



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ARAGÓN

**“REMOCIÓN DE NITROFENOLES DE LAS AGUAS RESIDUALES
INDUSTRIALES USANDO CARBÓN DOPADO CON COMPUESTOS DE
RUTENIO (II)”**

T E S I S

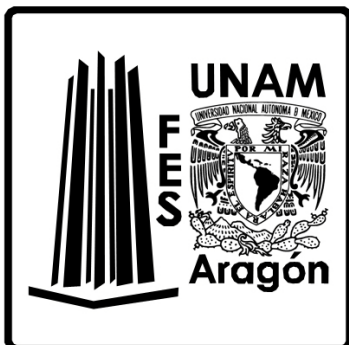
**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO CIVIL**

PRESENTA:

VÁZQUEZ RAMÍREZ ELIUD

DIRECTOR DE TESIS:

DR. JOSÉ GUADALUPE HERNÁNDEZ HERNÁNDEZ



CIUDAD NEZAHUALCÓYOTL, EDO. DE MÉXICO

2018



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Agradecimientos

Agradezco al gran esfuerzo que hicieron mis padres y hermanos por ayudarme a sacar mis estudios adelante, como también a mi tutor de esta tesis Dr. José Guadalupe Hernández Hernández que me asesoró y ayudó con su gran conocimiento, su experiencia y su paciencia para obtener este trabajo.

Un agradecimiento especial al Programa de Apoyos a Proyectos para la Innovación y Mejoramiento de la Enseñanza (PAPIME, Proyecto PE-101214) por la beca de apoyo económico que me permitió seguir estudiando y realizar este proyecto de investigación para obtener el grado.

Resumen

Los compuestos orgánicos *orto*, *meta* y *para*-nitrofenol son contaminantes comunes en el sector industrial como intermediarios y pueden afectar severamente al ecosistema acuático por su elevada toxicidad. Su biodegradabilidad si es posible, es muy lenta y complicada a través de sistemas convencionales. Su elevada toxicidad hace que estos compuestos sean regulados. Varios métodos de tratamiento se han investigado para eliminarlos (procesos de oxidación química, oxidación con aire, fotocátalisis usando un catalizador TiO_2 con rayos UV y adsorción con nano zeolita dopadas de Fe), en este trabajo se empleó el método de adsorción con carbón activado dopado con complejos de rutenio para su aplicación experimental en una columna de adsorción de vidrio borosilicato rellena de carbón activado marca NORIT[®] GAC 830 limpio, acondicionado con HNO_3 , (1M y 4M). La concentración de los nitrofenoles tratados en el medio, se evaluó mediante el empleo de la espectroscopia electrónica de UV-visible. El uso del carbón dopado con compuesto de rutenio permitió altos porcentajes de adsorción de los tres nitrofenoles del 62% al 82% en tiempos de adsorción relativamente cortos (180 minutos).

Índice

Capítulo 1	1
1.0 Introducción.....	1
Capítulo 2	3
2.0 Marco Teórico.....	3
2.1 Antecedentes	3
2.1.1 Descripción de los nitrofenoles	4
2.1.2 Propiedades físicas y químicas de los nitrofenoles	7
2.1.3 Usos y aplicaciones a nivel industrial	9
2.1.4 Producción a nivel mundial del nitrofenol	10
2.1.5 Impacto en el ambiente y aguas residuales	11
2.1.6 Normatividad ambiental sobre la eliminación de los Nitrofenoles	14
2.2 Métodos de tratamiento de aguas residuales industriales.....	15
2.2.1 Preliminar	16
2.2.2 Primario	17
2.2.3 Secundario	17
2.2.4 Tratamiento terciario	17
2.2.5 Métodos físicos	19
2.2.6 Métodos químicos	19
2.2.7 Tratamiento biológico	19
2.3 El carbón activado	21
2.3.1 Importancia del carbón activado	25
2.3.2 Propiedades fisicoquímicas	26
2.3.3 Importancia de la textura porosa de los carbones activados	28

2.4 Adsorción	29
2.4.1 Adsorción en fase líquida.....	29
2.4.2 Adsorbente	30
2.4.3 Adsorbato	32
2.4.4 Isotermas de adsorción.....	32
2.4.5 Factores que influyen en la adsorción de compuestos presentes en el agua	35
2.5 Rutenio	36
2.6 Justificación	38
Capítulo 3	39
3.0 Objetivo General.....	39
3.1 Objetivos particulares.....	39
Capítulo 4	40
4.0 Metodología experimental.....	40
4.1 Sistema de adsorción.....	40
4.1.1 Componentes de la columna de adsorción	41
4.2 Equipos y materiales.....	42
4.2.2 Parrilla eléctrica con agitación	43
4.2.3 Micropipetas.....	44
4.2.4 Balanza analítica	44
4.2.5 Bomba de vacío.....	45
4.2.6 Potenciómetro OAKTON.....	46
4.2.7 Horno de calentamiento	47
4.2.8 Campana de extracción	47
4.3 Materiales.....	48
4.4 Reactivos químicos.....	49
4.5 Desarrollo experimental	50

4.5.1. Preparación de las disoluciones y llenado de la columna	51
4.5.2 Procedimiento de análisis simple	51
4.5.3 Procedimiento de análisis de diferentes condiciones de concentración.....	52
4.5.4 Diagrama de flujo de operación	52
4.5.5 Procedimiento experimental para Limpieza del carbón activado marca NORIT [®] GAC 830	53
4.5.6 Acondicionamiento del Carbón Activado NORIT [®] 830 GAC 830 limpio des- ionizado (CADI) 1M y 4M	54
4.5.7 Dopado del carbón activado CADI, 1M.....	55
4.5.8 Procedimiento de adsorción de nitrofenoles en la columna de adsorción con carbón activado CADI, 1M.	56
Capítulo 5	58
5.0 Resultados	58
5.1 Adsorción del 2-nitrofenol	58
5.1.1 Adsorción del 2-nitrofenol con carbón (CADI, 1M) sin dopar.....	58
5.1.2 Adsorción del 2-nitrofenol con carbón (CADI, 1M) dopado con [RuL ¹ Cl(PPh ₃)]Cl y [RuL ² Cl(PPh ₃)]Cl.....	59
5.1.3 Adsorción del 2-nitrofenol con carbón (CADI, 4M) sin dopar y dopado con [RuL ¹ Cl(PPh ₃)]Cl y [RuL ² Cl(PPh ₃)]Cl.....	63
5.2 Adsorción del 3-nitrofenol.....	70
5.2.1 Adsorción del 3-nitrofenol con carbón (CADI, 1M) sin dopar.....	70
5.2.2 Adsorción del 3-nitrofenol con carbón (CADI, 4M) sin dopar y dopado con [RuL ¹ Cl(PPh ₃)]Cl y [RuL ² Cl(PPh ₃)]Cl.....	75
5.3 Adsorción del 4-Nitrofenol	81
5.3.1 Adsorción del 4-nitrofenol con carbón (CADI, 1M) sin dopar.....	81
5.3.2 Adsorción del 4-nitrofenol con carbón (CADI, 1M) dopado con [RuL ¹ Cl(PPh ₃)]Cl y [RuL ² Cl(PPh ₃)]Cl.....	81
5.3.3 Adsorción del 4-nitrofenol con carbón (CADI, 4M) sin dopar y dopado con [RuL ¹ Cl(PPh ₃)]Cl y [RuL ² Cl(PPh ₃)]Cl.....	85

5.4. Comparación de los resultados obtenidos con datos reportados en la literatura.....	90
Capítulo 6	90
Conclusiones y recomendaciones.....	92
Bibliografía	94

TABLAS

Tabla 2.1. Propiedades fisicoquímicas de 2-Nitrofenol, 3-Nitrofenol y 4-Nitrofenol 7	
Tabla 2.2. Concentración de nitrofenoles en efluentes industriales.	11
Tabla 2. 3. Uso previsto y cantidades máximas de cada producto químico almacenado en el sitio.	12
Tabla 2.4. Tabla de toxicidades del 2 y 4- nitrofenol	13
Tabla 2.5. Biodegradabilidad del 4 -nitrofenol en función de la relación DBO ₅ /DQO.....	13
Tabla 2.6. Biodegradabilidad en función de la relación DBO ₅ /TOC.....	14
Tabla 2.7. Niveles de tratamiento de agua residual.....	18
Tabla 2.8. Propiedades del Carbón Activado Marca Norit [®] GAC 830	31
Tabla 2.9. Modelo matemático de Langmuir	33
Tabla 2.10. Propiedades físicas y químicas del rutenio	37
Tabla 5.1. Resultados de adsorción del 2-Nitrofenol obtenidos con CADI, 1M sin dopar	59
Tabla 5. 2. Adsorción del 2 -nitrofenol con carbón (C ADI, 1 M) dopado con [RuL ¹ Cl(PPh ₃)]Cl, 0.1 mM.	61
Tabla 5. 3. Adsorción del 2 -nitrofenol con carbón (C ADI, 1M) dopado con [RuL ² Cl(PPh ₃)]Cl, 0.1 mM.	61

Índice

Tabla 5.4. Datos obtenidos durante el proceso de adsorción del contaminante 2-Nitrofenol empleando (CADI 4M dopado con $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$	63
Tabla 5.5. Datos obtenidos durante el proceso de adsorción del contaminante 2-Nitrofenol empleando (CADI 4M dopado con $[\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$	64
Tabla 5.6. Resultados de adsorción del 3-Nitrofenol obtenidos con CADI, 1M sin dopar	70
Tabla 5.7. Adsorción del 3-nitrofenol con carbón (CADI, 1 M) dopado con $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$, 0.1 mM.	73
Tabla 5.8. Adsorción del 3-nitrofenol con carbón (CADI, 1 M) dopado con $[\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$, 0.1 mM.	73
Tabla 5.9. Resultados obtenidos durante el proceso de adsorción del 3-Nitrofenol empleando (CADI, 4M) dopado con $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$	75
Tabla 5.10. Datos obtenidos durante el proceso de adsorción del 3-Nitrofenol empleando (CADI, 4M) dopado con $[\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$	76
Tabla 5.11. Resultados de adsorción del 4-Nitrofenol obtenidos con CADI, 1M sin dopar.	81
Tabla 5.12. Datos obtenidos durante el proceso de adsorción del contaminante 4-Nitrofenol empleando (CADI 1M dopado con $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$	83
Tabla 5.13. Datos obtenidos durante el proceso de adsorción del contaminante 4-Nitrofenol empleando (CADI 1M dopado con $[\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$	84
Tabla 5.14. Datos obtenidos durante el proceso de adsorción del contaminante 3-Nitrofenol empleando (CADI 4M dopado con $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$	86
Tabla 5.15. Datos obtenidos durante el proceso de adsorción del contaminante 3-Nitrofenol empleando (CADI 1M dopado con $[\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$	87

Tabla 5.16. Comparación de los resultados obtenidos con datos reportados en la literatura.....	90
---	----

FIGURAS

Figura 2.1 Etiquetado de los nitrofenoles	6
Figura 2.2. Diagrama de flujo para una planta de lodos activos.	16
Figura 2.3. Estructura física y arreglo de los átomos de un carbón activado.....	22
Figura 2.4. Estructura ordenada del carbono	22
Figura 2.5. Tipos de carbón activado granular y en polvo	25
Figura 2.6. Tipo de poros de un carbón activado.....	28
Figura 2.7. Isoterma de Langmuir típica en disolución.....	35
Figura 4.1. Espectrofotómetro de UV visible OPTIZEN POP	42
Figura 4.2. Parrilla eléctrica Thermo Scientific	43
Figura 4.3. Micropipetas Brand	44
Figura 4.4. Balanza analítica OHAUS PIONEER	45
Figura 4.5. Bomba de Vacío Siemens	46
Figura 4.6. Potenciómetro OAKTON	46
Figura 4.7. Horno de calentamiento	47
Figura 4.8. Campana de extracción LABCONCON	48
Figura 4.9. Embudo Büchner	49
Figura 4.10. Vasos de precipitados de 250 mL	49
Figura 4.11. Ácido nítrico concentrado	50
Figura 4.12. Complejos de rutenio en polvo	50
Figura 4.13. Proceso de dopado del Carbón CADI 4M con $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$	55

Figura 4.14. Carbón activado CADI, 1M dopado con $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$	56
Figura 4.15. Espectrofotómetro UV visible OPTIZEN POP.	57
Figura 5.1. Espectros de UV visible obtenidos de la adsorción del 2-nitrofenol (30 mg/L, $2.15 \times 10^{-3}\text{M}$) por medio del carbón acondicionado (CADI, 1M) dopado con el compuesto de rutenio $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$	60
Figura 5.2. Espectros de UV visible obtenidos de la adsorción del 2-nitrofenol (30 mg/L, $2.15 \times 10^{-3}\text{M}$) por medio del carbón acondicionado (CADI, 1M) dopado con el compuesto de rutenio $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$	60
Figura 5.3. Comparación de la eficiencia de adsorción del 2-nitrofenol empleando diferente acondicionamiento del carbón activado granular NORIT [®] GAC 830.....	62
Figura 5.4. Curvas de absorbancia 2-Nitrofenol (30 mg/L, $2.15 \times 10^{-3}\text{M}$) CADI 1M dopado con $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ y $[\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$	63
Figura 5.5. Espectros de UV visible obtenidos de la adsorción del 2-nitrofenol (30 mg/L, $2.15 \times 10^{-3}\text{M}$) por medio del carbón acondicionado (CADI, 4M) dopado con el compuesto de rutenio $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$	65
Figura 5.6. Espectros de UV visible obtenidos de la adsorción del 2-nitrofenol (30 mg/L, $2.15 \times 10^{-3}\text{M}$) por medio del carbón acondicionado (CADI, 4M) dopado con el compuesto de rutenio $[\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$	65
Figura 5.7. Comparación de la eficiencia de adsorción del 2-nitrofenol empleando diferente acondicionamiento del carbón activado granular NORIT [®] GAC 830 y sin dopar	66
Figura 5.8. Curvas de absorbancia 2-Nitrofenol (30 mg/L, $2.15 \times 10^{-3}\text{M}$) CADI 4M dopado con $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ y $[\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$	67
Figura 5.9. Factor de adsorción del 2-nitrofenol (30 mg/L, $2.15 \times 10^{-3}\text{M}$) con CADI 1M dopado con $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ y $[\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$, 0, 1 mM, a 350 nm.	68
Figura 5.10. Factor de adsorción del 2-nitrofenol (30 mg/L, $2.15 \times 10^{-3}\text{M}$) con CADI 4M dopado con $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ y $[\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$, 0, 1 mM, a 350 nm.	69
Figura 5.11. Espectros de UV visible obtenidos de la adsorción del 3-nitrofenol (30 mg/L, $2.15 \times 10^{-3}\text{M}$) por medio del carbón acondicionado (CADI, 1M) dopado con el compuesto de rutenio $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$	71

Figura 5.12. Espectros de UV visible obtenidos de la adsorción del 3-nitrofenol (30 mg/L, $2.15 \times 10^{-3} \text{M}$) por medio del carbón acondicionado (CADI, 1M) dopado con el compuesto de rutenio $[\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$	72
Figura 5.13. Comparación de la eficiencia de adsorción del 3-nitrofenol empleando diferente acondicionamiento del carbón activado granular NORIT [®] GAC 830.....	74
Figura 5.14. Curvas de absorbancia 3-Nitrofenol (30 mg/L, $2.15 \times 10^{-3} \text{M}$) CADI, 1M dopado con $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ y $[\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$	75
Figura 5.15. Espectros de UV visible obtenidos de la adsorción del 3-nitrofenol (30 mg/L, $2.15 \times 10^{-3} \text{M}$) por medio del carbón acondicionado (CADI, 4M) dopado con el compuestos de rutenio $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$	76
Figura 5.16. Espectros de UV visible obtenidos de la adsorción del 2-nitrofenol (30 mg/L, $2.15 \times 10^{-3} \text{M}$) por medio del carbón acondicionado (CADI, 4M) dopado con el compuesto de rutenio $[\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$	77
Figura 5.17. Comparación de la eficiencia de adsorción del 3-nitrofenol empleando diferente acondicionamiento del carbón activado granular NORIT [®] GAC 830 y sin dopar.....	78
Figura 5.18. Factor de adsorción del 3-nitrofenol (30 mg/L, $2.15 \times 10^{-3} \text{M}$) con CADI 1M dopado con $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ y $[\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$, 0, 1 mM, a 350 nm.	79
Figura 5.19. Factor de adsorción del 3-nitrofenol (30 mg/L, $2.15 \times 10^{-3} \text{M}$) con CADI, 4M dopado con $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ y $[\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$, 0, 1 mM, a 350 nm.	80
Figura 5.20. Espectros de UV visible obtenidos de la adsorción del 4-nitrofenol (15 mg/L, $1.077 \times 10^{-3} \text{M}$) por medio del carbón acondicionado (CADI, 1M) dopado con el compuesto de rutenio $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$	82
Figura 5.21. Espectros de UV visible obtenidos de la adsorción del 4-nitrofenol (15 mg/L, $1.077 \times 10^{-3} \text{M}$) por medio del carbón acondicionado (CADI, 1M) dopado con el compuesto de rutenio $[\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$	82
Figura 5.22. Comparación de la eficiencia de adsorción del 4-nitrofenol empleando diferente acondicionamiento del carbón activado granular NORIT [®] GAC 830.....	84
Figura 5.23. Espectros de UV visible obtenidos de la adsorción del 4-nitrofenol (15 mg/L, $1.077 \times 10^{-3} \text{M}$) por medio del carbón acondicionado (CADI, 4M) dopado con el compuesto de rutenio $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$	85

Figura 5.24. Espectros de UV visible obtenidos de la adsorción del 4-nitrofenol (15 mg/L, $1.077 \times 10^{-3} \text{M}$) por medio del carbón acondicionado (CADI, 4M) dopado con el compuesto de rutenio $[\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ 86

Figura 5.25. Comparación de la eficiencia de adsorción del 4-nitrofenol empleando diferente acondicionamiento del carbón activado granular NORIT[®] GAC 830..... 88

Figura 5.26. Factor de adsorción del 4-nitrofenol (15 mg/L, $1.077 \times 10^{-3} \text{M}$) con CADI 1M dopado con $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ y $[\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$, 0.1 mM, a 330 nm. 89

Figura 5.27. Factor de adsorción del 4-nitrofenol (15 mg/L, $1.077 \times 10^{-3} \text{M}$) con CADI 4M dopado con $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ y $[\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$, 0.1 mM, a 330 nm. 89

ESQUEMAS

Esquema 4.1. Componentes de la columna de adsorción. 41

Esquema 4.2. Diagrama de Flujo con la metodología empleada en la preparación del carbón activado NORIT[®] GAC 830 y adsorción de los contaminantes. 53

Esquema 4.3. Metodología de adsorción de los nitrofenoles presentes en aguas residuales industriales..... 57

Capítulo 1

1.0 Introducción

Desde que apareció el hombre en la tierra el agua ha sido siempre la base para el desarrollo y riqueza de cualquier sociedad. Todo tipo de actividad humana necesita de este recurso. Aunque en la época en la que el hombre era nómada, sólo se usaba para beber, conforme fueron creciendo las civilizaciones sus usos se multiplicaron, convirtiéndose en una fuente de materia prima importante para la industria como disolvente o como medio de transporte de muchos productos químicos. El incremento del uso de sustancias químicas a nivel industrial como los nitrofenoles y otros compuestos, generó que en las descargas de aguas residuales industriales se modifiquen las propiedades originales de ésta con características tóxicas y recalcitrantes, que hoy en día es necesario buscar nuevas alternativas de tratamiento. Los nitrofenoles son compuestos aromáticos altamente tóxicos para los seres vivos, suelos, aguas subterráneas y superficiales. En aguas naturales, su límite de concentración permitido es de 10 ngL^{-1} [1]: Por la estructura química que tienen, se pueden obtener productos y subproductos químicos muy peligrosos (biorrecalcitrantes), difíciles de degradar por métodos biológicos convencionales, es decir; los microorganismos empleados en los procesos de tratamiento requieren demasiado tiempo de incubación para que puedan degradar a estos compuestos [2]. Se encuentran en las aguas residuales de las industrias farmacéuticas, papeleras, de plásticos, plaguicidas, pigmentos, colorantes y materiales explosivos [3]. El contenido de 4-nitrofenol en aguas residuales industriales oscila en promedio alrededor de 380 mg/L . Por ejemplo, en el caso de la industria de papel, que consume agua en promedio entre 20 a $200 \text{ m}^3/\text{ton}$, genera un total de 55 kg de DQO [4] y de 7.6 a 76 mg/m^3 del 4-nitrofenol, una concentración considerada como tóxica para cualquier ser humano expuesto por contacto, inhalación o ingestión. Cantidades

Capítulo 1

significantes están comúnmente presentes en los efluentes de estas industrias que necesitan ser tratados antes de ser descargados en el ambiente [5]. Por lo anteriormente expresado, varios métodos de tratamiento se han aplicado buscando resolver esta problemática ambiental en las aguas residuales industriales contaminadas por nitrofenoles, por ejemplo, procesos de oxidación química, oxidación con aire [6], fotocatalisis usando un catalizador TiO_2 con rayos UV [3] y adsorción con nano zeolita dopadas de Fe [7], etc. Estos procesos sólo remueven de forma directa a compuestos orgánicos alifáticos o los aromáticos como los nitrofenoles por ser considerados como material recalcitrante de difícil tratamiento, y lo que se buscó en este trabajo fue proponer un proceso eficiente y económico, ambiental y versátil, como fue el proceso de adsorción con carbón activado acondicionado con HNO_3 (1M y 4M), dopado con un compuesto de rutenio benzimidazol y aminas.

El dopado de un material adsorbente es un tratamiento químico pensado para agregar impurezas a un material con el fin de modificar las propiedades químicas originales del material adsorbente puro. En este trabajo el Carbón Activado Granular marca NORIT[®] GAC 830 acondicionado con ácido nítrico 1M y 4M, ha sido dopado con un compuesto de rutenio (II) con grupo benzimidazol y amina con objeto de transformarlo en un material más adsorbente y catalítico con mejores características de adsorción, de bajo pH y una reactividad química eficiente. Proceso que fue implementado desde hace una década con el catalizador de dióxido de titanio (TiO_2) con diversos iones metálicos (Fe^{2+} ion) en estudios anteriores [8]. El carbón activado marca NORIT[®] GAC 830, es un material relativamente económico y seguro como adsorbente en sistemas de adsorción, debido a la gran cantidad de grupos funcionales que tiene adheridos en su superficie (lactonas, acetatos, etc.), convirtiéndose en un material adsorbente adecuado para emplearse en este proyecto. Es por ello, que se llevó a cabo la aplicación de este nuevo desarrollo tecnológico para tratar de remover y degradar a los tres nitrofenoles (2-nitrofenol, 3-nitrofenol y 4-nitrofenol) que están presentes en las aguas residuales industriales.

Capítulo 2

2.0 Marco teórico

2.1 Antecedentes

Los nitrofenoles son contaminantes comunes en las aguas residuales procedentes de vertidos industriales debido a su amplia utilización en varias industrias. Las aguas residuales procedentes de la industria del papel, aceros, fundiciones y fabricación de hierro, pinturas, pigmentos, productos de caucho, farmacéuticas, textiles, pieles y fungicidas, etc... contienen desechos de nitrofenoles manufacturados que no ocurren naturalmente y son descargados en el medio ambiente. Estos efluentes que contienen compuestos nitrofenoles, son muy estables y no pueden descargarse en el ambiente. Las características que presentan el nitrofenol, indican que no son biodegradables por los microorganismos, cuando éstos alcanzan a las profundidades en aguas subterráneas y suelos profundos, son tóxicos a los sistemas biológicos y causan problemas ambientales.

Sin embargo, no hay evidencias de cáncer en los seres humanos debido a que el nitrofenol es eliminado del cuerpo en la orina en pocas horas, pero sí existe toxicidad a altas exposiciones cuando en las descargas o derrames accidentales sea mayor a las 100 libras o más de nitrofenoles [9]. Actualmente, diversos métodos de tratamiento de tipo convencional se están usando tanto de forma individual o combinada tratando de eliminar a este tipo de desechos tóxicos como los tratamientos biológicos, físicos y químicos [10].

Sin embargo, los tratamientos biológicos tienden a ser muy largos por las lentas reacciones biológicas que ocurren entre los microorganismos y el sustrato, este tipo de tratamientos sólo son adecuados para tratar los compuestos orgánicos alifáticos y no para los aromáticos ya que estos compuestos inhiben a la población microbiana.

Capítulo 2

Los métodos físicos de tratamiento son procesos preliminares que separan los desechos de las aguas residuales y no los degradan; mientras que el tratamiento químico de las aguas residuales, tales como la cloración pueden producir clorofenoles y otros sub-productos que se han reportado también como tóxicos y no biodegradables. Sin embargo, en los trabajos revisados en la literatura, los investigadores recomiendan el tratamiento químico para remover este tipo de residuos debido a que estos compuestos que tienen estructura aromática son estables y tóxicos a los sistemas biológicos y muy persistentes en el ambiente. Por lo tanto, se requiere desarrollar nuevos métodos para remover o degradar a este tipo de residuos para resolver los problemas ambientales.

2.1.1 Descripción de los nitrofenoles

Desde la mitad del siglo pasado a la fecha, el fenol ha sido considerado objeto de múltiples investigaciones. Derivados del compuesto anterior podemos encontrar al grupo de los nitrofenoles: 2-Nitrofenol, 3-Nitrofenol y 4-Nitrofenol. Estos contaminantes no son tan populares como el fenol, pero se pueden encontrar con relativa facilidad en diferentes industrias. Los nitrofenoles son productos químicos manufacturados y producidos artificialmente, muy similares en sus propiedades químicas, por lo tanto, no se encuentran por sí solos en la naturaleza. La producción de uno de los nitrofenoles casi siempre produce una pequeña cantidad del otro, por este hecho, su estudio suele ser conjunto.

El 2-nitrofenol es un sólido amarillo claro que tiene un aroma peculiar muy característico, es poco soluble en agua fría, mientras que el 4-nitrofenol es un sólido entre incoloro y amarillo claro que tiene muy poco olor, pero es moderadamente soluble en agua fría. Sin embargo, ninguna de estas sustancias se evapora a temperatura ambiente. Estas sustancias químicas sintéticas son sólo producidas por

Capítulo 2

los seres humanos, por esta razón, los seres humanos son los únicos responsables de la presencia de estas sustancias químicas en el medio ambiente. Las principales fuentes de estas dos sustancias son la producción y el procesamiento industrial. Hasta el momento, no se conoce el tiempo promedio de vida media que se necesita para que estas sustancias químicas (2-nitrofenol, 3-nitrofenol y 4-nitrofenol) desaparezcan químicamente una vez expuestas en el aire, y en el suelo, aunque ambas se degradan en el agua y en la superficie del suelo a bajas concentraciones, su resistencia a la degradación incrementa cuando estas sustancias alcanzan niveles de profundidad más bajos en suelos y aguas subterráneas de los vertederos de basura permaneciendo de forma indefinida en los mismos.

