



**Instituto Potosino de Investigación Científica y
Tecnológica, A.C.**

Posgrado en Ciencias Ambientales

**Inmovilización de mediadores redox en matrices poliméricas
y su aplicación en la biotransformación reductiva de un
colorante azo**

Tesis que presenta

Alberto García Espinosa

Para obtener el grado de

Maestro en Ciencias Aplicadas

En la opción de

Ciencias Ambientales

Co-Directores de Tesis:

Dr. Francisco Javier Cervantes Carrillo

Dr. José René Rangel Méndez

Asesor

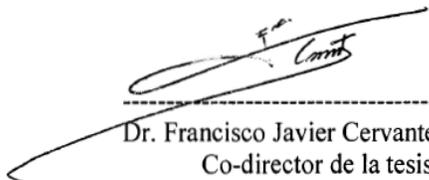
Dr. Elías Razo Flores

San Luis Potosí, S. L. P., Septiembre de 2008



Constancia de Aprobación de Tesis

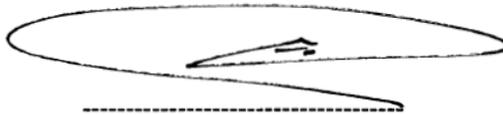
La tesis “**Inmovilización de mediadores redox en matrices poliméricas y su aplicación en la biotransformación reductiva de un colorante azo**” presentada para obtener el Grado de Maestro en Ciencias Aplicadas en la opción de Ciencias Ambientales fue elaborada por **Alberto García Espinosa** y aprobada el **4 de Septiembre de 2008** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Ciencias Ambientales del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.



Dr. Francisco Javier Cervantes Carrillo
Co-director de la tesis



Dr. José René Rangel Méndez
Co-director de la tesis



Dr. Elías Razo Flores
Sinodal

Créditos Institucionales

Esta tesis fue elaborada en los Laboratorios de Ingeniería Ambiental de la División de Ciencias Ambientales del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la dirección de los Doctores Francisco Javier Cervantes Carrillo y José René Rangel Méndez.

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT-204069) y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.

Este trabajo fue financiado por los proyectos “CONACYT-Fondos Sectoriales-SEP (Clave: SEP-06-55045) y Lettinga Award 2007, otorgado por la Fundación Lettinga y financiado por las empresas Biothane Systems Int., Paques Natural Solution y Royal Haskoning.



IPICYT

Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 020 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Maestría en Ciencias Aplicadas en la opción de Ciencias Ambientales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 4 días del mes de septiembre del año 2008, se reunió a las 16:00 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

Dr. Francisco Javier Cervantes Carrillo	Presidente	IPICYT
Dr. José René Rangel Méndez	Secretario	IPICYT
Dr. Elías Razo Flores	Sinodal	IPICYT

a fin de efectuar el examen, que para obtener el Grado de:

**MAESTRO EN CIENCIAS APLICADAS
EN LA OPCIÓN DE CIENCIAS AMBIENTALES**

sustentó el C.

Alberto García Espinosa

sobre la Tesis intitulada:

Inmovilización de mediadores redox en matrices poliméricas y su aplicación en la biotransformación reductiva de un colorante azo

que se desarrolló bajo la dirección de

Dr. Francisco Javier Cervantes Carrillo
Dr. José René Rangel Méndez

El Jurado, después de deliberar, determinó

APROBARLO

Dándose por terminado el acto a las 18:05 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fé el Secretario Académico del Instituto.

A petición del interesado y para los fines que al mismo convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 4 días del mes de septiembre de 2008.

L.C.C. Ivonne Lizette Cuevas Velez
Jefa del Departamento de Asuntos Escolares

Dr. Marcial Bonilla Marín
Secretario Académico



Contenido

Constancia de aprobación de Tesis	ii
Créditos institucionales	iii
Dedicatoria y Agradecimientos	iv
Acta de Examen	v
Lista de Figuras	xi
Lista de Tablas	xiii
Nomenclatura	xiv
Resumen	xvi
Abstract	xviii

Capítulo	Nombre	Página
1. INTRODUCCIÓN		1
2. ESTADO DEL ARTE		3
2.1. COLORANTES AZO		3
2.1.1. Colorantes Ácidos		3
2.1.2. Colorantes Directos		3
2.1.3. Colorantes Reactivos		3
2.1.4. Colorantes con Complejos Metálicos		4
2.1.5. Colorantes Básicos		4
2.1.6. Colorantes Mordientes		4
2.1.7. Colorantes Dispersos		4
2.1.8. Colorantes Pigmento		5
2.2. COLORANTES Y SUS IMPLICACIONES AMBIENTALES		5
2.3. TÉCNICAS DE REDUCCIÓN Y/O ELIMINACIÓN DE COLORANTES		5
2.4.- MEDIADORES REDOX		6
2.4.1. Piridina		7
2.4.2. Porfirinas		7
2.4.3. Cobalaminas (Vitamina B12)		8

2.4.4. Flavinas	9
2.5. SUBSTANCIAS HÚMICAS	9
2.6. PARTICIPACIÓN DE MEDIADORES REDOX EN LA (BIO)TRANSFORMACIÓN REDUCTIVA DE COLORANTES AZO	11
2.7. ASPECTOS QUE LIMITAN LA APLICACIÓN DE MEDIADORES REDOX	13
2.8. MATERIALES SORBENTES	14
2.8.1. Carbón Activado	14
2.8.2. Alúmina Activada	14
2.8.3. Sílice Gel	14
2.8.4. Zeolitas	15
2.8.5. Resinas de Intercambio Iónico	15
2.9. FUNDAMENTOS DE ADSORCIÓN E INTERCAMBIO IÓNICO	15
2.9.1. Adsorción	16
2.9.2. Intercambio Iónico	17
2.9.2.1. Clasificación de Resinas (Grupos Funcionales)	18
2.9.2.2. Selectividad de Resinas de Intercambio Iónico	20
2.9.3. Isotermas de Adsorción	21
2.9.3.1. Isoterma de Langmuir	21
2.9.3.2. Isoterma de Freundlich	22
2.10. INMOVILIZACIÓN DE MEDIADORES REDOX	22
3. DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA	26
3.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	27
3.2. HIPÓTESIS	27

4. MATERIALES, REACTIVOS Y EQUIPOS	28
4.1. EQUIPOS	28
4.2. MATERIALES	28
4.3. REACTIVOS	29
5. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	31
5.1. ACTIVACIÓN Y ESTABILIZACIÓN DEL INÓCULO	31
5.2. SELECCIÓN DE MEDIADORES REDOX	31
5.3. SELECCIÓN DE RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO	32
5.4. SELECCIÓN DE COLORANTE AZO	32
5.5. PRUEBAS DE INMOVILIZACIÓN DE MEDIADORES REDOX EN RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO	32
5.6. PRUEBAS DE DESORCIÓN DE MEDIADORES REDOX INMOVILIZADOS EN RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO	35
5.7. MEDICIÓN DE ANIONES	36
5.8. CARACTERIZACIÓN DE RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO	36
5.8.1. Distribución de Carga Superficial	36
5.8.2. Capacidad de Intercambio Iónico	37
5.8.3. Caracterización por Fisisorción de Nitrógeno	38
5.8.4. Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Energía Dispersa de Rayos-X (EDX)	38
5.9. CINÉTICAS DE DECOLORACIÓN	38
6. RESULTADOS	41
6.1. ACTIVACIÓN DEL INÓCULO	41

6.2. PRUEBAS DE INMOVILIZACIÓN DE MEDIADORES REDOX EN RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO	41
6.2.1. Inmovilización de Q1 y Q2 en R	41
6.2.2. Inmovilización de Q1 y Q2 en RP	43
6.2.3. Inmovilización de Q1 y Q2 en RF	44
6.3. PRUEBAS DE DESORCIÓN DE MEDIADORES REDOX INMOVILIZADOS EN RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO	45
6.3.1. Desorción de Q1 y Q2 Inmovilizadas en R, RP y RF a 25°C	45
6.3.2. Desorción de Q2 Inmovilizada en R y RF a 35, 45 y 55°C	47
6.4. CARACTERIZACIÓN DE RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO	48
6.4.1. Distribución de Carga Superficial	48
6.4.2. Capacidad de Intercambio Iónico	49
6.4.3. Área Específica por Fisorción de Nitrógeno	49
6.4.4. Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Energía Dispersa de Rayos-X (EDX)	51
6.4.4.1.- Microscopía Electrónica de Barrido	51
6.4.4.2.- Caracterización por Energía Dispersa de Rayos-X	53
6.5. MEDICIÓN DE ANIONES PRESENTES EN EL MEDIO BASAL DESPUÉS DE LA DESORCIÓN Y DESORCIÓN A DIFERENTES CONCENTRACIONES DE FOSFATO	54
6.5.1. Determinación de la concentración de Aniones (SO_4^- , PO_4^{3-})	55
6.5.2. Desorción a Diferentes Concentraciones de PO_4^{3-} .	56
6.6. CINÉTICAS DE DECOLORACIÓN	57
7. DISCUSIÓN	63
7.1. CARACTERIZACIÓN DE RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO	63

7.2. ADSORCIÓN DE MEDIADORES REDOX SOBRE RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO	66
7.3. APLICACIÓN DE QUINONAS INMOVILIZADAS EN LA REDUCCIÓN DE UN COLORANTE AZO	73
8. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	76
9. REFERENCIAS	78

Lista de Figuras

No.	Nombre de Figura	Página
2.1	Representación del mecanismo biológico anaerobio de reducción de colorantes azo acoplado con un mediador redox	11
4.1	Estructura química del Rojo Reactivo 2 (RR2)	29
4.2	Estructura química de 1,2-naftoquinona-4-5-sulfonato (NQS)	30
4.3	Estructura química de 9,10-antraquinona-2-6-disulfonato (AQDS)	30
5.1	Curva de calibración de NQS (mediciones a $\lambda = 365$ nm)	33
5.2	Curva de calibración de AQDS (mediciones a $\lambda = 330$ nm)	33
5.3	Mecanismo de inmovilización (Intercambio iónico) de quinona (AQDS) sobre una resina de intercambio iónico	35
6.1	Estructura química de los grupos funcionales de las resinas	41
6.2	Efecto del pH en las isotermas de adsorción de Q1 sobre R	42
6.3	Efecto del pH en las isotermas de adsorción de Q2 sobre R	42
6.4	Efecto del pH en las isotermas de adsorción de Q1 sobre RP	43
6.5	Efecto del pH en las isotermas de adsorción de Q2 sobre RP	43
6.6	Efecto del pH en las isotermas de adsorción de Q1 sobre RF	44
6.7	Efecto del pH en las isotermas de adsorción de Q2 sobre RF	44
6.8	Carga superficial de los grupos funcionales presentes en las resinas	45
6.9	Desorción de Q1 a 25°C	46
6.10	Desorción de Q2 a 25°C	47
6.11	Efecto de diferentes temperaturas (35, 45 y 55°C) sobre la desorción de Q2 inmovilizada en R y RF	48
6.12	Distribución de Carga Superficial de R	48
6.13	Distribución de Carga Superficial de RF	49
6.14	Isoterma de adsorción y desorción de Nitrógeno en RP	50

6.15	Tamaño de molécula de NQS y AQDS	51
6.16	Micrografías de R (a y d), R+Q1 (b y e) y R+Q2 (c y f) a 12 Kv y con amplificación a 150x y 50000x	51
6.17	Micrografías de RF (a y d), RF+Q1 (b y e) y RF+Q2 (c y f) a 6 Kv, y con amplificación a 100x y 10000x	52
6.16	Cuantificación de aniones (SO_4^- y PO_4^{3-}) presentes en la solución después de la desorción de Q2 a diferentes temperaturas	56
6.19	Efecto de concentraciones de fosfato (0, 25, 50, 100, 175 mg/L) sobre la desorción de Q1 y Q2 Inmovilizadas en RF	57
6.20	Cinética de decoloración de RR2 por un lodo anaerobio granular en presencia de diferentes concentraciones de Q1 inmovilizada en R	58
6.21	Cinética de decoloración de RR2 por un lodo anaerobio granular en presencia de diferentes concentraciones de Q2 inmovilizada en R	58
6.22	Cinética de decoloración de RR2 por un lodo anaerobio granular en presencia de diferentes concentraciones de Q1 inmovilizada en RF	59
6.23	Cinética de decoloración de RR2 por un lodo anaerobio granular en presencia de diferentes concentraciones de Q2 inmovilizada en RF	60

Lista de Tablas

No.	Nombre de Tabla	Página
2.1	Investigaciones relacionadas con la reducción biológica de colorantes azo	12
4.1	Instrumentos y Equipos	28
4.2	Marca y Pureza de Reactivos	29
5.1	Proceso de Inmovilización de Mediadores Redox en Resinas de Intercambio Iónico a 25° C y pH 7	34
6.1	Capacidad de intercambio iónico de R y RF	49
6.2	Área superficial y tamaño de poro de R, RF, y RP	50
6.3	Composición química de R, R+Q1 y R+Q2 determinada por EDX	53
6.4	Composición química de RF, RF+Q1 y RF+Q2 determinada por EDX	54
6.5	Tasas de decoloración de RR2 bajo diferentes condiciones experimentales obtenidas en cinéticas de primer orden	61

Nomenclatura

Á	Amstrong
ABD	Resinas de base fuerte
ABF	Resinas de base débil
AC	Alginato de calcio
AD71	Azul directo 71
AH	Ácido húmico
AM10	Amarillo mordiente 10
APTS	3-aminopropiltrimetoxisilano
AQ	Antraquinona
AQDS (Q2)	Antraquinona-2,6-disulfonato
AQS	Antraquinona-2-sulfonato
BQ	Benzoquinona
CA	Carbón activado
CAD	Resinas catiónicas de ácido débil
CAF	Resinas catiónicas de ácido fuerte
CAG	Carbón activado granular
CAP	Carbón activado en polvo
CNA's	Compuestos nitroaromáticos
DQO	Demanda química de oxígeno
EDX	Energía dispersa de rayos-x
FAD	Flavina-adenina-dinucleótido
FMN	Flavina-mono-nucleótido
MEB	Microscopía electrónica de barrido

NQS (Q1)	1,2-naftoquinona-4-sulfonato
OH-Cbl	Hidroxicobalamina
PPI	Polipirrol
R	Resina esférica sin poros
RDX	Ciclotrimetilenetrinitramina
RF	Resina fibrosa
RP	Resina esférica con poros
SSV	Sólidos suspendidos volátiles
TC	Tetracloruro de carbono

Resumen

Inmovilización de mediadores redox en matrices poliméricas y su aplicación en la biotransformación reductiva de un colorante azo

Alberto García Espinosa
División de Ciencias Ambientales
Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

PALABRAS CLAVE: inmovilización, desorción, colorantes azo, mediadores redox, matrices poliméricas.

En esta investigación se evaluó la capacidad de tres matrices poliméricas para adsorber dos catalizadores con propiedades de óxido reducción (redox), bajo diferentes condiciones experimentales, como temperatura y diferentes concentraciones de PO_4^{3-} , con el fin de optimizar la inmovilización de al menos un catalizador (sin afectar su reactividad) para su posterior aplicación en el tratamiento de efluentes contaminados con colorantes azo. Se caracterizaron las matrices poliméricas seleccionadas en términos de porosidad, área específica, intercambio iónico y distribución de carga superficial, con el fin de predecir su capacidad de adsorber distintos mediadores redox. Además, se determinó el grado de desorción de las quinonas inmovilizadas en las matrices, mediante un ciclo de desorción con medio basal, a diferentes temperaturas. También, se cuantificaron las especies presentes en el medio basal, después del ciclo de desorción a diferentes temperaturas, mediante electroforesis capilar, para identificar las especies causantes de la desorción. Los resultados mostraron que la resina esférica (R) y la resina fibrosa (RF) tienen una mayor capacidad de adsorber antraquinona-2,6-disulfonato (AQDS) (1.72 meq AQDS/g de R y 3.12 meq AQDS/g RF) en comparación con naftoquinona-4-sulfonato (NQS) (1.42 meq NQS/g de R y 2.00 meq NQS/g RF). Durante el proceso de desorción (con medio basal fresco para cada ciclo) se observó menor cantidad de quinona desorbida en R (0.03 meq NQS/g y 0.01 meq AQDS/g, con un ciclo de desorción). Para ambas resinas evaluadas, se observó cómo la temperatura afecta significativamente la desorción, aumentando ésta conforme aumenta la temperatura. Se presentó una desorción prácticamente igual con R y RF a las tres temperaturas probadas (0.06 meq/g de R y 0.06 meq/g de RF a 35°C, 0.09 meq/g de R y 0.07 meq/g de RF a 45°C y 0.13 meq/g de R y 0.09 meq/g de RF a 55°C). Los resultados obtenidos de la cuantificación de aniones, presentes en el sobrenadante de los experimentos de desorción con medio basal, a diferentes temperaturas, indican que para ambas resinas la concentración de SO_4^- y PO_4^{3-} disminuyó conforme aumentó la temperatura (35, 45, y 55°C). Sin embargo, la disminución de la concentración de PO_4^{3-} fue mucho mayor, lo que sugiere que la concentración de especies aniónicas de PO_4^{3-} no encontrados en solución (<100 mg/L) se adsorbieron en las resinas, y por consiguiente se señala a este anión como el principal causante de la desorción de quinonas. Las cinéticas de decoloración realizadas con lodo anaerobio en presencia de resinas saturadas tanto con NQS como con AQDS mostraron que las quinonas inmovilizadas, conservaron su capacidad catalítica. El mejor tratamiento observado fue el que contenía lodo, colorante (Rojo reactivo 2) y una concentración de 4.8 mM de NQS inmovilizada, dicho tratamiento redujo aproximadamente el 90% del colorante después de 24 horas, que representa un aumento de 6.5 veces en la tasa de decoloración comparado con el control biológico sin quinona. Estos resultados indican que las resinas de intercambio iónico pueden actuar como excelentes matrices de inmovilización de

mediadores redox, como NQS y AQDS. También se comprobó que los mediadores redox mantienen su capacidad catalítica aún después de ser inmovilizados, por lo que, este mecanismo de inmovilización puede ser considerado como propicio para retener este tipo de catalizadores en sistemas de tratamiento de aguas residuales.

Abstract

Immobilization of Redox Mediators onto polymeric matrixes and their Application for the Reductive Biotransformation of an azo dye

Alberto García Espinosa
División de Ciencias Ambientales
Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Keywords: immobilization, desorption, azo dye, redox mediator, polymeric matrixes.

In this research, the adsorption capacity of three polymeric matrices to fix two catalysts with oxidation reduction (redox) properties was evaluated. The studies were carried out under different experimental conditions, such as temperature and concentrations of PO_4^{3-} . The main goal was to immobilize at least one catalyst (without affecting its catalytic capacity), in order to apply it in wastewater treatment systems for azo dyes reduction. The polymeric materials were characterized in order to know their porosity, surface area, ion interchange properties, and surfaces charge distribution. All this information enables us to know the adsorption properties of the redox mediators. Therefore, it was determined the desorption rate of fixed quinone on the surface matrixes, using desorption cycles in basal medium at different temperatures. Using capillary electrophoresis, we determined the concentration anionic of species present in the basal medium, after each desorption cycle at different temperatures, in order to know the chemical species that cause desorption of catalysts. The results showed that the spherical resin (R) and fibrous resin (RF) exhibit high adsorption properties using anthraquinone-2,6-disulphonate (AQDS) (1.72 meq AQDS/g de R and 3.12 meq AQDS/g RF) compared to naphthoquinone-4-sulphonate (NQS) (1.42 meq NQS/g de R and 2.00 meq NQS/g RF). During desorption cycles with basal medium (fresh basal medium in each cycle), the lower desorption always occurred with R (0.03 meq NQS/g and 0.01 meq AQDS/g), with one desorption cycle. In both resins, we observed that the temperature significantly affects the desorption rate of AQDS. Similar desorption rates in both materials along the temperature range (0.06 meq/g of R and 0.06 meq/g of RF to 35°C, 0.09 meq/g R and 0.07 meq/g of RF to 45°C and 0.13 meq/g of R and 0.09 meq/g of RF to 55°C). The obtained results showed that the SO_4^- and PO_4^{3-} concentrations decrease when the temperature was increased (35, 45, and 55°C). PO_4^{3-} was identified as the principal cause of the quinones desorption as its concentration decreased up to <100 mg/L during desorption procedures. Decolourisation assays conducted in the presence of anaerobic sludge and saturated resins (with NQS and AQDS) showed that the immobilized quinones preserved their catalytic capacity. The experimental treatment with sludge, azo dye (Red reactive 2) and immobilized NQS (4.8 mM) onto R showed the best decolourisation performance. This treatment reduced approximately 90% of the azo dye after 24 hours, which represents a decolourisation rate increase of 6.5 fold, compared with the biological control without quinones. The results indicate that ionic exchanges resins could serve as excellent matrixes to immobilize redox mediators, such as NQS and AQDS. Moreover, it was corroborated that the redox mediators keep their catalytic capacity, even after immobilization. Thus, this immobilizing mechanism can be considered such as a good method to retain this kind of catalysts in wastewater treatment systems.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

El agua constituye uno de los recursos vitales para los seres que habitan el planeta tierra. Por lo cual, es necesario mantener un alto nivel de pureza de este recurso, ya que al ser disminuida ésta, se afectaría la salud humana. Se calcula que en el 2004 se extrajeron 75 km³ de agua de los ríos, lagos y acuíferos del país para los principales usos consuntivos, lo que representa 16% del agua disponible. El uso consuntivo predominante en México es el agropecuario, ya que en la actualidad 76% del agua extraída se utiliza para el riego de 6.3 millones de hectáreas y para los usos pecuario, acuícola y otros (estos últimos representan sólo 6.5% del volumen de agua empleada), le sigue el uso para abastecimiento público con 14% y el industrial con 10% (SEMARNAT, 2005).

El sector industrial utiliza una gran cantidad de agua durante sus procesos, generando grandes volúmenes de agua conteniendo contaminantes difícilmente degradables. La industria textil representa uno de los sectores industriales más importantes alrededor del mundo debido a la gran demanda de telas y a las implicaciones económicas de su producción. Se estima que la manufactura de telas a nivel mundial es de más de un millón de toneladas anuales, de las cuales el principal exportador es el continente asiático, seguido por Europa y Norte América. Muchos de los colorantes empleados durante el proceso de tinción de telas tienen una pobre fijación en las mismas, por lo que terminan en los efluentes de este sector industrial (dos Santos, 2005).

Debido a lo anterior, las aguas residuales textiles son de gran importancia ambiental, no sólo por el color, que impide el paso de la radiación solar en los cuerpos de agua disminuyendo el proceso fotosintético; sino también, por sus productos tóxicos y carcinogénicos provenientes de su biotransformación (Field & Brady, 2003).

Para lograr la eliminación de contaminantes recalcitrantes, como colorantes azo, de aguas residuales se han utilizado procesos biológicos anaerobios como una primera etapa para su biotransformación. También, se han utilizado tratamientos aerobios para la oxidación de las aminas aromáticas formadas en la primera etapa. Cabe mencionar que en la primera etapa del tratamiento se requieren tiempos de retención hidráulica largos para obtener eficiencias de conversión aceptables. Por lo que, en los últimos años, se han utilizado algunas estrategias entre las cuales se encuentra el agregar reactivos con propiedades de oxidación-reducción (mediadores redox) para acelerar la biotransformación de colorantes azo durante los procesos anaerobios.

A pesar de la gran ventaja que representa la aplicación de mediadores redox en procesos de decoloración, su empleo a nivel mundial es muy escaso, esto se debe principalmente a los costos de operación que implica la adición continua de los catalizadores, por tal motivo también su demanda en el mercado ha sido escasa.

El objetivo general del presente trabajo es evaluar la capacidad de diferentes matrices poliméricas para adsorber distintos catalizadores con propiedades redox, bajo diferentes condiciones experimentales, con el fin de optimizar la inmovilización de al menos un catalizador (sin afectar su reactividad) para su posterior aplicación en tratamientos de efluentes contaminados con colorantes azo. Lo anterior, permitirá conservar la función catalítica de los mediadores redox por un tiempo prolongado, y así disminuir los costos por la adición continua de los mismos a sistemas de tratamiento anaerobios.

CAPÍTULO 2. ESTADO DEL ARTE

2.1 COLORANTES AZO

Basándose en los grupos funcionales (-C=C-, -C=N-, -C=O, -N=N-, -NO₂, -NH₃, -COOH, -SO₃H y -OH), se distinguen de 20 a 30 diferentes grupos de colorantes. Los colorantes azo (monoazo, diazo, triazo, poliazo), antraquinona, ftalocianina y trialilmetano, son los grupos más importantes, hablando en términos de cantidades producidas. Los colorantes azo representan una larga clase de colorantes orgánicos (60-70% del total) listados en el índice de color editado desde 1924 por la “Sociedad de Colorantes y Colorizantes y la Asociación Americana de Textiles Químicos y Colorantes”. Entre los colorantes azo se encuentran colorantes ácidos, directos, reactivos, complejos metálicos, básicos, mordientes, dispersos, pigmento, los cuales son una vasta mayoría de los colorantes descargados por industrias dedicadas a los procesos textiles (Van der Zee, 2002).

2.1.1 Colorantes Ácidos

Son compuestos aniónicos que principalmente se utilizan en fábricas para teñir materiales como lana, poliamida, seda, y acrílico modificado. Estos colorantes están ligados a los iones catiónicos NH₄⁺ de estas fibras. La mayoría de los colorantes ácidos son compuestos azo, antraquinona y trialilmetano. El adjetivo “ácido” se refiere al pH en el colorante, más que a la presencia de grupos ácidos (sulfonato, carboxil) en la estructura molecular de estos colorantes (Van der Zee, 2002).

2.1.2 Colorantes Directos

Son moléculas relativamente largas con una alta afinidad, especialmente por fibras de celulosa. Las fuerzas de Van der Waals los anclan a las fibras. Los colorantes directos son en su mayoría colorantes azo, con más de un enlace azo o ftalocianina (Van der Zee, 2002).

2.1.3 Colorantes Reactivos

Son colorantes con grupos reactivos que forman enlaces covalentes con grupos OH-, NH-, y CH- en fibras (algodón, lana, seda y nylon). El grupo reactivo es a menudo un anillo aromático heterocíclico substituido con cloro o flúor. Otro grupo reactivo es el vinil sulfonato. El uso de colorantes reactivos ha incrementado desde su introducción en

1956, especialmente en países industrializados. Durante la tinción con colorantes reactivos, la hidrólisis de los grupos reactivos es una indeseable parte de la reacción que disminuye el grado de fijación. A pesar de la adición de grandes cantidades de sal y urea (60 y 200 g/L respectivamente) para incrementar el grado de fijación, se estima que de 10 a 50% no reacciona con el tejido y permanece (hidrolizado) en la fase acuosa. El problema de efluentes con presencia de colorantes se debe por lo tanto principalmente al uso de colorantes reactivos (Van der Zee, 2002).

2.1.4 Colorantes con Complejos Metálicos

Entre los colorantes ácidos y reactivos, se pueden encontrar muchos colorantes con complejos metálicos. Estos constan de complejos fuertes de un átomo de metal (usualmente cromo, cobre, cobalto ó níquel) y una o dos moléculas de colorante. Normalmente son compuestos azo (Van der Zee, 2002).

