

Universidad Católica de Santa María

Escuela de Posgrado

Maestría en Planificación y Gestión Ambiental



**“OBTENCIÓN DE NANOFIBRAS DE CARBONO A PARTIR
DEL METANO Y SU EVALUACIÓN EN LA ELIMINACIÓN DE
PLOMO EN EL AGUA, AREQUIPA, 2017”**

Tesis presentada por la Bachiller:

Churata Añasco, Rossibel Dileydi

Para optar el grado académico de:

**Maestro en Planificación y Gestión
Ambiental**

Asesor:

Dr. Bocado Delgado, Edwin Fredy

Arequipa – Perú

2018

DICTAMEN DE BORRADOR DE TESIS PARA OPTAR EL GRADO ACADÉMICO DE MAGISTER EN PLANIFICACIÓN Y GESTIÓN AMBIENTAL

Título : “OBTENCION DE NANOFIBRAS DE CARBONO A PARTIR DEL METANO Y SU EVALUACION EN LA ELIMINACIÓN DE PLOMO EN EL AGUA, AREQUIPA 2017”
Graduando : Churata Añasco, Rossibel Dileydi
Fecha : Arequipa, 2017 diciembre 18

Visto el Borrador de Tesis presentado y no teniendo observaciones, nuestro dictamen es **PROCEDENTE.**

Atentamente,

EPG Universidad Católica de Santa María



Dr. Héctor Raúl Velarde Bedregal
Docente Principal de la UCSM
Dictaminador

DICTAMEN BORRADOR DE TESIS

Arequipa, 21 de diciembre del 2017

Sr. Dr.

HUGO TEJADA PRADELL

Director de la Escuela de Postgrado de la UCSM

Presente.-

Tengo el agrado de dirigirme a usted para saludarlo y a su vez poner en conocimiento que la maestra **CHURATA AÑASCO ROSSIBEL DILEYDI** ha presentado su borrador de tesis titulado **OBTENCION DE NANOFIBRAS DE CARBONO A PARTIR DEL METANO Y SU EVALUACION EN LA ELIMINACION DE PLOMO EN EL AGUA, AREQUIPA 2017**, el cual soy de la opinión debe pasar a exposición.

Sin otro particular, aprovecho la oportunidad para reiterar los sentimientos de mi mayor consideración.

Atentamente,



Dr. Edwin Bocardo Delgado

DICTAMEN

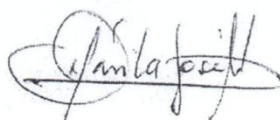
PARA : DR. HUGO TEJADA PRADELL
DIRECTOR DE LA ESCUELA DE POSTGRADO DE LA UCSM
DE : DR. BENJAMIN JOSE DAVILA FLORES
FECHA : 19 DE DICIEMBRE DEL 2017

=====

VISTO EL BORRADOR DE TESIS PRESENTADO POR LA BR. CHURATA AÑASCO, ROSSIBEL DILEYDI para optar el Grado Académico de Maestro en Planificación y Gestión Ambiental

OBTENCION DE CARBONO A PARTIR DEL METANO Y SU EVALUACION EN LA ELIMINACION DE PLOMO EN EL AGUA, AREQUIPA, 2017.

Soy de la opinión que puede pasar a sustentación, salvo mejor parecer.



DR. BENJAMIN JOSE DAVILA FLORES

DOCENTE DE POSTGRADO



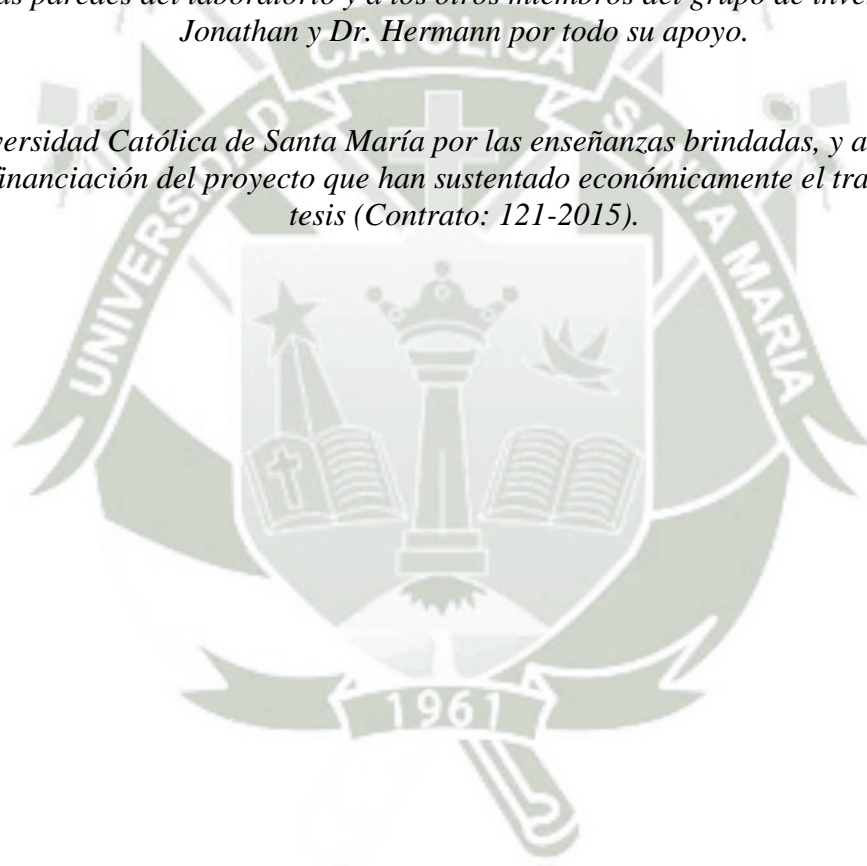
DEDICATORIA

En primer lugar, me gustaría expresar mi más sincero agradecimiento a Dios, creador y hacedor.

A toda mi familia, a mis padres por su cariño, apoyo y consejo, al amor de toda mi vida Fredy que siempre me ha apoyado y ha sido un impulso y motivo para continuar, A todos ellos gracias por ser los puntales y columnas durante todos estos años me han demostrado que la vida puede ser maravillosa.

A todos los compañeros del grupo de investigación del laboratorio de Investigación de Ciencia de los Materiales F-406, con los que he tenido la oportunidad de trabajar y aprender. Mención con especial cariño a María y Pamela, por los buenos momentos, no sólo en las paredes del laboratorio y a los otros miembros del grupo de investigación Ing. Jonathan y Dr. Hermann por todo su apoyo.

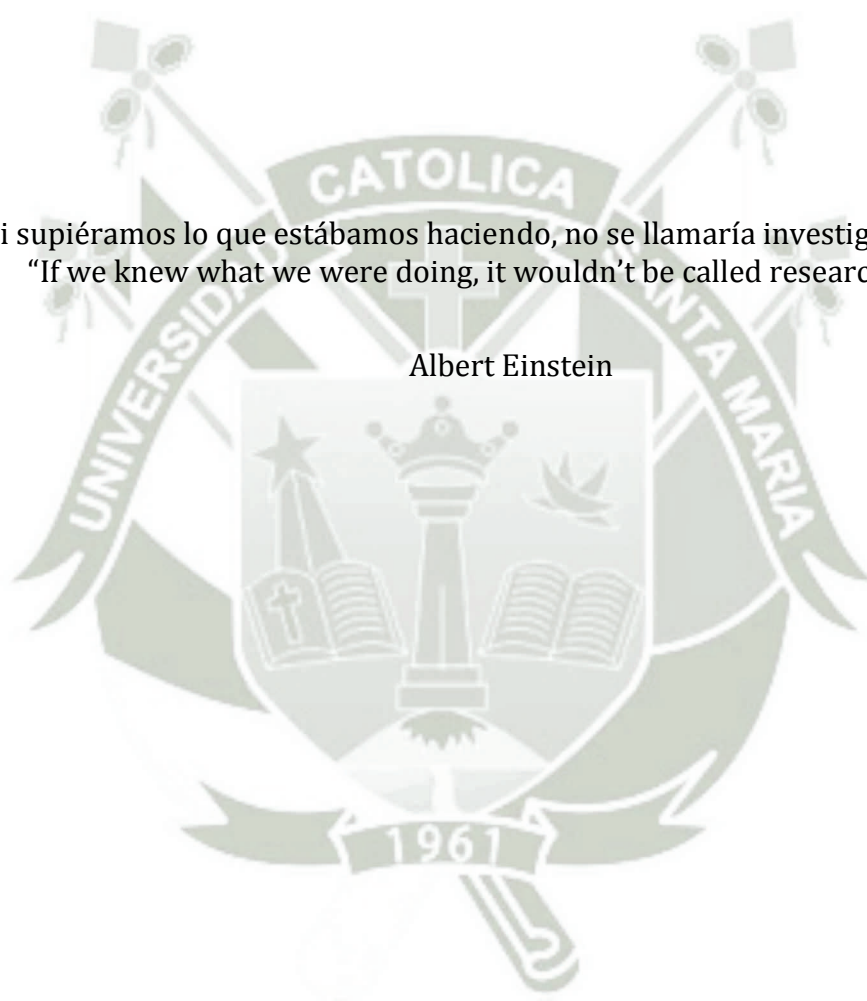
A la Universidad Católica de Santa María por las enseñanzas brindadas, y al CONCYTEC por la financiación del proyecto que han sustentado económicamente el trabajo de esta tesis (Contrato: 121-2015).



EPIGRAFE

“Si supiéramos lo que estábamos haciendo, no se llamaría investigación”
“If we knew what we were doing, it wouldn't be called research”

Albert Einstein



La presente tesis se desarrolla en torno al proyecto con el nombre "Obtención de trazas de fibra de carbono a partir de metano", en el marco de financiamiento otorgado por CONCYTEC que se desarrolla en la Universidad Católica de Santa María.

Contrato N° 141-2015-FONDECYT

ÍNDICE

INDICE DE FIGURAS	
INDICE DE TABLAS	
RESUMEN	
ABSTRACT	
INTRODUCCIÓN	
OBJETIVOS	
Objetivo General	
Objetivos Específicos	
CAPITULO ÚNICO: Resultados	1
1. VARIABLE: Composición de los catalizadores metálicos de Ni-Cu	2
1.1 Caracterización físico-química de los catalizadores.....	3
1.2 INDICADOR: Carga de Níquel.....	9
2. VARIABLE: Temperatura de síntesis de fibra de carbono	19
2.1. INDICADOR: Efecto de la temperatura de Crecimiento.	19
3. ESTUDIO DE LA ADSORCION DE PLOMO POR NFC.....	29
3.1. Propiedades Texturales de las NFC obtenidas.....	32
3.2. Nanofibras de carbono como adsorbente de Plomo.....	33
3.3. Análisis estadístico	35
CONCLUSIONES.....	40
RECOMENDACIONES	41
BIBLIOGRAFIA	42
ANEXO 1: Proyecto de Investigación.....	46
ANEXO 2: Fotografías.....	80
ANEXO 3: Algunos resultados de ensayo determinación de Plomo	84
ANEXO 4: Algunas normativas relacionadas a LMP en aguas de consumo y descarga de aguas residuales.	97

INDICE DE FIGURAS

Figura 1: Efecto de la disminución del área superficial con el aumento de la carga de Níquel.	4
Figura 2 Difractograma de el soporte y Catalizadores de Ni-Cu/Al ₂ O ₃	4
Figura 3: Micrografías MEB del catalizadores Ni20.....	5
Figura 4: Micrografía MEB del catalizadores Ni30.	6
Figura 5: Micrografía MEB del catalizadores Ni40.	7
Figura 6: Micrografía MEB del soporte de alúmina.....	8
Figura 7: Micrografías MEB de las NFC obtenidas a 20 % de NiO (10 y 100 Kx).....	12
Figura 8: Micrografías MEB de las NFC obtenidas a 30 % de NiO (20 y 100 Kx).....	13
Figura 9: Micrografías MEB de las NFC obtenidas a 40 % de NiO (20 y 100 Kx).....	14
Figura 10: Distribución de diámetros de las CNF (MEB) al variar la composición del catalizador.....	16
Figura 11: Efecto de la carga de Ni en el catalizador en la remoción de Pb(II).	18
Figura 12. Velocidad de crecimiento del carbono.	20
Figura 13: Cantidad de carbono depositado.	21
Figura 14: Micrografías MEB de las NFC obtenidas a 600°C.	22
Figura 15: Micrografías MEB de las NFC obtenidas a 650°C.	23
Figura 16: Micrografías MEB de las NFC obtenidas a 700°C.	23
Figura 17: Micrografías MEB de las NFC y Carbono amorfo obtenidas a 700°C de temperatura.	24
Figura 18: Micrografías MEB de las NFC obtenidas a 600°C de temperatura.	25
Figura 19: Micrografías MEB de las NFC obtenidas a temperaturas 650°C.....	25
Figura 20: Micrografías MEB de las NFC obtenidas a 700°C.	26
Figura 21: Distribución de diámetros de las CNF (MEB) al variar la temperatura.....	27
Figura 22: Efecto de la [Pb] _{inicial} y temperatura de síntesis de NFC en la remoción de Pb(II).....	29
Figura 23: Isotherma de adsorción de N ₂ : Efecto de la temperatura de síntesis de NFC con catalizador Ni40 y Ni20.	32
Figura 24: Adsorción Pb sobre NFC	34
Figura 25: Cantidad adsorbida de Pb(II) sobre NFC en función del tiempo a 500 ppm.	35
Figura 26: Diagrama de Pareto de los efectos de la respuesta de depósito de carbono.....	37

Figura 27: Diagrama de Pareto de los efectos de la respuesta de capacidad de adsorción de Pb (q_e) 37

Figura 28: Gráfica de efectos principales de las variables sobre la respuesta de depósito de carbono..... 38

Figura 29: Gráfica de efectos principales de las variables sobre la respuesta capacidad de adsorción de Pb (q_e) 38



INDICE DE TABLAS

Tabla 1: Caracterización de los catalizadores: propiedades texturales, tamaño y composición % del catalizador antes de reducir.....	3
Tabla 2: Parámetros para la obtención de NFC	10
Tabla 3: Carbono depositado en 300 min a 600 °C y diferentes cargas de Ni.	11
Tabla 4: Tabla de frecuencia para la distribución de diámetros de las CNF al variar la composición del catalizador.	15
Tabla 5: Tabla de frecuencia % para la distribución de diámetros de las CNF con Ni20, Ni30 y Ni40.	15
Tabla 6: Resultados de la capacidad de remoción de Pb de las NFC obtenidas con diferentes catalizadores.....	18
Tabla 7: Carbono depositado en 300 min con el catalizador Ni40 a 600, 650 y 700 °C.	19
Tabla 8: Carbono depositado en 300 min y velocidad de deposición	20
Tabla 9: Tabla de frecuencia para la distribución de diámetros de las CNF al variar la temperatura de crecimiento.....	26
Tabla 10: Tabla de frecuencia % para la distribución de diámetros de las CNF con 600, 650 y 700 °C.....	27
Tabla 11: Resultados de la capacidad de remoción de Pb de las NFC obtenidas a 600 y 650 °C; estudio del efecto de la concentración inicial del plomo.....	28
Tabla 12: Ventajas y desventajas de tratamientos para la remoción de metales	30
Tabla 13: Materiales Adsorbentes usados para la adsorción de metales pesados.	31
Tabla 14: Propiedades texturales de las NFC incluyendo el área superficial BET, el volumen de poro y tamaño de poro.	33
Tabla 15: Número de pruebas.....	36
Tabla 16: Diseño experimental con los resultados de depósito de carbón y capacidad de adsorción de Pb(II).	36

RESUMEN

El presente trabajo de investigación, tiene como objetivo la obtención de nanofibras de carbono (NFC) a partir de la descomposición catalítica del metano por el método de Deposición Química en Fase Vapor (CVD), y evaluar la capacidad de adsorción de las NFC como adsorbente de plomo (Pb) en solución acuosa. La obtención de NFC conlleva tanto el desarrollo y caracterización química y microestructural de catalizadores; se han utilizado catalizadores metálicos masivos basados en Níquel (Ni), Cobre (Cu) y Alúmina (Al_2O_3) en general designado Ni-Cu/ Al_2O_3 , en donde el contenido de níquel se ha modificado, evaluándose su influencia en la obtención de NFC. Los resultados obtenidos sugieren que al aumentar la carga de Ni en el catalizador, aumenta la producción de NFC; además del rendimiento se ha observado diferencias en el diámetro de las fibras, en donde se aprecia que, al aumentar la carga de Ni, se obtienen fibras con mayores diámetros. En el procedimiento de producción se estudió la influencia de la temperatura de síntesis de nanofibra de carbono, donde se aprecia que a mayor temperatura de crecimiento disminuye el rendimiento de NFC ($\text{g}_{\text{NFC}}/\text{g}_{\text{cat}}$) y el diámetro de las fibras; pero aumenta la cantidad de carbono amorfo producido. Posteriormente las nanofibras de carbono obtenidas se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) y adsorción de nitrógeno (N_2) a -196°C para determinar el área superficial; como resultado de las micrografías por MEB se observó en todos los casos la morfología filamentosa característica de las nanofibras de carbono. En cuanto los resultados del área superficial de las NFC sintetizadas sugieren que el área superficial disminuye tanto al aumentar la temperatura y aumentar la carga de Níquel; las fibras con mayor área superficial de $160.2395 \text{ m}^2/\text{g}$, se han obtenido con el catalizador Ni20 a 600°C . Por otro lado en las NFC obtenidas se evaluó también la influencia de la temperatura de crecimiento y carga de níquel, en la capacidad de adsorción (q_e) de plomo en el agua, los resultados sugieren que tanto el aumento de carga de níquel en el catalizador y el aumento de la temperatura de crecimiento, disminuyen la capacidad de adsorción de las NFC. se logró obtener NFC con buenas capacidades adsorbentes de Pb(II), se ha alcanzado una capacidad máxima de adsorción de plomo en solución acuosa de 65.48 mg/g con las NFC obtenidas a 600°C de temperatura de crecimiento empleando catalizador Ni20, 500 minutos de contacto y 500 ppm de concentración de la solución inicial de plomo.

Palabras Clave: Nanofibra de carbono, Catalizador, adsorción, plomo

ABSTRACT

The objective of this research is to obtain carbon nanofibers (NFC) from the catalytic decomposition of Chemical Deposition in steam Phase (CVD) method, and evaluate the adsorption capacity of NFC as an adsorbent of lead in aqueous solution. Obtaining NFC involves both the development of catalysts and the chemical and microstructural characterization of these catalysts; mass metal catalysts based on Ni-Cu / Alumina have been used, where the nickel content has been modified, evaluating its influence on obtaining carbon nanofibers. The results obtained suggest that increasing the load of Ni in the catalyst increases the production of NFC; in addition to the yield, differences have been observed in the diameter of the fibers, where it can be seen that, when increasing the Ni loading, fibers with larger diameters are obtained. In the production process of carbon nanofibers the influence of temperature synthesis was studied, where it can be seen that at a higher growth temperature the NFC yield decreases (g NFC / gcat), the diameter of the fibers decreases, but the amount of amorphous carbon produced increases. Subsequently, the carbon nanofibers obtained were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and nitrogen adsorption (N_2) at -196°C to determine the surface area; as a result of SEM micrographs, the characteristic filamentous morphology of carbon nanofibers were observed in all cases. As soon as the surface area results of the NFCs synthesized suggest that the surface area decreases as the temperature increases and the Nickel loading increases; fibers with a greater surface area of $160.2395 \text{ m}^2 / \text{g}$, have been obtained with the Ni20 catalyst at 600°C . On the other hand, in the NFC obtained, the influence of the growth temperature and nickel loading on the adsorption capacity (q_e) of lead in the water was also evaluated, the results suggest that both the increase of nickel loading in the catalyst and the increase of the growth temperature, decrease the adsorption capacity of the NFC. It was possible to obtain NFC with good adsorbent capacities of Pb (II), a maximum capacity of adsorption of lead has been reached in aqueous solution of $65.48 \text{ mg} / \text{g}$ with the NFC obtained at 600°C of growth temperature using Ni20 catalyst, 500 minutes of contact and 500 ppm of concentration of the initial solution of lead.

Keywords: Carbon nanofiber, Catalyst, adsorption, lead

INTRODUCCIÓN



En el Perú existen pocos estudios de la síntesis y aplicaciones de grafeno, fullerenos, nanotubos y nanofibras de carbono (NTC y NFC), de estas las fibras de carbono, son materiales con excelentes propiedades físicas, químicas, mecánicas y eléctricas los cuales tienen gran variedad de aplicaciones (Dresselhaus, Dresselhaus, & Avouris, 2001), (Morales Antigüedad, 2008); las NFC son materiales de carbono manométrico que pertenecen a los materiales grafenicos, basados en estructuras tubulares unidimensionales; estos materiales se obtienen por varios métodos, siendo uno de los más importantes la deposición química de vapor (CVD) en el que influyen diferentes factores como: la naturaleza de los sustratos, la temperatura y la preparación del catalizador los cuales juegan un papel vital en la determinación de la naturaleza y la configuración de las especies carbonosas producidas; además se ha identificado que uno de los problemas asociados a la producción y costo de las fibras de carbono es la baja cantidad que actualmente se obtiene utilizando los métodos convencionales de síntesis, es por esta razón que es importante el estudio de las variables que influyen en el proceso de síntesis y el desarrollo de nuevos catalizadores que ayuden a reducir el costo y/o aumenten la productividad. La Descomposición Catalítica de Metano (DCM) es un método particular de CVD en el que se usa exclusivamente metano como gas precursor de carbono y en el que se utilizan catalizadores con partículas de metal soportadas sobre un sustrato, con este método no solo se obtienen depósito de carbono, sino que también se produce hidrogeno (Torres Gamarra, Suelves, & Pinilla, 2017).



Según los cálculos teóricos de Wang (Wang, Lu, & Millar, 1996) (Wang, y otros, 2007), la descomposición de metano se inicia en torno a 557 °C, aunque hasta los 1200 °C no se alcanzan las temperaturas requeridas para la disociación no catalítica del metano con conversiones razonables, obteniéndose en este caso, varias formas de carbono amorfo como el negro de carbono (Abbas & Daud, 2010). El empleo de catalizadores que aceleren la cinética y disminuyan la energía de disociación de los enlaces C-H resulta clave para que el proceso discurra a temperaturas entre 600-900 °C (Torres Gamarra, Suelves, & Pinilla, 2017)

El estudio de la estructura y las propiedades de nanoestructuras carbonosas como los NTC y NFC ha despertado un creciente interés en los últimos años, dadas las potenciales aplicaciones de estos materiales en numerosos campos, que van desde la electrónica hasta la catálisis. Rodríguez y Cols. (1995) realizaron un resumen sobre

algunas de las propiedades de las nanofibras de carbono y su variación en función de algunas condiciones de obtención, destacando que la composición del catalizador, la temperatura de reacción y la composición del gas portador de carbono pueden influir sobre ciertas características como la morfología de las CNF, su diámetro, su estructura más o menos cristalina, su densidad y algunas propiedades mecánicas y eléctricas.

La composición del gas y la temperatura de crecimiento también intervienen en el diámetro de las nanofibras, y por consiguiente tienen influencia sobre otras propiedades como la textura, la densidad, la resistencia mecánica, etc. (Del rio, 2011). Chen y Cols. (2005) en sus estudios concluyeron que la calidad de las CNF es inversamente proporcional a la productividad del proceso, es decir, cuando se obtienen grandes cantidades de CNF su calidad se ve afectada negativamente. Romero y Cols. en los años (2007) y (2008) realizaron estudios para determinar la influencia de las condiciones de crecimiento sobre las propiedades texturales, morfológicas y estructurales de las CNFs en la descomposición de etileno sobre catalizadores metálicos (Ni, Fe y Co), determinaron que el rendimiento hacia carbono aumenta en el orden $Fe < Co < Ni$, siendo muy significativos los efectos del uso de uno u otro metal sobre el proceso. En estos trabajos concluyeron que es necesaria una adecuada selección de la temperatura y de la concentración de hidrógeno para obtener las propiedades deseadas, siendo poco significativa la influencia del caudal de gas.

La presente tesis ha sido realizada a través de la financiación del CONCYTEC bajo el Proyecto de Investigación PIBAP N° 141-2015-FONDECYT titulado “*Obtención de Trazas de Fibra de Carbono a partir de metano soportado en catalizadores metálicos*”, este trabajo de investigación se enmarca en las líneas de investigación de: “síntesis y caracterización de materiales de carbono para aplicación en el medio ambiente y energía” y “tratamiento de aguas”. Se prepararon NFC mediante DCM con el fin de obtener nanofilamentos de carbono, y estudiar posteriormente la influencia de la temperatura de síntesis y carga de catalizador en el rendimiento de los materiales carbonosos producidos y a la vez la capacidad de adsorción de plomo de estos materiales. En este trabajo se aborda los temas desde el procedimiento experimental de preparación de los catalizadores, síntesis de nanofibras de carbono y realización de ensayos de adsorción de plomo. El catalizador utilizado es Ni-Cu/Al₂O₃; tres son los catalizadores preparados con los siguientes % molares: 50:5:45, 40:5:55 y 30:5:65, estos también pueden nombrarse por el % en peso de níquel 40, 30 y 20 (a partir de ahora nombrados Ni40, Ni30 y Ni20). Para la

caracterización de las CNF obtenidas en esta Tesis se ha utilizado la técnica microscopía electrónica de barrido (MEB) para confirmar su estructura y morfología.

La mayoría de estudios de las propiedades de las CNF se centran en su morfología, en la estructura y disposición de las capas grafénicas; son pocos los trabajos que tratan de propiedades referentes a la textura (área superficial, volumen y distribución de poros) o la adsorción de plomo. Los estudios de Reshetenko (2003a), (2003b) revelan que la textura de NFCs son altamente mesoporosas, siendo los “poros” el resultado del espacio entre las nanofibras. El área superficial de las nanofibras, prácticamente externa dada su peculiar estructura porosa, es función, entre otras variables, de la composición del catalizador de crecimiento, variando desde 120 m²/g hasta casi 290 m²/g el cual aumenta cuando se introduce cantidades crecientes de cobre (8% y 45% respectivamente) en un catalizador basado en níquel (Del rio, 2011). Esta condición favorece la velocidad de adsorción y en comparación con otros materiales como los polvos o gránulos de carbón activado (Carrott, Nabais, Ribeiro, & Pajares, 2001) tienen notables ventajas en su capacidad de adsorción, motivo por el cual tienen gran potencial en el uso como adsorbente de contaminantes del agua, aire o suelo. En un trabajo reciente realizado por H. Cruz y Cols. del (2017), estudian la cinética de remoción de plomo en agua con zeolita natural (ZN) y un material nanoestructurado, conformado por nanotubos de carbono soportados en zeolita natural (NTC-ZN). Se analizó la capacidad de adsorción con una solución de plomo patrón a una concentración de 10 ppm bajo condiciones de agitación y filtrado al vacío. Los porcentajes de remoción de plomo obtenidos fueron de 99.96% para NTC-ZN y 99.27% para la zeolita natural sola en 120 minutos. Sin embargo, con NTC-ZN se remueve 94.5% en un tiempo 6 veces menor que con ZN.

En resumen, en el presente trabajo para cada par *catalizador-temperatura de crecimiento NFC* se hace necesario un estudio para obtener las condiciones óptimas de crecimiento que den lugar a un buen rendimiento de depósito de carbono con unas propiedades adecuadas para su utilización como adsorbente. El Objetivo general de la tesis es obtener nanofibras de carbono a partir de la descomposición catalítica del gas metano, y estudiar su aplicación posterior como adsorbente de plomo en el agua. De esta forma se pretende valorizar los productos carbonosos de la reacción de descomposición catalítica del metano, realizando previamente el diseño de catalizadores; también se pretende evaluar mediante diferentes técnicas de caracterización el estado físico-químico de los productos carbonosos obtenidos con la finalidad de relacionar la capacidad de adsorción de plomo con las características obtenidas y a su vez con las condiciones de síntesis (temperatura y carga del catalizador).

OBJETIVOS

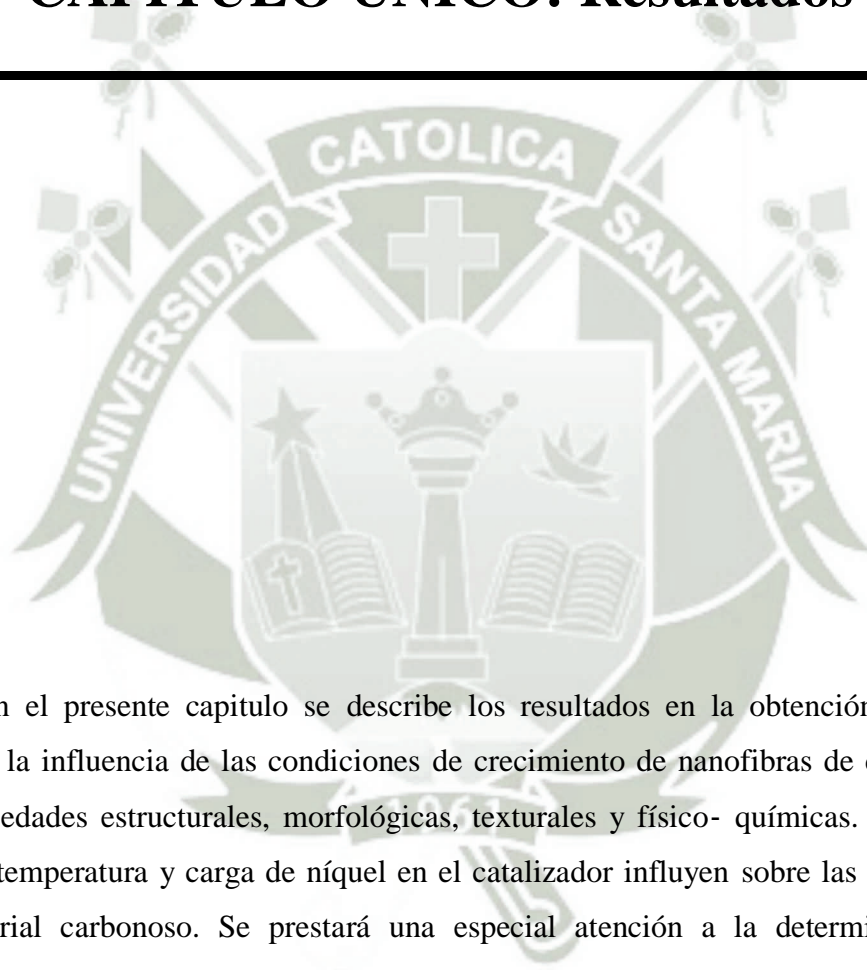
Objetivo General

- Obtener nanofibras de carbono a partir de la descomposición catalítica del gas metano, y evaluar su capacidad de adsorción de plomo en el agua.

Objetivos Específicos

- Obtener nanofibras de carbono con el empleo de catalizadores de Ni variando la composición de los catalizadores, así como realizar la caracterización físico-química y morfológica de los mismos.
- Analizar la influencia de la temperatura y composición de los catalizadores en el rendimiento de fibras de carbono, así como realizar la caracterización físico-química y morfológica de los mismos.
- Evaluar la capacidad para adsorber Pb (II) presentes en soluciones acuosas, de las nanofibras de carbono.

CAPITULO ÚNICO: Resultados



En el presente capítulo se describe los resultados en la obtención de NFC, se analizará la influencia de las condiciones de crecimiento de nanofibras de carbono sobre sus propiedades estructurales, morfológicas, texturales y físico- químicas. En él se verá cómo la temperatura y carga de níquel en el catalizador influyen sobre las características del material carbonoso. Se prestará una especial atención a la determinación de la adsorción de plomo.

1. VARIABLE: Composición de los catalizadores metálicos de Ni-Cu

Los catalizadores desempeñan un rol importante en la síntesis de Fibra de carbono ya que influyen directamente en el rendimiento, así como en la calidad de los nanomateriales carbonosos producidos. La función del catalizador es descomponer los hidrocarburos a la temperatura más baja que la temperatura de descomposición espontánea por medio de calor y a su vez actúan como sitios de nucleación para el crecimiento de los nanomateriales carbonosos (Shah & Tali, 2016). En principio, la naturaleza de los catalizadores iniciales influye fuertemente en la reactividad de gas que contiene carbono, y al mismo tiempo la adsorción disociativa de fuentes de carbono y, posteriormente, la difusión del carbono puede inducir el cambio en la forma de partículas metálicas, que determinaría la nucleación del grafeno y el crecimiento de la fibra (Duan, Ji, Qian, Zhou, & Chen, 2015).

Los metales de transición principalmente Fe y Ni son los catalizadores más utilizados para el crecimiento de las nanofibras de carbono (CNFs) mediante el método CVD (Duan, Ji, Qian, Zhou, & Chen, 2015) en forma de nanopartículas debido a que el carbono, a alta temperatura, tiene alta solubilidad y difusión en estos metales (Shah & Tali, 2016) además tienen una fuerte adherencia con los nanomateriales carbonosos producidos (Ding, et al., 2008). El procedimiento seguido típicamente para el crecimiento de NFCs, con catalizadores de Ni, se basa en el uso como precursor de la partícula catalizadora una disolución que contenga una sal de Níquel (II) con una adsorción adecuada sobre un sustrato sólido (método de impregnación). Sin embargo, el control del tamaño de la partícula adsorbida sobre la superficie es crítico con vistas a garantizar un rango de diámetros uniforme en lo que respecta a las nanofibras de carbono sintetizadas. Además, muchas otras consideraciones son relevantes a la hora de conseguir un crecimiento homogéneo, por ejemplo, la densidad de las partículas adsorbidas en superficie (número de partículas por unidad de superficie) y la naturaleza del precursor catalítico.

Con todo ello, nuestro principal objetivo con el estudio de esta variable fue el de obtener nanofibras de carbono con el empleo de catalizadores de Ni-Cu/ Al_2O_3 variando la composición de los catalizadores, con la finalidad de comparar los resultados de rendimiento de NFC y capacidad de adsorción de plomo al variar la carga de Níquel en un sustrato de alúmina (20, 30 y 40 % en peso de óxido de Níquel); así como realizar la caracterización físico-química y morfológica de las NFC obtenidas.

1.1 Caracterización físico-química de los catalizadores

Las características estructurales más importantes de los tres catalizadores preparados por impregnaciones sucesivas de disoluciones de sales de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ p.a. y $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ p.a. utilizados para sintetizar las nanoestructuras de carbón se muestran en la Tabla 1. En esta tabla se muestran los resultados de composición, realizado mediante Fluorescencia de Rayos X en un equipo EDX-720 de la marca Shimadzu; tamaño medio de partícula de los catalizadores, realizado por método de láser CILAS 1090-Metodo seco, el área de superficie específica de cada uno de los catalizadores fue medida por el método de Brunauer, Emmet y Teller (BET); y el volumen de poros por el método BJH usando el equipo de Micromeritics Accelerated Surface Area y Porosimetry System (ASAP 2020, Micromeritics), con adsorción de nitrógeno a $-196\text{ }^\circ\text{C}$.

Tabla 1: Caracterización de los catalizadores: propiedades texturales, tamaño y composición % del catalizador antes de reducir.

Muestra	% NiO	% CuO	% Al_2O_3	Tamaño medio de partículas catalizador (μm)	Area Superficial BET (S_{BET}) (m^2/g)	Volumen de Poro (V_{P}) (cm^3/g)	Diámetro de Poro (D_{P}) (Å)
Ni20	20.31	3,02	76.67	12.60	181,48	0,2218	47,203
Ni30	30.16	3,42	66.42	16.45	169,52	0,1888	49,669
Ni40	43.82	3.90	52.28	12.82	155,24	0,2065	51,392
Alúmina	-	-	-	27.69	175,53	0,1832	41,322

Fuente: Elaboración propia.

En la figura 1 se observa cómo la introducción del Ni y Cobre provocó una disminución de la superficie a medida que aumenta la carga de níquel. Este mismo comportamiento fue observado por Ashour (Ashour, 2014), quien afirma que en un catalizador al incrementar la cantidad de los componentes Ni y Cu sobre la alúmina, disminuye el área superficial BET. Por otro lado, la adición de níquel al soporte provocó un aumento del tamaño de poro y del volumen total de poro, hecho que ha sido observado también por otros autores (Takahashi, Satoa, Tomiyamaa, Ohashia, & Nakamuraa, 2007), y se atribuye a los altos valores de pH alcanzados durante el proceso de preparación.