Durante los últimos años, se ha comprobado la exposición de las personas a los nitrofenoles derramados en el ambiente (aire, agua y suelo) [11]. Por ejemplo, la concentración del 2-nitrofenol en el aire en Portland, Oregón, llegó a ser de 4 partes por trillón por volumen (ppt por volumen), mientras que en el aire de Dubendorf, Suiza, fue de 61 ppt. Afortunadamente, dado que las concentraciones de estos contaminantes suelen ser muy bajas, las exposiciones a dichas sustancias pueden no ser muy dañinas con efectos nulos.

En el caso de las personas expuestas a las aguas residuales industriales con altos contenidos de estos contaminantes por contacto e inhalación pueden sufrir ardor y a altos niveles de exposición irritación, vértigo, debilidad y quemaduras; en contacto con los ojos, puede producir enrojecimiento y dolor.

Aunque hasta el momento, no se han reportado cuerpos de agua potables contaminados con estas sustancias. El 4-nitrofenol se ha encontrado en la orina de las personas que consumen ciertos productos agrícolas y que de forma indirecta proviene de la degradación de un pesticida llamado Paratión que se usa como herbicida en el sector agrícola. Sin embargo, está bien cierto que las personas

Capítulo 2

pueden estar expuestas a niveles más altos de concentración de los nitrofenoles. Por ejemplo, los trabajadores que producen o procesan estas sustancias químicas pueden estar expuestos a dosis más altas, especialmente durante accidentes o derrames. Los trabajadores que se encargan de la limpieza de desechos peligrosos o derrames que contienen estas sustancias químicas y los fumigadores de pesticidas están especialmente sujetos a exposiciones más altas que los niveles de referencia.

Sin embargo, la descarga de este tipo de agentes contaminantes al ambiente sin control, generado por parte de la industria, ha obligado a los organismos responsables encargados en materia ambiental a profundizar en estudios sobre su degradación para desarrollar nuevos métodos de aplicación a la solución de esta problemática ambiental. La Agencia de Protección del Medioambiente de EE.UU (EPA) ha detectado la presencia de nitrofenoles en al menos 14 de 1177 zonas industriales, un rango significativo realmente [12].

Lo cierto es que su impacto en el ecosistema es severo y su tratamiento es imprescindible para un equilibrio entre industria y medioambiente. Desafortunadamente su biodegradabilidad mediante sistemas convencionales es baja, por lo que es necesario utilizar métodos tecnológicamente más adecuados y avanzados para su eliminación [13, 14]. La Fig. 2.1, muestra fotos de él envasado y etiquetado de los nitrofenoles dispuestos comercialmente.



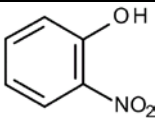
Figura 2.1 Etiquetado de los nitrofenoles

2.1.2 Propiedades físicas y químicas de los nitrofenoles

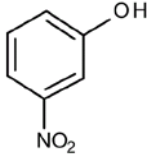
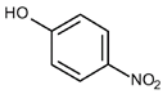
Los nitrofenoles son poco solubles en el agua, dentro de los tres, el 2-nitrofenol tiene un punto de ebullición mucho más bajo y una solubilidad en agua mucho menor que los demás isómeros de los nitrofenoles y el único que puede destilar con vapor [15]. Este es un sólido amarillo claro de olor dulce, fácil de distinguir en cambio el 4-nitrofenol es un sólido entre incoloro y amarillo claro casi sin olor [16]. El 3-nitrofenol es un sólido amarillo que huele a quemado y tienen un peso específico de 13.5 g/mL. Ambos tienen un peso molecular en común de 139.11 g/mol.

En la Tabla 2.1. [17], se presentan las propiedades físicas, químicas y toxicológicas de cada nitrofenol así como los principales efectos que puede causar directamente al ser humano en caso de contacto o inhalación.

Tabla 2.1. Propiedades fisicoquímicas de 2-Nitrofenol, 3-Nitrofenol y 4-Nitrofenol.

Compuesto	Propiedades
2-Nitrofenol	 Formula estructural
Fórmula:	C ₆ H ₅ NO ₃
Peso molecular:	139.11 u.m.a
Punto de ebullición:	214 °C
Punto de fusión:	43°C-45 °C
Presión de vapor:	1hPa a 49 °C
Densidad (20/4) ^a :	1.26
Solubilidad:	2 g/L en agua a 25 °C.
Información toxicológica:	DL ₅₀ ^b oral rata: 334 mg/kg DL ₅₀ intraperitone al ratón: 378 mg/kg DL ₅₀ oral ratón: 1297 mg/kg
Principales efectos en el ser humano:	Si se inhala, puede causar irritación en las mucosas, tos y dificultades respiratorias. En contacto con la piel y ojos causa irritación y existe riesgo de

Capítulo 2

	absorción. Su Ingestión provoca da ños e n ga rganta, esófago y t racto i ntestinal. L a a bsorción de gr andes cantidades produce síntomas de metahemoglobinemia con cefaleas, dificultades respiratorias.
Otros datos de interés:	No debe mezclarse con hidróxidos alcalinos.
3-Nitrofenol	 <p>Fórmula estructural</p>
Fórmula:	C ₆ H ₅ NO ₃
Peso molecular:	139.11 u.m.a
Punto de ebullición:	194 °C
Punto de fusión:	96-98 °C
Presión de vapor:	0.75 mmHg
Densidad (20/4):	1.49
Solubilidad:	13.5 g/L en agua a 25 °C.
Información toxicológica:	DL ₅₀ oral rata: 328 mg/kg DL ₅₀ intraperitone al ratón: 70 mg/kg DL ₅₀ oral ratón: 1070 mg/kg
Principales efectos en el ser humano:	Si s e inhala, pue de p roducir i rritaciones e n l as mucosas, provocar la tos y dificultades respiratorias. En contacto con la piel o con los ojos causa irritación y existe riesgo de absorción. Su i ngestión pr ovoca da ños e n ga rganta, e sófago y tracto intestinal. La absorción de grandes cantidades produce s íntomas de m etahemoglobinemia c on cefaleas, dificultades r espiratorias, espasmos, arritmias e hipot ensión. El et anol pot encia sus efectos.
4-Nitrofenol	 <p>Formula estructural</p>
Fórmula:	C ₆ H ₅ NO ₃
Peso molecular:	139.11 u.m.a
Punto de ebullición:	279 °C
Punto de fusión:	113 °C
Presión de vapor:	0.0032 Pa a 20 °C

Densidad (20/4):	1.48
Solubilidad:	16.9 g/L en agua a 25 °C
Información toxicológica:	LC ₅₀ ^b aq. (96h) 41 mg/L (peces)
Principales efectos en el ser humano:	Si se inhala, aparece una sensación de que madura, tos, vértigo, debilidad. En contacto con la piel o con los ojos causa irritación y existe riesgo de absorción. Su ingestión provoca daños en garganta, esófago y tracto intestinal. La absorción de grandes cantidades produce síntomas de metahemoglobinemia con cefaleas, dificultades respiratorias, espasmos, arritmias e hipotensión. El etanol potencia sus efectos [40]

2.1.3 Usos y aplicaciones a nivel industrial

Los compuestos nitroaromáticos son empleados en la industria química para la fabricación de diversos productos, como plaguicidas, explosivos, plásticos, disolventes y, especialmente, aminas aromáticas [18]; éstas últimas son utilizadas industrialmente en la agricultura, la fotografía y en la fabricación de aditivos, textiles, surfactantes y agentes poliméricos [19, 20, 21]; son generalmente sintetizadas mediante reacciones de reducción química, en las que se emplea un ácido inorgánico, habitualmente ácido clorhídrico, y un metal.

Por ejemplo, el 2-nitrofenol se usa principalmente para fabricar diversos productos químicos, tales como pinturas, pigmentos, productos de caucho y sustancias para matar hongos.

En las industrias de fundiciones y fabricación de hierro y acero, el 2-nitrofenol se forma durante el proceso de coquización del carbón. Su aparición en aguas residuales agrícolas es debido a que el 2-nitrofenol es un producto de degradación de

Capítulo 2

plaguicidas como el paratión y el fluoridifen. También se forman ambos nitrofenoles (2-nitrofenol y 4-nitrofenol) en el tubo de escape de los coches como resultado de la reacción térmica del combustible con los óxidos de nitrógeno (NO_x) [22].

El 4 -nitrofenol es usado principalmente en la producción de medicamentos, fungicidas, pinturas y para oscurecer cuero, así como producto químico intermedio en la producción de conservantes de pieles, por ejemplo, la 2-nitro-p-fenilendiamina y el 4 -amino-2-nitrofenol se emplean como componentes de productos para el moldeado permanente del cabello y de tintes para pieles. En cambio, el 3-nitrofenol se utiliza en peletería como fungicida, mientras algunos derivados nitro fenólicos se emplean en aplicaciones más específicas tales como el 2,4-dinitrofenol por ejemplo que se utiliza en la fabricación de reveladores fotográficos, como conservante de madera y como insecticida.

2.1.4 Producción a nivel mundial del nitrofenol

Datos estadísticos revelan que en México en el año 2012 las plantas de tratamiento de aguas residuales industriales procesaron a nivel nacional cerca de 60,532 L/s de agua residuales con alto contenido de nitrofenoles, removiendo de ellas un total de 1.3 millones de toneladas de nitrofenoles medidos como DBO_5 [23].

En la Tabla 2.2. se presentan diferentes tipos de industrias a nivel nacional y su aportación de nitrofenoles en sus descargas de aguas residuales, [24].

Tabla 2.2. Concentración de nitrofenoles en efluentes industriales.

Industrias	Concentración de 2-nitrofenol μgL^{-1}	Concentración de 4-nitrofenol μgL^{-1}
Fabricación de hierro y acero	<21	-
Fundiciones	20-40	-
Farmacéutica	<10	-
Productos químicos orgánicos / plásticos	<130	<190
Procesado del caucho / gomas	<4,9	-
Textil	<4.1	<10
Carbón	<17	-
Acabado de metales	72-320	<10

En el ámbito internacional, Estados Unidos produce alrededor 14 millones de libras de 2-nitrofenol anualmente (Monsanto Co, Ciba Geigy, Co., Planta FMC Baltimore, Co, y Kollsman) y 36 millones de libras de 4-nitrofenol (Monsanto Co, Mallinckrodt Inc. y la compañía Eastman, Tennessee), como se muestra en la Tabla 2.3.

2.1.5 Impacto en el ambiente y aguas residuales

Los compuestos 2-, 3- y 4-nitrofenol son contaminantes muy comunes en la industria y pueden afectar severamente al ecosistema acuático por su elevada toxicidad. Su biodegradabilidad, si bien es posible, es lenta. Por este motivo, su degradación es complicada a través de sistemas convencionales, por lo que nuevos métodos se están desarrollando e investigando para eliminarlos y degradarlos una vez presentes en los cuerpos receptores. Sus efectos a la salud dependen de la concentración de sustancia a la cual se está expuesto y del tiempo de exposición. A medida que aumenta la concentración y la duración de la exposición, es más probable que los efectos sean más graves. Un estudio reciente del laboratorio empleando ratas arrojó que las ratas que respiraron polvo de 4-nitrofenol durante 2

Capítulo 2

semanas contrajeron un trastorno sanguíneo que reduce la capacidad de la sangre de transportar oxígeno a los órganos y a los tejidos. Sin embargo, estas anomalías desaparecieron a los pocos días de acabarse la exposición.

La Tabla 2.3. Uso previsto y cantidades máximas de cada producto químico almacenado en el sitio.

Instalaciones	Ubicación	Cantidad máxima en el sitio (Kg)	Uso	Isómero
Compañía Monsanto	Anniston, Al	453,592.37-4,535,923.246	Producido para venta y distribución	4- Nitrofenol
Compañía Monsanto	Sauget IL	4,53,592.37-4535923.246	Producido para venta y distribución	2 -Nitrofenol
Compañía Monsanto	Sauget IL	453.592 – 4,535.47	Producido como un derivado	4- Nitrofenol
Compañía Monsanto	Luling, LA	45,359.237-453,591.916	Como un reactivo	4- Nitrofenol
Corporación Ciba Geigy	St. Gabriel L.A	4,535.924-4,5358.783	Como un reactivo	2 -Nitrofenol
Planta FMC Corporación-	Baltimore, MD	45,359.237-453,591.916	Como un reactivo	2- Nitrofenol
Mallinckrodt . Inc.	St. Louis, Mo	4,535.924-45358.783	Como un reactivo; como un derivado	4- Nitrofenol
Compañía Monsanto	St. Louis, Mo	4,535.924-45358.783	Producido como una impureza	4- Nitrofenol
Kollsman	Merrimack, NH	0 - 44.9056	Como ayuda de manufactura	2 -Nitrofenol
Compañía Tennessee Eastman	Kingsport , TN	4,535.924-45,358.783	Como un reactivo	4- Nitrofenol

Ref. SRI^c 1989, USITC^d 1989, TRI^e 189

Capítulo 2

Sustancias químicas como los nitrofenoles causan un trastorno sanguíneo similar en los seres humanos y, por eso, los humanos expuestos durante semanas o mayor tiempo a altos niveles de nitrofenoles pueden contraer los mismos tipos de trastornos sanguíneos que los animales. Estudios experimentales han demostrado que el 4-nitrofenol es más dañino que el 2-nitrofenol en los animales.

Estudios realizados en personas expuestas al 4-nitrofenol por inhalación son causantes de síntomas de quemaduras de primer grado, vértigo y debilidad. La inhalación y contacto con la piel puede producir enrojecimiento y dolor en los ojos. En la Tabla 2.4, se muestran valores de toxicidad del 2 y 4-nitrofenol, obtenidos mediante ensayos normalizados con diferentes algas o bacterias. [25, 26]

Tabla 2.4. Tabla de toxicidades del 2 y 4-nitrofenol

Compuesto	Toxicidad	Referencias
2-nitrofenol	LC ₅₀ = 0.289(Daphnia ^f) LC ₅₀ = 0.565(Carp ^g)	[26]
4-nitrofenol	LC ₅₀ = 0.056(Daphnia) LC ₅₀ = 0.092(Daphnia)	[26]
4-nitrofenol	20 mg L ⁻¹ CE ₅₀ ^h -48h	[27]
4-nitrofenol	EC ₅₀ = 64 mg L ⁻¹	[25]

Los nitrofenoles además de ser sustancias tóxicas, son sustancias muy poco biodegradables. En las Tablas 2.5 y 2.6 se muestran datos de biodegradabilidad obtenidos por diferentes investigadores [26, 27, 28].

Tabla 2.5. Biodegradabilidad del 4-nitrofenol en función de la relación DBO₅/DQO.

Concentración (mg/L)	DQO ⁱ (mg/L)	DBO ₅ ^j (mg/L)	DBO ₅ /DQO	Referencias
139	215	14	0.07	[26]
2000	3400	170	0.05	[26]

Tabla 2.6. Biodegradabilidad en función de la relación DBO₅/TOC.

Compuesto	Concentración (mg L ⁻¹)	TOC ^k (mg L ⁻¹)	DBO ₅ (mg L ⁻¹)	DBO ₅ /TOC	Referencia
2-nitrofenol	200	81	4	0.05	[28]
4-nitrofenol	200	120	4	0.03	[29]

En el medio ambiente los nitrofenoles se encuentran en un nivel muy insignificante pueden encontrarse en el aire, agua y suelo, por lo tanto, el ser humano está expuesto a ellos diariamente.

En el aire se pueden encontrar a consecuencia de la influencia entrópica que afecta al ecosistema y esto da como resultado la formación de varios compuestos aromáticos, entre ellos los nitrofenoles: En el suelo y agua, éstos llegan por las descargas de aguas residuales industriales que día a día desechan las fábricas de plásticos, textiles, hierro y acero, etc.

2.1.6 Normatividad ambiental sobre la eliminación de los Nitrofenoles

No existe aún en la legislación ambiental mexicana ni dentro de la unión europea, una norma vigente que regule la eliminación de los nitrofenoles. Por lo que su tratamiento y eliminación está sujeto a los reglamentos internos de cada país.

En el caso de España, la ley 10/1998 del 21 de abril publicada en BOE 22/04/98 establece una norma común para todos los residuos, que se cumple con una regulación específica para determinadas categorías de contaminante. Esta Ley es aplicable a todo tipo de residuos, con excepción de las emisiones a la atmósfera, los residuos radiactivos y los vertidos a las aguas. La Ley prevé la elaboración de planes nacionales de residuos, que resultarán de la integración de los respectivos planes autónomos de gestión, y admite la posibilidad de que las Entidades locales puedan elaborar sus propios planes de gestión de residuos urbanos.

Para la consecución de los objetivos de reducción, reutilización y reciclado, así como para promover las tecnologías menos contaminantes en la eliminación de residuos, la Ley conoce que las Administraciones Públicas, en el ámbito de sus respectivas competencias, puedan establecer instrumentos de carácter económico y medidas de incentivación.

2.2 Métodos de tratamiento de aguas residuales industriales

Las aguas residuales industriales son los líquidos que proceden de cualquier actividad industrial en cuyo proceso de producción, transformación o manipulación se utilice el agua, resultando los líquidos residuales de proceso y de drenaje con concentraciones de contaminantes orgánicos e inorgánicos altos en forma disuelta, suspendida y coloidal. Los tratamientos de las aguas residuales deben eliminar o recuperar los compuestos contaminantes en el grado requerido por la legislación vigente, sin embargo, los sistemas de tratamiento involucran las combinaciones de procesos y operaciones unitarias para reducir los contaminantes. Las operaciones unitarias son sistemas en donde intervienen fuerzas físicas de separación, mientras que los procesos de tratamiento involucran cambios de estado de los contaminantes.

Existe un gran número de procesos de tratamiento que se pueden aplicar en la eliminación de contaminantes tóxicos presentes en un cuerpo de agua residual, que pueden ser desde procesos químicos y biológicos, que son adecuados para hacer cumplir los objetivos e hipótesis propuestas en cualquier proyecto a desarrollar, cumpliendo con la normatividad ambiental vigente aplicable en materia de aguas residuales, dando así una calidad permisible para su reutilización [30].

Los diferentes niveles de tratamiento se muestran en la Figura 2.2. [31]

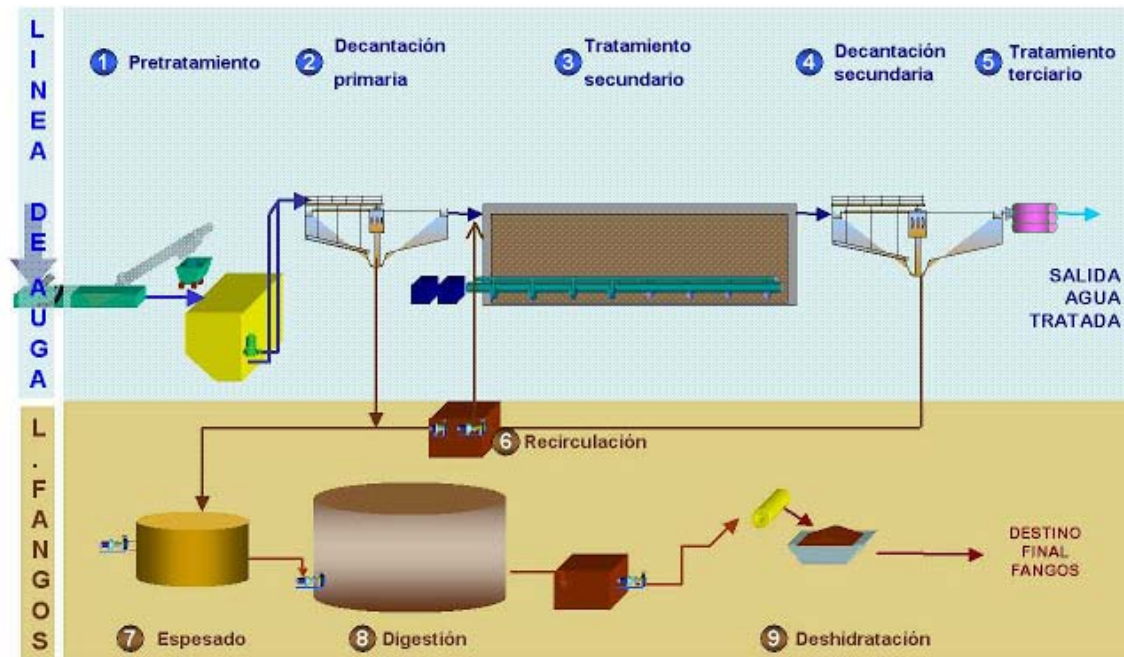


Figura 2.2. Diagrama de flujo para una planta de lodos activos.

2.2.1 Preliminar

El proceso de tratamiento preliminar consiste en separar, retener o acondicionar básicamente el influente de agua residual que sale de los procesos industriales para facilitar los tratamientos posteriores y preservar limpias las instalaciones de erosiones y taponamientos de los equipos e instalaciones de la planta de tratamiento subsecuente al eliminar material voluminoso. En este nivel de tratamiento se utilizan tamices, rejillas, microfiltros y desarenadores, cuyas unidades se encargan de retener desde sólidos muy grandes como rocas de gran tamaño hasta pequeños elementos como minerales que se llegan a encontrar en el efluente a tratar [29].

2.2.2 Primario

El tratamiento primario se refiere comúnmente a la remoción parcial de sólidos sedimentables y suspendidos, materia orgánica suspendida con densidad mayor a la del agua mediante sedimentación o acción de la gravedad y constituye un método de preparar el agua para el tratamiento secundario. Por lo regular, el tratamiento primario remueve alrededor del 60% de los sólidos suspendidos del agua residual cruda y un 35 a 40% de la DBO, mejorándose este con el uso de reactivos químicos como coagulantes (FeCl_3 , AlCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$), ablandamiento con cal, etc., de un 60% a 95% de los sólidos suspendidos del agua residual cruda y un 40 a 60% de la DBO. En este nivel de tratamiento se emplean tanques de sedimentación simple de tipo rectangular y cilíndrico con profundidades de hasta 4 metros [30].

2.2.3 Secundario

En este proceso se ataca a la fracción de la contaminación disuelta en el agua por medio de bacterias retenidas en un tanque grande agitado y aireado. Estas bacterias se alimentan generalmente de la materia orgánica disuelta de tipo alifático y separándose posteriormente del agua mediante decantación y el resto en forma de biogás compuesto de CO_2 , CH_4 y agua. Estos métodos son utilizados para la remoción de material biodegradable (soluble y coloidal) del agua residual proveniente de un tratamiento primario.

2.2.4 Tratamiento terciario

El tratamiento terciario (al que se conoce también como “tratamiento avanzado”) es la serie de procesos destinados a conseguir una calidad de efluente superior a la del tratamiento secundario convencional

La Tabla 2.7. muestra los diferentes dispositivos y procesos que involucra cada etapa de tratamiento.

Tabla 2.7. Niveles de tratamiento de agua residual [32]:

Etapa	Proceso
Preliminar	Rejillas Cribas Tamices Flotación Desarenadores Desengrasadores
Primario	Sedimentación Reoxigenación
Secundario	Procesos biológicos Coagulación-floculación
Terciario/avanzado	Filtración Remoción de N y P Remoción de detergentes Desinfección
Complementarios/viables y factibles	Procesos de Oxidación Avanzada (POA's)

La selección de los procesos y operaciones que conforman un sistema de tratamiento depende de [33]:

- El caudal
- La composición del agua residual
- El uso del efluente tratado o del requerimiento legislativo
- La compatibilidad entre los diferentes procesos y operaciones
- La disponibilidad de tecnología y del terreno
- La factibilidad económica de las diferentes combinaciones (construcción, operación y mantenimiento)

A las operaciones y procesos unitarios que están involucrados en una planta de tratamiento también se les suele llamar métodos físicos, químicos y biológicos.

2.2.5 Métodos físicos

Los métodos físicos que están dentro del tratamiento de aguas residuales dependen de las características del agua y la procedencia del efluente a tratar, siendo el tamaño de partículas, la viscosidad, peso específico, entre otras variables que influyen en la aplicación y desempeño de los métodos físicos que se pueden aplicar y dar al agua una óptima calidad.

Los métodos que se encuentran en esta categoría son la sedimentación, igualación, filtración, flotación, cribado, tamizado, precipitación, adsorción con carbón activado, procesos con membranas, fotólisis extracción con efluentes que pueden ser con o sin coagulantes y la separación de sólidos [30].

2.2.6 Métodos químicos

Con este tipo de métodos se degradan y oxidan los contaminantes en moléculas más sencillas y simples como dióxido de carbono (CO_2) y agua (H_2O) principalmente. Como ejemplo de este tipo de procesos se mencionan: Cloración, coagulación-floculación, evaporación, intercambio iónico, ablandamiento con cal, precipitación, osmosis inversa, etc [32].

2.2.7 Tratamiento biológico

Estos procesos de tratamientos funcionan a través de microorganismos para llevar a cabo la eliminación de contaminantes del agua. En el tratamiento de aguas residuales la materia orgánica se convierte en la fuente de energía y carbono. Este tipo de tratamiento es eficiente para eliminar los compuestos contaminantes de tipo alifáticos. Los tratamientos biológicos se dividen en aerobios (con oxígeno) y anaerobios (sin oxígeno) ambos son eficientes a temperatura ambiente. Los procesos

Capítulo 2

de tratamientos aerobios usan lodos activados: lagunas de aireación, biodiscos y filtros percoladores.

En el caso de los procesos anaerobios usan lodos estabilizados para convertir los contaminantes a energía (CH_4) y bióxido de carbono (CO_2), ejemplos: lecho fluidificado, reactor anaerobio de flujo ascendente. Por lo tanto, los procesos biológicos, se consideran el mejor método para tratar aguas residuales que tienen contaminantes orgánicos (moléculas sencillas), esta metodología es más eficiente para aguas residuales de tipo doméstico.

Sin embargo, estos procesos biológicos tienen la desventaja de generar malos olores, y de requerir de largos tiempos para su estabilización y adaptación debido a la producción de ácidos grasos [34]. Ejemplos de procesos biológicos se muestran a continuación:

- Lodos activados
- Lagunas
- Disco biológico rotatorio
- Filtro sumergido
- Filtro percolador
- Lecho fluidificado
- Reactor anaerobio de flujo ascendente
- Uso de suelo como método de tratamiento

Este tratamiento es realmente económico a comparación de los métodos físicos y químicos que se usan habitualmente, esta aplicación se le puede dar a aguas de procedencia urbana e industrial.

En los últimos años, nuevas tecnologías se están desarrollando para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con contaminantes que no se puedan tratar con las tecnologías anteriores o en los que se generen compuestos más tóxicos que el compuesto inicial antes mencionado. Esta tecnología es la llamada procesos de adsorción, adsorbentes de carbón activado dopados con compuestos metálicos [32].