2.1.5 Colorantes Básicos

Son compuestos catiónicos que se utilizan para teñir fibras que contienen grupos ácidos, usualmente fibras sintéticas como poliacrílico modificado. Dichos colorantes se enlazan a los grupos ácidos de las fibras. La mayoría de los colorantes básicos son compuestos diarilmetano, triarilmetano, antraquinona o azo (Van der Zee, 2002).

2.1.6 Colorantes Mordientes

Se fijan a las telas por adición de un mordiente, un químico que se combina con el colorante y la fibra. Aunque, estos colorantes son probablemente uno de los más viejos usados en la tinción, su uso ha disminuido gradualmente: solamente el 23 % de los 600 diferentes colorantes mordientes listados en el índice de color son producidos en la actualidad. Son usados con lana, piel, seda, papel y fibras de celulosa modificadas. La mayoría de los colorantes mordientes son compuestos azo, oxacina, o triarilmetano y contienen usualmente complejos dicromato y cromo (Van der Zee, 2002).

2.1.7 Colorantes Dispersos

Son colorantes muy poco solubles para penetrar fibras sintéticas (acetato de celulosa, poliéster, poliamida, etc). Su difusión requiere un tratamiento térmico previo (>120°C) o la adición de suavizantes químicos. Los colorantes dispersos forman el tercer grupo más grande de colorantes del índice de color: cerca de 1400 diferentes

compuestos, de los cuales sólo cerca del 40 % son producidos actualmente. Son usualmente compuestos azo o nitro (amarillo o rojo), antraquinonas (azul y verde) o compuestos azometálicos (todos los colores) (Van der Zee, 2002).

2.1.8 Colorantes Pigmento

Son compuestos no iónicos e insolubles, y son hechos de una solución acuosa dispersa, por lo que se requiere el uso de agentes dispersantes. La mayoría de estos colorantes son usados para hacer pastas de estampados para grabar telas. La mayoría de estos colorantes son compuestos azo (amarillo, naranja, y rojo) o complejos metálicos (Van der Zee, 2002).

2.2 COLORANTES Y SUS IMPLICACIONES AMBIENTALES

Muchos colorantes son visibles en agua a concentraciones tan bajas como 1 mg/L. Las aguas de procesos textiles típicamente presentan concentraciones de colorantes entre 100 y 200 mg/L. Usualmente la descarga de colorantes en cuerpos de agua presenta un problema estético. Como los colorantes son diseñados para que sean química y fotocatalíticamente estables, estos son altamente persistentes en ambientes naturales. La presencia de colorantes en las aguas residuales puede inhibir la fotosíntesis en los cuerpos de agua receptores de estas descargas. Además, puede introducir un peligro potencial de bioacumulación que puede eventualmente afectar a los seres humanos por su transporte a través de la cadena alimenticia. Aunado a esto, la reducción de colorantes azo conlleva a la formación de aminas aromáticas, y es sabido que la mayoría de estas son mutagénicas y carcinogénicas o bien pueden ocasionar reacciones alérgicas (Chung & Cerniglia, 1992; Chung & Stevens, 1993; Van der Zee, 2002).

2.3 TÉCNICAS DE REDUCCIÓN Y/O ELIMINACIÓN DE COLORANTES

Existen varios tratamientos físicos, químicos y biológicos que se emplean en la eliminación de colorantes de aguas residuales. Las técnicas físico-químicas incluyen filtración por medio de membranas, así como procesos de coagulación-floculación, precipitación, flotación, adsorción, intercambio iónico, mineralización ultrasónica, electrólisis, oxidación avanzada, reducción química y electroquímica, ozonización, entre otros. Los métodos biológicos incluyen bio-sorción (con bacterias y hongos), biodegradación (hongos, algas y bacterias) aerobia, anaerobia, anóxica y aerobia/anaerobia. Aunado a esto, en los últimos años, se han utilizado algunas técnicas

alternas que pueden acoplarse a las citadas anteriormente, como fotocatalisis, sonicación, tratamiento enzimático, humedales, y la aplicación de mediadores redox (Van der Zee, 2002; Anjaneyulu *et al*, 2005).

El uso de cualquiera de estas técnicas y su viabilidad económica, depende de varios factores:

- Tipo de colorante
- Composición del agua residual
- Dosis y costos de químicos requeridos
- Costos operacionales (material y energía)
- Destino ambiental y costos de manejo de productos generados

En general, cada técnica tiene sus limitaciones. El uso de un proceso en específico puede ser a menudo insuficiente o no alcanza una decoloración completa. Las estrategias de remoción consisten, por lo tanto, mayormente en la combinación de diferentes técnicas como es el caso de la biodegradación anaerobia-aerobia de colorantes azo (Van der Zee, 2002).

2.4 MEDIADORES REDOX

Un mediador redox propiamente dicho, es una sustancia, molécula o elemento que tiene la capacidad de aumentar la velocidad de una reacción de oxidación-reducción sin consumirse en la reacción. A este proceso se le llama catálisis. Los mediadores redox no afectan la estequiometría general de la reacción. Una reacción catalizada se realiza por un mecanismo diferente del que sigue la reacción no catalizada. Dicho mecanismo tiene una energía total de activación menor que el no catalizado, lo cual explica la mayor rapidez de la velocidad de reacción (Mortimer, 2001).

La catálisis puede ser de dos tipos:

- Homogénea: Tiene lugar cuando los reactivos y el catalizador se encuentran en la misma fase, sea líquida o gaseosa. Aquí se tiene un acceso más fácil al mecanismo de reacción y por consecuencia se puede dominar mejor el proceso catalítico correspondiente.

- Heterogénea: El catalizador y reactivo se encuentran en distintas fases. En estos procesos las moléculas reaccionantes son adsorbidas sobre la superficie del catalizador y la reacción se verifica sobre esa superficie. (Mortimer, 2001).

Para la presente investigación la catálisis heterogénea es de suma importancia, ya que algunos catalizadores de relevancia en este estudio se encuentran en fase sólida, como por ejemplo; humus, ácidos húmicos y carbón activado. La mayoría de los cuales son bien conocidos por sus propiedades como mediadores redox (Rau *et al.*, 2002; Van Der Zee *et al.*; 2003, Cervantes *et al.*; 2004, Kwon & Finieran, 2006).

A continuación se describen algunos de los mediadores redox que han sido utilizados en investigaciones anteriores.

2.4.1 Piridina

La piridina es un líquido incoloro e inflamable que tiene un olor desagradable. Puede ser producida a partir del alquitrán crudo o de otras sustancias químicas. La piridina se utiliza como solvente y en la producción de muchos productos diferentes como medicinas, vitaminas, condimentos de alimentos, pesticidas, tintes, productos de goma, adhesivos e impermeabilizantes para telas. La piridina también puede formarse a partir de la degradación de muchos materiales naturales en el medio ambiente.

La piridina se ha utilizado como catalizador en la producción de dimetil- α -naftilamina (Germuth, 1929). Germuth (1929) encontró que el uso de piridina, como agente catalítico, en la producción de dimetil- α -naftilamina, proveniente de α -naftilamina y sulfato de metilo, incrementa la producción de dicho compuesto en un intervalo de 51.3% a 65.8%, cuando es utilizada en la proporción adecuada (4 cm³ de piridina por mol de α -naftilamina). Proporciones menores o mayores disminuyen el % de producción de dimetil- α -naftilamina. Además, es importante mencionar que, el material en presencia de piridina es de alta calidad.

2.4.2 Porfirinas

Las porfirinas existen en la naturaleza como parte de tres grupos de compuestos: clorofila, vitamina B₁₂ (cobalamina) y hemo, y cada uno está formado de un tetrapirrol, la estructura es muy similar y sólo se diferencian porque cada una está unida a un metal

diferente, la clorofila contiene magnesio, la cobalamina, cobalto y el hemo, hierro. Estas estructuras son importantes en numerosas actividades metabólicas fundamentales (Orellana, 2002). Las porfirinas están presentes en el control de sistemas de transporte de electrones de los organismos.

2.4.3 Cobalaminas (Vitamina B₁₂)

La B₁₂ es la vitamina más compleja en cuanto a su estructura química. En realidad, cuando decimos vitamina B₁₂ nos estamos refiriendo a un grupo de compuestos que contienen cobalto y se llaman cobalaminas. La vitamina B₁₂ es una coenzima. Las enzimas son proteínas encargadas de acelerar una reacción química biológica. Sin ellas, estas reacciones no se realizarían de forma tan eficaz. Algunas de estas enzimas no funcionan sin la presencia y ayuda de otras sustancias, no proteicas, que son lo que se llaman coenzimas o cofactores. No se consumen durante la reacción, sino que se unen a ciertos grupos químicos al principio y se liberan al finalizar ésta (Pérez, 2006). En la naturaleza, las fuentes primarias de esta vitamina son ciertos microorganismos que crecen en el suelo, aguas negras, agua o intestino de animales que sintetizan la vitamina (la Vitamina B₁₂ se encuentra en hígado, carne, leche y huevos) (Orellana, 2002).

Hashsham & Freedman (1999) evaluaron el efecto de hidroxicobalamina (OH-Cbl) en la transformación de altas concentraciones de tetracloruro de carbono (TC) por *Acetobacterium woodii*. La transformación completa de 470 µM (72 mg/L) de TC fue alcanzada en 2.5 días por *A.woodii*, con la adición de 10 µM de OH-Cbl junto con 25 µM de fructosa. Esto fue aproximadamente 30 veces más rápido que con el cultivo de *A.woodii* sin OH-Cbl, y 5 veces más rápido que los controles que sólo contenían OH-Cbl (sin bacterias ni fructosa).

Zou *et al.* (2000) estudiaron el efecto del contenido de sustrato para crecimiento bacteriano y Vitamina B₁₂ en la biotransformación anaerobia de TC, bajo condiciones de reducción, utilizando cultivos alimentados con 1, 2, propaneíol, dextrosa, propionaldehído, acetato, y nitrato. Ellos encontraron que la tasa de biotransformación de TC incrementó linealmente con un alto contenido intracelular de Vitamina B₁₂, el cuál fue 3.8, 4.7 y 16 veces mayor al encontrado en cultivos alimentados con propionaldehído, dextrosa, y acetato, respectivamente, y la tasa constante de biotransformación de primer orden fue 2.8, 4.5 y 6.0 veces mayor a la de dichos cultivos, respectivamente. No ocurrió reducción de TC con únicamente sustrato,

sugiriendo que el factor intracelular es el responsable de la biotransformación de TC. El cultivo alimentado con propaneíol fue capaz de mantener una tasa constante de biotransformación por 16 días, sin la adición de sustrato nuevo.

2.4.4 Flavinas

Las flavinas, o mejor conocidas como flavo proteínas, son enzimas que catalizan reacciones de oxido-reducción en sistemas biológicos. La vitamina B₂ o riboflavina está en la naturaleza casi exclusivamente como un constituyente de dos flavin-coenzimas, flavina-mononucleótido (FMN) y flavina-adenina-dinucleótido (FAD). De todos los cofactores naturales, solamente los flavina-nucleótidos tienen la habilidad única de transferir uno o dos electrones y de promover la oxidación simple de oxígeno molecular. Se sabe que todos los componentes flavina forman sistemas termodinámicamente reversibles. Por lo tanto, las flavinas pueden ser utilizadas como buenos mediadores de electrones (Berchmans & Vijayavalli, 1995).

Lindén *et al.* (2003) desarrollaron una muy alta oxidación de sulfuro alílico y vinílico a sus correspondientes sulfóxidos, utilizando flavina como catalizador de la oxidación y peróxido de hidrógeno como oxidante terminal. Los sulfóxidos se formaron con un excelente rendimiento y de manera muy selectiva, aún cuando se utilizó un exceso de oxidante. La formación de compuestos sulfonados fue suprimida <0.5% (lo normal es 1.5%). Con el uso de 0.04 equivalentes de flavina y 4 equivalentes de peróxido de hidrógeno obtuvieron un rendimiento de aislamiento de 60% después de 3 hr.

Field & Brady (2003) evaluaron el uso de riboflavina como mediador redox, en la reducción de colorantes. Ellos evaluaron el papel de este catalizador en la reducción del colorante “amarillo mordiente 10” (AM10). La tasa total de decoloración (V total) se dividió en dos formas: la tasa de reducción debida al contacto directo entre enzimas presentes en el lodo con el colorante (V directo); y la tasa de reducción mediada por riboflavina (V mediada). Los investigadores encontraron que la riboflavina incrementó la tasa de decoloración total en un 61% a concentraciones muy bajas del catalizador (9 µmol), lo que corresponde a una relación molar riboflavina:colorante de 1:60.

2.5 SUBSTANCIAS HÚMICAS

Las sustancias húmicas se encuentran con gran asiduidad en el medio natural en suelos, sedimentos y aguas. Son residuos de plantas y animales en estado de

descomposición, unidos a los productos sintetizados por los microorganismos del suelo y ciertos intermedios de dicha síntesis. Esta composición no es estable sino que presenta gran dinamismo. Entre un 60% y un 90% de la materia orgánica del suelo está constituida por estos materiales de naturaleza lignoproteica (Ramos, 2000).

En el suelo, las sustancias húmicas se encuentran asociadas, mediante uniones de carácter débil (puentes de hidrógeno y fuerzas de van der Waals), a otra fracción orgánica constituida por productos de composición química definida y de alto peso molecular, polisacáridos y proteínas, sustancias simples como azúcares y aminoácidos y otras pequeñas moléculas. Sin embargo, en algunos casos, esas uniones son de tipo covalente. Todo este heterogéneo grupo de materiales se engloba bajo el término de sustancias no húmicas. En conclusión, el humus está formado por sustancias húmicas y no húmicas, aunque los términos humus y sustancias húmicas son empleados como sinónimos por algunos autores (Ramos, 2000).

Aunque las sustancias húmicas son compuestos considerados a ser muy inertes, por su gran estabilidad estructural, se ha encontrado nueva evidencia que indica que éstos pueden tener roles activos en la degradación de materia orgánica bajo condiciones anaerobias. El humus y las quinonas han mostrado tres distintos roles como transportadores de electrones para soportar la transformación abiótica y biológica de contaminantes (Field *et al.*, 2000):

- Aceptor de electrones para la respiración microbiana: Lovely *et al.* (1996) reportaron que la bacteria *Geobacter metallireducens* fue capaz de utilizar sustancias húmicas purificadas y el compuesto modelo antraquinona-2,6-disulfonato (AQDS) como aceptores terminales de electrones soportando con esto la oxidación anaerobia de acetato a CO₂. Durante estos procesos, se vinculó la conversión de acetato y otros compuestos a CO₂ con la reducción de las quinonas en el humus a hidroquinonas (forma reducida de las quinonas). Desde entonces, se han reportado una gran variedad de microorganismos que utilizan humus o quinonas como aceptores finales de electrones en su cadena respiratoria.
- Mediador redox para procesos de reducción: existe evidencia que indica que las sustancias húmicas y las quinonas pueden jugar un rol importante en la transferencia de electrones de microorganismos para soportar la

biotransformación reductiva de varios contaminantes prioritarios. Las observaciones iniciales fueron hechas al reducir colorantes azo a aminas aromáticas (incoloras) por bacterias aerobias incubadas bajo condiciones anóxicas (Figura 2.1). La antraquinona-2-disulfonato (AQS) provocó un aumento de la reducción de colorantes. Se mostró un aumento en las tasas de reacción, teniendo potenciales redox bajos, cuando se agregaron quinonas. Sin embargo, no sólo se han utilizado en la biotransformación reductiva de colorantes, sino también para otros contaminantes como nitroaromáticos y solventes polihalogenados (Doong & Chiang, 2005; Kwon & Finieran, 2006).

- Donador de electrones para microorganismos: varios estudios han mostrado que las sustancias húmicas reducidas o los compuestos modelo hidroquinónicos son buenos donadores de electrones para microorganismos, ya que proveen energía para la reducción de aceptores de electrones más oxidados como nitrato, fumarato, perclorato, entre otros (Field *et al.*, 2000).

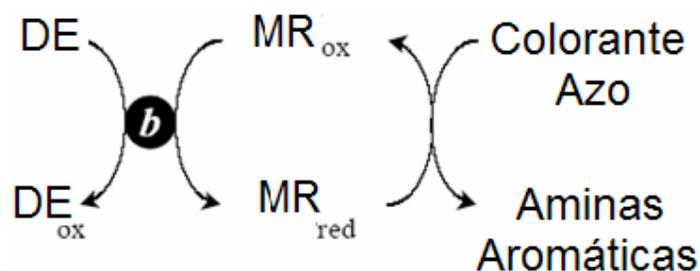


Figura 2.1 Representación del mecanismo biológico anaerobio de reducción de colorantes azo acoplado con un mediador redox; MR=mediador redox; DE=donador de electrones; b=bacteria (Van der Zee, 2002).

La decoloración reductiva de colorantes azo en presencia de mediadores redox ocurre en dos pasos distintos (Figura 2.1), el primer paso se da por la reducción de un mediador enzimático no específico, y el segundo paso se debe a la re-oxidación química de un mediador por los colorantes azo (Keck *et al.*, 1997).

2.6 PARTICIPACIÓN DE MEDIADORES REDOX EN LA (BIO)TRANSFORMACIÓN REDUCTIVA DE COLORANTES AZO

En la Tabla 2.1 se describen algunas investigaciones relacionadas con la reducción de colorantes azo en las que se han explorado mediadores redox como catalizadores.

Tabla 2.1 Investigaciones relacionadas con la reducción biológica de colorantes azo

Colorante	Microorganismo o s o cepas	Mediador Redox	Resultados	Referencia
AM10	Lodo granular anaerobio	Riboflavina	61% de decoloración a bajas concentraciones de mediador (9.1 μ M)	Field & Brady, 2003
Amaranto	Cultivos puros* y Lodo activado	AQS, Lawsona, y AQDS	Tanto los cultivos puros como el lodo activado aumentaron la tasas de decoloración en presencia de las quinonas	Rau <i>et al</i> , 2002
Azul reactivo 5 y Azul reactivo 19	Lodo anaerobio granular	AQS	La reducción completa de colorante únicamente se observó con Azul reactivo 5, y se alcanzó a 55°C con AQS	Dos santos <i>et al</i> , 2005
Rojo Reactivo 2 (RR2) y Agua textil residual	Lodo anaerobio granular	AQDS, AQS, 1, 4, benzoquinona (BQ)	Con agua residual textil, y AQDS, el tratamiento termofílico (55°C) mostró un mayor incremento de la capacidad de transferencia de electrones, 3.6 veces más que el tratamiento mesofílico. La reducción de RR2 en presencia de AQS fue 3.8 (55°C) y 2.3 (30°C) veces mayor que sin AQS. La mezcla de AQS con BQ no presentó aumento en la decoloración	Dos santos <i>et al</i> , 2004

*Cultivos puros: *Sphingomonas xenophaga* BN6, *Escherichia coli* K12, *Rhizobium radiobacter* d3, *Bacillus subtilis*, *Rhodococcus erythropolis* MP50, *Lactobacillus plantarum*, *Flexibacter filiformis*, *Halobacterium salinarum*.

2.7 ASPECTOS QUE LIMITAN LA APLICACIÓN DE MEDIADORES REDOX

Aunque los mediadores redox son de gran utilidad en la degradación de algunos contaminantes, como ya se ha mencionado anteriormente, presentan algunas limitaciones por las cuales no son usados con regularidad en los sistemas de tratamiento de aguas residuales.

Los efectos de los diferentes mediadores redox existentes varían significativamente entre las diferentes cepas bacterianas y los tipos de contaminantes de interés (Field & Cervantes, 2005). Kwon & Finieran (2006) corroboraron lo anterior al reportar que las sustancias húmicas incrementaban la reducción de ciclotrimetilenetrinitramina (RDX) mediante la participación de *G. sulfurreducens* en comparación con células sin la presencia de sustancias húmicas, pero que la reducción de RDX por *G. metallireducens* no fue estimulada por las mismas sustancias húmicas utilizadas con la bacteria anterior.

Por otra parte, es importante comentar que varios parámetros ambientales, como potencial redox, temperatura (Dos santos *et al.*, 2004), y estructura química influyen la reactividad de los catalizadores durante la transformación de los contaminantes (Rau *et al.*, 2002), esto fue observado por Doong & Chiang (2005) durante la degradación de TC utilizando quinonas como catalizadores.

A pesar de la gran ventaja que representa la aplicación de mediadores redox en procesos de decoloración, su empleo a nivel mundial es muy escaso, debido a que los mediadores solubles, como AQDS, no son retenidos en los reactores, por lo cual es necesario adicionarlos continuamente en el sistema. Lo anterior, representa elevados gastos de operación y mantenimiento de los sistemas de tratamiento. Como consecuencia, existen en la actualidad sólo algunos casos aislados en los que empresas europeas aplican este tipo de catalizadores para acelerar la conversión de compuestos específicos de sus aguas residuales (Cervantes *et al.* 2003). Los catalizadores también pueden tener efectos inhibitorios sobre algunos microorganismos, como es el caso reportado por Aranda-Tamaura *et al.* (2007), quienes observaron una disminución de la tasa de oxidación de sulfuro y la actividad microbiana de un lodo desnitrificante, generado por la presencia de Lawsona.

2.8 MATERIALES SORBENTES

Aunque existen varios materiales sorbentes, solamente pocos tipos genéricos o matrices dominan el uso comercial para la adsorción e intercambio iónico: carbón activado, sílice gel, zeolitas, alúmina activada y resinas de intercambio iónico.

2.8.1 Carbón Activado

El carbón activado ha sido utilizado como un adsorbente multiusos, es un material anfótero y es el adsorbente más utilizado en el ámbito industrial y se emplea tradicionalmente en la eliminación de olor, color y sabor que son causados por contaminantes en niveles traza. El carbón activado comercial se ha utilizado desde 1930 (Yang, 2003; Piraján, 2007).

Existen dos tipos: carbón activado en polvo (CAP) y carbón activado granular (CAG). El CAP se adiciona a sistemas de tratamiento de agua residual industrial para adsorber elementos tóxicos. El CAP saturado es de difícil regeneración y usualmente debe ser desecho después de su primer uso. Normalmente el CAG se utiliza en filtros o columnas de lecho empacado. Una cama de CAG trata soluciones acuosas pasándolas a través de ésta. Generalmente el GAC puede ser regenerado (Treatment Specific Guidance- Carbon Adsorption, 2002).

2.8.2 Alúmina Activada

La alúmina activada es utilizada principalmente como desecador, aunque existen muchas formas modificadas disponibles para su aplicación en purificación de efluentes contaminados; por ejemplo, con Arsénico. Es un compuesto inorgánico fácilmente utilizable y ampliamente aplicado como fase estacionaria en separaciones cromatográficas. También, ha sido utilizada en síntesis orgánica como catalizador ácido o básico y como soporte insoluble de reactivos (Soai *et al.*, 1990).

2.8.3 Sílice Gel

La sílice gel se ha utilizado como soporte para una gran variedad de sustancias, como catalizadores quirales, diaminas, células de algas, entre otros. Prado *et al.* (2002) reportaron la inmovilización de ácido húmico (AH) en sílice gel modificada con 3-aminopropiltrimetoxisilano (APTS). La inmovilización se llevó a cabo a través de dos rutas: adsorción e inmovilización química covalente. El espectro infrarrojo confirmó la inmovilización de HA usando ambos procedimientos.

2.8.4 Zeolitas

Las zeolitas sintéticas, fueron inventadas por Milton en 1959, son utilizadas por sus especiales propiedades de adsorción debido a su superficie química única y su estructura de poros cristalina. Sin embargo, cabe mencionar que una gran cantidad de las zeolitas comerciales son utilizadas para intercambio iónico (cationes) y como catalizadores (Yang, 2003; Piraján, 2007). Además, las zeolitas tienen características estructurales únicas y son resistentes a la biodegradación, por lo cual han sido utilizadas en estudios como soportes para catalizadores como enzimas (glucosa oxidasa) y nanopartículas (Pt y Pd) (Liu *et al.*, 1997; Mandal *et al.*, 2004).

2.8.5 Resinas de Intercambio Iónico

Las resinas de intercambio iónico son particularmente adecuadas para la eliminación de iones por varias razones: las resinas poseen una alta capacidad para los iones que se encuentran en bajas concentraciones, las resinas son estables y se regeneran fácilmente, los efectos de la temperatura son en su mayoría insignificantes, y el proceso es excelente tanto para grandes como pequeñas instalaciones, por ejemplo, desde suavizadores de agua para el hogar hasta grandes instalaciones de servicios (Avilla, 1999). Más adelante se abundará en las características y tipos de resinas de intercambio iónico.

2.9 FUNDAMENTOS DE ADSORCIÓN E INTERCAMBIO IÓNICO

El término sorción es utilizado para definir algunos fenómenos, comúnmente incluye los términos adsorción y absorción, cuando la naturaleza de un fenómeno en particular es desconocido o no se sabe (Crittenden *et al.*, 2005).

Cabe mencionar que el intercambio iónico es similar a la adsorción, en ambos casos, una especie disuelta es captada por un sólido. La diferencia característica entre los dos fenómenos es que el intercambio iónico, en contraste con la adsorción, es un proceso estequiométrico. Cada ión eliminado de la solución es reemplazado por una cantidad equivalente de otra especie iónica de la misma carga eléctrica. En la adsorción, por el otro lado, un soluto es captado y puede ser reemplazado o no por otra especie. Esta distinción parece ser clara. Sin embargo, algunas veces es difícil aplicarlo en la práctica, ya que normalmente el proceso de intercambio iónico es acompañado por la adsorción o desorción de electrolitos, y la mayoría de los sorbentes comunes como alúmina y carbón activado pueden actuar, de igual manera, como intercambiadores

iónicos (Helfferrich, 1995). Debido a esto, también se describirán los fundamentos del intercambio iónico.

2.9.1 Adsorción

La adsorción es un fenómeno superficial, y se entiende como una operación de transferencia de masa en la cual las sustancias presentes en la fase líquida son adsorbidas o acumuladas en la fase sólida y por lo tanto eliminadas de la fase líquida. El compuesto que se adsorbe se le llama adsorbato y a la fase donde ocurre la adsorción se le conoce como adsorbente (Crittenden *et al.*, 2005).

La adsorción es gobernada por una atracción electro-química y no por un proceso mecánico. Las fuerzas moleculares en la superficie del adsorbente se encuentran en un estado de insaturación. Según la naturaleza del enlace de adsorción, ésta puede ser física (fisisorción) o química (quimisorción) (Ponce, 2005).

- Fisisorción: es un fenómeno reversible, que resulta de las fuerzas intermoleculares de atracción débiles tipo Van der Waals entre los complejos de la superficie del sólido y las moléculas del adsorbato (Piraján, 2007). Este proceso tiene un calor de adsorción que varía entre 4 y 40 KJ/mol (Crittenden *et al.*, 2005).
- Quimisorción: se debe a una interacción química entre los complejos superficiales específicos del adsorbente y las moléculas del adsorbato, involucra enlaces químicos y por lo general, es irreversible (Piraján, 2007). El calor de adsorción de la quimisorción es, generalmente, mayor a 200 KJ/mol (Crittenden *et al.*, 2005).

La adsorción en fase líquida se debe a las interacciones entre los solutos en solución y los grupos funcionales en la superficie del adsorbente sólido. Los principales factores que afectan a la adsorción son los siguientes (Piraján, 2007):

1. Las propiedades de textura del adsorbente tales como área específica, diámetro promedio de los poros y volumen de los poros; las propiedades fisicoquímicas del adsorbente tales como la carga de la superficie,

concentraciones y tipos de sitios activos (complejos superficiales); y la composición química del adsorbente, entre otros.