Los espectros de Rayos X de las muestras de catalizador (20, 30 y 40 % de NiO), antes de la reducción, se presentan en la Figura 2 para realizar un análisis comparativo de ellas. Se observa la existencia de un perfil caracterizado por cuatro picos (37.2° , 43.2° ,

62.8° y 75.3°) correspondientes a los planos del óxido de Níquel (NiO) con geometría cúbica (111), (200), (220) y (311), respectivamente, además se puede observar un último pico a 79.3° y (222). Sin embargo, se puede concluir de estos espectros, que todos los picos de NiO disminuyen al bajar la carga, llegando dos de ellos, el [311] y [222], incluso a desaparecer. Esta disminución de los picos indica una pérdida de la cristalinidad de la muestra.

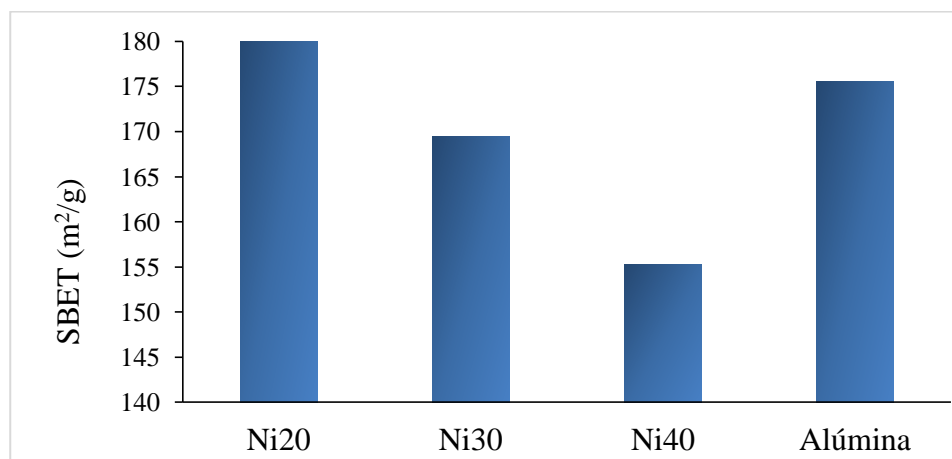


Figura 1: Efecto de la disminución del área superficial con el aumento de la carga de Níquel.

Fuente: Elaboración propia.

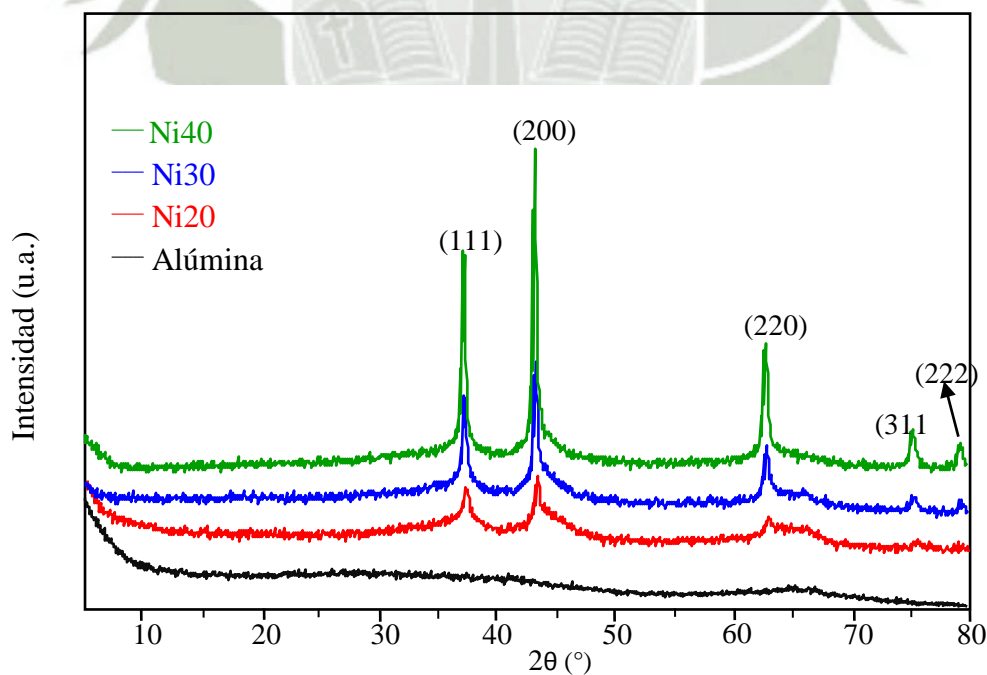


Figura 2 Difractograma de el soporte y Catalizadores de Ni-Cu/Al₂O₃

Fuente: Elaboración propia.

En las Figura 3, 4, 5 y 6 se muestran las fotografías MEB representativas de los catalizadores Ni-Cu/ Al_2O_3 , a las cargas de 20, 30 y 40 % en peso de NiO, y el soporte de alúmina. Se observa cómo la impregnación de los NiO y CuO sobre el soporte de alúmina generó una fase de partículas dispersas y con pequeños tamaños de partícula, sin embargo, para el caso de los catalizadores con mayor carga de Níquel (30 y 40 % en peso) dio lugar a la formación de grandes agregados de Ni,.

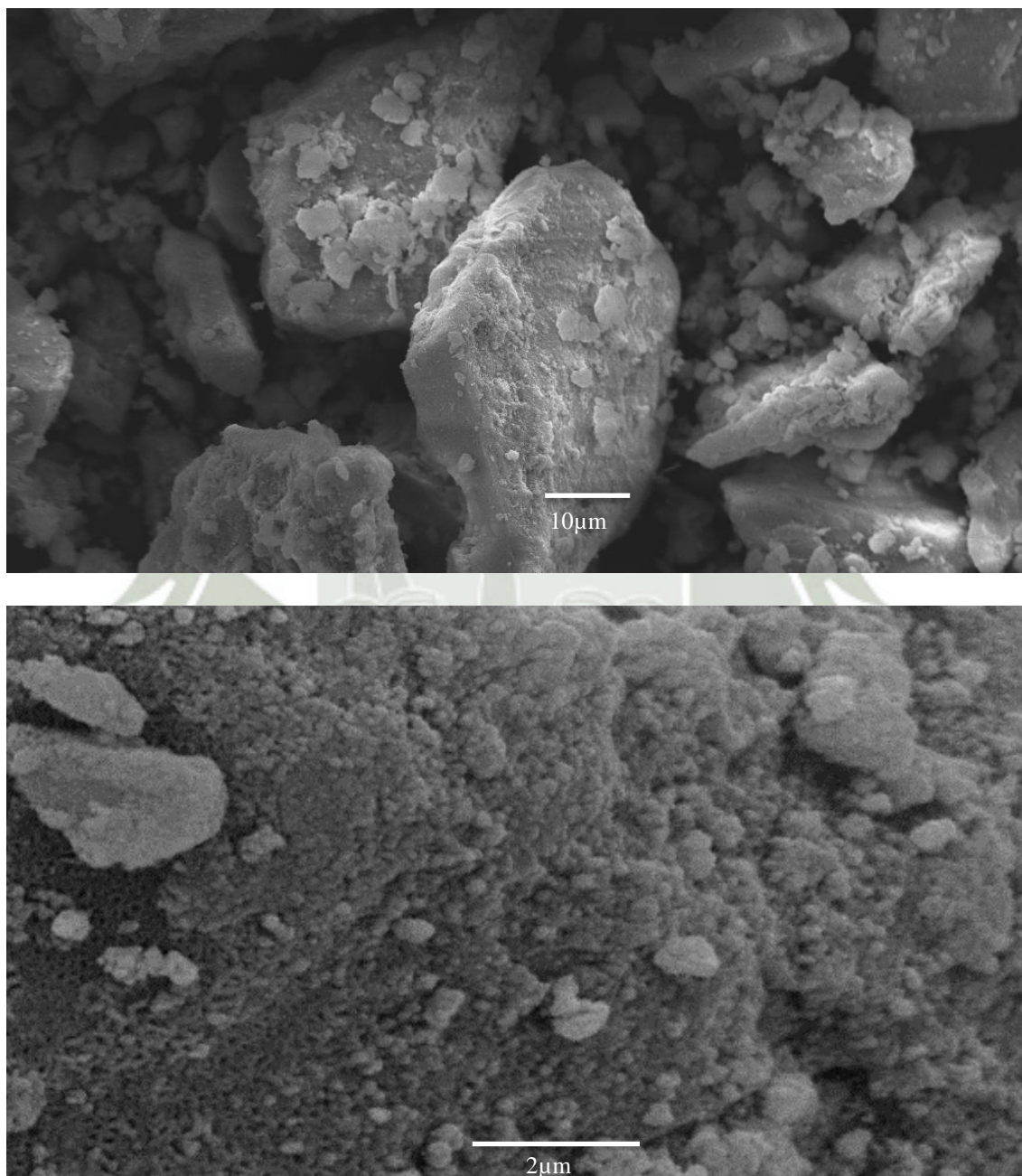


Figura 3: Micrografías MEB del catalizadores Ni20

Fuente: Elaboración propia.

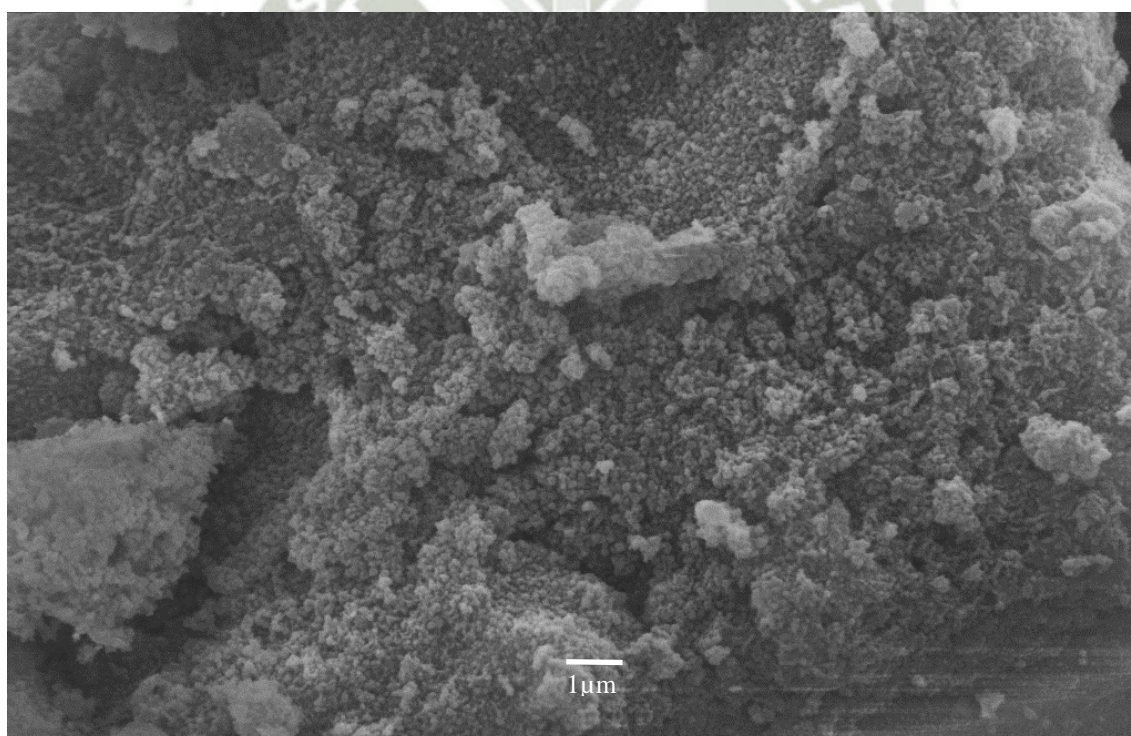
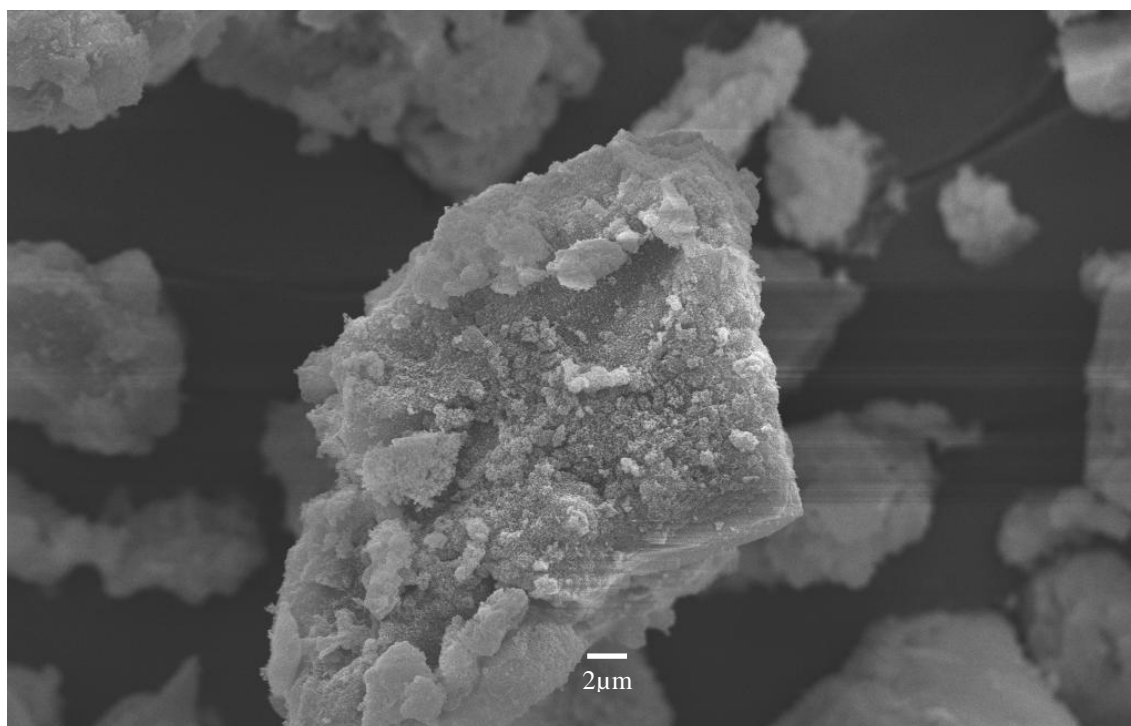


Figura 4: Micrografía MEB del catalizadores Ni30.

Fuente: Elaboración propia.

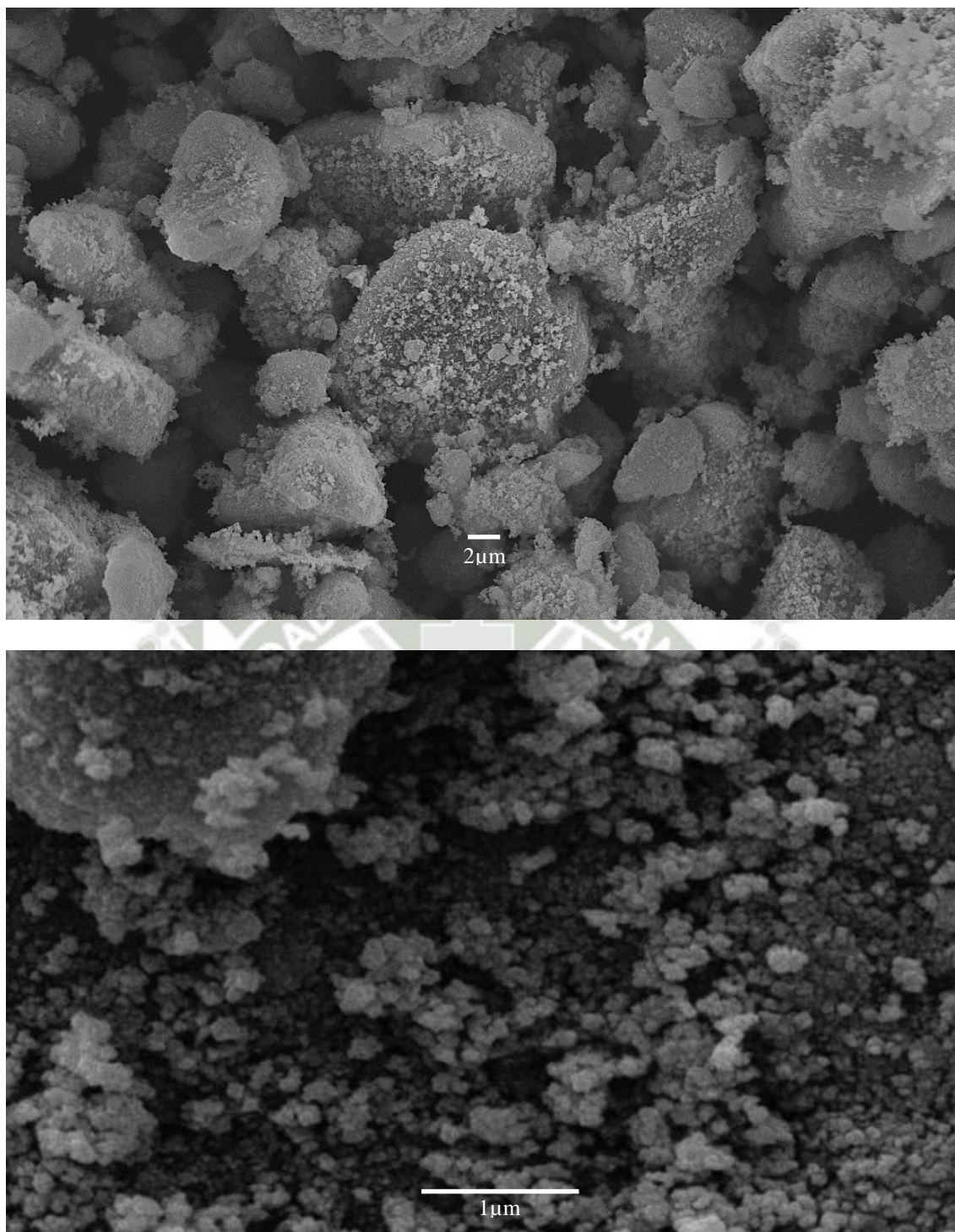


Figura 5: Micrografía MEB del catalizadores Ni40.

Fuente: Elaboración propia.

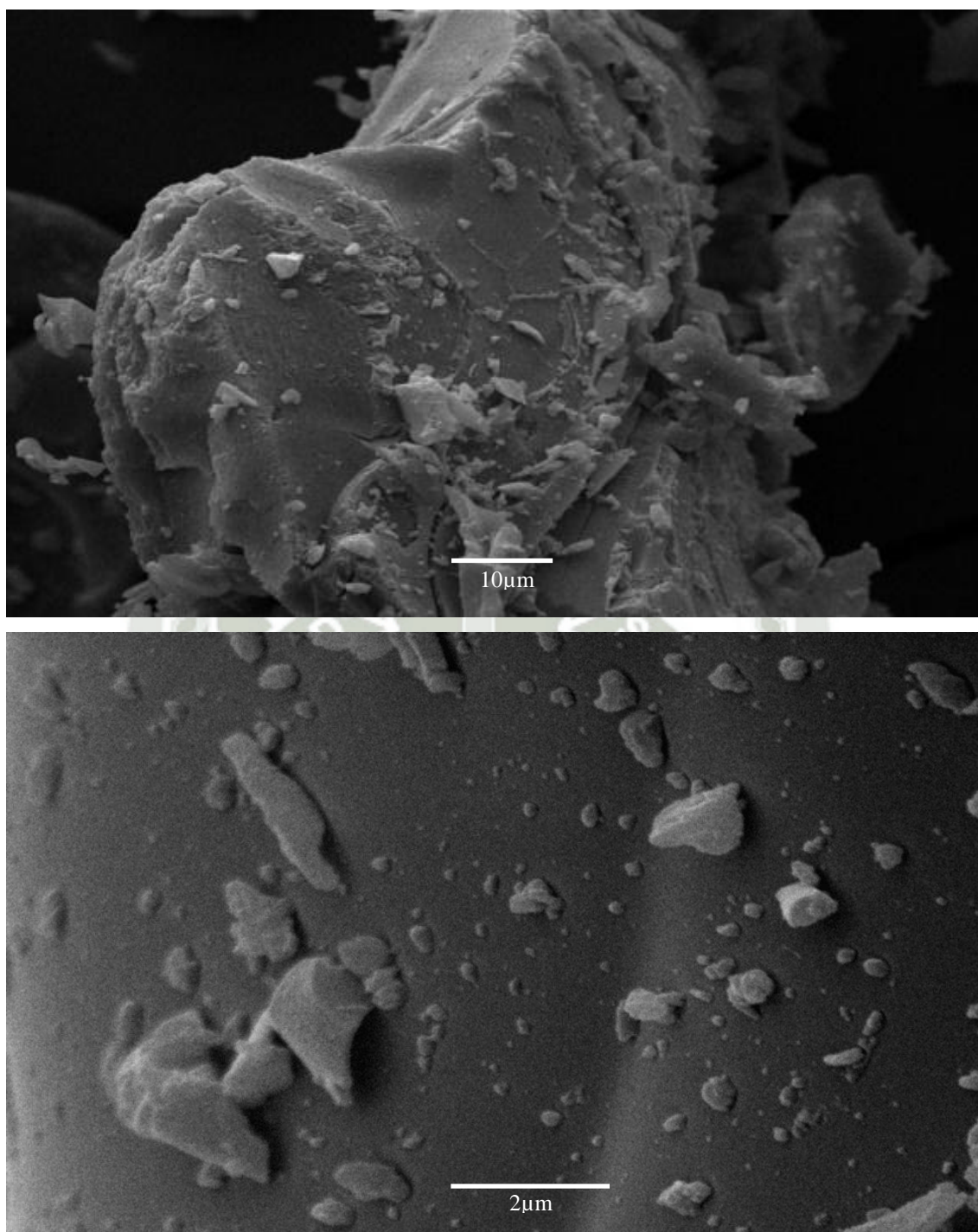


Figura 6: Micrografía MEB del soporte de alúmina.

Fuente: Elaboración propia.

1.2 INDICADOR: Carga de Níquel

Los componentes más importantes de los catalizadores son: Agente activo, soporte y promotores. El primero de ellos es propiamente la sustancia catalítica (fase activa) y la que produce la aceleración de la reacción química; los promotores son especies químicas que mejoran la actividad catalítica; uno de los parámetros importantes es la carga de metal activo, debido a que este determina la eficacia del catalizador; ya que mientras mayor sea la carga es posible tener una mayor cantidad de sitios activos, pero se hace más difícil la dispersión de la fase activa sobre el soporte. El uso de promotor de cobre aumenta la actividad de Ni en la descomposición de metano, el cobre promueve la acumulación de carbono en la superficie del catalizador. Además, una pequeña cantidad de Cu mejora la dispersión del Ni y aumenta la estabilidad térmica del catalizador (Ashok, Reddy, Raju, Subrahmanyam, & Venugopal, 2009). En el estudio de Dussault (2006) se determina que el tamaño de los filamentos de carbono, así como la textura de estos depende del catalizador y el contenido de cobre en el catalizador Ni-Cu/alúmina. Para un contenido de Cu de 7,6% en peso, los nanofilamentos de carbono son nanofibras con una textura de plaquetas, y las partículas y tamaños CNFs están ampliamente distribuidos (50-400 nm). Por otro lado, para un contenido de Cu de 3,8% en peso, la distribución de tamaños es más estrecha y la CNFs son más delgadas (20-50 nm). Respecto al metal activo cargas altas de níquel en los catalizadores se utilizan tradicionalmente para la descomposición del metano en hidrógeno y carbono, según Suelves y colegas (2007) se tienen buenos rendimientos de NFC obtenidos a partir de la descomposición catalítica del metano, utilizando catalizadores con relaciones molares de: Ni:Al 2:1 y Ni:Cu:Al 78:6:16. También Guevara y colegas (2010) utilizaron alta carga de Ni-(30 y 50% en peso) soportadas en zeolitas mesoporosas para la descomposición catalítica de metano con 60-75% de conversión de metano y el 100% de selectividad de hidrógeno.

En el presente trabajo se ha estudiado el rendimiento y capacidad de adsorción de plomo de NFC obtenidas por descomposición termocatalítica del metano utilizando catalizador de Ni-Cu/Al₂O₃ variando la carga de Níquel (20, 30 y 40 % en peso de óxido de Níquel). La metodología con los parámetros para la obtención de NFCs se muestra en la tabla

2.

Tabla 2: Parámetros para la obtención de NFC

Catalizador	Etapa	T (°C)	Gases	Flujo gases (ml/min)	Concentración gases	de	Tiempo
Ni-Cu/Al ₂ O ₃ Peso: 0.2 g (0.2 g/balsa)	Purga	Amb.	N ₂	250	-		5 min
			H ₂	0	-		
			CH ₄	0	-		
	Calentamiento	500	N ₂	150	-		25 min (20°C/min) 10 min (estabilizar T)
			H ₂	0	-		
			CH ₄	0	-		
	Activación	500	N ₂	150	N ₂ :H ₂ =60:40 250 N ml/min		120 min
H ₂	100						
CH ₄	0						
Calentamiento	600	N ₂	150	-		10 min (15°C/min) 10 min (estabilizar T)	
		H ₂	0	-			
		CH ₄	0	-			
Crecimiento	600	N ₂	55	CH ₄ :N ₂ =1:0.75 P: atmosférica		05 horas	
H ₂	0						
CH ₄	83						
Enfriamiento	300	N ₂	150			100 min	
		H ₂	0				
		CH ₄	0				

Fuente: Elaboración propia.

Para poder estudiar el efecto de la carga de los catalizadores en el rendimiento de las fibras de carbono obtenidas se realizaron deposiciones de carbono sobre tres catalizadores masivos mediante la técnica CVD usando metano como fuente de carbono, en un reactor de cuarzo dispuesto en un Horno horizontal SK2C-5TPB. Los ensayos fueron realizados considerando la variable carga de catalizador: Ni20, Ni30 y Ni40; los catalizadores se redujeron con $H_2: N_2$ (40:60) con un caudal de 250 ml / min, durante 2 horas a 500 °C. En la etapa de crecimiento el metano altamente purificado (99,9999%) pasó a través del reactor durante 5 horas a 600 °C con un caudal de $N_2: CH_4$ (55:83 ml / min). Todo el proceso se llevó a cabo a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min y el enfriamiento se ajustó a temperatura ambiente, durante todo este período, pasó a través del reactor N_2 con un flujo de 150 ml / min. Los productos sólidos de la reacción depositada se pesaron después del enfriamiento y se caracterizaron por MEB.

1.2.1. Resultados del rendimiento de NFC variando la carga

En la tabla 3 se muestra las cantidades de carbono depositado por unidad de masa de catalizador (gC/g_{cat}) utilizando catalizadores a diferentes cargas.

Tabla 3: Carbono depositado en 300 min a 600 °C y diferentes cargas de Ni.

Catalizador	Cantidad de carbono (gC/g_{cat})			
	1	2	3	Promedio
Ni40	19.1	17.86	18.8	18.59 ± 0.65
Ni30	17.6	15.4	17.6	16.9 ± 1.2
Ni20	9.5	10.6	10.5	10.2 ± 0.6

Fuente: Elaboración propia.

Como se puede ver, la cantidad de carbono depositado disminuye desde 18.59 gC/g_{cat} con el catalizador Ni40 hasta aprox. 10.2 gC/g_{cat} con el catalizador Ni20, de acuerdo a estos resultados se puede afirmar que se produce mayor rendimiento de Nanofibras de Carbono cuando se aumenta la carga de Ni en el catalizador.

1.2.1.1 Morfología y estructura de las NFC: Microscopía electrónica

El carbono depositado a diferentes cargas de NiO mostró en todos los casos la morfología filamentosa característica de las nanofibras de carbono, como se puede observar en las imágenes MEB de la figura 7, 8 y 9.

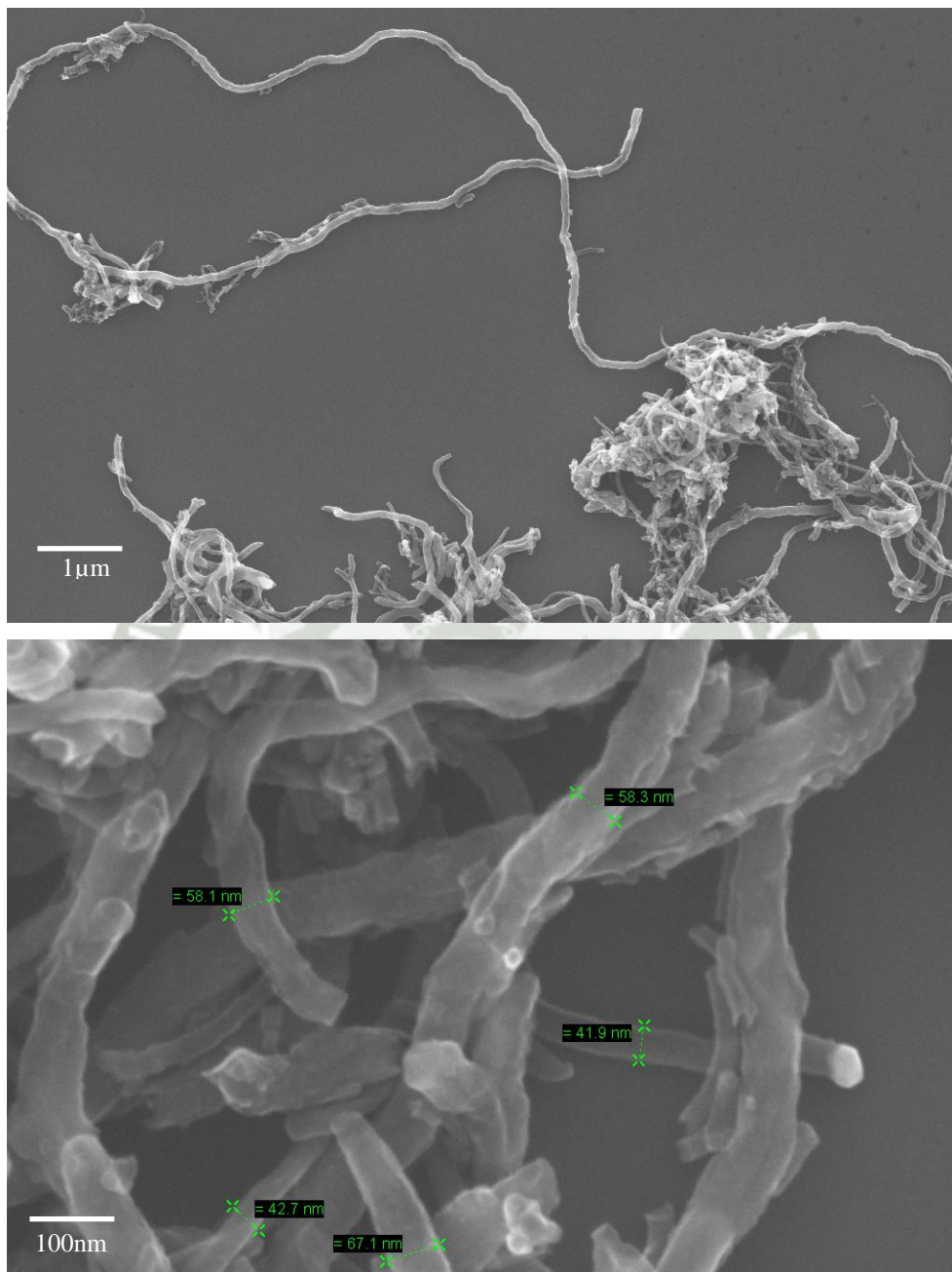


Figura 7: Micrografías MEB de las NFC obtenidas a 20 % de NiO (10 y 100 Kx).

Fuente: Elaboración propia.

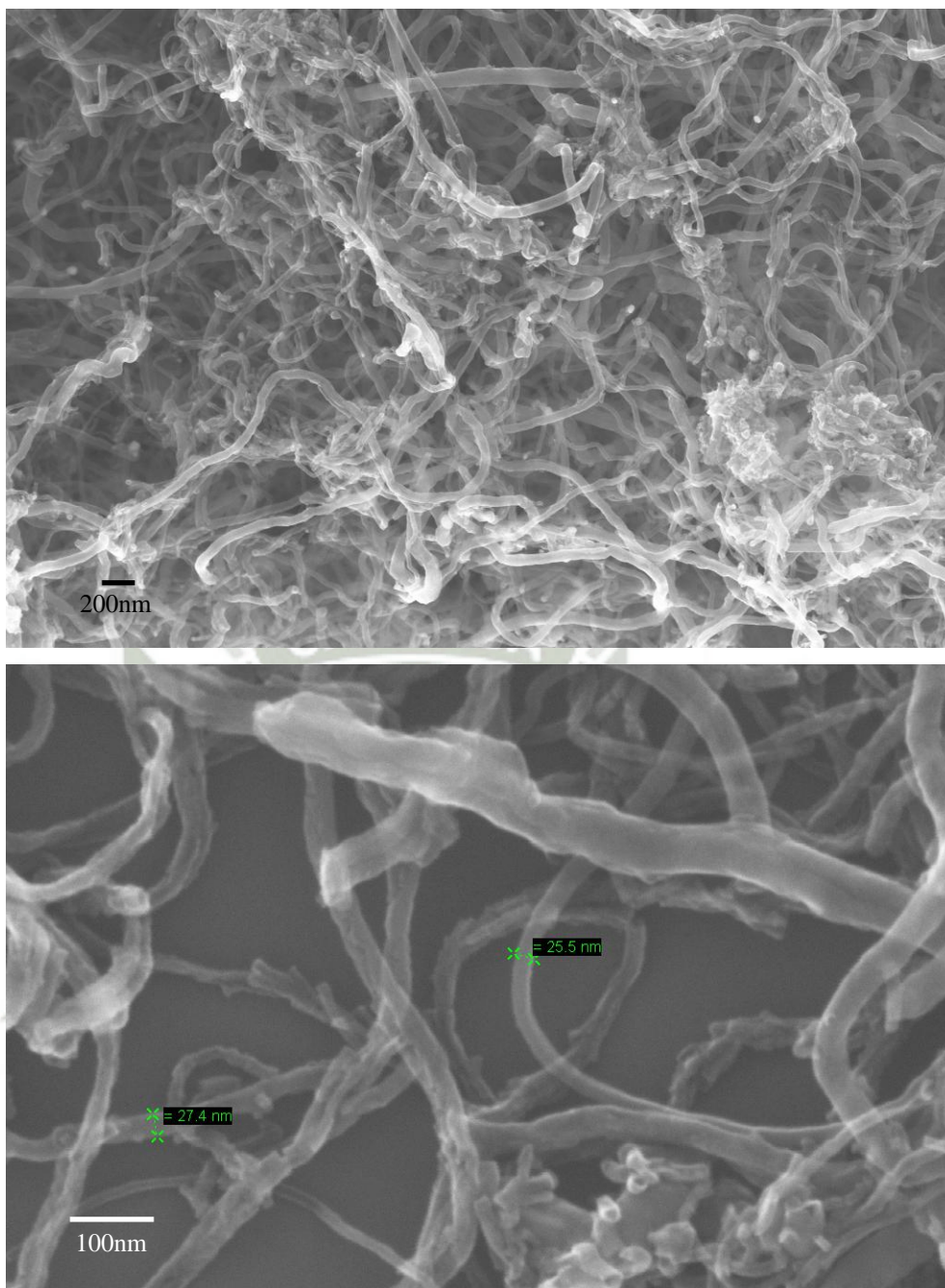


Figura 8: Micrografías MEB de las NFC obtenidas a 30 % de NiO (20 y 100 Kx).

Fuente: Elaboración propia.

Al variar la carga del catalizador las NFC crecen en direcciones aleatorias, generando agregados de filamentos entrecruzados entre sí, que a su vez conforman granos. La longitud de las nanofibras es difícilmente cuantificable, sin embargo, en la figura 7 (10kx) se aprecia una longitud de al menos 20 micras.