2.3 El carbón activado

Numerosas investigaciones sobre preparación de adsorbentes de bajo costo y alta capacidad de adsorción, a partir de residuos agrícolas y/o subproductos industriales cárnica se han desarrollado [35].

El carbón activado, por ejemplo, es un producto obtenido a partir del carbón amorfo, el cual se ha sometido a un tratamiento de activación con el fin de incrementar su área superficial hasta 300 veces más, debido a la formación de poros internos, alcanzando áreas de superficie de 1200 - 1500 m²/g.

El nombre de carbón activado se aplica a una serie de carbones porosos preparados artificialmente a través de un proceso de carbonización, para que exhiban un elevado grado de porosidad y una alta superficie interna.

La diferencia fundamental entre uno y otro tipo de carbón activado radica en la estructura o arreglo de sus átomos. En el caso del carbón activado, éstos se encuentran combinados en forma de placas graníticas, como se representa en la Figura 2.3. [36]

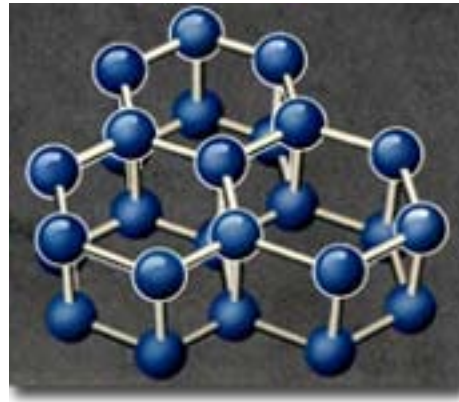


Figura 2.3. Estructura física y arreglo de los átomos de un carbón activado.

Las placas están separadas y presentan distintas orientaciones con espacios entre ellas llamados poros, que brindan al carbón activado su principal característica: una gran área superficial, y, por lo tanto, una alta capacidad adsorbente. El área de la mayoría de los carbones activados comerciales oscila entre los 500–1500 m²/g. Otra característica importante es que el carbón activado tiene en su composición al elemento carbono (C) ordenado regularmente. Los átomos situados en la parte exterior de la estructura cristalina disponen de fuerzas de atracción libres, lo que les permite atraer compuestos existentes de su alrededor. Como se muestra en la Figura 2.4 [37].

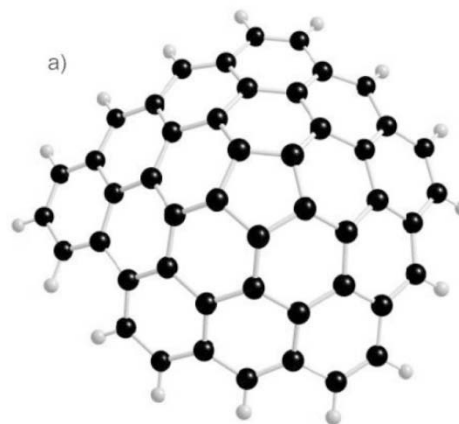


Figura 2.4. Estructura ordenada del carbono.

Capítulo 2

Todos los átomos de carbono de una estructura cristalina se atraen unos a otros, adquiriendo una estructura ordenada.

Una de las maneras más sencillas de diferenciar los carbones que se encuentran en la naturaleza de aquellos que son fabricados por el hombre, es de acuerdo con el grado de ordenamiento de sus átomos. El orden es C grafito, C diamante. De acuerdo con esto un carbón estará más ordenado mientras su proceso de formación se haya llevado a cabo a mayor temperatura y a mayor tiempo.

El carbón activado se prepara en la industria para que pueda adsorber o retener sobre su superficie una gran cantidad de compuestos orgánicos, tanto en fase gaseosa como en disolución.

Por consiguiente, el carbón es considerado como una de las tecnologías más eficaces para la eliminación de una amplia gama de contaminantes de aguas residuales industriales y municipales, lixiviados de vertederos y contaminación de suelos. Es conocido además como el adsorbente más poderoso, puede hacer frente a una amplia gama de contaminantes.

Diferentes contaminantes pueden estar presentes en el mismo efluente, siendo el carbón utilizado para el tratamiento de todo el caudal, o preferiblemente, utilizado para eliminar contaminantes específicos como parte de un tratamiento multi-fase.

Los contaminantes típicos del agua que, de forma general, se tratan con carbón activo son:

- Compuestos orgánicos no biodegradables
- Halógenos orgánicos adsorbibles (AOX)
- Compuestos tóxicos
- Color
- Compuestos inhibidores en sistemas de tratamiento biológico
- Compuestos aromáticos

- Compuestos orgánicos clorados/halogenados
- Pesticidas

La actividad del carbón activado en los procesos de adsorción viene dada fundamentalmente, por la naturaleza de la materia prima y el proceso de activación utilizado en la producción del mismo, así como la preparación química que se le dé al ser dopado con metales de la primera serie de transición.

Los precursores del carbón activado son materiales que se enriquecen en carbono durante el tratamiento térmico, los más utilizados son de tipo celulósico y lignocelulósico, como madera, huesos y cáscaras de frutas y diversos tipos de carbón natural, principalmente bituminosos y sub-bituminosos [39]. Su capacidad absorbente se ve muy favorecida por la estructura porosa y la interacción con adsorbatos polares y no polares, dada su estructura química, además las reacciones químicas en su superficie están influenciadas por centros activos, dislocaciones y discontinuidades, donde los carbonos tienen electrones desapareados y valencias insaturadas presentando mayor energía potencial.

Su principal capacidad de absorción depende de los huecos o espacios vacíos que contenga llamados poros, tales como área de superficie.

De acuerdo con la terminología de la IUPAC, los poros cuyo tamaño de partícula no exceda de 2 nm, son llamados microporos, y es donde ocurre el fenómeno de adsorción en mayor medida, los que exceden de 50 nm son llamados macroporos, éstos juegan un papel importante en el transporte del adsorbato a través de los mesoporos hasta los microporos, los mesoporos son de tamaño intermedio a los valores mencionados anteriormente (entre 2 y 50 nm). El volumen de los microporos es en general mayor a 0.2 cm³/g, pudiendo alcanzar valores más altos de área de superficie específica interna.

Dependiendo de la estructura química que presente el carbón activado, se puede clasificar en granular (grano grueso) y polvo (grano fino). Ver Figura 2.5 [38].



Figura 2.5. Tipos de carbón activado granular y en polvo.

Uno de los objetivos de este trabajo fue elegir al carbón activado más adecuado como adsorbente, de bajo costo, abundante en la naturaleza, confiable y eficaz en los métodos tradicionales de tratamiento de efluentes [40, 41].

2.3.1 Importancia del carbón activado

El carbono activado, es utilizado en la industria como filtro, especialmente en la recuperación de gases, control de emisiones, y eliminación de olores en aguas industriales y residuales. Sin embargo, dichos carbones varían de acuerdo con sus propiedades texturales y químicas. Es decir; es conveniente analizar primero el proceso de adsorción, para comprender mejor como realiza su función. Ya se ha mencionado anteriormente que la adsorción es un proceso en el cual los átomos de la superficie de un sólido atraen y retienen moléculas de otros compuestos. Estas fuerzas de atracción son conocidas como "fuerzas de Van Der Waals", un fenómeno que ocurre en la superficie del sólido mientras mayor área superficial disponible tenga mejor adsorbente podrá ser.

Todos los átomos de carbón en la superficie de un cristal son capaces de atraer moléculas de compuestos que causan color, olor o sabor indeseables; la diferencia entre un carbón normal y un carbón activado consiste en la cantidad de átomos disponibles en la superficie que tenga para realizar la adsorción. En otras palabras, la activación de cualquier carbón consiste en "multiplicar" el área superficial creando una estructura porosa. Es importante mencionar que el área superficial del carbón activado es interna. Un gramo de carbón en trozo molido en fino incrementa su superficie en un área aproximada de 3 a 4 metros cuadrados, en cambio, al activar el carbón se logra multiplicar de 200 a 300 veces este valor. Por todo ello, cuando se desea remover una impureza orgánica que causa color, olor o sabor indeseable, normalmente la adsorción con carbón activado suele ser la técnica más económica y sencilla.

2.3.2 Propiedades fisicoquímicas

Desde el punto de vista de la composición química, el carbón activado es carbón prácticamente puro, al igual que lo es el diamante, el grafito, el negro de humo y los diversos carbones minerales o de leña. Todos ellos poseen la propiedad de adsorber, un fenómeno fisicoquímico en el que un sólido llamado adsorbente atrapa en sus paredes a cierto tipo de moléculas, llamadas adsorbatos y que están contenidas en un líquido o gas. La composición química del carbón activado es aproximadamente un 75-80% en carbono, 5-10% en cenizas, 60% en oxígeno y 0,5% en hidrógeno.

Son dos las características fundamentales en las que se basa la aplicación del carbón activado: (1) elevada capacidad de eliminación de sustancias y (2) baja selectividad de retención. La elevada capacidad de eliminación de sustancias se debe a la alta superficie interna que posee, por la porosidad y distribución de tamaño de poros que juegan un papel importante.

Capítulo 2

En general, los microporos le confieren la elevada superficie y capacidad de retención, mientras que los mesoporos y macroporos son necesarios para retener moléculas de gran tamaño, como pueden ser colorantes o coloides, y favorecer el acceso y la rápida difusión de las moléculas a la superficie interna del sólido. Por otra parte, el carbón activado se le conoce también como un adsorbente “universal” por la gran diversidad de aplicaciones que tiene.

No obstante, por su naturaleza apolar y por el tipo de fuerzas implicadas en el proceso de adsorción, retendrá preferentemente moléculas apolares y de alto volumen molecular (hidrocarburos, fenoles, nitrofenoles, colorantes), mientras que sustancias que contienen nitrógeno, oxígeno y agua prácticamente no son retenidas por el carbón a temperatura ambiente.

De ahí que más de 190,000 toneladas al año (de las 375,000 producidas) se destinen a la eliminación de contaminantes procedentes de sectores muy variados, tanto en fase gas (sulfuro de hidrógeno, dióxido de azufre, óxidos de nitrógeno, vapores de gasolinas) como líquidas (agua potable, industrial y residual, tintorerías, etc.).

Las propiedades adsorbentes de un carbón activado no dependen únicamente de la superficie y la porosidad, sino de ciertas características particulares. Por ejemplo, las sustancias polares se retienen débilmente sobre la superficie (apolar) del carbón. En estos casos, la fijación al carbono de “heteroátomos”, principalmente oxígeno e hidrógeno, formando estructuras o grupos funcionales tipo ácido carboxílico, lactosas, carbonilo, etc., elevan la afinidad de las sustancias polares por la superficie del adsorbente y pueden imprimir un carácter ácido-base al carbón.

2.3.3 Importancia de la textura porosa de los carbones activados

Los carbones activados, pueden presentar superficies específicas elevadas del orden de $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ e incluso llegar a los $3000 \text{ m}^2/\text{g}$. Los elevados valores de superficie específica se deben en gran medida a la porosidad que presentan los materiales carbonosos, siendo los microporos los que mayor contribución tienen en la superficie específica. En principio, se puede pensar que, a mayor superficie específica, mejores serán las características del carbón activado como adsorbente, debido a que presenta mayor número de espacios vacíos o libres para adsorber al adsorbato (contaminante).

Sin embargo, esto no siempre es cierto, ya que se debe tener en cuenta, el posible “efecto de tamiz molecular”, que dependiendo del tamaño de las moléculas del adsorbato puede suceder que éstas sean mayores que algunos de los poros, y por tanto, no toda la superficie será accesible a dichas moléculas. Por otro lado, también hay que tener en cuenta, tanto la geometría del poro, como la del adsorbato.

Así, por ejemplo, determinadas moléculas pueden penetrar en poros con geometrías del tipo “rendija” y no hacerlo en poros de dimensiones similares y geometrías cilíndricas. Ver Figura 2.6 [42]

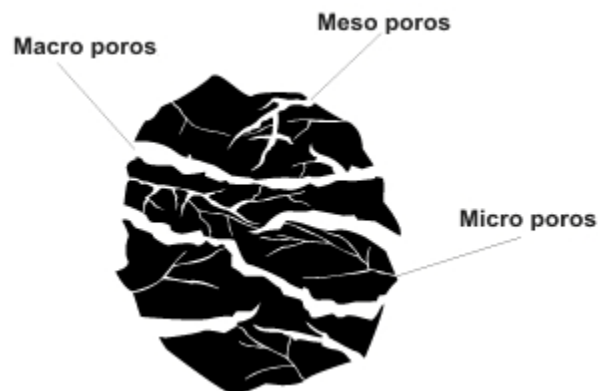


Figura 2.6. Tipo de poros de un carbón activado

También se ha observado en numerosas ocasiones que determinados compuestos se pueden adsorber muy bien en un cierto carbón activado, mientras que en otros es mucho menor, a pesar de poseer estos carbonos una textura porosa muy similar.

Para cumplir lo anterior, se debe preparar un carbón activado con una superficie específica elevada y una buena distribución de tamaño de poros que la hagan fácilmente accesible al adsorbato.

2.4 Adsorción

Se denomina a adsorción al fenómeno de acumulación o agrupación de sustancias sobre una superficie. La sustancia que se adsorbe es el adsorbato y el material sobre el cual lo hace es el adsorbente. La adsorción se produce por las fuerzas de interacción y son de dos clases: físicas y químicas, las que dan lugar al proceso de la fisisorción y al proceso de la quimisorción respectivamente. En la adsorción física las interacciones predominantes son de tipo Van der Waals, mientras que en la adsorción química las interacciones semejan enlaces químicos [36].

Los procesos de adsorción se han aplicado con éxito en la eliminación de impurezas de gases y líquidos, en donde las características del sólido son importantes para que éste pueda interactuar de forma específica con el compuesto a adsorber.

2.4.1 Adsorción en fase líquida

En la adsorción en fase líquida es importante tener en cuenta los factores que influyen en el proceso de adsorción como son, las características del adsorbente (su textura porosa y química superficial) y del adsorbato (su tamaño molecular, solubilidad, polaridad, hidrofobicidad, pKa y naturaleza de los sustituyentes), la química de la disolución y la temperatura.

Si se trata de una molécula aromática en la disolución es importante considerar el pH y su fortaleza iónica [44], para poder reducir el efecto inhibitor de las sustancias sobre la actividad microbiana, de tal manera que se convierta en un proceso anticipado en la descontaminación de aguas [45].

2.4.2 Adsorbente

El carbón activado granular marca NORIT[®] GAC 830, es un tipo de carbón extremadamente poroso, con gran área superficial disponible (500 a 1500 m²/g) y tamaño de partícula en el intervalo de 0.5 a 5 mm, para la adsorción. Producido por activación térmica y química por el fabricante Marshall, Texas, USA. La activación con vapor empieza con la carbonización, un proceso realizado a altas temperaturas en un ambiente sin oxígeno que implica la conversión de la materia prima en una estructura de carbono desordenada con un contenido de baja volatilidad. La activación química se utiliza para fabricar carbones a partir de madera con un volumen de poros alto, especialmente en el rango de poros de tamaño medio. El proceso típico consta de mezclar polvo de madera o cualquier otro material que tenga celulosa con un fuerte agente deshidratante y luego calentar a una temperatura determinada. El agente activador no sólo remueve la humedad, sino que también ayuda a prevenir el colapso de la estructura de poros durante la activación. Los carbones activados NORIT[®] son producidos o reactivados en instalaciones alrededor del mundo. NORIT[®] produce más de 150 variedades de carbón activado para las cuales un amplio espectro de materias primas es utilizado, como turba, madera, lignito, carbón, cáscara de coco e incluso cáscaras de aceituna. Esto hace que NORIT[®] sea el productor de carbones activados con la cartera de productos más amplia que se pueda imaginar, ofreciendo un tipo de carbón para cada aplicación. Se ha investigado la adsorción de diferentes cationes como: Cu²⁺, Cr³⁺, Pb²⁺, Zn²⁺, Sr²⁺, [46,47, 48, 49,50] y radionúclidos: ¹²⁴Sb³⁺, ¹²⁴Sb⁵⁺, ¹⁵²Eu³⁺ [44] así como U(VI) [52]

Capítulo 2

y aniones como el F- [53, 54]. Su composición (Tabla 2.8) le brinda la posibilidad de eliminar una amplia variedad de contaminantes.

Tabla 2.8. Propiedades del Carbón Activado Marca Norit® GAC 830

Variable	Propiedad
Estado físico	Sólido
Olor	Por lo general inodoro. Puede producir un leve olor a azufre cuando está húmedo.
Aspecto	Gránulos
Color	Negro
Densidad aparente	28 - 34 libras/pie ³
Reactividad	Puede reaccionar exotérmicamente en contacto con comburentes fuertes
Estabilidad	Estable en las condiciones recomendadas de manipulación y almacenamiento.
Posibilidad de reacciones peligrosas	Ninguna durante un proceso normal
Condiciones que deben evitarse	Mantener separado del calor y de fuentes de ignición. Evitar la formación de polvo. El carbón activado (especialmente cuando está húmedo) puede reducir el oxígeno del aire en espacios confinados y eso puede dar lugar a niveles peligrosamente bajos de oxígeno.
Materiales incompatibles	Agentes comburentes fuertes y ácidos fuertes.
Productos de descomposición peligrosos	El carbón activado usado puede producir productos de combustión adicionales que están basados en la(s) su(s) estancia(s) ad(s)orbida(s). Los materiales que se dejan arder sin llama durante largos períodos de tiempo en espacios confinados pueden producir cantidades de monóxido de carbono que alcancen el límite inferior de explosividad (LIE del monóxido de carbono en aire = 12,5%). Óxidos de carbono.
DL50 oral	DL ₅₀ /oral/rata = >2000 mg/kg. (OCDE 423).
CL50 (inhalación)	CL ₅₀ /inhalación/1h/rata = >8.5 mg/L (OCDE 403)
DL50 cutánea	Absorción altamente improbable, no se conocen efectos sobre la salud.
Toxicidad acuática	No tóxico. La sustancia es altamente insoluble en agua y es improbable que la sustancia atraviese las membranas biológicas. No se conocen efectos ecológicos adversos.
Toxicidad terrestre	Estudio de reproducción de la lombriz de tierra (OCDE 222), NOAEC correspondiente a la reducción de peso corporal 1000 mg/kg de suelo; NOAEC correspondiente a la reproducción 3200 mg/kg de suelo. No tóxico en el suelo.

2.4.3 Adsorbato

Los fenoles, cloro fenoles y nitrofenoles, son contaminantes comunes en las aguas residuales generadas en el sector industrial a partir de farmacéuticas, petroquímicas, pinturas, pigmentos, productos de caucho y sustancias para matar hongos, fundiciones, fabricación de hierro, papeleras, textileras, pesticidas entre otras. Las aguas residuales que contienen estos compuestos presentan un grave problema medioambiental debido a su alta toxicidad y posible acumulación en el ambiente.

Varios métodos, tales como: degradación microbiana, adsorción, oxidación química, extracción con solvente y ósmosis inversa, han sido empleados para la remoción de fenoles de aguas residuales.

2.4.4 Isotermas de adsorción

Varios modelos matemáticos se han reportado en la literatura para presentar las isotermas de adsorción obtenidas de la adsorción de contaminantes tóxicos como los fenoles, clorofenoles y otros contaminantes con carbón activado en fase líquida, buscando altas eficiencias de remoción, entre los más utilizados se encuentra el modelo de Langmuir y Freundlich. El primero asume: (a) energías de adsorción uniformes en la superficie, (b) la no interacción entre las moléculas adsorbidas adyacentes y (c) la adsorción que ocurre en sitios específicos. Mientras que en el segundo: (a) supone que la superficie del adsorbente es energéticamente heterogénea, (b) que aumentando la concentración del adsorbato aumenta la cantidad adsorbida en la superficie [55, 56]. En este trabajo sólo se usó el modelo de la Isoterma de Langmuir y la ecuación matemática se presenta en la Tabla 2.9.

Tabla 2.9. Modelo matemático de Langmuir

Isoterma	Ecuación	Forma lineal	Gráfica
Langmuir	$\frac{Y}{M} = \frac{abC}{1+aC}$	$\frac{M}{Y} = \frac{1}{ab} \times \frac{1}{C} + \frac{1}{b}$	$\frac{M}{Y}$ vs $\frac{1}{C}$

Donde:

Y= Representa a la concentración del contaminante adsorbido (mg/L)

$$Y=C_o-C_f$$

M=Cantidad del carbón activado empleado en cada prueba (CAG) (mg/L)

C= Concentración del contaminante en equilibrio (mg/L)

C_o= Concentración inicial del contaminante (mg/L)

C_f= Concentración final del contaminante en equilibrio (mg/L)

a= Constante (determinada gráficamente)

$$\text{Pendiente} = \frac{1}{ab}$$

b= Constante (determinada gráficamente)

$$b = \frac{1}{\text{intersección de } y}$$

En este trabajo, se presentan a algunos de los cálculos utilizados para la adsorción modelo, pero se debe tener en cuenta que esto es sólo un modelo. Sólo se necesita saber cómo representar gráficamente los datos y cómo encontrar la pendiente y la intersección de una línea. En cualquier planta de tratamiento típica, el operador debe ajustar la dosis de carbón activado en polvo (PAC) utilizando pruebas de jarras o utilizando carbón activado granular (GAC) que no necesita ajuste de dosis.

Capítulo 2

La isoterma de Langmuir, que es un modelo utilizado para comprender la adsorción bajo una variedad de circunstancias, no se utiliza en la operación de día a día de la planta. El cálculo sólo se puede utilizar para determinar si sería económico empezar a añadir PAC o GAC al agua para eliminar un contaminante conocido. Por otro lado, la isoterma de Langmuir se utiliza como modelo en una variedad de tipos de carbones activados con el fin de determinar cuál sería el más eficaz para eliminar a un contaminante determinado y así determinar la concentración máxima de un contaminante que puede ser eliminado del agua, usando PAC una vez alcanzado el equilibrio.

La concentración del contaminante se mide en la fuente de agua antes y después del tratamiento y se manipulan los datos. El operador termina con una ecuación única relacionada con las condiciones que se encuentran en la planta de tratamiento. Usando esta ecuación, se puede calcular la dosis necesaria de PAC para lograr cualquier concentración de equilibrio deseado del contaminante. La Tabla 2.9, describe la ecuación de la isoterma de Langmuir.

$$\frac{Y}{M} = \frac{abC}{1 + aC}$$

Y su manipulación a una forma lineal.

$$\frac{1}{Y/M} = \frac{1}{ab} \times \frac{1}{C} + \frac{1}{b}$$

Si se está familiarizado con el álgebra, esta ecuación muestra una gráfica Y/M vs $1/C$, es decir, el valor de la ordenada al origen (Y) y el valor de la abscisa (X). El valor de " $1/ab$ " es la pendiente y el valor de " $1/b$ " es la ordenada en el origen.

El objetivo del cálculo es determinar los valores de " a " y " b ", ya que estos valores pueden variar de planta a planta de tratamiento.

La Figura 2.7. [57], muestra el tipo de gráfica ideal que se busca.

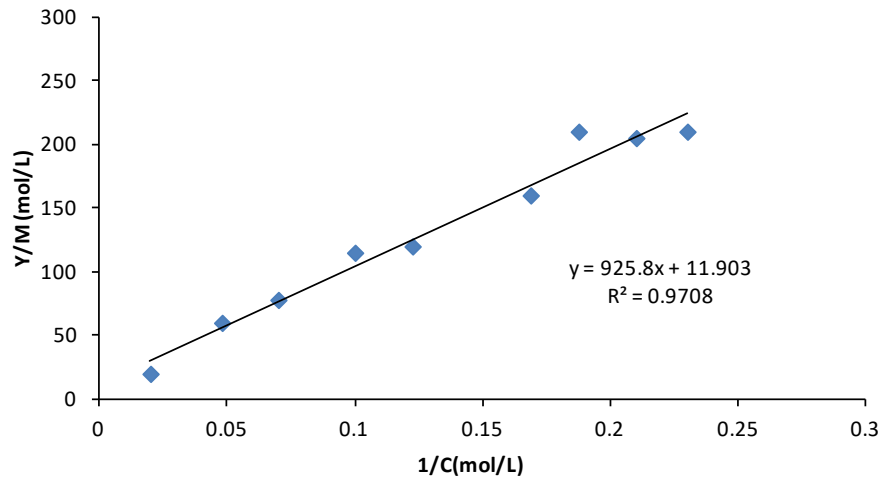


Figura 2.7. Isoterma de Langmuir típica en disolución

A partir de esta gráfica, la capacidad de adsorción del carbón se puede determinar prolongando la isoterma hasta la intersección con la línea vertical trazada por el punto correspondiente a la concentración inicial (C_0). La relación (M/Y) es el punto que interseca con el eje de la ordenada en este gráfico. Este valor (M/Y) representa la cantidad de materia adsorbida por unidad de peso de carbón activado una vez alcanzado el punto de equilibrio con la concentración inicial del constituyente.

2.4.5 Factores que influyen en la adsorción de compuestos presentes en el agua

- Compuestos con elevado peso molecular y baja solubilidad, se absorben más fácilmente.
- Alta concentración de contaminante mayor demanda de carbón activado.
- Presencia de otros compuestos orgánicos, pueden competir por los lugares de adsorción del carbón.

- El pH del agua. Por ejemplo, los compuestos ácidos se eliminan más fácilmente a pH bajos.
- Mayor ramificación de la estructura molecular.

2.5 Rutenio

El rutenio, fue descubierto por el químico ruso Karl Karlovich Klaus en el año de 1844. El nombre de este elemento proviene de la palabra “Ruthenia” que significa Rusia. Es el elemento químico de símbolo Ru, número atómico 44 y peso atómico 101.07 g/mol. El rutenio es un metal duro, blando, maleable sólo a altas temperaturas y con dificultad. Es un excelente catalizador y se utiliza en reacciones que incluyen hidrogenación, isomerización, oxidación y reformación. Los usos del rutenio metálico puro son mínimos. Es un endurecedor eficaz para el platino y el paladio. Sus aleaciones con otros metales preciosos presentan grandes porcentajes de rutenio (30-70%) las cuales son utilizadas para contactos eléctricos y en aplicaciones donde se requiere resistencia al agua y a la corrosión extrema (como en estilográficas y pivotes de instrumentos). El rutenio es resistente a los ácidos comunes, entre ellos el agua regia, a temperaturas hasta de 100°C (212°F) y hasta de 300°C (570°F) en el caso del ácido fosfórico a 100°C (212°F). El rutenato de potasio, $\text{KRuO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, es soluble en agua y se utiliza en la purificación del rutenio. El tricloruro de rutenio, RuCl_3 , es soluble en agua, pero se descompone en agua caliente; el tetróxido de rutenio es muy volátil y venenoso. La Tabla 2.5, muestra sus propiedades físicas y químicas más representativas [58].

