



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

DEGRADACIÓN DE FENOLFTALEÍNA POR MEDIO  
DE LA REACCIÓN FENTON CON NANOESTRUCTURAS DE HIERRO

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

MARIANA FERNÁNDEZ MONDRAGÓN

DR. OSCAR FERNANDO OLEA MEJÍA

DIRECTOR

DR. CARLOS BARRERA DIAZ

ASESOR



TOLUCA, MÉXICO.

SEPTIEMBRE DE 2016

## **AGRADECIMIENTOS**

Deseo expresar mi agradecimiento a mis directores de Tesis:

Dr. Oscar Fernando Olea Mejía

y

Dr. Carlos Eduardo Barrera Díaz

Por el apoyo, la colaboración, la comprensión y la disposición que he recibido de ellos.

A la Dr. Gabriela Roa Morales por sus acertadas opiniones y comentarios sobre el trabajo, por el apoyo que me brindo durante mi estancia en el Laboratorio de Ciencias Ambientales, para el desarrollo de las pruebas de ozonación.

## DEDICATORIAS

A mis padres, Margarita y Rodolfo:

Por darme su confianza, apoyo en todo momento, por creer en mí y permanecer siempre a mi lado brindándome todo su amor y cariño. Por todo lo que han hecho por mí, se los agradezco de corazón, porque nunca me dejaron darme por vencida estuvieron en todo momento a mi lado.

A mis hermanos Vanessa y Rodolfo:

Que me brindaron su comprensión en todo momento y siempre hemos sido tan unidos, que ellos saben que nos apoyaremos en todo momento, me acompañaron en mis desveladas, que me aguantaron cuando tenía mal carácter pero jamás me abandonaron.

A mi abuelina Catalina:

Ella siempre está al pendiente de mí en todo momento, lo principal era acabar la tesis no importa que no tuviera trabajo, pero por fin la termine. Le agradezco el apoyo, la comprensión el cariño ella me enseñó que ante cualquier obstáculo si tienes perseverancia lo lograras.

A mi abuelito Rodolfo:

Está en el cielo pero él siempre me acompañó desde pequeña y me forjó a mi educación, le quiero dedicar la tesis porque él a pesar de que tenía un carácter muy fuerte siempre se preocupó por mí y mis hermanos y nunca nos abandonó.

Les agradezco a mis tíos, primos, sobrinos a mis amigos por el apoyo que me brindaron ante esta nueva etapa, que para mí es nuevo comienzo.

*Con cariño y afecto.*

*Ing. Mariana Fernández Mondragón*

## INDICE

Relación de tablas .....	6
Relación de Figuras.....	7
1. Marco Teórico.....	2
1.1 Problemática del Agua.....	2
1.2 Principales problemas.....	2
1.3 Aguas residuales .....	3
1.4 Tipos de Residuos .....	4
1.5 Tipos de Contaminantes .....	5
1.6 Fenolftaleína.....	8
1.7 Proceso de oxidación avanzada (POA).....	9
1.7.1 Ozono/peróxido de hidrógeno ( $O_3/H_2O_2$ ).....	10
1.7.2 Reacción Fenton ( $H_2O_2/Fe^{+2}$ ).....	11
1.8 Nanotecnología.....	12
1.8.1 Nanoestructuras.....	12
1.8.2 Nanopartículas.....	12
1.8.3 Nanopartículas de hierro.....	13
1.8.4 Aplicaciones de nanopartículas de hierro.....	13
1.9 Síntesis de nanoestructuras.....	14
1.9.1 Método físico .....	14
1.9.2 Método químico .....	16
2. Técnicas de caracterización.....	19
2. 1 Espectroscopia UV-VIS.....	19
2.1.1Especies absorbentes.....	20
2.1.2Absorción por compuestos orgánicos .....	20
2.1.3Transmitancia y absorbancia .....	21
2.1.4 Ley de Lambert-Beer .....	21
2.1.5 Curva de calibración .....	22
2.2 Carbono Orgánico Total (COT).....	23
2.2.1 Método de combustión a altas temperaturas.....	23
2.3 Reacción Fenton.....	24
2.3.1 Influencias de pH .....	25