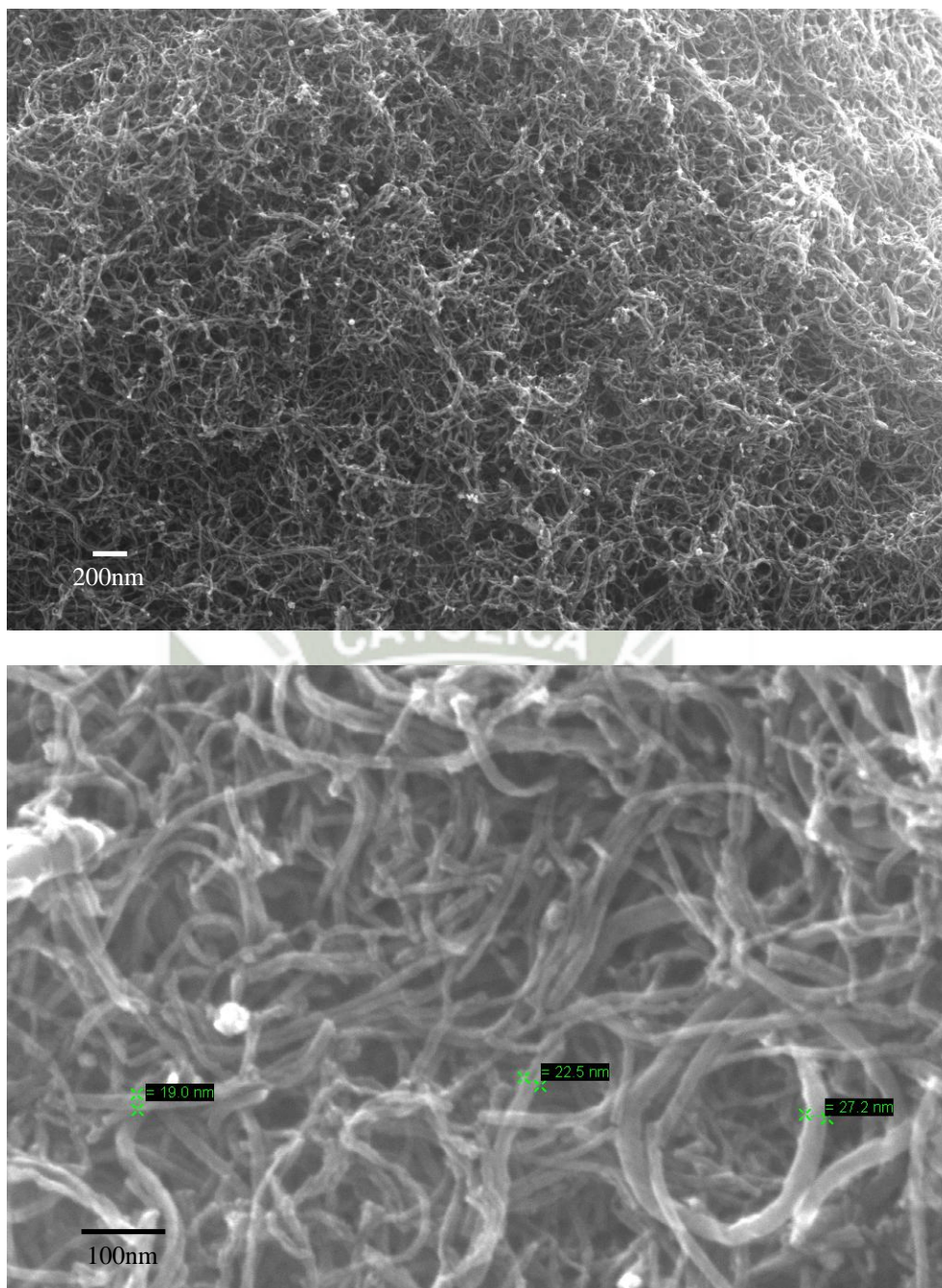


Figura 9: Micrografías MEB de las NFC obtenidas a 40 % de NiO (20 y 100 Kx).

Fuente: Elaboración propia.

Para determinar la distribución de tamaños de las nanofibras obtenidas se ha realizado la medición de 500 diámetros de fibra las cuales fueron obtenidas utilizando el programa ImagenJ en las micrografías obtenidas con el microscopio electrónico de Barrido. En la tabla 4 se muestra la tabla de frecuencias utilizadas para el cálculo de la distribución de diámetros.

Tabla 4: Tabla de frecuencia para la distribución de diámetros de las CNF al variar la composición del catalizador.

CLASE	L Inf	L sup	mi	Ni 40				Ni30				Ni20			
				ni	Ni	fi	Fi	ni	Ni	fi	Fi	ni	Ni	fi	Fi
1	10	25	17.5	0	0	0.00	0.00	0	0	0.00	0.00	0	0	0.00	0.00
2	25	40	32.5	54	54	0.11	0.11	10	10	0.02	0.02	26	26	0.05	0.05
3	40	55	47.5	10	64	0.02	0.13	57	67	0.11	0.13	64	90	0.13	0.18
4	55	70	62.5	53	117	0.11	0.23	130	197	0.26	0.39	108	198	0.22	0.40
5	70	85	77.5	118	235	0.24	0.47	97	294	0.19	0.59	110	308	0.22	0.62
6	85	100	92.5	95	330	0.19	0.66	82	376	0.16	0.75	76	384	0.15	0.77
7	100	115	107.5	55	385	0.11	0.77	39	415	0.08	0.83	49	433	0.10	0.87
8	115	130	122.5	41	426	0.08	0.85	34	449	0.07	0.90	22	455	0.04	0.91
9	130	145	137.5	32	458	0.06	0.92	14	463	0.03	0.93	22	477	0.04	0.95
10	145	160	152.5	21	479	0.04	0.96	16	479	0.03	0.96	16	493	0.03	0.99
11	160	>175	>175	21	500	0.04	1.00	21	500	0.04	1.00	7	500	0.01	1.00

Fuente: Elaboración propia.

Tabla 5: Tabla de frecuencia % para la distribución de diámetros de las CNF con Ni20, Ni30 y Ni40.

CLASE	L Inf	L sup	mi	Frecuencia (%)		
				Ni40	Ni30	Ni20
1	10	25	17.5	0	0	0
2	25	40	32.5	10.8	2	5.2
3	40	55	47.5	2	11.4	12.8
4	55	70	62.5	10.6	26	21.6
5	70	85	77.5	23.6	19.4	22
6	85	100	92.5	19	16.4	15.2
7	100	115	107.5	11	7.8	9.8
8	115	130	122.5	8.2	6.8	4.4
9	130	145	137.5	6.4	2.8	4.4
10	145	160	152.5	4.2	3.2	3.2
11	160	>175	>175	4.2	4.2	1.4

Fuente: Elaboración propia.

En la Figura 10 se muestra la distribución de tamaños de las nanoestructuras obtenidas al variar la carga del catalizador, se observan diferencias en el tamaño de las nanofibras (Diámetro) según la carga de Ni del catalizador a la que han sido crecidas, se

aprecia que el diámetro no es uniforme, es posible encontrar varios tamaños diferentes en la misma muestra. El diámetro promedio menor se presentó en la carga de Ni20, obteniéndose un valor de (81 ± 30) nm; sin embargo, la distribución de diámetros es más ancha a las cargas de Ni30 y Ni40 alrededor de (86 ± 34) nm y (92 ± 36) nm respectivamente. De acuerdo a distribución se puede afirmar que existe una tendencia del diámetro de las fibras con la carga de Ni en el catalizador obteniéndose menores diámetros con menores cargas de níquel.

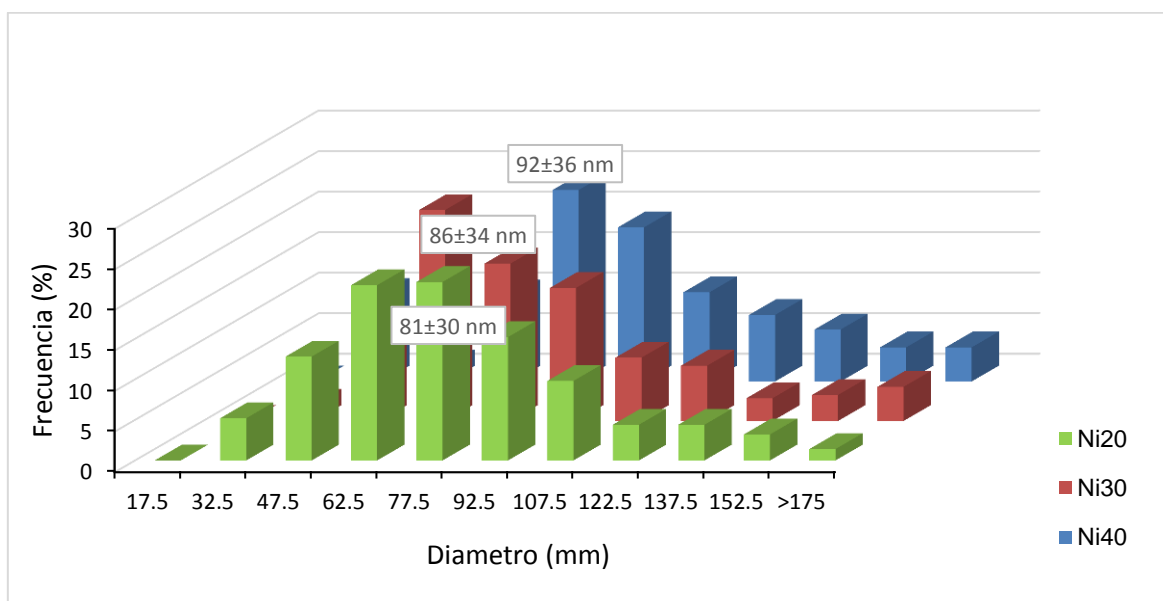


Figura 10: Distribución de diámetros de las CNF (MEB) al variar la composición del catalizador.

Fuente: Elaboración propia.

1.2.2. Resultados en el % de adsorción de Plomo de las NFC al variar la carga Ni.

El plomo es un material que tiene diversas aplicaciones en las industrias de transformación, como recubrimientos, tintes, pinturas y baterías de plomo. La presencia de este elemento en el agua, inclusive en muy bajos niveles de concentración podría ser muy perjudicial para la vida acuática y salud humana en cuanto a sus posibles efectos tóxicos y cancerígenos. El límite permisible de plomo en el agua potable y aguas superficiales destinadas a consumo, según lo establecido por la Unión Europea (UE), la Agencia de

Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA) y la Organización Mundial de la Salud (OMS), son 0.010, 0.015, 0.010 mg/L, respectivamente (Tabti, 2014).

Las técnicas más habituales para la eliminación de plomo en las aguas residuales son el intercambio iónico, precipitación química, técnicas de osmosis inversa, evaporación, filtración por membrana y adsorción. La adsorción de metales en fibras de carbono es una técnica poco estudiada debido a que las fibras se utilizan normalmente como material de refuerzo en materiales de alto rendimiento mecánico (altas resistencias a la tracción, compresión, impacto y flexión).

En esta sección se estudió la capacidad de adsorción de plomo de nanofibras de carbono obtenidas a partir de metano utilizando catalizadores de Ni-Cu/alúmina, específicamente se evaluó la influencia de la carga de Ni en el catalizador en los resultados de adsorción de plomo de las fibras.

Para la remoción de plomo se evaluó en condiciones constantes usando un sistema Bach en un agitador múltiple a 500 rpm preparándose una solución madre de nitrato de plomo a una concentración de 500 mg/L, se tomó una alícuota de 200 mL de esta y se puso en contacto con 0.1 g del adsorbente durante 3 horas a temperatura ambiente y pH inicial de 5. Al terminar la etapa de adsorción, las fases fueron separadas por filtración y se evaluó la concentración de plomo en las soluciones remanentes por el método Estándar APHA-AWWA-WEF. Part 3000. Espectrometría de adsorción Atómica por llama Método 3111-B para metales. Para determinar la capacidad de adsorción (q_e) de las NFC se utilizó la siguiente ecuación:

$$\text{Ecuación 1} \quad q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{M}$$

Dónde:

- q_e es la capacidad de adsorción en el equilibrio (mg Pb/g de NFC)
- C_0 es la concentración inicial de plomo (mg/L)
- C_e es la concentración en el equilibrio (mg/L) luego de la adsorción
- V es el volumen de la solución (L)
- M es la masa del adsorbente (g)

Tabla 6: Resultados de la capacidad de remoción de Pb de las NFC obtenidas con diferentes catalizadores.

Código de muestra	Masa NFC (g)	Co	Ce	qe
Ni20	0.1004	515.58	482.71	65.47
Ni30	0.1061	515.58	481.9	63.49
Ni40	0.1073	515.58	490.59	46.58

Fuente: Elaboración propia.

La Figura 11 muestra la influencia de la carga de Ni del catalizador sobre la remoción de plomo de las NFC, como se puede observar la cantidad adsorbida de plomo, q_e , disminuye con el aumento de la carga en los catalizadores, obteniéndose la máxima adsorción con Ni20.

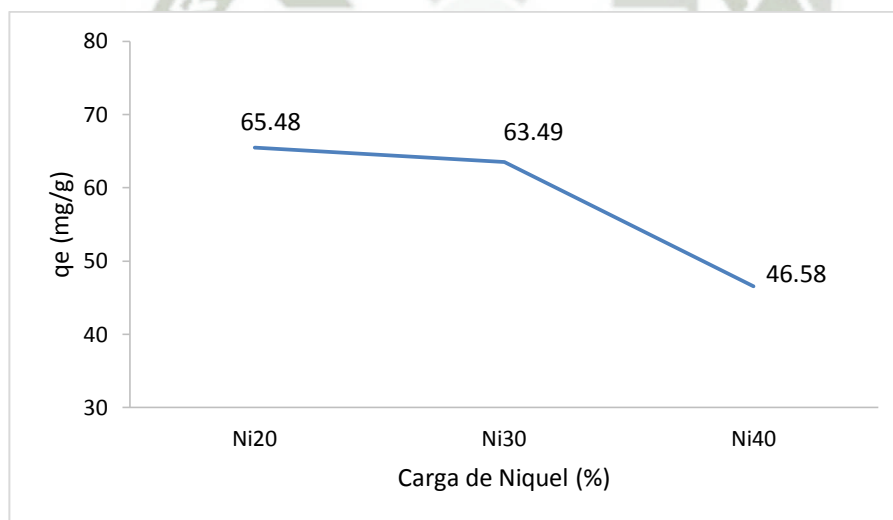


Figura 11: Efecto de la carga de Ni en el catalizador en la remoción de Pb(II).

Fuente: Elaboración propia.

2. VARIABLE: Temperatura de síntesis de fibra de carbono

2.1. INDICADOR: Efecto de la temperatura de Crecimiento.

2.1.1 Resultados en el rendimiento de NFC

En una primera serie de ensayos se estudió el efecto de la temperatura, de 600 °C y 650 °C, en la reacción de crecimiento de NFC (ecuación 2):



La temperatura es la variable de mayor importancia en cuanto a modificación de las propiedades del producto carbonoso obtenido, como se verá a lo largo del capítulo, y es por ello que se ha profundizado en su análisis.

Se midió la actividad de los catalizadores, en la producción de nanofibras de carbono. Se evaluaron los resultados desde el punto de vista de depósito de carbono en función del tiempo de reacción. La expresión de depósito de carbono significa:

$$\text{Ecuación 3} \quad \text{Depósito de carbono} = (m_{\text{bruto}} - m_{\text{Cat. Seco}}) / m_{\text{Cat. seco}}$$

En donde:

m_{bruto} : Masa de material de carbono preparado y de catalizador agotado sobre el soporte.

$m_{\text{Cat. Seco}}$: Masa de catalizador agotado sobre el soporte.

En la tabla 7 se muestra las cantidades de carbono depositado por unidad de masa de catalizador (gC/g_{cat}) utilizando el catalizador Ni40 a las temperaturas de crecimiento de 600, 650 y 700°C. Como se puede ver, la cantidad de carbono depositado obtenido disminuye cuando aumenta la temperatura de crecimiento; es así que desde 18.59 gC/g_{cat} obtenido a 600°C disminuye hasta 2.10 gC/g_{cat} con 700°C.

Tabla 7: Carbono depositado en 300 min con el catalizador Ni40 a 600, 650 y 700 °C.

Temperatura (°C)	Cantidad de carbono (gC/g_{cat})			
	1	2	3	Promedio
600	19.1	17.86	18.8	18.59 ± 0.65
650	14.1	14.2	14.7	14.33 ± 0.32
700	0.5	2.59	3.2	2.10 ± 1.42

Fuente: Elaboración propia.

En la tabla 8 se muestra las cantidades de carbono depositado por unidad de masa de catalizador (gC/g_{cat}) y la velocidad de deposición ($\text{mgC/g}_{\text{cat}} \cdot \text{min}$). Se aprecia que la velocidad de crecimiento disminuye desde $62 \text{ gC/g}_{\text{cat}} \cdot \text{min}$ a 600°C hasta $49 \text{ gC/g}_{\text{cat}} \cdot \text{min}$ a 650°C , mientras que a 700°C , disminuye a $10.67 \text{ gC/g}_{\text{cat}} \cdot \text{min}$, de acuerdo a estos resultados se puede afirmar que se produce la desactivación acelerada del catalizador cuando se aumenta la temperatura.

Tabla 8: Carbono depositado en 300 min y velocidad de deposición

Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Cantidad de carbono (gC/g_{cat})	Velocidad de crecimiento ($\text{gC/g}_{\text{cat}} \cdot \text{min}$)
600	18.59	62.0
650	14.7	49.0
700	3.2	10.67

Fuente: Elaboración propia.

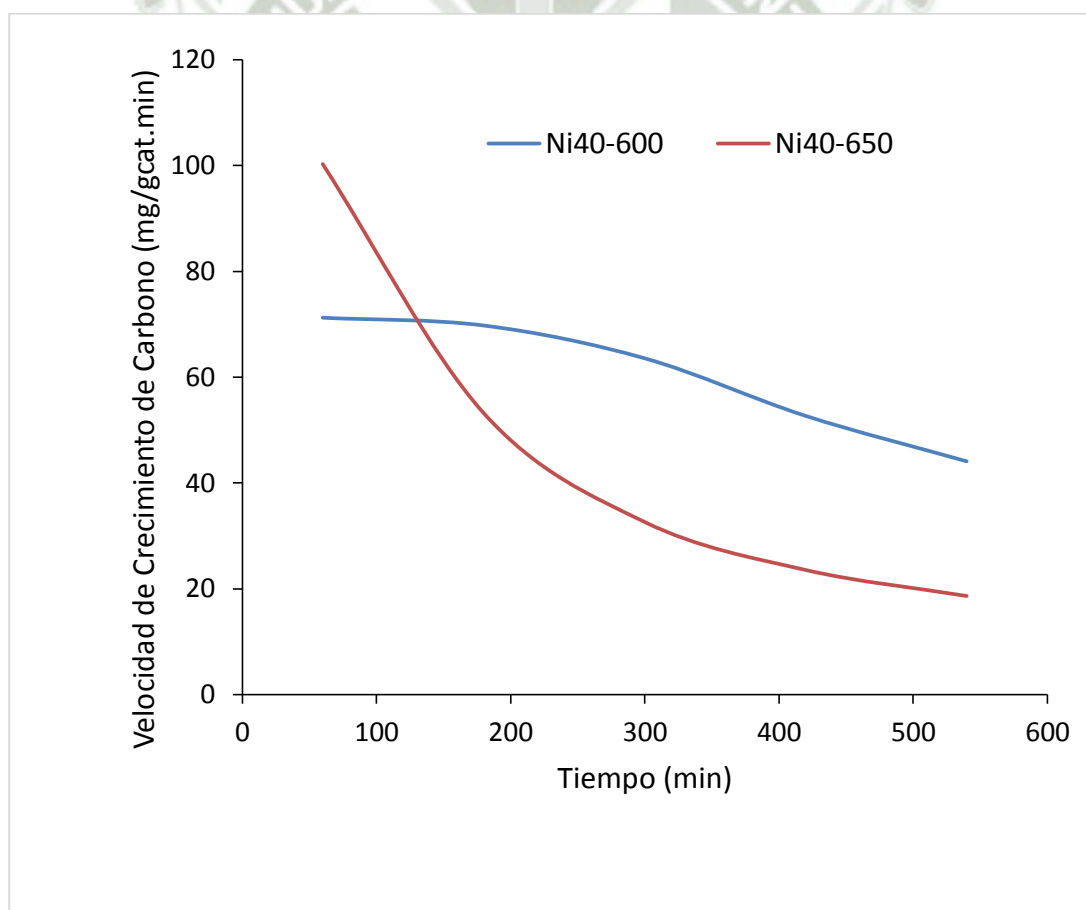


Figura 12. Velocidad de crecimiento del carbono.

Fuente: Elaboración propia.

En la figura 12 se representa la velocidad de crecimiento de carbono depositado por unidad de masa del catalizador Ni40 frente al tiempo para las temperaturas de 600 °C y 650 °C. Como se puede observar, un aumento de la temperatura conlleva un aumento de la velocidad inicial de precipitación de carbono, consecuencia de una mayor conversión de metano; pero con el tiempo esta disminuye, es decir se muestran un mayor crecimiento a 600 °C que a 650 °C, lo que indicaría que a mayor temperatura de reacción, el efecto de desactivación del catalizador es más marcado que la nucleación y el crecimiento de nuevos filamentos, lo que explicaría la reducción de la cantidad de carbono formado a altas temperaturas (Monzón, y otros, 2006); este efecto también se visualiza en la figura 13, donde se aprecia que al aumentar la temperatura de 600 a 650°C se disminuye significativamente el rendimiento de deposición de carbono de la descomposición de metano.

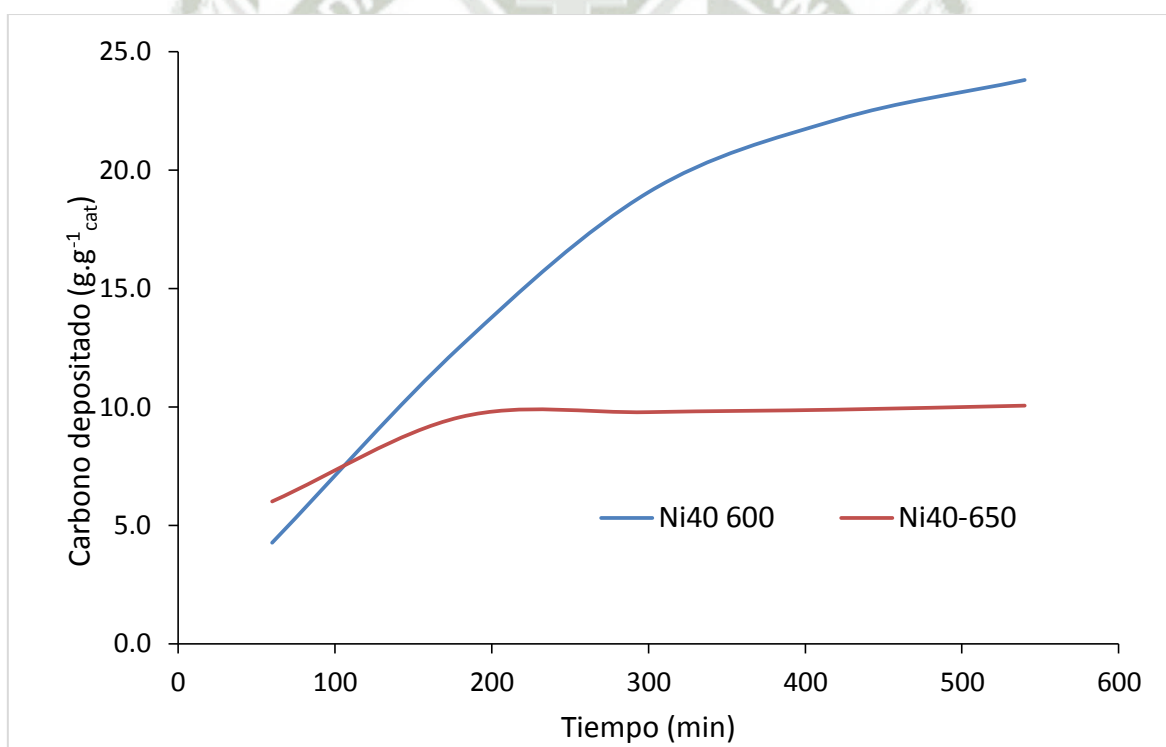


Figura 13: Cantidad de carbono depositado.

Fuente: Elaboración propia.

2.1.1.1 Morfología y estructura de las NFC: Microscopía electrónica

El carbono depositado a diferentes temperaturas mostró en todos los casos la morfología filamentososa característica de las nanofibras de carbono, como se puede observar en las imágenes MEB de la figura 14, 15 y 16.

Las nanofibras crecen en direcciones aleatorias, generando agregados de filamentos entrecruzados entre sí, que a su vez conforman granos. Según van der Lee y Cols. (2006), una velocidad baja de crecimiento conlleva un alto grado de entrecruzamiento o enmarañamiento entre las fibras. Se observa que el catalizador de crecimiento (de composición molar $\text{Ni}_{50}\text{Cu}_5(\text{Al}_2\text{O}_3)_{45}$ que corresponde a 40% en peso de Níquel aproximadamente) queda situado en el extremo de cada NFC.

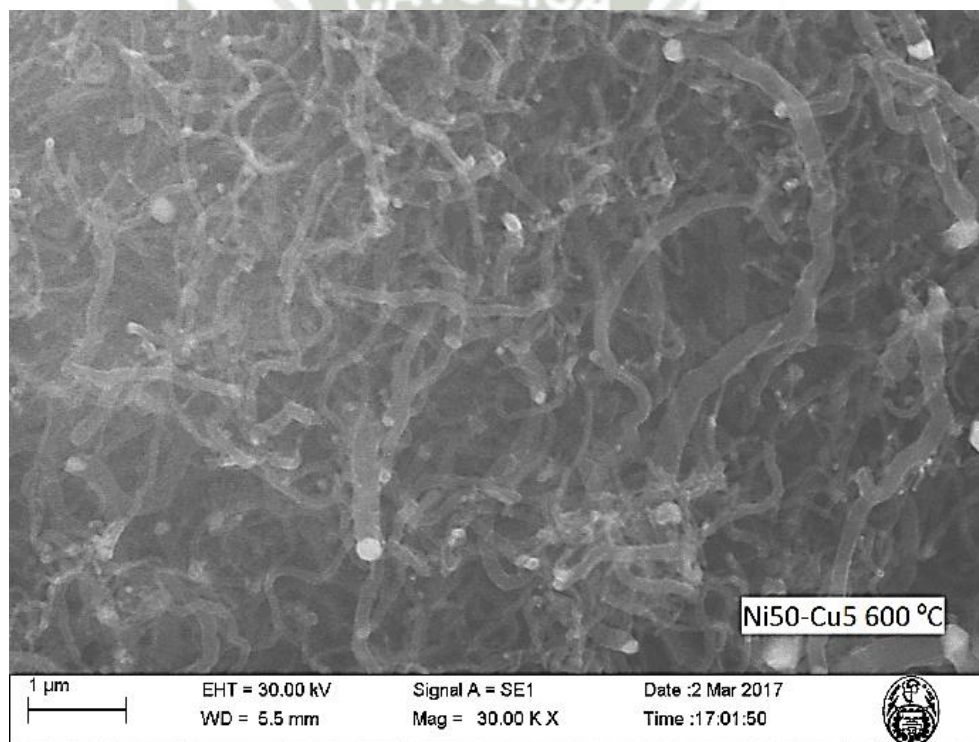


Figura 14: Micrografías MEB de las NFC obtenidas a 600°C.

Fuente: Elaboración propia.

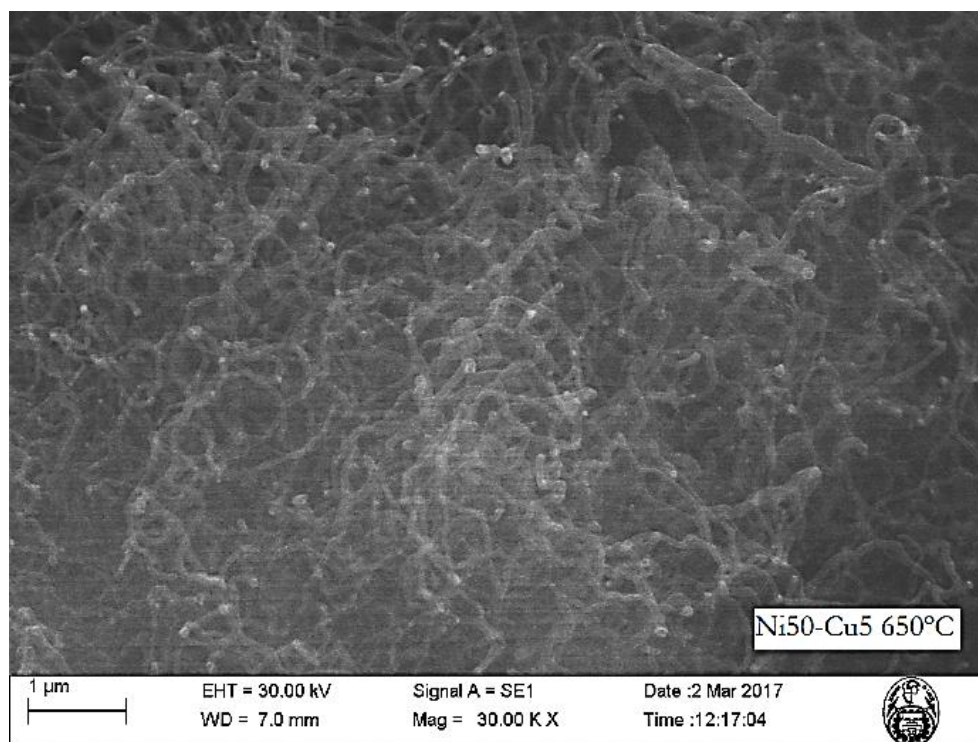


Figura 15: Micrografías MEB de las NFC obtenidas a 650°C.

Fuente: Elaboración propia.

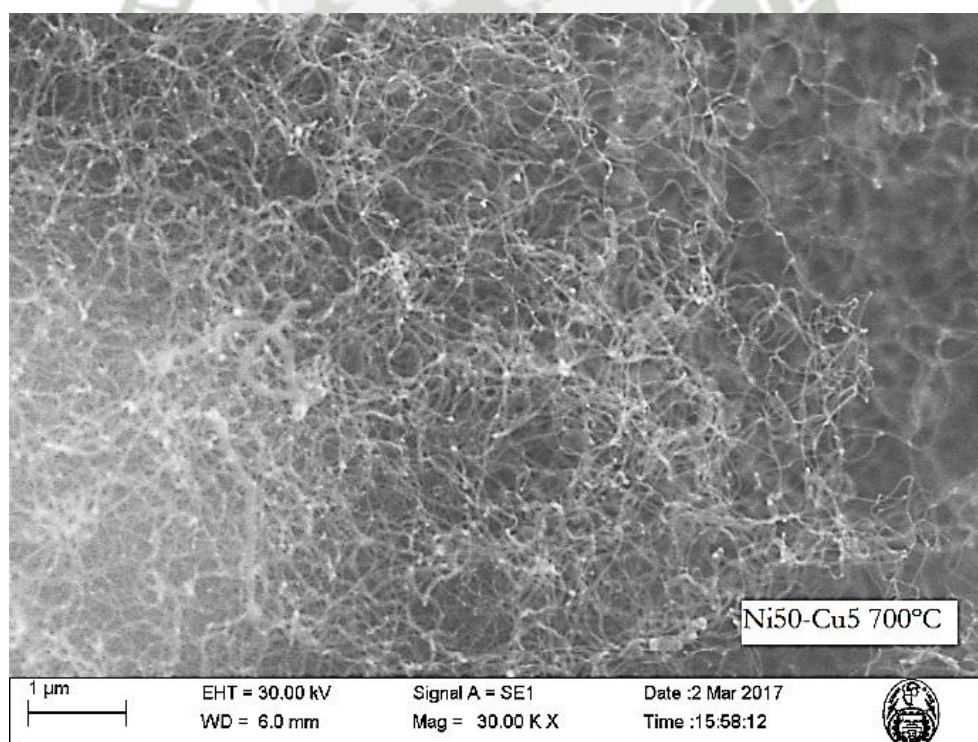


Figura 16: Micrografías MEB de las NFC obtenidas a 700°C.

Fuente: Elaboración propia.

Según la temperatura a la que han sido crecidas las NFC se observan notables diferencias en el tamaño de las nanofibras (Diámetro), siendo en general más finas las obtenidas a temperaturas mayores, pero con la desventaja que aumenta la formación de carbono amorfo, lo cual se evidencia en la figura 20. También se puede apreciar que el diámetro no es uniforme, observándose varios tamaños diferentes en la misma muestra. La estructura de dichos filamentos se analizó con mayor magnificación ($\geq 100Kx$), en las figuras 17, 18 y 19 se pueden observar algunas micrografías MEB representativas de CNF obtenidas a distintas temperaturas con el catalizador Ni40.

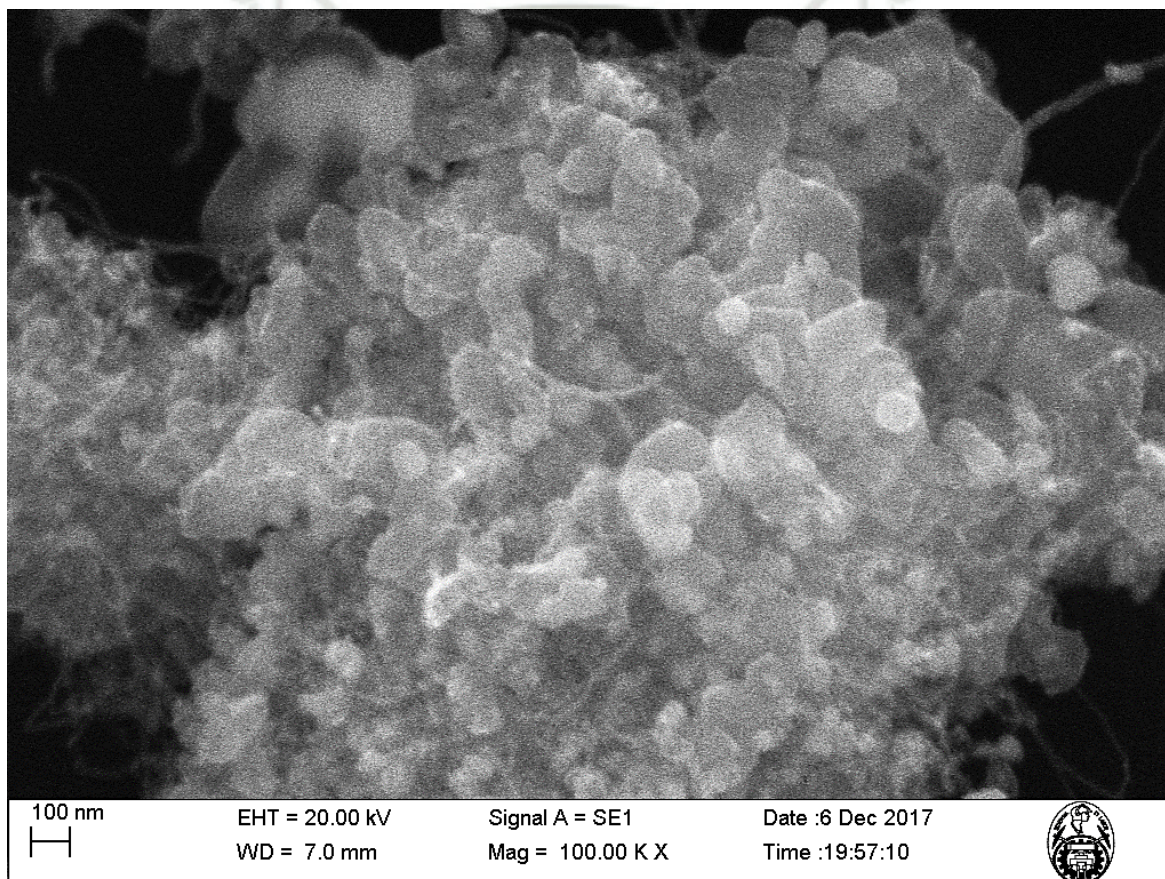


Figura 17: Micrografías MEB de las NFC y Carbono amorfo obtenidas a 700°C de temperatura.