Tabla 2.10. Propiedades físicas y químicas del rutenio

Variables	Propiedades
Número atómico	44
Valencia	2,3,4,6,8
Estado de oxidación	+3
Electronegatividad	2.2
Radio covalente	1.26
Radio iónico	0.69
Radio atómico	1.34
Configuración electrónica	[Kr]4d ⁷ 5s ¹
Primer potencial de ionización (eV)	7.55
Masa atómica (g/mol)	101.07
Densidad (g/ml)	12.2
Punto de ebullición (°C)	4900
Punto de fusión (°C)	2500

Por lo tanto, en la planeación de este proyecto se decidió trabajar con ligantes simples como el N,N,N-tris-(benzimidazol-2-il-metil)amina (L^1) y 2,6-bis(((2-piridilmetilo)oxi)metil]piridina (L^2). Estos ligantes tienen una adecuada habilidad de coordinación para formar complejos metálicos estables que puedan ser usados para el dopado del carbón activado granular NORIT[®] GAC 830 para la adsorción de los compuestos de los nitrofenoles. Como resultado, estos complejos pueden ser estabilizados con geometrías diferentes empleando el mismo estado de oxidación del metal [59]. Por consiguiente, se sintetizaron y prepararon los complejos de rutenio $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ (Cloruro de cloro trifenilfosfina N,N,N-tris(benzimidazol-2-il-metil)amina rutenio (II) y $[\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ (Cloruro de cloro trifenilfosfina N,N-bis(benzimidazol-2-il-metil)hidroxiethylamina rutenio (II), para estudiar la adsorción de los compuestos de los nitrofenoles (2-nitrofenol, 3-nitrofenol y 4-nitrofenol) presentes en las aguas residuales industriales, mediante el uso de una columna de adsorción empacada con carbón activado marca NORIT[®] GAC 830 acondicionado con HNO₃ (1M y 4M) y dopado con compuestos de rutenio.

2.6 Justificación

En la literatura, se recogen algunos resultados significativos sobre la adsorción y remoción de los compuestos orgánicos contaminantes por medio de sistemas de tratamientos convencionales. Sin embargo, en la mayoría de los casos, estos procesos de tratamiento sólo son adecuados para ciertas condiciones (compuestos orgánicos de tipo alifáticos que no están clasificados como tóxicos y recalcitrantes, como es el caso de los compuestos nitrofenólicos y aromáticos). Por lo tanto, saber más de la formación de nuevos compuestos con otros metales y moléculas orgánicas ligantes es un objetivo de vital importancia. En la presente tesis, se ha hecho un esfuerzo en el diseño de complejos de rutenio que muestren una mayor estabilidad ante la adsorción, remoción y que ofrezcan mejores soluciones para la adsorción de compuestos orgánicos aromáticos (como los nitrofenoles) presentes en las aguas residuales a cualquier concentración y valor de pH.

Capítulo 3

3.0 Objetivo General

El objetivo general de este proyecto es estudiar la adsorción-degradación de diferentes nitrofenoles (2 -Nitrofenol, 3 -Nitrofenol y 4 -Nitrofenol), en disolución acuosa, empleando para ello una columna adsorción empacada con carbón activado acondicionado con HNO_3 (1M y 4 M) y dopado con compuestos de rutenio (II) formados de grupos benzimidazol y piridina.

La adsorción-degradación de los tres nitrofenoles antes mencionados, se estudió modificando las siguientes condiciones: acondicionamiento del carbón activado en medio ácido (1M y 4 M), concentración del contaminante, cantidad del carbón activado usado en la adsorción, concentración del compuesto de rutenio, agitación de la mezcla contaminante-adsorbente y tiempo de contacto.

Con el fin de alcanzar el objetivo general, se plantearon los siguientes objetivos particulares para el presente proyecto:

3.1 Objetivos particulares

- 1 Analizar el tiempo necesario para la adsorción-degradación de los nitrofenoles indicados en diferentes condiciones.
- 2 Estudiar la cinética de adsorción del proceso dentro de los límites de la técnica experimental empleada.
- 3 Estimar por extrapolación de las cinéticas de adsorción, la máxima concentración del nitrofenol que se logró adsorber o degradar en un tiempo de 180 minutos.
- 4 Comparar los resultados obtenidos en el presente trabajo con otros trabajos similares publicados anteriormente.

Capítulo 4

4.0 Metodología experimental

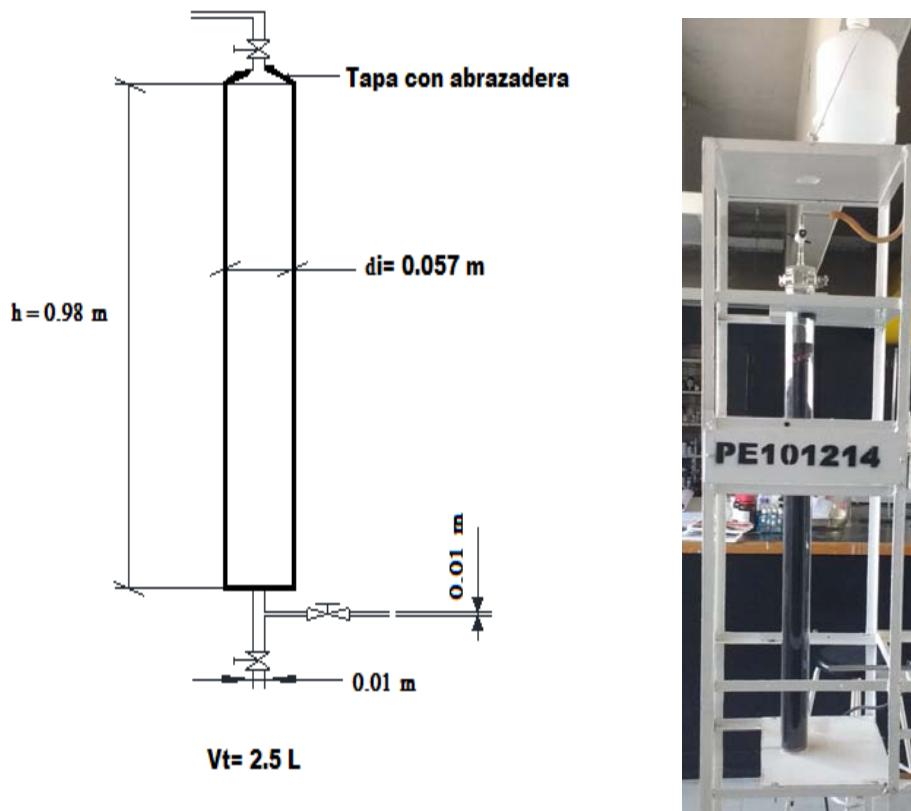
Los tratamientos de adsorción en columnas empacadas con carbón activado dopado con compuestos metálicos han evolucionado en gran medida en los últimos años y están siendo probados en la adsorción y degradación de contaminantes aromáticos tóxicos. Los sistemas que se utilizaron en este proyecto son fáciles de operar, pero requieren de una cierta metodología en la que seguir un orden para no alterar las condiciones de operación. Así mismo, el empleo adecuado de los equipos debe ser un requisito indispensable para la realización satisfactoria de cada experimento. Tanto los equipos como los procedimientos empleados comparten una sinergia en la que cada uno de ellos influye en el otro. Los equipos condicionan los métodos y viceversa. La elección de un método, así como las herramientas también condicionan la fiabilidad de los resultados.

4.1 Sistema de adsorción

Los equipos utilizados para el sistema de adsorción cumplen con el objetivo para trabajar en un sistema de adsorción discreto (*ver apartado 4.2.1*). Se usó el material adecuado para la configuración del sistema de adsorción. Lo importante de este proyecto es, que al usar esta nueva tecnología, no sólo ha sido para cumplir los objetivos de esta tesis, sino más bien dar inicio a una serie de proyectos de investigación que se desarrollarán en un futuro próximo, con el fin de buscar y proponer soluciones en materia de tratamiento de agua pluvial y agua residual proveniente del sector industrial.

4.1.1 Componentes de la columna de adsorción

La columna de adsorción es de vidrio boro silicato, tiene una altura de 0.98 m y un diámetro de 0.057 m, un volumen total de 2.5 L. Es operado de forma manual, tanto en el llenado con carbón activado dopado con compuestos de rutenio como en la toma de muestras para el análisis de adsorción, ver esquema 4.1.



Esquema 4.1. Dimensionamiento de la columna de adsorción.

En este sistema se llevó a cabo la adsorción de los tres nitrofenoles, el análisis se realizó por separado cada 30 min, durante 3 horas, las muestras se tomaron por duplicado para autenticidad de los resultados.

4.2 Equipos y materiales

4.2.1 Espectrofotómetro de UV visible marca OPTIZEN POP y salida de almacenamiento de datos en memoria USB

El espectrofotómetro de UV-visible, es un equipo analítico capaz de medir la absorbancia de una disolución dentro de un rango determinado de longitud de onda. Se trata de un equipo especializado utilizado frecuentemente en los proyectos que se desarrollan en el Laboratorio de Ingeniería Ambiental en distintos experimentos que puede medir el espectro de absorción de un compuesto en el medio.

El modelo utilizado es el espectrofotómetro OPTIZEN POP (ver Figura 4.1): espectrofotómetro de doble haz, con monocromador de una etapa y detector de tubo fotomultiplicador, que ofrece un ancho de banda mínimo de 0.1 nm y un rango de longitudes de onda de 190 a 1100 nm. El doble haz permite comparar dos muestras, una contaminada y la otra no (blanco); mientras que el monocromador aísla las radiaciones de la longitud de onda deseada que inciden o se reflejan desde la fuente para obtener luz monocromática [60]. El tubo fotomultiplicador es un detector de luz. [61].



Figura 4.1. Espectrofotómetro de UV visible OPTIZEN POP

El equipo tiene a su vez otros accesorios como porta celdas y un puerto de salida USB para almacenar los datos en formato CSV y trabajar con los resultados en un ordenador PC en forma gráfica en el paquete Excel formato xlsx. [62]

4.2.2 Parrilla eléctrica con agitación

Equipo eléctrico con calentamiento y agitación magnética utilizada para aumentar la temperatura y a gitación d e la m ezcla de las disoluciones preparadas e n medio acuoso, así como para acelerar el mecanismo de adsorción de los contaminantes de forma experimental. Se utiliza en numerosos experimentos donde se requieran altos rendimientos en tiempos de trabajo cortos.

El agitador magnético que se ha usado ha sido el Thermo Scientific de temperatura estable (ver F igura 4 .2.). Posee u n diseño fu ncional, c on m ueble i nyectado de aleación ligera recubierto en epoxi, con placa superior de 26 x 26 cm de largo por ancho que actúa como rebosadero y separador térmico e n acero inoxidable, AISI 304. La regulación de la velocidad es electrónica, y varía desde 60 a 1200 r.p.m. a movimiento constante, m antiéndose constante independientemente de la viscosidad d el fl uido. In corpora a sí mismo u n c alentador c on limitador d e temperatura [63], para que el agitador magnético realice su función correctamente, se introdujo un pequeño imán (barra magnética) en cada recipiente.



Figura 4.2. Parrilla eléctrica Thermo Scientific

4.2.3 Micropipetas

Las micropipetas son materiales dosificadores volumétricos utilizados para medir y añadir cantidades muy pequeñas (μL) y precisas de líquidos en una reacción química (ver Figura 4.3.). Los modelos utilizados son el Transferette Brand, con un rango volumétrico de 25-250 μL y 100-1000 μL . Las micropipetas se usaron para tomar pequeñas cantidades de reactivos que fueron añadidos en la mezcla del acondicionamiento del carbón activado y en la extracción de muestras que se obtuvieron durante el proceso de degradación de los contaminantes.



Figura 4.3. Micropipetas Brand

4.2.4 Balanza analítica

La balanza que se usó en el proceso experimental fue la balanza analítica OHAUS PIONEER (ver Figura 4.4.), esta balanza cumple con las características necesarias para hacer uso en laboratorios y aplicaciones industriales, tiene una capacidad de 85 a 220 g., una sensibilidad de 0.1 mg, cuenta con una calibración interna, incluye un protector corta-aire diseñado con paneles de vidrio los cuales son tres puertas deslizables fáciles de quitar y volver a colocar [64].

La balanza se utilizó para pesar el carbón activado, reactivos químicos empleados y los catalizadores (RuL^1 y RuL^2) que se usaron en el proceso experimental durante el dopado y acondicionamiento del carbón activado, debido a que proporciona una alta precisión en cada determinación de peso.



Figura 4.4. Balanza analítica OHAUS PIONEER

4.2.5 Bomba de vacío

La bomba de vacío marca SIEMENS (ver Figura 4.5.) presenta las siguientes características: tensiones normales de 120 V, 60 Hz, 220 V, 60 Hz, trabaja a 40 °C a temperatura ambiente y cuenta con un motor de 0.75 CP con protector térmico incorporado. Además, incluye filtros para retención de polvo y humedad, como también válvulas para regular la presión y dos manovacúmetros de fácil lectura [65]. Este equipo se empleó en este trabajo para acelerar el proceso de filtración en el acondicionamiento y dopado del carbón activado para eliminar el contenido de humedad.



Figura 4.5. Bomba de Vacío Siemens

4.2.6 Potenciómetro OAKTON

El Potenciómetro OAKTON (Figura 4.6.) cuenta con un display para medir el pH, la temperatura ($^{\circ}\text{C}$ y $^{\circ}\text{F}$), la conductividad eléctrica, y sólidos disueltos de cualquier disolución acuosa, con un rango de 0.00 a 14 en la escala de pH, incluye tres puntos de referencia en calibración en pH (4.01, 7.00, 10.00) y sus dimensiones son de 23 x 18 x 6 cm [66].

Con este equipo se midieron los valores de pH de las muestras analizadas durante el desarrollo del proyecto en la fase experimental de la adsorción y degradación de los nitrofenoles, antes y después de cada experimento.



Figura 4.6. Potenciómetro OAKTON

4.2.7 Horno de calentamiento

El horno de calentamiento marca Felisa (Figura 4.7.), posee un rango de temperatura que varía de 20 a 350 °C, cuenta con un gabinete interior en acero inoxidable y un gabinete exterior en acero terminado con esmalte anticorrosivo y control de temperatura analógico [67].

El horno se usó para el secado del carbón activado previamente acondicionado y dopado, también se empleó en el secado de la cristalería usada en cada prueba de degradación de los contaminantes para asegurar su limpieza.



Figura 4.7. Horno de calentamiento

4.2.8 Campana de extracción

La campana de extracción marca LABCONCO (Figura 4.8.), tiene un diseño exterior con un revestimiento de fibra de vidrio de una sola pieza resistente a la corrosión, resistente al fuego y fotorreflectante, con un gabinete exterior de acero revestido con polvo seco epoxídico de color blanco glaciar [68]. Durante la fase experimental fue necesario su uso para eliminar gases que se generaban durante el proceso del acondicionamiento del carbón activado, y durante la manipulación de los contaminantes.



Figura 4.8. Campana de extracción LABCONCON

4.3 Materiales

Aparte de los equipos mencionados anteriormente, se han utilizado otros materiales empleados en la limpieza, acondicionamiento, dopado y absorción que se describen a continuación: vasos de precipitados de 100, 250 y 1000 mL, pipeta graduada de 10 mL, matraz de bola de 250mL, embudo büchner, matraz Kitasato de 250 mL, matraz aforado de 1000 mL, soporte universal, papel filtro Whatman No. 1, charola de aluminio, condensador, malla de calentamiento, transformador eléctrico para control de voltaje, barras magnéticas y celdas de cuarzo con capacidad de 3.5 mL. En las fotografías de las Figuras 4.9 y Figura 4.10., se muestran algunos de los materiales empleados antes mencionados.



Figura 4.9. Embudo Büchner



Figura 4.10. Vasos de precipitados de 250 mL

4.4 Reactivos químicos

Todos los reactivos fueron obtenidos comercialmente y se usaron sin purificación como se recibieron. NORIT[®] GAC 830 carbón activado; J.T. Baker: ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico; Aldrich: 2 -Nitrofenol, 3 - Nitrofenol y 4 - Nitrofenol; Meyer: metanol; Analytika: éter etílico, alcohol etílico absoluto, hidróxido de sodio, catalizadores de rutenio: $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ y $[\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$, sintetizados en las instalaciones del Laboratorio de Ingeniería Ambiental del Centro Tecnológico Aragón y otros: agua destilada, agua desionizada. Las Figuras 4.11. y 4.12. muestran fotos de algunos reactivos empleados en el proyecto.

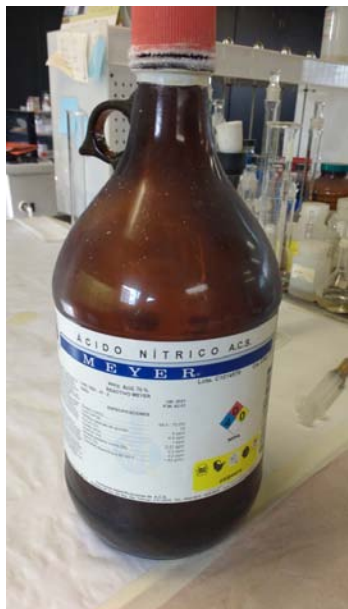


Figura 4.11. Ácido nítrico concentrado **Figura 4.12.** Complejos de rutenio en polvo

4.5. Desarrollo experimental

El desarrollo experimental es un apartado crítico en la realización del proyecto. Define los métodos y procedimientos a seguir en la determinación de cada parámetro a evaluar de manera que cada experimento se efectúe ordenadamente y sin errores.

En este trabajo de tesis, experimentos con características comunes han sido sujetos a un mismo procedimiento, con el fin de disminuir variables que pudieran desorientar o confundir los resultados.

La toma de muestras y la elección de los análisis se ha fundamentado en la idea de trabajar en un sistema discreto, donde el contaminante permanece en el recipiente (columna de adsorción) hasta que termina el tiempo estimado de la adsorción del

contaminante. Las muestras también se han analizado de manera discreta en el espectrofotómetro.

4.5.1. Preparación de las disoluciones y llenado de la columna

Para preparar una disolución es necesario emplear agua destilada, un recipiente donde se albergue el contaminante en estado sólido, una espátula, un vidrio de reloj, un embudo de vidrio, una probeta y una balanza analítica digital de precisión.

Primero se coloca el vidrio de reloj o charola de papel encima del platillo de la balanza de precisión y ésta se calibra. A continuación, se recoge el contaminante sólido con una espátula y se vierte encima del vidrio de reloj hasta alcanzar el peso necesario. Posteriormente se introduce el contaminante en la probeta a través de un embudo y se rellena el recipiente con agua destilada. Una vez tapado el recipiente, se cubre con papel de aluminio para evitar interacciones con el medio ambiente. Con motivo de acelerar la disolución del contaminante en el medio acuoso, se introduce un imán en el recipiente y se pone en marcha el agitador magnético a 1500 rpm., mismo procedimiento se realiza para pesar el carbón dopado. El carbón activado pesado, se introduce en la columna de vidrio y con una varilla de vidrio grande se presiona para evitar espacios vacíos en su interior y así asegurar uniformidad en el llenado.

En ocasiones y con el fin de no desperdiciar contaminante, se han preparado disoluciones para corridas y análisis experimentales diarios.

4.5.2 Procedimiento de análisis simple

El análisis simple se realiza para conocer la evolución del contaminante a lo largo del tiempo sin realizar ninguna actividad sobre él. El contaminante, introducido en

una probeta cerrada y cubierta de papel de aluminio, se disuelve en agua destilada y se guarda en un ambiente cerrado ($T = 20-25\text{ }^{\circ}\text{C}$). Cada cierto número de días se analiza su espectro de absorción.

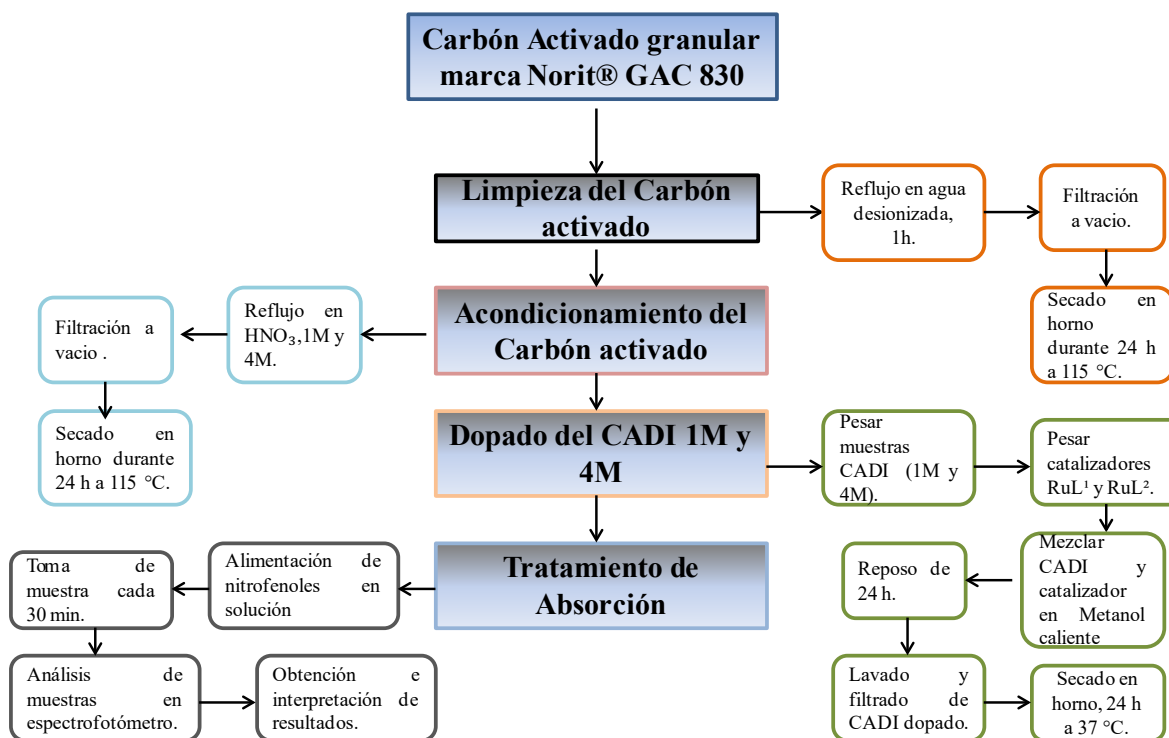
4.5.3 Procedimiento de análisis de diferentes condiciones de concentración

La finalidad de la utilización de este método es descubrir si existe, y en qué medida, variación de la concentración y el tipo de contaminante para unas condiciones de operación determinadas. Para ello se introduce un imán en la muestra, se tapona y se cubre de papel aluminio. Posteriormente se coloca encima de un agitador magnético ajustado a 1500 rpm.

Las muestras se tomaron a través de un tubo de diámetro fino, se abre la llave de compuerta y se toman 15 mL de muestra cada cierto tiempo (30 minutos) y se realiza el análisis por duplicado en un espectrofotómetro de UV visible.

4.5.4 Diagrama de flujo de operación

El Diagrama de flujo de operación, esquema 4.2, muestra el procedimiento de la metodología general empleada en la preparación del carbón activado granular marca NORIT[®] GAC 830, (acondicionamiento, dopado y también la metodología aplicada para la adsorción y/o degradación de los contaminantes.



Esquema 4.2. Diagrama de Flujo con la metodología empleada en la preparación de l carbón activado NORIT® GAC 830 y adsorción de los contaminantes.

4.5.5 Procedimiento experimental para Limpieza del carbón activado marca NORIT® GAC 830

1000 mL de agua destilada contenidos en un matraz bolido de 2000 mL fueron calentados hasta ebullición, para posteriormente agregar 100 g de carbón activado marca NORIT® GAC 830. A la mezcla fue adicionada una barra magnética para evitar burbujeo demasiado grande y explosiones en el interior del matraz y que ésta se derrame.

Se pone a reflujo durante una hora manteniendo agitación constante, posteriormente, la mezcla se enfría a temperatura ambiente y se elimina el resto da agua a filtración a vacío, lavando con agua caliente desionizada varias veces, se extiende el carbón activado limpio en una charola de aluminio y se coloca en un horno de

calentamiento a 115 °C durante 24 horas. Se extrae la charola del horno y se deja enfriar a temperatura ambiente, se almacena el carbón activado en un recipiente limpio y seco, y se etiqueta con el nombre de CADI.

4.5.6 Acondicionamiento del Carbón Activado NORIT[®] GAC 830 limpio desionizado (CADI) 1M y 4M

69.05 mL de ácido nítrico concentrado, fueron adicionados a un matraz aforado de 250 mL que contenía 100 mL de agua desionizada, la disolución se mezcla adecuadamente y posteriormente se adiciona agua desionizada hasta la marca de aforo y se agita varias veces (disolución de ácido nítrico 1M). De esta disolución ácida se miden 100 mL y se agregan a un matraz bala de 250 mL, se pesan 10 gramos de carbón activado limpio (CADI) y se adicionan al matraz que contiene los 100 mL de la disolución de ácido 1M. La mezcla se pone a reflujo durante una hora manteniendo agitación constante a 1100 rpm. Después del reflujo, la mezcla se enfría a temperatura ambiente y se lava varias veces a filtración a vacío con agua desionizada caliente hasta eliminar el resto de ácido nítrico. Se agrega el carbón activado acondicionado en un recipiente plano de aluminio lo más extendido posible y se coloca en un horno a una temperatura de 110-115 °C, durante 24 horas. Se extrae la charola del horno y se deja enfriar a temperatura ambiente, almacenar el carbón activado en un recipiente limpio y seco, y se etiqueta con el nombre (CADI, 1M).

Mismo procedimiento se emplea para llevar a cabo el acondicionamiento del carbón activado desionizado (CADI, 4M).

Nota: Durante el proceso de acondicionamiento del Carbono Activado NORIT® GAC 830, limpio desionizado (CADI, 1M y 4M), primero verter un poco de agua al matraz y luego el ácido, de lo contrario provocaría una explosión.

4.5.7 Dopado del carbón activado CADI, 1M

Para el dopado de los carbones acondicionados (CADI, 1M y CADI, 4M), modificaron los métodos reportados en la literatura [69]. 0.0074 gr del compuesto de rutenio $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ fueron disueltos en 50 mL de metanol. A esta disolución 15 g de carbón activado (CADI, 1M), fueron adicionados, la mezcla se mantuvo en reposo durante 24 h a 30°C en una parrilla eléctrica, como se muestra en la Figura 4.14.



Figura 4.13 Proceso de dopado del Carbón CADI 4M con $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$

Posteriormente, el carbón activado dopado se lava varias veces con agua desionizada, se coloca en una charola de aluminio de forma extendida y se seca en un horno a 37°C durante 24 h, ver Figura 4.15.