2. Las características químicas y físicas del adsorbato, entre éstas destacan el tamaño de la molécula, polaridad, solubilidad, composición química y concentración del adsorbato en la solución.
3. Las características de la fase líquida, tales como pH, temperatura, fuerza iónica y polaridad.

2.9.2 Intercambio Iónico

El intercambio iónico es una operación de separación basada en la transferencia de materia fluido-sólido. Implica la transferencia de uno o más iones de la fase fluida al sólido por intercambio o desplazamiento de iones de la misma carga, que se encuentran unidos por fuerzas electrostáticas a grupos funcionales superficiales. La eficacia del proceso depende del equilibrio sólido-fluido y de la velocidad de transferencia de materia. Los sólidos suelen ser de tipo polimérico, siendo los más habituales los basados en resinas sintéticas (Belen, 2007).

Las resinas de intercambio iónico son materiales sólidos insolubles que tienen cationes o aniones intercambiables. Estos iones pueden ser intercambiados por una cantidad estequiométricamente equivalente de otros iones del mismo signo cuando el ión intercambiador está en contacto con un electrolito en solución (Helfferich, 1995).

Una resina de intercambio iónico puede considerarse como una estructura de cadenas hidrocarbonadas a las que se encuentran unidos de forma rígida grupos iónicos libres. Estas cadenas se encuentran unidas transversalmente formando una matriz tridimensional que proporciona rigidez a la resina y donde el grado de reticulación o entrecruzamiento determina la estructura porosa interna de la misma. Como los iones deben difundirse en el interior de la resina para que ocurra el intercambio, la selección del grado de reticulación puede limitar la movilidad de los iones participantes (Belen, 2007).

Las cargas de los grupos iónicos inmóviles se equilibran con las de otros iones, de signo opuesto, denominados contraiones, que están libres y que son los que se intercambian realmente con los del electrolito disuelto. Cuando dichos iones son

cationes, los intercambiadores iónicos se denominan catiónicos y cuando son aniones se denominan aniónicos (Belen, 2007).

2.9.2.1 Clasificación de Resinas (Grupos Funcionales)

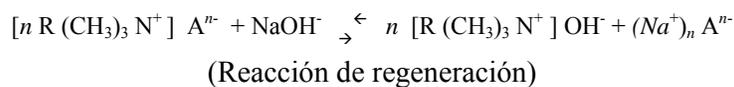
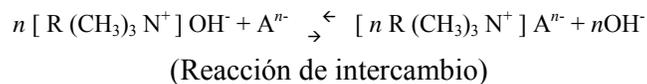
El comportamiento de intercambio iónico de las resinas está principalmente determinado por los grupos iónicos anclados (grupos funcionales). El número de grupos determina la capacidad de intercambio iónico. La naturaleza química de los grupos afecta grandemente el equilibrio de intercambio iónico (Helfferich, 1995).

Basándose en los grupos funcionales presentes en las resinas, los cuatro tipos generales de resinas de intercambio son: catiónicas de ácido fuerte (CAF), catiónicas de ácido débil (CAD), aniónicas de base fuerte (ABF), y aniónicas de base débil (ABD) (Crittenden *et al.*, 2005).

Resinas catiónicas de ácido fuerte: Las resinas CAF derivan su funcionalidad de los grupos ácidos sulfónicos. Estos intercambiadores catiónicos de ácido fuerte funcionan a cualquier nivel de pH, dividen todas las sales, y requieren una cantidad sustancial de regenerante. Esta es la resina que se escoge para casi todas las aplicaciones de suavizado y como primera unidad en un desmineralizador de dos lechos, o como componente catiónico de un lecho mixto (Avilla, 1999).

Resinas catiónicas de ácido débil: Las resinas CAD contienen grupos carboxílicos como sitios de intercambio. La resina es altamente eficiente, ya que es regenerada con casi 100% de la cantidad estequiométrica de ácido, comparado con el 200% a 300% requerido para los cationes de ácido fuerte. Las resinas catiónicas débiles están sujetas a una menor capacidad por un aumento en la velocidad de flujo, temperaturas bajas, y una proporción entre la dureza y la alcalinidad menor de 1.0. Se utilizan muy efectivamente en combinación con una resina catiónica de ácido fuerte que funciona en forma de hidrógeno, ya sea en configuración de lecho separado o lecho estratificado. En ambos casos, el agua contaminada se pone en contacto con la resina catiónica de ácido débil donde se eliminan los cationes que están asociados con la alcalinidad. Los cationes restantes son eliminados por la resina catiónica de ácido fuerte. La resina catiónica de ácido débil es regenerada con el ácido de desecho de la unidad de ácido fuerte, proporcionando un arreglo muy económico (Avilla, 1999).

Resinas aniónicas de base fuerte: Las resinas ABF tienen típicamente un grupo amino cuaternario con carga positiva. Para el grupo cuaternario Tipo 1, la reacción de intercambio para una resina en la forma de hidróxido puede ser escrita como:



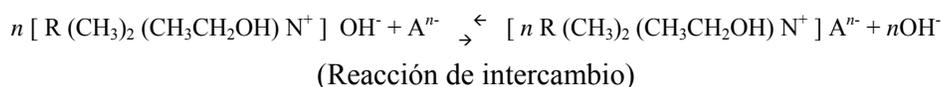
donde:

$[R (CH_3)_3 N^+]$ = monómero

n= Unidad de repetición

A^{n-} = Anión intercambiable

Para el grupo cuaternario Tipo 2, la reacción de intercambio de una resina en forma de hidróxido puede ser escrita:



donde:

$[R (CH_3)_2 (CH_3CH_2OH) N^+]$ = monómero

n= Unidad de repetición

A^{n-} = Anión intercambiable

Las principales diferencias entre resinas Tipo 1 y Tipo 2 es el grupo etanol presente en la amina cuaternaria Tipo 2. El propósito de este grupo es reducir la afinidad de la resina por iones hidróxido. Las resinas aniónicas de base fuerte tienen valores de pK_b de 0 a 1, implicando que estas fácilmente cederán un ión hidróxido si el valor de pH es menor a 13. El pH operacional de resinas ABF ($pH < 13$) hacen el aparente intercambio aniónico independiente del pH. Las resinas ABF Tipo 1 tienen una ligera mayor estabilidad química, mientras que las de Tipo 2 presentan una mayor eficiencia y capacidad de regeneración (Crittenden *et al.*, 2005).

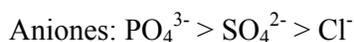
Resinas aniónicas de base débil: Las resinas ABD contienen el grupo funcional de poliamina, que actúa como adsorbedor de ácido, eliminando los ácidos fuertes, de la

corriente del efluente de cationes. Esta resina débilmente ionizada es regenerada de manera eficiente por cantidades de base casi estequiométricas, tales como el hidróxido de sodio, que restauran los sitios de intercambio a la forma de base libre. El paso de regeneración es esencialmente una neutralización de los ácidos fuertes que son recolectados en la resina y puede usar desechos cáusticos de una unidad aniónica de base sólida para realzar la economía. Las resinas aniónicas débiles deben ser usadas en aguas con niveles elevados de sulfatos o cloruros, o donde no se requiera la eliminación de la alcalinidad y del silicio (Avilla, 1999).

2.9.2.2 Selectividad de Resinas de Intercambio Iónico

La selectividad de la resina depende de las características físicas y químicas del ión intercambiable. Las propiedades químicas de los iones que impactan la selectividad son la magnitud de la valencia y el número atómico del ión. Las propiedades físicas de las resinas que influyen la selectividad incluyen la distribución y tamaño de poro y el tipo de grupos funcionales en las cadenas del polímero (Crittenden *et al.*, 2005).

Para concentraciones diluidas en fase acuosa a temperaturas encontradas en aguas de tratamiento, las resinas de intercambio iónico prefieren los contraiones de mayor valencia (Crittenden 2005), como se muestra a continuación:



La preferencia por los contraiones incrementa con la dilución de la solución (Helffferich, 1995).

Otro factor importante a considerar en la selectividad es el tamaño de iones orgánicos o complejos inorgánicos. Una resina excluirá estos iones por tamizado. Las resinas que exhiben este fenómeno son llamadas tamices moleculares. Iones muy largos o grandes para penetrar la matriz de la resina pueden ser específicamente excluidas por propia selección de las propiedades de la resina. Incrementando las reticulaciones en la resina, se producirá un mayor efecto de tamizado (Crittenden *et al.*, 2005).

2.9.3 Isotermas de Adsorción

La afinidad del adsorbato por el adsorbente es cuantificada utilizando las isotermas de adsorción. Las isotermas de adsorción son ecuaciones matemáticas que describen la relación entre la cantidad de adsorbato adsorbido sobre un adsorbente y la concentración del adsorbato en solución cuando se ha alcanzado el equilibrio a temperatura constante (Andrade, 2007).

Las isotermas de adsorción se llevan a cabo colocando un volumen determinado de solución con una cantidad conocida de adsorbato junto con varias dosis de adsorbente. La mezcla se mantiene a temperatura y agitación constante hasta que alcanza el equilibrio. Cuando esto sucede la concentración en la fase acuosa del adsorbato es medida y la capacidad de adsorción en el equilibrio para cada experimento se calcula utilizando el balance de masa siguiente:

$$q_e = (V / M) (C_0 - C_e) \quad \text{Ec. 2.1}$$

donde:

q_e = Masa de soluto adsorbido por el adsorbente (mg adsorbato/g de adsorbente)

C_0 = Concentración inicial del adsorbato (mg/L)

C_e = Concentración del adsorbato en el equilibrio (mg/L)

V = Volumen de la fase acuosa (L)

M = masa del adsorbente (g)

Para describir la capacidad de adsorción en el equilibrio de los adsorbentes se han desarrollado varios modelos matemáticos. Entre los más comunes se encuentran los modelos de Langmuir y de Freundlich (Andrade, 2007).

2.9.3.1 Isoterma de Langmuir

El modelo de Langmuir asume energías uniformes de adsorción sobre una superficie y no la transmigración de adsorbato en el plano de una superficie. Este modelo propone que cada sitio debe ser capaz de enlazar al menos una molécula de adsorbato formando una monocapa (Andrade, 2007; Hamdaoui & Naffrechoux, 2007). La ecuación se expresa en términos de acumulación de masa del adsorbato sobre el adsorbente como sigue:

$$q_A = (Q_M b_A C_A) / (1 + b_A C_A) \quad \text{Ec. 2.2}$$

donde:

q_A = Masa de soluto adsorbido por el adsorbente (mg adsorbente/g de adsorbente)

C_A = Concentración en el equilibrio del adsorbato (mg/L)

Q_M = Cantidad máxima de adsorbato adsorbida por el adsorbente (mg adsorbato/g de adsorbente)

b_A = Constante de adsorción de langmuir (L/mg)

2.9.3.2 Isoterma de Freundlich

El modelo de Freundlich, originalmente fue propuesto como una ecuación empírica y se utiliza para describir los datos de adsorbentes heterogéneos tales como el carbón activado (Crittenden *et al.*, 2005). Este modelo está representado por una ecuación exponencial, y por lo tanto asume que conforme la concentración de adsorbato incrementa, la concentración de adsorbato en la superficie del adsorbente también incrementa (Hamdaoui & Naffrechoux, 2007). Este modelo se representa como:

$$q_A = K_A C_A^{1/n} \quad \text{Ec.2.3}$$

donde

q_A = Cantidad de adsorbato eliminado por el adsorbente (mg adsorbato/ g de adsorbente)

C_A = Concentración en el equilibrio del adsorbato (mg/L)

K_A = Parámetro de Freundlich de la capacidad de adsorción, (mg/g) (L/mg)^{1/n}

1/n = Parámetro de Freundlich de la intensidad de adsorción, sin unidades.

2.10 INMOVILIZACIÓN DE MEDIADORES REDOX

Diferentes mecanismos de inmovilización han sido utilizados para en el estudio de la estructura, actividad catalítica y otras propiedades de proteínas, ácidos nucleicos y otras macromoléculas; sin embargo, respecto a las sustancias húmicas, existen muy pocas publicaciones (Klavins & Apsite, 1997). Aunado a esto, de los pocos reportes existentes, sólo algunos se enfocan al estudio de sustancias húmicas inmovilizadas para su aplicación en el tratamiento de contaminantes presentes en el agua.

Uno de esos trabajos es el realizado en el 2003 por Van der Zee *et al*, quienes probaron carbón activado (CA) como mediador redox para la reducción de colorantes azo en dos etapas (2.5 g de CA en la etapa 1 y 0.1 g de CA en la etapa 2) dentro de un reactor UASB. Tomaron en cuenta que el CA contiene estructuras quinoidales en su superficie, lo que se puede considerar como una inmovilización natural de mediadores redox. Los resultados mostraron que la adición de CA incrementa la reducción de los colorantes. En la primera fase, la eficiencia de decoloración, en presencia de CA, fue casi total (97%) y este porcentaje fue disminuyendo hasta un 90% después de varios meses de operación. Mientras que en ausencia de CA, la tasa de reducción fue de 60% al principio, y después de algunos meses de operación disminuyó a menos del 40%. Al inicio del segundo experimento, la eficiencia de decoloración lograda fue de 35% sin CA y 78% con CA. Sin embargo, después de 112 días de operación la eficiencia de decoloración disminuyó a 43 % en presencia de CA y a 32% en ausencia de CA. Los autores sugieren que la disminución en la eficiencia de decoloración fue debida a que la concentración de CA disminuyó por su salida paulatina del reactor.

Ceballos (2005), realizó procesos de inmovilización de mediadores redox (AQDS y riboflavina) en CA y posteriormente, los probó en la reducción del colorante azul directo 71 (AD71), en presencia de un consorcio de microorganismos anaerobios. Para conocer la capacidad de adsorción del carbón respecto a los mediadores redox y su afinidad, se elaboró una isoterma de adsorción de acuerdo con el modelo propuesto por Freundlich. De los mediadores redox utilizados, AQDS presentó mayor afinidad por el CA (1356 mg/g). Los resultados de la adsorción de riboflavina resultaron negativos debido a que presentó muy poca afinidad hacia el carbón activado, repercutiendo notablemente en el proceso de inmovilización. La reducción del AD71 ocurrió más rápidamente en el tratamiento que contenía lodo y carbón activado con AQDS inmovilizado ($k = 0.103$), en comparación con los tratamientos que solamente contenían lodo ($k = 0.053$), o CA ($k = 0.058$) sin AQDS. Los resultados indicaron que hubo una adecuada inmovilización de la AQDS en el CA, y que los grupos quinona quedaron disponibles, después de la inmovilización, para llevar a cabo la reacción catalítica, lo que se evidenció por la mayor velocidad de decoloración observada en los cultivos conteniendo CA saturado con AQDS.

Guo *et al.* (2007) describieron el efecto de la antraquinona (AQ) como mediador redox en la reducción de varios colorantes (Rojo Reactivo Brillante X-3B, Negro Ácido 10B, Escarlata Ácido GR, Rojo Ácido B, Rojo Ácido G, y Rojo Reactivo Brillante K-

2BP), utilizando un consorcio microbiano tolerante a altas concentraciones de sal. Inmovilizaron la AQ en alginato de calcio (AC), alcohol polivinílico (PVA)-H₃BO₃ y agar. Se investigó el efecto de varias condiciones de operación como el número de perlas con antraquinona, oxígeno disuelto, temperatura (20–50°C) y pH (6-9) en la decoloración microbiana. También evaluaron la capacidad de reutilización de la AQ inmovilizada con experimentos de decoloración secuenciados en lote. La inmovilización fue más bien un encapsulamiento de la AQ en forma de perlas en el interior de estos materiales explorados. El AC fue seleccionado como el mejor soporte para los experimentos de inmovilización debido a que el proceso de encapsulamiento fue más fácil que con los otros soportes. En los experimentos se observó que los experimentos que fueron suministrados con el mediador redox inmovilizado (200 perlas con 0.1 g de AQ) fueron capaces de decolorar los diferentes compuestos estudiados a una tasa 1.5-2 veces mayor en comparación con el control incubado sin AQ. Observaron que en el intervalo de temperatura de 20 a 50 °C la tasa de decoloración aumentó conforme se aumentaba la temperatura y la conversión final se mantenía en 95%. A temperaturas mayores de 50°C se presentó una pérdida significativa de viabilidad de las bacterias. Se encontró que el oxígeno no inhibe significativamente la tasa de decoloración. Por último, estos investigadores encontraron que en el aspecto de decoloración, las perlas con AQ tienen una buena reutilización; sin embargo, la fuerza mecánica de las perlas disminuye gradualmente, lo cual limita su potencial uso en reactores anaerobios para el tratamiento de aguas residuales.

Li *et al.* (2008) prepararon un electrodo de CA y polipirrol (PPI) dopado con AQDS (CA/PPI/AQDS). Dicho compuesto es una novedosa forma de inmovilización de mediadores redox, la cual fue probada posteriormente para catalizar la biotransformación anaerobia de compuestos nitroaromáticos (CNA's), como nitrobenzeno (NB), 2, 4- y 2, 6-dinitrotolueno (DNT). Según los resultados que obtuvieron con el estudio de espectroscopia analítica de infrarrojo confirmaron la inmovilización de PPI y AQDS sobre el electrodo de CA. En los estudios concernientes a la reducción de NAC's, encontraron que los controles con CA/PPI/AQDS, pero libres de microorganismos, presentaron una reducción menor a 3% para todos los NAC's, por lo que concluyeron el efecto de adsorción de CA/PPI/AQDS es insignificante. En tanto que, en presencia de microorganismos, pero sin CA/PPI/AQDS, la reducción de los tres isómeros de NB fue baja (20-40 % después de aproximadamente 65 h). Sin embargo, la incorporación de CA/PPI/AQDS aceleró las tasas de reducción de dichos contaminantes

(80-100 % después de aproximadamente 65 h). Se observó un aumento en las tasa de reducción con CA/PPI/AQDS de hasta 5 veces mayor que las obtenidas sin CA/PPI/AQDS. Estos resultados confirmaron que el composito de CA/PPI/AQDS preparado por polimerización electroquímica actúa como un mediador redox efectivo. Además, los experimentos de reducción anaerobia de 2, 4-DNT con CA/PPI/AQDS se realizó 6 veces sucesivas. Durante los 6 experimentos, las eficiencias de reducción fueron constantes. Esto demuestra la estabilidad de la actividad catalítica de CA/PPI/AQDS.

Lo que queda por investigar es el papel catalítico de otros mediadores redox inmovilizados en diferentes matrices, en la degradación de otros contaminantes, para así encontrar el soporte adecuado para cada una de las aplicaciones requeridas en el tratamiento de efluentes industriales.

CAPÍTULO 3. DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA

Uno de los principales problemas asociados con el tratamiento de aguas residuales textiles, es la eliminación de colorantes. La mayoría (60-70%) de los más de 10,000 colorantes utilizados en procesos textiles son los compuestos azo, que son moléculas con uno o más enlaces azo (N=N) uniendo estructuras aromáticas substituidas.

La descarga de colorantes azo es indeseable, no sólo por razones estéticas; sino también, porque muchos de estos colorantes y sus productos de reducción son tóxicos para la vida acuática, y mutagénicos para los humanos (Van der Zee, 2002).

Los colorantes azo son generalmente persistentes bajo condiciones aerobias. Sin embargo, bajo condiciones anaerobias pueden ser reducidos a aminas aromáticas (Van der Zee *et al*, 2003). Para lograr su eliminación de aguas residuales se ha utilizado un proceso biológico secuencial en el cual se combinan, un tratamiento anaerobio, como primera etapa, para su biotransformación a aminas aromáticas, seguido de un tratamiento aerobio en el que se logran degradar éstas. Cabe mencionar que la primera etapa del tratamiento representa el cuello de botella del proceso, ya que, se requieren tiempos de retención hidráulica prolongados para obtener eficiencias de conversión aceptables. Debido a esto, en los últimos años se han utilizado algunas técnicas, entre las cuales se encuentra el agregar catalizadores con propiedades de oxidorreducción (mediadores redox) para acelerar la biotransformación de colorantes azo durante los procesos anaerobios (Rau *et al.* 2002; Field & Brady, 2003; Dos santos *et al.*, 2004; Dos santos *et al.*, 2005).

A pesar de la gran ventaja que representa la aplicación de mediadores redox en procesos de decoloración, su empleo a nivel mundial es muy escaso. Lo anterior, es debido a los altos costos de operación que implica la adición continua de los catalizadores. Por lo que el principal objetivo del presente trabajo es evaluar la capacidad de diferentes matrices poliméricas para adsorber dos catalizadores con propiedades redox, bajo diferentes condiciones experimentales, con el fin de optimizar la inmovilización de al menos un catalizador, para su posterior aplicación en la biotransformación reductiva de un colorante azo.

3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Evaluar la capacidad de las matrices seleccionadas para inmovilizar dos mediadores redox distintos, mediante isotermas de adsorción, a diferentes concentraciones y pH.
- Caracterizar las matrices poliméricas seleccionadas en términos de porosidad, área específica, intercambio iónico y distribución de carga superficial, con el fin de predecir su capacidad de adsorber distintos mediadores redox.
- Evaluar la capacidad de desorción de las quinonas inmovilizadas en las matrices, mediante un ciclo de desorción con medio basal, a diferentes temperaturas.
- Cuantificar las especies presentes en el medio basal, después del ciclo de desorción a diferentes temperaturas, mediante electroforesis capilar, para identificar las especies causantes de la desorción.
- Evaluar la capacidad de desorción de las quinonas inmovilizadas en las matrices, mediante un ciclo de desorción con medio basal conteniendo diferentes concentraciones de fosfato.
- Evaluar la capacidad catalítica de los mediadores redox inmovilizados en las resinas, para acelerar la biotransformación reductiva de un colorante azo, mediante pruebas en lote.

Lo que se espera, es obtener una matriz polimérica capaz de adsorber mediadores redox, sin que se vea afectada su capacidad catalítica, para así poder utilizarlos en el tratamiento de efluentes contaminados con colorantes azo.

3.2 HIPÓTESIS

Se obtendrá la inmovilización irreversible de al menos un mediador redox en una de las matrices y se mantendrá intacta su capacidad catalítica.

CAPÍTULO 4. MATERIALES, REACTIVOS Y EQUIPOS

4.1 EQUIPOS

Los instrumentos y equipos utilizados durante esta investigación se mencionan en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1 Instrumentos y Equipos.

Equipo	Marca	Modelo
Bomba peristáltica	Masterflex	77201-60
Incubadora orbital	ESEVE	INO 65V-7
Agitador orbital	ESEVE	AGO 60-40
Microscopio electrónico de barrido	Phillips	FEG-XL30
Equipo de electroforesis capilar	Agilent	CE
Potenciómetro	Termo Scientific	Orion 5 star
Autoclave	Yamato	SM510
Centrífuga	Labnet	24D
Reactor	-----	UASB (1.3L)
Espectrofotómetro	Termo Scientific	Genesys 10UV
Analizador de área superficial y porosidad	Micromeritics	ASAP 2020

4.2 MATERIALES

Resinas de intercambio aniónico: Amberjet 4600 (Rohm and Haas), A 500 PS (Purolite), FIBAN A-1 (Fiban). Mediadores Redox: 1,2-naftoquinona-4-sulfonato (NQS) con una pureza de 98%, 9,10-antraquinona-2-6-disulfonato (AQDS) con una pureza de 98 %, ambas adquiridas de la marca Sigma-Aldrich. Colorante: rojo reactivo 2 (RR2) marca Sigma-Aldrich con una pureza de 40%.

4.3 REACTIVOS

En la Tabla 4.2 se presentan las especificaciones de los reactivos utilizados durante la investigación.

Tabla 4.2 Marca y Pureza de Reactivos.

Reactivos	Marca	Pureza (%)
NH ₄ Cl	Fermont	99.9
K ₂ HPO ₄	Reasol	98.5
MgSO ₄ · 7H ₂ O	Fermont	100
CaCl ₂ · 2H ₂ O	Reasol	74-78
NaHCO ₃	Fermont	100
Dextrosa	Fermont	100
NaH ₂ PO ₄ ·2H ₂ O	Fisher	99.5
Ácido ascórbico	Fisher	99
K ₂ Cr ₂ O ₇	Reasol	99
H ₂ SO ₄	Fermont	97.4
HCl (0.1, 0.2 y 1 N)	J.T. Baker	Solución Volumétrica
NaOH (0.1 y 0.2 N)	J.T. Baker	Solución Volumétrica

A continuación se muestra la estructura del colorante y las quinonas utilizadas en el experimento.

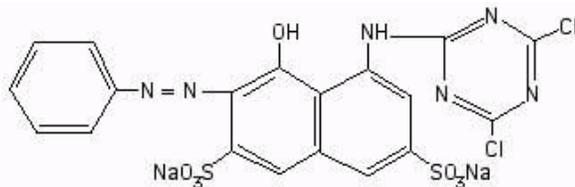


Figura 4.1 Estructura química del Rojo Reactivo 2 (RR2)

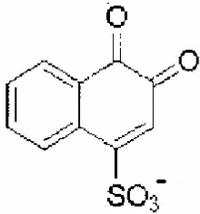


Figura 4.2 Estructura Química de 1,2-naftoquinona-4-5-sulfonato (NQS)

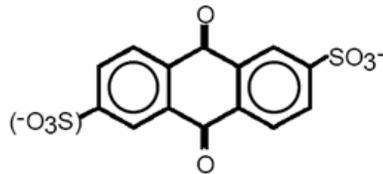


Figura 4.3 Estructura química de 9,10-antraquinona-2-6-disulfonato (AQDS)

CAPÍTULO 5. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

5.1 ACTIVACIÓN Y ESTABILIZACIÓN DEL INÓCULO

El lodo utilizado fue lodo granular metanogénico, recolectado de la planta de tratamiento de aguas residuales de Central de Malta, Lara-Grajales, Puebla. La cantidad de lodo depositada en el reactor fue de aproximadamente medio litro (15.104 g SSV/L). La temperatura a la que se operó fue de aproximadamente 25 °C y los parámetros medidos fueron el pH, cantidad de biogás producido y demanda química de oxígeno (DQO).

La primera etapa del experimento consistió en montar el reactor, tipo UASB (por sus siglas en inglés) o reactor anaerobio de lecho de lodos con flujo ascendente, con un volumen aproximado de 1.3 L.

El reactor UASB fue alimentado con un medio basal con la siguiente composición: NH_4Cl (280 mg/L), K_2HPO_4 (250 mg/L), $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (100 mg/L), $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (10 mg/L), solución de elementos traza (1 mL/L), NaHCO_3 (3 g/L), glucosa (1 g/L). El TRH del reactor fue de 12 h, por lo que el caudal fue ajustado a 1.8 mL/min.

La medición del pH y del biogás producido se realizó diariamente. Para medir el pH se tomó un volumen aproximado de 20 mL del efluente con una probeta; y para la medición del biogás se usó la metodología por desplazamiento de volumen utilizando una bureta invertida conteniendo una solución de NaOH al 3% para capturar el CO_2 y cuantificar el CH_4 . Para la determinación de la DQO se recolectó una muestra de 10 mL, tanto del influente como del efluente.

5.2 SELECCIÓN DE MEDIADORES REDOX

Se seleccionaron los mediadores antes citados (NQS y AQDS) debido a que son quinonas, que se encuentran formando parte del humus del suelo, y son muy abundantes en la naturaleza. Además, en su estructura se encuentran grupos funcionales carbonilo necesarios para el transporte de electrones, y también presentan grupos sulfonato (iones negativos), que son de suma importancia para lograr su inmovilización en las resinas de intercambio iónico.