Fuente: Elaboración propia

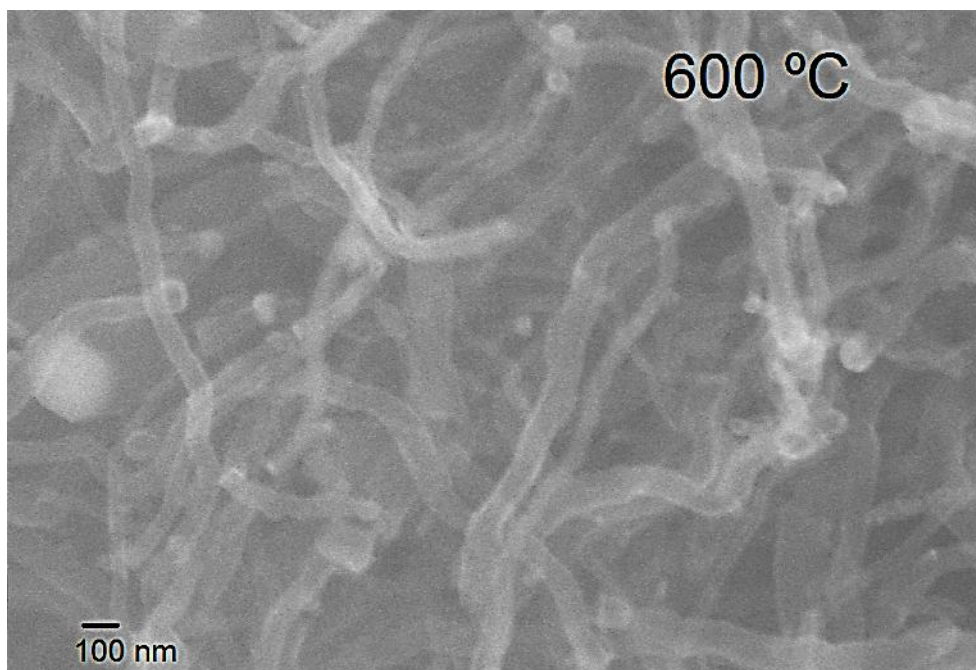


Figura 18: Micrografías MEB de las NFC obtenidas a 600°C de temperatura.

Fuente: Elaboración propia

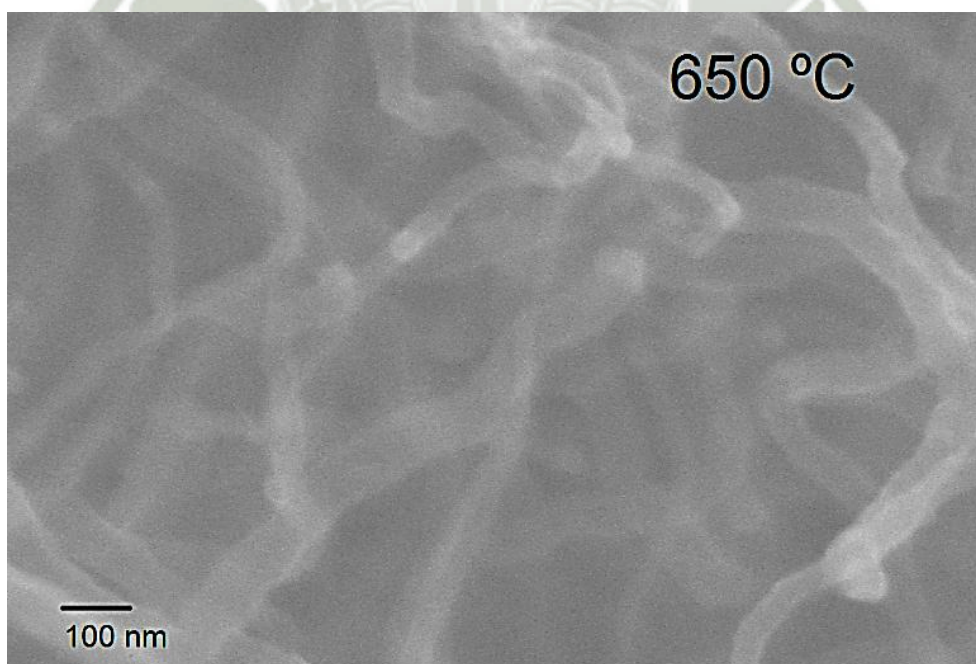


Figura 19: Micrografías MEB de las NFC obtenidas a temperaturas 650°C.

Fuente: Elaboración propia

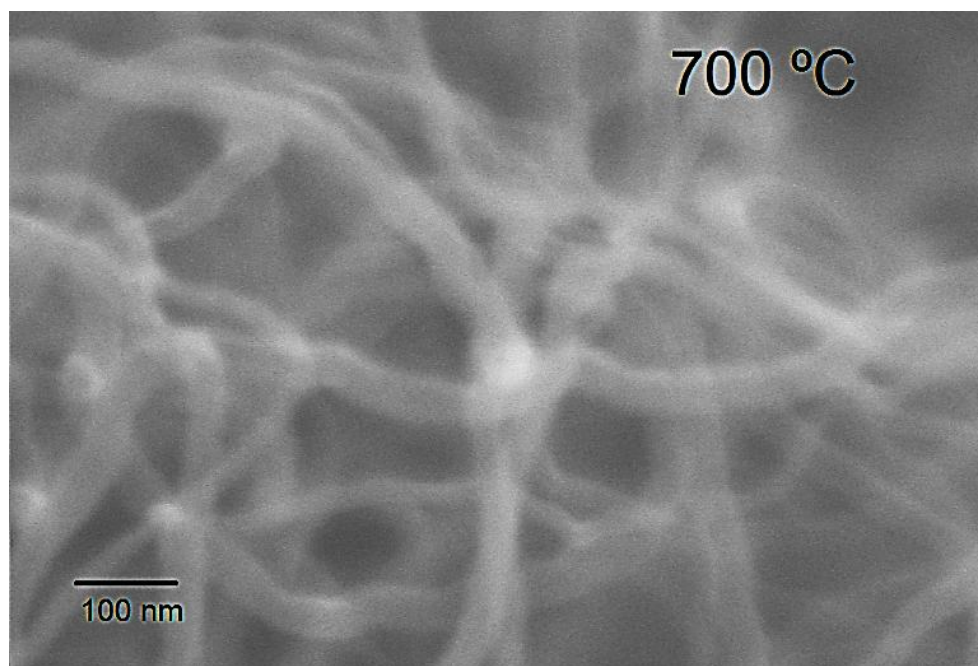


Figura 20: Micrografías MEB de las NFC obtenidas a 700°C.

Fuente: Elaboración propia

Como se ha indicado en la sección 1.2 del presente trabajo, para determinar la distribución de tamaños de las nanofibras se midieron 500 diámetros de las micrografías MEB, utilizando el programa ImagenJ. En la tabla 9 y 10 se muestra la tabla de frecuencias utilizadas para el cálculo de la distribución de diámetros.

Tabla 9: Tabla de frecuencia para la distribución de diámetros de las CNF al variar la temperatura de crecimiento.

CLASE	L Inf	L sup	mi	Temperatura de Crecimiento (°C)											
				600				650				700			
				ni	Ni	fi	Fi	ni	Ni	fi	Fi	ni	Ni	fi	Fi
1	10	25	17.5	0	0	0.00	0.00	0	0	0.00	0.00	28	28	0.06	0.06
2	25	40	32.5	54	54	0.11	0.11	40	40	0.08	0.08	282	310	0.56	0.62
3	40	55	47.5	10	64	0.02	0.13	147	187	0.29	0.37	179	489	0.36	0.98
4	55	70	62.5	53	117	0.11	0.23	154	341	0.31	0.68	11	500	0.02	1.00
5	70	85	77.5	118	235	0.24	0.47	112	453	0.22	0.91	0	500	0.00	1.00
6	85	100	92.5	95	330	0.19	0.66	37	490	0.07	0.98	0	500	0.00	1.00
7	100	115	107.5	55	385	0.11	0.77	9	499	0.02	1.00	0	500	0.00	1.00
8	115	130	122.5	41	426	0.08	0.85	1	500	0.00	1.00	0	500	0.00	1.00
9	130	145	137.5	32	458	0.06	0.92	0	500	0.00	1.00	0	500	0.00	1.00
10	145	160	152.5	21	479	0.04	0.96	0	500	0.00	1.00	0	500	0.00	1.00
11	160	>175	>175	21	500	0.04	1.00	0	500	0.00	1.00	0	500	0.00	1.00

Fuente: Elaboración propia.

Tabla 10: Tabla de frecuencia % para la distribución de diámetros de las CNF con 600, 650 y 700 °C

CLASE	L Inf	L sup	Mi	Frecuencia (%)		
				600 °C	650 °C	700 °C
1	10	25	17.5	0	0	5.6
2	25	40	32.5	10.8	8	56.4
3	40	55	47.5	2	29.4	35.8
4	55	70	62.5	10.6	30.8	2.2
5	70	85	77.5	23.6	22.4	0
6	85	100	92.5	19	7.4	0
7	100	115	107.5	11	1.8	0
8	115	130	122.5	8.2	0.2	0
9	130	145	137.5	6.4	0	0
10	145	160	152.5	4.2	0	0
11		>175	>175	4.2	0	0

Fuente: Elaboración propia.

El tamaño de las nanofibras depende de la temperatura de síntesis, como se puede ver en la figura 21. El diámetro promedio disminuye conforme aumenta la temperatura de síntesis, creciendo gradualmente desde 37 nm para una temperatura de 700°C hasta 92 nm para 600°C. La distribución de diámetros es más ancha a bajas temperaturas (alrededor de $92 \pm 36 \text{ nm}$) que a altas temperaturas (alrededor de $37 \pm 8 \text{ nm}$) (Figura 21). En la figura 21 se observa que el aumento de la temperatura lleva a la formación de carbono amorfo a pesar que el diámetro de la nanofibra es más fino.

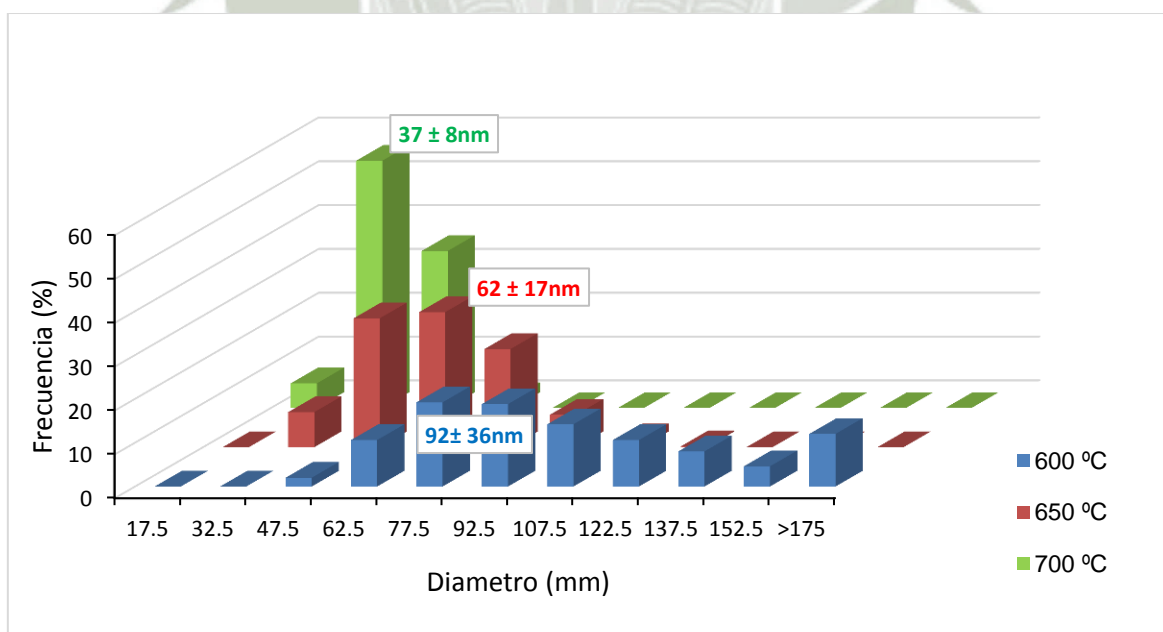


Figura 21: Distribución de diámetros de las CNF (MEB) al variar la temperatura.

Fuente: Elaboración propia

2.1.2. Resultados en el % de adsorción de Pb de las NFC al variar la Temperatura de síntesis.

En esta sección se ha estudiado la capacidad de adsorción de plomo de las nanofibras de carbono obtenidas a partir de metano utilizando el catalizador de Ni40 a las temperaturas de 600 y 750°C. Se ha analizado el efecto de la concentración inicial y la temperatura de crecimiento de las NFC.

Para la remoción de plomo se evaluó en condiciones indicadas en el ítem 1.2.2. Para determinar la capacidad de adsorción (q_e) de las NFC se utilizó la ecuación 1.

Tabla 11: Resultados de la capacidad de remoción de Pb de las NFC obtenidas a 600 y 650 °C; estudio del efecto de la concentración inicial del plomo.

Temperatura (°C)	Masa NFC (g)	C1	C2	q_e
600	0.1063	102.78	84.06	35.22
650	0.1006	102.78	83.72	37.89
600	0.101	304.33	286.15	36.00
650	0.1108	304.33	282.58	39.26
600	0.1073	515.58	490.59	46.58
650	0.1045	515.58	489.73	49.47

Fuente: Elaboración propia.

La Figura 22 muestra la influencia de la concentración inicial y la temperatura de crecimiento de las NFC sobre la remoción de plomo, como se puede apreciar la cantidad adsorbida de plomo (q_e), se incrementa con el aumento de la temperatura y concentración inicial de plomo, obteniéndose la máxima adsorción con una solución de aprox. 500 mg/L y NFC obtenidas a 650°C.

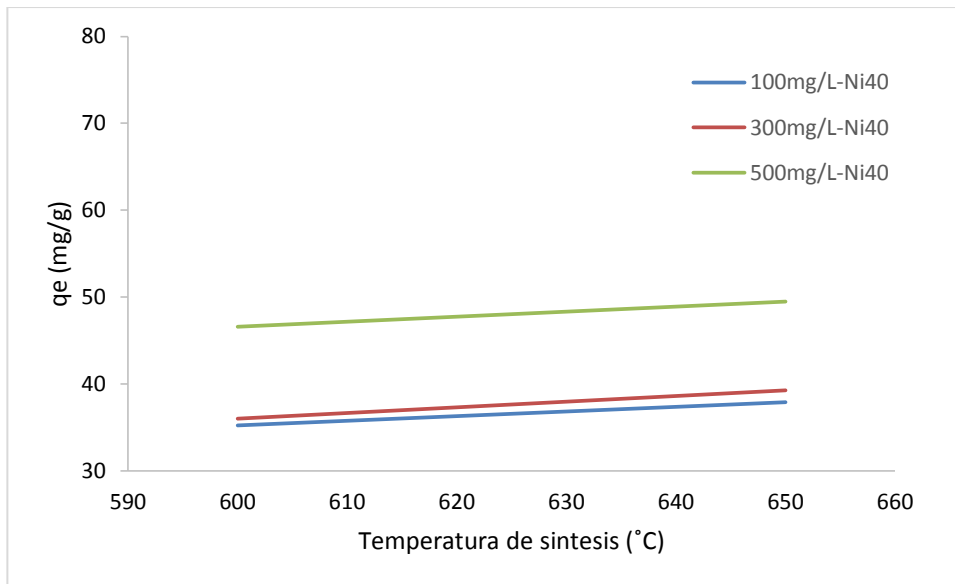


Figura 22: Efecto de la $[Pb]_{inicial}$ y temperatura de síntesis de NFC en la remoción de Pb(II).

Fuente: Elaboración propia.

3. ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE PLOMO POR NFC

En la actualidad la contaminación es uno de los temas más abordados, sobre todo aquellos que involucran la purificación del agua. En este trabajo se habla particularmente acerca de la adsorción de plomo; debido al alto impacto que representa este metal en la salud de la población y el daño causado al medio ambiente. En Perú existen organismos que regulan las condiciones tanto para el agua potable, agua de consumo, agua de riego además límites permisibles para disposición de la misma. Algunas normas importantes a destacar son el DECRETO SUPREMO N° 002-2008-MINAM, en donde se establecen los estándares nacionales de calidad ambiental (ECAs) para agua. Existen métodos para eliminar los metales potencialmente tóxicos disueltos en agua y el suelo, estos incluyen intercambio iónico, precipitación, fitoextracción, electrodiálisis, ultrafiltración, ósmosis inversa y bioadsorción ((Cañizares-Villanueva, 2000); (Sharma & Bhattacharya., 2016)), las ventajas y desventajas principales se describen en la tabla 12. Otros estudios incluyen el uso de carbón activado como una solución a la purificación, sin embargo, la gran mayoría de estos métodos son costosos y no logran una eficiente remoción de estos contaminantes como se desea (Taamneh & Al Dwairi, 2013); los materiales Adsorbentes usados para la adsorción de metales pesados se muestran en la tabla 13.

Tabla 12: Ventajas y desventajas de tratamientos para la remoción de metales

Método	Ventaja	Desventaja
Precipitación	<ul style="list-style-type: none"> • Simplicidad de operación. • Alto nivel de eliminación de metales pesados. • Bajo costo de operación. 	<ul style="list-style-type: none"> • La presencia de agentes orgánicos disminuye su rendimiento. • No es selectivo. • Se necesitan agentes coagulantes y floculantes para separar los metales del efluente. • Generación de lodos con alto costo de tratamiento
Intercambio iónico	<ul style="list-style-type: none"> • Es posible la eliminación de metales a muy bajas concentraciones. • Presentan alta selectividad. • Es posible la recuperación de los metales por electrolisis 	<ul style="list-style-type: none"> • La presencia de Ca, Na y Mg disminuye su rendimiento debido a que pueden saturar la resina. • La posible competencia entre metales pesados y otros cationes. • Las resinas no son muy tolerantes al cambio del pH. • Los materiales orgánicos pueden envenenar la resina. • La solución contaminada necesita un pre tratamiento para eliminar los materiales en suspensión.
Ósmosis Inversa	<ul style="list-style-type: none"> • Altos niveles de remoción. • Es un proceso fácilmente automatizado • No hay cambio en la composición química de las aguas residuales. • La recuperación de metales pesados es posible 	<ul style="list-style-type: none"> • Mediana selectividad y tolerancia a cambios de pH. • Bajo tiempo de vida con soluciones corrosivas. • Requiere de presiones muy altas para su funcionamiento. • Requiere de mantenimiento frecuente para evitar saturación de la membrana. • Alto costo para reemplazo de membrana. • Requiere de pre tratamiento de las aguas contaminadas.

Fuente: (Reyes-Toriz, Cerino Córdova, & Suarez Herrera, 2006)

Tabla 13: Materiales Adsorbentes usados para la adsorción de metales pesados.

Tipo de adsorbente	Biosorbente
Organismos Vivos	<ul style="list-style-type: none"> • Penicillium • Aspergillus Rizopus • Paecilomyces
Biomasas	<ul style="list-style-type: none"> • Cáscara de tamarindo • Cáscara de naranja • Cáscara y semilla de manzana • Cebada (Hordecum vulgare)
Biopolímeros	<ul style="list-style-type: none"> • Bentonita – Quitosano • Quitosano Epiclorhidrinatrifosfato
Carbones activados	<ul style="list-style-type: none"> • Carbón activado a partir de Escherichia coli y carbón activado a partir de Arthrobacter viscous • Carbón activado a partir de cáscara de naranja • Carbón activado a partir de cáscara de coco
Modificación Químicas	<ul style="list-style-type: none"> • Biomasa reticulada con glutaraldehído • Biomasa reticulada con cloruro de calcio. • Biomasa modificada con ácido cítrico
Otros materiale	<ul style="list-style-type: none"> • Arena • Zeolita • Cenizas volantes

Fuente: (Tejada-Tovar, Villabona-Ortiz, & Garcés-Jaraba, 2015)

Por otra parte, los nanotubos y nanofibras de carbono presentan propiedades morfológicas, mecánicas y electrónicas excepcionales, que permiten su aplicación en muchos campos que van desde una amplia gama de componentes electrónicos, al reforzamiento de materiales (conductividad eléctrica y resistencia mecánica), al almacenamiento de gases, sobre todo y de manera sobresaliente el hidrógeno y a la utilización como soportes catalíticos (Hamed Barghi, Tsotsis, & Sahimi, 2014). Las propiedades excepcionales de los nanotubos y nanofibras de carbono, como su textura, permite su uso en la eliminación de los metales.

3.1. Propiedades Texturales de las NFC obtenidas

3.1.1 Área superficial

Las propiedades texturales de las NFCs fueron determinadas mediante fisisorción de N_2 y posterior análisis de las isothermas de adsorción que se muestra en la figura 23. Para la determinación de las isothermas se graficaron el volumen de N_2 adsorbido (cm^3/g) en condiciones estándar (STP) en función de la presión relativa (P/P_0), la medición del área superficial del adsorbente fue obtenida usando el método Brunauer, Emmet and Teller (BET) y el volumen de poros por el método BJJ usando el equipo de Micromeritics Accelerated Surface Area and Porosimetry System (ASAP 2020, Micromeritics).

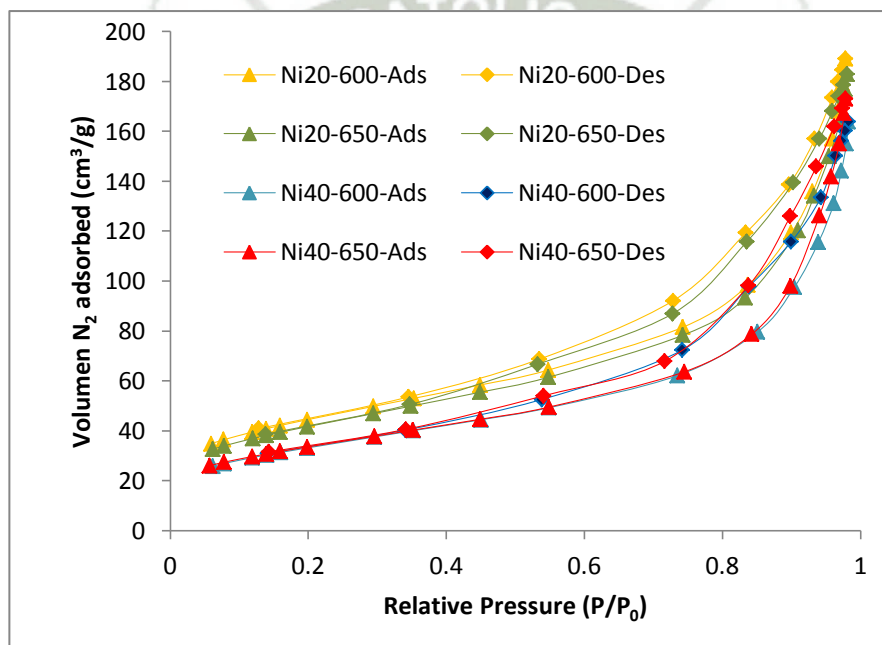


Figura 23: Isotherma de adsorción de N_2 : Efecto de la temperatura de síntesis de NFC con catalizador Ni40 y Ni20.

Fuente: Elaboración propia.

De acuerdo a la clasificación dada por la IUPAC para las isothermas de adsorción, las NFC muestran una isoterma de un tipo intermedio entre el tipo II y tipo IV, esta última por la presencia de histéresis en el rango de presiones de 0.4 -1. Se produce una ligera disminución de cantidad de gas N_2 adsorbida al aumentar la temperatura y aumentar la carga de Níquel en el catalizador de síntesis de NFC.

En la tabla 14 se presentan las principales características de las NFC, donde se muestran algunas diferencias entre ellos, que pueden servir para entender su

comportamiento en los procesos de adsorción. Se puede observar que el área superficial varía desde 120 m²/g (Ni40-600) hasta 160 m²/g (Ni20-600), por comparación entre el S_{BET} y S_{t-PLOT} es principalmente área externa (85-90%); siendo el mayor valor del área de NFC la que se obtiene a menor temperatura y menor cantidad de carga de Níquel; esta variación del S_{BET} está directamente relacionada con el tamaño de los filamentos y como se ha visto anteriormente las cargas de Ni más bajas favorecen la formación de filamentos de menor diámetro, los cuales resultan en una mayor área superficial.

No se puede relacionar diámetro de las fibras en relación a la temperatura de síntesis, a pesar que anteriormente se ha determinado que a mayores temperaturas de síntesis se obtienen menores diámetros de fibra, debido a que al aumentar la temperatura de síntesis aumenta la formación de carbono amorfo el cual altera al área superficial del depósito de carbono.

Tabla 14: Propiedades texturales de las NFC incluyendo el área superficial BET, el volumen de poro y tamaño de poro.

NFC	Area BET (m ² /g)	Área Externa		
		(t-plot) (m ² /g)	VOLUMEN DE POROS (cm ³ /g)	DIAMETRO DE POROS (Å)
Ni 40 600	120.022	110.5314	0.248301	91.309
Ni 40 650	120.8369	108.0336	0.261747	97.244
Ni 20 600	160.2395	136.4178	0.281987	82.943
Ni 20 650	150.5799	135.2152	0.275885	82.67
Ni 30 625	139.129	123.3497	0.249803	80.801

Fuente: Elaboración propia.

3.2. Nanofibras de carbono como adsorbente de Plomo

3.2.1 obtención de las isothermas de adsorción

Los procesos de adsorción de plomo sobre diferentes NFC obtenidos a partir del metano se han realizado según el siguiente procedimiento:

- Las NFC fueron sometidas a un proceso previo, el cual consistió en la disgregación de aglomeraciones mediante molienda en un mortero cerámico durante 15 minutos, luego se ha secado en una estufa a 105 °C durante un periodo mínimo de seis horas.

- Para la determinación de las isothermas de adsorción del plomo se procede a la preparación de varias disoluciones de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (Grado analítico, marca MERCK); las concentraciones fueron 100, 300 y 500 mg/L. Se pone en contacto 0.1 g de NFC con 200 mL de disolución de Pb^{2+} para cada concentración, durante 5, 30, 180, 300 y 400 minutos a temperatura ambiente y pH inicial de 5. Los matraces se colocaron en un agitador múltiple y al terminar la etapa de adsorción, las fases fueron separadas por filtración y se evaluó la concentración de plomo en las soluciones remanentes por el método Estándar APHA-AWWA-WEF. Part 3000. Espectrometría de adsorción Atómica por llama Método 3111-B para metales.

La capacidad de adsorción o la cantidad adsorbida a cada tiempo y concentración inicial de Pb^{2+} se determina usando la ecuación 1.

3.2.2 Análisis de la adsorción de plomo en agua

Los resultados de la adsorción de Pb^{2+} sobre las diferentes NFC obtenidas variando la temperatura de crecimiento y carga de Níquel en el catalizador se muestran en la figura 24. Se puede observar que para la concentración menor de 100 mg/L, el proceso de adsorción es muy rápido y a partir de ese valor aumenta en menor grado; también se identifica que la máxima adsorción de plomo en solución acuosa (65.48 mg/g) se ha producido empleando el catalizador Ni20 y temperatura de crecimiento de las NFC de 600°C

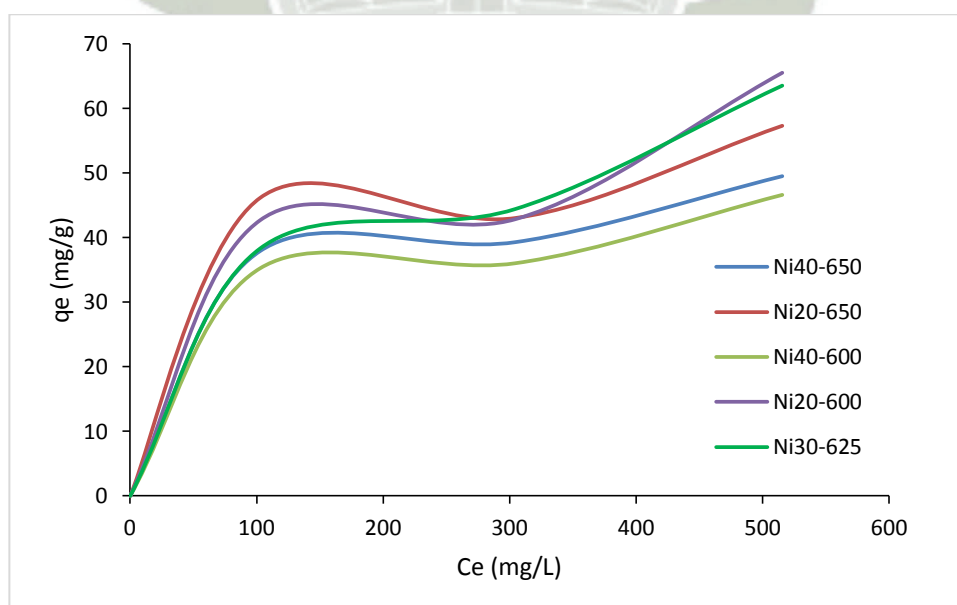


Figura 24: Adsorción Pb sobre NFC

Fuente: Elaboración propia.

Considerando el efecto de la temperatura de crecimiento con el catalizador Ni40, se aprecia que a medida que se incrementa la temperatura de 600 a 650 °C, la capacidad de adsorción (q_e) disminuye. Sin embargo, se muestra un peculiar comportamiento con el catalizador Ni30, los efectos se producen debido a los cambios en el área superficial.

3.2.3 Cinética de adsorción de plomo sobre NFC

En la figura 25 se muestra el resultado obtenido de la cinética de adsorción del plomo sobre la NFC obtenido con el catalizador Ni40, a diferentes tiempos de contacto (5, 30, 180, 300 y 400 minutos) y a 500 ppm de concentración inicial de plomo. Se puede observar que la capacidad de adsorción a un tiempo determinado (q_t) aumenta con el incremento del tiempo de contacto. Se identifica que la adsorción mayoritaria de plomo se produce en los primeros 30 minutos a partir del cual no aumenta significativamente.

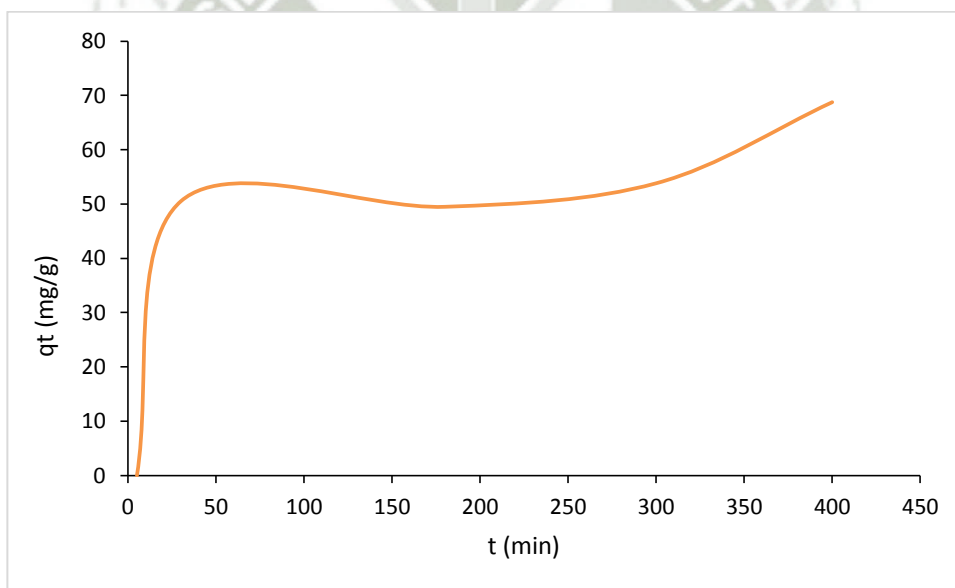


Figura 25: Cantidad adsorbida de Pb(II) sobre NFC en función del tiempo a 500 ppm.

Fuente: Elaboración propia.

3.3. Análisis estadístico

Para procesar la información obtenida y determinar la influencia de las variables, carga del catalizador y temperatura de crecimiento sobre el rendimiento de depósito de

carbono y capacidad de adsorción de plomo de las NFC, se ha planteado un diseño factorial que relacione las variables y nos permita obtener resultados y conclusiones respecto a la significancia de las variables en las respuestas. Se ha aplicado el diseño factorial de acuerdo a la metodología propuesta por L. Miranda (Miranda Zanradi & Medina, 2015), en donde de acuerdo a las variables se ha considerado cinco pruebas mostradas en la tabla 15.

Tabla 15: Número de pruebas

Numero	Carga de Ni en catalizador (°C)	Temperatura de Reacción (°C)
1	30	600
2	50	600
3	30	700
4	50	700
0	40	650

Fuente: Elaboración propia.

Tabla 16: Diseño experimental con los resultados de depósito de carbón y capacidad de adoración de Pb(II).

Carga de Ni (%)	Temperatura de crecimiento (°C)	Depósito de carbono (g/gcat)	qe (mg ads/gFC)
20	600	10.2	65.48
40	600	17.6	46.58
20	650	6.29	57.27
40	650	9.8	49.47
30	625	15.93	63.49

Fuente: Elaboración propia.

El análisis estadístico aplicado a los datos experimentales, por medio del grafico de Pareto mostrado en las figuras 26 y 27 indican que las variables de temperatura y carga de catalizador no mostraron un cambio significativo en la variable de respuesta, lo que implica que estas variables no afectan en gran medida a la capacidad de adsorción de plomo en el agua de las NFC así también la deposición de carbono obtenido debido a que en los gráficos se observa que no superan el valor del estadístico Dubin Watson.

La capacidad máxima de adsorción observada a las condiciones anteriores fue de 24 mg/g, considerándose relevante en comparación con otros materiales adsorbentes existentes.

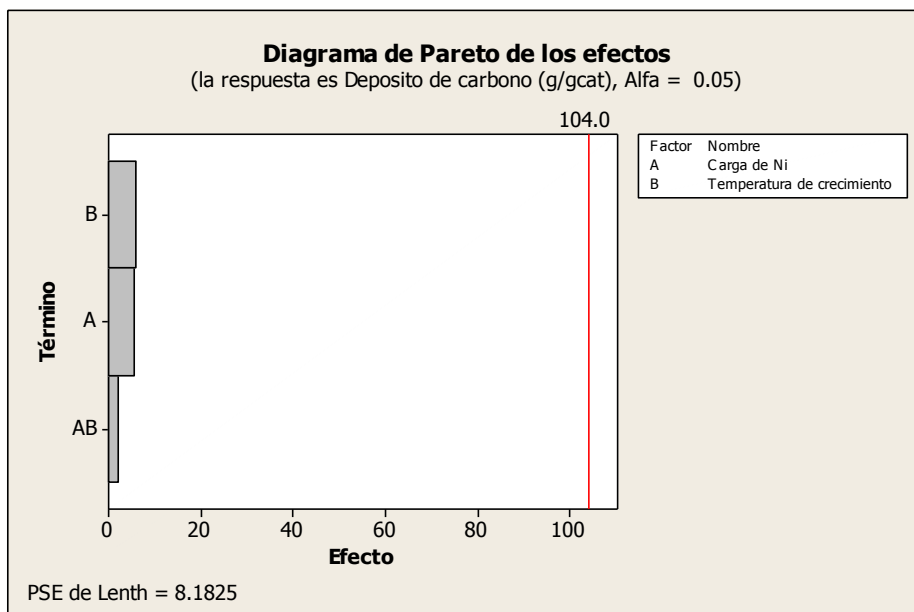


Figura 26: Diagrama de pareto de los efectos de la respuesta de deposito de carbono.

Fuente: Elaboración propia.