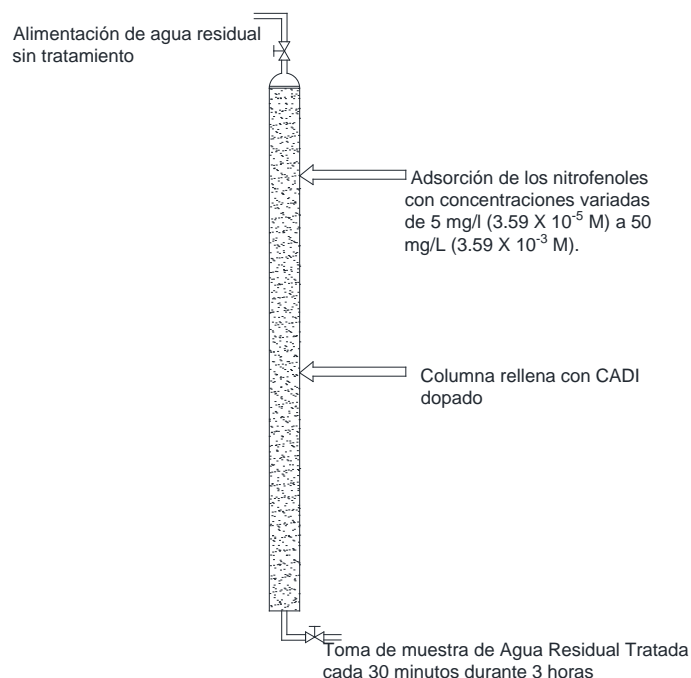


Figura 4.14. Carbón activado CADI, 1M dopado con $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$

Mismo procedimiento se empleó para dopar el Carbón activado CADI, 4 M con $[\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$.

4.5.8 Procedimiento de adsorción de nitrofenoles en la columna de adsorción con carbón activado CADI, 1M.

Un litro de agua residual simulada contaminada 2-nitrofenol a diferentes concentraciones (5 mg/L, 3.59×10^{-5} M, 10 mg/L, 7.18×10^{-5} M, 50 mg/L, 3.59×10^{-3} M) fueron alimentados en la columna de adsorción rellena con carbón activado dopado con $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$. El agua residual se mantiene en reposo en el interior de la columna de adsorción y después y cada 30 minutos se toma una muestra de 10 mL de agua tratada, la cual fue analizada en un espectrofotómetro de UV visible, en un rango de longitud de onda de 190 a 600 nm y así evaluar los porcentajes de adsorción obtenidos en el sistema durante un período de 180 minutos. Las muestras se tomaron por duplicado para reproducibilidad de los resultados Ver esquema 4.3, ver figura 4.16.



Esquema 4.3 Metodología de adsorción de los nitrofenoles presentes en aguas residuales industriales.

Mismo procedimiento de tratamiento se realizó para el agua residual contaminada con 3-nitrofenol y 4-nitrofenol empleando el mismo catalizador y carbón activado CADI, 1M.

Esta metodología fue empleada también en las pruebas de adsorción de los mismos contaminantes, empleando el carbón activado dopado con el catalizador $[\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$.



Figura 4.15. Espectrofotómetro UV visible OPTIZEN POP.

Capítulo 5

5.0 Resultados

Se describen y analizan los resultados obtenidos del conjunto de experimentos realizados sobre la adsorción de los nitrofenoles empleados (2-nitrofenol, 3-nitrofenol y 4-nitrofenol) alimentados de forma individual a una columna de adsorción empacada con carbón activado acondicionado y dopado con compuestos de rutenio. Los resultados fueron obtenidos en un espectrofotómetro de UV visible marca Optizen POP, que guarda los datos mediante un archivo de texto CSV en un dispositivo USB, para posteriormente graficarlos en Excel y de esa manera analizar su comportamiento de adsorción. Los experimentos fueron realizados empleando dos carbones activados acondicionados a diferente concentración molar (CADI, 1M y CADI, 4M) y dopados cada uno de los carbones con dos complejos de rutenio diferentes $[RuL^1Cl(PPh_3)]Cl$ y $[RuL^2Cl(PPh_3)]Cl$, para evaluar la eficiencia de adsorción de cada uno de los carbones preparados. Los experimentos se realizaron por separado y por duplicado durante todo el desarrollo del proyecto.

5.1 Adsorción del 2-nitrofenol

5.1.1 Adsorción del 2-nitrofenol con carbón (CADI, 1M) sin dopar

En la Tabla 5.1. se muestran los resultados obtenidos en las pruebas de adsorción del 2-nitrofenol (30 mg/L, $2.15 \times 10^{-3}M$) realizadas con carbón activado sin dopar durante un tiempo de 180 minutos. Donde se observa que, en un tiempo de 180 minutos a una longitud de onda de 350 nm de adsorción, el carbón activado acondicionado (CADI, 1M), sólo alcanzó un 50.3% de adsorción

Tabla 5.1. Resultados de adsorción del 2-Nitrofenol obtenidos con CADI, 1M sin dopar

Tiempo de contacto (min)	Absorbancia medida a 350 nm	
	CADI, 1M sin dopar	Eficiencia de Adsorción (%)
0	2.483	0.00
30	2.263	8.86
60	2.104	15.26
90	1.893	23.76
120	1.640	33.95
150	1.425	42.61
180	1.249	50.30

5.1.2 Adsorción del 2-nitrofenol con carbón (CADI, 1 M) dopado con $[RuL^1Cl(PPh_3)]Cl$ y $[RuL^2Cl(PPh_3)]Cl$

En la Figura 5.1. y Figura 5.2. se muestran los resultados obtenidos de las pruebas experimentales realizadas en la adsorción del 2-nitrofenol alimentado a la columna de adsorción empacada con carbón activado acondicionado con HNO_3 , 1M, dopado con compuestos de rutenio $[RuL^1Cl(PPh_3)]Cl$ y $[RuL^2Cl(PPh_3)]Cl$ de forma individual.

El 2-nitrofenol fue alimentado de forma individual en diferentes concentraciones de 5 en 5 mg/L, (3.59×10^{-4} M) hasta llegar a los 50 mg/L, (3.59×10^{-3} M), los muestreos y análisis se realizaron cada 30 minutos durante 180 minutos (3 horas). Los resultados mostraron que el mejor comportamiento de adsorción se observó en la corrida experimental realizada a 30 mg/L (2.15×10^{-3} M) a una longitud de onda de 350 nanómetros. Este comportamiento se observó en el carbón condicionado dopado con los dos diferentes complejos de rutenio, observando una mejor eficiencia de adsorción con el carbón (CADI, 1M) dopado con el compuesto de rutenio $[RuL^1Cl(PPh_3)]Cl$.

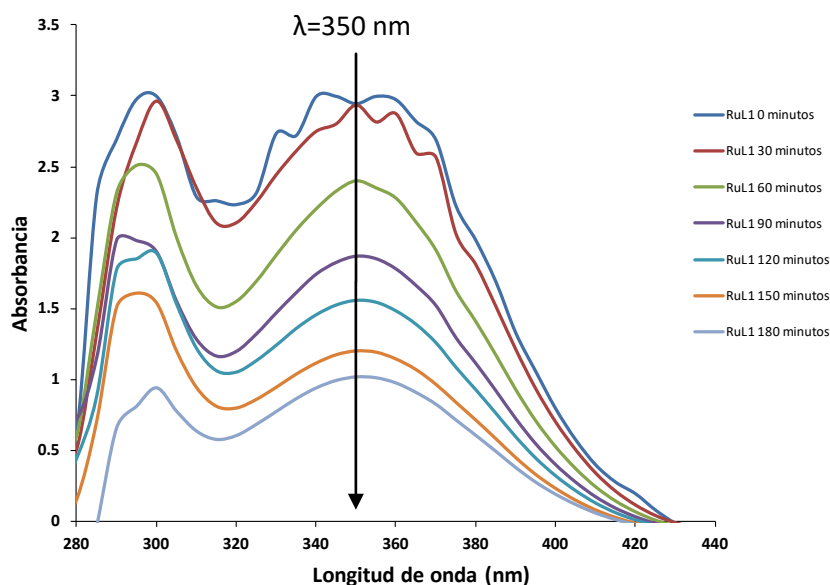


Figura 5.1 Espectros de UV visible obtenidos de la adsorción del 2-nitrofenol (30 mg/L, 2.15×10^{-3} M) por medio del carbón acondicionado (CADI, 1M) dopado con el compuesto de rutenio $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$.

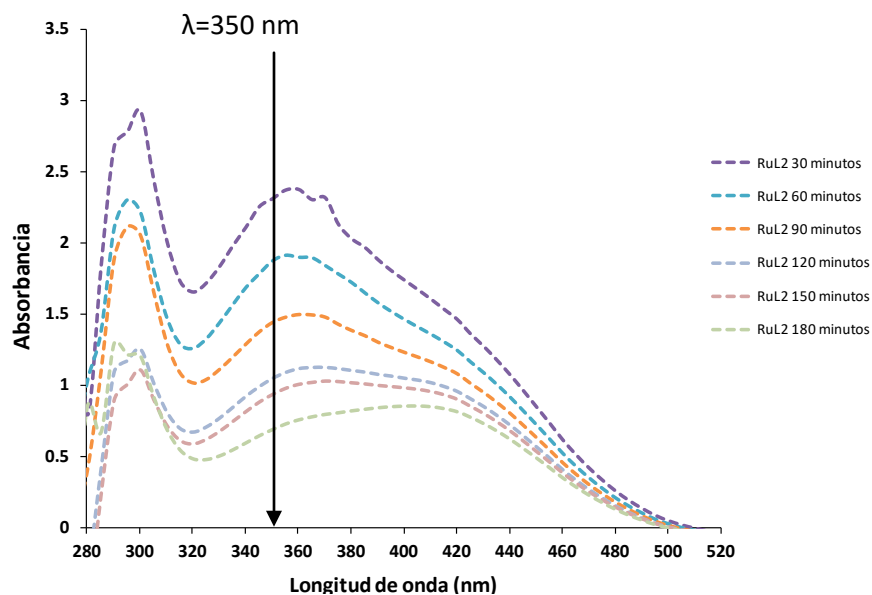


Figura 5.2. Espectros de UV visible obtenidos de la adsorción del 2-nitrofenol (30 mg/L, 2.15×10^{-3} M) por medio del carbón acondicionado (CADI, 1M) dopado con el compuesto de rutenio $[\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$.

Capítulo 5

En la Tabla 5.2. se muestran los valores obtenidos del análisis experimental empleando el carbón activado acondicionado (CADI, 1 M) dopado con $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$. Mientras que en la Tabla 5.3. se muestran los valores obtenidos del análisis experimental empleando el carbón activado dopado con $[\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$. Donde se observa que los mejores porcentajes de adsorción se presentaron en la adsorción del 2-nitrofenol adsorbido con el carbón activado acondicionado con HNO_3 , 1 M dopado con el complejo $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ logrando una eficiencia de adsorción del 65.54 % en comparación al carbón dopado con el complejo $[\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ donde se alcanzó una mayor eficiencia del 76.66 %.

Tabla 5.2. Adsorción del 2-nitrofenol con carbón (CADI, 1 M) dopado con $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$, 0.1 mM.

Tiempo de contacto (min)	Absorbancia medida a 350 nm	
	CADI, 1M, dopado con $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$	Eficiencia de Adsorción (%)
0	2.948	0.00
30	2.939	0.30
60	2.4035	18.47
90	1.873	36.47
120	1.5605	47.07
150	1.2015	59.24
180	1.016	65.54

Tabla 5.3. Adsorción del 2-nitrofenol con carbón (CADI, 1 M) dopado con $[\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$, 0.1 mM.

Tiempo de contacto (min)	Absorbancia medida a 350 nm	
	CADI, 1M, dopado con $[\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$	Eficiencia de Adsorción (%)
0	2.948	0.00
30	2.3085	21.69
60	1.875	36.40
90	1.441	51.12
120	1.0495	64.40
150	0.9335	68.33
180	0.688	76.66

Sin embargo, se observa que la eficiencia adsorción se favorece mejor en el carbón dopado con $[\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$, por lo tanto, en ambos complejos la eficiencia de adsorción del 2-nitrofenol fue alta en comparación al carbón activado sin dopar (50.30% de eficiencia).

Lo antes explicado se presenta gráficamente en la Figura 5.3., donde claramente se observa la disminución de la concentración 2-nitrofenol a la salida de la columna de adsorción.

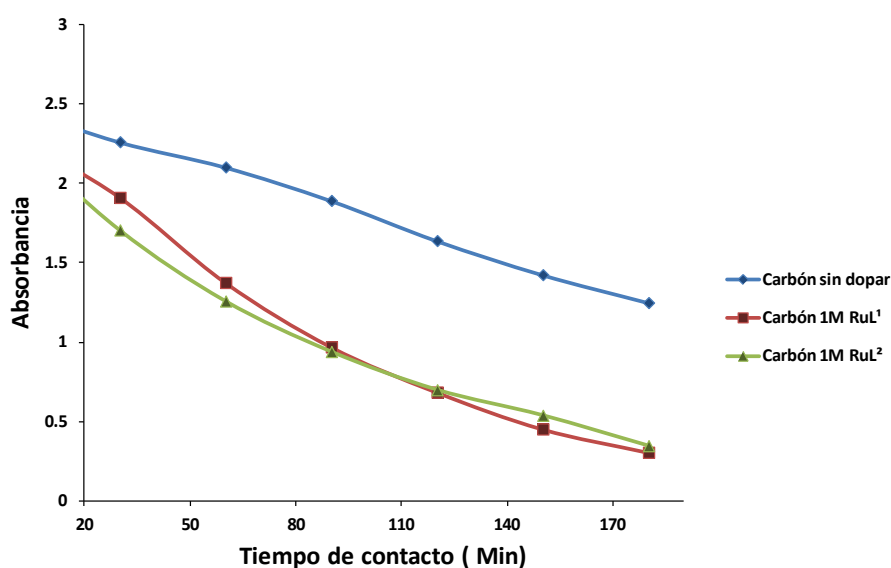


Figura 5.3. Comparación de la eficiencia de adsorción del 2-nitrofenol empleando diferente acondicionamiento del carbón activado granular NORIT[®] GAC 830.

En la figura 5.4. se muestra una gráfica común entre los resultados obtenidos del carbón dopado con $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ en comparación con el carbón dopado con el complejo $[\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$.

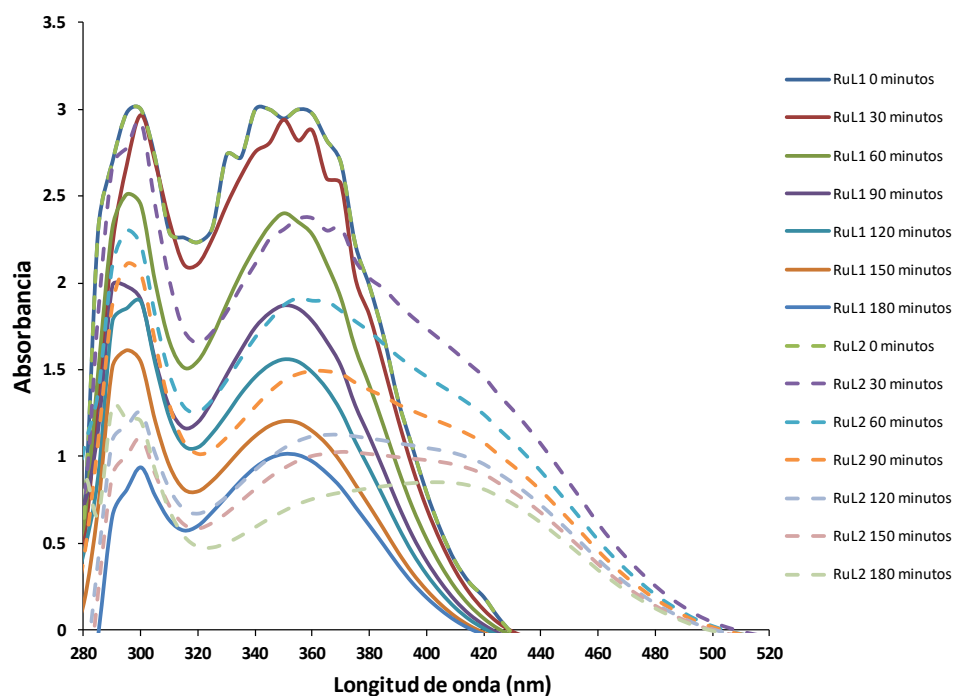


Figura 5.4. Curvas de absorvancia 2-Nitrofenol (30 mg/L, $2.15 \times 10^{-3} M$) CADI 1M dopado con $[RuL^1Cl(PPh_3)]Cl$ y $[RuL^2Cl(PPh_3)]Cl$.

5.1.3 Adsorción del 2-nitrofenol con carbón (CADI, 4M) sin dopar y dopado con $[RuL^1Cl(PPh_3)]Cl$ y $[RuL^2Cl(PPh_3)]Cl$.

En la Tabla 5. 4 y 5.5, se muestran los resultados obtenidos de este estudio.

Tabla 5. 4. Datos obtenidos durante el proceso de adsorción del contaminante 2 - Nitrofenol empleando (CADI 4M dopado con $[RuL^1Cl(PPh_3)]Cl$

Tiempo de contacto (min)	Absorbancia medida a 350 nm	
	CADI, 4M, dopado con $[RuL^1Cl(PPh_3)]Cl$	Eficiencia de Adsorción (%)
0	2.948	0.00
30	2.765	6.21
60	2.0215	31.43
90	1.5565	47.20
120	1.163	60.55
150	0.8615	70.78
180	0.658	77.68

Tabla 5.5. Datos obtenidos durante el proceso de adsorción del contaminante 2-Nitrofenol empleando (CADI 4M dopado con $[\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$).

Tiempo de contacto (min)	Absorbancia medida a 350 nm	
	CADI, 4M, dopado con $[\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$	Eficiencia de Adsorción (%)
0	2.948	0.00
30	3	-1.76
60	2.3075	21.73
90	1.8465	37.36
120	1.5075	48.86
150	1.0385	64.77
180	.876	70.28

En este caso, un mejor porcentaje de adsorción fue observado, con el carbón CADI, 4M dopado con $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ con una eficiencia de adsorción del 77.68 %, en comparación con el CADI, 4M dopado con $[\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$, donde se observa una eficiencia adsorción igual a 70.28%. Estos resultados fueron presentados gráficamente, donde se puede observar en cada curva que disminuye de igual manera e interpreta que la concentración del 2-nitrofenol baja conforme se va incrementando el tiempo hasta pasar 180 minutos en la columna de adsorción empacada con el carbón dopado. Ver Figura 5.5. y 5.6.

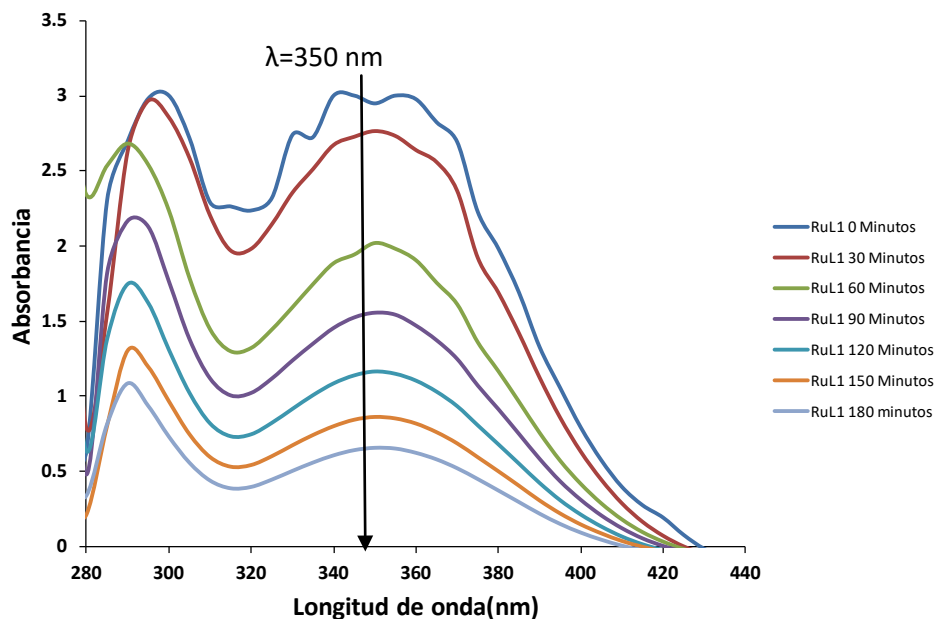


Figura 5.5. Espectros de UV visible obtenidos de la adsorción del 2-nitrofenol (30 mg/L, $2.15 \times 10^{-3}\text{M}$) por medio del carbón acondicionado (CADI, 4M) dopado con el compuesto de rutenio $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$.

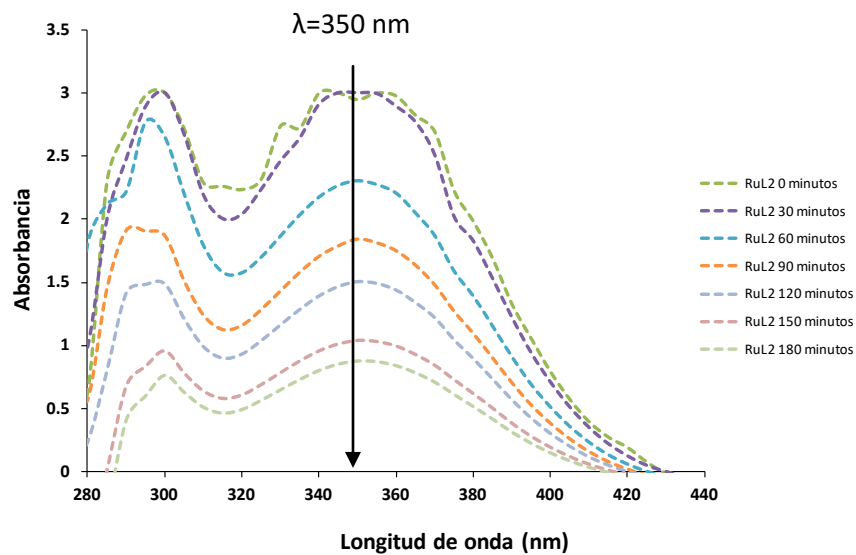


Figura 5.6. Espectros de UV visible obtenidos de la adsorción del 2-nitrofenol (30 mg/L, $2.15 \times 10^{-3}\text{M}$) por medio del carbón acondicionado (CADI, 4M) dopado con el compuesto de rutenio $[\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$.

Este resultado se presenta gráficamente en la Figura 5.7. donde claramente se observa la disminución de la concentración 2-nitrofenol a la salida de la columna de adsorción al ser evaluados analíticamente en un espectrofotómetro de UV visible a 350 de longitud de onda.

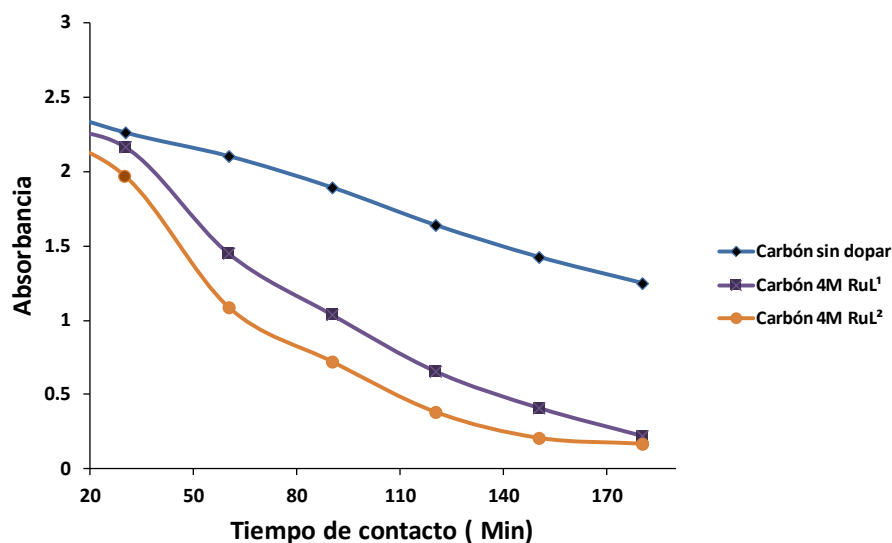


Figura 5.7. Comparación de la eficiencia de adsorción del 2-nitrofenol empleando diferente acondicionamiento del carbón activado granular NORIT[®] GAC 830 y sin dopar.

En la Figura 5.8. se muestra una gráfica común entre los resultados obtenidos del carbón dopado con $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ en comparación con el carbón dopado con el complejo $[\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$.

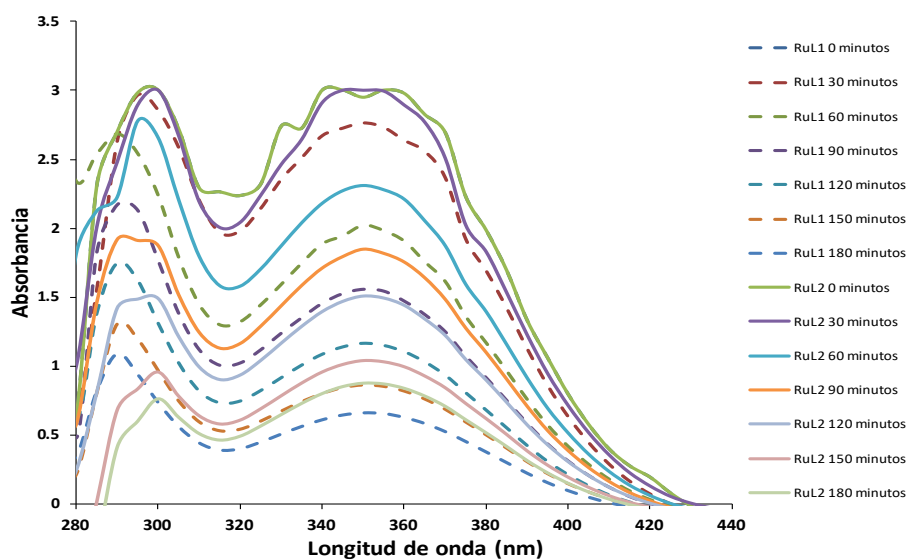


Figura 5.8. Curvas de absorción 2-Nitrofenol (30 mg/L, $2.15 \times 10^{-3} \text{M}$) CADI 4M dopado con $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ y $[\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$.

En las figuras siguientes Figura 5.9. y Figura 5.10. se muestran las velocidades de adsorción del 2-nitrofenol, estudiado, donde se observa en el caso del carbón CADI, 1M dopado con $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$, un factor R^2 de adsorción del 97%, mientras que para el CADI, 1M dopado con $[\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$, el factor R^2 fue del 96%. Esto muestra que para el tiempo de adsorción estudiado (180 minutos) ambos carbones acondicionados y dopados funcionan adecuadamente.