5.3 SELECCIÓN DE RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO

Sabiendo la estructura de los catalizadores, se optó por seleccionar 3 resinas con estructuras diferentes (esférica porosa, esférica sin poros y fibrosa), pero las tres con capacidad de intercambio aniónico y de base fuerte, lo que las hace aplicables en un amplio rango de pH. Se seleccionaron resinas con diferentes estructuras y capacidades de intercambio iónico para comparar el efecto de estas diferencias en su capacidad para inmovilizar los catalizadores seleccionados.

5.4 SELECCIÓN DE COLORANTE AZO

El colorante (RR2) se seleccionó debido a que es un colorante perteneciente al grupo de los colorantes reactivos, y como se mencionó anteriormente, estos son los principales causantes de la tinción y contaminación de las aguas residuales provenientes de la industria textil, debido a que presentan una baja fijación en las telas. Además, presentan una alta toxicidad para las especies acuáticas y seres humanos, y su reducción en ausencia de mediadores redox es muy lenta.

5.5 PRUEBAS DE INMOVILIZACIÓN DE MEDIADORES REDOX EN RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO

La inmovilización de ambas quinonas se realizó con una solución estándar de quinona de 1000 mg/L. De esta solución se hicieron diluciones para obtener concentraciones de 100, 200, 400, 600 y 800 mg/L.

Del volumen de 50 mL que se tenían para cada concentración, 40 mL se depositaron en viales con capacidad de 50 mL que contenían 0.05 g de resina de intercambio iónico para obtener, después del proceso de inmovilización, el valor de la concentración final de quinona. Los restantes 10 mL se usaron para determinar las concentraciones iniciales de quinona para cada caso. Estos experimentos se llevaron a cabo a pH 6, 7 y 8, y se obtuvieron las isothermas de adsorción correspondientes.

Para realizar las curvas de calibración (en un espectrofotómetro) correspondiente a cada quinona se hicieron diluciones a concentraciones de 10, 20, 40, 60, 80 y 100 mg/L. Las curvas de calibración se obtuvieron a la longitud de onda correspondiente a cada quinona (NQS y AQDS) y se muestran en las Figuras 5.1 y 5.2, respectivamente.

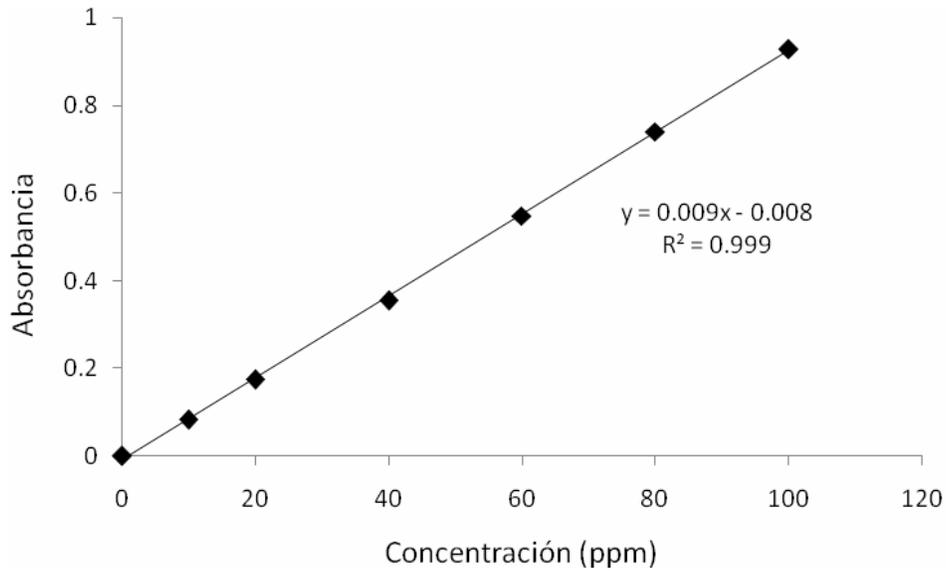


Figura 5.1 Curva de calibración de NQS (mediciones a $\lambda = 365$ nm)

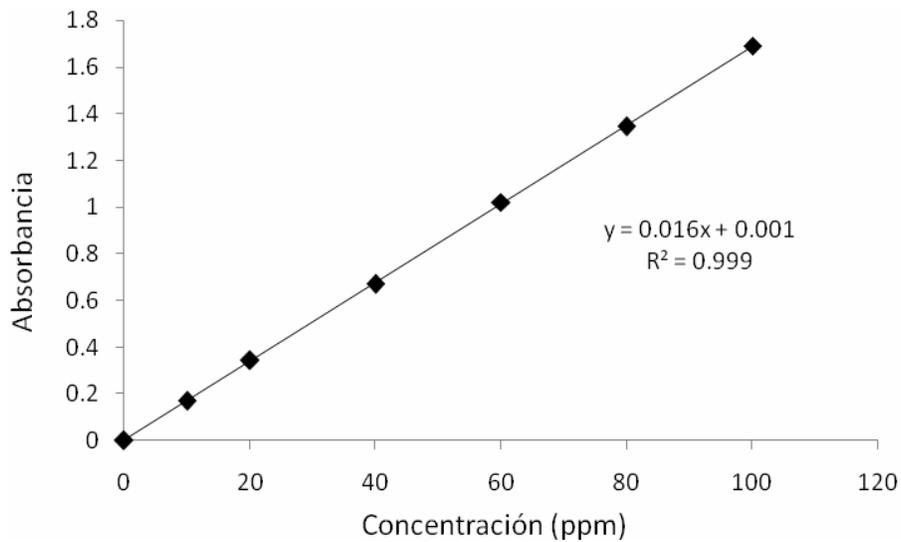


Figura 5.2 Curva de calibración de AQDS (mediciones a $\lambda = 330$ nm)

Los viales se incubaron a 25°C y se agitaron a aproximadamente 180 rpm. El pH de la solución de cada uno de los viales en cada tratamiento (pH=6,7 y 8) se ajustó diariamente hasta que el pH no varió (± 0.1).

Una vez estabilizado el pH, se tomó una alícuota de la solución de cada vial para medir la concentración final de quinona y la resina se retiró por decantación. Con el dato de la concentración final de quinona presente en la solución en el vial y la

concentración inicial leída, se obtuvieron las cantidades de quinona que fueron adsorbidas por la resina (meq/g). La masa del adsorbato adsorbido se calculó con la siguiente ecuación:

$$q_e = (V_0 C_0 - V_f C_f) / m \quad \text{Ec. 5.1}$$

donde:

q_e = masa de quinona adsorbida, mg/g

C_0 = Concentración inicial de adsorbato, mg/L

V_0 = Volumen inicial, L

m = masa del material adsorbente, g

C_f = Concentración final del adsorbato, mg/L

V_f = Volumen final, L

Una vez obtenidas las isotermas de la resina esférica sin poros (R) y la resina fibrosa (RF) con Q1 y Q2 (Figura 5.3), se determinaron las concentraciones iniciales necesarias para llevar a la saturación 4 g de cada resina con cada una de las quinonas (Tabla 5.1). Dichas saturaciones se llevaron a cabo a 25 °C y a pH 7.

Tabla 5.1 Proceso de Inmovilización de Mediadores Redox en Resinas de Intercambio Iónico a 25 °C y pH 7.

Resina	Mediador Redox	Conc. Inicial (mg/L)	*T. para alcanzar el eq. (d)	Ciclos de Desorción (d)	Conc. Desorbida (meq/g)	**Conc. Inmo. de Quinona (meq/g)
R	Q1	1400	10	1	0.03	1.429
R	Q2	1500	14	1	0.01	1.725
RF	Q1	2900	15	3	0.23	2.006
RF	Q2	3200	17	4	0.04	3.122

*Tiempo para alcanzar el equilibrio.

**Concentración Inmovilizada de quinona.

Es importante mencionar que el ajuste de pH se realizó tres veces por día y que, dependiendo de la frecuencia (mientras más ajustes por día, mejor) de este ajuste, se puede alcanzar el equilibrio en un menor tiempo.

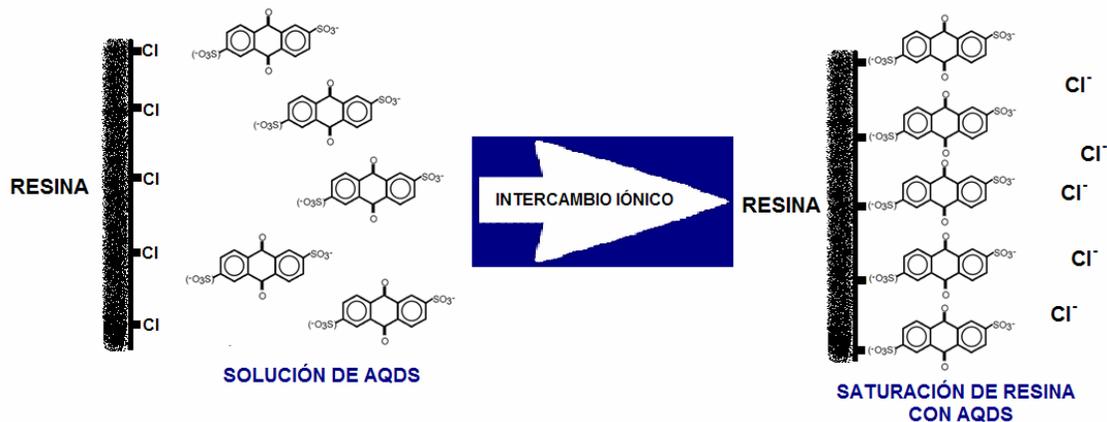


Figura 5.3 Mecanismos de inmovilización (Intercambio iónico) de quinona (AQDS) sobre una resina de intercambio aniónico.

5.6 PRUEBAS DE DESORCIÓN DE MEDIADORES REDOX INMOVILIZADOS EN RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO

Para confirmar la inmovilización de las quinonas en las resinas evaluadas, se realizaron algunos ciclos de desorción (dependiendo del porcentaje de desorción que se presentara en cada resina). En estos ciclos, la resina saturada con quinonas se lavó con agua desionizada y medio mineral, para eliminar el adsorbato en exceso, y se depositó en viales de 50 mL que contenían también medio mineral (40 mL). Este medio se diferenció del usado para la alimentación de la biomasa por la ausencia de glucosa y además la concentración del NaHCO_3 fue ajustada a 5 g/L. La incubación fue llevada a cabo a varias temperaturas (25, 35, 45 y 55°C) y a diferentes concentraciones de K_2HPO_4 (0, 50, 100, 175 y 250 mg/L) con la misma agitación que en la inmovilización (180 rpm), y se ajustó el pH a 7 hasta que no permaneció constante. Una vez alcanzado el equilibrio, se procedió a medir la concentración final de quinona en el medio. Si el porcentaje de desorción resultante era $>1\%$ se le daba otro ciclo de desorción a la resina con solución “fresca”, hasta obtener un bajo porcentaje de desorción ($\leq 1\%$). La concentración desorbida de quinona después de uno o varios ciclos de desorción se muestra en la Tabla 5.1.

5.7 MEDICIÓN DE ANIONES

Se tomaron alícuotas de las soluciones contenidas en los viales del tratamiento de desorción a varias temperaturas y se colocaron en refrigeración a 4°C sin ningún otro tratamiento previo. Se realizaron diluciones 1:2 de todas las muestras, filtrándose con una membrana (milipore) de 0.22 micras de poro antes de las diluciones. También, se prepararon estándares de SO_3^- , PO_4^{3-} y Cl^- , y se procedió a realizar el análisis de aniones en un equipo de electroforesis capilar. Se utilizó un buffer para aniones, a una temperatura de 20°C, 50 mbar de presión, y un voltaje de 30 Kv.

5.8 CARACTERIZACIÓN DE RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO

5.8.1 Distribución de Carga Superficial

Se preparó una solución de NaCl 0.1 N como electrolito, a partir de esta solución se realizaron otras soluciones, se agregaron cantidades diferentes de NaOH y HCl para alcanzar un pH diferente en cada vial (pH de 2 a 12) y se colocaron en cada vial de 50 mL y, posteriormente, se agregaron 0.05 g de resina a cada vial. A continuación, se dejaron las muestras agitando durante 3 días aproximadamente a una temperatura de 25 °C, se midió el pH inicial y final de cada muestra.

La carga superficial de las resinas se calculó por medio de la siguiente ecuación:

$$C_{IR} = [(C_N (V_B - V_A))] / m \quad \text{Ec. 5.2}$$

donde:

C_{IR} = Carga superficial de las resinas a un determinado valor de pH final, mmol/g

C_N = Concentración de la solución neutralizante, mmol/L

V_A = Volumen requerido de NaOH o HCl para obtener un valor determinado de pH en el experimento con resina, L

V_B = Volumen requerido de NaOH o HCl para obtener un valor determinado de pH en el experimento sin resina, L

m = Masa del material adsorbente, g

5.8.2 Capacidad de Intercambio Iónico

En un matraz volumétrico de 50 mL se agregaron 0.5 g de resina y 50 mL de NaOH (0.1N), el matraz se puso en agitación constante durante 5 días a 25 ° C hasta que se alcanzó el equilibrio (saturación de la resina). Pasado este tiempo, se tomó una alícuota de 10 mL del sobrenadante y se procedió a realizar una titulación ácido-base con una solución valorada de 0.2 N de HCl, midiendo el pH cada vez que se agregó 0.1 mL de HCl. La titulación se realizó por triplicado.

La cantidad de sitios disponibles en la superficie de las resinas se obtuvo mediante la siguiente ecuación:

$$C_{SA} = [(V_0(C_0 - C_1) 1000)] / m \quad \text{Ec. 5.3}$$

donde:

C_{SA} = Concentración de sitios disponibles, mmol/g

C_0 = Concentración inicial de la solución neutralizante, mol/L

C_1 = Concentración final de la solución neutralizante, mol/L

m = Masa del material, g

V_0 = Volumen inicial de la solución neutralizante, L

La concentración final (C_1) de la solución neutralizante se calculó mediante los resultados de la titulación y utilizando la siguiente ecuación:

$$C_1 = (V_T C_T) / V_m \quad \text{Ec. 5.4}$$

donde:

C_T = Concentración de la solución titulante, mol/L

V_T = Volumen utilizado de la solución titulante, mL

V_m = Volumen de la solución neutralizante, mL

5.8.3 Caracterización por Fisisorción de Nitrógeno

Los datos experimentales fueron obtenidos mediante el procedimiento que se describe a continuación: el portamuestra del equipo se cerró con un sello filtrante, éste se colocó en el puerto de desgasificación y se le aplicó vacío hasta obtener una presión menor a 15 μm de Hg. Posteriormente, se retiró el portamuestras del equipo, se pesó y se colocó la muestra de resina (0.2 g aproximadamente, sin tratamiento previo). Después el portamuestra se pesó y se colocó en un puerto de desgasificación. La muestra se desgasificó (durante 2 horas aproximadamente) a 65°C hasta alcanzar un vacío menor a 15 μm de Hg. A continuación, el portamuestras conteniendo la resina se retiró del puerto de desgasificación, se pesó y por diferencia se calculó el peso de la muestra. Por último, el portamuestra se colocó en el puerto de análisis del equipo y se llevó a cabo el análisis automáticamente (Andrade, 2007).

5.8.4 Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Energía Dispersa de Rayos-X (EDX)

La superficie de las resinas (R y RF) se analizó mediante un microscopio electrónico de barrido, equipado con un sistema de microanálisis de Energía Dispersa de Rayos-X, para realizar el análisis de la composición química de las resinas. Se secaron las muestras de cada resina (sola y con mediador redox inmovilizado) en una estufa a 60°C durante 24 h, pasado este tiempo, se colocaron las muestras en una cinta de carbono, las cuales se habían pegado antes en portamuestras (pines) del microscopio. Las muestras fueron recubiertas con un baño de oro para una mejor conducción de electrones. Los pines conteniendo las muestras se introdujeron en la cámara del microscopio donde se analizaron las muestras con un haz concentrado de electrones. La composición química se determinó por EDX en el mismo equipo y condiciones que se utilizaron en la caracterización por MEB.

5.9 CINÉTICAS DE DECOLORACIÓN

Para conocer la cantidad de biomasa que debía agregarse a las botellas serológicas se hizo la determinación de SSV. La concentración del colorante en las cinéticas de decoloración fue de 0.3 mM. Dicha concentración fue obtenida a partir de una solución concentrada de 30 mM del colorante. Para saber la longitud de onda a la que tenía que realizarse la lectura para determinar la decoloración del contaminante, fue

necesario hacer un barrido espectrofotométrico. Con esto, la longitud de onda fijada fue: 539 nm.

En las cinéticas de decoloración se usaron las resinas saturadas por el proceso descrito en la inmovilización. Para determinar la cantidad de la resina suficiente para obtener concentraciones de 0.3, 1.2, 4.8 mM de ambas quinonas, lo que se hizo fue pesar por separado la misma cantidad de esferas secas y saturadas, la diferencia de ambos pesos relacionándolo con la cantidad de moles inmovilizados en las isotermas.

La biomasa fue recolectada del reactor en un vaso de precipitado y se colocó en un tamiz No. 150 (0.00040 pulgadas), se lavó con medio mineral y depositó nuevamente en el vaso ya con medio mineral (para mantener activa la biomasa). El vaso se cerró herméticamente para proteger al lodo de su exposición al aire durante el pesado. En la balanza electrónica se pesó lo correspondiente a la resina saturada, a excepción de los controles bióticos, y se inocularon 2.528 g de lodo para cada botella serológica para obtener una cantidad final en cada botella de 30 g SSV/botella, excepto los controles químicos que contenían 48.5 ml de medio basal. Las botellas se sellaron colocándoles un tapón de caucho y un aro metálico. Para cambiar la atmósfera y mantener la anaerobiosis, se inyectó una mezcla de N_2/CO_2 (80%/20%) a cada una de las botellas, durante 5 minutos. A cada botella se le agregó 0.5 ml de una solución concentrada de glucosa, excepto a los controles químicos que además fueron esterilizados en autoclave, para obtener una concentración de 1 g DQO/L. Se dejó incubar en agitación durante 12 h. Después de este periodo de pre-incubación, para el caso de la cinética con R, se inyectó a cada botella otro pulso de glucosa de 1 g DQO/L y una concentración inicial de colorante de 0.3 mM, mientras que para la cinética con RF, el pulso fue de 3 g DQO/L y la misma concentración de colorante. Esto se realizó de esta manera debido a que en la primera cinética se observó una escasez de sustrato, lo cual se corrigió en la segunda cinética. En el caso de los controles químicos, en vez de glucosa, se agregó 0.5 mL de medio mineral. Los controles químicos contenían solamente la resina saturada con el colorante, los controles bióticos contenían lodo y colorante.

Durante el periodo de incubación la toma de muestras se hizo con una jeringa estéril tomando 0.4 mL de cada botella. Dichas muestras fueron colectadas en viales de 2 mL, para aforar se usó una solución de fosfatos (10.83 g/L de $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ y 5.38 g/L de $Na_2HPO_4 \cdot H_2O$) con ácido ascórbico (200 mg/L) agregado justo antes de cada medición para prevenir la auto-oxidación de las aminas aromáticas. Se centrifugó por 3

minutos a 10 000 rpm. Para la lectura en el espectrofotómetro se usó una celda de cuarzo. Una vez colectadas las muestras, las botellas se pusieron nuevamente en agitación a 180 rpm hasta el término de la cinética. Los tratamientos se hicieron por triplicado.

Por último, se utilizó el programa estadístico SAS para obtener las medias de las velocidades de reducción del colorante, las desviaciones estándar, y para correr la prueba de Tukey, con la cuál se comparó y determinó estadísticamente a los mejores tratamientos.

CAPÍTULO 6. RESULTADOS

6.1 ACTIVACIÓN DEL INÓCULO

Después de aproximadamente un mes de alimentar el reactor con medio basal se tomaron muestras y se obtuvieron los valores promedio de DQO ($60.95\% \pm 1.16$), producción de biogás ($725.23 \text{ mg CH}_4\text{-DQO/1*d} \pm 0.053$) y pH (7.47 ± 0.049). Estos valores se utilizaron para corroborar que la biomasa estuviese activa, para ser utilizada posteriormente en las cinéticas de decoloración.

6.2 PRUEBAS DE INMOVILIZACIÓN DE MEDIADORES REDOX EN RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO

Se realizaron pruebas de inmovilización de Q1 y Q2 en R, RP y RF a diferentes valores de pH (6, 7 y 8) y distintas concentraciones de quinona (100, 200, 400, 600, 800 y 1000 mg/L). Además, se obtuvieron isothermas de adsorción de Q1 y Q2 para cada resina.

En las Figuras 6.2 y 6.3 se presentan los resultados obtenidos de la inmovilización de Q1 y Q2 en R, respectivamente, y también se reporta el ajuste de los datos experimentales con el modelo de Langmuir. De igual manera, en las Figuras 6.3 y 6.4 se encuentran los resultados obtenidos de la inmovilización de Q1 y Q2 en RP y RF, respectivamente, y el ajuste de los datos experimentales con el método antes mencionado. Además, en la Figura 6.1 se presentan las estructuras de los grupos funcionales presentes en las resinas estudiadas obtenidas con el software VEGA ZZ 2.2.0.

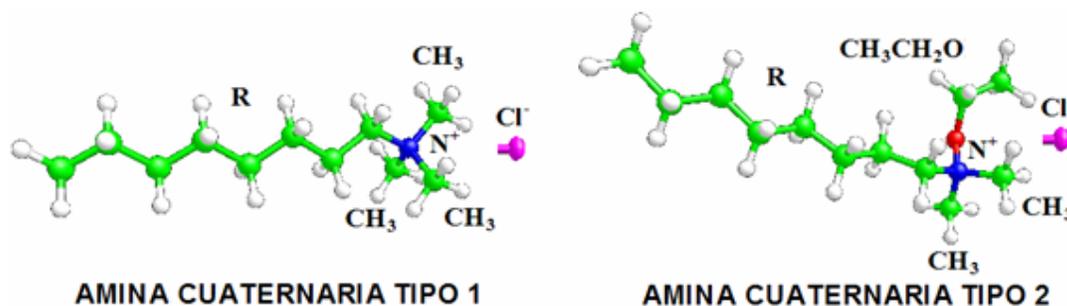


Figura 6.1 Estructura química de los grupos funcionales de las resinas.

6.2.1 Inmovilización de Q1 y Q2 en R

La adsorción de Q1 y Q2 en R está plasmada en las Figuras 6.2 y 6.3, donde se observa un comportamiento muy similar entre los resultados obtenidos a los tres valores

de pH probados. En la Figura. 6.1 se aprecia que la mayor capacidad de adsorción (1.39 y 1.42 meq/g) de Q1 en R ocurrió a valores de pH de 6 y 7, ambas con una concentración inicial de 1000 mg/L. También, en el caso de Q2 inmovilizada en R (Figura 6.3), las mayores adsorciones (1.65 y 1.71 meq/g) ocurrieron a valores de pH de 6 y 7, ambas con una concentración inicial de 1000 mg/L.

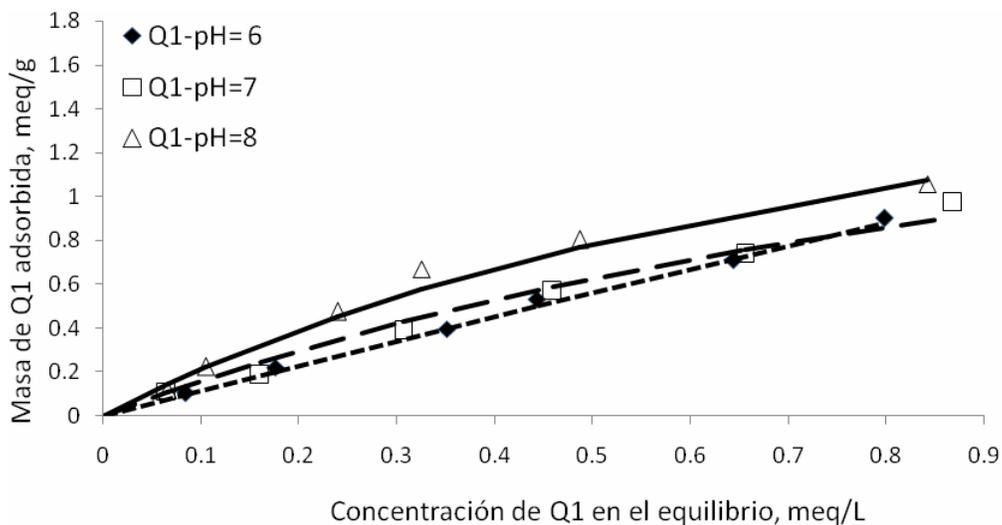


Figura 6.2. Efecto del pH en las isoterma de adsorción de Q1 sobre R, Isoterma de Langmuir a pH 6 (-----), pH 7 (——), y pH 8 (——).

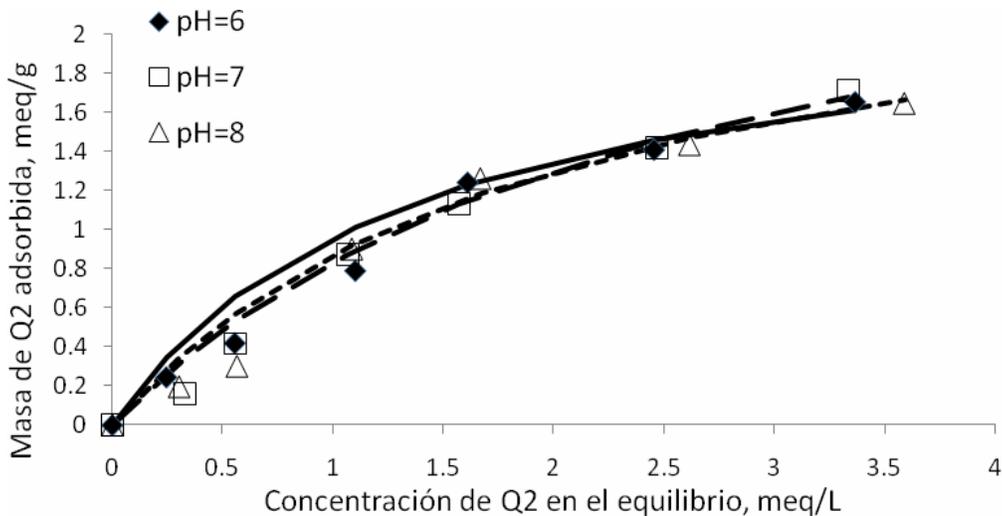


Figura 6.3. Efecto del pH en las isoterma de adsorción de Q2 sobre R, Isoterma de Langmuir a pH 6 (——), pH 7 (——), y pH 8 (-----).

6.2.2 Inmovilización de Q1 y Q2 en RP

En las Figuras 6.4 y 6.5 se aprecian las isothermas de adsorción resultantes de la inmovilización de Q1 y Q2 en RP. Para el caso de esta resina, se obtuvieron valores máximos de capacidad de adsorción de 1.19 y 1.25 meq/g con Q1 (Figura 6.4) a valores de pH de 6 y 7, respectivamente, y de 1.16 y 1.21 meq/g con Q2 (Figura 6.5) a valores de pH de 7 y 8. Para ambas quinonas la máxima capacidad de adsorción se alcanzó con una concentración inicial de 1000 mg/L.