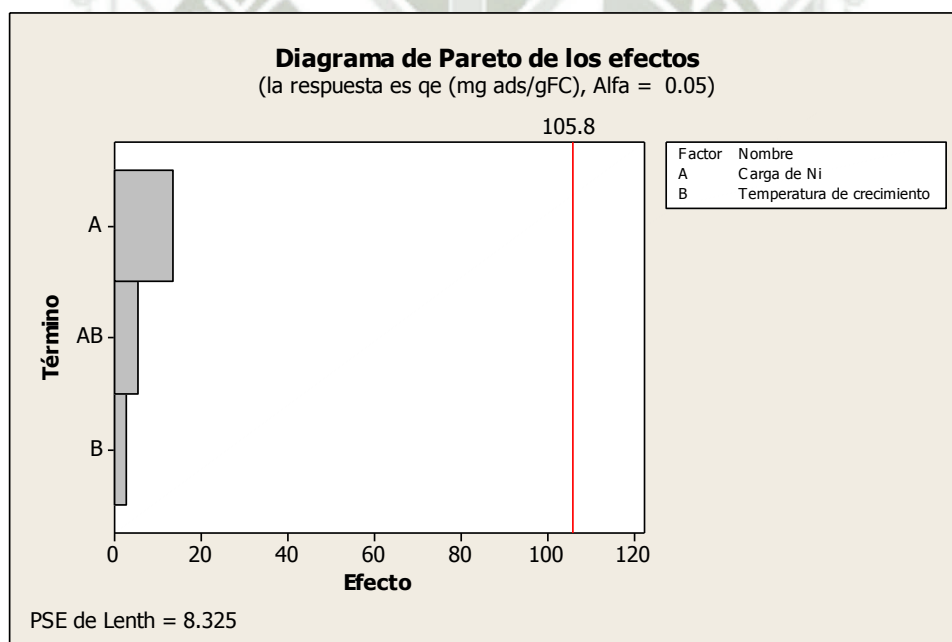


Figura 27: Diagrama de pareto de los efectos de la respuesta de capacidad de adsorcion de Pb (q_e)

Fuente: Elaboración propia.

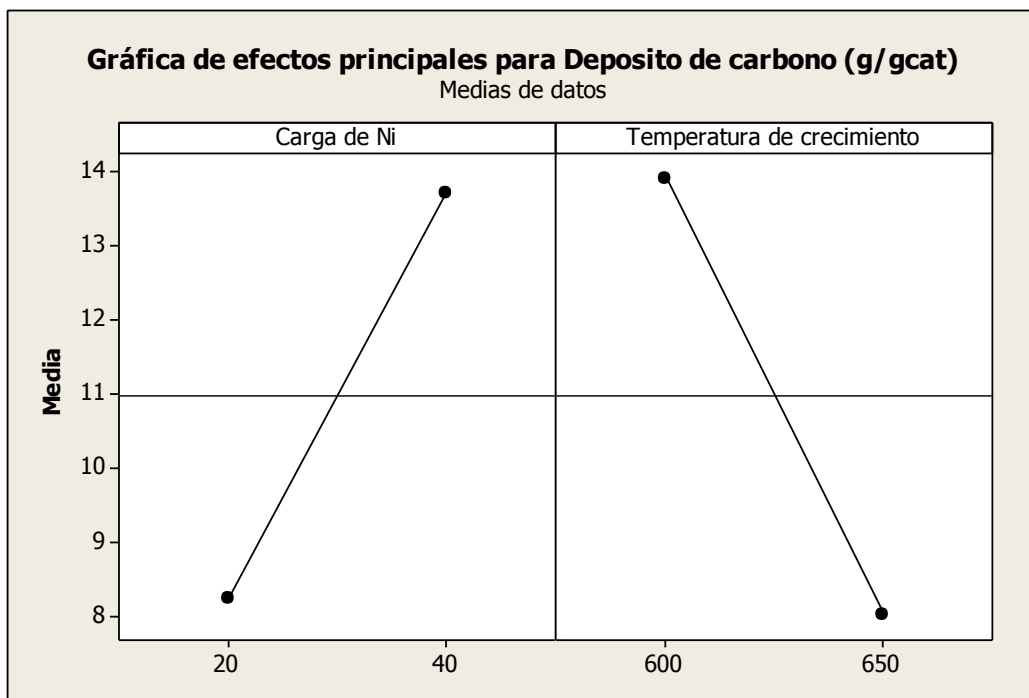


Figura 28: Grafica de efectos principales de las variables sobre la respuesta de deposito de carbono

Fuente: Elaboración propia.

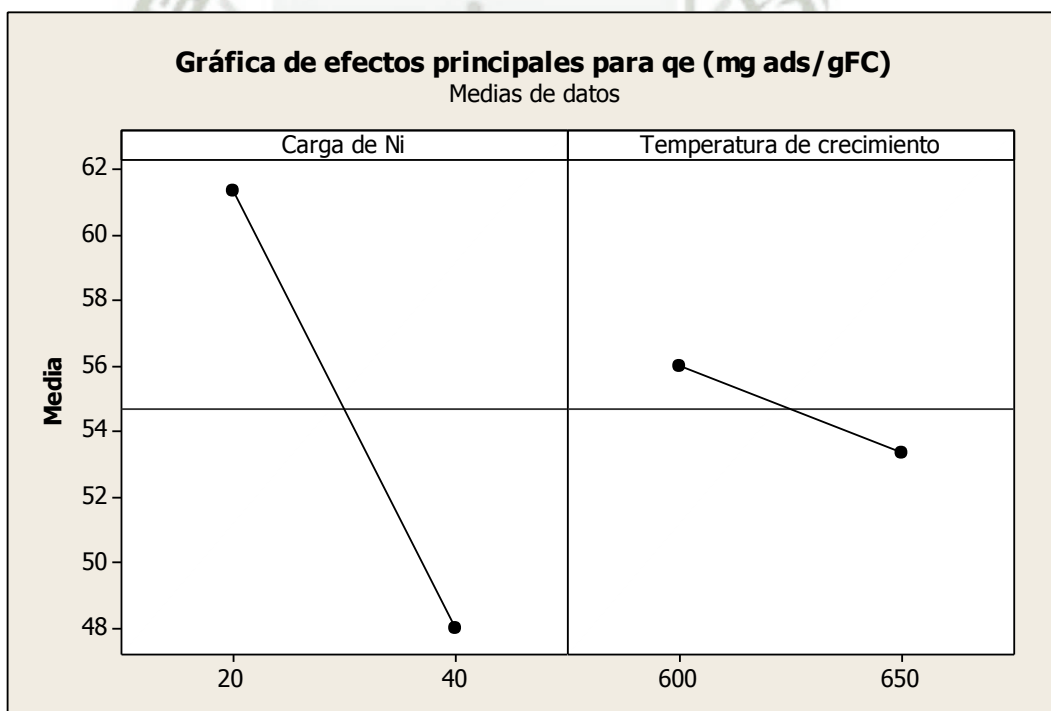


Figura 29: Grafica de efectos principales de las variables sobre la respuesta capacidad de adsorción de Pb (q_e)

Fuente: Elaboración propia.

De la gráfica de efectos para el depósito de carbono (Figura 28), por el valor de la pendiente o el grado de inclinación se puede apreciar claramente que la carga de níquel en el catalizador y temperatura de crecimiento influyen en la cantidad de carbono depositado, observándose que a mayor carga se obtiene mayor depósito de carbono; en cambio el aumento de la temperatura de reacción disminuye la cantidad de depósito de carbono.

En la Figura 29 se presenta la gráfica de efectos para la capacidad de adsorción de plomo de las NFC, claramente se observa que tanto el aumento de carga de níquel en el catalizador y aumento de la temperatura de crecimiento, disminuyen la capacidad de adsorción de las NFC, presentándose un efecto mayor en el aumento de la carga de Ni en el catalizador de síntesis de NFC



CONCLUSIONES

- Se han obtenido nanofibras de carbono a partir de la descomposición termocatalítica del metano, empleando catalizadores de Ni, las micrografías por MEB (microscopio electrónico de barrido) de las NFCs (nanofibras de carbono) mostraron en todos los casos la morfología filamentosa característica de las nanofibras de carbono.
- Se ha determinado que las condiciones de preparación, temperatura de crecimiento y carga de níquel en el catalizador, estudiadas en la obtención de NFC ejercen una influencia en el rendimiento de las nanofibras de carbono; los resultados obtenidos indicaron que a mayor temperatura de crecimiento disminuye el rendimiento de NFC (g_{NFC}/g_{cat}) y al aumentar la carga de Ni en el catalizador aumenta la producción de NFC; además del rendimiento se ha observado diferencias en el diámetro de las fibras en donde al aumentar la carga de níquel en el catalizador se obtienen fibras con mayor diámetro y al aumentar la temperatura de crecimiento disminuye el diámetro de las fibras pero aumenta la cantidad de carbono amorfo.
- Se ha alcanzado una capacidad máxima de adsorción de plomo en solución acuosa de 65.48 mg/g con las NFC obtenidas a 600 °C de temperatura de crecimiento empleando el catalizador Ni₂₀, 500 minutos de contacto y 500 ppm de concentración de la solución inicial de plomo.

RECOMENDACIONES

- Estudiar el efecto del pH, concentración inicial de plomo, tiempos mayores de contacto y cantidad de adsorbato sobre la capacidad de adsorción de las nanofibras de carbono producidas; lo que ayudaría a optimizar la adsorción del plomo en el agua.
- Estudiar la capacidad de adsorción de las nanofibras de carbono, expresado en porcentaje de remoción de Pb, en aguas residuales industriales.
- Estudiar la capacidad de adsorción de las nanofibras de carbono en otros metales contaminantes como: Cromo, Arsénico, Mercurio, entre otros.



BIBLIOGRAFIA

- Abbas, H., & Daud, W. (February de 2010). Hydrogen production by methane decomposition: A review. *nt J Hidrógeno Energ*, 35(3), 1160-1190.
- Ashok, J., Reddy, P., Raju, G., Subrahmanyam, M., & Venugopal, A. (2009). Catalytic decomposition of methane to hydrogen and carbon nanofibers over Ni-Cu-SiO₂ catalysts. *Energy Fuels*, 23(1), 5–13.
- Ashour, S. (2014). *Journal of Saudi Chemical Society*, 18, 69-76.
- Cañizares-Villanueva. (2000). *Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana*.
- Carrott, P., Nabais, J., Ribeiro, M., & Pajares, J. (2001). Preparation of activated carbon fibers from acrylic textile fibers. *Carbon*, 39, 1543.
- Chen, D., Christensen, K., Fernández Ochoa, E., Yu, Z., Tøtdal, B., Latorre, N., . . . Holmen, A. (2005). Synthesis of carbon nanofibers: effects of Ni crystal size during methane decomposition. *Catalysis*, 82-96.
- Cruz, H., Javier, M., Luis, D., Gil, M., Pérez, A., & Gochi-Ponce, Y. (2017). Remoción de Plomo dn dgu a partir de material Nanoestructurado, Nanotubos de Carbono soportados en zeolita Natural. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 21-27.
- Del rio, D. S. (2011). *Estructura y propiedades de las nanofibras de carbono. Aplicacion como soporte de electrocatalizadores*. Zaragoza: Universidad de Zaragoza.
- Ding, F., Larsson, P., Larsson, J., Ahuja, R., Duan, H., Rosen, A., & Bolton, K. (2008). The importance of strong carbon–metal adhesion for catalytic nucleation of single-walled carbon nanotubes. *Nano Lett.*(8), 463-468.
- Dresselhaus, M., Dresselhaus, G., & Avouris, P. (2001). *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties and Applications*. Berlin Heidelberg: Ed. Springer-Verlag.
- Duan, X., Ji, J., Qian, G., Zhou, X., & Chen, D. (2015, July). Recent advances in synthesis of reshaped Fe and Ni particles at the tips of carbon nanofibers and their catalytic applications. *Catal. Today*, 249(1), 2-11.

- Duan, X., Ji, J., Qian, G., Zhou, X., & Chen, D. (July de 2015). Recent advances in synthesis of reshaped Fe and Ni particles at the tips of carbon nanofibers and their catalytic applications. *Catal. Today*, 249(1), 2-11.
- Dussault, L., Dupin, J., Latorreb, N., Ubieta, T., Noé, L., Monthieux, M., . . . Guimon, C. (June de 2006). New Ni–Cu–Mg–Al-based catalysts preparation procedures for the synthesis of carbon nanofibers and nanotubes. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 67(5-6), 1162–1167.
- Echegoyen, Y., Suelves, I., Lázaro, M., Moliner, R., & Palacios, J. (June de 2007). Hydrogen production by thermocatalytic decomposition of methane over Ni-Al and Ni-Cu-Al catalysts: Effect of calcination temperature. *J. Power Sources*, 169(1), 150-157.
- Giraldo, L., García, V., & Moreno, J. (2008). Superficial Characterization in Gas and Liquid Phase of Activated Carbons. *Revista de Ingeniería*, 8-9.
- Guevara, J., Wang, J., Chen, L., Valenzuela, M., Salas, P., García-Ruiz, A., . . . Novaro, O. (April de 2010). Ni/Ce-MCM-41 mesostructured catalysts for simultaneous production of hydrogen and nanocarbon via methane decomposition. *Int J hidrógeno Energ*, 35(8), 3509 a 3521.
- Hamed Barghi, S., Tsotsis, T., & Sahimi, M. (2014). Chemisorption, physisorption and hysteresis during hydrogen storage in carbon nanotube. *Int. J. of Hydrogen Energy*, 1390-1397.
- Jimenez Cotillas, V. (Noviembre de 2011). Síntesis, activación química y aplicaciones de nanoestructuras de carbono. *Tesis Doctorado*. Ciudad Real, España.
- Jimenez-Cotillas, V. (2011, Noviembre). Síntesis, activación química y aplicaciones de nanoestructuras de carbono. *Tesis Doctorado*. Ciudad Real, España.
- Miranda Zanradi, L. F., & Medina, E. (2015). Investigando en Ingeniería. Arequipa: Universidad Nacional de San Agustín.
- Monzón, A., Latorre, N., Royo, C., Romeo, E., Villacampa, J. I., Dussault, L., . . . Monthieux, M. (2006). Improvement of activity and stability of Ni–Mg–Al catalysts by Cu addition during hydrogen production by catalytic decomposition of methane. *Catalyst Today*(116), 264-270.
- Morales Antigüedad, G. (2008). Procesado y caracterización de materiales compuestos de matriz polimérica reforzados con nanofibras de Carbono para aplicaciones tecnológicas.

- Morales-Antigüedad, G. (2008). Procesado y caracterización de materiales compuestos de matriz polimérica reforzados con nanofibras de Carbono para aplicaciones tecnológicas.
- Reshetenko, T., Avdeeva, L., Ismagilov, Z., Chuvilin, A., & Ushakov, V. (2003a). Carbon capacious Ni-Cu-Al₂O₃ catalysts for high-temperature methane decomposition. *Applied Catalysis A: General*, 51-63.
- Reshetenko, T., Avdeeva, L., Ismagilov, Z., Pushkarev, V., Cherepanova, S., Chuvilin, A., & Ushakov, V. (2003b). Catalytic filamentous carbon. Structural and textural properties. *Carbon*, 1605-1615.
- Reyes-Toriz, E. D., Cerino Córdova, F., & Suarez Herrera, M. (2006). Remoción de metales pesados con carbón activado como soporte de biomasa. *Ingenierías*, IX(31), 59-64.
- Rodríguez, N., Chambers, A., & Baker, R. (1995). Catalytic engineering of carbon nanostructures. *Langmuir*, 3862-3866.
- Romero, A., Garrido, A., Nieto-Márquez, A., de la Osa, A., de Lucas, A., & Valverde, J. (2007). The influence of operating conditions on the growth of carbon nanofibers on carbon nanofiber-supported nickel catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 246-258.
- Romero, A., Garrido, A., Nieto-Márquez, A., Sánchez, P., de Lucas, A., & Valverde, J. (2008). Synthesis and structural characteristics of highly graphitized carbon nanofibers produced from the catalytic decomposition of ethylene: influence of the active metal (Co, Ni, Fe) and the zeolite type support. *Microporous and Mesoporous Materials*, 318-329.
- Shah, K., & Tali, B. A. (2016). Synthesis of carbon nanotubes by catalytic chemical vapour deposition: A review on carbon sources, catalysts and substrates. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 67-82.
- Shah, K., & Tali, B. A. (2016). Synthesis of carbon nanotubes by catalytic chemical vapour deposition: A review on carbon sources, catalysts and substrates. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 67-82.
- Sharma, S., & Bhattacharya, A. (2016). Drinking water contamination and treatment techniques. *Appl. Water Sci.*, 1-125.
- Tabti, Z. (2014). *Electroadsorción de Plomo sobre carbones activos en diferentes conformaciones: modificación de la química superficial por métodos electroquímicos*. Alicante: Universidad de Alicante.

- Takahashi, R., Satoa, S., Tomiyamaa, S., Ohashia, T., & Nakamuraa, T. (2007). Pore structure control in Ni/SiO₂ catalysts with both macropores and mesopores. *Micropor. Mesopor. Mat.*, 107-114.
- Tejada-Tovar, C., Villabona-Ortiz, Á., & Garcés-Jaraba, L. (2015). Adsorción de metales pesados en aguas residuales usando materiales de origen biológico. *Tecno Lógicas*, 18, 109-123.
- Torres Gamarra, D., Suelves, I., & Pinilla, J. (2017). *Nanofilamentos de carbono obtenidos mediante descomposicion catalitica de corrientes ricas en metano como materiales presucoras de materiales grafenicos*. Zaragoza: Universidad de Zaragoza.
- Van der Lee, M., Van Dillen, A., Geus, J., De Jong, K., & Bitter, J. (2006). Catalytic growth of macroscopic carbon nanofiber bodies with high bulk density and high mechanical strength. *Carbon*, 629-637.
- Wang, B., Wei, L., Yao, L., Li, L., Yang, Y., & Chen, Y. (2007). Pressure-induced single-walled carbon nanotube (n,m) selectivity on Co–Mo catalysts. *J Phys Chem C*, 14612–14616.
- Wang, S., Lu, G., & Millar, G. (1996). *Energy Fuels*, 10, 896-904.
- Zhou, J.-H., Sui, Z.-J., Li, P., Chen, D., Dai, Y.-C., & Yuan, W.-K. (2006, December). Structural characterization of carbon nanofibers formed from different carbon-containing gases. *Carbon*, 44(15), 3255-3262.



ANEXO 1: Proyecto de Investigación

Universidad Católica de Santa María

Escuela de Postgrado

Maestría en Planificación y Gestión Ambiental



“OBTENCIÓN DE NANOFIBRAS DE CARBONO A PARTIR DEL METANO Y SU EVALUACIÓN EN LA ELIMINACIÓN DE PLOMO EN EL AGUA, AREQUIPA 2017”

Proyecto e tesis presentado por la

Bachiller:

Churata Añasco, Rossibel Dileydi

Para optar el grado académico de:

**Maestro en Planificación y Gestión
Ambiental**

Asesor:

Dr. Velarde Bedregal, Héctor Raúl

AREQUIPA – PERÚ

2017

Preámbulo

El presente trabajo se desarrolla en torno al proyecto con el nombre "Obtención de trazas de fibra de carbono a partir de metano", en el marco de financiamiento otorgado por CONCYTEC (Contrato N° 141-2014-FONDECYT) que actualmente se viene trabajando en la Universidad Católica de Santa María. La idea del proyecto surgió del interés de contribuir con el estudio de la síntesis y aplicación de las nanofibras de carbono (NFC) e iniciar una nueva línea de investigación en la Universidad Católica de Santa María y Arequipa, debido a que las NFC, son materiales con excelentes propiedades físicas, químicas, mecánicas y eléctricas además tienen gran amplitud y versatilidad de sus potenciales aplicaciones.

Las NFC se obtienen por varios métodos, siendo uno de los más importantes la deposición química en fase vapor (CVD) a partir de gases como el Metano, acetileno, propano, entre otros; y debido a que en el Perú se dispone de una fuente de gas natural el cual presenta una gran cantidad de metano en su composición, cuya aplicación se limita a la generación de energía eléctrica y consumo doméstico por combustión, es conveniente el estudio de la síntesis de NFC a partir del metano debido a que posteriormente el gas natural podría utilizarse para la producción de fibra de carbono lo cual daría valor agregado a este recurso natural.

En el proceso de síntesis de NFC influyen diferentes factores como: la temperatura y el tipo de catalizador los cuales juegan un papel importante en la determinación de la naturaleza y la configuración de las especies carbonosas producidas; asimismo las nanofibras de carbono, presentan grandes áreas superficiales, capacidad y velocidad de adsorción superiores en comparación con otros materiales como los polvos o gránulos de carbón activado motivo por el cual tienen gran potencial en el uso como adsorbente de contaminantes del agua, aire o suelo. En el presente trabajo se estudiará la influencia de la temperatura y la composición de los catalizadores en la obtención de fibra de carbono por el método de Deposición Química en Fase Vapor a partir de metano y se evaluará la influencia de estos parámetros en la aplicación de adsorción de plomo en aguas.

Planteamiento teórico

2.1 Problema de Investigación

2.1.1 Enunciado del Problema.

En el presente trabajo se pretende mostrar el desarrollo de nanofibras de carbono que presenten una alta capacidad de adsorción de contaminantes y representen una alternativa en la remoción de plomo en solución acuosa respecto de otros materiales existentes. El desarrollo comprenderá la obtención de las nanofibras a partir del metano y el proceso CVD; la evaluación de los factores de temperatura de crecimiento y composición de los catalizadores en el rendimiento de nanoestructuras de carbono; además la evaluación de las fibras en la adsorción de plomo en agua.

Interrogante General

¿Cómo obtener fibra de carbono a partir de gas metano por el proceso CVD y cuál es su capacidad de adsorción del plomo para la eliminación de contaminantes en el agua?

Interrogantes específicos

- ¿Cómo se obtiene Fibra de Carbono a partir del metano por el proceso CVD?
- ¿Cómo Influye la temperatura y composición de los catalizadores Ni-Cu en la obtención de fibra de carbono a partir del metano?
- ¿Cuál es la capacidad de adsorción de plomo de las fibras de carbono obtenidas?

2.1.2 Descripción del Problema.

2.1.2.1. Área Científica a la que corresponde el Problema.

El área científica a la que corresponde el problema es la GESTIÓN AMBIENTAL y la subárea es CALIDAD DEL AGUA.

2.1.2.2. Análisis de las variables.

Las variables que se consideran están mostradas en la Tabla 1.

2.1.2.3. Tipo y Nivel de Investigación.

El nivel de investigación que se plantea en el presente proyecto es Explicativa, debido a que está orientada al descubrimiento de las consecuencias que provocan la

variación de la temperatura de síntesis y composición del catalizador en la producción de fibra de carbono y la adsorción de plomo en el agua; también es Experimental porque se realizarán experimentos, es decir se manipulará de variables independientes (temperatura y carga del catalizador), control de la situación y medición de los cambios ocurridos en las variables dependientes (rendimiento de NFC y % de adsorción de plomo).

El Tipo de investigación que se plantea en el presente proyecto por su naturaleza es Básica, debido a que está orientada al descubrimiento de información que ayude a interpretar las consecuencias que provocan la variación de la temperatura de síntesis y composición del catalizador en la producción de fibra de carbono y la adsorción de plomo en el agua.; y por su finalidad es sustantiva porque está orientada a resolver problemas fácticos, el propósito del trabajo es dar respuesta objetiva a interrogantes que se plantean.

Tabla 1:

Tipo de variables e indicadores

Tipo de Variable	Nombre de la variable	Indicadores
Independiente	– Composición de los catalizadores metálicos de Ni-Cu	– Efecto de la carga de Níquel
	– Temperatura de síntesis de fibra de carbono	– Efecto de la temperatura de Crecimiento.
Dependiente	– Rendimiento de la tasa de deposición de las nanoestructuras de carbono.	– Masa (g) de fibra de carbono Producido.
	– Adsorción de plomo	– Capacidad de adsorción de Plomo

Fuente: Elaboración propia

2.1.3 Justificación del Problema.

2.1.3.1. Relevancia Humana.

Los metales pesados constituyen una de las principales fuentes de contaminación en el agua. Uno de los metales pesados peligrosos, es el plomo, debido a su elevada toxicidad se le atribuyen diferentes enfermedades tales como: afectar al funcionamiento del hígado, y el riñón, entre otros (Inglezakis, Stylianou, Gkantzou, y Loizidou, 2007); además el plomo no es biodegradable y tiene la capacidad de bioacumularse en los organismos que lo ingieren. Existen varias técnicas para remover el plomo de aguas

contaminadas, entre las que se pueden mencionar la precipitación química, resinas de intercambio iónico, separación con membranas, adsorción, etc. (Dal Bosco, Sarti, y Alves, 2005) (Sulaymon, Abid, y Al-Najar, 2009). La adsorción en carbón activado es una técnica eficaz, debido a que permite la eliminación de trazas de plomo en disolución. Entre los diferentes materiales adsorbentes están nanofibras de carbono activado, las cuales presentan grandes áreas superficiales, capacidad y velocidad de adsorción superiores en comparación con otros materiales como los polvos o gránulos de carbón activado (Carrott, Nabais, Ribeiro, y Pajares, 2001).

2.1.3.2. Relevancia Social.

En el Perú existen pocos estudios de síntesis de nanoestructuras de carbono; si Arequipa se convirtiese en productor de NFC, se abriría una ventana de oportunidades para futuras aplicaciones de alta tecnología. Oportunidades que abarcan el campo académico, de investigación e industrial, como base para la fabricación de fuselajes de avión, tanques de almacenamiento de bajo peso. Esta tecnología tendría un impacto ambiental bajo, en comparación con los métodos tradicionales.

2.1.3.3. Relevancia Científica.

En el campo ambiental, esta solución tendría un impacto bajo en comparación con las tecnologías de producción actuales. En el campo económico, el encontrar una aplicación adicional al gas natural, brinda mayores perspectivas de un desarrollo sostenido de nuestra sociedad. En el aspecto académico, un desarrollo de este tipo abriría a la Región Arequipa al mundo académico, pudiendo en un futuro cercano generar una masa crítica sólida de alcance global.

2.1.3.4. Relevancia Contemporánea

El Perú precisa de un desarrollo sostenido basado en transformaciones de su materia prima. El gas natural debe estar llegando a la Región Arequipa en los próximos años y una de sus expectativas es el poder ser utilizado como materia prima de plásticos. En adición, el gas natural puede ser descompuesto en Carbono e Hidrógeno, el carbono se puede utilizar como base o precursor de la fibra de carbono, en tanto que el Hidrógeno como materia prima de celdas de combustión.

2.1.3.5. Implicancias prácticas

En el presente trabajo se pretende mostrar el desarrollo de nanofibras de carbono que presenten una alta capacidad de adsorción de contaminantes y representen una alternativa en la remoción de plomo en solución acuosa respecto de otros materiales existentes. El desarrollo comprenderá la obtención de las nanofibras a partir del metano y el proceso de deposición química en fase vapor (CVD); y la evaluación de las fibras en la adsorción de plomo para estudiar si las condiciones de síntesis de las nanoestructuras influyen en los resultados de adsorción.

El estudio de las fibras de carbono a partir del metano, se realiza con la finalidad de abrir una nueva línea de investigación en la ciencia de los materiales en Arequipa y el Perú, ya que no existe producción de fibras de carbono y además poseemos recursos como el gas natural que en su composición tienen en abundancia metano.

2.2 Marco Conceptual

2.2.1 Materiales nanocarbonosos.

El estudio de los materiales nanocarbonosos, nanotubos, nanofibras y fibras de carbono se ha intensificado en los últimos años debido a las excelentes propiedades físicas, químicas, mecánicas y eléctricas de estos materiales; y a la gran amplitud y versatilidad de sus potenciales aplicaciones (Dresselhaus, Dresselhaus, y Avouris, 2001), (Morales-Antigüedad, 2008).

Las diversas nanoestructuras de carbono como: nanotubos (CNT) y nanofibras (CNFs) son materiales que se pueden obtener por pirolisis de Hidrocarburos utilizando catalizadores adecuados y usando el método de Deposición Química de Vapor Catalítica CCVD (Méndez, Freitas, y Figueiredo, 2006) (Chen, et al., 2005) (Helveg, et al., 2004). Las principales diferencias entre los CNTs y CNFs son la morfología, el tamaño, la facilidad de procesamiento y el costo. Generalmente el término "nanotubos de carbono" es usado para referirse a una estructura que tiene los planos de carbono basales paralelos al eje del tubo (Chen, et al., 2005); y las "Nanofibras de carbono" son estructuras que tienen los planos de grafeno inclinados respecto al eje de la fibra, lo que genera planos bordes expuesto en las superficies interiores y exteriores de la fibra (Figura 30) (Chen, et al., 2005) (De Jong y Geus, 2000).

Según Morales, se denominan fibras de carbono crecidas en fase de vapor o VGCF (Vapor Grown Carbon Fiber) a los filamentos anteriores (CNT y CNFs) que hayan

incrementado su diámetro por deposición de carbono no catalítico (CVD) sobre su superficie. Se pueden llegar a alcanzar diámetros de varias decenas de micrómetros. Si el tamaño final de la fibra no excede un micrómetro pueden denominarse CNF o s-VGCF (“submicron-Vapor Grown Carbon Fiber” – Fibras de carbono submicrométricas crecidas en fase vapor) (Morales-Antigüedad, 2008).

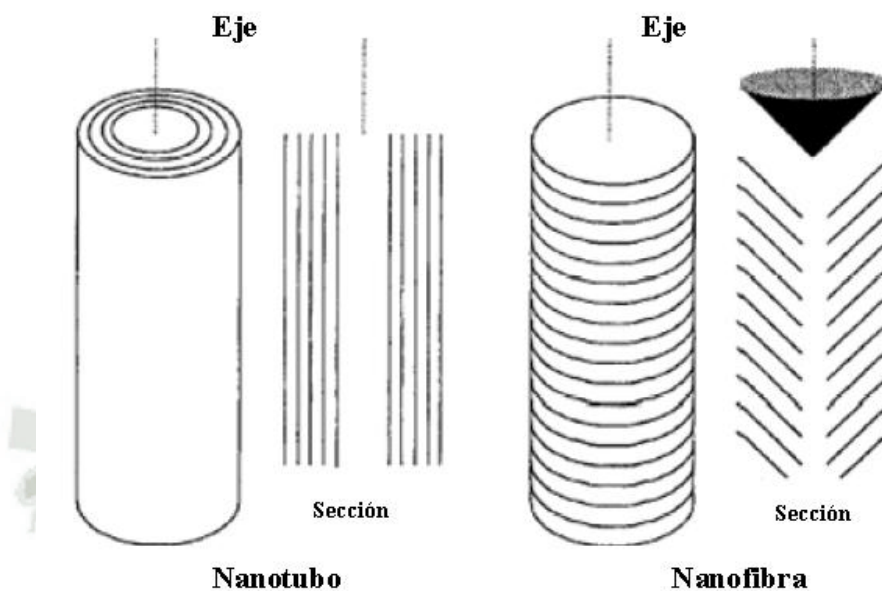


Figura 1: Representación de la estructura de nanotubos y nanofibras de carbono

2.2.2 Catalizadores.

Los catalizadores se definen como sustancias que tienen la capacidad de alterar la velocidad de una reacción química, aumentándola o disminuyéndola. Este proceso se conoce como catálisis. En la catálisis encontramos tres tipos diferentes de catalizadores:

- Catalizadores positivos o promotores. Son los que aceleran el proceso de la reacción química.
- Catalizadores negativos o inhibidores. Reducen la velocidad de la reacción química.
- Venenos catalíticos. Se encargan de desactivar el proceso de catálisis.

Los catalizadores desempeñan un rol importante en la síntesis de Fibra de carbono ya que influyen directamente en el rendimiento, así como en la calidad de los nanomateriales carbonosos producidos. La función del catalizador es descomponer los hidrocarburos a la temperatura más baja que la temperatura de descomposición espontánea por medio de calor y a su vez actúan como sitios de nucleación para el crecimiento de los nanomateriales carbonosos (Shah y Tali, 2016). Sin embargo, a la actualidad aún no se ha

determinado plenamente su rol a causa de las contradicciones y falta de comprensión en los mecanismos de nucleación y crecimiento reportadas en la literatura (Chiang y Sankaran, 2007).

En principio, la naturaleza de los catalizadores iniciales influye fuertemente en la reactividad de gas que contiene carbono, y al mismo tiempo la adsorción disociativa de fuentes de carbono y, posteriormente, la difusión del carbono puede inducir el cambio en la forma de partículas metálicas, que determinaría la nucleación grafeno y el crecimiento de la fibra (Duan, Ji, Qian, Zhou, y Chen, 2015).

La tasa de deposición de carbono se controla principalmente por la difusión de carbono isotérmica a través de la partícula de metal (Holstein, 1995). El catalizador se desactiva cuando la superficie del catalizador activo se bloquea casi completamente por el depósito carbonoso (Kepinski, 1992) impidiendo el acceso de nuevos precursores carbonosos a la superficie del catalizador.

2.2.2.1 Métodos de preparación

La preparación del catalizador también se considera importante ya que este afecta el crecimiento de las nanoestructuras (Shah y Tali, 2016). Los métodos de preparación más utilizados son las técnicas de precipitación, co-precipitación e impregnación y otros como fusión, coating, Sol- Gel, combustión, etc.

El proceso de impregnación se realiza en tres etapas: una etapa de impregnación propiamente dicha en la cual se permite el contacto del soporte con la solución impregnante por un cierto periodo de tiempo, una etapa de secado del soporte para remover el líquido que permanece en el interior de los poros y una etapa de activación del catalizador por calcinación, reducción u otro tratamiento, dependiendo del tipo de catalizador que se va a producir. La técnica se puede clasificar como impregnación seca o húmeda. En la impregnación seca la solución se absorbe dentro de los poros del soporte por acción capilar. En la impregnación húmeda, el volumen de poro del soporte se satura con solvente, usualmente agua, antes de la impregnación y el soluto se transfiere hacia el interior de los poros solamente por medio de difusión.

En la adición de sales catalíticas se pueden agregar otros solutos a la solución impregnante para controlar la distribución del catalizador. La sal catalítica y el soluto compiten por ser adsorbidos sobre los sitios libres presentes en la superficie del soporte. Este soluto recibe el nombre de competidor y cuando son usados varios competidores en la solución impregnante, el método se conoce como co-impregnación o impregnación

simultánea. Si la impregnación multicomponente se realiza en etapas se denomina impregnación sucesiva o secuencial. La impregnación sucesiva también puede usarse con un componente para enriquecer la carga o para dar uniformidad catalítica.

2.2.2.2 Soportes

Los soportes juegan un papel importante debido a que influyen la dispersión, el tamaño de partícula, la reducción y la actividad del metal utilizado. De los soportes utilizados debemos tener en cuenta su geometría debido a que influyen significativamente en la orientación de la interfaz entre los soportes y las partículas de metal, dicha interfaz es responsable de determinar las características estructurales de CNFs (Duan, et al., 2012).

Entre los soportes más utilizados para la dispersión de los metales se utiliza alúmina, sílice y óxido de magnesio. Dian y otros (Duan, et al., 2012) también empleó soportes como mica y grafito para contener Fe como catalizador y realizó la correlación de la interfaz entre las partículas de metal y el soporte con la estructura de CNFs y sus partículas de metal punta; demostrando que cuando se emplea Fe/mica, Fe/sílice y Fe/grafito con interfaces planas como los catalizadores iniciales, toda la CNFs resultantes tienen la estructura de tipo plaquetas, y sus partículas de punta tienen superficies expuestas en gran medida. Sin embargo, cuando se utiliza Fe / γ -Al₂O₃ polvos sin interfaz plana, la CNFs formada únicamente presentan la estructura en forma de espina de pescado, y sus partículas de Fe punta se incrustó en gran medida en los conos de grafeno.

Takenaka y sus compañeros (Takenaka, Ogihara, Yamanaka, y Otsuka, 2001) en el 2001 examinaron el efecto de diferentes soportes de catalizadores, tales como MgO, Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, ZrO₂, sobre la actividad de Ni para la descomposición de metano, determinaron que la sílice fue uno de los más eficaces de todos los soportes estudiados.