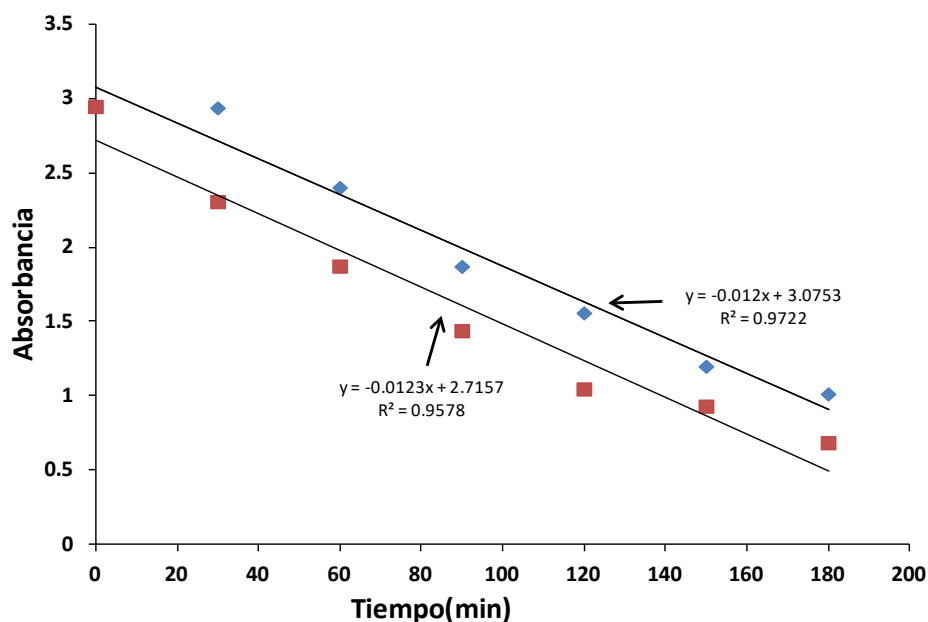


Figura 5.9. Factor de adsorción del 2-nitrofenol (30 mg/L, 2.15×10^{-3} M) con CADI 1M dopado con $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ y $[\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$, 0, 1 mM, a 350 nm.

El mismo análisis se le realizó al estudio de adsorción del 2-nitrofenol adsorbido con carbón activado a condicionado CADI, 4M y dopado $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ y $[\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$. Donde se observó una ligera mejoría en la eficiencia de adsorción con el carbón CADI, 4M dopado con el complejo $[\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$, con un factor R^2 del 97 % en comparación del CADI, 4M dopado con $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ con un factor R^2 del 97 % de probabilidad, ambos muy cercanos a la unidad para lograr el 100% de efectividad en la adsorción.

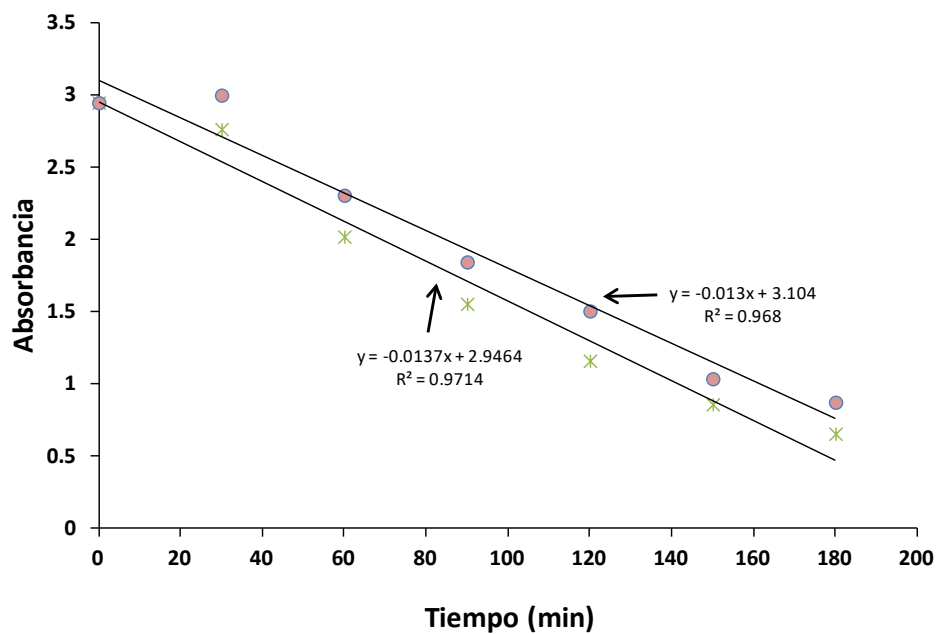


Figura 5.10. Factor de adsorción del 2-nitrofenol (30 mg/L, 2.15×10^{-3} M) con CADI 4M dopado con $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ y $[\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$, 0, 1 mM, a 350 nm.

5.2 Adsorción del 3-nitrofenol

El procedimiento experimental es similar a la adsorción del 2-nitrofenol, el cual se empleó para estudiar la adsorción del 3-nitrofenol usando carbón activado acondicionado con 1M y 4 M, dopado con los mismos complejos de rutenio $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ y $[\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ por separado.

5.2.1 Adsorción del 3-nitrofenol con carbón (CADI, 1M) sin dopar

Al analizar nueve corridas experimentales diferentes (incrementando de 5.0 en 5.0 mg/L, que equivalen a 3.59×10^{-4} M hasta llegar a una carga total de 50 mg/L igual a 3.59×10^{-3} M). En la Tabla 5.6 se muestran los resultados obtenidos de la prueba experimental donde se percibe un mejor comportamiento a la adsorción a una concentración de 30 mg/L (2.15×10^{-3} M). Primero se llevó a cabo la prueba de adsorción del 3-nitrofenol empleando el carbón activado acondicionado el CADI, 1M y 4M sin dopar, para conocer su eficiencia de adsorción. En la Tabla 5.6 se muestran los resultados obtenidos del estudio, observando que para un tiempo de adsorción de 180 minutos y una longitud de onda de 330 nm la curva de adsorción presentó un máximo de adsorción del 63.13% de eficiencia al usar carbón acondicionado CADI, 1M sin dopar en una carga de alimentación de 30 mg/L

Tabla 5.6. Resultados de adsorción del 3-Nitrofenol obtenidos con CADI, 1M sin dopar

Tiempo de contacto (min)	Absorbancia medida a 330 nm	
	CADI, 1M sin dopar	Eficiencia de Adsorción (%)
0	3.0000	0.00
30	2.8035	6.55
60	2.2015	26.62
90	2.3400	22.00
120	1.8830	37.33
150	1.2780	57.40
180	1.1060	63.13

Con estos resultados se llevó a cabo el estudio de adsorción del 3-nitrofenol empleando Carbón activado acondicionado (CADI, 1 M y 4M) dopados con $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ y $[\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ de forma individual.

La Figura 5.11. muestra el comportamiento de adsorción del 3-Nitrofenol usando la columna previamente rellena con Carbón acondicionado y dopado con el catalizador $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ respectivamente, se realizaron pruebas a diferentes concentraciones desde 5 mg/L hasta llegar a una concentración máxima de 50 mg/L. Los mejores resultados obtenidos fueron a una concentración de 30 mg/L ($2.15 \times 10^{-3}\text{M}$), observando que, para un tiempo de adsorción de 180 minutos, la curva de adsorción presentó una disminución en la banda de absorción a 330 nm, indicando la disminución de la concentración del 3-nitrofenol a la salida de la columna.

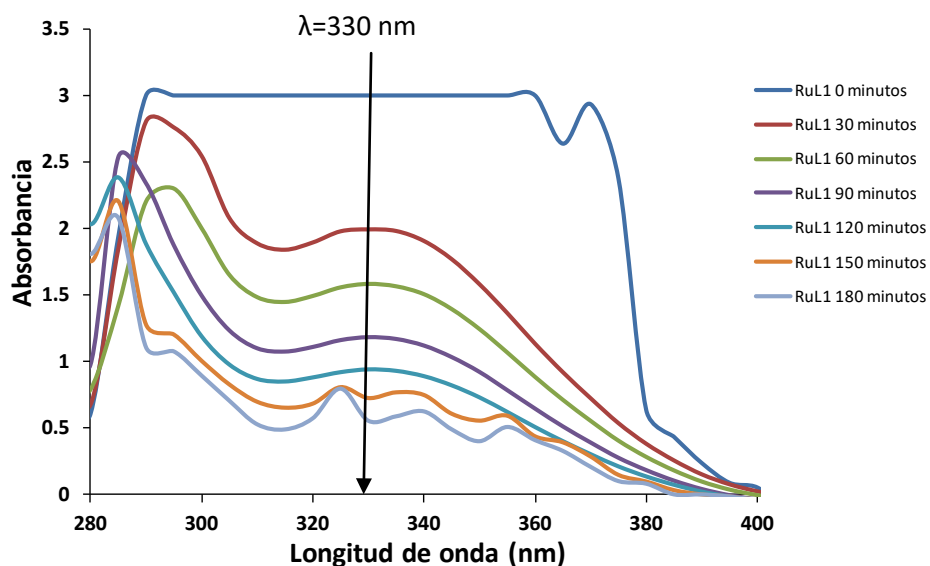


Figura 5.11. Espectros de UV visible obtenidos de la adsorción del 3-nitrofenol (30 mg/L, $2.15 \times 10^{-3}\text{M}$) por medio del carbón acondicionado (CADI, 1M) dopado con el compuesto de rutenio $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$.

Mientras que en la Figura 5.12. se muestra el comportamiento de adsorción del 3-Nitrofenol u sando carbón a condicionado (CADI, 1 M) dopado con el catalizador $[\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ respectivamente. Las p ruebas e xperimentales se r ealizaron también a d iferentes c oncentraciones de a limentación d el c ontaminante, desde 5 mg/L (3.59×10^{-4} M) hasta u na c oncentración m áxima de 50 m g/L(3.59×10^{-3} M).Observando que para una concentración de 30 mg/L(2.15×10^{-3} M) en un tiempo de adsorción de 180 minutos, la curva de adsorción presentó una disminución en la intensidad de l a b anda d e a bsorción a 330 n m, i ndicando l a d isminución d e la concentración del 3-nitrofenol a la salida de la columna.

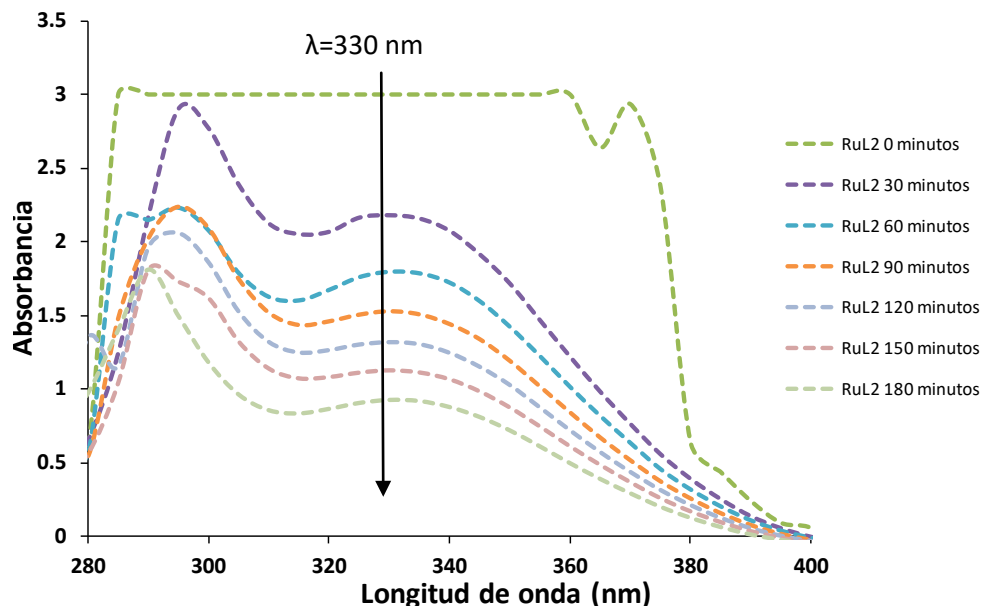


Figura 5.12. Espectros de UV visible obtenidos de la adsorción del 3-nitrofenol (30 mg/L, 2.15×10^{-3} M) por medio del carbón acondicionado (CADI, 1M) dopado con el compuesto de rutenio $[\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$.

Las Tablas 5.7. y 5.8. muestran los datos obtenidos del análisis realizado, se observa que la eficiencia de adsorción obtenida durante un tiempo de contacto de 3 horas usando CADI 1M, dopado con $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ fue de hasta un 81.55% lo cual es un porcentaje favorable en comparación con el carbón activado CADI 1M sin dopar

que es de 61.13%, en el caso del carbón activado CADI 1M, dopado con $[\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ sólo se llega a tener un 69.06 % de adsorción durante todo el proceso experimental, un valor muy similar al CADI, 1M sin dopar, una eficiencia relativamente baja.

Tabla 5. 7. Adsorción del 3-nitrofenol con carbón (CADI, 1 M) dopado con $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$, 0.1 mM.

Tiempo de contacto (min)	Absorbancia medida a 330 nm	
	CADI, 1M, dopado con $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$	Eficiencia de Adsorción (%)
0	3.0000	0.00
30	1.9925	33.59
60	1.5835	47.22
90	1.1845	60.52
120	0.9400	68.67
150	0.7250	75.83
180	0.5535	81.55

Tabla 5. 8 Adsorción del 3-nitrofenol con carbón (CADI, 1M) dopado con $[\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$, 0.1 mM.

Tiempo de contacto (min)	Absorbancia medida a 330 nm	
	CADI, 1M, dopado con $[\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$	Eficiencia de Adsorción (%)
0	3.0000	0.00
30	2.1825	27.25
60	1.7980	40.07
90	1.5295	49.02
120	1.3180	56.07
150	1.1250	62.50
180	0.9280	69.06

El CADI 1M dopado con $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ presenta una mejor respuesta catalítica en contra del contaminante 3-Nitrofenol con una concentración de 30 mg/L y al comparar los tres carbones es el que presenta una mayor eficiencia al término del proceso experimental, esto se puede observar en la Figura 5.13. donde se observa que el CADI 1M dopado con $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$, disminuye notablemente la concentración del contaminante 3-Nitrofenol al estar en contacto con este tipo de carbón.

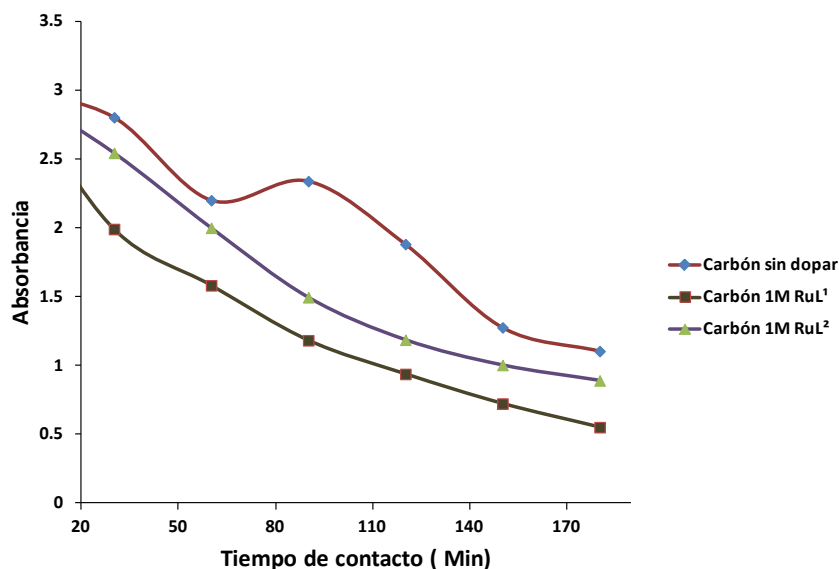


Figura 5.13. Comparación de la eficiencia de adsorción del 3-nitrofenol empleando diferente acondicionamiento del carbón activado granular NORIT[®] GAC 830.

En la Figura 5.14. se comparan las curvas de absorbancia obtenidas con el carbón dopado con $[RuL^1Cl(PPh_3)]Cl$ y el carbón dopado $[RuL^2Cl(PPh_3)]Cl$ a ambos sometidos a un periodo de contacto de 180 minutos en contra del contaminante 3-Nitrofenol.

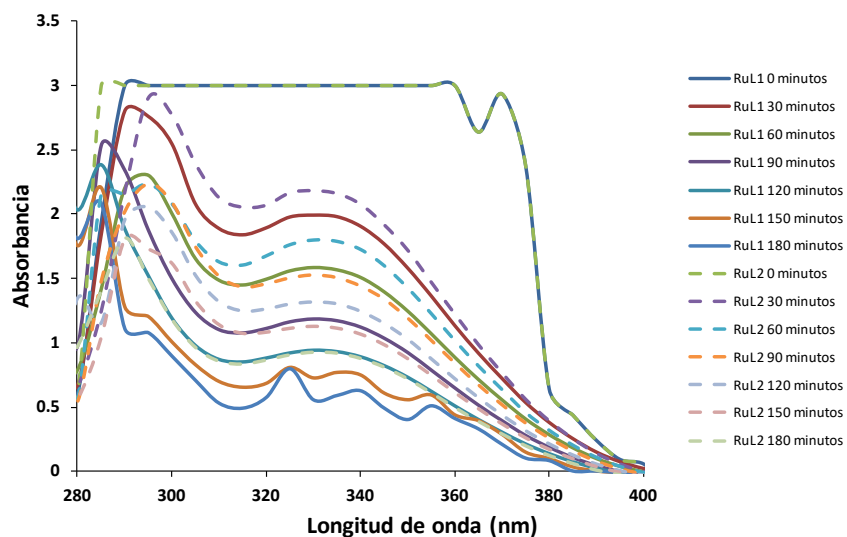


Figura 5.14. Curvas de absorbancia 3-Nitrofenol (30 mg/L, $2.15 \times 10^{-3} M$) CADI, 1M dopado con $[RuL^1Cl(PPh_3)]Cl$ y $[RuL^2Cl(PPh_3)]Cl$.

5.2.2 Adsorción del 3-nitrofenol con carbón (CADI, 4M) sin dopar y dopado con $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ y $[\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$.

El proceso experimental que se realizó con el CADI, 4M, dopado con los mismos complejos de rutenio $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ y $[\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ fue el mismo al que se hizo con el carbón CADI, 1M. Los resultados se presentan en la Tabla 5.9. y Tabla 5.10.

Tabla 5.9. Resultados obtenidos durante el proceso de adsorción del 3-Nitrofenol empleando (CADI, 4M) dopado con $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$.

Tiempo de contacto (min)	Absorbancia medida a 350 nm	
	CADI, 4M, dopado con $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$	Eficiencia de Adsorción (%)
0	3.0000	0.00
30	2.5580	14.73
60	2.1355	28.82
90	1.7960	40.13
120	1.5080	49.73
150	1.3465	55.11
180	1.2175	59.42

Tabla 5.10. Datos obtenidos durante el proceso de adsorción del 3 -Nitrofenol empleando (CADI, 4M) dopado con $[\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$.

Tiempo de contacto (min)	Absorbancia medida a 350 nm	
	CADI, 4M, dopado con $[\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$	Eficiencia de Adsorción (%)
0	3.0000	0.00
30	2.0885	30.38
60	1.6645	44.52
90	1.4455	51.82
120	1.2390	58.70
150	0.9490	68.37
180	0.8135	72.88

Los resultados muestran que con el carbón CADI, 4M dopado con $[\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$, se logra obtener una eficiencia de adsorción del 72.88 %, que está muy por encima de la eficiencia de adsorción obtenida con el carbón CADI, 4M dopado con $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ que sólo llegó adsorber un 59.42%.

Los resultados se presentan en las gráficas de la Figura 5.15. y la Figura 5.16. las cuales también fueron evaluadas y analizadas en durante 180 minutos de adsorción y a una longitud de onda de 330 nm, en ambas gráficas se observa una considerable disminución en las bandas de absorción obtenidas conforme fue pasando el tiempo.

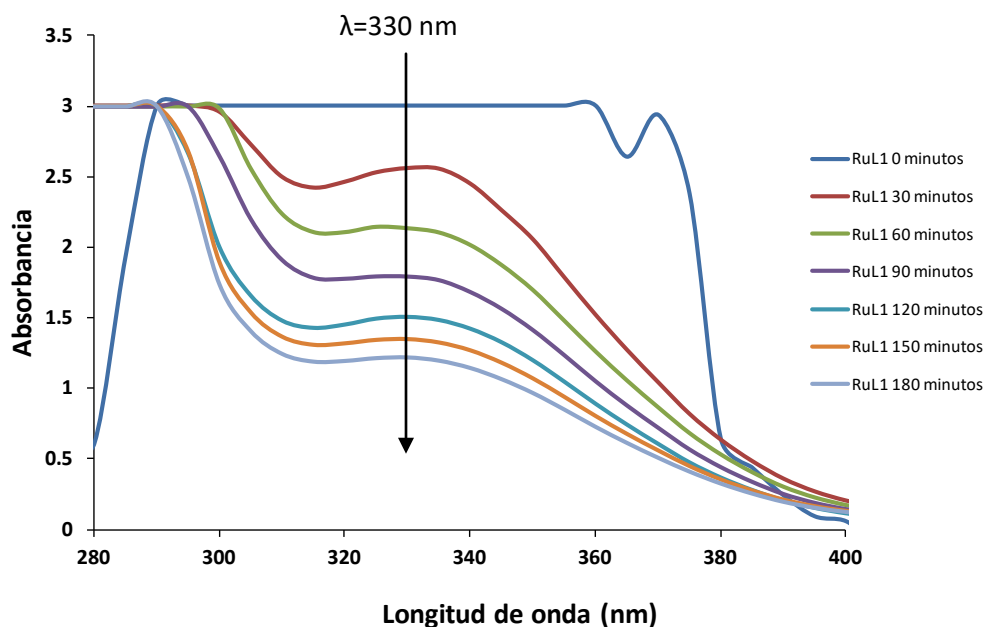


Figura 5.15. Espectros de UV visible obtenidos de la adsorción del 3-nitrofenol (30 mg/L, $2.15 \times 10^{-3} \text{ M}$) por medio del carbón acondicionado (CADI, 4M) dopado con el compuesto de rutenio $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$.

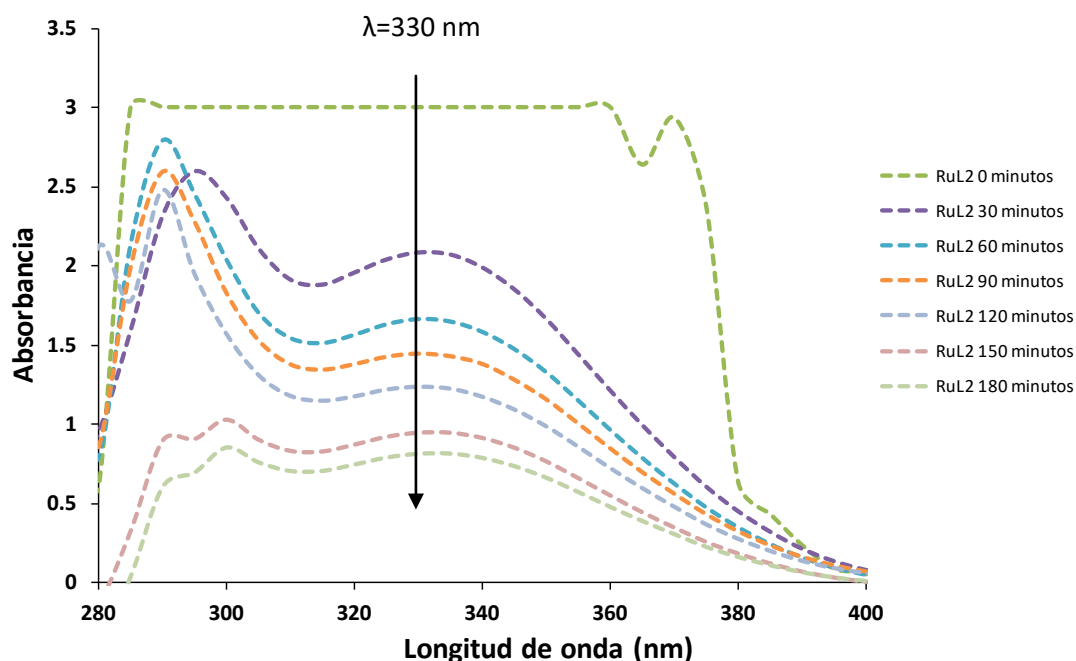


Figura 5.16. Espectros de UV visible obtenidos de la adsorción del 2-nitrofenol (30 mg/L, $2.15 \times 10^{-3} \text{ M}$) por medio del carbón acondicionado (CADI, 4M) dopado con el compuesto de rutenio $[\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$.

La Figura 5.17. muestra una comparación de los resultados obtenidos del carbón acondicionado CADI, 4M dopado con dos diferentes complejos de rutenio y carbón limpio acondicionado. Donde se confirma que el carbón CADI, 4 M dopado con $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$, presenta un mayor rendimiento y eficiencia en comparación al CADI sin dopar y dopado empleando el complejo $[\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$.

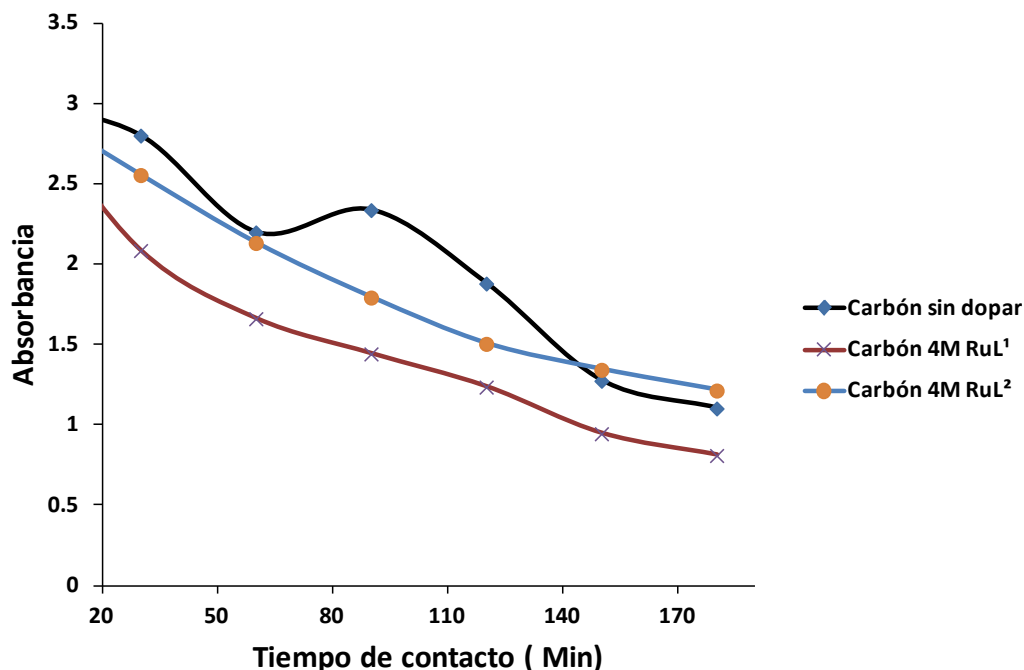


Figura 5.17. Comparación de la eficiencia de adsorción del 3-nitrofenol empleando diferente acondicionamiento del carbón activado granular NORIT[®] GAC 830 y sin dopar.