2.3.2 Influencia de la temperatura.....	25
2.3.3 Influencia del agente oxidante y del catalizador .....	25
2.4 Microscopia electrónica de transmisión (Transmission Electron Microscopy-TEM) ....	26
2.4.1 Patrones de difracción .....	28
3 Metodología.....	30
3.1 Materiales .....	30
3.2 Síntesis de nanopartículas.....	30
3.3 Caracterización de nanopartículas .....	32
3.4 Reactor .....	33
3.4.1 Producción de ozono .....	34
3.5 Degradación de fenolftaleína .....	34
3.5.1 Preparación de la muestra a analizar .....	34
3.5.2 Curva de calibración de fenolftaleína .....	35
3.5.3 Tratamiento ozono-nanopartículas de hierro.....	35
3.5.4 Método espectrofotométrico.....	36
3.6 Método de Carbono Orgánico Total (COT) .....	36
4. Resultados y discusión .....	39
4.1 Tamaño y distribución de las nanopartículas .....	39
4.1.1 Análisis patrones de difracción.....	42
4.2 Curva de calibración de la fenolftaleína .....	44
4.3 Degradación de fenolftaleína .....	46
4.3.1 Resultados tratamiento de ozonación .....	46
4.3.4 Reacción ozono-60mg de nanopartículas de hierro .....	51
4.3.5 Reacción ozono-90mg de nanopartículas de hierro .....	52
4.4 Estudio cinético de la reacción.....	54
4.5 Resultados Carbono Orgánico Total .....	57
4.6 Mecanismo de reacción .....	58
5. Conclusiones .....	61
Bibliografía.....	65

## Relación de tablas

<i>Tabla 1.1 Contaminantes, procesos y fuentes que afectan la calidad del agua.....</i>	<i>7</i>
<i>Tabla 1.2 Clasificación de Procesos de Oxidación Avanzada [23].....</i>	<i>9</i>
<i>Tabla 1.3 Potenciales de oxidación de agentes oxidantes [23].....</i>	<i>10</i>
<i>Tabla 1.4 Ventajas y Desventajas de síntesis de nanoestructuras .....</i>	<i>17</i>
<i>Tabla 3.1 Condiciones de operación soldadora Modelo SOT-100 .....</i>	<i>32</i>
<i>Tabla 3.2 Condiciones de ozonación .....</i>	<i>34</i>
<i>Tabla 4.1 Distancia Np's de hierro ph: 3.....</i>	<i>43</i>
<i>Tabla 4.2 Distancia Np's de hierro pH: 6 .....</i>	<i>43</i>
<i>Tabla 4.3 Absorbancias de experimento ozonación.....</i>	<i>48</i>
<i>Tabla 4.4 Concentraciones y % de remoción con ozono .....</i>	<i>49</i>
<i>Tabla 4.5 Concentración y porcentaje de remoción ozono-30mg Np's Fe.....</i>	<i>50</i>
<i>Tabla 4.6 Concentración y porcentaje de remoción ozono-60mg Np's Fe.....</i>	<i>51</i>
<i>Tabla 4.7 Concentración y porcentaje de remoción ozono-90mg Np's Fe.....</i>	<i>52</i>
<i>Tabla 4.8 Comparación de cinéticas de reacción.....</i>	<i>57</i>
<i>Tabla 4.9 Resultados COT.....</i>	<i>57</i>
<i>Tabla 4.10 % de remoción COT.....</i>	<i>58</i>

## Relación de Figuras

<i>Figura 1.1 Estructura de la Fenolftaleína</i> .....	8
<i>Figura 1.2 Imagen TEM de nanopartículas de plata</i> .....	13
<i>Figura 1.3 Diagrama de la técnica por ablación laser</i> .....	15
<i>Figura 1.4 Diagrama del Método de Plasma pulsado en líquidos</i> .....	16
<i>Figura 2.1 Espectro electromagnético</i> .....	19
<i>Figura 2.2 Atenuación de un haz de radiación por una solución absorbente.</i> .....	21
<i>Figura 2.3 Interacción del haz de electrones con la muestra</i> .....	26
<i>Figura 2.4 Esquema de las diferentes configuraciones del microscopio</i> .....	27
<i>Figura 3.1 Piezas de hierro utilizadas para las nanopartículas de hierro</i> .....	30
<i>Figura 3.2 Dispositivo para sintetizar nanopartículas</i> .....	31
<i>Figura 3.3 Soldadora de arco eléctrico Truper, Modelo SOT-100 [68]</i> .....	31
<i>Figura 3.4 TEM modelo JEM-2001, Centro Conjunto</i> .....	33
<i>Figura 3.5 Reactor para método ozono-Np´s Fe</i> .....	33
<i>Figura 3.6 Generador de ozono y panel de control [70]</i> .....	34
<i>Figura 3.7 Esquema del proceso de ozonación.</i> .....	35
<i>Figura 3.8 HACH DR/5000</i> .....	36
<i>Figura 3.9 Centrífuga M-240</i> .....	36
<i>Figura 3.10 Shimadzu</i> .....	37
<i>Figura 4.1 Imágenes de TEM de nanopartículas de hierro con pH:6.3 en medio líquido</i> .....	39
<i>Figura 4.2 Histograma de nanopartículas de hierro</i> .....	40
<i>Figura 4.3 Partículas monocristalinas</i> .....	40
<i>Figura 4.4 Imágenes de TEM de nanopartículas de hierro con pH:3</i> .....	41
<i>Figura 4.5 Histograma de nanopartículas de hierro pH: 3</i> .....	41
<i>Figura 4.6 Patrón de difracción Np´s de hierro pH 6</i> .....	42
<i>Figura 4.7 Patrón de difracción Np´s de hierro pH:3</i> .....	43
<i>Figura 4.8 Patrón de difracción de Np´s de hierro pH 3</i> .....	44
<i>Figura 4.9 Curva de calibración utilizada para los estudios de degradación de fenolftaleína</i> .....	45
<i>Figura 4.10 Espectro de absorción de la fenolftaleína a diferentes concentraciones.</i> .....	46