2.2.3 Deposición Química de Vapor CVD

Hoy en día existen varios métodos de producción de nanotubos y nanofibras de carbono, los más conocidos son deposición química de vapor (CVD), descarga de arco, vaporización por láser, la síntesis de llama, alta presión de monóxido de carbono (HiPco), electrólisis, pirolisis etc. (Koziol, Boskovic, y Yahya, 2010). Sin embargo, en la actualidad el método CVD es empleado frecuentemente y aceptado en la síntesis de nanomateriales carbonosos (Shah y Tali, 2016), a causa de su bajo costo y poca complejidad (Baker, 1989)

El método CCVD consta esencialmente de tres etapas en serie. La primera etapa consiste en la reducción del catalizador a su estado elemental que se realiza a través de

ataque químico con gases reductores (H_2) y temperatura, de esta forma se obtiene catalizador pre-tratado que contiene las partículas metálicas en su forma activa a partir de la cual crecen los filamentos de Carbono. Después de la etapa de reducción se calienta el horno/reactor a la temperatura de reacción suficiente (600 a 1200°C) y se hace reaccionar una mezcla de hidrocarburos gaseoso (metano) y un gas de proceso (nitrógeno, hidrógeno, argón) sobre la superficie de los catalizadores activos durante un periodo determinado de tiempo (15-60 min). A partir de este momento comienza la nucleación y crecimiento de la fibra, a medida que la fuente de carbono se va descomponiendo y difundiendo a través del catalizador. La orientación de la “alfombra” de fibra formada está influenciada por la gravedad y por el sentido del flujo a través del lecho. Si se desea engrosar el filamento catalítico para la producción de VGCF micrométrica, existe una tercera y última etapa donde se corta el flujo de hidrógeno y se mantiene el de la fuente carbonosa. A partir de este momento comienza el engrosamiento pirolítico de las fibras ya formadas (ya que el H_2 inhibe parcialmente la formación de CCVD), depositándose carbono sobre las paredes de los filamentos y aumentando su diámetro hasta decenas de micras si fuera necesario (Jimenez-Cotillas, 2011).

La longitud y el grosor de los filamentos se controlan seleccionando los tiempos de la segunda y de la tercera etapa, respectivamente. Otro parámetro muy importante que afecta en gran medida a la morfología de los filamentos es la temperatura del reactor. Si la temperatura es baja la cinética de generación de los nanofilamentos es muy lenta, aunque es beneficioso porque la formación de hollín es inexistente. En cambio, si la temperatura es alta se incrementa la cinética de formación de los filamentos, pero al mismo tiempo se puede descontrolar la deposición de carbono amorfo (CVD) sobre los filamentos, lo que puede engrosar su diámetro hasta el orden de micrómetros (Jimenez-Cotillas, 2011).

2.2.4 Precursores de carbono

El etileno, acetileno, metano, monóxido de carbono y etanol son actualmente los precursores más comunes utilizados como fuente de carbono en producción de CNT y CNFs en CCVD (Jourdain y Bichara, 2013). Por varios años se ha ignorado la importancia de la naturaleza de la fuente de carbono, así como la interacción entre la fuente de carbono y el metal (Zhou, et al., 2006). Durante el crecimiento de CNFs existe una interacción entre la naturaleza de los catalizadores y la reactividad del gas precursor de carbono (Toebe, Bitter, van Dillen, y de Jong, 2002) (Zhou, et al., 2006).

2.2.5 Adsorción

La adsorción consiste en la migración de algunas sustancias de la fase gaseosa o líquida hacia la superficie de un sustrato sólido. El fenómeno de adsorción se da de forma natural en sistemas físicos, biológicos y químicos. Además, las operaciones de adsorción que emplean sólidos como el carbón activado.

La adsorción es un proceso por el cual átomos, iones o moléculas son retenidos o atrapados en la superficie de un material, en contraposición a la absorción, que es un fenómeno de volumen. En química, la adsorción de una sustancia es su acumulación en una determinada superficie. El resultado es la formación de una película líquida o gaseosa en la superficie de un cuerpo sólido o líquido. Por ejemplo en una superficie limpia sometida o expuesta a una atmósfera gaseosa; en el interior del material, todos los enlaces químicos, ya sean iónicos, covalentes o metálicos, de los átomos constituyentes están satisfechos. En cambio, por definición, la superficie representa una discontinuidad de esos enlaces. Por tanto, para esos enlaces incompletos, es energéticamente favorable el reaccionar con lo que se encuentre disponible y por ello se produce de forma espontánea. La naturaleza exacta del enlace depende de las particularidades de los especímenes implicados, pero el material adsorbido es generalmente clasificado como fisisorbido o quimisorbido. La cantidad de material que se acumula depende del equilibrio dinámico que se alcanza entre la tasa a la cual el material se adsorbe a la superficie y la tasa a la cual se evapora; a su vez, éstas normalmente dependen de forma importante de la temperatura. Cuanto mayor sea la tasa de adsorción y menor la de desorción, mayor será la fracción de la superficie disponible que será cubierta por material adsorbido en el equilibrio (Giraldo, García, & Moreno, 2008).

En los estudios de adsorción, las isotermas experimentales de nitrógeno, dióxido de carbono y vapor de agua proporcionan importantes datos analíticos para describir cuantitativamente lo siguientes:

- En general las extensiones de adsorción (capacidad de adsorción).
- La distribución del tamaño de poro (PSD) de la porosidad de los carbones.
- La presencia de la porosidad de dimensiones $< 0.7\text{nm}$ de diámetro.
- La presencia de sitios de alto potencial de adsorción, eficaz a bajas presiones relativas de la adsorción.
- La polaridad de la superficie del carbón adsorbente (por ejemplo, presencia de complejos de oxígeno de superficie).

La adsorción de gases y vapores es un proceso físico, que no implica la formación de enlaces químicos. Adsorbatos difieren en cuanto a su tamaño molecular y la polaridad de las superficies de los adsorbentes de ser energéticamente heterogénea. Así, la selección de los sitios de adsorción se produce durante un proceso de adsorción de todo. La ocupación progresiva de los sitios de adsorción no es un proceso al azar, sino una selección del mejor sitio disponible siguiente, desde un punto de vista energético.

2.2.6 Plomo

El plomo es un metal abundante y bien distribuido a nivel mundial, es un peligroso químico presente en el medio ambiente (Mahaffey, 199). El plomo se ha utilizado desde tiempos antiguos, y algunos de sus efectos tóxicos han sido reconocidos por varios siglos. Rammazzini hace referencia al envenenamiento por plomo en su trabajo de 1713 (Landrigan, 1990.), Y el plomo se cree que contribuyó a la disminución del imperio romano (Gilfillan, 1965.). El plomo es maravillosamente útil y, en algunos casos indispensables, las propiedades del plomo han hecho difícil, si no imposible la necesidad de abandonarlo. Así pues, los seres humanos han disfrutado de sus ventajas y sus nocivas propiedades, a veces producen efectos devastadores, prácticamente desde los albores de la civilización.

El plomo, durante mucho tiempo se ha dado diferentes usos, por ejemplo, el plomo en la soldadura de tuberías de agua y pintura para casas sigue dando lugar a una considerable exposición humana. Además, el plomo se produce en una variedad de compuestos orgánicos e inorgánicos con una multitud de otros usos. Acetato de plomo, por ejemplo, se utiliza para teñir algodón y la impresión, en barnices, pigmentos de cromo, la fabricación de plaguicidas, las pinturas anti- incrustantes, reactivos para análisis, tintes para el cabello, y como astringente y repelente al agua. El nitrato de plomo se utiliza como fósforos y explosivos, como mordiente en el teñido, impresión textil, proceso de grabado, oxidante, fotográficos sensibilizador, reactivo químico, raticida, para la recuperación de metales preciosos de soluciones de cianuro, y como producto químico intermedio. El óxido de plomo (rojo) se utiliza en emplastos y ungüentos, en la fabricación de vidrio incoloro, en el almacenamiento de pilas, la pintura de protección de hierro o de acero, barnices, para colorear el caucho, pigmento en las tintas de impresión, y pinturas. Los EE.UU. Consumer Product Safety Commission, ha prohibido pinturas a base de plomo en uso residencial en 1978 (Wade et al.), 1993.

A pesar de la creciente evidencia de efectos adversos para la salud relacionados con el plomo, que todavía se utiliza ampliamente en productos de consumo y liberados en el aire a través de la combustión de carbón y el petróleo, la incineración de residuos, y las emisiones fugitivas en la minería y la fundición. Muchos países han tomado medidas para controlar el uso de plomo. Por ejemplo, el plomo en la pintura del hogar fue prohibido en Australia en 1920 y por convención internacional en 1925. La eliminación del plomo en la gasolina comenzó a mediados de los años 1970 en los Estados Unidos, y muchos otros países también han prohibido la gasolina con plomo. Sin embargo, se debe hacer más para proteger a las personas en todas las naciones. En todo el mundo ya que un gran número de personas están expuestas, en particular los de los países en desarrollo.

Aunque muchos de los efectos tóxicos del plomo eran conocidos en el momento, se convirtió el plomo utilizado como un aditivo de la gasolina en la década de 1920 (Rosner y Markowitz, 1985.); Una victoria para la industria y los intereses de las empresas sobre la salud ambiental. Esto trajo como consecuencia una grave contaminación atmosférica con plomo. El plomo es uno de los 10 contaminantes prioritarios de la EPA en EE.UU. (EPA, 1986).

Las principales fuentes de contaminación por plomo encontramos proceso Industriales, tales como la fabricación de baterías de ácido, el acabado de metal cromado, municiones, la fabricación del tetraetilo de plomo, las industrias de cerámica y el vidrio y el tratamiento de los servicios de limpieza ambiental y la eliminación de plomo de aguas contaminadas.

Con respecto a los compuestos orgánicos de plomo se incluyen el tetrametilo y tetraetilo de plomo, así como en menor estado los metilados y etilados. Se han utilizado compuestos orgánicos de plomo en gran medida como un aditivo de la gasolina, pero este uso se ha reducido drásticamente en los EE.UU. durante un período de tiempo a partir de finales del decenio de 1970 (Wade et al.), 1993. Plomo, arseniato de plomo, cromato de plomo, dióxido de plomo, el fluoborato de plomo, sulfuro de plomo y sulfato de plomo se encuentran en la EPA en la lista de sustancias peligrosas sustancias químicas tóxicas reguladas (EPA, 1996).

El plomo es un potente neurotóxico generalizado, los efectos tóxicos del plomo son los mismos independientemente de la ruta de entrada en el cuerpo, que son principalmente la ingestión y la inhalación. Una vez absorbido, el plomo se une a los eritrocitos y viaja en la sangre a los tejidos blandos, tales como el hígado, los riñones, pulmones, cerebro, bazo, músculos y el corazón. Después de varias semanas, la mayor parte de la iniciativa se

mueve en los huesos y los dientes. En adultos alrededor del 94% de la cantidad total de plomo en el cuerpo se encuentra en los huesos y los dientes. Alrededor del 73% del plomo en los organismos de los niños se almacena en los huesos. El plomo puede quedarse en los huesos durante décadas.

Por otro lado, la presencia de plomo en agua potable es uno de los resultados de contaminación de la fuente de agua o corrosión en el sistema de distribución de tuberías de plomo que se utiliza. Una vez absorbido, el plomo pasa al torrente sanguíneo, donde más del 95% se une a los hematíes, provocando aumento de la fragilidad y la reducción de vida útil de las células. Aguda o clásico de envenenamiento por plomo en humanos adultos se manifiesta por la anemia (causada por el antagonismo del metabolismo del hierro en el nivel de absorción), la muñeca, pie gota y daño renal.

Ahora con respecto al adsorbente, los compuestos carbonosos, y en especial NFC se han convertido en una buena alternativa debido a que tienen elevada capacidad de adsorción de algunos materiales, y representan un material con mucho potencial para la remoción de metales pesados del agua y aguas residuales.

2.3 Estado del arte

El método CVD permite la producción de las diferentes nanoestructuras de carbono de varios tamaños y formas a partir de compuestos que contienen carbono ya sean hidrocarburos líquidos como el benceno y alcohol; sólidos como el alcanfor y naftaleno; o gaseosos como el metano (Zhou, et al., 2006), etileno y acetileno (Shah y Tali, 2016), haciendo uso de catalizadores a base de metales de transición tales como Fe, Co y Ni (Chen, et al., 2005) o sus mezclas (Baddour y Briens, 2005). Estudios anteriores revelan que la disposición de los sitios catalíticos, la naturaleza de los sustratos, control de temperatura y la preparación del catalizador juega un papel vital en la determinación de la naturaleza y la configuración de las especies producidas (Shah y Tali, 2016). Debido al alto grado de control y su escalabilidad, la deposición química de vapor Catalítica (CCVD) es en la actualidad el método de síntesis estándar de la CNT y CNFs. La CCVD se ubica en el cruce de dos importantes métodos químicos: el crecimiento de película delgada por deposición química de vapor (CVD) y la conversión química gas-sólido mediante Catálisis Heterogénea (GSHC). Entonces se puede decir que la CCVD consiste en la conversión catalítica de un precursor gaseoso en un material sólido en la superficie de partículas de catalizador o de una película continua del catalizador (Jourdain y Bichara, 2013). Este proceso de producción es discontinuo, lo que se convierte en un limitante que dificulta el

desarrollo industrial a precios competitivos (Morales-Antigüedad, 2008) La reacción de descomposición de metano ocurre típicamente a temperaturas superiores a 1300 °C, aunque con unas cinéticas muy lentas; por ello, con la finalidad de reducir la temperatura de reacción así como obtener elevadas velocidades de descomposición de metano, es necesario el uso de catalizadores (Pinilla, Lázaro, Suelves, y Moliner, 2010), surgiendo la reacción de Descomposición Catalítica del Metano (DCM) es una única reacción que ocurre sin otras reacciones secundarias, produce en una única etapa una mezcla de hidrógeno y carbono que puede ser directamente utilizada como combustible en motores de combustión interna (Lázaro, et al., 2010), y es ligeramente endotérmica sin emisiones de CO₂ a la atmósfera (Villacampa, et al., 2003).



Respecto a los catalizadores los metales de transición principalmente Fe y Ni son los catalizadores más utilizados para el crecimiento de las nanofibras de carbono (CNFs) mediante el método CVD (Duan, Ji, Qian, Zhou, y Chen, 2015) en forma de nanopartículas debido a que el carbono, a alta temperatura, tiene alta solubilidad y difusión en estos metales (Shah y Tali, 2016) además tienen una fuerte adherencia con los nanomateriales carbonosos producidos (Ding, et al., 2008). La propiedad más importante de las partículas metálicas con respecto a la formación de nanotubos o nanofibras de carbono es su capacidad para descomponer catalíticamente moléculas gaseosas que contienen carbono. Sivakumar *et al.* sinterizaron nanotubos de carbono de pared múltiple MWCNT a través de CVD utilizando metano como precursor de carbono y como catalizador Fe y Ni de su investigación se reportaron conversiones máximas de metano en catalizadores al 98% y 42% de Fe y Ni, respectivamente, a la temperatura de reacción de 750 °C (Sivakumar, Abdullah, Mohamed, y Chai, 2011) En investigaciones recientes, en 2015, sintetizaron CNT en Ni / SiO₂ donde los catalizadores se sintetizaron con diferentes cargas de Ni y variando la temperaturas de crecimiento y se encontró que las bajas temperaturas favorece la formación de MWCNTs . (Lopez, Abe, y Pereyra, 2015) En un trabajo previos de Suelves y colegas estudiaron la influencia de las concentraciones de Ni y Cu para los catalizadores preparados por co-precipitación. Encontraron buenos rendimientos en catalizadores con relaciones molares de: Ni: Al-2: 1 y Ni: Cu: Al-78: 6: 16 (Echegoyen, Suelves, Lázaro, Moliner, y Palacios, 2007). Los catalizadores NiCuAl promueven la formación de un carbono grafitico bien ordenada, sin embargo, los catalizadores NiAl, promueven la formación de carbono turboestrático (Suelves, Lázaro, Moliner, Echegoyen, y Palacios, 2006).

En cuanto a la dependencia de la temperatura del diámetro interior de las nanoestructuras obtenidas, no existe un acuerdo general en la literatura. Por ejemplo, Mudimela y colegas (Mudimela, et al., 2009) Informaron de un de diámetros exteriores más grandes con el aumento de temperatura de crecimiento, por otro lado, Sharma y compañeros (Sharma, Rez, Brown, Du, y Treacy, 2007) informó de que tanto el número de paredes y el diámetro exterior disminuyeron al aumentar la temperatura. Existe falta de acuerdo sobre la dependencia de la temperatura; esto quizás se deba a la variedad de sistemas de catalizadores y condiciones de crecimiento estudiadas experimentalmente y por el gran número de procesos activados térmicamente implicados en las diferentes etapas de CCVD.

Una característica importante de un precursor es la estabilidad termodinámica. Exceptuando el metano, la mayoría de los precursores se descomponen exotérmicamente. El metano es más estable que el grafito a temperaturas inferiores a 600 a 700 ° C; mientras que, a presión atmosférica, el acetileno, etileno y etanol son menos estables que el grafito a todas las temperaturas. Es importante recordar que los equilibrios de conversión y las temperaturas de inversión variarán con las presiones parciales de las especies gaseosas implicadas (Jourdain y Bichara, 2013).

Existen pocos investigaciones que traten el estudio de las fibras de carbono como adsorbentes; en el trabajo de Martínez M. del 2012, obtiene y caracteriza carbón activo a partir de lignina y se evalúa como adsorbente de metales en procesos de descontaminación de agua; una de sus características evaluadas es el área superficial encontrando valores de 170-186 m²/g en los carbones sintetizados, en este trabajo se identifica el potencial del carbón y sus derivados para la descontaminación de las aguas.

2.4 Objetivos

2.4.1 General

- Obtener nanofibras de carbono a partir de la descomposición catalítica del gas metano, y evaluar su capacidad de adsorción de plomo en el agua.

2.4.1 Específicos

- Obtener nanofibras de carbono con el empleo de catalizadores de Ni variando la composición de los catalizadores, así como realizar la caracterización físico-química y morfológica de los mismos.

- Analizar la influencia de la temperatura y composición de los catalizadores en el rendimiento de fibras de carbono, así como realizar la caracterización físico-química y morfológica de los mismos.
- Evaluar la capacidad para adsorber Pb (II) presentes en soluciones acuosas, de las nanofibras de carbono.

2.5 Hipótesis

Dado que las fibras de carbono, se pueden generar a partir de la reacción de descomposición de CH_4 y que esta reacción es endotérmica y está favorecida a altas temperaturas y bajas presiones; a partir del gas metano y usando el proceso CVD variando la composición de los catalizadores metálicos a base de Ni-Cu y la temperatura de reacción de descomposición catalítica del metano (DCM).

Es posible obtener fibra de carbono para evaluar su aplicación como adsorbente de plomo en el agua.

Planteamiento Operacional

3.1. Técnicas, instrumentos y materiales de verificación

Para el desarrollo del presente proyecto se hará uso de las técnicas de experimentación y observación, siendo los instrumentos la ficha de experimentación y la ficha de observación.

Tabla 2:

Definición y operacionalización de las variables

Variable	Definición conceptual	Indicadores	Técnicas	Instrumentos
– Temperatura de síntesis de fibra de carbono	– Temperatura a la cual se produce el crecimiento de la fibra de carbono.	– Efecto de la temperatura de crecimiento.	– Observación.	– Termocupla.
– Composición de los catalizadores metálicos de Ni-Cu	– Constituyentes que forman parte del catalizador.	– Efecto de la carga de Níquel.	– Ensayo de FRX	– Equipo de FRX
– Rendimiento de la tasa de deposición de las nanoestructuras de carbono.	– Tasa de formación de fibra de carbono por gramo de catalizador, por cantidad de metano	– Masa (g) de fibra de carbono Producido.	– Pesada de materiales – Ficha de observación	– Balanza analítica,
– % de adsorción de plomo	– Cantidad de plomo que es extraído por adsorción del agua.	– Capacidad de adsorción (qe)	– Determinación de metales (Pb)	– Absorción atómica

Fuente: Elaboración Propia.

3.2. Campo de verificación

3.2.1. Ubicación espacial

El presente estudio se realizará en las instalaciones de la universidad católica de Santa María, en el laboratorio de investigación de Ciencia de los Materiales del pabellón F- 406, donde se encuentra instalado el reactor CVD para realizar los ensayos.

3.2.2. Ubicación temporal

Este proyecto es de carácter coyuntural, ya que es una investigación que será realizada en el presente año, de mayo a diciembre del 2017.

3.2.3. Unidades de estudio

3.2.3.1 *Universo y muestra*

El universo de estudio son todos los ensayos de síntesis realizados en el laboratorio de investigación en Ciencia de los Materiales de la UCSM obtenidas a partir de la descomposición catalítica del metano por CVD, las cuales pueden ser fibras de carbono, nanotubos de carbono, grafeno, fullerenos, carbono amorfo entre otros; y la muestra son las nanofibras de carbono obtenidas a partir del metano y catalizadores de Ni-Cu.

3.2.3.3 *Tipo de muestreo*

El tipo de muestreo es a juicio o por conveniencia debido a que es orientado a demostrar la obtención de fibra de carbono a partir de la descomposición del metano variando la temperatura y tipo de catalizador.

3.3. Estrategia de recolección de datos

En la recolección de datos se hará uso de las técnicas de experimentación y observación, para la síntesis de fibra de carbono se usará el reactor tubular y horno para realizar los experimentos, estos equipos cuentan con sus respectivos registradores de temperatura, presión y flujo de los gases que mostrarán los datos para su registro y posterior análisis.

Para la evaluación de adsorción de plomo, se medirá experimentalmente el contenido de plomo en el agua al inicio y después de la adsorción, por ICP que nos proporcionará un valor numérico que será registrado para su posterior análisis; para ambos casos los instrumentos son la ficha de experimentación y la ficha de observación.

3.3.1 Metodología

3.3.1.1 Método de síntesis del catalizador:

Para la obtención de los catalizadores se ha propuesto la siguiente metodología de síntesis:

Tabla 3: Metodología para la síntesis de catalizador.

ETAPA	DESCRIPCIÓN
Pesar Alúmina	Pesar 120 ± 1 gr de alúmina en polvo en la cápsula de porcelana en una balanza
Secar Alúmina	Secar 120 gr de alúmina en polvo en el horno a $105^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ durante 3 horas.
Pesar alúmina	Pesar (Valor gr ± 0.01 gr) de alúmina seca y fría en una capsula de porcelana ver tabla 2.
Trasladar la	Trasvasar a un balón de fondo redondo
Añadir solución de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (P.A.)	Añadir la solución de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (P.A.) cuya concentración dependerá de la cantidad de metal que se pretende incorporar.
Mezclar	Mezclar en el agitador magnético a 70°C durante tres horas.
Verter la solución	Verter la mezcla a un crisol de porcelana.
Secar la mezcla	Evaporar el agua de la mezcla a 90°C por 5 horas.
Calcinar	Calcinar a 350°C durante 3 horas.
Trasladar la mezcla	Trasvasar la mezcla a un matraz de fondo redondo.

<div style="border: 1px solid black; border-radius: 10px; padding: 5px; width: fit-content; margin: 0 auto;"> Añadir solución de Ni (NO₃)₂ · 6H₂O (P.A.) </div>	<p>Añadir la solución de Ni(NO₃)₂ · 6H₂O (P.A.) cuya concentración dependerá de la cantidad de metal que se pretende incorporar.</p>
<div style="border: 1px solid black; border-radius: 10px; padding: 5px; width: fit-content; margin: 0 auto;"> Mezclar </div>	<p>Mezclar en el agitador magnético a 70°C durante tres horas.</p>
<div style="border: 1px solid black; border-radius: 10px; padding: 5px; width: fit-content; margin: 0 auto;"> Reservar </div>	<p>En el balón reservar la solución durante 24 horas.</p>
<div style="border: 1px solid black; border-radius: 10px; padding: 5px; width: fit-content; margin: 0 auto;"> Verter la mezcla </div>	<p>Verter la mezcla a un crisol de porcelana</p>
<div style="border: 1px solid black; border-radius: 10px; padding: 5px; width: fit-content; margin: 0 auto;"> Secar </div>	<p>Evaporar el agua de la mezcla a 90 °C por 5 horas.</p>
<div style="border: 1px solid black; border-radius: 10px; padding: 5px; width: fit-content; margin: 0 auto;"> Moler </div>	<p>Moler la mezcla hasta tamaño homogéneo.</p>
<div style="border: 1px solid black; border-radius: 10px; padding: 5px; width: fit-content; margin: 0 auto;"> Verter la mezcla </div>	<p>Verter la mezcla a un crisol de porcelana</p>
<div style="border: 1px solid black; border-radius: 10px; padding: 5px; width: fit-content; margin: 0 auto;"> Calcinar </div>	<p>Calcinar a 450°C durante 4 horas.</p>
<div style="border: 1px solid black; border-radius: 10px; padding: 5px; width: fit-content; margin: 0 auto;"> Almacenar </div>	<p>Almacenar en un recipiente polipropileno de tapa ancha de 100 g de capacidad.</p>

Fuente: Elaboración propia

3.1.1.2 Obtención de a fibra de Carbono

El procedimiento planteado para la producción de fibra de carbono se muestra esquemáticamente en la figura 2, 3 y 4 además en la tabla 4 se definen algunos parámetros de síntesis de fibra de carbono. El reactor horizontal que se compone de un horno y un tubo de cuarzo. La temperatura del horno se controlará utilizando un controlador de temperatura digital. Una unidad de mezcla de gas se conectará al tubo de cuarzo para la mezcla uniforme del precursor de carbono y gas portador. El metano se utilizará como precursores de carbono. Los caudales de gas se controlarán mediante controladores de flujo digitales. Inicialmente, entre 0.5 a 1 g de catalizador se colocará en zona de alta

temperatura de un tubo de cuarzo. La zona de alta temperatura se reconocerá después de calcular el gradiente de temperatura en el tubo de cuarzo.

El presente trabajo se efectuará mediante la deposición química en fase Vapor Catalítica (CCVD). En la figura 3 se muestra la instalación esquematizada básica. Luego en la figura 4 se muestra las etapas de síntesis de fibra de carbono, estas etapas se describen a detalle en la tabla 1.

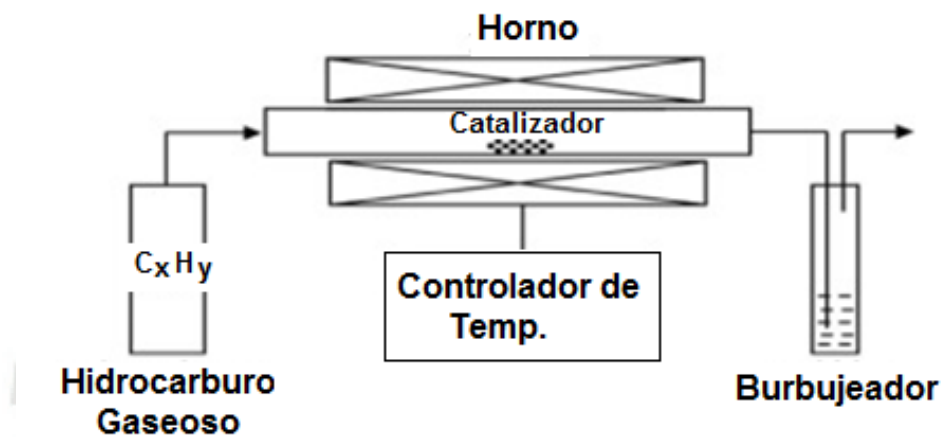


Figura 2. Diagrama esquemático básico del proceso CVD (Jimenez Cotillas, 2011).

Fuente: Elaboración propia

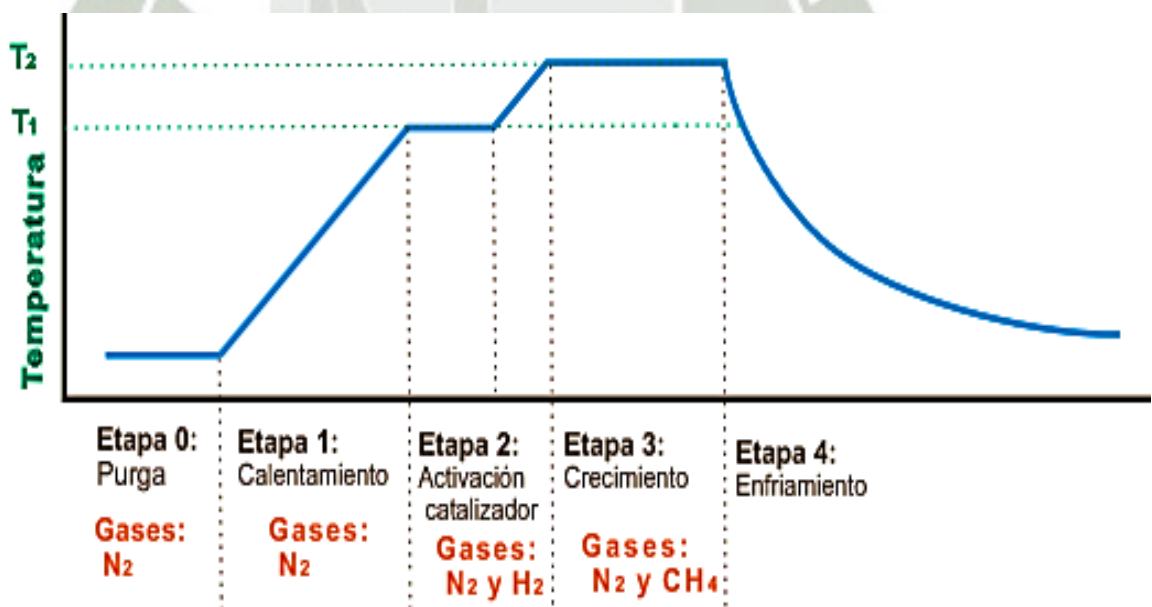


Figura 3. Etapas para la síntesis de fibra de carbono.

Fuente: Elaboración propia

Tabla 4: Descripción de las etapas de síntesis de fibra de carbono

Nº	ETAPA	DESCRIPCIÓN
0	Purga	El objetivo de la purga es extraer todas las impurezas que se encuentren en el reactor, la purga se efectuará antes de ingresar el catalizador al reactor. El cual se realizará introduciendo un flujo elevado de nitrógeno al reactor, esta etapa se realizará a temperatura ambiente.
1	Calentamiento	El catalizador inactivo será colocado en el reactor antes del calentamiento. Luego se programa el horno a una temperatura y velocidad de calentamiento determinada; seguido se introduce en el sistema un flujo de nitrógeno el cual genera un ambiente inerte en el reactor.
2	Activación del Catalizador	La activación del catalizador consiste en la reducción del catalizador a su estado elemental que se realiza a través de ataque químico con gases reductores (H_2) y temperatura, de esta forma se obtiene catalizador pre-tratado que contiene las partículas metálicas en su forma activa a partir de la cual crecen los filamentos de Carbono.
3	Crecimiento	Después de la etapa de reducción, para la formación de estructuras de carbono a partir de metano en el reactor se reajustarán las condiciones de temperatura y composición de los gases en el reactor, se calienta el horno/reactor a la temperatura de reacción suficiente (600 a 1200°C) y se hace reaccionar una mezcla de hidrocarburos gaseoso (metano) y un gas de proceso (nitrógeno, hidrógeno, argón) sobre la superficie de los catalizadores activos durante un periodo determinado de tiempo (15-60 min). A partir de este momento comienza la nucleación y crecimiento de la fibra, a medida que la fuente de carbono se va descomponiendo y difundiendo a través del catalizador. La orientación de la “alfombra” de fibra formada está influenciada por la gravedad y por el sentido del flujo a través del lecho. (Jimenez Cotillas, 2011).
	Enfriamiento	Para finalizar la síntesis, el horno se enfría mediante una corriente de nitrógeno hasta temperatura ambiente.

Fuente: Elaboración propia

Tabla 5: Resumen de parámetros que influyen en el proceso de síntesis de fibra de carbono

Componente	Valor
Temperatura de crecimiento (°C)	600-700
Presión del reactor (bar)	Atmosférica
Tasa de flujo de gas metano (ml/min)	83
Catalizador (gr)	0.1-0.5

Fuente: Elaboración propia

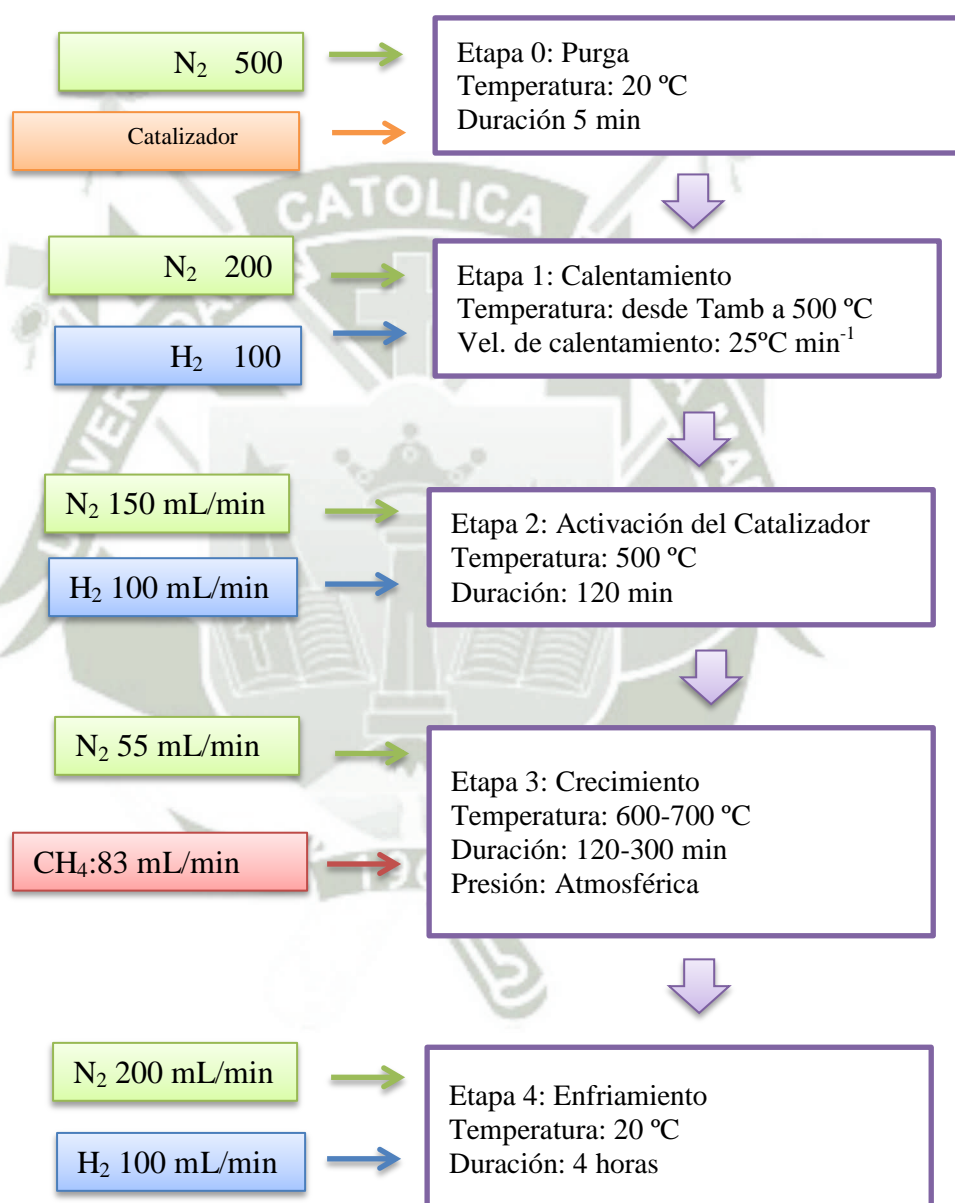


Figura 4 Procedimiento de síntesis de fibra de carbono.

Fuente: Elaboración propia

3.1.1.3 Evaluación de las nanofibras obtenidas en la eliminación de plomo.

La capacidad de adsorción (mg de plomo/g de adsorbente) de las nanofibras obtenidas se evaluará en condiciones constantes en un sistema Batch con agitación preparándose una solución madre de nitrato de plomo a una concentración de 200 mg/L, se tomará 25 mL de esta y se pondrá en contacto con 0,05 g del adsorbente durante 24 horas, a una temperatura de 30°C y un pH inicial de 4 unidades.

3.3.2. Organización

El presente trabajo se desarrolla en torno al proyecto con el nombre "Obtención de trazas de fibra de carbono a partir de metano", en el marco de financiamiento otorgado por CONCYTEC (Contrato N° 141-2014-FONDECYT) que actualmente se viene trabajando en la Universidad Católica de Santa María.