La Figura 5.18. muestra el ajuste y linealidad del comportamiento de adsorción del 3-nitrofenol, donde se observa que, en ambos compuestos empleados, la velocidad de adsorción del contaminante se ajusta a la ecuación de la línea recta obteniendo coeficientes de correlación medido como R^2 de 0.9139 (91.39 %) para el carbón CADI, 1M dopado con el complejo o catalizador de rutenio $[RuL^2Cl(PPh_3)]Cl$ y de 0.904 (90.40 %) para $[RuL^1Cl(PPh_3)]Cl$ respectivamente. Ambos valores son cercanos a la unidad, lo que significa que hay una fuerte correlación en los resultados obtenidos del análisis experimental.

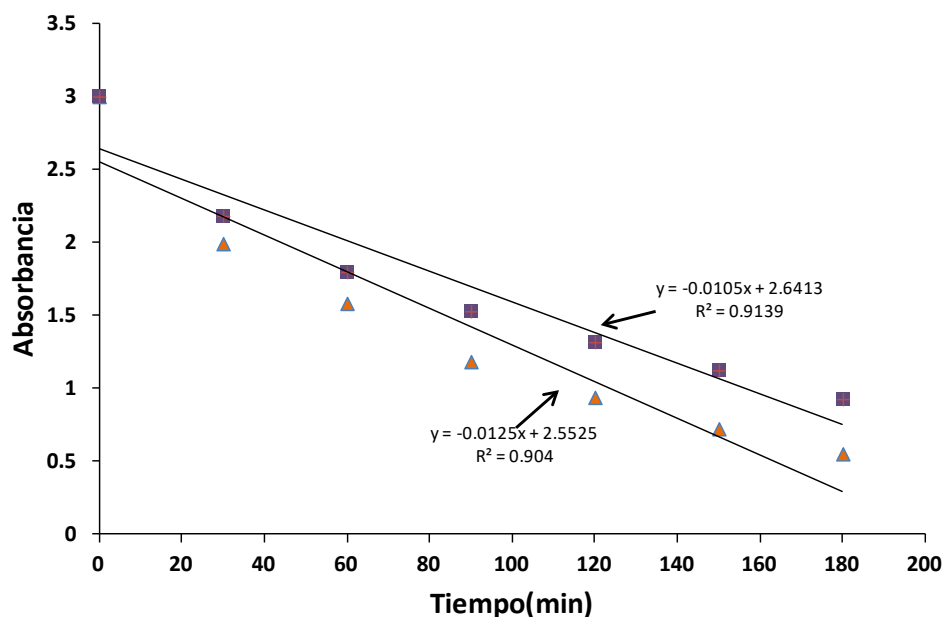


Figura 5.18. Factor de adsorción del 3-nitrofenol (30 mg/L, 2.15×10^{-3} M) con CADI 1M dopado con $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ y $[\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$, 0, 1 mM, a 350 nm.

Mientras que la Figura 5.19. muestra el ajuste y linealidad del comportamiento de adsorción del 3-nitrofenol empleando al carbón CADI, 4 M, dopado con los dos compuestos de rutenio, donde se observa que la velocidad de adsorción del contaminante, se ajusta también a la ecuación de la línea recta, obteniendo coeficientes de correlación medidos como R^2 de 0.9594 (95.94 %) para el carbón CADI, 1M dopado con el complejo o catalizador de rutenio $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ y de 0.9017 (90.17 %) para $[\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ respectivamente. Ambos valores son cercanos a la unidad, lo que significa una fuerte correlación entre los resultados obtenidos del análisis experimental.

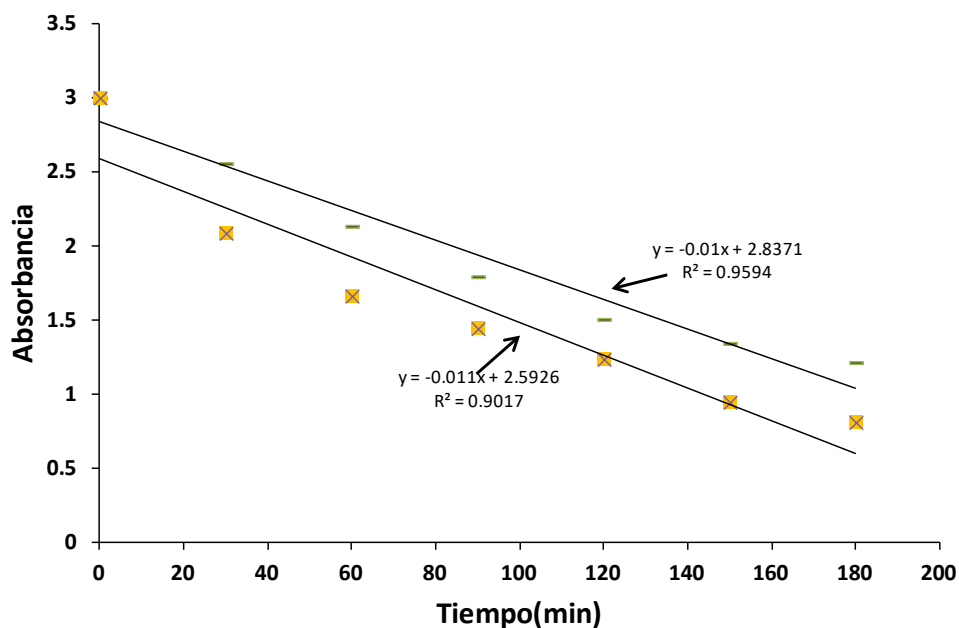


Figura 5.19. Factor de adsorción del 3-nitrofenol (30 mg/L, 2.15×10^{-3} M) con CADI, 4M dopado con $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ y $[\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$, 0, 1 mM, a 350 nm.

En comparación a la análisis realizado se encontró que los carbones CADI, 1 M, dopado con $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ y CADI, 4M dopado con $[\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ se ajustan mejor a la ecuación de la línea recta 81.55 % para el primero y del 95.94 % para el segundo. Aunque con menor ajuste, pero con mayor eficiencia de adsorción lo presentan los carbones CADI, 1 M dopado con $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ (81.55%) y CADI, 4M dopado con $[\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ (72.88 %). Estos resultados indican que en un futuro el estudio se puede perfeccionar para obtener mejores resultados de adsorción y posteriormente la oxidación y mineralización completa del contaminante 3-nitrofenol.

5.3 Adsorción del 4-Nitrofenol

5.3.1 Adsorción del 4-nitrofenol con carbón (CADI, 1M) sin dopar

Las pruebas de adsorción que se aplicaron al contaminante 4-Nitrofenol fueron a concentraciones más bajas en comparación al 2-Nitrofenol y 3-Nitrofenol, usando como concentración máxima 30 mg/L, esto es debido a que al ir incrementando la concentración no se observó algún cambio importante.

Durante el estudio experimental de adsorción que se aplicó al contaminante 4-Nitrofenol, se observó que a una concentración de 15 mg/L en un tiempo de adsorción de 180 minutos, la capacidad de adsorción que presentaron los carbones usados sin dopar antes mencionados fue muy baja, logrando alcanzar una eficiencia de adsorción del 39.5% a una longitud de onda de 330 nm. Ver Tabla 5.11.

Tabla 5.11. Resultados de adsorción del 4-Nitrofenol obtenidos con CADI, 1M sin dopar

Tiempo de contacto (min)	Absorbancia medida a 330 nm	
	CADI, 1M sin dopar, 15 mg/L	Eficiencia de Adsorción (%)
0	3.000	0.00
30	3.000	0.00
60	3.000	0.00
90	3.000	0.00
120	2.828	5.73
150	2.639	12.33
180	1.815	39.50

5.3.2 Adsorción del 4-nitrofenol con carbón (CADI, 1M) dopado con $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ y $[\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$

La parte experimental se trabajó a una concentración máxima de (15 mg/L, 1.077×10^{-3} M) del 4-nitrofenol, usando también los diferentes carbones acondicionados (CADI, 1M y CADI, 4M) y dopados con complejos de rutenio $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ y $[\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$. Los análisis fueron obtenidos en un espectrofotómetro de UV-

Visible POP, a 330 nm de longitud de onda. Los resultados se muestran en las Figuras 5.20 y 5.21, donde se observa que ambos catalizadores actúan de manera favorable llegando a remover gran parte del contaminante en un periodo de 180 minutos.

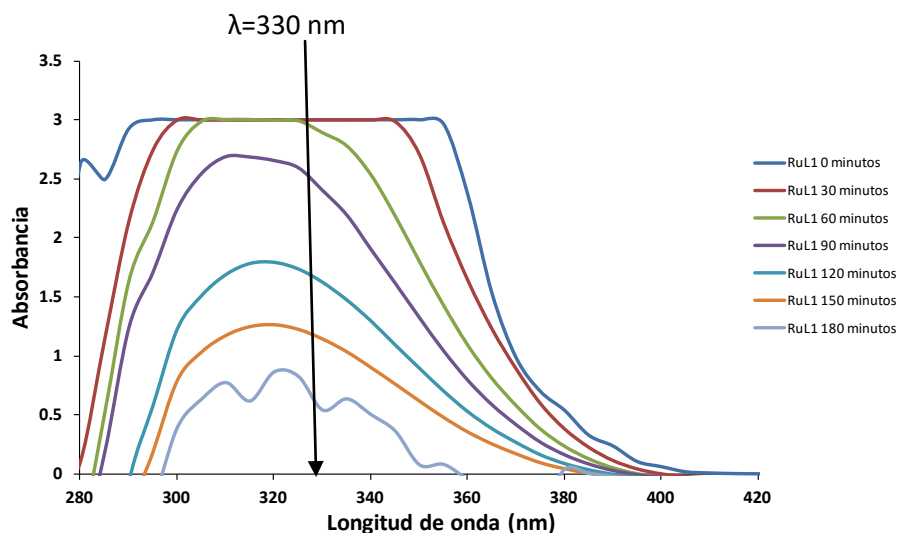


Figura 5.20. Espectros de UV visible obtenidos de la adsorción del 4-nitrofenol (15 mg/L, $1.077 \times 10^{-3} M$) por medio del carbón acondicionado (CADI, 1M) dopado con el compuesto de rutenio $[RuL^1Cl(PPh_3)]Cl$

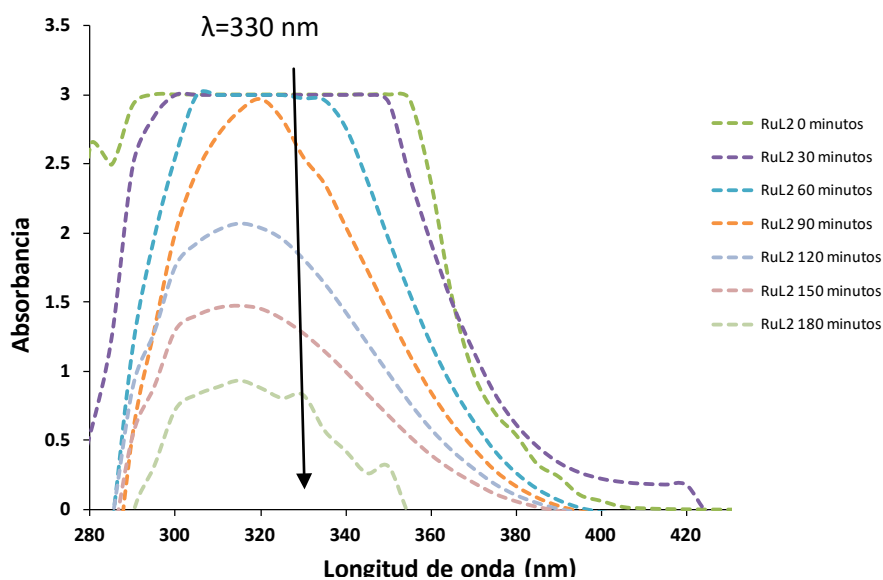


Figura 5.21. Espectros de UV visible obtenidos de la adsorción del 4-nitrofenol (15 mg/L, $1.077 \times 10^{-3} M$) por medio del carbón acondicionado (CADI, 1M) dopado con el compuesto de rutenio $[RuL^2Cl(PPh_3)]Cl$.

Capítulo 5

En las Tablas 5.12. y 5.13. muestran los valores obtenidos en cada corrida experimental observándose que fue hasta los 60 minutos de adsorción cuando se comienza a adsorber una mínima parte del contaminante (3.75 %), sin embargo, a partir de ese tiempo la eficiencia de adsorción se fue incrementó favorablemente hasta lograr una eficiencia de adsorción del 81.95 % en un tiempo de 180 minutos (3.0 horas) para el proceso de adsorción con CADI, 1 M, dopado con $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$, mientras que con el carbón CADI, 1M dopado con $[\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ se alcanzó un 72.33 %, valores muy propicios para proponer la descontaminación de cuerpos de agua naturales contaminadas con este tipo de contaminante. A diferencia de los anteriores contaminantes analizados (2-nitrofenol y 3-nitrofenol) donde se observa la adsorción de forma inmediata (30 min), el 4-nitrofenol lo hace hasta después de los 60 min. Con altos porcentajes de adsorción también. Observándose que la eficiencia de adsorción se favorece de la siguiente manera: 2-nitrofenol > 3-nitrofenol > 4-nitrofenol.

Tabla 5.12. Datos obtenidos durante el proceso de adsorción del contaminante 4-Nitrofenol empleando (CADI 1M dopado con $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$).

Tiempo de contacto (min)	Absorbancia medida a 330 nm	
	CADI, 1M, dopado con $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$	Eficiencia de Adsorción (%)
0	3.0000	0.00
30	3.0000	0.00
60	2.8880	3.75
90	2.4060	19.82
120	1.6210	45.97
150	1.1390	62.03
180	0.5415	81.95

Tabla 5.13. Datos obtenidos durante el proceso de adsorción del contaminante 4-Nitrofenol empleando (CADI 1M dopado con $[\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$).

Tiempo de contacto (min)	Absorbancia medida a 330 nm	
	CADI, 1M, dopado con $[\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$	Eficiencia de Adsorción (%)
0	3.000	0.00
30	3.000	0.00
60	2.976	0.82
90	2.546	15.15
120	1.810	39.67
150	1.278	57.42
180	0.830	72.33

La Figura 5.22. muestra una comparación de los resultados obtenidos con los diferentes carbones empleados en la adsorción. Donde se observa que el CADI, 1M dopado con $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ presenta las mejores eficiencias de adsorción del 4-nitrofenol (81.95 %).

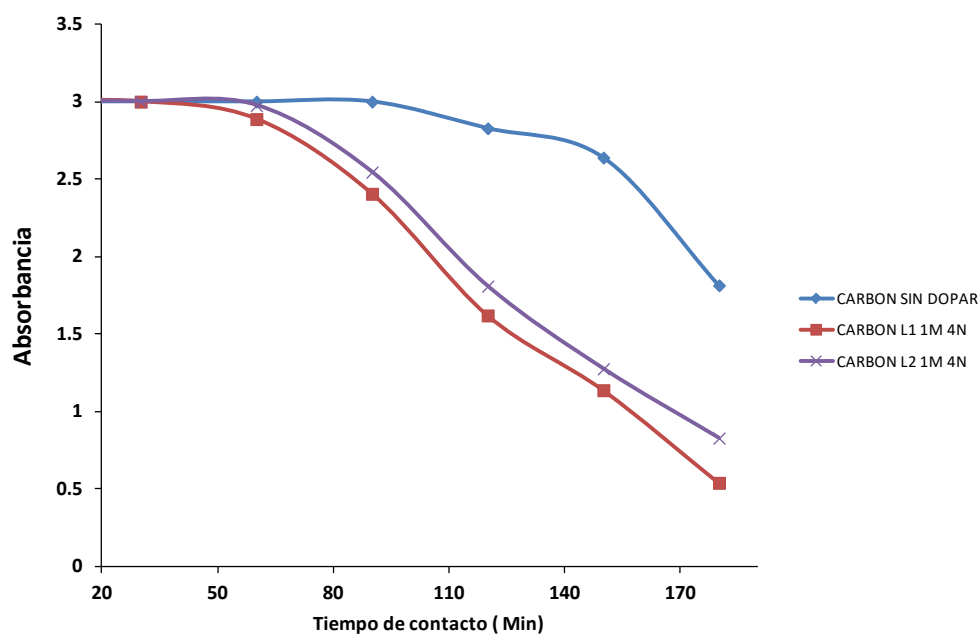


Figura 5.22. Comparación de la eficiencia de adsorción del 4-nitrofenol empleando diferente acondicionamiento del carbón activado granular NORIT® GAC 830.

5.3.3 Adsorción del 4-nitrofenol con carbón (CADI, 4M) sin dopar y dopado con $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ y $[\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$.

El estudio de la adsorción del 4-Nitrofenol empleando CADI 4M dopado con $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ y CADI 4M dopado con $[\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ se muestra en la Figura 5.23. y Figura 5.24. respectivamente, en las gráficas, se observa también que la adsorción del 4-nitrofenol inicia después de 90 minutos, el análisis fue realizado en un espectrofotómetro de UV visible a una longitud de onda de 330 nanómetros. Comportamiento similar ocurre en el estudio de adsorción usando al carbón CADI, 4M dopado con $[\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$. Ver Figura 5.24.

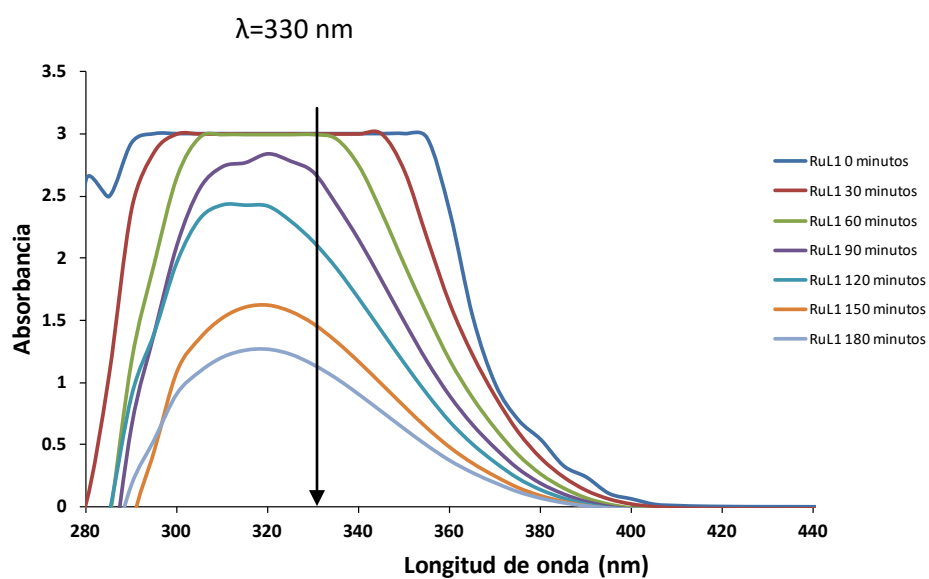


Figura 5.23. Espectros de UV visible obtenidos de la adsorción del 4-nitrofenol (15 mg/L, $1.077 \times 10^{-3}\text{M}$) por medio del carbón acondicionado (CADI, 4M) dopado con el compuesto de rutenio $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$.

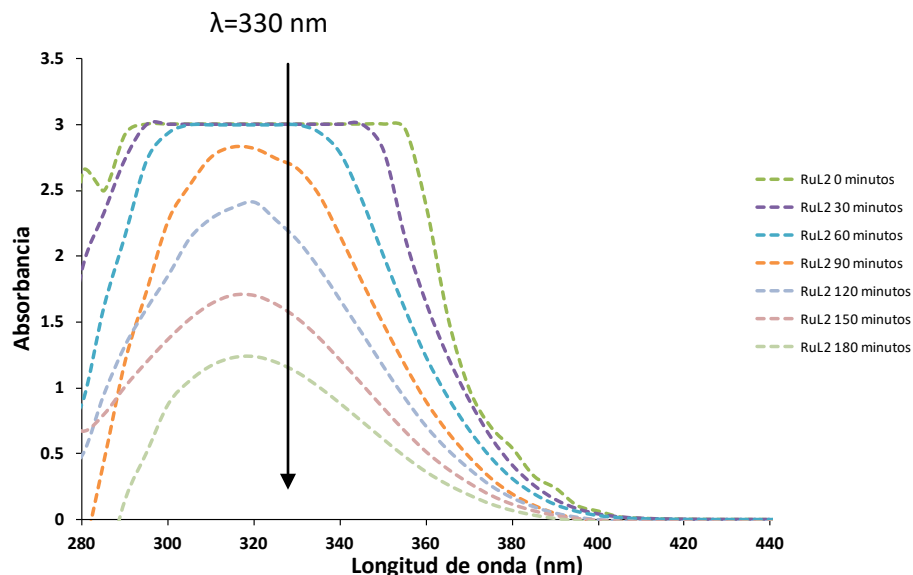


Figura 5.24. Espectros de UV visible obtenidos de la adsorción del 4-nitrofenol (15 mg/L, $1.077 \times 10^{-3} \text{ M}$) por medio del carbón acondicionado (CADI, 4M) dopado con el compuesto de rutenio $[\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$.

En la Tabla 5.14. se observa que durante los primeros 90 minutos no existe ningún cambio. Es hasta los 150 minutos cuando se observa una adsorción favorable, logrando una eficiencia de adsorción del 51.06 % que llega a incrementarse hasta un 62.05 % en un tiempo total de 180 minutos de adsorción.

Tabla 5.14. Datos obtenidos durante el proceso de adsorción del contaminante 3-Nitrofenol empleando (CADI 4M dopado con $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$).

Tiempo de contacto (min)	Absorbancia medida a 330 nm	
	CADI, 4M, dopado con $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$	Eficiencia de Adsorción (%)
0	3.0000	0.00
30	3.0000	0.00
60	3.0000	0.00
90	2.6615	11.28
120	2.1335	28.88
150	1.4695	51.06
180	1.1385	62.05

Capítulo 5

La eficiencia de remoción que se observa en la Tabla 5.15. es similar a la encontrada en los resultados obtenidos que se encuentran en la Tabla 5.14. en comparación con el CADI 4M sin dopar el CADI 4M dopado tanto con el compuesto $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ y con el compuesto $[\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$, actúan de manera más eficiente ya que en un periodo de contacto de 180 minutos llegan a adsorber más de la mitad del contaminante 4-Nitrofenol, así como también actúan de manera más rápida debido a que ambos empiezan a adsorber 30 minutos antes que el CADI 4M sin dopar.

Tabla 5.15. Datos obtenidos durante el proceso de adsorción del contaminante 3-Nitrofenol empleando (CADI 1M dopado con $[\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$).

Tiempo de contacto (min)	Absorbancia medida a 330 nm	
	CADI, 1M, dopado con $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$	Eficiencia de Adsorción (%)
0	3.0000	0.00
30	3.0000	0.00
60	3.0000	0.00
90	2.6925	10.25
120	2.1175	29.42
150	1.5305	48.98
180	1.1155	62.82

Lo anteriormente explicado, se puede apreciar en la Figura 5.25, en cuya gráfica se nota que el rango de eficiencia de adsorción comparando con el CADI 4M sin dopar contra el CADI 4M dopado tanto con el compuesto $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ y el compuesto $[\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ presentan un buen comportamiento de adsorción, exhibiendo una gran diferencia a ambos catalizadores con respecto al carbón sin dopar. Por lo tanto, son compuestos recomendables para la adsorción de los compuestos nitrofenoles con los que se puede alcanzar altas eficiencias de adsorción en un periodo de tiempo corto, comparado con lo reportado en la literatura [2].

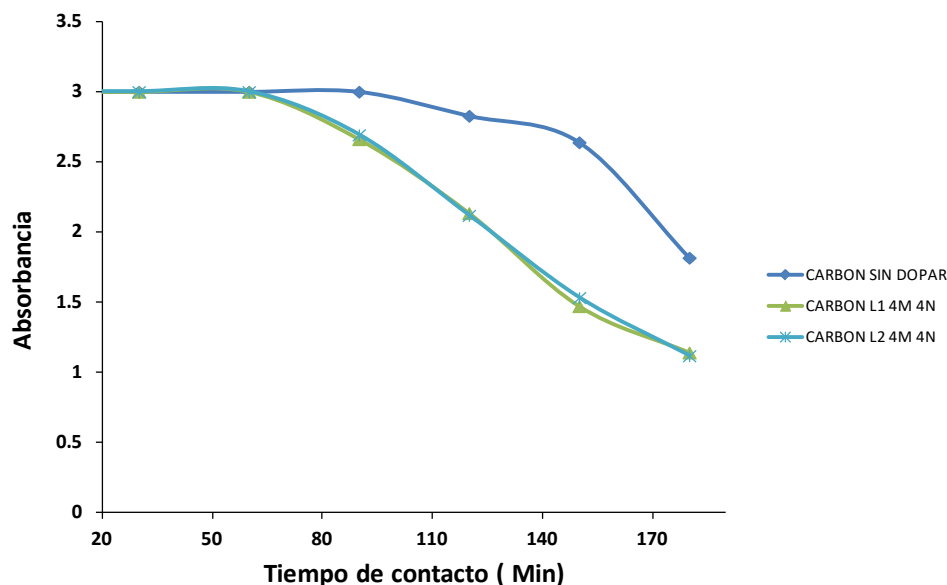


Figura 5.25. Comparación de la eficiencia de adsorción del 4-nitrofenol empleando diferente acondicionamiento del carbón activado granular NORIT® GAC 830.

La Figura 5.26. y la Figura 5.27. muestran la velocidad a la que se adsorbe al 4-nitrofenol en cada uno de los carbones dopados con complejos de rutenio. En la Figura 5.26. se observa que el CADI 1M dopado con $[\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ se tiene un coeficiente de determinación igual a 92.32% siendo el más alto en comparación con el CADI 1M dopado con $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ que es igual a 90.49%, por lo tanto, ambas ecuaciones predicen matemáticamente la evolución de las variables en etapas consecutivas de manera confiable.