<i>Figura 4.11 Reacción de ozonación primera corrida .....</i>	<i>47</i>
<i>Figura 4.12 Reacción de ozonación segunda corrida .....</i>	<i>47</i>
<i>Figura 4.13 Reacción de ozonación tercera corrida .....</i>	<i>48</i>
<i>Figura 4.14 Concentración vs Tiempo reacción ozono-30 mg nanopartículas de hierro .....</i>	<i>50</i>
<i>Figura 4.15 Concentración vs Tiempo reacción ozono-60 mg nanopartículas de hierro .....</i>	<i>51</i>
<i>Figura 4.16 Concentración vs Tiempo reacción ozono-90 mg nanopartículas de hierro .....</i>	<i>52</i>
<i>Figura 4.17 Concentración vs Tiempo reacción ozono- nanopartículas de hierro..</i>	<i>53</i>
<i>Figura 4.18 Muestras tratamiento ozono-90mg nanopartículas de Fe .....</i>	<i>54</i>
<i>Figura 4.19 Cinética de la reacción ozono sin nanopartículas de hierro. ....</i>	<i>55</i>
<i>Figura 4.20 Cinética de la reacción ozono-30mg de nanopartículas de hierro.....</i>	<i>55</i>
<i>Figura 4.21 Cinética de la reacción ozono-30mg de nanopartículas de hierro.....</i>	<i>56</i>
<i>Figura 4.22 Cinética de la reacción ozono-90mg de nanopartículas de hierro.....</i>	<i>56</i>





## 1. Marco Teórico

### 1.1 Problemática del Agua

El agua es esencial para la vida y está presente en nuestro alrededor, en una parte importante de nuestra vida para satisfacer las necesidades del día a día y también para cumplir las funciones del cuerpo. La calidad del agua es fundamental para producir alimentos y también para producir energía. Actualmente la falta de acceso, la contaminación y el desperdicio de la misma; son desafíos que se presentan en el medio ambiente. Menos del 1% del agua de planeta es dulce y accesible para el hombre, este porcentaje puede variar dependiendo el lugar, el clima y la época del año.

La ONU estima que en 40 años la demanda de agua se incrementará en un 50% debido al incremento en la población. En muchas regiones del mundo crecen las tensiones porque varios países comparten ríos y por lo tanto compiten por la misma agua, este es el caso de Egipto, Sudán y Etiopía quienes se enfrentan por el control del Nilo.[1]

México, es un país rico en recursos naturales, el agua que consume la población proviene de ríos, arroyos y mantos acuíferos del subsuelo. Los mantos acuíferos se recargan de forma natural en época de lluvias, pero la cantidad de agua que es captada por escurrimientos y las extensiones territoriales es escasa, debido a la desproporción que existe en la distribución del agua.

La sobreexplotación de los mantos acuíferos puede traer consecuencias a corto plazo, como el agotamiento de manantiales, la desaparición de lagos, la eliminación de vegetación y la pérdida de ecosistemas. También el cambio climático afecta de manera significativa debido a que las temporadas de lluvias son cada vez más cortas y del total de lluvia que es captada por las lluvias se evapora un 70%. [2]

### 1.2 Principales problemas

El agua está contaminada cuando su composición se haya alterada de modo que no reúna las condiciones necesarias para el uso que se le hubiera destinado, en su estado natural. Una definición de la contaminación del agua dice que el medio acuático está contaminado cuando la composición o el estado del agua están modificados, directa o indirectamente, por el hombre o por eventos de la naturaleza. [3]

Debido a la acumulación de gases invernadero en la atmósfera, y que los pronósticos del clima son inciertos se podría elevar la temperatura, lo que provocaría cambios en las temporadas de lluvias, sequías extremas y lluvias torrenciales.