3.3.3. Recursos

3.3.3.1. Recursos Humanos.

Tabla 6

Recursos Humanos

Cantidad	Descripción	Monto
01	Asistente de Investigación (investigador)	S/. 1500

Fuente: Elaboración propia

3.3.3.2. Recursos Físicos.

Se hará uso del laboratorio de investigación de materiales y se utilizarán los equipos descritos en el cuadro 3.

Tabla 7

Recursos Físicos

Cantidad	Descripción	Monto
01	Reactor CVD	S/. 1 000.00
01	Horno horizontal capaz de llegar a 1200 °C.	S/. 5 000.00
01	Balanza analítica con precisión de 0.0001gr.	S/. 5 00.00
01	Estufa con la capacidad de alcanzar temperaturas de 120 °C.	S/. 1 000.00
01	Mufla con la capacidad de alcanzar temperaturas de 1200 °C.	S/. 1 000.00
01	pH metro	
01	Agitador magnético	

Fuente: Elaboración propia

3.3.2.3. Recursos Económicos.

El presente trabajo de investigación será financiado por el proyecto PIBAP” OBTENCIÓN DE TRAZAS DE FIBRA DE CARBONO A PARTIR DE METANO SOPORTADO EN CATALIZADORES METÁLICOS” con número de contrato 141-2016.

Tabla 8:
Recursos Físicos

Cantidad	Descripción	Monto
500 gr	Nitrato de níquel Ni (NO ₃) ₂ hexahidratado 6 H ₂ O p.a.	200
250 gr	Nitrato de Cobre trihidratado Cu (NO ₃) ₂ 3H ₂ O p.a	200
250 gr	Nitrato de Plomo Pb (NO ₃) ₂ p.a	300
500 gr	Nitrato de aluminio monohidratado Al (NO ₃) ₃ 3H ₂ O p.a.	100
03	Gases de reacción: N ₂ , H ₂ y CH ₄	15 000
01	Otros: reactivos, material de vidrio	4 000
05	Ensayos de caracterización MEB	2 500
05	Ensayos Área superficial	500
03	Ensayos FRX	1500
20	Ensayos de determinación de Pb en agua.	700
	Total: S/.	25 000

Fuente: Elaboración propia

3.3.3. Validación del instrumento

Para validar la metodología de síntesis de fibra de carbono a partir del metano, el laboratorio LICMA – UCSM por el Proceso CVD a partir del metano, se realizará la obtención por triplicado.

3.3.4. Criterios para el manejo de resultados

La metodología que se utilizará para la operacionalización de datos a recolectarse, requerirá de instrumentos de validación confiables para procesar la información obtenida, con ese propósito, se elaborará un diagrama de validación en la etapa del proyecto, para la sistematización e interpretación de resultados en función al problema de investigación, a fin de que puedan confirmarse o no las hipótesis.

Por lo tanto, en el presente trabajo de investigación se pretende evaluar la influencia de la composición del catalizador y temperatura de síntesis, para lo cual se plantea un diseño factorial:

3.3.4.1 Diseño factorial

Se aplica el diseño factorial de acuerdo a la metodología propuesta por L. Miranda (Miranda Zanradi & Medina, 2015)

Diseño Base

- Número de factores experimentales: 2
- Número de respuestas: 2 (rendimiento de producción y Capacidad de adsorción de plomo)

Tabla 9

Definición de los niveles de máximos y mínimos

Materia Prima	Factores	Niveles mínimos	Niveles máximos	Unidades
Composición del catalizador	X ₁	30	50	%
Temperatura de Reacción	X ₂	600	700	°C

Fuente: Elaboración propia.

Número de ensayos: La cantidad de experiencias se expresa como:

$$2^k$$

Donde: 2, es el número de variables

K, es el número de factores a estudiar

Para nuestro caso: K = 2

Entonces:

$$2^2 = 4$$

Tabla 10:

Número de pruebas

Numero	Composición del catalizador	Temperatura de Reacción (°C)
1	30	600
2	50	600
3	30	700
4	50	700
0	40	650

Fuente: Elaboración propia.

Cronograma de trabajo

Tabla 11:

Cronograma de Actividades

Actividades	Duración en semanas																			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Primera Etapa																				
1.- Revisión bibliográfica.	■																			
2.- Presentación del tema.		■																		
3.- Respuesta de aceptación del tema de Investigación		■	■	■																
4. Comunicación y asignación del director del proyecto.			■																	
Segunda Etapa																				
5.- Determinación de los objetivos finales.				■																
6.- Pruebas preliminares de obtención de fibra de carbono.			■	■																
7.- Pruebas de obtención de fibra de carbono en el reactor CVD			■	■	■	■	■	■	■											
8.- Determinación del peso - rendimiento			■	■	■	■	■	■	■											
9.- Evaluación de características de las fibras de carbono obtenidas			■	■	■	■	■	■	■	■	■									
10.- Evaluación de la capacidad de adsorción de plomo de las muestras.			■	■	■	■	■	■	■	■	■									
Tercera Etapa																				
11.- Análisis de los resultados experimentales.							■	■	■	■	■	■	■							
12.- Interpretación de resultados										■	■	■	■	■						
13.- Conclusiones															■					
14.- Redacción de la tesis.					■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■					
15.- Revisión de la tesis.																■				
16.- Impresión de la Tesis.																	■	■	■	■
17.- Presentación de la Tesis.																	■	■	■	■

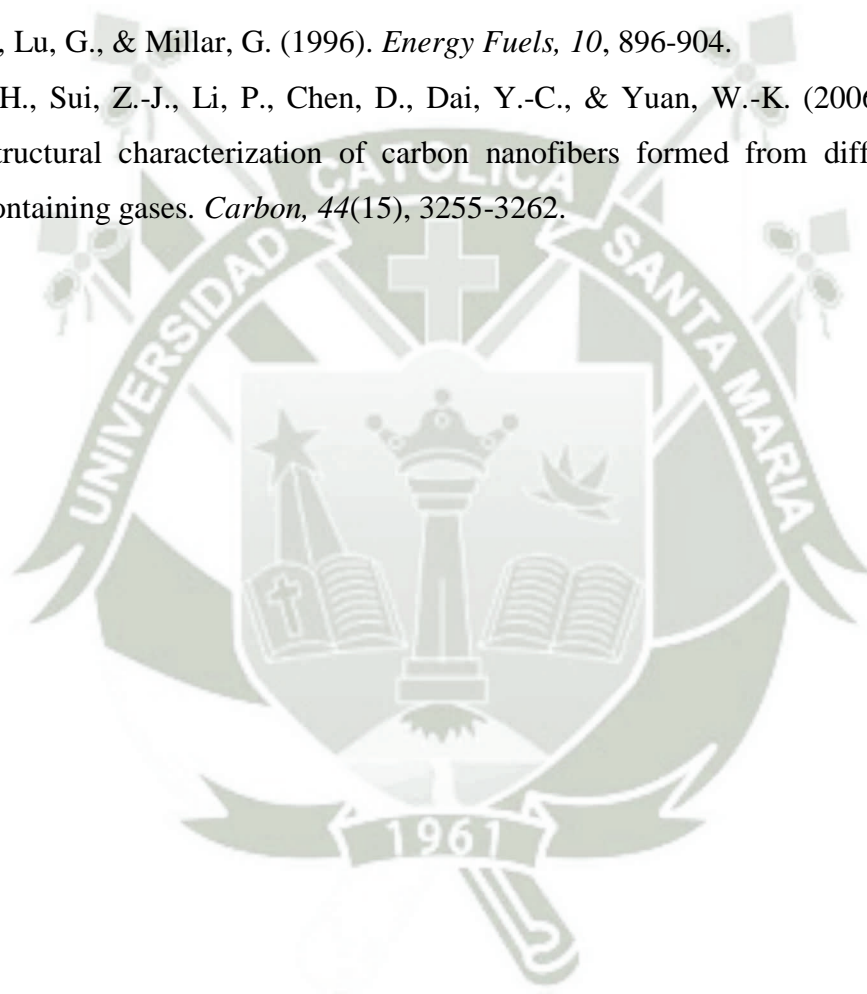
Referencias Bibliográficas

- Abbas, H., & Daud, W. (February de 2010). Hydrogen production by methane decomposition: A review. *nt J Hidrógeno Energ*, 35(3), 1160-1190.
- Ashok, J., Reddy, P., Raju, G., Subrahmanyam, M., & Venugopal, A. (2009). Catalytic decomposition of methane to hydrogen and carbon nanofibers over Ni-Cu-SiO₂ catalysts. *Energy Fuels*, 23(1), 5–13.
- Ashour, S. (2014). *Journal of Saudi Chemical Society*, 18, 69-76.
- Cañizares-Villanueva. (2000). *Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana*.
- Carrott, P., Nabais, J., Ribeiro, M., & Pajares, J. (2001). Preparation of activated carbon fibers from acrylic textile fibers. *Carbon*, 39, 1543.
- Chen, D., Christensen, K., Fernández Ochoa, E., Yu, Z., Tøtdal, B., Latorre, N., . . . Holmen, A. (2005). Synthesis of carbon nanofibers: effects of Ni crystal size during methane decomposition. *Catalysis*, 82-96.
- Cruz, H., Javier, M., Luis, D., Gil, M., Pérez, A., & Gochi-Ponce, Y. (2017). Remoción de Plomo dn dgu a partir de material Nanoestructurado, Nanotubos de Carbono soportados en zeolita Natural. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 21-27.
- Del rio, D. S. (2011). *Estructura y propiedades de las nanofibras de carbono. Aplicacion como soporte de electrocatalizadores*. Zaragoza: Universidad de Zaragoza.
- Ding, F., Larsson, P., Larsson, J., Ahuja, R., Duan, H., Rosen, A., & Bolton, K. (2008). The importance of strong carbon–metal adhesion for catalytic nucleation of single-walled carbon nanotubes. *Nano Lett.*(8), 463-468.
- Dresselhaus, M., Dresselhaus, G., & Avouris, P. (2001). *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties and Applications*. Berlin Heidelberg: Ed. Springer-Verlag.
- Duan, X., Ji, J., Qian, G., Zhou, X., & Chen, D. (2015, July). Recent advances in synthesis of reshaped Fe and Ni particles at the tips of carbon nanofibers and their catalytic applications. *Catal. Today*, 249(1), 2-11.
- Duan, X., Ji, J., Qian, G., Zhou, X., & Chen, D. (July de 2015). Recent advances in synthesis of reshaped Fe and Ni particles at the tips of carbon nanofibers and their catalytic applications. *Catal. Today*, 249(1), 2-11.
- Dussault, L., Dupin, J., Latorreb, N., Ubieto, T., Noé, L., Monthieux, M., . . . Guimon, C. (June de 2006). New Ni–Cu–Mg–Al-based catalysts preparation procedures for the

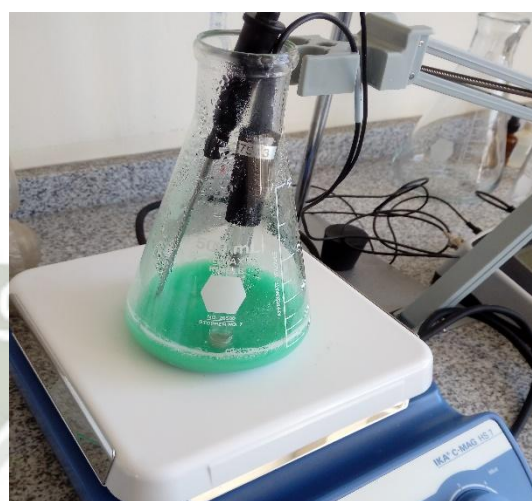
- synthesis of carbon nanofibers and nanotubes. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 67(5-6), 1162–1167.
- Echegoyen, Y., Suelves, I., Lázaro, M., Moliner, R., & Palacios, J. (June de 2007). Hydrogen production by thermocatalytic decomposition of methane over Ni-Al and Ni-Cu-Al catalysts: Effect of calcination temperature. *J. Power Sources*, 169(1), 150-157.
- Giraldo, L., García, V., & Moreno, J. (2008). Superficial Characterization in Gas and Liquid Phase of Activated Carbons. *Revista de Ingenieria*, 8-9.
- Guevara, J., Wang, J., Chen, L., Valenzuela, M., Salas, P., García-Ruiz, A., . . . Novaro, O. (April de 2010). Ni/Ce-MCM-41 mesostructured catalysts for simultaneous production of hydrogen and nanocarbon via methane decomposition. *Int J hidrógeno Energ*, 35(8), 3509 a 3521.
- Hamed Barghi, S., Tsotsis, T., & Sahimi, M. (2014). Chemisorption, physisorption and hysteresis during hydrogen storage in carbon nanotube. *Int. J. of Hydrogen Energy*, 1390-1397.
- Jimenez Cotillas, V. (Noviembre de 2011). Síntesis, activación química y aplicaciones de nanoestructuras de carbono. *Tesis Doctorado*. Ciudad Real, España.
- Jimenez-Cotillas, V. (2011, Noviembre). Síntesis, activación química y aplicaciones de nanoestructuras de carbono. *Tesis Doctorado*. Ciudad Real, España.
- Miranda Zanradi, L. F., & Medina, E. (2015). Investigando en Ingeniería. Arequipa: Universidad Nacional de San Agustín.
- Monzón, A., Latorre, N., Royo, C., Romeo, E., Villacampa, J. I., Dussault, L., . . . Montieux, M. (2006). Improvement of activity and stability of Ni-Mg-Al catalysts by Cu addition during hydrogen production by catalytic decomposition of methane. *Catalyst Today*(116), 264-270.
- Morales Antigüedad, G. (2008). Procesado y caracterización de materiales compuestos de matriz polimérica reforzados con nanofibras de Carbono para aplicaciones tecnológicas.
- Morales-Antigüedad, G. (2008). Procesado y caracterización de materiales compuestos de matriz polimérica reforzados con nanofibras de Carbono para aplicaciones tecnológicas.
- Reshetenko, T., Avdeeva, L., Ismagilov, Z., Chuvilin, A., & Ushakov, V. (2003a). Carbon capacious Ni-Cu-Al₂O₃ catalysts for high-temperature methane decomposition. *Applied Catalysis A: General*, 51-63.

- Reshetenko, T., Avdeeva, L., Ismagilov, Z., Pushkarev, V., Cherepanova, S., Chuvilin, A., & Ushakov, V. (2003b). Catalytic filamentous carbon. Structural and textural properties. *Carbon*, 1605-1615.
- Reyes-Toriz, E. D., Cerino Córdova, F., & Suarez Herrera, M. (2006). Remoción de metales pesados con carbón activado como soporte de biomasa. *Ingenierías*, IX(31), 59-64.
- Rodríguez, N., Chambers, A., & Baker, R. (1995). Catalytic engineering of carbon nanostructures. *Langmuir*, 3862-3866.
- Romero, A., Garrido, A., Nieto-Márquez, A., de la Osa, A., de Lucas, A., & Valverde, J. (2007). The influence of operating conditions on the growth of carbon nanofibers on carbon nanofiber-supported nickel catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 246-258.
- Romero, A., Garrido, A., Nieto-Márquez, A., Sánchez, P., de Lucas, A., & Valverde, J. (2008). Synthesis and structural characteristics of highly graphitized carbon nanofibers produced from the catalytic decomposition of ethylene: influence of the active metal (Co, Ni, Fe) and the zeolite type support. *Microporous and Mesoporous Materials*, 318-329.
- Shah, K., & Tali, B. A. (2016). Synthesis of carbon nanotubes by catalytic chemical vapour deposition: A review on carbon sources, catalysts and substrates. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 67-82.
- Shah, K., & Tali, B. A. (2016). Synthesis of carbon nanotubes by catalytic chemical vapour deposition: A review on carbon sources, catalysts and substrates. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 67-82.
- Sharma, S., & Bhattacharya, A. (2016). Drinking water contamination and treatment techniques. *Appl. Water Sci.*, 1-125.
- Tabti, Z. (2014). *Electroadsorción de Plomo sobre carbones activos en diferentes conformaciones: modificación de la química superficial por métodos electroquímicos*. Alicante: Universidad de Alicante.
- Takahashi, R., Satoa, S., Tomiyamaa, S., Ohashia, T., & Nakamuraa, T. (2007). Pore structure control in Ni/SiO₂ catalysts with both macropores and mesopores. *Micropor. Mesopor. Mat.*, 107-114.
- Tejada-Tovar, C., Villabona-Ortiz, Á., & Garcés-Jaraba, L. (2015). Adsorción de metales pesados en aguas residuales usando materiales de origen biológico. *Tecno Lógicas*, 18, 109-123.

- Torres Gamarra, D., Suelves, I., & Pinilla, J. (2017). *Nanofilamentos de carbono obtenidos mediante descomposición catalítica de corrientes ricas en metano como materiales presursoras de materiales grafénicos*. Zaragoza: Universidad de Zaragoza.
- Van der Lee, M., Van Dillen, A., Geus, J., De Jong, K., & Bitter, J. (2006). Catalytic growth of macroscopic carbon nanofiber bodies with high bulk density and high mechanical strength. *Carbon*, 629-637.
- Wang, B., Wei, L., Yao, L., Li, L., Yang, Y., & Chen, Y. (2007). Pressure-induced single-walled carbon nanotube (n,m) selectivity on Co–Mo catalysts. *J Phys Chem C*, 14612–14616.
- Wang, S., Lu, G., & Millar, G. (1996). *Energy Fuels*, 10, 896-904.
- Zhou, J.-H., Sui, Z.-J., Li, P., Chen, D., Dai, Y.-C., & Yuan, W.-K. (2006, December). Structural characterization of carbon nanofibers formed from different carbon-containing gases. *Carbon*, 44(15), 3255-3262.

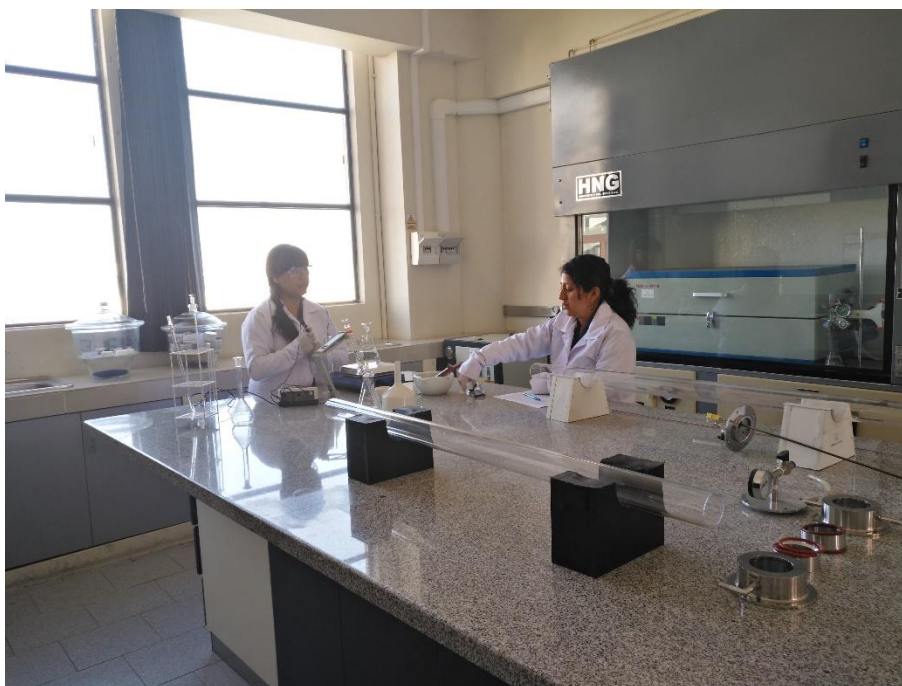


ANEXO 2: Fotografías



Fotografías del proceso de síntesis del catalizador Ni-Cu/Alúmina.

Fuente: Elaboración propia



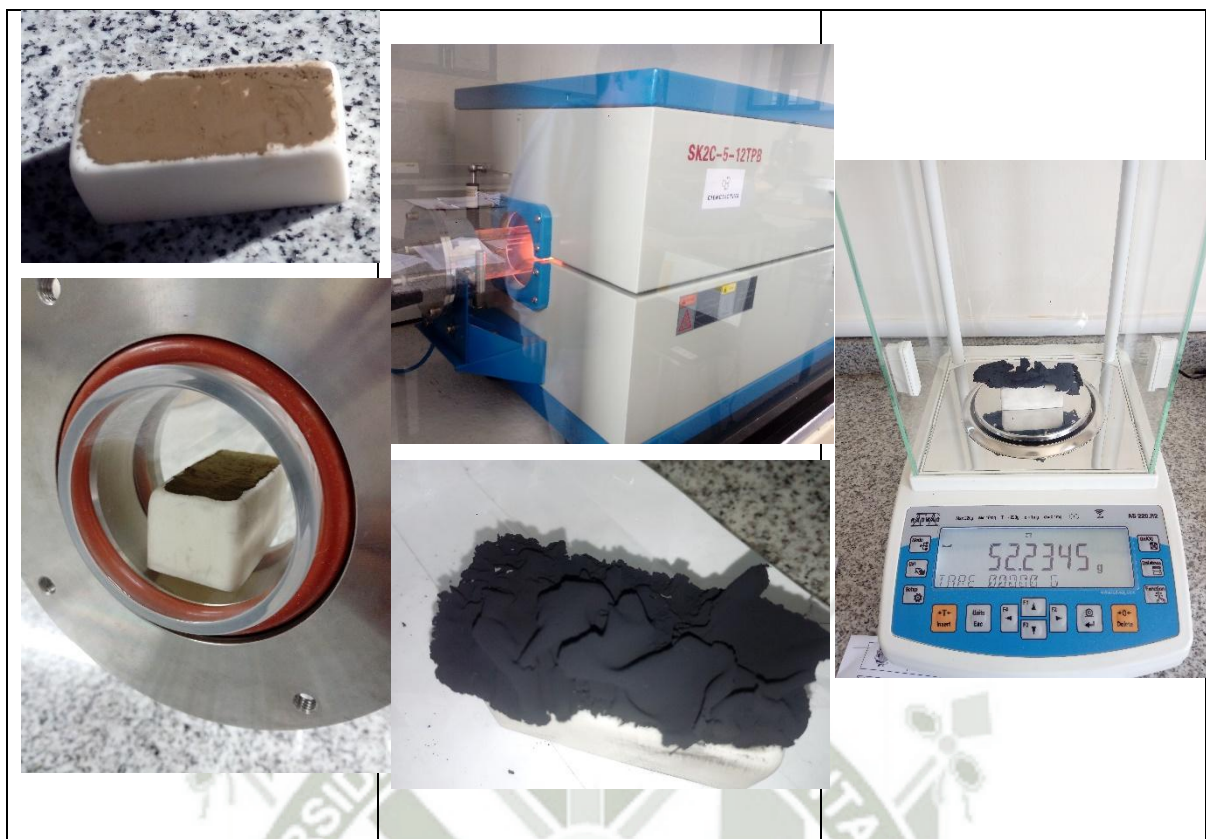
Laboratorio de Investigación de Ciencia de los materiales.

Fuente: Elaboración propia



Horno-reactor de Deposición Química en Fase Vapor

Fuente: Elaboración propia



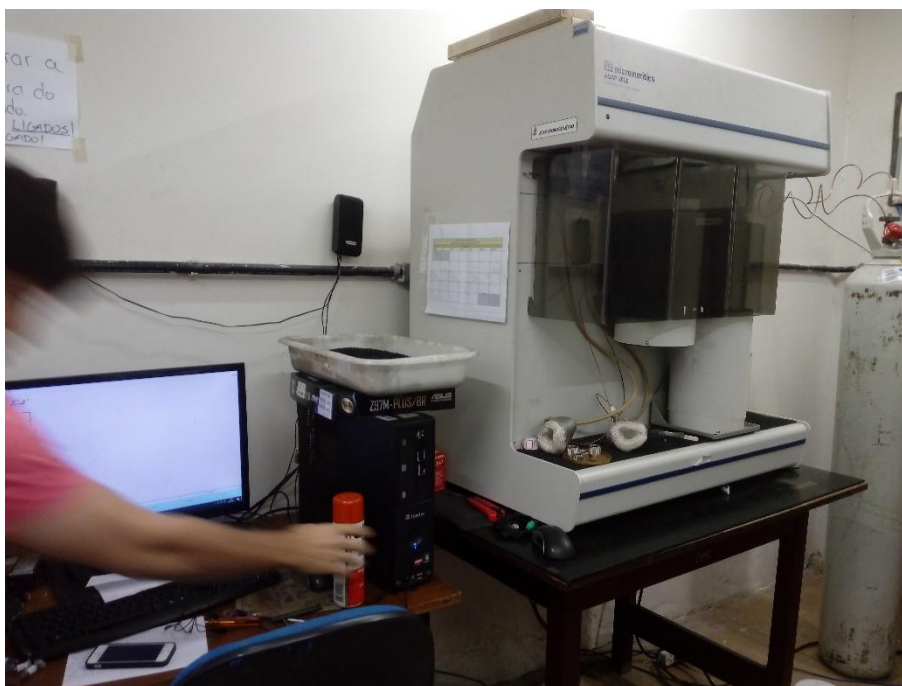
Fotografías del proceso de síntesis de NFC

Fuente: Elaboración propia



Equipo de microscopia electrónica de barrido

Fuente: Elaboración propia



Equipo de determinación del área superficial.

Fuente: Elaboración propia



Fotografías del sistema de agitación múltiple y filtración en los ensayos de adsorción de plomo.

Fuente: Elaboración propia

ANEXO 3: Algunos resultados de ensayo determinación de Plomo





INFORME DE ENSAYOS Nº 3917-2017
PÁGINA 02 DE 02

RESULTADOS FISICOQUÍMICOS

DETERMINACIÓN	AGUA SINTÉTICA 100-NI30-650	UNIDADES
Plomo Total	80.02	mg/L

ABREVIATURAS:

- mg/L : Miligramos por litro de muestra

OBSERVACIONES

- Ninguna

MÉTODOS DE ENSAYO UTILIZADOS:

- Plomo Total

: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater APHA-AWWA-WEF. Part 3000. Method 3111-B. Metals by Flame Atomic Absorption Spectrometry. Direct Air-Acetylene Flame Method. Pag.3-17. 22nd Ed. 2012.

FECHA DE EJECUCIÓN DE LOS ENSAYOS: 26 / 08 / 2017

FECHA DE EMISIÓN DEL PRESENTE INFORME DE ENSAYOS: 01 / 09 / 2017



Blgo. Miguel Valdivia Martínez
Gerente Técnico

PRT-10-F-05-IE Versión: 01 A: (GG)

Av. Quiñones B-6 - Urb. Magisterial II Etapa - Umacollo - Arequipa - Perú
Tel / Fax: ++51 (0)54 273320 / 274515 RPC 983768883 RPM #954068110
e-mail: bhios@bhioslabs.com y operaciones@bhioslabs.com

BHIOS LABORATORIOS ...calidad a su servicio



INFORME DE ENSAYOS N° 3848-2017

PÁGINA 02 DE 02

RESULTADOS FISICOQUÍMICOS

DETERMINACIÓN	AGUA SINTÉTICA MP-0-1-R	UNIDADES
Plomo Total	103.16	mg/L

ABREVIATURAS:

- mg/L : Miligramos por litro de muestra

OBSERVACIONES

- Ninguna

MÉTODOS DE ENSAYO UTILIZADOS:

- Plomo Total : Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater APHA-AWWA-WEF. Part 3000. Method 3111-B. Metals by Flame Atomic Absorption Spectrometry. Direct Air-Acetylene Flame Method. Pag.3-17. 22nd Ed. 2012.

FECHA DE EJECUCIÓN DE LOS ENSAYOS: 24 / 08 / 2017

FECHA DE EMISIÓN DEL PRESENTE INFORME DE ENSAYOS: 25 / 08 / 2017

PRT-10-F-05-IE Versión: 01 A: (GG)



Blgo. Miguel Valdivia Martinez
Gerente Técnico

Av. Quiñones B-6 - Urb. Magisterial II Etapa - Umacollo - Arequipa - Perú
Tel / Fax: ++51 (0)54 273320 / 274515 RPC 983768883 RPM #954068110
e-mail: bhios@bhioslabs.com y operaciones@bhioslabs.com

BHIOS LABORATORIOS ...calidad a su servicio



INFORME DE ENSAYOS N° 3905-2017
PÁGINA 02 DE 02

RESULTADOS FISICOQUÍMICOS

DETERMINACIÓN	AGUA SINTÉTICA MP	UNIDADES
Plomo Total	304.33	mg/L

ABREVIATURAS:

- mg/L : Miligramos por litro de muestra

OBSERVACIONES

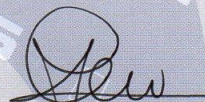
- Ninguna

MÉTODOS DE ENSAYO UTILIZADOS:

- Plomo Total : Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater APHA-AWWA-WEF. Part 3000. Method 3111-B. Metals by Flame Atomic Absorption Spectrometry. Direct Air-Acetylene Flame Method. Pag.3-17. 22nd Ed. 2012.

FECHA DE EJECUCIÓN DE LOS ENSAYOS: 26 / 08 / 2017

FECHA DE EMISIÓN DEL PRESENTE INFORME DE ENSAYOS: 01 / 09 / 2017

Blgo. Miguel Valdivia Martínez
Gerente Técnico

PRT-10-F-05-IE Versión: 01 A: (GG)

Av. Quiñones B-6 - Urb. Magisterial II Etapa - Umacollo - Arequipa - Perú
Tel / Fax: ++51 (0)54 273320 / 274515 RPC 983768883 RPM #954068110
e-mail: bhios@bhioslabs.com y operaciones@bhioslabs.com

BHIOS LABORATORIOS ...calidad a su servicio



INFORME DE ENSAYOS N° 3911-2017
PÁGINA 02 DE 02

RESULTADOS FISICOQUÍMICOS

DETERMINACIÓN	AGUA SINTÉTICA MP-100	UNIDADES
Plomo Total	102.78	mg/L

ABREVIATURAS:

- mg/L : Miligramos por litro de muestra

OBSERVACIONES

- Ninguna

MÉTODOS DE ENSAYO UTILIZADOS:

- Plomo Total : Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater APHA-AWWA-WEF. Part 3000. Method 3111-B. Metals by Flame Atomic Absorption Spectrometry. Direct Air-Acetylene Flame Method. Pag.3-17. 22nd Ed. 2012.

FECHA DE EJECUCIÓN DE LOS ENSAYOS: 26 / 08 / 2017

FECHA DE EMISIÓN DEL PRESENTE INFORME DE ENSAYOS: 01 / 09 / 2017

PRT-10-F-05-IE Versión: 01 A: (GG)




Blgo. Miguel Valdivia Martínez
Gerente Técnico

Av. Quiñones B-6 - Urb. Magisterial II Etapa - Umacollo - Arequipa - Perú
Tel / Fax: ++51 (0)54 273320 / 274515 RPC 983768883 RPM #954068110
e-mail: bhios@bhioslabs.com y operaciones@bhioslabs.com

BHIOS LABORATORIOS ...calidad a su servicio



INFORME DE ENSAYOS N° 3912-2017

PÁGINA 02 DE 02

RESULTADOS FISICOQUÍMICOS

DETERMINACIÓN	AGUA SINTÉTICA MP-500	UNIDADES
Plomo Total	515.58	mg/L

ABREVIATURAS:

- mg/L : Miligramos por litro de muestra

OBSERVACIONES

- Ninguna

MÉTODOS DE ENSAYO UTILIZADOS:

- Plomo Total

: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater APHA-AWWA-WEF. Part 3000. Method 3111-B. Metals by Flame Atomic Absorption Spectrometry. Direct Air-Acetylene Flame Method. Pag.3-17. 22nd Ed. 2012.

FECHA DE EJECUCIÓN DE LOS ENSAYOS: 26 / 08 / 2017

FECHA DE EMISIÓN DEL PRESENTE INFORME DE ENSAYOS: 01 / 09 / 2017



[Signature]
Bigo. Miguel Valdivia Martínez
Gerente Técnico

PRT-10-F-05-IE Versión: 01 A: (GG)

Av. Quiñones B-6 - Urb. Magisterial II Etapa - Umacollo - Arequipa - Perú
Tel / Fax: ++51 (0)54 273320 / 274515 RPC 983768883 RPM #954068110
e-mail: bhios@bhioslabs.com y operaciones@bhioslabs.com

BHIOS LABORATORIOS ...calidad a su servicio



INFORME DE ENSAYOS N° 3909-2017
PÁGINA 02 DE 02

RESULTADOS FISICOQUÍMICOS

DETERMINACIÓN	AGUA SINTÉTICA 500-Ni30-650	UNIDADES
Plomo Total	486.43	mg/L

ABREVIATURAS:

- mg/L : Miligramos por litro de muestra

OBSERVACIONES

- Ninguna

MÉTODOS DE ENSAYO UTILIZADOS:

- Plomo Total : Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater APHA-AWWA-WEF. Part 3000. Method 3111-B. Metals by Flame Atomic Absorption Spectrometry. Direct Air-Acetylene Flame Method. Pag.3-17. 22nd Ed. 2012.

FECHA DE EJECUCIÓN DE LOS ENSAYOS: 26 / 08 / 2017

FECHA DE EMISIÓN DEL PRESENTE INFORME DE ENSAYOS: 01 / 09 / 2017

PRT-10-F-05-IE Versión: 01 A: (GG)



Blgo. Miguel Valdivia Martínez
Gerente Técnico

Av. Quiñones B-6 - Urb. Magisterial II Etapa - Umacollo - Arequipa - Perú
Tel / Fax: ++51 (0)54 273320 / 274515 RPC 983768883 RPM #954068110
e-mail: bhios@bhioslabs.com y operaciones@bhioslabs.com

BHIOS LABORATORIOS ...calidad a su servicio



INFORME DE ENSAYOS N° 3920-2017

PÁGINA 02 DE 02

RESULTADOS FISICOQUÍMICOS

DETERMINACIÓN	AGUA SINTÉTICA 100-Ni30-600	UNIDADES
Plomo Total	80.32	mg/L

ABREVIATURAS:

- mg/L : Miligramos por litro de muestra

OBSERVACIONES

- Ninguna

MÉTODOS DE ENSAYO UTILIZADOS:

- Plomo Total : Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater APHA-AWWA-WEF. Part 3000. Method 3111-B. Metals by Flame Atomic Absorption Spectrometry. Direct Air-Acetylene Flame Method. Pag.3-17. 22nd Ed. 2012.

FECHA DE EJECUCIÓN DE LOS ENSAYOS: 26 / 08 / 2017

FECHA DE EMISIÓN DEL PRESENTE INFORME DE ENSAYOS: 01 / 09 / 2017

PRT-10-F-05-IE Versión: 01 A: (GG)




Blgo. Miguel Valdivia Martínez
Gerente Técnico

Av. Quiñones B-6 - Urb. Magisterial II Etapa - Umacollo - Arequipa - Perú
Tel / Fax: ++51 (0)54 273320 / 274515 RPC 983768883 RPM #954068110
e-mail: bhios@bhioslabs.com y operaciones@bhioslabs.com

BHIOS LABORATORIOS ...calidad a su servicio



INFORME DE ENSAYOS N° 3921-2017
PÁGINA 02 DE 02

RESULTADOS FISICOQUÍMICOS

DETERMINACIÓN	AGUA SINTÉTICA 500-Ni30-600	UNIDADES
Plomo Total	482.71	mg/L

ABREVIATURAS:

- mg/L : Miligramos por litro de muestra

OBSERVACIONES

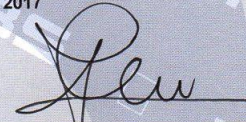
- Ninguna

MÉTODOS DE ENSAYO UTILIZADOS:

- Plomo Total : Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater APHA-AWWA-WEF. Part 3000. Method 3111-B. Metals by Flame Atomic Absorption Spectrometry. Direct Air-Acetylene Flame Method. Pag.3-17. 22nd Ed. 2012.