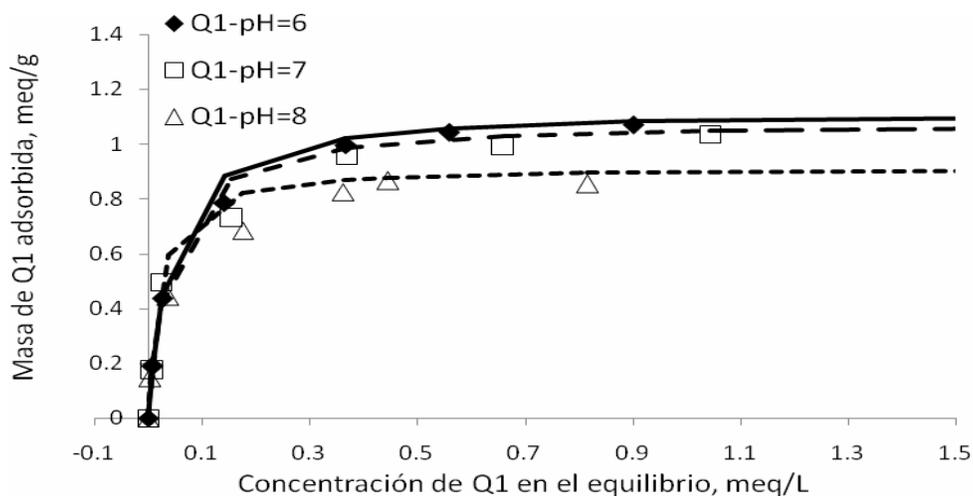


Figura 6.4. Efecto del pH en las isothermas de adsorción de Q1 sobre RP, Isoterma de Langmuir a pH 6 (—), pH 7 (—), y pH 8 (-----).

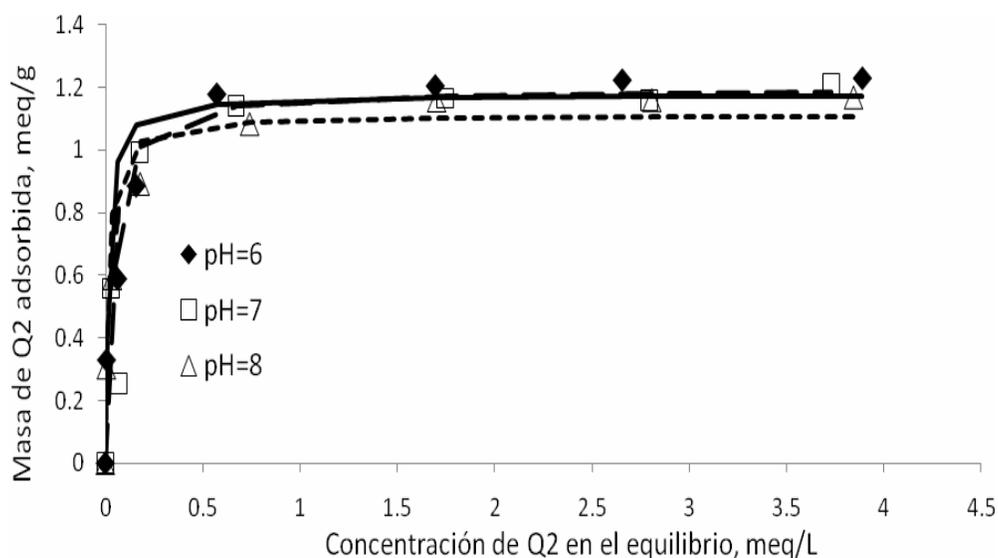


Figura 6.5. Efecto del pH en las isothermas de adsorción de Q2 sobre RP. Isoterma de Langmuir a pH 6 (—), pH 7 (—), y pH 8 (-----).

6.2.3 Inmovilización de Q1 y Q2 en RF

Los resultados obtenidos de la adsorción de Q1 en RF (Figura 6.6) arrojaron como resultado una máxima inmovilización de 1.73 meq/g a pH 6 y 1.87 meq/g a pH7. Mientras tanto, para el caso de Q2 (Figura 6.7) la máxima capacidad de adsorción (2.12 y 2.2 meq/g) se observó en los experimentos ajustados a pH 6 y 7; además, las isothermas de adsorción, a estos valores de pH, resultaron ser muy similares.

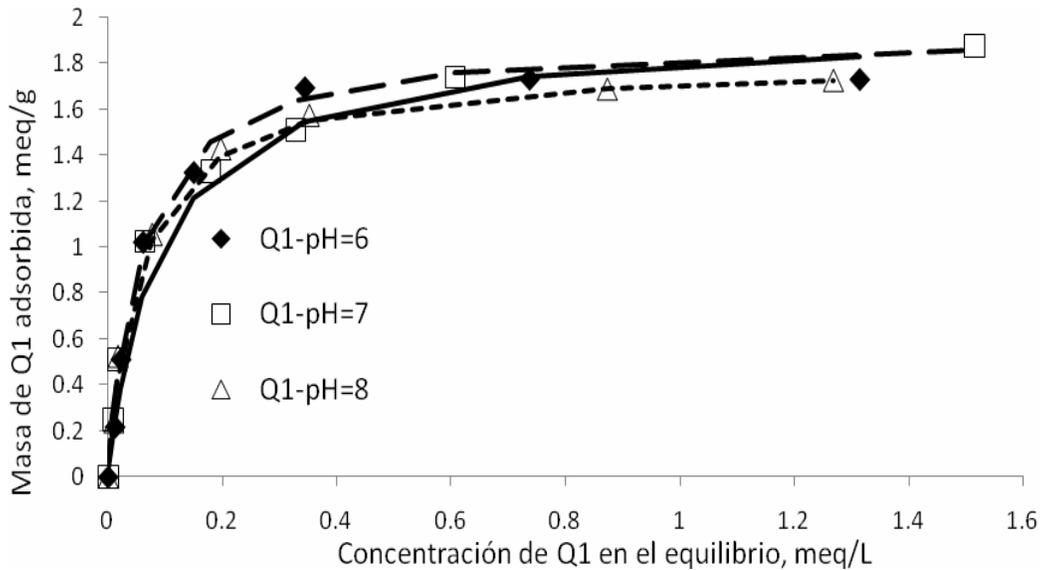


Figura.6.6. Efecto del pH en las isothermas de adsorción de Q1 sobre RF, Isoterma de Langmuir a pH 6 (—), pH 7 (—), y pH 8 (-----).

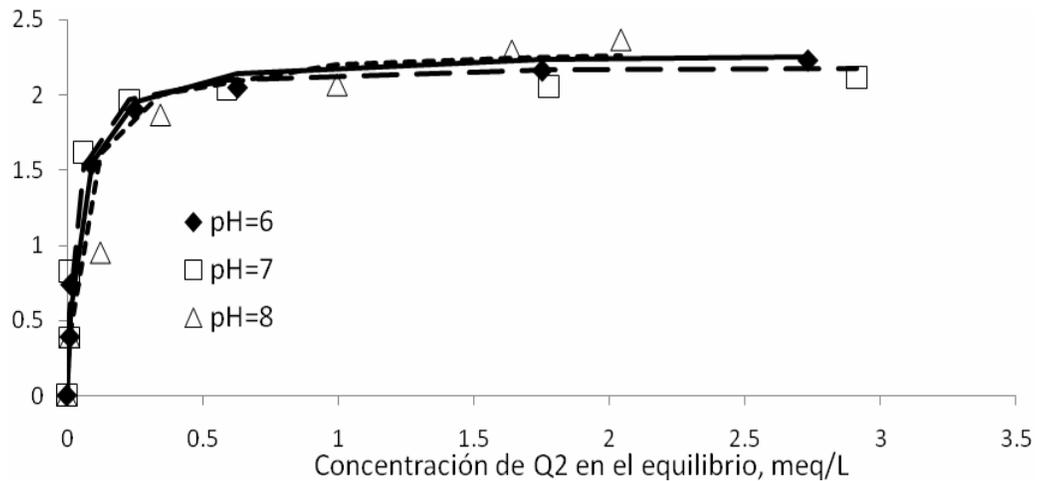


Figura 6.7. Efecto del pH en las isothermas de adsorción de Q2 sobre RF, Isoterma de Langmuir a pH 6(—), pH 7 (—), y pH 8 (-----).

6.3 PRUEBAS DE DESORCIÓN DE MEDIADORES REDOX INMOVILIZADOS EN RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO

A continuación se muestran los resultados de mayor relevancia obtenidos en las pruebas de desorción a las que fueron sometidas las resinas.

En la Figura 6.8 se presentan las cargas superficiales de los grupos funcionales presentes en las resinas.

En las Figuras 6.9 y 6.10 se muestran los datos resultantes de la desorción a 25°C de Q1 y Q2 inmovilizadas en las tres resinas en estudio. En la Figura 6.11 se presentan los datos resultantes de la desorción a 35, 45, y 55°C de Q2 inmovilizada en R y RF.

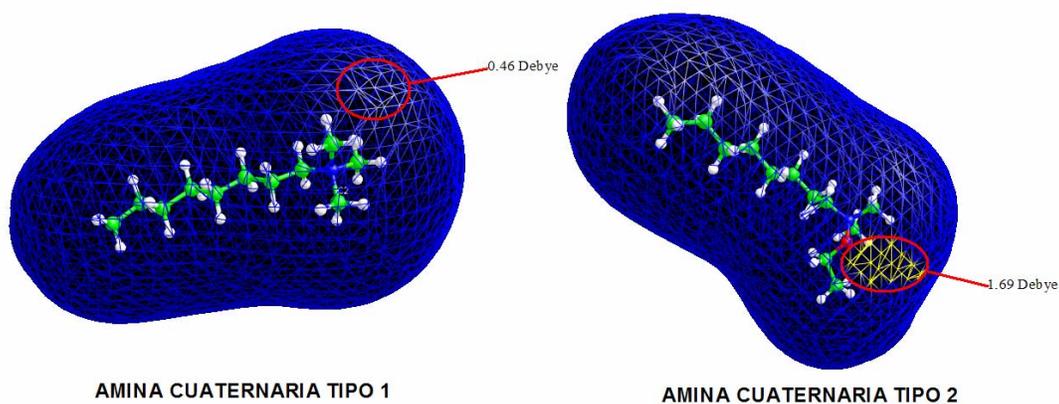


Figura 6.8. Carga superficial de los grupos funcionales presentes en las resinas.

6.3.1 Desorción de Q1 y Q2 Inmovilizadas en R, RP y RF a 25°C

La desorción de Q1 inmovilizada en R presentó un desprendimiento de 0.7% en relación a la cantidad inmovilizada inicialmente (Figura 6.9). Primeramente se tenían 1.42 meq/g, quedando inmovilizado después de la desorción (un ciclo) 1.39 meq/g.

En RP se tenían inmovilizados inicialmente 1.19 meq/g y se observó una desorción de 6.72%, dejando inmovilizados, después del primer ciclo de desorción, 1.11 meq/g. A continuación, se realizó un segundo ciclo de desorción debido a que se determinó que el porcentaje de desorción obtenido era alto (>1%). El segundo ciclo de desorción de RP dio como resultado una desorción de 1.80% (1.09 meq/g). Por último, para RP se llevó a cabo un tercer ciclo de desorción el cual resultó en una desorción de 1.83% (1.07 meq/g).

En el caso de RF se observó que se tenían inmovilizados 1.87 meq/g, quedando 1.66 meq/g después del primer ciclo de desorción (11.22%). Lo anterior, se consideró como un alto nivel de desorción, por lo tanto, se procedió a realizar un segundo ciclo en el cual se presentó una desorción de 1.2% (1.64 meq/g), y por último se hizo un tercer ciclo que dio como resultado 0.60% de desprendimiento de Q1, quedando finalmente inmovilizados 1.64 meq/g.

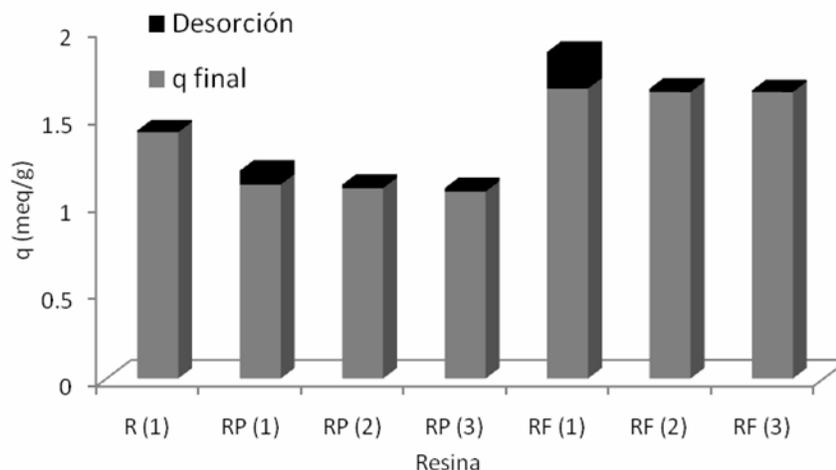


Figura 6.9. Desorción de Q1 a 25°C. R, resina esférica sin poros; RP, resina esférica con poros; RF, resina fibrosa. (1), (2), y (3) corresponden al número de ciclos de desorción.

En el tratamiento de Q2 inmovilizada en R se observó una desorción de sólo 0.58% (Figura 6.10) durante el primer ciclo. Inicialmente se tenían 1.71 meq/g quedando después de la desorción 1.70 meq/g.

En RP se tenían inmovilizados inicialmente 0.83 meq/g, y se presentó una desorción de 13.25%, quedando inmovilizados después del primer ciclo de desorción, 0.72 meq/g. Se realizó un segundo ciclo de desorción debido a que se determinó que el porcentaje resultante fue alto (>1%). El segundo ciclo de desorción de RP dio como resultado una desorción de 6.94%, dejando inmovilizados finalmente 0.67 meq/g.

En RF se tenía inmovilizado inicialmente 3.36 meq/g, quedando 3.32 meq/g después del primer ciclo de desorción (desorción de 1.19%). Aunque no se presentó una alta desorción, se procedió a realizar un segundo ciclo, en el cual, se presentó una desorción de 0.29%, y por último, se hizo un tercer ciclo que dio como resultado 0.30% de desorción, quedando finalmente inmovilizados 3.32 meq/g.

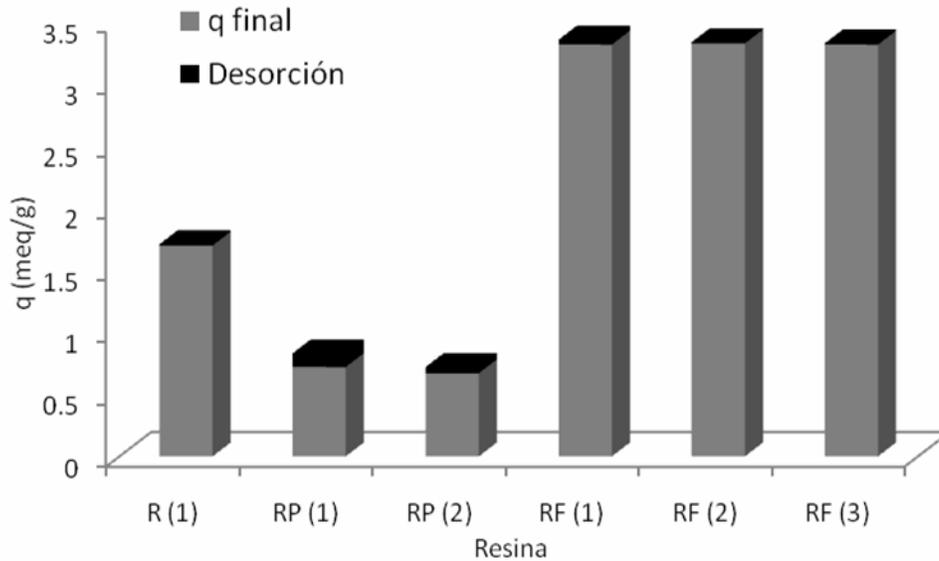


Figura 6.10. Desorción de Q2 a 25°C. R, resina esférica sin poros; RP, resina esférica con poros; RF, resina fibrosa. (1), (2), y (3) corresponden al número de ciclos de desorción.

6.3.2 Desorción de Q2 Inmovilizada en R y RF a Diferentes Temperaturas

De acuerdo a los resultados obtenidos en la desorción a 25°C, se optó por descartar a la resina porosa, por lo tanto, los siguientes experimentos sólo se realizaron con R y RF. Además, para este experimento en específico se decidió utilizar únicamente Q2, ya que con esta quinona se presentó una menor desorción y se obtuvo mayor cantidad de material inmovilizado en las resinas.

En la Figura 6.11 se observa que la desorción de Q2 inmovilizada en R arrojó los siguientes resultados: a 35°C se presentó una desorción de 3.55% (0.06 meq/g), a 45°C se obtuvo un 5.59% (0.09 meq/g), y a 55°C, un 8.02% (0.13). Mientras que, la desorción de Q2 inmovilizada en RF presentó una tendencia similar; a 35°C se desorbió un 2.70% (0.06 meq/g); a 45°C, un 3.30% (0.07 meq/g) y a 55°C, un 4.16% (0.09 meq/g).

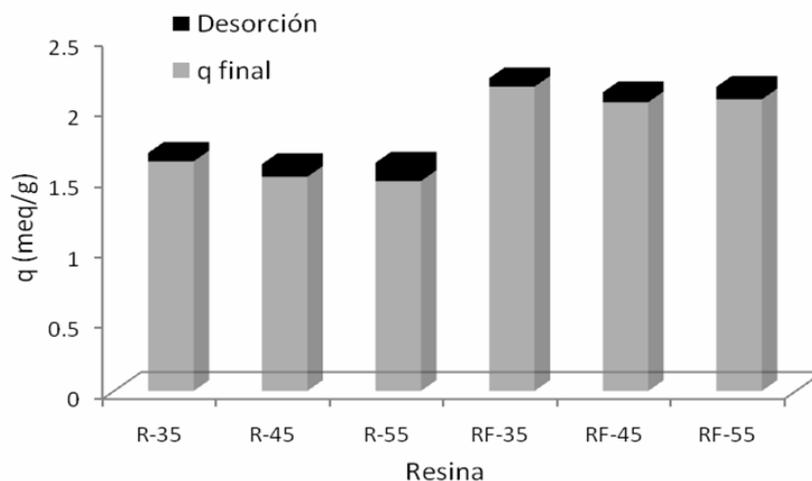


Figura 6.11. Efecto de la temperatura (35, 45 y 55°C) sobre la desorción de Q2 inmovilizada en R y RF. R, resina esférica sin poros; RF resina fibrosa. 35, 45, y 55 corresponden a las temperaturas de desorción.

6.4 CARACTERIZACIÓN DE RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO

La caracterización, como se mencionó anteriormente, se llevó a cabo sólo con R y RF debido a los bajos niveles de adsorción de los mediadores redox estudiados obtenidos con RP.

6.4.1 Distribución de Carga Superficial

Los resultados obtenidos de las pruebas de carga superficial de R y RF se muestran en las Figuras 6.12 y 6.13, respectivamente. En la Figura 6.12 se puede observar que en el intervalo de pH de 4 a 11 la resina esférica presenta prácticamente la misma carga superficial. De igual manera, la Figura 6.13 muestra que la carga superficial de RF se comportó de la misma manera en un intervalo de pH de 4 a 10.

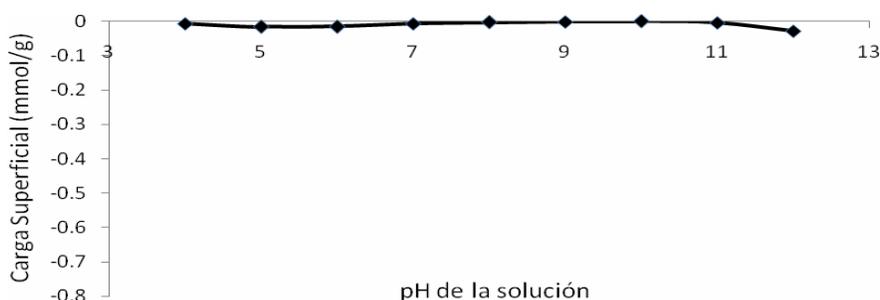


Figura 6.12. Distribución de Carga Superficial de R.

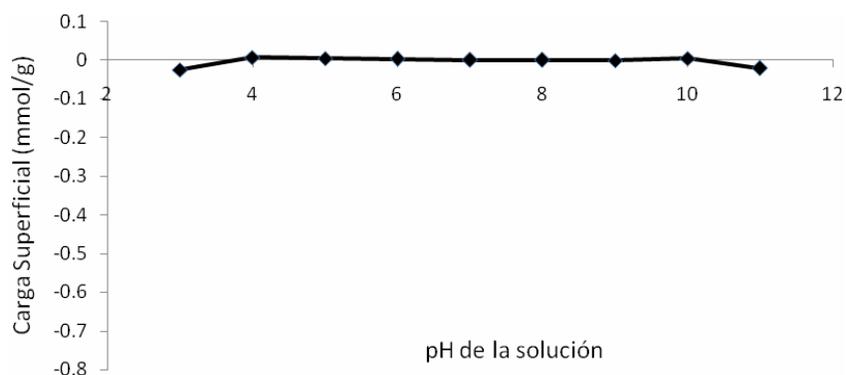


Figura 6.13. Distribución de Carga Superficial de RF.

6.4.2 Capacidad de Intercambio Iónico

En la Tabla 6.1 se muestran los resultados obtenidos de la titulación ácido-base realizada para obtener la capacidad de intercambio iónico de R y RF. Además, se muestran las capacidades de intercambio iónico de ambas resinas reportadas por los fabricantes.

Tabla 6.1 Capacidad de intercambio iónico de R y RF.

Resina	Capacidad de Intercambio Iónico (Fabricante)	Capacidad de Intercambio Iónico (Experimental)
R	1.80 meq/g	1.4 meq/g
RF	2.7 meq/g	2.35 meq/g

6.4.3 Área Específica por Fisorción de Nitrógeno

En la Tabla 6.2 se presentan los resultados obtenidos de área específica para la resina esférica (R), fibrosa (RF) y porosa (RP), obtenidos por Fisorción de Nitrógeno. Se analizaron las tres resinas para así poder compararlas y determinar si el área específica y porosidad de las resinas tienen influencia sobre la capacidad de adsorción de las mismas. En dicha tabla se observa una diferencia entre las áreas específicas de las tres resinas; RP presentó una mayor área específica que las otras dos. Con respecto a la porosidad, solamente RP presentó poros (mesoporos).

Tabla 6.2 Área específica y tamaño de poro de R, RF, y RP.

Resina	Área Superficial (m ² /g)	Tamaño de poro (Å)
R	0.40	-----
RF	0.27	-----
RP	14.44	224.3

R, resina esférica sin poros; RP, resina esférica con poros; RF, resina fibrosa.

Las isothermas de adsorción/desorción de nitrógeno de la resina porosa (Figura 6.14) muestran que tanto la isoterma de adsorción como la de desorción tuvieron el mismo comportamiento.

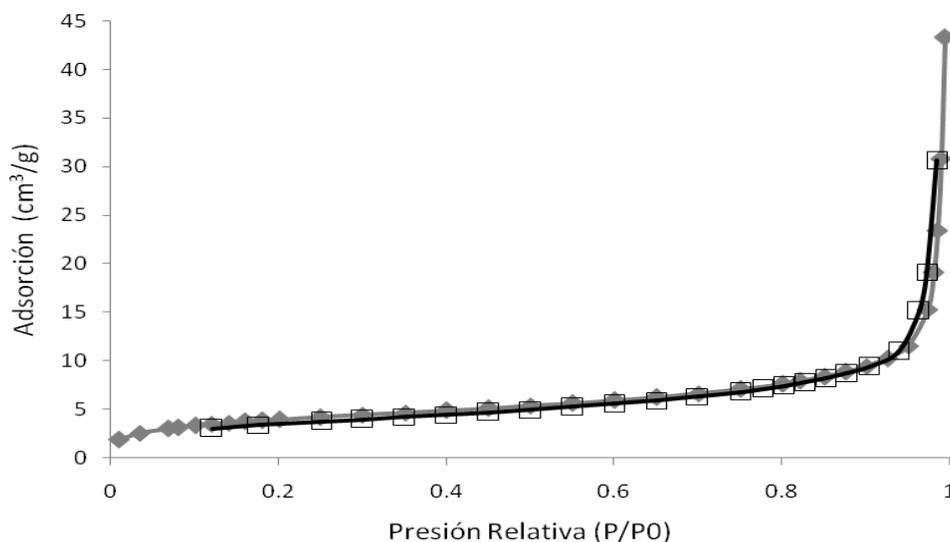


Figura 6.14. Isotherma de adsorción y desorción de Nitrógeno en RP. Adsorción. Desorción.

La Figura 6.15 muestra el tamaño aproximado de las moléculas de Q1 y Q2 obtenidas mediante el programa VEGA ZZ. Se observa que las moléculas difieren en tamaño, siendo Q2 la molécula de mayor longitud (15.17 Å), y Q1 la de mayor altura (8.82 Å) y grosor (5.79 Å).

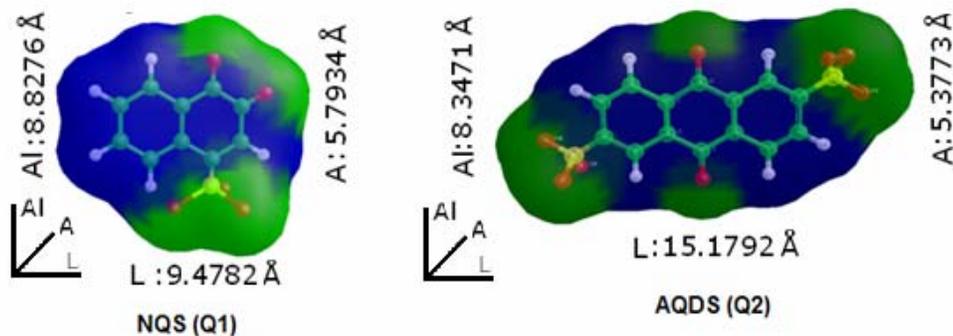


Figura 6.15 Tamaño de las molécula de NQS y AQDS. Al, alto; L, largo; A, ancho.

6.4.4 Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Energía Dispersa de Rayos-X (EDX)

A continuación se muestran los resultados obtenidos de la caracterización por MEB y EDX de las resina sin mediador redox (R y RF) y de las resinas saturadas con mediadores redox (R+Q1, RF+Q1, R+Q2 y RF+Q2).

6.4.4.1 Microscopía Electrónica de Barrido

La Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) se realizó a 12 Kilovolts (Kv) y con magnificación de 150x y 50000x en la resina esférica, para observar las diferencias morfológicas superficiales en los tres casos antes descritos.