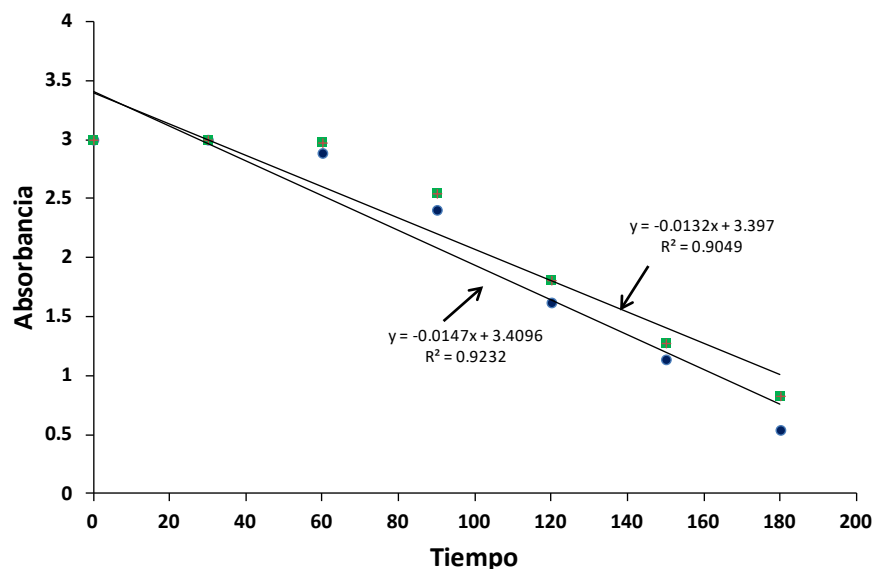


Figura 5.26. Factor de adsorción del 4-nitrofenol (15 mg/L, 1.077×10^{-3} M) con CADI 1M dopado con $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ y $[\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$, 0.1 mM, a 330 nm.

Similarmente la Figura 5.27. muestra una línea de tendencia con una R^2 igual a 88.22% para el CADI 4M dopado con $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ y $[\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$, ambos coeficientes de determinación son valores aceptables pero su grado de certidumbre puede ser un poco cuestionable.

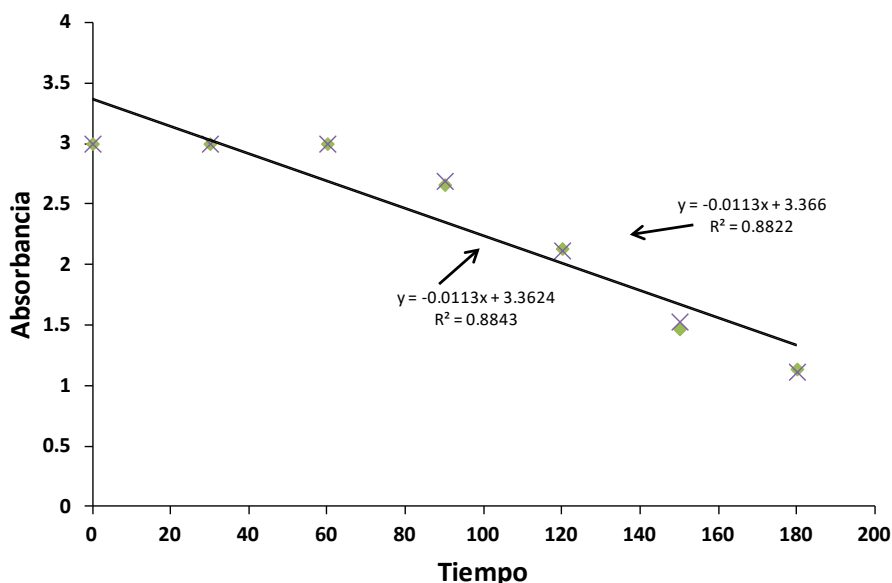


Figura 5.27. Factor de adsorción del 4-nitrofenol (15 mg/L, 1.077×10^{-3} M) con CADI 4M dopado con $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ y $[\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$, 0.1 mM, a 330 nm.

5.4. Comparación de los resultados obtenidos con datos reportados en la literatura

Tabla 5.16. Comparación de los resultados obtenidos con datos reportados en la literatura.

Contaminante (concentración)	Método de adsorción	Material usado	Porcentaje de remoción	Tiempo (min)
2-nitrofenol (30 mg/L)	Dopado de Carbón activado con compuestos de rutenio en columna de adsorción	Carbón activado sin dopar (1M)	50.30%	180
		Carbón dopado con RuL ¹ (1M)	65.54%	180
		Carbón dopado con RuL ² (1M)	76.66%	180
		Carbón dopado con RuL ¹ (4M)	77.68%	180
		Carbón dopado con RuL ² (4M)	70.28%	180
2-nitrofenol (10 - 500 mg/L) [69]	Dopado de Carbón activado con zeolita de Fe-nano	Carbón activado sin dopar	56.50%	180
		Carbón activado dopado con zeolita de Fe-nano	95.60%	180
2-nitrofenol (25 mg/L) [2]	Foto degradación (UV)	Rayos UV	85.00%	155
3-nitrofenol (30 mg/L)	Dopado de Carbón activado con compuestos de rutenio en columna de adsorción	Carbón activado sin dopar (1M)	63.13%	180
		Carbón dopado con RuL ¹ (1M)	81.55%	180
		Carbón dopado con RuL ² (1M)	69.06%	180
		Carbón dopado con RuL ¹ (4M)	59.42%	180
		Carbón dopado con RuL ² (4M)	72.88%	180

3-nitrofenol (10 - 500 mg/L) [69]	Dopado de Carbón activado con zeolita de Fe-nano	Carbón activado sin dopar	56.50%	180
		Carbón activado dopado con zeolita de Fe-nano	92.27%	180
3-nitrofenol (25 mg/L) [2]	Foto degradación (UV)	Rayos UV	85.00%	360
4-nitrofenol (15 mg/L)	Dopado de Carbón activado con compuestos de rutenio en columna de adsorción	Carbón activado sin dopar (1M)	39.50%	180
		Carbón dopado con RuL ¹ (1M)	81.95%	180
		Carbón dopado con RuL ² (1M)	72.33%	180
		Carbón dopado con RuL ¹ (4M)	62.05%	180
		Carbón dopado con RuL ² (4M)	62.82%	180
4-nitrofenol (10 - 500 mg/L)[69]	Dopado de Carbón activado con zeolita de Fe-nano	Carbón activado sin dopar	56.50%	180
		Carbón activado dopado con zeolita de Fe-nano	98.60%	180
4-nitrofenol (15 mg/L)[2]	Foto degradación (UV)	Rayos UV	88.00%	60

En la tabla 5.16. se observa que al comparar los resultados que se obtuvieron durante todo el proceso se tuvo un porcentaje aceptable en comparación con otros métodos usados, para la adsorción de los contaminantes 2-nitrofenol, 3-nitrofenol y 4-nitrofenol tomando en cuenta que en cada método intervinieron diversos factores como es el caso de los materiales empleados en cada técnica, así como también el tiempo que transcurrió durante cada método de adsorción.

Capítulo 6

Conclusiones y recomendaciones

1. Se llevó a cabo la absorción del 2-Nitrofenol, 3-Nitrofenol y 4-Nitrofenol a través del proceso de adsorción con carbón activado acondicionado 1M y 4M con HNO₃, dopado con complejos de rutenio (II).
2. Se desarrolló la metodología experimental de acondicionamiento y dopado del carbón activado marca Norit[®] GAC 830 lo que permite mejorar el proceso de adsorción de los tres nitrofenoles en un 62 a 82% de remoción.
3. La alimentación del agua residual con cada uno de los contaminantes estudiados fue de forma descendente y el muestreo se inició después de 30 minutos de adsorción (contacto agua residual y carbón activado acondicionado), hasta alcanzar un tiempo de contacto de 180 minutos.
4. El dopado del carbón CADI, 1M y CADI, 4M con los compuestos de rutenio (RuL¹Cl(PPh₃)]Cl y [RuL²Cl(PPh₃)]Cl, mostró mejores porcentajes de adsorción para el 3-nitrofenol (30 mg/L) que el resto de los contaminantes estudiados y en un tiempo relativamente corto (180 minutos). (3-nitrofenol > 2-nitrofenol > 4-nitrofenol).
5. La posición del grupo funcional en el contaminante juega un papel importante ya que entre más alejado se encuentre el grupo nitro (NO₂) del grupo (OH) en el anillo bencénico su estabilidad y toxicidad en el agua aumenta. 2-nitrofenol < 3-nitrofenol < 4-nitrofenol.
6. El uso de carbón activado acondicionado en medio ácido y dopado con complejos de rutenio es eficaz para la adsorción de los nitrofenoles a altos valores de pH, esto es una ventaja importante para el tratamiento de aguas residuales industriales que tienen pH altos (>7.0).

Recomendaciones:

- Llevar a cabo en prácticas para las carreras de Ingeniería Mecánica, Ingeniería Civil y Ambiental el uso de este proceso de tratamiento de aguas residuales que es en base a un sistema a escala banco de laboratorio con el fin de que los estudiantes conozcan los procesos de adsorción de contaminantes.

Capítulo 6

- Seguir usando esta nueva tecnología de enseñanza de las aguas residuales industriales para permitir a los alumnos entender y adquirir nuevos conocimientos para futuros proyectos.
- Establecer prácticas escolares de determinación de parámetros contaminantes en el agua y agua residual para evaluar su calidad y eficiencia de tratamiento. Análisis de resultados.
- Establecer y aplicar nueva metodología para tratar a otro tipo de contaminantes presentes en las aguas residuales industriales.
- Probar nuevos compuestos metálicos para dopar con el carbón activado, y así adsorber y oxidar contaminantes tóxicos y recalcitrantes.
- Probar nuevas técnicas de tratamiento en el sistema como la reacción tipo Fenton modificada con distintos metales.

Bibliografía

- [1] Indu M. Sasidharan Pillai, Ashok K. Gupta, 21 de agosto del 2015, Diario de química e electroanalítica, El flujo y lotes de la oxidación anódica continua de 2,4-dinitrofenol : Modelando, la vía de la degradación y toxicidad.
- [2] Gustavo Ruiz M., Octubre 2010, “Fotólisis homogénea de 2-,3- y 4- nitrofenol”, Universidad Carlos III de Madrid, Pag: 140.
- [3] W.M. Zhang, J.L. Chen, B.C. Pan, Q. Chen, M.Y. He, Q.X. Zhang, Modelado de adsorción cooperativa de compuestos aromáticos en soluciones acuosas adsorbente tononpolar Sep. Purif. Technol. 49 (2006) 130–135.
- [4] Fresenius, W., Schneider, W., Böhnke, B., Pöppinghaus, K.M. (1991). Manual de disposición de aguas residuales; origen, descarga, tratamiento y análisis de las aguas residuales.
- [5] F. Oshansky, N. Narkis, Características de la eliminación de sustancias orgánicas por adsorción y biodegradación simultáneas de PACT, Aguas residuales.31 (1997) 391–398.
- [6] Lenntech, Oxidación avanzada, Recuperado de: <http://www.lenntech.es/oxidacion-avanzada.htm>
- [7] Sambandam A., Minjoong Y., Actividades fotocatalíticas de las zeolitas y soportadas con TiO₂ de tamaño nanométrico, Elsevier, 17 Enero 2003.
- [8] Julián Blanco G., Sixto Malato R., Claudio A. Estrada Gasca, Erick R. Bandala, Silvia G. y Teresa L., Purificación de Aguas por Fotocatálisis Heterogénea: Estado del Arte.
- [9] Droste, R.J., 1997. Teoría y práctica del tratamiento de agua y aguas residuales. John Wiley e hijos, New York, 450 pp.
- [10] Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (ATSDR), 1992. Reseña Toxicológica de los Nitrofenoles: 2-Nitrofenol y 4-Nitrofenol. Atlanta, GA: Departamento de Salud y Servicios Humanos de EEUU., Servicio de Salud Pública.

Bibliografía

- [11] Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (ATSDR). 1992. Reseña toxicológica de los nitrofenoles. Atlanta, GA: Departamento de Salud y Servicios Humanos de los EE. UU., Servicio de Salud Pública. Recuperado de: https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs50.pdf
- [12] Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades, Servicio de Salud Pública, Departamento de Salud y Servicios Humanos de los EE.UU., Servicio de Salud Pública en Atlanta, GA. Recuperado de: www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts205.html
- [13] José Fernando Jiménez Mejía, Ingeniero Civil, MSc. Aprovechamiento de recursos hidráulicos.
- [14] Química Informa (Mayo 2009), Parque Tecnológico Miguelete, Av. Gral. Paz 5445, entre Albarellos y Constituyentes, <http://www.inti.gov.ar/quimica/quimicainforma/pdf/julio2009.pdf> (Sept 2010)
- [15] Morrison/Boyd, Química orgánica editorial: Fondo Educativo interamericano, pp. 810.
- [16] Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (ATSDR). 1992. Reseña Toxicológica de los Nitrofenoles: 2-Nitrofenol y 4-Nitrofenol (en inglés). Atlanta, GA: Departamento de Salud y Servicios Humanos de EE. UU., Servicio de Salud Pública.
- [17] Quanta productos químicos fines Junio 2008 <http://www.quantya.com.mx/catalogo/HDSMN/15A636.htm>
- [18] M. Studer, S. Neto and H. Blaser. « Modulando la acumulación de hidroxilamina en la hidrogenación de nitroarenos sustituidos utilizando catalizadores R Ni promovidos con vanadio ». Temas en catálisis, vol. 13, pp. 205-2012, 2000.
- [19] A. Rahman and B. Jonnalagadda. « Reducción rápida y selectiva de nitroaromáticos a aminas aromáticas con el sistema de catalizadores de sílice de Ni-boruro a baja temperatura ». CatalLett, vol. 123, pp. 123:264–268, 2008.
- [20] X. Yu, M. Wang and H. Li. « Estudio sobre la hidrogenación de nitrobenzono sobre un catalizador amorfo Pd-B / SiO₂ ». Catálisis Aplicada A. General, vol. 202, pp. 17–22, 2000.
- [21] H. Rojas, G. Borde, M. Brijaldo, P. Reyes and J. Valencia. « Cinética y mecanismo de la hidrogenación de m-dinitrobenzono a m-fenilendiamina ». ReacKinetMech Cat, vol. 6, pp. 1-14, 2011.

Bibliografía

- [22] Juan Mariano Alcaraz Fallas, Disminución del contenido en p-nitrofenol de disoluciones acuosas mediante membranas líquidas en emulsión utilizando un mecanismo de transporte facilitado tipo I, Universidad Politécnica de Cartagena, Pag. :13.
- [23] Conagua, Semarnat. Estadísticas del Agua en México. Edición 2013. México. 2014. Recuperado de: http://apps1.semarnat.gob.mx/dgeia/informe_resumen14/06_agua/6_2_3.html
- [24] P. Howard. “Manual de destino ambiental y datos de exposición para químicos orgánicos. Volumen I Grandes contaminantes de producción y prioridad”. (1989). Editores Lewis, Chelsea, Michigan, USA.
- [25] M. Concetta Tomei, M. Cristina Annesini, S. Bussoletti. “Biodegradación de 4-nitrofenol en secuencia de reactor discontinuo: estudio cinético y efecto del tiempo de llenado”. (2003). Investigación del agua 38, 375-384.
- [26] Y. Hsu, H. Yang, J. Chen. “La mejora de la biodegradabilidad de la solución fenólica usando la preozonación basada en la alta utilización de ozono”. (2004). Quimiosfera 56, 149-158.
- [27] T. L. Randall, P.V. Knopp. “Desintoxicación de sustancias orgánicas específicas por oxidación húmeda”. (1980). Diario de la Federación de Control de la Contaminación del Agua 52, 2117.
- [28] J. Yen, K. Lin and Y. Wang. “Toxicidad letal aguda de los contaminantes ambientales de los organismos acuáticos”. (2002) Ecotoxicología y seguridad ambiental 52, 113-116.
- [29] C. Yoon, S. Cho, S. Kim and S. Ha. “Oxidación catalítica en aire húmedo de solución acuosa de p-nitrofenol (PNP) utilizando catalizadores heterogéneos de componentes múltiples” (2001). Tecnología de Ciencias del Agua, 43 (2), 229-236.
- [30] Oscar Ruiz Carmona, Ciudad de México, Tratamiento físicoquímico De Aguas Residuales, Recuperado de: <http://www.bvsde.paho.org/bvsaidis/tratagua/mexicon/R-0196.pdf>
- [31] Luis Cosin, Diciembre 2012, Agua: Abundancia, tratamiento, usos y consideraciones energéticas, Crashoil, Recuperado de: <http://crashoil.blogspot.mx/2012/12/agua.html>
- [32] Metcalf & Eddy. Ingeniería de aguas residuales, tratamiento, vertido y reutilización. Editorial Mc Graw Hill.

Bibliografía

- [33] Hernández, J. G, 2012. Material didáctico en la enseñanza de la asignatura de plantas de tratamiento de aguas residuales, FES-Aragón.
- [34] Programa Internacional de Seguridad Química (IPCS). 1994. Criterios de salud ambiental 161: fenol. Finlandia, Estados Unidos. 151.
- [35] C. Vargas-Nieto , J. G. Carriazo , E. Castillo, Abril 2011, Un estudio de baja A estudio d e m ateriales a dsorbentes d e b ajo c osto a dsorbente m a-costo p ara l a eliminación d e C r (V I) d el e fluyente d e a guas re siduales, I NGENIERÍA E INVESTIGACIÓN VOL. 31 No. 1
- [36] F. Ramírez, Tratamiento de olores y sabores, El agua potable, Recuperado de: http://www.elaguapotable.com/tratamiento_de_olores_y_sabores.htm
- [37] Cristian J . G uerra, J esús M. López, S aid F . Figueredo, A dolfo E. Muñoz, Estudio T eórico d e l a re actividad q uímica del c arbono, Sã o Pa ulo Brasil, Scielo, 2015, vol.38 no. 8.
- [38] Joaquín Romero, Julio 2015, Aplicaciones e impacto de la adsorción de gases en s ólidos, A dsorción d e g ases s ólidos R ecuperado de: <https://adsorciondegasesensolidos.wordpress.com/2015/07/27/3/>
- [39] M orrison, R . & Boyd, R . (1 998). Zugazagoitia, R ., F iedler, P ., & C . R ock (Eds.), Química orgánica. (p.981). México: Pearson
- [40] Murcia.2007. Riesgo Químico- Accidentes Graves, Fenol. Murcia, España.
- [41] Kumaran, P. y Paruchuri, L. 1997. Cinética de la biotransformación de fenol Investigación del agua (31):11-22.
- [42] Carbotecnia, J ulio 2 014, C arbón a ctivado, R ecuperado d e: <https://www.carbotecnia.info/encyclopedia/que-es-el-carbon-activado/>
- [43] Lacorte S. y Barceló D. (1995) Determinación de plaguicidas organofosforados y s us p roductos d e t ransformación e n aguas fl uviales mediante e xtracción automatizada e n l ínea e n fã se s ólida s eguida p or c romatografía l íquida p or termoparción y espectrometría de masas. J. Chromatogr.712: 103–112
- [44] Corapcioglu, M. O .; H uang, C . P ., La a dsorción de m etales p esados sobre carbón activado hidratado. Investigación del agua **1987**, 21 (9), 1031-1044.

Bibliografía

- [45] Tziotzios, G., Teliou, M., Kaltsouni, V., Lyberatos, G. & Vayenas, D. (2005). Remoción biológica de fenol usando crecimiento en suspensión y reactores de lecho empacado. *Revista de ingeniería bioquímica*. 26.65-71.
- [46] Busca, G., Berardinelli, S., Resini, C. & Arrighi, L. (2008). Reseña de las tecnologías para la eliminación de fenol de las corrientes de flujos: una breve reseña de los desarrollos recientes. *Diario de materiales peligrosos*. 160.265-288.
- [47] Moussavi, G., Mahmoudi, M. & Barikbin, B. (2009). Eliminación biológica de fenol de aguas residuales fuertes utilizando un MSBR novedoso. *Investigación del agua*. 43.1295-132
- [48] Saravanan, P., Pakshirajan, K. & Saha, P. (2008a). Cinética de la biodegradación de fenol y m-cresol por un cultivo microbiano mixto indígena aislado de una planta de tratamiento de aguas residuales. *Revista de Ciencias Ambientales*. 20.1508-1513
- [49] RODRÍGUEZ, A. y TORRES, C. 2001. Evaluación de la capacidad degradadora de fenol por *Pseudomonas fluorescens* P4 inmovilizada en soportes orgánicos para el desarrollo posterior de un sistema bioanalítico. Tesis de grado. Pontificia Universidad Javeriana. Facultad de Ciencias Básicas. Departamento de Microbiología. Bogotá, Colombia
- [50] Roy, K. y Popelier, P. 2008. Exploración de modelos predictivos de QSAR para la toxicidad de hepatocitos de fenoles utilizando descriptores de QTMS. *Carta de Química Bioorgánica y Medicinal* (18): 2604–2609.
- [51] Abdel Raouf, M.W.; Daifullah, A.A.M. Posible uso de carbón de hueso en la eliminación de radionúclidos de antimonio y europio a partir de desechos radiactivos. *Adsorpt. Sci. Technol.* 1997. 15. 559–569.
- [52] Fuller, C.C.; Bargar, J.R.; Davis, V. Caracterización a escala molecular de la adsorción de uranio por materiales de apatita ósea para una demostración de barrera reactiva permeable. *Environ. Sci. Technol.* 2003. 37: 4642–4649.
- [53] Agencia para Sustancias Tóxicas y Registro de Enfermedades. (2008b). Declaración de salud pública. Fenol. CAS # 108-95-2. Departamento de Salud y Servicios Humanos. Servicio de salud pública. Estados Unidos.
- [54] Chojnacka, K. Equilibrio y modelado cinético de sorción de cromo (III) por huesos de animales. *Quimiosfera*. 2005. 59: 315–320.

Bibliografía

- [55] Abdel Raouf, M.W.; Daifullah, A.A.M. Posible uso de carbón de hueso en la eliminación de radionúclidos de antimonio y europio a partir de desechos radiactivos. *Adsorpt. Sci. Technol.* 1997. 15. 559–569.
- [56] Fuller, C.C.; Bargar, J.R.; Davis, V. Caracterización a escala molecular de la adsorción de uranio por materiales de apatita ósea para una demostración de barrera reactiva permeable. *Environ. Sci. Technol.* 2003. 37: 4642–4649.
- [57] Matías Barrionuevo, María A. Daniel, Luciana Garavaglia, Agosto 2009, Tratamiento biológico de efluentes industriales con contenido en metales: factores a tener en cuenta para un diseño eficiente, Área Química, Instituto de Ciencias, Universidad Nacional de General Sarmiento (UNGS), Recuperado de: <http://www.quimicaviva.qb.fcen.uba.ar/v8n2/vullo.html>
- [58] Lenntech, Rutenio Recuperado de: <http://www.lenntech.es/periodica/elementos/ru.htm#ixzz4bKBaYvqW>
- [59] Julián Blanco Álvarez, Sixto Malato Rodríguez, Claudio A. Estrada Gasca, Erick R. Bandala, Silvia Glover y Teresa Leal, Purificación de Aguas por Fotocatálisis Heterogénea, Estado del Arte.4
- [60] Teheran Semeno Plinio Del, Universidad Nacional de Colombia. (2004) Carmen, Métodos ópticos de análisis Recuperado de: http://www.virtual.unal.edu.co/cursos/ciencias/2001184/lecciones/Cap05/05_04_01.htm
- [61] María Cristina P. Barba, 1998, Biblioteca digital, Ciudad de México, La física en la medicina, Recuperado de: http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/37/htm/sec_13.htm
- [62] Jasco, 2018, Aplicaciones, Recuperado de: <https://jascoinc.com/applications/industry/material-analysis/>
- [63] Thermo Fisher, 2017, Catálogo de productos para laboratorios, Recuperado de: <https://www.thermofisher.com/mx/es/home/life-science/lab-plasticware-supplies/lab-products-catalog.html>
- [64] Ohaus, Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina, Balanzas Analíticas, Recuperado de: <http://www.balanzasdigitales.com.ar/tipos-de-productos/balanzas-y-basculas/balanzas-analiticas/>
- [65] Power depot, Nueva Orleans, Colonia Aurora, Guadalajara Jalisco, catálogo de bombas de agua, Recuperado de: http://www.catalogodebombasdeagua.com/productos-motores_electricos_monofasicos_siemens_1r3.html

[66] Oakton Instruments, Vernon Hills USA, ph 500 Medidor de mesa económico, Recuperado de:<http://www.4oakton.com/proddetail.asp?action=prev&seq=2&TotRec=8&parent=25>

[67] Felisa, San Juan de Ocotán Zapopan, Jalisco, México, Hornos, Recuperado de: <http://www.felisa.com.mx/2014/index.php/productos-felisa/hornos>

[68].Tecnigen S.A, Av. Zañartu 1060 Ñuñoa, Santiago Chile, Recuperado de: http://www.tecnigen.cl/documento_tcl.php?documento=578

[69] Pham-Thi Huong, Byeong-Kyu Lee, Jitae Kim, Chi-Hyeon Lee Pham-Thi Huong, Byeong-Kyu Lee, Jitae Kim, Chi-Hyeon Lee. Eliminación de nitrofenoles del medio acuoso usando zeolita Fe-nano mesoporosa *Materiales y Diseño* 101 (2016) 210–217

Glosario:

^a Densidad relativa ($D^{20/4}$): La densidad relativa de los sólidos o líquidos es la relación entre la masa de un volumen de sustancia problema, determinada a 20 °C, y la masa del mismo volumen de agua, determinada a 4 °C. La densidad relativa es un número adimensional.

^b DL50 o LC₅₀ es la cantidad de contaminante por kg de animal capaz de eliminar al 50% de la población.

^c SRI 1988: Directory of Chemical Producers -United States of America. Menlo Park, CA: SRI International, 1988

^dUSITC 1989: United States International Trade Commission 1989

^eTRI-1989: Toxics Release Inventory

^f Daphnia: Pequeño crustáceo del orden de los cladóceros, son organismos capaces de medir niveles de toxicidad muy bajos.

^g Carp: *Cyprinus carpio* o conocido como carpa, es un organismo de que se somete a pruebas de toxicidad .

^h Concentración efectiva media, mata en 48h el 50% de daphnia magna.

Bibliografía

- ⁱ Demanda química de oxígeno, valor que determina la cantidad de sustancias susceptibles a ser oxidadas por medios químicos ya sean suspendidas o disueltas en un medio acuoso.
- ^j Demanda biológica de oxígeno, parámetro que especifica el valor de dióxígeno consumido al eliminar la materia orgánica de una muestra líquida
- ^k Carbono orgánico total, cantidad de carbono unido a compuesto orgánico.