Los factores humanos forman parte del problema del agua, ya que cada año se deforestan alrededor de 500 millones de hectáreas de bosque, lo cual provoca que reduzca la capacidad de infiltración y se acelera la pérdida de suelos.

La mayoría de los cuerpos de agua superficial reciben descargas de aguas residuales sin tratamiento, ya sea de tipo doméstico, industrial, agrícola lo que ha ocasionado grandes variables de contaminación. [4]

Como el inadecuado tratamiento y disposición final de residuos peligrosos que se generan en procesos industriales, petroleros principalmente de igual manera en los laboratorios pero se presentan en menor volumen a comparación con el sector industrial pero no por eso se debe de despreciar el daño que hace al medio ambiente.

En las universidades la mayoría de los residuos que se generan son ácido-base son un líquido residual que presenta coloración y con carga orgánica. Se desecha sin un tratamiento previo o simplemente se neutraliza, sin darse cuenta que cuenta con sustancias potencialmente nocivas como el indicar ácido-base fenolftaleína. [5]

### 1.3 Aguas residuales

Las aguas residuales provenientes de la industria petroquímica contienen una gran cantidad de compuestos orgánicos de alto potencial contaminante, entre los que destacan fenoles, éteres e hidrocarburos, tales como benceno, tolueno, xileno y poliaromáticos, entre otros. A pesar de que la presencia de estas sustancias en las aguas residuales es variable, la mayor parte de ellas están catalogadas por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos y por la Unión Europea como sustancias prioritarias a tratar y eliminar de las aguas, dadas sus características carcinogénicas, mutagénicas y teratogénicas. [6,7]

Las aguas residuales que generan los laboratorios químicos tienen gran cantidad de residuos orgánicos, biológicos e inorgánicos, generados estos por diferentes análisis. Muchos de estos residuos son vertidos al alcantarillado sin ningún tratamiento o sólo con neutralización, situación que puede llegar a deteriorar las

redes de alcantarillado e impactar negativamente las aguas receptoras donde finalmente son dispuestos.

El control, tratamiento y eliminación de los residuos generados propicia adecuadas condiciones de trabajo, por lo que su gestión es un aspecto imprescindible en la organización de todo laboratorio [8]. El tipo de tratamiento y gestión de los residuos depende, entre otros factores, de las características y peligrosidad de los mismos, así como de la posibilidad de recuperación, de reutilización o de reciclado, que para ciertos productos resulta recomendable [9]. Sin embargo, como se mencionó, los residuos pueden tener características muy diferentes y producirse en cantidades variables, aspectos que inciden directamente en la elección del procedimiento para su eliminación. De igual forma, inciden la facilidad de neutralización, la posibilidad de recuperación y reciclado, el costo del tratamiento y de otras alternativas. [10]

### **Aguas Residuales Urbanas**

Las aguas Residuales Urbanas incluyen las aguas domésticas y los residuos líquidos de los sectores industriales o mineros eliminados, o el drenado de las aguas pluviales.

### **Aguas Residuales Industriales**

Son las que proceden de cualquier taller o negocio en cuyo proceso de producción, transformación o manipulación se utilice el agua, incluyéndose los líquidos residuales, aguas de proceso y aguas de refrigeración.[11]

#### **1.4 Tipos de Residuos**

- Residuos No Peligrosos: Son aquellos producidos por el generador en cualquier lugar y en desarrollo de su actividad, que no presentan riesgo para la salud humana y/o el medio ambiente.
- Residuos Peligrosos. Son aquellos residuos producidos por el generador con alguna de las siguientes características: infecciosos, combustibles, inflamables, explosivos, reactivos, radiactivos, volátiles, corrosivos y/o tóxicos; los cuales pueden causar daño a la salud humana y/o al medioambiente.
- Residuos Químicos. Son los restos de sustancias químicas y sus empaques o cualquier otro residuo contaminado con estos, los cuales, dependiendo de su

concentración y tiempo de exposición tienen el potencial para causar la muerte, lesiones graves o efectos adversos a la salud y el medio ambiente.[12,13]

A su vez, los residuos químicos líquidos presentan una clasificación de diversos grupos:

- Fármacos parcialmente consumidos, vencidos y/o deteriorados.
- Metales pesados.
- Reactivos.
- Contenedores presurizados.
- Aceites Usados.
- Residuos Radioactivos.