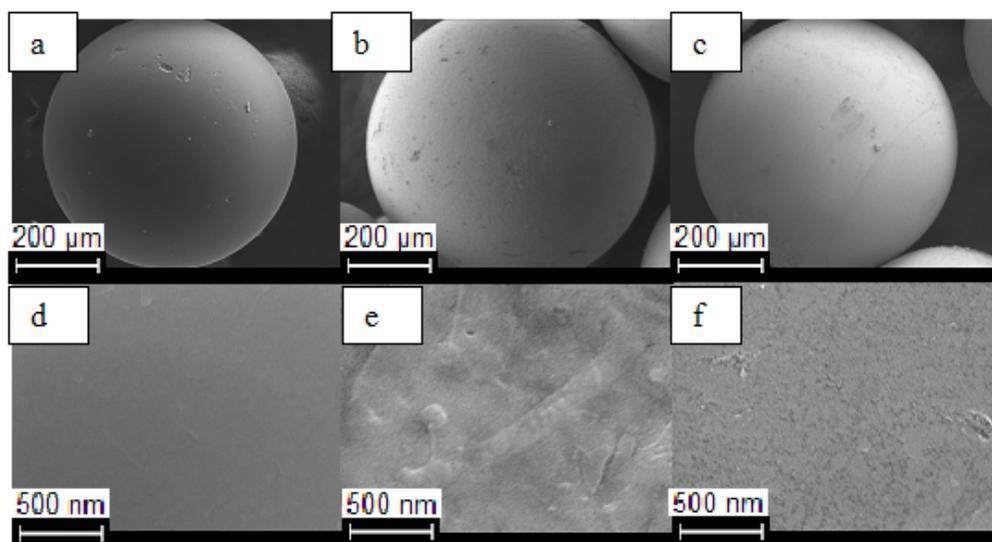


Figura.6.16. Micrografías de R (a y d), R+Q1 (b y e) y R+Q2 (c y f) a 12 Kv y con amplificación a 150x y 50000x.

Las Figuras 6.16 a y d muestran la morfología superficial de R a 150x y 50000x, respectivamente, en ambos casos se puede observar claramente una superficie lisa.

En las Figuras 6.16 b y e se observan las micrografías de R+Q1 a 150x y 50000x. En la micrografía a 150x se ve una superficie uniforme, muy parecida al caso de R; sin embargo, al hacer un acercamiento (50000x) se aprecia que la resina con Q1 en realidad presenta una superficie rugosa.

Las Figuras 6.16 c y f presentan las micrografías de R+Q2 a 150x y 50000x. Nuevamente en la micrografía a 150x se observa una superficie lisa, igual a los casos antes descritos. En la micrografía tomada a 50000x se nota claramente una superficie no uniforme, un poco menos rugosa que para el caso de Q1, pero no completamente uniforme (como el caso de R sin quinona).

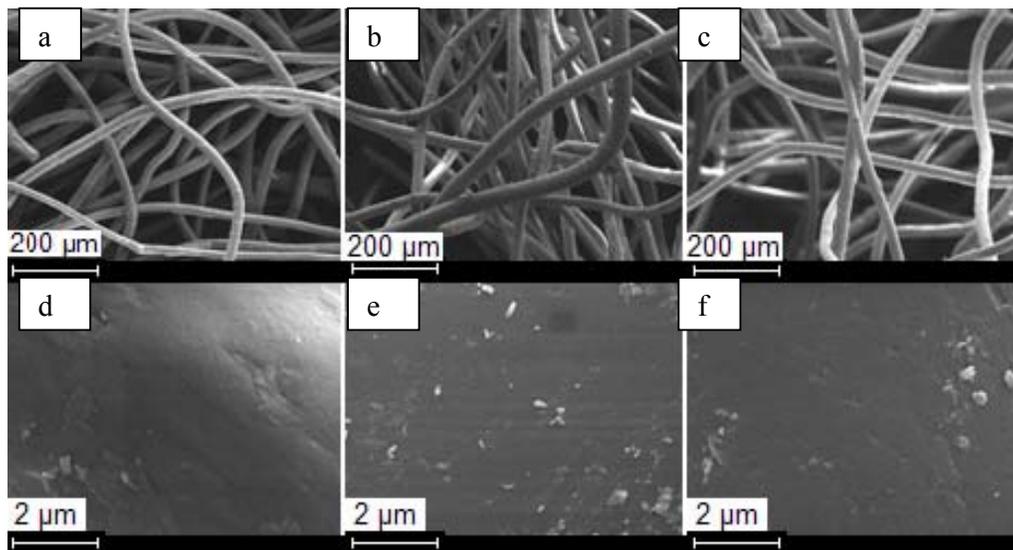


Figura 6.17. Micrografías de RF (a y d), RF+Q1 (b y e) y RF+Q2 (c y f) a 6 Kv, y con amplificación a 100x y 10000x.

Las Figuras 6.17 a y d muestran la morfología superficial de RF con 6 Kv y a magnificación de 100x y 10000x, respectivamente. En ambos casos se puede observar claramente una superficie más o menos lisa.

En las Figuras 6.17 b y e se observan las micrografías de R+Q1 a 100x y 10000x. En la micrografía a 100x se ve una superficie uniforme, muy parecida al caso de RF, al acercar más la imagen (10000x) se aprecia que la resina con Q1 también presenta una superficie parecida a la del inciso d.

Las Figuras 6.17 c y f presentan las micrografías de R+Q2 a 100x y 10000x. Nuevamente en la micrografía a 100x se observa una superficie lisa, igual a la de los casos antes descritos. En la micrografía tomada a 10000x se nota claramente una superficie uniforme, muy parecida a los casos de RF+Q1 y de RF sin quinona.

Es importante aclarar que no se tomaron micrografías a RF a las mismas magnificaciones que en el caso de R, ya que se utilizó un voltaje diferente, y el recubrimiento de oro no permitió un mayor acercamiento de las muestras.

6.4.4.2 Caracterización por Energía Dispersa de Rayos-X (EDX)

La caracterización por microanálisis de EDX se llevó a cabo de igual manera para R, RF, R+Q1, RF+Q1, R+Q2 y RF+Q2, con lo cual se obtuvo la composición química de los materiales estudiados. Los resultados cualitativos y cuantitativos obtenidos de la resina esférica y fibrosa se presentan en % en peso en las Tabla 6.3 y 6.4, respectivamente.

Tabla 6.3 Composición química de R, R+Q1 y R+Q2 determinada por EDX.

Muestra	(% en Peso)						
	C	N	O	Cl	Na	S	P
R	78.72	3.69	5.46	12.23	----	----	----
R+Q1	76.56	4.70	10.43	2.12	1.77	4.4	----
R+Q2	73.11	3.72	14.32	1.80	----	7.05	----

En la Tabla 6.3 se presentan los resultados obtenidos de la caracterización por microanálisis de EDX de la resina esférica. Se observa la diferencia entre la composición química de R con y sin quinona. En R se encontró la presencia de C, N, O y Cl, mientras que en R+Q1 se encontraron además de estos elementos, Na y S, y se observó una disminución del % en peso de Cl y un aumento del O. En la muestra de R+Q2, de igual manera que en el caso anterior, se encontró C, N, O, Cl y S, y una disminución del Cl y aumento de O, pero no se detectó Na.

Con el % en peso de S obtenido con el análisis por EDX y el peso molecular de las quinonas, se calculó la cantidad teórica en g de SO_3^-/g de R y se obtuvieron los siguientes resultados: para Q1, 0.110 g SO_3^-/g de R, mientras que para Q2 se calcularon 0.176 g de SO_3^-/g de R. En tanto que los cálculos obtenidos con los datos de la

inmovilización fueron, para Q1, 0.104 g de SO_3^-/g de R, y 0.122 g de SO_3^-/g de R para Q2.

Tabla 6.4 Composición química de RF, RF+Q1 y RF+Q2 determinada por EDX.

Muestra	(% en Peso)						
	C	N	O	Cl	Na	S	P
RF	81.87	5.53	3.12	9.47	----	----	----
RF+Q1	79.21	4.59	10.74	0.87	----	4.58	----
RF+Q2	77.86	4.56	9.14	0.55	----	7.89	----

Los resultados obtenidos de la caracterización por microanálisis de EDX de la resina fibrosa se presentan en la Tabla 6.4 Se ve claramente una diferencia entre la composición química de RF con y sin quinona. En RF se encontró la presencia de C, N, O y Cl, mientras que en RF+Q1 se encontró, además de los elementos presentes en la resina pura, S, y se observó una disminución del % en peso de Cl y un aumento del O. En la muestra de RF+Q2, de igual manera que en el caso anterior, se encontró C, N, O, Cl y S, y una disminución del Cl y aumento de O. No se encontró presencia de Na y tampoco de P como en el caso de R con quinona.

Con el % en peso de S obtenido con el análisis por EDX y el peso molecular de las quinonas, se calculó la cantidad teórica en g de SO_3^-/g de RF y se obtuvieron los siguientes resultados: para Q1 se calcularon 0.114 g de SO_3^-/g de RF, mientras que para Q2 se calcularon 0.197 g de SO_3^-/g de RF. En tanto que los cálculos obtenidos con los datos de la inmovilización fueron: Q1, 0.168 g de SO_3^-/g de RF, y 0.221 g de SO_3^-/g de RF para Q2.

6.5 IMPACTO DE LOS IONES FOSFATO SOBRE EL PROCESO DE INMOVILIZACIÓN DE QUINONAS EN RESINAS DE INTERCAMBIO ANIÓNICO

La cuantificación de aniones se realizó para fosfato (PO_4^{3-}) y sulfato (SO_4^-), siendo éstos los iones presentes en el medio basal utilizado en la desorción que podrían competir por los sitios ocupados por las quinonas inmovilizadas. Como ya se mencionó anteriormente, las muestras fueron tomadas de los tratamientos de desorción de Q2 inmovilizada en R y RF a 35, 45 y 55°C.

Después de obtener los resultados de la cuantificación de aniones, se determinó el ión que más compitió por los sitios activos de la resina con las quinonas, y se realizaron experimentos con diferentes concentraciones de este ión en el medio basal para evaluar su efecto sobre la desorción de las quinonas.

6.5.1 Medición de Aniones (SO_4^- , PO_4^{3-})

La Figura 6.18 muestra los resultados de la cuantificación de aniones. Cabe mencionar que sólo se presentan los promedios de las 6 concentraciones que se realizaron para cada tratamiento (100-1000 mg/L). Los resultados obtenidos fueron los siguientes: se midió el blanco (alícuota obtenida del medio basal inicial utilizado en la desorción), el cual contenía 13.42 mg/L de SO_4^- y 219.58 mg/L de PO_4^{3-} , a partir de esta medición se compararon los demás resultados obtenidos.

El tratamiento a 35°C con R presentó una desorción de 2.06% (0.188 meq/g) conteniendo 11.39 mg/L de SO_4^- y 219.58 mg/L de PO_4^{3-} , lo que nos indica que no hay diferencia significativa con respecto al control, el grado de desorción determinado podría deberse a un error experimental. El tratamiento a 45°C con R presentó 4.64% (0.408 meq/g) de desorción conteniendo 9.01 mg/L de SO_4^- y 107.21 mg/L de PO_4^{3-} . En el tratamiento a 55°C con R se encontró una desorción de 5.30% (0.487 meq/g) y una concentración final de 3.92 mg/L de SO_4^- , y 80.29 mg/L de PO_4^{3-} .

Los tratamientos de RF arrojaron los siguientes datos: a 35°C se observó en la mayoría de los tratamientos una desorción de 1.56% (0.18 meq/g), cuantificándose en el equilibrio 10.94 mg/L de SO_4^- y 111.88 mg/L de PO_4^{3-} . A 45°C se cuantificaron 6.26 mg/L de SO_4^- y 98.13 mg/L de PO_4^{3-} en el equilibrio, obteniéndose una desorción de 1.76% (0.2014 meq/g). A 55°C se observó una desorción de 2.46% (0.29 meq/g) y se determinaron 5.25 mg/L de SO_4^- y 97.76 mg/L de PO_4^{3-} en el equilibrio.

Individualmente, se observó una clara tendencia de aumento en el porcentaje de desorción al incrementar la temperatura. Los tratamientos que contenían menor cantidad de quinona inmovilizada en la resina presentaron menor porcentaje de desorción, y en esos se cuantificaron las menores concentraciones de SO_4^- y PO_4^{3-} .

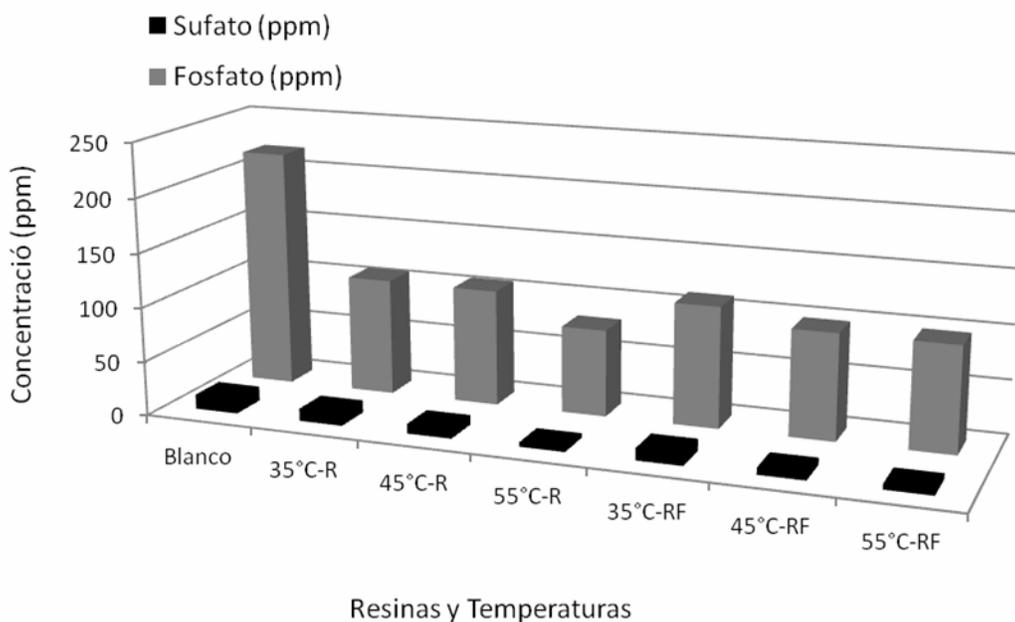


Figura 6.18 Cuantificación de aniones (SO_4^- y PO_4^{3-}) presentes en la solución después de la desorción de Q2 a diferentes temperaturas. R, resina esférica sin poros; RF, resina fibrosa. 35°C, 45°C, y 55°C corresponden a las temperaturas de desorción.

6.5.2 Desorción a Diferentes Concentraciones de PO_4^{3-} .

Después de concluir que el PO_4^{3-} es el ión que más compete con las quinonas por los sitios activos de la resina y, por lo tanto, interviene en mayor medida en la desorción, se procedió a realizar un ciclo de desorción para RF con Q1 y Q2 inmovilizadas, con concentraciones de PO_4^{3-} de 0, 25, 50, 100 y 175 mg/L.

La Figura 6.19 contiene los resultados de la desorción de RF-Q1 y RF-Q2 a diferentes concentraciones de PO_4^{3-} . En ausencia de PO_4^{3-} , el tratamiento con Q1 presentó una desorción de 1.20% (0.050 meq/g), y con Q2 se obtuvo 1.51% (0.102 meq/g). Cuando se utilizó una concentración de 25 mg/L de PO_4^{3-} , se obtuvieron desorciones de 1.27% (0.052 meq/g) y 1.90% (0.128 meq/g) para Q1 y Q2, respectivamente. Para el caso del tratamiento a 50 mg/L se observaron desorciones de 1.58% (0.065 meq de Q1/g) y 1.91% (0.128 meq de Q2/g). De igual manera, a 100 mg/L Q1 y Q2 presentaron desorciones de 1.66% (0.068 meq/g) y 1.93% (0.129 meq/g). Por último, se evaluó la desorción a 175 mg/L de PO_4^{3-} obteniéndose desorciones de 1.77% (0.073 meq/g) para Q1 y 1.95% (0.1311 meq/g) con Q2. En general, se aprecia un leve aumento de desorción conforme se aumentó la concentración de PO_4^{3-} .

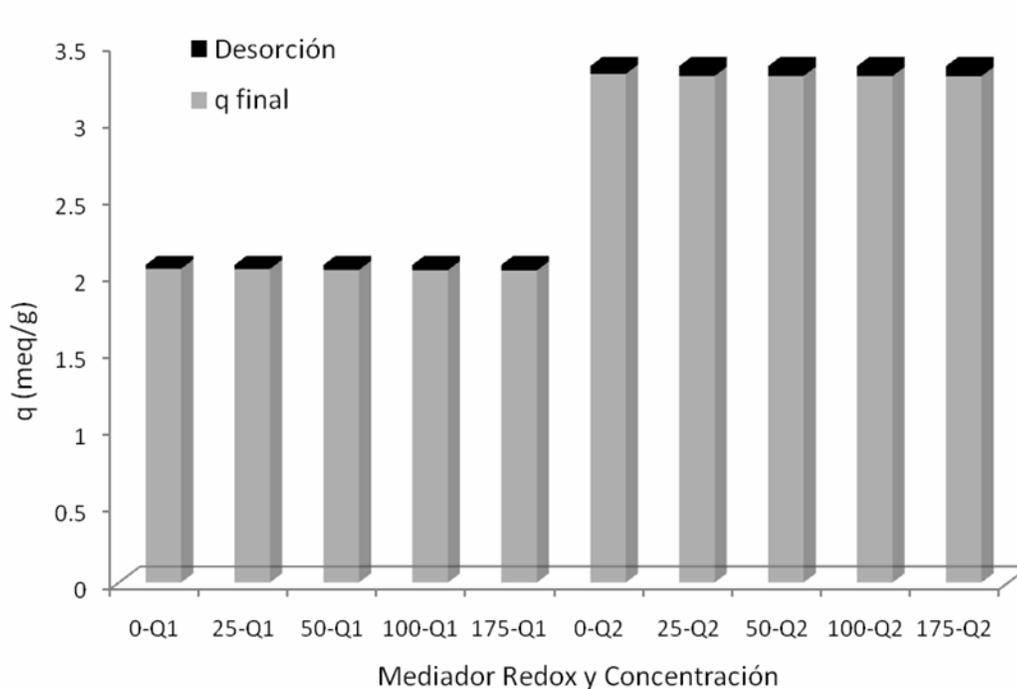


Figura 6.19 Efecto de concentraciones de fosfato (0, 25, 50, 100, 175 mg/L) sobre la desorción de Q1 y Q2 Inmovilizadas en RF. Q1 mediador redox NQS. Q2 mediador redox AQDS. 0, 25, 50, 100, y 175 mg/L corresponden a las concentraciones de fosfato.

6.6 CINÉTICAS DE DECOLORACIÓN

Se evaluó la capacidad catalítica de Q1 y Q2 inmovilizadas en las resinas R y RF en un proceso de biotransformación reductiva de un colorante por un lodo anaerobio granular. Los experimentos se desarrollaron en cultivo en lote utilizando el colorante RR2 aplicado en los siguientes tratamientos: 1) control estéril conteniendo el colorante y resina en el que previamente se inmovilizó Q1 (4.8 mM); 2) control estéril conteniendo el colorante y resina en el que previamente se inmovilizó Q2 (4.8 mM); 3) cultivo conteniendo solamente lodo anaerobio y colorante; 4) cultivo con lodo anaerobio, resina con Q1 inmovilizado (0.3, 1.2 y 4.8 mM) y colorante; y 5) cultivo con lodo anaerobio, resina con Q2 inmovilizado (0.3, 1.2 y 4.8 mM) y colorante. Se midió la desaparición del color a diferentes intervalos de tiempo y se graficó de acuerdo a una cinética de primer orden, respecto a la absorbancia (Figuras 6.20, 6.21, 6.22 y 6.23).

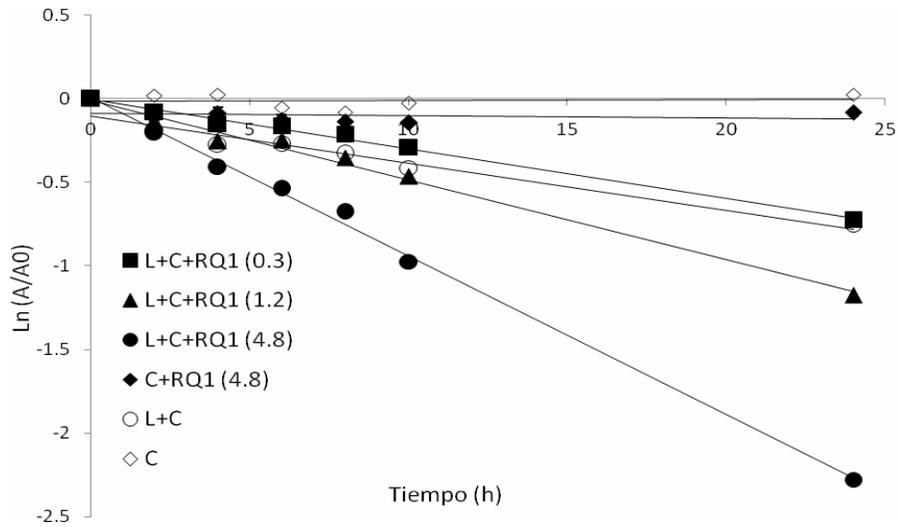


Figura 6.20 Cinética de decoloración de RR2 por un lodo anaerobio granular en presencia de diferentes concentraciones de Q1 inmovilizada en R. Los números entre paréntesis indican la concentración de Q1 proporcionada en los cultivos. Se utilizó glucosa como sustrato (2 g DQO/L). Una concentración de lodo de 30 g SSV/L y una concentración de colorante de 0.3 mM.

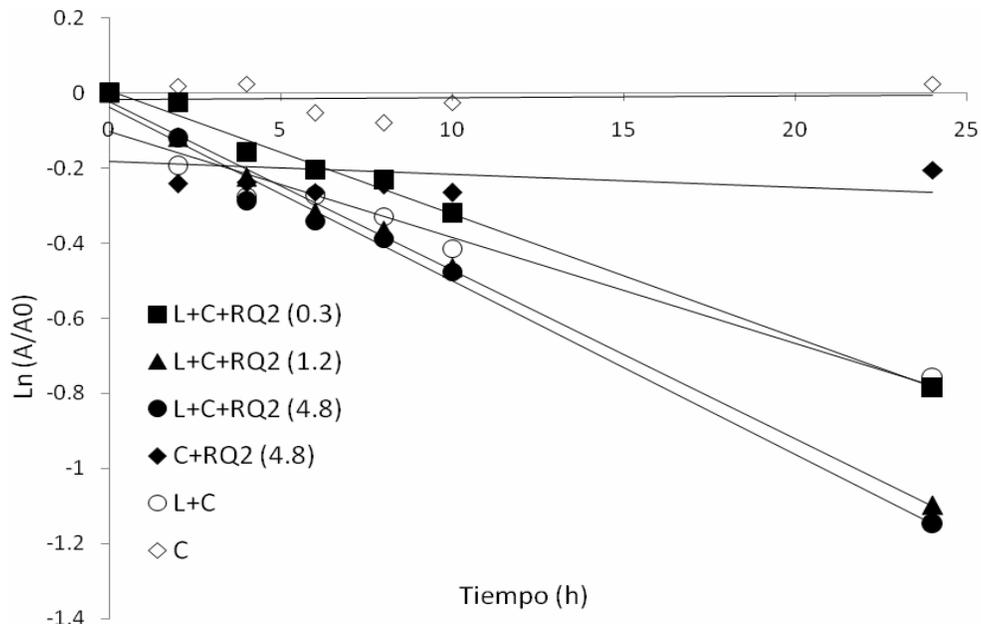


Figura 6.21 Cinética de decoloración de RR2 por un lodo anaerobio granular en presencia de diferentes concentraciones de Q2 inmovilizada en R. Los números entre paréntesis indican la concentración de Q2 proporcionada en los cultivos. Se utilizó glucosa como sustrato (2 g DQO/L). Una concentración de lodo de 30 g SSV/L y una concentración de colorante de 0.3 mM.

Como puede observarse en las Figuras 6.20 y 6.21, la tasa de decoloración de RR2 aumentó en presencia de Q1 y Q2 inmovilizados en las resinas, respecto a los controles que contenían solamente lodo anaerobio y a los que contenían resina con Q1 y Q2 inmovilizada pero sin lodo. En la Figura 6.20 se presentó un mayor aumento en la tasa de decoloración, dicho aumento fue de aproximadamente 6.5 veces en presencia de Q1 inmovilizada (L+C+RFQ1 4.8 mM) en comparación con la tasa de decoloración del control biológico sin Q1, mientras que con Q2 (Figura 6.21) se observó un aumento de aproximadamente 1.9 veces (L+C+RFQ2 1.2 y 4.8 mM). Los porcentajes de decoloración, después de 24 horas de incubación, fueron de 90% con Q1 (4.8 mM), 68% con Q2 (1.2 y 4.8 mM), y de 54% con el control biológico sin quinona. No se observó decoloración significativa del colorante en el control estéril con Q1; sin embargo, con el control estéril con Q2 se presentó una leve decoloración inicial (18%), pero, se mantuvo constante después de esta fase inicial.

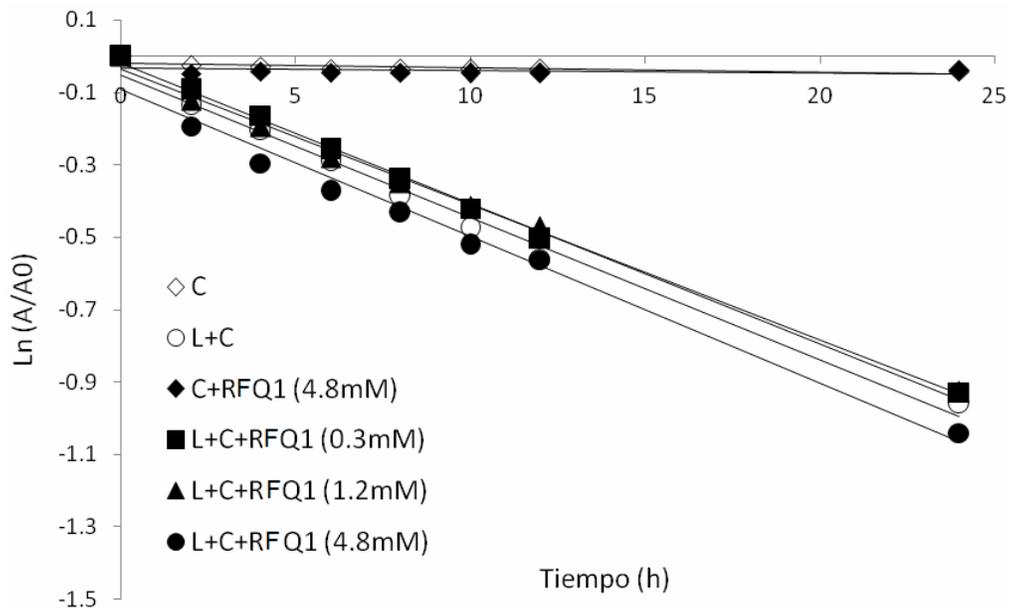


Figura 6.22 Cinética de decoloración de RR2 por un lodo anaerobio granular en presencia de diferentes concentraciones de Q1 inmovilizada en RF. Los números entre paréntesis indican la concentración de Q1 proporcionada en los cultivos. Se utilizó glucosa como sustrato (2 g DQO/L). Una concentración de lodo de 30 g SSV/L y una concentración de colorante de 0.3 mM.