FECHA DE EJECUCIÓN DE LOS ENSAYOS: 26 / 08 / 2017

FECHA DE EMISIÓN DEL PRESENTE INFORME DE ENSAYOS: 01 / 09 / 2017

Blgo. Miguel Valdivia Martínez
Gerente Técnico

PRT-10-F-05-IE Versión: 01 A: (GG)

Av. Quiñones B-6 - Urb. Magisterial II Etapa - Umacollo - Arequipa - Perú
Tel / Fax: ++51 (0)54 273320 / 274515 RPC 983768883 RPM #954068110
e-mail: bhios@bhioslabs.com y operaciones@bhioslabs.com

BHIOS LABORATORIOS ...calidad a su servicio



INFORME DE ENSAYOS N° 3922-2017
PÁGINA 02 DE 02

RESULTADOS FISICOQUÍMICOS

DETERMINACIÓN	AGUA SINTÉTICA 300-Ni30-600	UNIDADES
Plomo Total	281.47	mg/L

ABREVIATURAS:

- mg/L : Miligramos por litro de muestra

OBSERVACIONES

- Ninguna

MÉTODOS DE ENSAYO UTILIZADOS:

- Plomo Total : Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater APHA-AWWA-WEF. Part 3000. Method 3111-B. Metals by Flame Atomic Absorption Spectrometry. Direct Air-Acetylene Flame Method. Pag.3-17. 22nd Ed. 2012.

FECHA DE EJECUCIÓN DE LOS ENSAYOS: 26 / 08 / 2017

FECHA DE EMISIÓN DEL PRESENTE INFORME DE ENSAYOS: 01 / 09 / 2017

PRT-10-F-05-IE Versión: 01 A: (GG)




Blgo. Miguel Valdivia Martínez
Gerente Técnico

Av. Quiñones B-6 - Urb. Magisterial II Etapa - Umacollo - Arequipa - Perú
Tel / Fax: ++51 (0)54 273320 / 274515 RPC 983768883 RPM #954068110
e-mail: bhios@bhioslabs.com y operaciones@bhioslabs.com

BHIOS LABORATORIOS ...calidad a su servicio



INFORME DE ENSAYOS N° 3923-2017

PÁGINA 02 DE 02

RESULTADOS FISICOQUÍMICOS

DETERMINACIÓN	AGUA SINTÉTICA 300-Ni30-650	UNIDADES
Plomo Total	281.35	mg/L

ABREVIATURAS:

- mg/L : Miligramos por litro de muestra

OBSERVACIONES

- Ninguna

MÉTODOS DE ENSAYO UTILIZADOS:

- Plomo Total : Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater APHA-AWWA-WEF. Part 3000. Method 3111-B. Metals by Flame Atomic Absorption Spectrometry. Direct Air-Acetylene Flame Method. Pag.3-17. 22nd Ed. 2012.

FECHA DE EJECUCIÓN DE LOS ENSAYOS: 26 / 08 / 2017

FECHA DE EMISIÓN DEL PRESENTE INFORME DE ENSAYOS: 01 / 09 / 2017

PRT-10-F-05-IE Versión: 01 A: (GG)



Blgo. Miguel Valdivia Martínez
Gerente Técnico

Av. Quiñones B-6 - Urb. Magisterial II Etapa - Umacollo - Arequipa - Perú
Tel / Fax: ++51 (0)54 273320 / 274515 RPC 983768883 RPM #954068110
e-mail: bhios@bhioslabs.com y operaciones@bhioslabs.com

BHIOS LABORATORIOS ...calidad a su servicio



INFORME DE ENSAYOS N° 3908-2017

PÁGINA 02 DE 02

RESULTADOS FISICOQUÍMICOS

DETERMINACIÓN	AGUA SINTÉTICA 500-Ni50-650	UNIDADES
Plomo Total	489.73	mg/L

ABREVIATURAS:

- mg/L : Miligramos por litro de muestra

OBSERVACIONES

- Ninguna

MÉTODOS DE ENSAYO UTILIZADOS:


- Plomo Total

: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater APHA-AWWA-WEF. Part 3000. Method 3111-B. Metals by Flame Atomic Absorption Spectrometry. Direct Air-Acetylene Flame Method. Pag.3-17. 22nd Ed. 2012.

FECHA DE EJECUCIÓN DE LOS ENSAYOS: 26 / 08 / 2017

FECHA DE EMISIÓN DEL PRESENTE INFORME DE ENSAYOS: 01 / 09 / 2017




Blgo. Miguel Valdivia Martínez
Gerente Técnico

PRT-10-F-05-IE Versión: 01 A: (GG)

Av. Quiñones B-6 - Urb. Magisterial II Etapa - Umacollo - Arequipa - Perú
Tel / Fax: ++51 (0)54 273320 / 274515 RPC 983768883 RPM #954068110
e-mail: bhios@bhioslabs.com y operaciones@bhioslabs.com

BHIOS LABORATORIOS ...calidad a su servicio



INFORME DE ENSAYOS N° 3906-2017
PÁGINA 02 DE 02

RESULTADOS FISICOQUÍMICOS

DETERMINACIÓN	AGUA SINTÉTICA 100-Ni50-650	UNIDADES
Plomo Total	83.72	mg/L

ABREVIATURAS:

- mg/L : Miligramos por litro de muestra

OBSERVACIONES

- Ninguna

MÉTODOS DE ENSAYO UTILIZADOS:

- Plomo Total : Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater APHA-AWWA-WEF. Part 3000. Method 3111-B. Metals by Flame Atomic Absorption Spectrometry. Direct Air-Acetylene Flame Method. Pag.3-17. 22nd Ed. 2012.

FECHA DE EJECUCIÓN DE LOS ENSAYOS: 26 / 08 / 2017

FECHA DE EMISIÓN DEL PRESENTE INFORME DE ENSAYOS: 01 / 09 / 2017

PRT-10-F-05-IE Versión: 01 A: (GG)




Blgo. Miguel Valdivia Martínez
Gerente Técnico

Av. Quiñones B-6 - Urb. Magisterial II Etapa - Umacollo - Arequipa - Perú
Tel / Fax: ++51 (0)54 273320 / 274515 RPC 983768883 RPM #954068110
e-mail: bhios@bhioslabs.com y operaciones@bhioslabs.com

BHIOS LABORATORIOS ...calidad a su servicio

ANEXO 4: Algunas normativas relacionadas a LMP en aguas de consumo y descarga de aguas residuales.



**DECRETO SUPREMO N° 002-2008-MINAM
APRUEBAN LOS ESTÁNDARES NACIONALES DE CALIDAD AMBIENTAL PARA
AGUA**

Publicado el 31 de julio de 2008

Artículo 1.- Aprobación de los Estándares Nacionales de Calidad Ambiental para Agua

Aprobar los Estándares Nacionales de Calidad Ambiental para Agua, contenidos en el Anexo I del presente Decreto Supremo, con el objetivo de establecer el nivel de concentración o el grado de elementos, sustancias o parámetros físicos, químicos y biológicos presentes en el agua, en su condición de cuerpo receptor y componente básico de los ecosistemas acuáticos, que no representa riesgo significativo para la salud de las personas ni para el ambiente. Los Estándares aprobados son aplicables a los cuerpos de agua del territorio nacional en su estado natural y son obligatorios en el diseño de las normas legales y las políticas públicas siendo un referente obligatorio en el diseño y aplicación de todos los instrumentos de gestión ambiental.

Artículo 2.- Refrendo

El presente Decreto Supremo será refrendado por el Ministro del Ambiente.

DISPOSICIÓN COMPLEMENTARIA TRANSITORIA

Única.- El Ministerio del Ambiente dictará las normas para la implementación de los Estándares de Calidad Ambiental para Agua, como instrumentos para la gestión ambiental por los sectores y niveles de gobierno involucrados en la conservación y aprovechamiento sostenible del recurso agua.



ANEXO I - ESTÁNDARES NACIONALES DE CALIDAD AMBIENTAL PARA AGUA

PARÁMETRO	UNIDAD	Aguas superficiales destinadas a la producción de agua potable			Aguas superficiales destinadas para recreación	
		A1	A2	A3	B1	B2
		Aguas que pueden ser potabilizadas con desinfección	Aguas que pueden ser potabilizadas con tratamiento convencional	Aguas que pueden ser potabilizadas con tratamiento avanzado	Contacto Primario	Contacto Secundario
		VALOR	VALOR	VALOR	VALOR	VALOR
FÍSICOS Y QUÍMICOS						
Aceites y grasas (MEH)	mg/L	1	1,00	1,00	Ausencia de película visible	**
Cianuro Libre	mg/L	0,005	0,022	0,022	0,022	0,022
Cianuro Wad	mg/L	0,08	0,08	0,08	0,08	**
Cloruros	mg/L	250	250	250	**	**
Color	Color verdadero escala Pt/Co	15	100	200	sin cambio normal	sin cambio normal
Conductividad	us/cm ^(a)	1 500	1 600	**	**	**
D.B.O ₅	mg/L	3	5	10	5	10
D.Q.O.	mg/L	10	20	30	30	50
Dureza	mg/L	500	**	**	**	**
Detergentes (SAAM)	mg/L	0,5	0,5	na	0,5	Ausencia de espuma persistente
Fenoles	mg/L	0,003	0,01	0,1	**	**
Fluoruros	mg/L	1	**	**	**	**
Fósforo Total	mg/L P	0,1	0,15	0,15	**	**
Materiales Flotantes		Ausencia de material flotante	**	**	Ausencia de material flotante	Ausencia de material flotante
Nitratos	mg/L N	10	10	10	10	**
Nitritos	mg/L N	1	1	1	1(5)	**
Nitrógeno amoniacal	mg/L N	1,5	2	3,7	**	**
Olor		Aceptable	**	**	Aceptable	**
Oxígeno Disuelto	mg/L	>= 6	>= 5	>= 4	>= 5	>= 4
pH	Unidad de pH	6,5 – 8,5	5,5 – 9,0	5,5 – 9,0	6-9 (2,5)	**
Sólidos Disueltos Totales	mg/L	1 000	1 000	1 500	**	**
Sulfatos	mg/L	250	**	**	**	**
Sulfuros	mg/L	0,05	**	**	0,05	**
Turbiedad	UNT ^(b)	5	100	**	100	**
INORGÁNICOS						
Aluminio	mg/L	0,2	0,2	0,2	0,2	**
Antimonio	mg/L	0,006	0,006	0,006	0,006	**
Arsénico	mg/L	0,01	0,01	0,05	0,01	**
Bario	mg/L	0,7	0,7	1	0,7	**
Berilio	mg/L	0,004	0,04	0,04	0,04	**
Boro	mg/L	0,5	0,5	0,75	0,5	**
Cadmio	mg/L	0,003	0,003	0,01	0,01	**
Cobre	mg/L	2	2	2	2	**
Cromo Total	mg/L	0,05	0,05	0,05	0,05	**
Cromo VI	mg/L	0,05	0,05	0,05	0,05	**
Hierro	mg/L	0,3	1	1	0,3	**
Manganeso	mg/L	0,1	0,4	0,5	0,1	**
Mercurio	mg/L	0,001	0,002	0,002	0,001	**
Níquel	mg/L	0,02	0,025	0,025	0,02	**
Plata	mg/L	0,01	0,05	0,05	0,01	0,05
Plomo	mg/L	0,01	0,05	0,05	0,01	**
Selenio	mg/L	0,01	0,05	0,05	0,01	**
Uranio	mg/L	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Vanadio	mg/L	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Zinc	mg/L	3	5	5	3	**
ORGÁNICOS						
I. COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES						
Hidrocarburos totales de petróleo, HTTP	mg/L	0,05	0,2	0,2		
Trihalometanos	mg/L	0,1	0,1	0,1	**	**
Compuestos Orgánicos Volátiles, COVs						
1,1,1-Tricloroetano -- 71-55-6	mg/L	2	2	**	**	**
1,1-Dicloroetano -- 75-35-4	mg/L	0,03	0,03	**	**	**

VIVIENDA

Aprueban Valores Máximos Admisibles (VMA) de las descargas de aguas residuales no domésticas en el sistema de alcantarillado sanitario

DECRETO SUPREMO
N° 021-2009-VIVIENDA

EL PRESIDENTE DE LA REPÚBLICA

CONSIDERANDO:

Que, el Artículo 2° de la Ley N° 27792, Ley de Organización y Funciones del Ministerio de Vivienda, Construcción y Saneamiento, establece que es competencia del Ministerio, formular, aprobar, ejecutar y supervisar las políticas de alcance nacional aplicables en materia de vivienda, urbanismo, construcción y saneamiento, correspondiéndole por tanto dictar normas de alcance nacional y supervisar su cumplimiento;

Que, asimismo el literal a) del Artículo 8° del Reglamento de Organización y Funciones del Ministerio de Vivienda, Construcción y Saneamiento, aprobado por Decreto Supremo N° 002-2002-VIVIENDA, establece que el Ministerio de Vivienda, Construcción y Saneamiento diseña, norma y ejecuta la política nacional y acciones del sector en materia de vivienda, urbanismo, construcción y saneamiento;

Que, la Ley N° 26338, Ley General de Servicios de Saneamientos, en adelante la Ley General, ha declarado que dichos servicios son de necesidad y utilidad pública y de preferente interés nacional, cuya finalidad es proteger la salud de la población y el ambiente;

Que, el Artículo 15° de la Ley General, establece que los usuarios de los servicios de saneamiento tienen la obligación de hacer uso adecuado de dichos servicios, no dañar la infraestructura correspondiente y cumplir con las normas que los Reglamentos de las entidades prestadoras establezcan; asimismo dispone que el daño o la deprecación de los equipos e instalaciones de los servicios de saneamiento; así como el uso indebido de los mismos serán sancionados en la forma que establezca el Reglamento de la Ley General y las disposiciones que para el efecto dicte la Superintendencia, sin perjuicio de la responsabilidad penal que tuviese el infractor.

Que, mediante Decreto Supremo N° 023-2005-VIVIENDA se aprobó el Texto Único Ordenado del Reglamento de la Ley General de Servicios de Saneamiento, en adelante el TUO del Reglamento;

Que, el literal g) del Artículo 56° del TUO del Reglamento establece como derecho de las EPS suspender el servicio de alcantarillado sanitario cuando las características de los efluentes industriales que se vierten en él, no cumplan con los límites máximos permisibles establecidos en la normatividad vigente, quedando la EPS facultada para cobrar por los gastos incurridos en la suspensión y reposición de dicho servicio; por otro lado el literal h) del mismo artículo dispone que en casos especiales las EPS pueden cobrar el costo adicional por las cargas en el sistema de alcantarillado que superen los límites establecidos por cada EPS en su Reglamento de Prestación de Servicios, indicando que dicho costo adicional será considerado como un servicio colateral;

Que, el tercer párrafo del Artículo 79° de la Ley N° 29338, Ley de Recursos Hídricos, establece que corresponde a la autoridad sectorial competente la autorización y el control de las descargas de agua residual a los sistemas de drenaje urbano o alcantarillado;

Que, las descargas de aguas residuales no domésticas en la red de alcantarillado sanitario contienen concentraciones elevadas de sustancias contaminantes o tóxicas que deben ser reguladas, controladas y fiscalizadas, a fin de evitar el deterioro de las instalaciones, infraestructura sanitaria, maquinarias y equipos, disminuyendo los costos de su operación y mantenimiento, y evitando el deterioro de los procesos de tratamiento de las aguas residuales;

Que, por otro lado la presencia de sustancias nocivas en concentraciones elevadas en las aguas residuales que

descargan a las redes de alcantarillado pone en peligro la salud de los seres humanos;

Que, es necesario regular las descargas de aguas residuales no domésticas en el sistema de alcantarillado sanitario, a fin de evitar el deterioro y asegurar el adecuado funcionamiento de los sistemas de alcantarillado sanitario y tratamiento de aguas residuales, garantizando la sostenibilidad del tratamiento de las aguas residuales, estableciendo y aprobando para este caso Valores Máximos Admisibles (VMA) en lugar de Límites Máximos Permisibles, pues estos últimos son parámetros de orden ambiental que se aplican a las descargas de efluentes en cuerpos receptores y tiene influencia en el ecosistema y el ambiente;

Que, en ese sentido resulta necesario modificar e incorporar las disposiciones pertinentes establecidas en el TUO del Reglamento de la Ley General a fin de concordar la nomenclatura y definición de los VMA;

De conformidad con lo dispuesto en el numeral 8) del Artículo 118° de la Constitución Política del Perú, Leyes N° 26338, N° 27792, N° 29338, Decreto Supremo N° 023-2005-VIVIENDA y sus modificatorias, y demás normas pertinentes.

DECRETA:

Artículo 1°.- Finalidad, Ámbito de aplicación y obligatoriedad de la norma

La presente norma regula mediante Valores Máximos Admisibles (VMA) las descargas de aguas residuales no domésticas en el sistema de alcantarillado sanitario a fin de evitar el deterioro de las instalaciones, infraestructura sanitaria, maquinarias, equipos y asegurar su adecuado funcionamiento, garantizando la sostenibilidad de los sistemas de alcantarillado y tratamiento de las aguas residuales.

Los Valores Máximos Admisibles (VMA) son aplicables en el ámbito nacional y son de obligatorio cumplimiento para todos los usuarios que efectúen descargas de aguas residuales no domésticas en los sistemas de alcantarillado sanitario; su cumplimiento es exigible por las entidades prestadoras de servicios de saneamiento - EPS, o las entidades que hagan sus veces.

Artículo 2°.- Aprobación de Valores Máximos Admisibles (VMA) para el sector saneamiento

Apruébese los Valores Máximos Admisibles (VMA) de las descargas de aguas residuales no domésticas en los sistemas de alcantarillado sanitario, establecidos en los Anexos N° 1 y N° 2 que forman parte integrante de la presente norma.

Los usuarios cuyas descargas sobrepasen los valores contenidos en el Anexo N° 1, deberán pagar la tarifa establecida por el ente competente, la cual es complementaria al reglamento de la presente norma, pudiéndose llegar en los casos que se establezca en el reglamento, incluso a la suspensión del servicio de alcantarillado sanitario.

Los parámetros contenidos en el Anexo N° 2 no pueden ser sobrepasados. En caso se sobrepase dichos parámetros, el usuario será sujeto de suspensión del servicio.

Artículo 3°.- Definición de Valores Máximos Admisibles (VMA)

Entiéndase por Valores Máximos Admisibles (VMA) como aquel valor de la concentración de elementos, sustancias o parámetros físicos y/o químicos, que caracterizan a un efluente no doméstico que va a ser descargado a la red de alcantarillado sanitario, que al ser excedido causa daño inmediato o progresivo a las instalaciones, infraestructura sanitaria, maquinarias y equipos de los sistemas de alcantarillado y tratamiento de aguas residuales, y tiene influencias negativas en los procesos de tratamiento de las aguas residuales.

Artículo 4°.- Pago por exceso de concentración en la descarga de aguas residuales no domésticas en los sistemas de alcantarillado sanitario

Las EPS o las que hagan sus veces, podrán cobrar a los usuarios no domésticos el pago adicional, de acuerdo a la normatividad vigente, correspondiente al exceso de concentración de los parámetros: Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO₅), Demanda Química de



Oxígeno (DQO), Sólidos Suspendidos Totales (SST), Aceites y Grasas (AyG), medidos en la caja de registro de la red de alcantarillado o un dispositivo adecuado para este proceso, conforme al procedimiento que se establecerá en el Reglamento de la presente norma.

La metodología para la determinación de los pagos adicionales por exceso de concentración respecto de los valores máximos admisibles, será elaborada y aprobada por la Superintendencia Nacional de Servicios de Saneamiento - SUNASS, en un plazo no mayor de la fecha de entrada en vigencia del Reglamento de la presente norma. Dicha metodología deberá ser incorporada en el Reglamento de Prestación de Servicios correspondiente a cada EPS o las entidades que hagan sus veces.

Artículo 5°.- Suspensión del Servicio de Alcantarillado

Las EPS o las entidades que hagan sus veces se encuentran facultadas en virtud de la presente norma a imponer el cobro de tarifas aprobadas por la SUNASS e incluso disponer la suspensión del servicio de descargas al sistema de alcantarillado en los casos que se regulen en el reglamento y que deriven de la vulneración de los anexos N°1 y N°2.

Artículo 6°.- Caso fortuito o fuerza mayor

Cuando por caso fortuito o fuerza mayor el usuario no doméstico efectúe descargas de aguas residuales no domésticas en los sistemas de alcantarillado sanitario superando los Valores Máximos Admisibles (VMA) establecido en el Anexo N° 2 de la presente norma, las EPS o las entidades que hagan sus veces, evaluarán si procede exonerar temporalmente al usuario no doméstico de los alcances del artículo 5°, de acuerdo a lo establecido en el reglamento de la presente norma.

Artículo 7°.- Control de las aguas residuales no domésticas

El monitoreo de la concentración de parámetros de descargas de aguas residuales no domésticas en los sistemas de alcantarillado sanitario, estará a cargo de las EPS o las entidades que hagan sus veces, contando para ello con la participación de laboratorios debidamente acreditados ante INDECOPI. Los pagos deberán ser asumidos por el usuario no doméstico de acuerdo al procedimiento que el ente competente establecerá concordante con la presente norma. La recolección de las muestras será realizada de manera inopinada, conforme al procedimiento establecido en el reglamento de la presente norma.

Artículo 8°.- Actualización de los VMA

El Ministerio de Vivienda, Construcción y Saneamiento se encuentra autorizado a modificar los Valores Máximos Admisibles a través de una Resolución Ministerial. Para tal efecto, la Dirección Nacional de Saneamiento, evaluará y, de ser el caso, sustentará la modificación y actualización de los parámetros de los Valores Máximos Admisibles, señalados en los Anexos N° 1 y N° 2, previo análisis y estudio efectuado por las EPS o las entidades que hagan sus veces, de acuerdo a la caracterización del tipo de descarga no doméstica vertida a los sistemas de alcantarillado.

Artículo 9°.- Prohibiciones

Queda totalmente prohibido descargar directa o indirectamente a los sistemas de alcantarillado aguas residuales o cualquier otro tipo de residuos sólidos, líquidos o gaseosos que en razón de su naturaleza, propiedades y cantidad causen por sí solos o por interacción con otras descargas algún tipo de daño, peligro e inconveniente en las instalaciones de los sistemas de alcantarillado y plantas de tratamiento de aguas residuales según lo indicado en el Reglamento de la presente norma.

**DISPOSICIONES COMPLEMENTARIAS
FINALES**

PRIMERA.- La presente norma entrará en vigencia conjuntamente con la aprobación de su Reglamento, el cual será elaborado por el Ministerio de Vivienda,

Construcción y Saneamiento en un plazo máximo de trescientos sesenta y cinco (365) días calendario, contados a partir de la publicación de la presente en el Diario Oficial El Peruano.

SEGUNDA.- Los usuarios que a la fecha de entrada en vigencia del presente Decreto Supremo, se encuentren efectuando descargas de aguas residuales no domésticas en los sistemas de alcantarillado sanitario, deberán adecuar sus descargas a las disposiciones establecidas en la presente norma, en un plazo no mayor de cinco (05) años.

En el caso de nuevos usuarios del sistema de alcantarillado sanitario las disposiciones de la presente norma serán de aplicación inmediata.

TERCERA.- El Ministerio de Vivienda, Construcción y Saneamiento, mediante Resolución Ministerial, aprobará las normas complementarias que sean necesarias, para la aplicación e implementación del presente Decreto Supremo.

CUARTA.- El presente Decreto Supremo será refrendado por el Ministro de Vivienda, Construcción y Saneamiento.

**DISPOSICIONES COMPLEMENTARIAS
MODIFICATORIAS**

ÚNICA.- Modifíquense los literales g) y h) del Artículo 56° del Texto Único Ordenado del Reglamento de la Ley General de Servicios de Saneamiento, aprobado por Decreto Supremo N° 023-2005-VIVIENDA y sus modificatorias, con el texto siguiente:

Artículo 56°.- Son derechos de la EPS:
(...)

g) Suspender el servicio de alcantarillado sanitario cuando las características de los efluentes no domésticos que se vierten en él, no cumplan con los Valores Máximos Admisibles (VMA) establecidos en la normatividad vigente. Las EPS o las entidades que hagan sus veces, quedan facultadas para cobrar por los gastos incurridos en la suspensión y reposición de dicho servicio.

h) Cobrar el costo adicional por las cargas contaminantes descargados en el sistema de alcantarillado que superen los Valores Máximos Admisibles (VMA) establecidos por la normatividad vigente. Dicho pago adicional será incorporado en el Reglamento de Prestación de Servicios de cada EPS o las entidades que hagan sus veces.

**DISPOSICIONES COMPLEMENTARIAS
DEROGATORIAS**

ÚNICA.- Deróguense todas las normas que se opongan al presente Decreto Supremo.

Dado en la Casa de Gobierno, en Lima a los diecinueve días del mes de noviembre del año dos mil nueve.

ALAN GARCÍA PÉREZ
Presidente Constitucional de la República

JUAN SARMIENTO SOTO
Ministro de Vivienda, Construcción y Saneamiento

ANEXO N° 01

PARAMETRO	UNIDAD	EXPRESIÓN	VMA PARA DESCARGAS
			AL SISTEMA DE ALCANTARILLADO
Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO ₅)	mg/L	DBO ₅	500
Demanda Química de Oxígeno (DQO)	mg/L	DQO	1000
Sólidos Suspendidos Totales	mg/L	S.S.T.	500
Aceites y grasas	mg/L	AyG	100

ANEXO N° 02

Valores Máximos Admisibles (1)

PARAMETRO	UNIDAD	EXPRESIÓN	VMA PARA DESCARGAS
			AL SISTEMA DE ALCANTARILLADO
Aluminio	mg/L	Al	10
Arsénico	mg/L	As	0.5
Boro	mg/L	B	4
Cadmio	mg/L	Cd	0.2
Cianuro	mg/L	CN	1
Cobre	mg/L	Cu	3
Cromo hexavalente	mg/L	Cr ⁶⁺	0.5
Cromo total	mg/L	Cr	10
Manganeso	mg/L	Mn	4
Mercurio	mg/L	Hg	0.02
Níquel	mg/L	Ni	4
Plomo	mg/L	Pb	0.5
Sulfatos	mg/L	SO ₄ ⁻²	500
Sulfuros	mg/L	S ⁻²	5
Zinc	mg/L	Zn	10
Nitrógeno Amoniacal	mg/L	NH ⁺⁴	80
pH (2)	unidad	pH	6-9
Sólidos Sedimentables (2)	MI/L/h	S.S.	8.5
Temperatura(2)	°C	T	<35

- (1) La aplicación de estos parámetros a cada actividad económica por procesos productivos, será precisada en el reglamento de la presente norma tomando como referencia el código CIU. Aquellas actividades que no estén incluidas en este código, deberán cumplir con los parámetros indicados en el presente Anexo.
- (2) Estos parámetros, serán tomadas de muestras puntuales. El valor de los demás parámetros, serán determinados a partir del análisis de una muestra compuesta.

425402-11

Sistema Peruano de Información Jurídica

Presidente Constitucional de la República

JAVIER VELASQUEZ QUESQUÉN

Presidente del Consejo de Ministros

AMBIENTE

Aprueba Límites Máximos Permisibles para los efluentes de Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales Domésticas o Municipales

DECRETO SUPREMO N° 003-2010-MINAM

EL PRESIDENTE DE LA REPÚBLICA

CONSIDERANDO:

Que, el artículo 3 de la Ley N° 28611, Ley General del Ambiente, dispone que el Estado, a través de sus entidades y órganos correspondientes, diseña y aplica, las políticas, normas, instrumentos, incentivos y sanciones que sean necesarias para garantizar el efectivo ejercicio de los derechos y el cumplimiento de las obligaciones y responsabilidades contenidas en dicha ley;

Que, el numeral 32.1 del artículo 32 de la Ley General del Ambiente define al Límite Máximo Permissible - LMP, como la medida de concentración o grado de elementos, sustancias o parámetros físicos, químicos y biológicos, que caracterizan a un efluente o una emisión, que al ser excedida causa o puede causar daños a la salud, al bienestar humano y al ambiente. Su determinación corresponde al Ministerio del Ambiente. Su cumplimiento es exigible legalmente por el Ministerio del Ambiente y los organismos que conforman el Sistema Nacional de Gestión Ambiental. Los criterios para la determinación de la supervisión y sanción serán establecidos por dicho Ministerio;

Que, el numeral 33.4 del artículo 33 de la Ley N° 28611 en mención dispone que, en el proceso de revisión de los parámetros de contaminación ambiental, con la finalidad de determinar nuevos niveles de calidad, se aplique el principio de la gradualidad, permitiendo ajustes progresivos a dichos niveles para las actividades en curso;

Que, el literal d) del artículo 7 del Decreto Legislativo N° 1013, Ley de Creación, Organización y Funciones del Ministerio del Ambiente - MINAM, establece como función específica de dicho Ministerio, elaborar los Estándares de Calidad Ambiental (ECA) y Límites Máximos Permisibles (LMP), de acuerdo con los planes respectivos. Deben contar con la opinión del sector correspondiente, debiendo ser aprobados mediante Decreto Supremo;

Que, mediante Resolución Ministerial N° 121-2009-MINAM, se aprobó el Plan de Estándares de Calidad Ambiental (ECA) y Límites Máximos Permisibles (LMP) para el año fiscal 2009 que contiene dentro de su anexo la elaboración del Límite Máximo Permissible para los efluentes de Plantas de Tratamiento de fuentes domésticas;

Que el artículo 14 del Reglamento de la Ley del Sistema Nacional de Evaluación de Impacto Ambiental (SEIA) aprobado mediante Decreto Supremo N° 019-2009-MINAM, establece que el proceso de evaluación de impacto ambiental comprende medidas que aseguren, entre otros, el cumplimiento de los Estándares de Calidad Ambiental, los Límites Máximos Permisibles y otros parámetros y requerimientos aprobados de acuerdo a la legislación ambiental vigente; del mismo modo, en su artículo 28 el citado reglamento señala que, la modificación del estudio ambiental o la aprobación de instrumentos de gestión ambiental complementarios, implica necesariamente y

Sistema Peruano de Información Jurídica

según corresponda, la actualización de los planes originalmente aprobados al emitirse la Certificación Ambiental;

De conformidad con lo dispuesto en el numeral 8) del artículo 118 de la Constitución Política del Perú, y el numeral 3 del artículo 11 de la Ley N° 29158, Ley Orgánica del Poder Ejecutivo;

DECRETA:

Artículo 1.- Aprobación de Límites Máximos Permisibles (LMP) para efluentes de Plantas de Tratamiento de Agua Residuales Domésticas o Municipales (PTAR)

Aprobar los Límites Máximos Permisibles para efluentes de las Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales Domésticas o Municipales, los que en Anexo forman parte integrante del presente Decreto Supremo y que son aplicables en el ámbito nacional.

Artículo 2.- Definiciones

Para la aplicación del presente Decreto Supremo se utilizarán los siguientes términos:

- **Planta de Tratamiento de Aguas Residuales Domésticas o Municipales (PTAR):** Infraestructura y procesos que permiten la depuración de las aguas residuales Domésticas o Municipales.

- **Límite Máximo Permissible (LMP).**- Es la medida de la concentración o del grado de elementos, sustancias o parámetros físicos, químicos y biológicos, que caracterizan a una emisión, que al ser excedida causa o puede causar daños a la salud, al bienestar humano y al ambiente. Su cumplimiento es exigible legalmente por el MINAM y los organismos que conforman el Sistema de Gestión Ambiental.

- **Protocolo de Monitoreo.**- Procedimientos y metodologías establecidas por el Ministerio de Vivienda, Construcción y Saneamiento en coordinación con el MINAM y que deben cumplirse en la ejecución de los Programas de Monitoreo.

Artículo 3.- Cumplimiento de los Límites Máximos Permisibles de Efluentes de PTAR

3.1 Los LMP de efluentes de PTAR que se establecen en la presente norma entran en vigencia y son de cumplimiento obligatorio a partir del día siguiente de su publicación en el Diario Oficial El Peruano.

3.2 Los LMP aprobados mediante el presente Decreto Supremo, no serán de aplicación a las PTAR con tratamiento preliminar avanzado o tratamiento primario que cuenten con disposición final mediante emisario submarino.

3.3. Los titulares de las PTAR que se encuentren en operación a la dación del presente Decreto Supremo y que no cuenten con certificación ambiental, tendrán un plazo no mayor de dos (02) años, contados a partir de la publicación del presente Decreto Supremo, para presentar ante el Ministerio de Vivienda, Construcción y Saneamiento su Programa de Adecuación y Manejo Ambiental; autoridad que definirá el respectivo plazo de adecuación.

3.4 Los titulares de las PTAR que se encuentren en operación a la dación del presente Decreto Supremo y que cuenten con certificación ambiental, tendrán un plazo no mayor de tres (03) años, contados a partir de la publicación del presente Decreto Supremo, para presentar ante el Ministerio de Vivienda, Construcción y Saneamiento, la actualización de los Planes de Manejo Ambiental de los Estudios Ambientales; autoridad que definirá el respectivo plazo de adecuación.

Artículo 4.- Programa de Monitoreo

Sistema Peruano de Información Jurídica

4.1 Los titulares de las PTAR están obligados a realizar el monitoreo de sus efluentes, de conformidad con el Programa de Monitoreo aprobado por el Ministerio de Vivienda, Construcción y Saneamiento. El Programa de Monitoreo especificará la ubicación de los puntos de control, métodos y técnicas adecuadas; así como los parámetros y frecuencia de muestreo para cada uno de ellos.

4.2 El Ministerio de Vivienda, Construcción y Saneamiento podrá disponer el monitoreo de otros parámetros que no estén regulados en el presente Decreto Supremo, cuando existan indicios razonables de riesgo a la salud humana o al ambiente.

4.3 Sólo será considerado válido el monitoreo conforme al Protocolo de Monitoreo establecido por el Ministerio de Vivienda, Construcción y Saneamiento, realizado por Laboratorios acreditados ante el Instituto Nacional de Defensa del Consumidor y de la Propiedad Intelectual - INDECOPI.

Artículo 5.- Resultados de monitoreo

5.1 El Ministerio de Vivienda, Construcción y Saneamiento es responsable de la administración de la base de datos del monitoreo de los efluentes de las PTAR, por lo que los titulares de las actividades están obligados a reportar periódicamente los resultados del monitoreo de los parámetros regulados en el Anexo de la presente norma, de conformidad con los procedimientos establecidos en el Protocolo de Monitoreo aprobado por dicho Sector.

5.2 El Ministerio de Vivienda, Construcción y Saneamiento deberá elaborar y remitir al Ministerio del Ambiente dentro de los primeros noventa (90) días de cada año, un informe estadístico a partir de los datos de monitoreo presentados por los Titulares de las PTAR, durante el año anterior, lo cual será de acceso público a través del portal institucional de ambas entidades.

Artículo 6.- Fiscalización y Sanción

La fiscalización del cumplimiento de los LMP y otras disposiciones aprobadas en el presente Decreto Supremo estará a cargo de la autoridad competente de fiscalización, según corresponda.

Artículo 7.- Refrendo

El presente Decreto Supremo será refrendado por el Ministro del Ambiente y por el Ministro de Vivienda, Construcción y Saneamiento.

DISPOSICIÓN COMPLEMENTARIA FINAL

Única.- El Ministerio de Vivienda, Construcción y Saneamiento, en coordinación con el MINAM, aprobará el Protocolo de Monitoreo de Efluentes de PTAR en un plazo no mayor a doce (12) meses contados a partir de la vigencia del presente dispositivo.

Dado en la Casa de Gobierno, en Lima, a los dieciséis días del mes de marzo del año dos mil diez.

ALAN GARCÍA PÉREZ
Presidente Constitucional de la República

ANTONIO JOSÉ BRACK EGG
Ministro del Ambiente

JUAN SARMIENTO SOTO
Ministro de Vivienda, Construcción y Saneamiento

Sistema Peruano de Información Jurídica

ANEXO

LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES
PARA LOS EFLUENTES DE PTAR

PARÁMETRO	UNIDAD	LMP DE EFLUENTES PARA VERTIDOS A CUERPOS DE AGUAS
Aceites y grasas	mg/L	20
Coliformes Termotolerantes	NMP/100 mL	10,000
Demanda Bioquímica de Oxígeno	mg/L	100
Demanda Química de Oxígeno	mg/L	200
pH	unidad	6.5-8.5
Sólidos Totales en Suspensión	mL/L	150
Temperatura	°C	<35