La gestión de residuos debe tener en cuenta las exigencias de la normativa existente a escala local, estatal y mundial, y contemplar la gestión diferenciada de aquellos residuos que tienen una legislación específica, como los radiactivos, biológicos y cancerígenos. A nivel mundial, las reglamentaciones dadas por la Organización de las Naciones Unidas (ONU), tales como el Convenio de Estocolmo y la Convención de Basilea, son las aplicadas en forma más general.

En México las especificaciones de contaminantes y de calidad se señalan en los “Criterios Ecológicos de Calidad del Agua CCA-001-89” y la “NOM-127-SSA1-1994 “Salud Ambiental, Agua Para Uso y Consumo Humano-límites Permisibles de Calidad y Tratamiento a que debe Someterse el Agua para su Potabilización”, los cuales presentan gran similitud con los principales lineamientos que en esta materia existen en diversos países tanto de América como de Europa.[14]

### 1.5 Tipos de Contaminantes

Contaminante son aquellas sustancias, compuestos que afecte negativamente o dañe al medio ambiente.

#### **Contaminantes inorgánicos**

Son diversos productos disueltos o dispersos en el agua que provienen de descargas domésticas, agrícolas e industriales o de la erosión del suelo. Contiene compuestos inorgánicos que no presentan carbono o sus derivados en su estructura principal, se forman por la combinación de cationes y aniones unidos

por enlaces iónicos, solubles en agua y con alto punto de ebullición y fusión, sus reacciones son casi siempre instantáneas, iónicas sencillas y rápidas. [15]

La clasificación de los contaminantes inorgánicos son: óxidos, sales, hidróxidos, ácidos y anhídridos. Los contaminantes inorgánicos más comunes son arsénico, cadmio, plomo, Mercurio, nitrógeno y dióxido de azufre.

## Contaminantes orgánicos

Los compuestos orgánicos están formados por combinaciones de carbono, hidrógeno y oxígeno, con la presencia, en determinados casos, de nitrógeno, azufre, calcio, magnesio, fósforo, hierro, etc. Proviene de desechos humanos y animales, de mataderos, de industrias procesadoras de alimentos, de productos químicos industriales de origen natural como aceites, grasas y tinturas, y de diversos productos químicos sintéticos como pinturas, herbicidas, insecticidas, etc. Los contaminantes orgánicos consumen el oxígeno disuelto en el agua y afectan a la vida acuática. [16]

El agua recibe diversos agentes contaminantes, en función de múltiples fuentes generadoras, tanto de actividades antrópicas como naturales que se pueden presentar en la cuenca. En la Tabla 1.1 se describen algunos de los principales procesos de contaminación y sus efectos:

Contaminantes y procesos	Descripción	Fuentes
Contaminantes orgánicos	<ul style="list-style-type: none"><li>Se descomponen en el agua y disminuyen el oxígeno disuelto.</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>Fuentes industriales, domésticas, asentamientos humanos.</li></ul>
Nutrientes	<ul style="list-style-type: none"><li>Incluyen principalmente fosfatos y nitratos.</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>Fuentes domésticas, industriales, agrícolas.</li></ul>
Metales pesados	<ul style="list-style-type: none"><li>Se originan principalmente alrededor de centros industriales y mineros. También pueden provenir de actividades militares o a través de lixiviados</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>Fuentes industriales, mineras, asentamientos humanos, actividades militares.</li></ul>
Contaminación microbiológica	<ul style="list-style-type: none"><li>Desechos domésticos no tratados, criaderos de</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>Fuentes municipales.</li></ul>