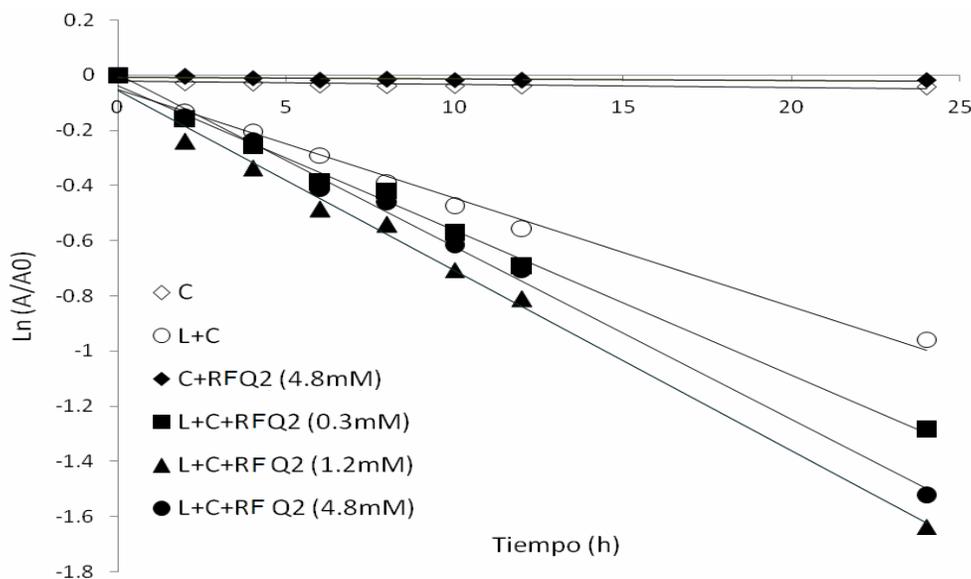


Figura 6.23 Cinética de decoloración de RR2 por un lodo anaerobio granular en presencia de diferentes concentraciones de Q2 inmovilizada en RF. Los números entre paréntesis indican la concentración de Q2 proporcionada en los cultivos. Se utilizó glucosa como sustrato (2 g DQO/L). Una concentración de lodo de 30 g SSV/L y una concentración de colorante de 0.3 mM.

En las Figuras 6.22 y 6.23 puede observarse que la tasa de decoloración aumentó sólo en presencia de Q2 inmovilizada en RF, respecto a los controles que contenían solamente lodo anaerobio. En la Figura 6.22 no se presentó ningún aumento significativo en la tasa de decoloración en presencia de Q1 inmovilizada en RF, en comparación con el control biológico sin Q1. El porcentaje de decoloración después de 24 horas de cinética fue prácticamente el mismo (61%) en los tratamientos con lodo y Q1, y el control biológico sin Q1, mientras que con Q2 (Figura 6.23) se observó un aumento de la decoloración (80% de reducción del colorante después de 24 horas) de aproximadamente 1.7 veces (L+C+RFQ2 1.2 y 4.8 mM) en comparación con el control biológico sin catalizador (61%). No se observó decoloración significativa (3% con Q1, y 1% con Q2) del colorante en los controles estériles en ninguna de las gráficas.

En la Tabla 6.5 se comparan las tasas de decoloración (k) obtenidas con ambas quinonas inmovilizadas en las dos resinas probadas. Además, se señala el aumento en la tasa de decoloración ocasionado por las quinonas inmovilizadas en los cultivos con lodo, en comparación con los tratamientos que contenían únicamente lodo. No se

presentan los tratamientos químicos debido a que no presentaron, en la mayoría de los casos, decoloración significativa de RR2.

Tabla 6.5 Tasas de decoloración de RR2 bajo diferentes condiciones experimentales obtenidas en cinéticas de primer orden*.

Tratamiento	K (d⁻¹)	Error estándar (1x10³)	Aumento de la decoloración**
L+C+RQ1(0.3mM)	0.012	0.333	1
L+C+RQ1(1.2mM)	0.022	2.081	1.736
L+C+RQ1(4.8mM)	0.082	7.637	6.473
L+C+RQ2(0.3mM)	0.015	2.185	1.210
L+C+RQ2(1.2mM)	0.022	1.453	1.789
L+C+RQ2(4.8mM)	0.024	4	1.894
L+C	0.012	1.201	-----
L+C+RFQ1(0.3mM)	0.038	1.154	0.982
L+C+RFQ1(1.2mM)	0.041	2.645	1.060
L+C+RFQ1(4.8mM)	0.040	1.201	1.043
L+C+RFQ2(0.3mM)	0.052	3.480	1.362
L+C+RFQ2(1.2mM)	0.064	2.185	1.672
L+C+RFQ2(4.8mM)	0.062	0.577	1.603
L+C	0.038	0.666	-----

*Los números entre paréntesis indican la concentración de quinona proporcionada en los cultivos. Se utilizó glucosa como sustrato (2 g DQO/L). Se utilizó una cantidad de lodo de 30 g SSV/botella y una concentración de colorante de 0.3 mM. El aumento se calculó dividiendo k del tratamiento de interés entre k del control sin quinonas.

**Aumento de la decoloración con respecto al control biológico si catalizador.

Los resultados de la prueba de Tukey mostraron que el mejor tratamiento con R, estadísticamente hablando, fue el de L+C+RQ1 (4.8 mM), y que los tratamientos L+C+RQ2 (1.2 mM) y L+C+RQ2 (4.8 mM) son estadísticamente iguales entre sí. Para la cinética con RF, la prueba de Tukey presentó resultados estadísticamente iguales entre los tratamientos L+C y L+C+RFQ1 en todas sus concentraciones (0.3, 1.2, y 4.8 mM), mientras que con Q2 dicha prueba no encontró diferencia estadística entre

L+C+RFQ2 (1.2 mM) y L+C+RFQ2 (4.8 mM) siendo estos dos tratamientos por igual los mejores para esta cinética.

CAPÍTULO 7. DISCUSIÓN

El objetivo de este estudio fue evaluar la capacidad de diferentes resinas de intercambio iónico para adsorber distintos catalizadores con propiedades redox, bajo diferentes condiciones experimentales. Lo anterior fue planteado para lograr la inmovilización de al menos un mediador redox (sin afectar su reactividad) para su posterior evaluación, en lote, sobre la velocidad de reducción del colorante azo Rojo Reactivo 2.

Se han realizado investigaciones que señalan que diferentes mediadores redox con propiedades catalíticas, como quinonas (AQS, AQDS, Lawsona, BQ) y flavinas (riboflavina), han aumentado la tasa de reducción de colorantes azo al ser aplicados a nivel laboratorio (Rau *et al.*, 2002; Brady & Field, 2003) y en sistemas de tratamiento de aguas residuales (Dos santos *et al.*, 2004).

Sin embargo, pese a sus excelentes propiedades catalíticas, los mediadores redox no han sido aplicados ampliamente por sectores industriales que los requieren, como el textil, farmacéutico, químico y petroquímico. Los altos costos que implica la adición de los mediadores redox a sistemas de tratamiento de aguas residuales industriales, limita severamente su demanda. Existen en la actualidad algunos casos aislados en los que empresas europeas aplican este tipo de catalizadores para acelerar la conversión de compuestos específicos de sus aguas residuales (Alatorre, 2005; Ceballos, 2005; Sánchez, 2006).

Por lo tanto, para promover la utilización de estos catalizadores en sistemas de tratamiento de aguas, es necesario explorar mecanismos que permitan inmovilizarlos, con el fin de mantener sus propiedades catalíticas en los reactores. La capacidad que tienen estos catalizadores para oxidarse y reducirse de manera cíclica, permitiría su utilización de manera continua, una vez que han sido inmovilizados (Alatorre, 2005; Ceballos, 2005; Sánchez, 2006).

7.1 CARACTERIZACIÓN DE RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO

En los resultados obtenidos de las pruebas de carga superficial de R y RF (Figuras 6.12 y 6.13) se observa, en ambos casos, que las resinas presentan una carga neta de 0 en prácticamente todo el intervalo de pH probado, sin embargo, esto no debería ser así, ya que al ser resinas de intercambio aniónico, tendrían que presentar una línea estable por encima del eje de las x, lo que nos indicaría efectivamente cargas positivas en la estructura de la resina. Experimentos futuros deberán llevarse a cabo con

una mayor cantidad de resina, para verificar esta información. Lo que si es importante, es el comportamiento estable que presentaron ambas resinas en esos intervalos de pH, lo que es normal en las resinas caracterizadas como de base fuerte. Debido al pH operacional ($\text{pH} < 13$) de las resinas de base fuerte, estas presentan una capacidad de intercambio aniónico independientemente del pH al que se trabaje (Crittenden *et al.*, 2005), ya que sus grupos funcionales se encuentran disociados.

Los resultados obtenidos de la titulación ácido-base realizada para obtener la capacidad de intercambio iónico de R y RF (Tabla 6.1) muestran que las capacidades de intercambio iónico experimentales encontradas son muy cercanas a las capacidades reportadas por los fabricantes en las hojas de especificación de cada resina y, además, concuerdan con los datos presentados en las isotermas de adsorción, donde se encontraron adsorciones similares a las que se presentan en dicha Tabla, lo cual corrobora la saturación de las resinas de intercambio iónico en estudio.

Las resinas R y RF (Tabla 6.2) presentaron un área específica relativamente baja (0.40 y 0.27 m^2/g respectivamente) y no cuentan con porosidad en su estructura, mientras que la resina porosa tiene un área específica mucho mayor (14.44 m^2/g) y un tamaño de poros promedio de 224.3 Å, lo que nos indica que contiene mesoporos (20-500 Å). Lo importante de estos resultados es que se puede concluir que en el caso de las resinas que se utilizaron para inmovilizar quinonas, el área superficial no es un factor importante. En el caso de las resinas, es de importancia el tipo y densidad de grupos funcionales con que se cuente; amina cuaternaria Tipo 1 para RP y RF, y amina cuaternaria Tipo 2 para R. En efecto, dependiendo de los grupos funcionales y cantidad de éstos, las resinas tendrán menor o mayor capacidad de intercambiar iones. Esta conclusión puede ser sustentada con los resultados que se encontraron durante los experimentos. Por ejemplo, con la titulación ácido-base se encontró que R presenta una menor capacidad de intercambio iónico (1.4 – 1.8 meq/g) en comparación con RF (2.35 – 2.5 meq/g), ya que presentan diferente tipo de grupo funcional (amina cuaternaria Tipo 1, para RF y Tipo 2, para R), lo que es debido a la presencia de una mayor densidad del grupo funcional en la estructura de RF.

Se obtuvo la isoterma de adsorción/desorción durante la Fisisorción de nitrógeno (Figura 6.14) aplicada a RP (por ser la única que tiene poros) para descartar la presencia de histéresis, la cuál es una consecuencia directa de la condensación capilar en poros del adsorbente, y se refiere al desfase entre la isoterma de adsorción/desorción bajo cierta presión. Se ha encontrado que las curvas de adsorción y desorción en ciertos casos no

coinciden entre sí a lo largo de todo el curso de la isoterma, entonces bajo cierta presión el equilibrio de la cantidad adsorbida es mayor cuando esta presión se acerca a la máxima presión (durante la desorción) que cuando se acerca a la presión más baja (durante la adsorción). La falta de reproducibilidad de esta curva de adsorción en estos intervalos de presión se debe a que el llenado de los mesoporos implica un mecanismo diferente para su vaciado, lo cual está directamente relacionado con la estructura de poros del adsorbente (Bansal & Goyal, 2005). Con esto, podemos concluir que, al presentar RP la reproducibilidad de las isotermas de adsorción y desorción, se descarta la presencia de histéresis y se concluye que dicha resina presenta uniformidad en la estructura de sus poros.

En los resultados obtenidos de la caracterización por MEB (Figuras 6.16 y 6.17) realizada con las resinas sin mediador redox (R y RF) y de las resinas con quinonas (R+Q1, R+Q2, RF+Q1 y RF+Q2), se observan las diferencias entre la resina sin quinona y con quinona. Las ampliaciones con R a 150x y RF a 100x, no presentan diferencias significativas entre los tres casos (Resinas sin quinona, resinas con Q1 y resinas con Q2), respectivamente para cada resina. Sin embargo, con R a 50000x se aprecia una superficie lisa, y para R+Q1 y R+Q2 se observaron superficies no uniformes, con apariencia rugosa, esto se debe a que R no contiene poros y la adsorción se lleva a cabo únicamente en su superficie. Además, con las superficies rugosas observadas a 50000x en R+Q1 y R+Q2, se sugiere la inmovilización de las quinonas en la resina. En el caso de RF a 10000x, tampoco se observó diferencia en la morfología superficial de la resina con o sin quinona, lo cual es resultado de la magnificación utilizada (10000x), ya que con una magnificación mayor se hubieran podido detectar las diferencias morfológicas.

Con los resultados obtenidos de la composición química de R, RF, R+Q1, RF+Q2, R+Q2 y RF+Q2 (Tabla 6.3) mediante la caracterización por EDX, se corrobora la inmovilización de las quinonas en la resina, lo cual se evidenció claramente con la disminución de Cl⁻ y la subsecuente aparición de S en R+Q1, RF+Q1, R+Q2 y RF+Q2, lo que sugiere que ciertamente se llevó a cabo un intercambio aniónico entre el anión Cl⁻ de la resina y el SO₃⁻ presente en las quinonas. Además se presentó un caso especial con R, en donde se observó la presencia de P, lo que sugiere que el PO₄³⁻ podría competir por los sitios activos en la resina provocando la desorción de Q1 y Q2. Aunque en RF no se encontró P, no quiere decir que no haya existido desorción o que no exista P inmovilizado, si no que, al ser el análisis EDX puntual y al no encontrarse el

grupo fosfato uniformemente distribuido en la resina como las quinonas, el análisis no fue capaz de detectarlo en las zonas muestreadas.

La comparación realizada con las cantidades de g de SO_3^-/g de R y RF calculadas con el % en peso de S obtenido con el análisis EDX y el peso molecular de las quinonas ($Q1 = 0.176$ g de SO_3^-/g de R, y 0.197 g de SO_3^-/g de RF, $Q2 = 0.110$ g de SO_3^-/g de R, y 0.114 g de SO_3^-/g de RF), contra las obtenidas en las isotermas de adsorción ($Q1 = 0.122$ g de SO_3^-/g de R, y 0.168 g de SO_3^-/g de RF, $Q2 = 0.104$ g de SO_3^-/g de R, y 0.221 g de SO_3^-/g de RF) sugiere que el cálculo de la cantidad de quinonas inmovilizadas durante las isotermas es correcto, ya que las cantidades son prácticamente iguales. Las diferencias encontradas son normales, ya que, como se mencionó anteriormente, el análisis EDX es puntual y los resultados que se obtienen pueden variar, dependiendo de la parte de la resina que se analice, así que es de esperarse que los resultados de dicho análisis no sean exactamente iguales que los obtenidos en las isotermas.

En general, en ambos casos (R y RF) se observó la presencia de los mismos elementos, además, en todos los tratamientos con quinona inmovilizada se observó la aparición de S y la consecuente disminución de Cl debida al intercambio iónico.

7.2 ADSORCIÓN DE MEDIADORES REDOX SOBRE RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO

Los resultados del presente estudio muestran que las resinas de intercambio iónico R y RF pueden actuar como excelentes matrices de inmovilización de mediadores redox como NQS y AQDS. Las isotermas de adsorción muestran que el pH no es un factor limitante durante la adsorción de las quinonas ya que R y RF tuvieron una alta afinidad por ambas quinonas. Además, durante la etapa de desorción no se observó un desprendimiento importante de NQS y AQDS, por lo tanto puede ser considerado como un mecanismo propicio para retener este tipo de catalizadores en sistemas de tratamiento de aguas residuales.

Los resultados obtenidos con las isotermas de Langmuir permitieron asegurar que cada sitio activo de las resinas fue capaz de enlazar al menos una molécula de quinona, debido a esto se puede decir que se forma una monocapa de quinona en cada resina.

La capacidad de adsorción de Q1 y Q2 en R (Figuras 6.2 y 6.3), RP (6.4 y 6.5) y RF (Figuras 6.6 y 6.7) no se vio afectada significativamente por el pH (6, 7 y 8) de la

solución, esto se debe principalmente a las constantes de disociación (pK) de las resinas. El valor de pK indica el pH al que el 50% de los grupos funcionales están disociados. Las resinas de base fuerte, como las utilizadas en el estudio, presentan la disociación de los grupos funcionales en un intervalo de pH de 0 a 13 (Crittenden *et al.*, 2005), por lo que en ese intervalo se presentará prácticamente la misma capacidad de adsorción debido a que la misma cantidad de grupos (amina cuaternaria) se encontrarán disociados, independientemente del pH al que se trabaje.

La adsorción de las quinonas en las resinas se lleva a cabo mediante el intercambio del anión Cl^- , presente en los sitios activos de las resinas, por el anión SO_3^- que se encuentra en la estructura de las quinonas, como puede observarse claramente en la Figura 5.3 donde se presenta el intercambio del ión Cl^- presente en la superficie de la resina, por el ión SO_3^- perteneciente a la estructura de la AQDS, quedando así inmovilizada la quinona en la resina. Además, en la Figura 6.1 se presentan las estructuras químicas de los grupos funcionales que se encuentran presentes en las resinas, y se observa que el anión Cl^- se encuentra anclado a la carga positiva del N presente en la estructura de la amina cuaternaria, tanto para la Tipo 1, como para la Tipo 2. Por lo que al estar disociados los grupos funcionales, ese ión Cl^- es liberado y se incorpora la quinona mediante el ión SO_3^- , el cuál se ancla del N^+ por atracción electrostática. En dicho esquema, R representa la parte de la estructura de la amina cuaternaria que se encuentra unida a la resina.

R y RF presentaron una mayor cantidad de AQDS adsorbida por gramo de resina (1.72 meq AQDS/g de R y 3.12 meq AQDS/g RF) en comparación con NQS (1.42 meq NQS/g de R y 2.00 meq NQS/g RF). Esta diferencia de adsorción entre mediadores redox se puede deber a que la estructura molecular de AQDS contiene 2 grupos SO_3^- , en comparación con NQS que presenta un solo grupo SO_3^- , por lo tanto, se asume que las moléculas de AQDS tienen mayor oportunidad de anclarse por medio de cualquiera de estos dos grupos. Para el caso particular de AQDS inmovilizada en RF (3.12 meq AQDS/g), donde se obtuvo una cantidad de quinona inmovilizada mayor a la obtenida experimentalmente (2.35 meq AQDS/g) y a la estipulada por el fabricante (2.7 meq AQDS/g), se piensa que puede existir una interacción (interacciones π) entre las superficies de los anillos aromáticos presentes en la estructura de la quinona y de la matriz polimérica (divinilbenceno-poliestireno). De esta forma, las moléculas de AQDS se podrían adsorber una sobre otra y, no solamente en los sitios activos de la resina, con lo que se presentaría este exceso de quinona inmovilizada sobre la resina.

Es importante mencionar que la baja adsorción que se presentó con RP se debe a su estructura y densidad de grupos funcionales. RP es una resina aniónica de base fuerte Tipo 1, su estructura es de divinilbenceno-poliestireno con poros, y cuenta con un grupo amino cuaternario Tipo 1 como grupo funcional. La característica de este tipo de resinas es que presentan una capacidad máxima de adsorción de 1.4 meq/g (Crittenden *et al.*, 2005). Sin embargo, aunque RF es una resina aniónica de base fuerte Tipo 1, presenta una mayor densidad de grupos funcionales (2.7 meq/g) que la otra resina de Tipo 1 (RP), por lo que con ella se obtuvo una elevada adsorción de quinonas. Mientras que, por el contrario, los resultados obtenidos con R se deben principalmente a que, es una resina aniónica de base fuerte Tipo 2 sin poros, y su característica es una capacidad máxima de adsorción de 2.5 meq/g (Crittenden *et al.*, 2005). Con esto se puede concluir que la densidad de grupos funcionales en las resinas es el parámetro más importante a considerar.

Con la obtención del tamaño de las moléculas de quinona (Figura 6.15), observamos que éstas son más pequeñas que el tamaño de poro de la resina en cuestión. La resina presentó mesoporos ($\leq 224.3 \text{ \AA}$), con lo que se concluye que el tamaño de poro no es un factor importante para explicar la baja adsorción de las quinonas en RP, pero sí lo es respecto al tiempo necesario para llegar al equilibrio.

En la desorción con medio basal (medio basal fresco para cada ciclo) a 25°C de Q1 y Q2 inmovilizadas en R y RF (Figuras 6.9 y 6.10), la menor cantidad desorbida de quinonas se observó con R (0.03 meq Q1/g y 0.01 meq Q2/g, con un ciclo de desorción). Aunque R presentó la menor desorción, fue RF la que después de tres ciclos de desorción, resultó ser la resina con mayor cantidad de quinona inmovilizada (1.64 meq Q1/g y 3.32 meq Q2/g). Las discrepancias en los resultados de la desorción observada con R y RF, se deben principalmente a las diferencias en la morfología de las resinas; siendo R una resina esférica sin poros, y RF una resina fibrosa. En RF se presentó una mayor desorción debido a que las fibras se aglomeran como fibras de algodón, debido a esto en el interior de estos aglomerados se puede retener líquido con quinona aún después de enjuagarlos con medio basal, con lo cual durante el proceso de desorción la lectura de desorción que se presenta es más bien debido a este fenómeno y no necesariamente que se esté llevando a cabo una desorción de la quinona inmovilizada en la resina. Mientras que, en el caso de R, no se presenta el fenómeno de aglomeración y cuando se enjuaga con medio basal se quita todo el exceso de quinona

que pueda existir, por lo que la desorción encontrada para esta resina es exclusivamente de la quinona inmovilizada que se desorbió.

En general, RP presentó las menores cantidades de mediadores redox inmovilizados (1.64 meq Q1/g y 0.67 meq Q2/g), la mayor cantidad de Q2 desorbida (0.16 meq/g) y fue RP la que requirió mayor tiempo de desorción (más de 3 semanas) durante las pruebas de isothermas. Estos resultados se deben, principalmente, al tipo de grupo funcional que se encuentra en esta resina. En la Figura 6.1 se observan las cargas superficiales de los grupos funcionales presentes en las resinas. Además, se obtuvieron los momentos dipolares (en Debye) de estos grupos. Con el momento dipolar de los grupos funcionales, se puede predecir la facultad que tienen estos grupos de asociarse con el anión SO_4^- , a mayor valor de Debye, mayor facilidad para que este fenómeno se produzca (Devore, 1978). Así, podemos concluir que RP presentó mayor desorción debido a que tiene como grupo funcional a la amina cuaternaria Tipo 1, la cual dio como resultado 0.46 Debye, debido a esto tiene una menor fuerza para mantener inmovilizadas las quinonas, en comparación con las resinas que tienen a la amina cuaternaria Tipo 2 como grupo funcional, ya que este grupo funcional dio como resultado 1.69 Debye, así R presentó un menor porcentaje de desorción.

Debido a que RP es una resina porosa, se presentó una difusión lenta de la solución de quinona en los poros de RP, por tal motivo se requirió un largo tiempo para llegar al equilibrio (tanto en la inmovilización como en la desorción).

De acuerdo a los resultados obtenidos en la desorción a 25°C, se optó por descartar a la resina porosa, por lo que, los siguientes experimentos se realizaron con R y RF.

En la desorción de Q2 inmovilizada en R y RF a 35, 45 y 55°C (Figura 6.11) se utilizó únicamente esta quinona, ya que con ella se obtuvieron bajas desorciones y altas cantidades de material inmovilizado en las resinas. Tanto para R como para RF, se observó cómo la temperatura afecta significativamente la desorción, aumentando ésta conforme aumenta la temperatura. Se presentó una desorción prácticamente igual con R y RF a las tres temperaturas probadas (0.06 meq/g de R y 0.06 meq/g de RF a 35°C, 0.09 meq/g de R y 0.07 meq/g de RF a 45°C y 0.13 meq/g de R y 0.09 meq/g de RF a 55°C). Estos resultados podrían ser explicados porque, al aumentar la temperatura, aumenta también la energía vibracional y por lo tanto las moléculas son más susceptibles a desorberse de la superficie (Cooney, 1998).

En cuanto a la desorción respecta, Armon *et al.* (2000) realizaron la sorción de ácido húmico (AH) en forma de partículas (0.106-0.5 mm) de sol-gel-AH. Realizaron 3 lavados con una solución de NaOH y la mayoría de la desorción se dio durante el primer lavado. Al finalizar los tres ciclos de lavado obtuvieron una desorción de 50%, lo que contrasta grandemente con los porcentajes encontrados en nuestra investigación, en la cuál no se obtuvieron desorciones mayores a 20%, aún después del tercer ciclo.

Los resultados obtenidos de la cuantificación de aniones presentes en el sobrenadante de los experimentos de desorción con medio basal a diferentes temperaturas (Figura 6.18), indican que tanto para R como para RF la concentración de SO_4^- y PO_4^{3-} disminuyó conforme aumentó la temperatura (35, 45, y 55°C). Sin embargo, la disminución de la concentración de PO_4^{3-} fue mucho mayor, ya que en la mayoría de los tratamientos disminuyó más de 100 mg/L respecto a la concentración inicial, mientras que la concentración de SO_4^- disminuyó aproximadamente 8 mg/L, lo que sugiere que la concentración de aniones de PO_4^{3-} no encontrados en solución se adsorbieron en las resinas, y por consiguiente se señala a este anión como el principal causante de la desorción de quinonas. Esto se corroboró con los resultados obtenidos durante la caracterización de R por EDX (Tabla 6.3), donde se encontró que la resina por sí sola no contiene Fósforo, pero cuando R contiene Q2 inmovilizada, sí se observó la presencia de Fósforo, lo que indica que el ión PO_4^{3-} está desplazando a Q2 de la resina. La mayor disminución de la concentración de PO_4^{3-} se debe a que en concentraciones en fase acuosa las resinas de intercambio aniónico tienen mayor afinidad por aniones de mayor valencia: $\text{PO}_4^{3-} > \text{SO}_4^{-2} > \text{Cl}^-$ (Crittenden *et al.*, 2005).

Individualmente, de cada resina con cada temperatura se tenían seis concentraciones diferentes de Q2, en la mayoría de los tratamientos se observó una clara tendencia de aumento en la desorción. Las resinas que contenían menor cantidad de quinona inmovilizada en la resina presentaron menor porcentaje de desorción. Lo anterior se atribuye a que, al no estar saturada la resina, se encontraban sitios libres que fueron ocupados por SO_4^{-2} y PO_4^{3-} , por lo tanto disminuyó la concentración de éstos en la solución, pero sin afectar significativamente la desorción de la quinona. Mientras que en las resinas completamente saturadas no había sitios disponibles, por lo que el SO_4^{-2} y PO_4^{3-} compiten por estos sitios y pueden llegar a desplazar a Q2 de la resina y aumentar la desorción.

En los resultados de la desorción (con medio basal) de RF-Q1 y RF-Q2 a diferentes concentraciones de PO_4^{3-} se observó que, en ambos casos, la ausencia de

PO_4^{3-} no significó una desorción nula, esto podría deberse a error experimental, por tratarse de porcentajes muy bajos (1.2% con Q1 y 1.5% con Q2). En lo que respecta a los tratamientos con diferencias en la concentración de PO_4^{3-} , tanto para RF-Q1 como RF-Q2, se presentó un porcentaje similar de desorción, el cual aumentó conforme aumentó la concentración de PO_4^{3-} presente en el medio basal. Estos resultados corroboran lo concluido durante la desorción de aniones a diferentes temperaturas, donde se encontró que el principal causante de la desorción de quinonas es PO_4^{3-} .

Aunque las pruebas de desorción muestran claramente la existencia de una leve desorción de quinonas inmovilizadas en las resinas, esto no debe ser impedimento para su uso a nivel industria, ya que, al controlar adecuadamente la concentración del ión fosfato y la temperatura en el agua a tratar, se podrían minimizar estos efectos observados.