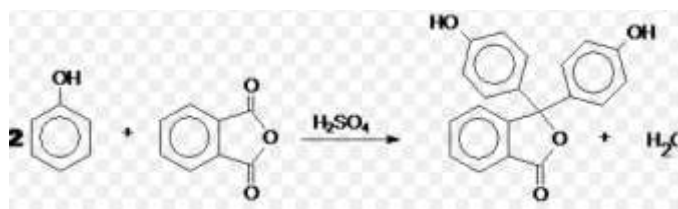
# 1. Marco Teórico

	animales (E. Coli, protistos, amebas, etc.).	
Compuestos tóxicos orgánicos	<ul style="list-style-type: none"> <li>Químicos industriales, dioxinas, plásticos, pesticidas agrícolas, hidrocarburos de petróleo, hidrocarburos policíclicos generados de la combustión del petróleo. Compuestos orgánicos persistentes (POP)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Fuentes industriales,</li> <li>asentamientos humanos.</li> </ul>
Químicos traza y compuestos farmacéuticos	<ul style="list-style-type: none"> <li>Desechos hospitalarios, son sustancias peligrosas no disueltos necesariamente por los tratamientos convencionales y han sido reconocidos con disruptores endocrinos y carcinogénicos.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Industria química y farmacia.</li> </ul>
Partículas suspendidas	<ul style="list-style-type: none"> <li>Pueden ser orgánicas o inorgánicas y se originan principalmente de prácticas agrícolas y del cambio en el uso de la tierra, como deforestación.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Industria, asentamientos humanos, y cambios en el uso de la tierra</li> </ul>
Salinización	<ul style="list-style-type: none"> <li>Se produce por la presencia de sales en los suelos y drenajes inadecuados. También ocurre por afloramiento de agua proveniente de zonas altas, donde se riega (lavado de sales).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Presencia de sales en los suelos, la que aflora por carecerse de un buen drenaje, irrigación con agua de yacimientos secundarios de petróleo.</li> </ul>
Acidificación	<ul style="list-style-type: none"> <li>Está relacionada con un pH bajo del agua dado por la deposición sulfúrica producida por la actividad industrial y por las emisiones urbanas.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Fuentes industriales</li> </ul>

*Tabla 1.1 Contaminantes, procesos y fuentes que afectan la calidad del agua[17]*

## 1.6 Fenolftaleína

Es un compuesto orgánico con fórmula ( $C_{20}H_{14}O_4$ ), descubierto en 1871 por Adolf Von Baeyer, que se obtiene por reacción del fenol ( $C_6H_5OH$ ) y el anhídrido ftálico ( $C_8H_4O_3$ ) en presencia de ácido sulfúrico (ec.1.1).



Ec.1.1 Síntesis de la fenolftaleína [18]

En química se utiliza en análisis de laboratorio, investigación y química fina. En análisis químico se usa como indicador de valoraciones ácido-base; es una sustancia que presenta coloraciones bien definidas dependiendo de la acidez o basicidad de la disolución. La fenolftaleína es un compuesto cuyo color depende del valor del pH de la disolución que se añade siendo su punto de viraje alrededor del valor de pH 9, realizando la transición cromática de incoloro a rosado.

La fenolftaleína normalmente se disuelve en alcohol para su uso en experimentos. La fenolftaleína es un ácido débil que pierde cationes  $H^+$  en solución. La molécula de fenolftaleína se puede observar en la *Fig. 1.1*, es incolora, en cambio el anión derivado de la fenolftaleína es de color rosa. Cuando se agrega una base la fenolftaleína (siendo esta inicialmente incolora) pierde  $H^+$  formándose el anión y haciendo que tome coloración rosa. [19]

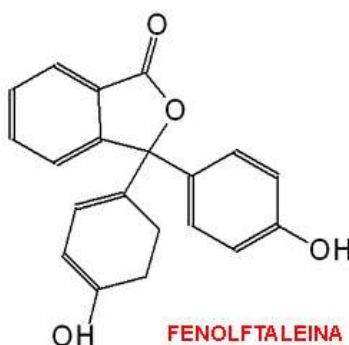


Figura 1.1 Estructura de la Fenolftaleína [20]



## 1.7 Proceso de oxidación avanzada (POA)

Los POA se realizan mediante procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes debido a que involucran la generación y uso de especies transitorias con un elevado poder oxidante como el radical hidroxilo ( $\text{OH}\cdot$ ). Estos radicales, de alto potencial de oxidación ( $E^\circ=2.80 \text{ V}$ ), son generados por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) ya que posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica, posibilitando su completa mineralización y transformación a  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y otros compuestos inorgánicos estables [21, 22].

En la Tabla 1.2 se muestra un listado de las POA clasificados en procesos no fotoquímicos y procesos fotoquímicos:

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
<ul style="list-style-type: none"> <li>Ozonación en medio alcalino (<math>\text{O}_3/\text{OH}\cdot</math>)</li> <li>Ozonación con peróxido de hidrogeno (<math>\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2</math>)</li> <li>Procesos Fenton (<math>\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2</math>)</li> <li>Oxidación electroquímica</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>UV/peróxido de hidrógeno</li> <li>UV/ <math>\text{O}_3</math></li> <li>Procesos fotoquímicos</li> <li>Foto-Fenton</li> </ul>

Tabla 1.2 Clasificación de Procesos de Oxidación Avanzada [23]

Los POA son especialmente útiles como pretratamiento antes de un tratamiento biológico para contaminantes resistentes a la biodegradación o como proceso de postratamiento para efectuar una limpieza de las aguas antes de la descarga a los cuerpos receptores. La eficiencia de estos procesos se debe a una mayor velocidad de oxidación incrementada por los radicales  $\text{OH}\cdot$  aún a temperatura ambiente. [24,25,26]

La Tabla 1.3 nos muestra los diferentes potenciales de oxidación de distintas especies, muestra que después del flúor están los radicales  $\text{OH}\cdot$ :

Especie	$E^\circ \text{ (V) @25 }^\circ\text{C}$
<b>Flúor</b>	3.03
<b>Radical hidroxilo</b>	2.80
<b>Oxígeno atómico</b>	2.42
<b>Ozono</b>	2.07
<b>Peróxido de hidrógeno</b>	1.78
<b>Radical perhidroxilo</b>	1.70

<b>Permanganato</b>	1.68
<b>Dióxido de cloro</b>	1.57
<b>Ácido hipocloroso</b>	1.49
<b>Cloro</b>	1.36
<b>Bromo</b>	1.09
<b>Yodo</b>	0.54

Tabla 1.3 Potenciales de oxidación de agentes oxidantes [23]

Las principales ventajas de los procesos de oxidación avanzada respecto a los métodos tradicionales son que:

- No cambia de fase al contaminante – como ocurre en el arrastre con aire o en el tratamiento de carbón activado, sólo transforman y destruyen químicamente el contaminante hasta la mineralización.
- En general, no generan subproductos que requieran posterior procesamiento.
- Aumentan la biodegradabilidad de las aguas residuales.
- Usualmente no generan lodos, que requieren tratamiento y/o eliminación
- Son muy útiles para eliminar contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente biológico. Mejoran la biodegradabilidad del agua residual, permitiendo acoplar un tratamiento biológico posterior. [27, 28]

La principal desventaja de la aplicación de los procesos de oxidación avanzada radica en su alto costo de los reactivos como el  $H_2O_2$ , el alto consumo eléctrico para la generación de  $O_3$ , o la fuente de energía como la radiación UV, en los procesos de oxidación avanzada la elevada reactividad del agente oxidante se caracteriza por su baja selectividad, pero en un proceso de producción puede ser una desventaja, pero es una característica deseables para eliminar los contaminantes en aguas residuales. [29]

### 1.7.1 Ozono/peróxido de hidrógeno ( $O_3/H_2O_2$ )

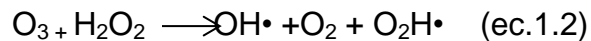
El ozono es un agente oxidante fuerte ( $E^\circ = +2.07$  V) que puede reaccionar con la mayoría de las especies que contiene enlaces múltiples (como  $C=C$ ,  $C=N$ ,  $N=N$ , etc), pero pierde funcionalidad con compuestos que contienen un solo enlace como  $C-C$ ,  $C-O$ ,  $O-H$  debido a que es un enlace covalente, teniendo más estabilidad y se necesitaría más energía para romperlo a diferencia de los enlaces múltiples. Esto es principalmente a que no hay un camino químico fácil para que

ocurra la oxidación. El ozono puede reaccionar en forma directa con un sustrato orgánico a través de una reacción lenta y selectiva, o de una reacción rápida y no selectiva, que se lleva a cabo con radicales formados cuando el ozono se descompone en agua, y que se favorece en medio alcalino. [30]

El ozono puede producirse fácilmente in situ por descarga eléctrica en corriente de aire. Sin embargo, para la destrucción completa de un compuesto se necesita, normalmente, una relación molar bastante alta de  $O_3$  a contaminante (mayor que 5:1), lo cual aumenta los costos.

El  $H_2O_2$  es un ácido débil excelente oxidante, es aplicado fácilmente en tratamiento de aguas residuales, es una fuente alternativa para la oxidación avanzada, este oxidante es empleado en ausencia de catalizador pero la reacción se efectúa de manera rápida bajo condiciones alcalinas y a temperaturas elevadas.

La adición de  $H_2O_2$  a un sistema de ozonación acelera la descomposición del ozono y acelera la formación de radicales hidroxilos. (ec.1.2) [31]

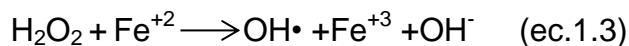


### 1.7.2 Reacción Fenton ( $H_2O_2/Fe^{+2}$ )

El proceso de oxidación Fenton fue descrito por primera vez en 1894 por Henry J. Fenton, cuando descubrió que el peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) podía activarse con iones ferrosos para oxidar ácido tartárico. Este proceso consiste en la adición de sales de hierro en presencia de  $H_2O_2$ , en medio ácido, para la formación de radicales  $OH\cdot$ . A la combinación de  $H_2O_2$  y sales de hierro se denomina reactivo Fenton.