En el presente estudio se exploró una metodología para inmovilizar quinonas de un modo tal que, los grupos funcionales (carbonilo) de prácticamente todas las moléculas de quinona adsorbidas, se encuentren disponibles para cumplir su función catalítica, lo que presenta ventajas obvias con respecto a otras investigaciones relacionadas con la inmovilización de mediadores redox. Por ejemplo, Armon *et al.* (2000), estudiaron la sorción de AH en una matriz inerte de sol-gel (para no cambiar las propiedades de las moléculas húmicas) y realizaron ciclos de desorción. Estos investigadores obtuvieron una inmovilización final de 0.187 g de AH por cada 0.02 g de sol-gel (9.4 g de AH/g), lo que significa una gran cantidad inmovilizada en comparación con lo encontrado en nuestro estudio (0.3 a 0.6 g de quinona/g de resina). Sin embargo, no hay que olvidar que en el presente estudio se utilizaron compuestos quinoidales modelo que fueron inmovilizados superficialmente en resinas, mientras que en el artículo antes mencionado, los HA fueron atrapados dentro de la estructura del sol-gel, así que no se puede predecir exactamente que cantidad de HA y grupos funcionales quedan disponibles para su potencial aplicación en procesos de oxidorreducción.

Ceballos (2005) realizó procesos de inmovilización de mediadores redox (AQDS y riboflavina) en carbón activado. De los mediadores redox utilizados, la AQDS presentó mayor afinidad por el carbón activado (1356 mg/g). Los resultados de la adsorción de riboflavina resultaron negativos debido a que presentó muy poca afinidad hacia el carbón activado, repercutiendo notablemente en el proceso de inmovilización. Los resultados indicaron que hubo una adecuada inmovilización de la AQDS en el carbón activado, y que los grupos quinona quedaron disponibles después de la

inmovilización para llevar a cabo reacciones catalíticas. Sin embargo, en este trabajo se logró inmovilizar una gran cantidad de AQDS sobre el CA, no especifican el mecanismo de inmovilización; además, no se realizaron pruebas de desorción, por lo que no queda claro si es conveniente su uso continuo y sin la necesidad de agregar más AQDS para mantener una concentración constante en el caso de su uso en un reactor de flujo continuo.

Guo *et al.* (2007) probaron la inmovilización de AQ por encapsulamiento en Alginato de Calcio (AC), Alcohol Polivinílico (AP) y Agar. Obtuvieron mejores resultados con AC, ya que el proceso de inmovilización resultó ser más fácil que con AP y Agar. Un análisis en MEB indicó que la AQ fue atrapada en forma de cristales sobre la superficie de las perlas de AC (3.0-4.0 mm). Cada perla contenía 0.0005 g de AQDS. Sin embargo, como en el caso de Armon *et al.* (2000), el mediador redox también se pudo haber encapsulado dentro de las esferas, por tanto, no se sabe exactamente qué cantidad de AQ se encuentra disponible en la superficie de las perlas para cumplir la función catalítica. Cabe mencionar que en este artículo no se realizaron pruebas de desorción, únicamente se probaron las perlas con AQ en cultivos en lote durante varios ciclos, y encontraron que después de un par de ciclos, las perlas se desgastan y por lo tanto hay pérdida de material y de AQ.

Li *et al.* (2008) prepararon un electrodo de CA y polipirrol (PPI) dopado con AQDS (CA/PPI/AQDS). Dicho composito es una novedosa forma de inmovilización de mediadores redox. Según los resultados que obtuvieron con el estudio de espectroscopia analítica de infrarrojo confirmaron la inmovilización de PPI y AQDS sobre el electrodo de CA. Aunque no se reportaron estudios de desorción previos, el composito demostró tener una actividad catalítica estable, después de ser sometido a seis experimentos en lote. No obstante, no se estableció claramente la concentración de mediador redox que se inmovilizó en el electrodo.

Es importante mencionar que, para el presente estudio lo que falta es poner a prueba las quinonas inmovilizadas en las resinas en un reactor de flujo continuo, para así corroborar su reutilización. Únicamente se realizaron pruebas a diferentes velocidades ascensionales con las resinas solas dentro de un reactor con agua destilada (datos no mostrados), para observar el comportamiento de éstas, y se encontró que tanto R como RF son capaces de permanecer en el reactor a velocidades aún por encima de 10 m/h, que es la velocidad típica utilizada en reactores anaerobios de lecho de lodo granular expandido (EGSB). Lo anterior, indica que las resinas utilizadas en el presente

estudio poseen las características físicas, como peso específico y fuerza mecánica, requeridas para su aplicación en reactores de tratamiento de aguas residuales.

7.3 APLICACIÓN DE QUINONAS INMOVILIZADAS EN LA REDUCCIÓN DE UN COLORANTE AZO

El presente trabajo muestra la aplicación de dos mediadores redox inmovilizados en la decoloración reductiva de un colorante azo. El papel catalítico de NQS y AQDS se vio reflejado en un mayor porcentaje de reducción del colorante estudiado y en una mayor tasa de decoloración.

Las cinéticas de decoloración realizadas con R-Q1 (Figura 6.20), R-Q2 (Figura 6.21) y RF-Q2 (Figura 6.23) mostraron que las quinonas inmovilizadas, conservaron su capacidad catalítica, lo cual también ha sido observado en otras investigaciones (van der Zee *et al.*, 2003; Ceballos, 2005; Guo *et al.*, 2007). El mejor tratamiento observado fue L+C+RQ1 con una concentración de 4.8 mM de quinona; dicho tratamiento redujo aproximadamente el 90% del colorante después de 24 horas, lo cual representa un aumento de 6.5 veces en la tasa de decoloración comparado con el control biológico sin quinona. En el estudio realizado por Guo *et al.* (2007) encontraron una tasa de decoloración menor que las obtenidas en este estudio. Ellos estudiaron el colorante Rojo Reactivo Brillante y obtuvieron un aumento de 1.5 a 2 veces en comparación con el control biológico sin catalizador. La notable diferencia entre el resultado encontrado en la presente investigación y la de Guo *et al.* (2007), puede deberse a que ellos utilizaron únicamente 0.1 g de AQ encapsulada, mientras que en nuestro experimento se utilizaron 0.052 g de NQS inmovilizados superficialmente. Lo anterior sugiere que en nuestra investigación estuvieron disponibles todos los grupos funcionales (carbonilo) de las moléculas de NQS responsables de la transferencia de electrones, mientras que en los trabajos de Guo *et al.* (2007), al estar encapsuladas las moléculas de AQ, no se tienen disponibles todos esos grupos funcionales para que cumplan su función catalítica. De esta manera, se puede concluir que la inmovilización de quinonas en resinas de intercambio iónico es mejor que la lograda por encapsulamiento, respecto a la disponibilidad de grupos funcionales responsables de la transferencia de electrones.

Por otra parte, el control químico C+Q2 (4.8 mM) presentó una ligera decoloración durante las primeras horas de la cinética, lo que sugiere que la resina no estaba completamente saturada con quinona, ocupando así los espacios libres el

colorante, hasta que se saturó la resina y dejó de haber una decoloración con este tratamiento después de unas horas de incubación.

En la cinética de decoloración realizada con RF-Q1 (Figura 6.22) no se observó ninguna diferencia entre los tratamientos con quinona y el control biológico que no la contenía. Ambos cultivos presentaron el mismo porcentaje de reducción de colorante (61%). Lo anterior se debió, principalmente, a que a pesar de que las botellas serológicas estaban en agitación, hubo poco contacto entre la resina con mediador redox inmovilizado y el lodo, ya que RF se mantuvo flotando a una altura media en las botellas serológicas, mientras que el lodo granular ocupaba el espacio inferior de las botellas. Lo anterior sugiere que el uso de mediadores redox inmovilizados requiere un contacto adecuado entre el contaminante, el mediador redox y los microorganismos responsables de la degradación para que se dé una adecuada transferencia de electrones. Los controles químicos de RF no presentaron reducción significativa de colorante, por lo que se concluye que su saturación fue total durante el proceso de inmovilización.

Los resultados y conclusiones obtenidos de las cinéticas se corroboraron con la prueba de Tukey.

Las diferencias en los resultados obtenidos dependieron principalmente de la resina que se utilizó, lo cual podría ser explicado por diferencias de interacción que ocurrieron entre el lodo granular y las dos resinas exploradas. En efecto, al estar los cultivos en agitación en presencia de resina esférica tuvieron un mayor contacto con el lodo debido a que se mantiene en la parte baja de las botellas serológicas, mientras que la resina fibrosa tiende a mantenerse flotando a la mitad de las botellas y no tiene un contacto constante con el lodo.

Cabe mencionar que se probaron concentraciones de quinona más altas (datos no presentados); sin embargo, no se observó un mayor aumento en la tasa de decoloración de RR2, por lo que la concentración más alta reportada fue de 4.8 mM. El insignificante aumento en la reducción de colorante a altas concentraciones de quinona encontrado, concuerda con estudios previos utilizando mediadores redox para acelerar la reducción de colorantes azo (Keck *et al*, 1997; Rau *et al*, 2002; Dos santos *et al*, 2004). Dicho aumento insignificante durante la reducción del colorante, por altas concentraciones de quinonas pudo ser consecuencia de una saturación cinética (Dos santos *et al*, 2004). Field & Bradley (2002) reportaron una pequeña variación en los valores de k a concentraciones de riboflavina mayores a 0.055 mM, lo cual se atribuyó a la saturación cinética de la reducción enzimática de riboflavina.

Aunque en la presente investigación se obtuvieron resultados alentadores (respecto a la inmovilización de mediadores redox en resinas de intercambio iónico y su impacto favorable en la decoloración de un compuesto azo recalcitrante), es necesario seguir investigando el papel catalítico de otros mediadores redox inmovilizados en otras matrices, con el fin de identificar el catalizador adecuado para diferentes aplicaciones. El impacto catalítico de un mediador redox varía dependiendo del contaminante a tratar y de las concentraciones tanto del catalizador como del contaminante. Por ejemplo, Rau *et al.* (2002), estudiaron el efecto catalítico de varias quinonas (AQS, Lawsona, AQDS), al ser aplicados como mediadores redox en la reducción de colorantes azo. Los resultados indicaron que la eficacia de las quinonas para acelerar la reducción de los colorantes, está en función del potencial de óxido-reducción (redox) tanto de la quinona como del colorante. De esta forma, un mismo catalizador pudo estimular la reducción de varios colorantes, pero hubo otros colorantes que no fueron reducidos con el mismo catalizador. Además, el potencial redox no es el único aspecto que determina la velocidad de reducción de los colorantes. Dos Santos *et al.* (2005) encontraron que catalizadores con el mismo potencial redox, pero con distinta estructura, mostraron diferencias en su capacidad para transferir electrones a un mismo colorante. Por el contrario, mediadores redox con un potencial redox distinto pudieron acelerar la decoloración de un mismo colorante con la misma intensidad. Por lo tanto, para cada aplicación se demandarán estudios preliminares que permitan discernir el tipo de mediador redox a inmovilizar y la concentración demandada del mismo en los sistemas de tratamiento de aguas residuales.

CAPÍTULO 8. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

De acuerdo con los resultados obtenidos en esta investigación, se concluye lo siguiente:

Mediante la obtención de isothermas de adsorción, se confirmó que las resinas R, RP y RF pueden inmovilizar NQS y AQDS en su superficie por medio de un proceso de intercambio iónico, conservándose además la capacidad catalítica de los mediadores redox inmovilizados.

Se exploró la capacidad de resinas de intercambio iónico para inmovilizar quinonas bajo diferentes valores de pH (6, 7 y 8), y se concluyó que el pH no interfiere en el grado de fijación de las quinonas sobre las resinas, al no presentarse diferencias significativas entre las isothermas de cada resina.

También se estudió la desorción en medio basal de las quinonas inmovilizadas en las resinas bajo diferentes condiciones, como temperatura y concentración de aniones; se encontró que a mayor temperatura se presenta un mayor grado de desprendimiento de quinona de la superficie de las resinas, y se observó que, de los elementos presentes en el medio basal utilizado durante las pruebas de desorción, el fosfato es el principal causante de la desorción de las quinonas debido a la competencia por los mismos sitios activos.

Además, se caracterizaron las resinas en términos de distribución de carga superficial e intercambio iónico, para corroborar los datos obtenidos durante la adsorción con los obtenidos en la distribución de carga superficial. Los resultados confirmaron el funcionamiento de R y RF en un amplio intervalo de pH, y la capacidad de adsorción resultó muy similar a la capacidad de intercambio iónico obtenida.

Se realizaron cinéticas de decoloración con las quinonas inmovilizadas en las resinas, para comprobar si la capacidad catalítica de los mediadores redox permanece intacta. Los resultados obtenidos demuestran que al inmovilizar quinonas en R y RF, no se ve afectada la capacidad catalítica de estas (excluyendo el caso de RF con NQS); se observó que la velocidad de reducción del colorante aumentó hasta 6.5 veces dependiendo de la resina y del catalizador que se utilicen.

Uno de los retos a considerar en futuras investigaciones deberá estar enfocado al estudio de la modificación de quinonas o sustancias húmicas para insertarles grupos fosfato a su estructura, mediante los cuales se podrían inmovilizar en resinas de intercambio aniónico. Con dichos grupos fosfato en su estructura, se espera una menor

desorción, ya que no habrá aniones de mayor valencia que puedan competir por los sitios activos presentes en las resinas. Por lo tanto, con esta estrategia se podría disminuir el tiempo necesario para la saturación final de las resinas, y aumentar el tiempo medio de utilidad de las resinas dentro de los reactores.

Otro aspecto importante es probar si los mediadores redox inmovilizados en resinas son capaces de mantener o aumentar su capacidad catalítica a diferentes temperaturas, y estudiar el comportamiento de las resinas (R y RF) en flujo continuo a nivel reactor.

CAPÍTULO 9. REFERENCIAS

- Alatorre O. H. A. (2005) “Evaluación del Efecto Catalítico de un Mediador Redox Inmovilizado en Carbón Activado en la Reducción de un Colorante Azo” Tesis de licenciatura en Ingeniería Química, Instituto Tecnológico de Sonora. Cd. Obregón, Sonora.
- Andrade E. G. (2007) “Activación y Caracterización de Materiales Nanoestructurados (CN_x y CST): Remoción de Cadmio” Tesis de Maestría en Ciencias Aplicadas, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, San Luis Potosí, México.
- Anjaneyulu Y., Sreedhara C. N., Summan R. D. S. (2005) “Decolourization of Industrial Effluents- Available Methods and Emerging Technologies- a Review” *Environmental Science and Technology*. Vol. 4, pp 245-273.
- Aranda T. C., Estrada A. M. I., Anne C. T., Cuervo F., Gómez J., Cervantes F. J. (2007) “Effects of Different Quinoid Redox Mediator son the Removal of Sulphide and Nitrate Via Denitrification” *Chemosphere* Vol. 69, pp 1722-1727.
- Armon R., Zolkov Ch., Laor Y. (2000) “Entrapment of Humic Acid in Sol-Gel Matrix- A New Tool for Sorption Studies” *Journal of Sol-Gel Science and Technology* Vol. 19, pp 95-100.
- Avilla J. A. (1999) “Lo Esencial Acerca del Intercambio Iónico” mx.geocities.com/ionopura/5-6-02avilla.pdf
- Bacharach G. & Brogan F. (1928) “The Action of Pyridine as a Catalyst in Perkin’s Syntesis of Cinnamic Acid”. *Annuanl Review of Physical Chemistry*, Vol. 24, pp 433.
- Bansal R. C. & Goyal M. (2005) “Activated Carbon Adsorption” Published in 2005 by CRC Press Taylor & Francis Group, Broken Sound Parkway NW, Boca Raton.
- Belen M. C. (2007) “Intercambio Iónico” Área de Ingeniería Química. Universidad Autónoma de Madrid.
- Berchmans S. & Vijayavalli R. (1995) “Surface Modification of Glassy Carbon by Ribiflavin”. Central Electrochemical Research Institute, Karaikudi, India. *Langmuir*, Vol. 11, 286-290.
- Ceballos V. K.M. (2005) “Inmovilización de Mediadores Redox en Carbón Activado”, Tesis de Licenciatura. Instituto Tecnológico de Sonora.
- Cervantes F.J., Duong-Dac T., Lettinga G., Field J.A. (2003) “Enrichment and immobilization of quinone-respiring bacteria in anaerobic granular sludge”. *Water Science and Technology* Vol. 48, pp 9–16..

- Cervantes F.J., van der Velde S., Lettinga G., Field J.A. (2000) "Quinones as Terminal Electron Acceptors for Anaerobic Microbial Oxidation of Phenolic Compounds" *Biodegradation* Vol. 11, pp 313-321.
- Cervantes F.J., Vu-Thi-Thu L., Lettinga G., Field J.A. (2004) "Quinone-Respiration Improves Dechlorination of Carbon Tetrachloride by Anaerobic Sludge". *Applied Microbiology and Biotechnology*, Vol. 64, pp 702-711.
- Chung, K.T. & Cerniglia, C.E., (1992) "Mutagenicity of Azo Dyes: Structure-Activity Relationships". *Mutation Research*, Vol. 277, pp 201-220.
- Chung, K.T. & Stevens, S.E.J., (1993) "Degradation of Azo Dyes by Environmental Microorganisms and Helminths. *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 12, pp 2121-2132.
- Coates J.D., Cole K.A., Chakraborty R., O'Connor S.M., Achenbach L.A. (2002) "Diversity and Ubiquity of Bacteria Capable of Utilizing Humic Substances as Electron Donors for Anaerobic Respiration". *Applied and Environmental Microbiology*, pp 2445-2452.
- Cooney O. D. (1998) "Adsorption Design for Wastewater Treatment" Lewis Publishers, Washington, D.C.
- Crittenden J. C., Trussell R. R., Hand D. W., Howe K. J., Tchobanoglous G. (2005) "Water Treatment: Principles and Design". John Wiley & Sons, Inc. Printed in the United States of America.
- Devore G. (1978) "Química Orgánica" Octava Impresión. Publicaciones Cultural S.A. México, D.F. pág. 142-143.
- Doong R-A & Chiang H-C. (2005) "Transformation of Carbon Tetrachloride by Thiol Reductants in the Presence of Quinone Compounds. *Environmental Science & Technology*, Vol. 39.
- Dos santos A.B., Bisschops I. A. E., Cervantes F. J., van Lier J. B. (2004) "Effect of Different Redox Mediator During Thermophilic Azo Dye Reduction by Anaerobic Granular Sludge and Comparative Study Between Mesophilic (30°C) and Thermophilic (55°C) Treatments for Decolourisation of Textile Wastewaters" *Chemosphere* Vol. 55, pp 1149-1157.
- Dos santos A.B., Bisschops I. A. E., Cervantes F. J., van Lier J. B. (2004) "The Transformation and Toxicity of Anthraquinone Dyes During Thermophilic (55°C) and Mesophilic (30°C) Anaerobic Granular Sludge and Comparative Study Between Mesophilic (30°C) Anaerobic Treatments" *Journal of Biotechnology* Vol. 115, pp 345-353.

- Dos santos A.B., Traverse J., Cervantes F. J., van Lier J.B. (2005) “Enhancing the Electron Transfer Capacity and Subsequent Color Removal in Bioreactors by Applying Thermophilic Anaerobic Treatment and Redox Mediators” *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 89, pp 42-52.
- Dos santos A.B., Traverse J., Cervantes F. J., van Lier J.B. (2005) “Thermophilic Treatment by Anaerobic Granular Sludge as an Effective Approach to Accelerate the Electron Transfer and Improve the Reductive Decolourisation of Azo Dyes in Bioreactors” *Water Science & Technology*. Vol. 52, pp 363-369.
- Field J.A. & Brady J. (2003) “Riboflavin as a Redox Mediator Accelerating the Reduction of the Azo Dye Mordant Yellow 10 by Anaerobic Granular Sludge”. *Water Science Technology*, Vol. 48, pp. 187-193.
- Field, J. A. & Cervantes, F.J. (2005). “Microbial redox reactions mediated by humus and structurally related quinones. In: *Use of Humic Substances to Remediate Polluted Environments: from Theory to Practice*”. Perminova, I.V., Hatfield, K. & Hertkorn, N. Eds. Springer Publishers. The Netherlands. Capítulo 17, pp 343-352.
- Field J.A., Cervantes F.J., van der Zee F.P. and Lettinga G. (2000) “Role of quinones in the biodegradation of priority pollutants: a review”. *Water Science and Technology* Vol. 42, pp 215–222.
- Germuth F. G. (1929) “Employment of Pyridine as Catalyst in Production of Dimethyl-Alpha-Naphthylamine” *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 51, pp 1555-1557.
- Guo J., Zhou T., Wang D., Tian C., Wang P., Uddin M. S., Yu H. (2007) “Biocatalyst Effects of Immobilized Anthraquinone on the Anaerobic Reduction of Azo Dyes by the Salt-tolerant Bacterial” *Water Research* Vol. 41, pp 426-432.
- Hamdaoui O. & Naffrechoux E. (2007) “Modeling of Adsorption Isotherms of Phenol and Chlorophenols onto Granular Activated Carbon Part. I. Two-Parameter Models and Equations Allowing Determination of Thermodynamic Parameters” *Journal of Hazardous Materials* Vol. 147, pp 381-394.
- Hashsham S.A. & Freedman D.L. (1999) “Enhanced Biotransformation of Carbon Tetrachloride by *Acetobacterium woodii* upon Addition of Hydroxocobalamin and Fructose”. *Applied and Environmental Microbiology*, pp 4537-4542.
- Helfferich F. (1995) “Ion Exchange” Dover Publications Inc. New York.
- Keck A., Klein J., Kudlich M., Stolz A., Knackmuss H. J., Mattes R. (1997) “Reduction of Azo Dyes by Redox Mediators Originating in the Naphthalenesulphonic Acid Degradation Pathway of *Sphingomonas sp.* Strain BN6. *Applied Environmental Microbiology*, Vol. 63, pp 3684-3690.

- Klavins M. & Apsite E. (1997) "Immobilization of Humic Substances". University of Latvia, Raina BLVD 19, Iv 1586, Riga, Latvia. 1997. Polish Society of Humic Substances, Grunwaldzka Vol. 53, pp 50-357.
- Kwon M.J. & Finneran K.T. (2006) "Microbially Mediated Biodegradation of Hexahydro-1,3,5-Trinitro-1,3,5-Triazine by Extracellular Electron Shuttling Compounds" Applied and Environmental Microbiology, pp 5933-5941.
- Li L., Wang J., Zhou J., Yang F., Jin C., Qu Y., Li A, Zhang L. (2008) "Enhancement of Nitroaromatic Compounds Anaerobic Biotransformation Using a Novel Immobilized Redox Mediator Prepared by Electropolymerization" Bioresource Technology. ARTICLE IN PRESS.
- Lindén A. A., Krüger L. Backuall J.E (2003) "Highly Selective Sulfoxidation of Allylic and Vinylic Sulfides by Hydrogen Peroxide Using a Flavin as Catalyst" Journal of Organic Chemistry, Vol. 68, pp 5890-5896.
- Liu B., Hu R., Deng J. (1997) "Characterization of Immobilization of an Enzyme in a Modified Y Zeolite Matriz and Its Application to an Amperometric Glucose Biosensor". Analytical Chemistry, Vol. 69.
- Lovley D.R., Coates J.D., Blunt-Harris E.L., Phillips E.J.P., Woodward J.C. (1996) "Humic Substances as Electron Acceptors for Microbial Respiration". NATURE. Vol. 382.
- Mandal S., Roy D., Chaudhari R.V., Sastry M. (2004) "Pt and Pd Nanoparticles Immobilized on Amine-Functionalized Zeolite: Excellent Catalysts for Hydrogenation and Heck Reactions". Chemistry of Materials, Vol. 16, pp 3714-3724.
- Mortimer C. E. (2001) "Química" Grupo Editorial Iberoamérica. S. A. de C. V. 5ta edición. Capítulo 12, pp 336-338.
- Orellana L.E. 2002 "Porfirinas" Universidad de Santiago de Chile, Facultad de Química y Biología, Departamento de Ciencias Químicas. 11 de Noviembre de 2002.
- Pérez S. 2006 "Lo que un vegano debería saber acerca de la vitamina B12".
- Piraján, J. C. M. (2007) "Sólidos Porosos: preparación, caracterización y aplicaciones" Primera Edición, Bogotá. Universidad de los Andes, Facultad de Ciencias, Departamento de Química.
- Ponce O.E. (2005) "Diseño de un tren de potabilización para una planta generadora de agua embotellada". Tesis Licenciatura. Ingeniería Civil. Departamento de Ingeniería Civil, Escuela de Ingeniería, Universidad de las Américas, Puebla. Mayo 2005.
- Prado A.G.S., Sales J.A.A., Airoidi C. (2002) "The Increased Termal Stability Associated with Acid Anchored onto Silica Gel". Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 70, 191-197.

- Ramos R. (2000) “Aplicación de Sustancias Húmicas Comerciales como Productos de Acción bio-estimulantes. Efectos Frente al Estrés Salino”. Tesis de Doctorado. Universidad de Alicante, 2000.
- Rau J., Knackmuss H-J, Stolz A. (2002) “Effects of Different Quinoid Redox Mediators on the Anaerobic Reduction of Azo Dyes by Bacteria”. *Environmental Science & Technology*, Vol. 36.
- Razo-Flores E.,
- Sánchez D. F. (2006) “Evaluación de un Mediador Redox Fijo en un Sistema UASB para la Reducción de Colorantes Azo” Tesis para obtener el título de Ingeniera Química. Cd. Obregón, Sonora. Enero de 2006.
- SEMARNAT (2005) “Informe de la Situación del Medio Ambiente en México” www.semarnat.gob.mx.
- Soai K., Watanabe M., Yamamoto A. (1990) “Enantioselective Addition of Dialkylzincs to Aldehydes Using Heterogeneous Chiral Catalysts Immobilized on Alumina and Silica Gel”. *Journal of Organic Chemistry*, Vol. 55, pp 4832-4835.
- Stamp L.M., Mang S.A., Holmes A.B., Knigts K.A., de Miguel Y.R., McConvey I.F. (2001) “Polymer Supported Chromium Porphyrin as Catalyst for Polycarbonate Formation in Supercritical Carbon Dioxide”. *Chemical. Communications*, pp 2502-2503.
- Treatment Specific Guidance- Carbon Adsorption. (2002) Ecology Fact Sheet. Publication Number 96-415, December 2002.
- Van der zee F. P. (2002) “Anaerobic Azo Dye Reduction” Thesis Wageningen University, Wageningen, Netherlands.
- Van der zee F. P., Bisschops I. A. E., Lettinga G., Field J. A. (2003) “Activated Carbon as an Electron Acceptor and Redox Mediator during the Anaerobic Biotransformation of Azo Dyes” *Environmental Science & Technology*, Vol. 37.
- Yang R.T. (2003) “ADSORBENTS: Fundamentals and Applications”. John Wiley & Sons, Inc.
- Zou S., Stensel H. D., Ferguson J. F. (2000) “Carbon Tetrachloride Degradation: Effect of Microbial Growth Substrate and Vitamin B₁₂ Content” *Environmental Science & Technology*, Vol. 34, pp 1751-1757.
- Zhang J-L & Che C-M (2002) “Soluble Polymer-Supported Ruthenium Porphyrin Catalysts for Epoxidation, CyclopropNtion, and Aziridination of Alkenes” *Organic Letters*, Vol 4, pp 1911-1914.