Además de formarse radicales  $OH\cdot$ , se generan radicales perhidroxilo ( $HO_2\cdot$ ), los cuales inician una reacción de oxidación en cadena para eliminar la materia oxidable. Sin embargo, los radicales  $HO_2^\circ$  presentan menor poder de oxidación que los  $OH\cdot$ . [32]

El reactivo Fenton se ha utilizado teniendo resultados eficientes como un proceso químico en el tratamiento y pretratamiento de aguas residuales que contienen concentraciones elevadas de compuestos orgánicos tóxicos.



El pH es una de las variables más significativas en el proceso Fenton. Estudios sobre el reactivo Fenton han demostrado que sólo es efectivo para un rango de pH

que oscila entre 3-5. Esto permite la generación de un medio de oxidación de mayor fuerza por la generación de radical  $\text{OH}\cdot$ .

Las ventajas del método son varias: el  $\text{Fe}^{+2}$  es abundante y no tóxico, el  $\text{H}_2\text{O}_2$  es fácil de manejar, no forma compuestos clorados como en las otras técnicas oxidantes. El reactivo de Fenton es también recomendado como tratamiento previo a un proceso biológico debido a que aumenta la biodegradabilidad. [33,34]

### 1.8 Nanotecnología

Es un campo multidisciplinario que ha tenido un impulso significativo en los últimos años. La palabra “nanotecnología” es usada para definir las ciencias y técnicas que se aplican a nivel nanoescala, es decir medidas extremadamente pequeñas que permiten trabajar y manipular las estructuras moleculares y sus átomos.

La Environmental Protection Agency (EPA), define a la nanotecnología: como la investigación y el desarrollo tecnológico a nivel atómico, molecular o macromolecular utilizando una escala de longitud de aproximadamente 1 a 100 nm de cualquier dimensión, la creación y el uso de estructuras, dispositivos y sistemas que tienen nuevas propiedades y funciones debido a su pequeño tamaño, y la capacidad de controlar o manipular la materia a escala atómica. [35]

#### 1.8.1 Nanoestructuras

Constituyen un puente entre las moléculas y los sistemas macroscópicos individuales; son variados los materiales en los que por lo menos una de sus dimensiones es menor a 100 nm. Las nanoestructuras individuales incluyen puntos cuánticos, nanocristales, nanoalambres y nanotubos; mientras que el conjunto de nanoestructuras involucra arreglos, ensamblajes y superredes de nanoestructuras individuales. [36]

#### 1.8.2 Nanopartículas

Está definida como la unidad más pequeña que aún puede comportarse como una unidad completa en términos de propiedades y transporte. Tiene, por lo menos, una de sus dimensiones entre 1 a 100 nm. A medida que se aproximan al intervalo de 1 a 10 nm, los efectos de tamaño y superficie son más evidente. [37]

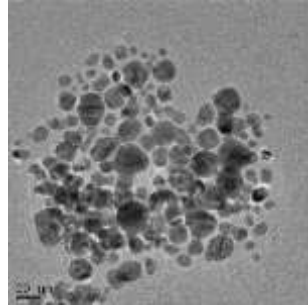


Figura 1.2 Imagen TEM de nanopartículas de plata [38]

### 1.8.3 Nanopartículas de hierro

El hierro es un elemento químico con número atómico 26, su símbolo es Fe, tiene una masa atómica de 55.6. Es un metal de transición y el cuarto elemento más abundante de la corteza terrestre. Es un metal maleable, de color gris plateado y presenta propiedades magnéticas; es ferromagnético a temperatura ambiente y presión atmosférica, es extremadamente duro y denso. El hierro como elemento tiene dos estados de oxidación +2 y +3, dando lugar a los minerales más importantes del hierro como son la hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) y la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). [39]

Las nanopartículas de hierro tienen propiedades magnéticas, son un interesante candidato en múltiples aplicaciones como: soporte magnético en discos duros de ordenador y también tiene un poder reductor para reaccionar con determinados metales y compuestos orgánicos halogenados. [40]

### 1.8.4 Aplicaciones de nanopartículas de hierro

Actualmente, las nanopartículas de Fe (0) son una herramienta versátil en la remediación, primero por su tamaño tan pequeño de partícula (1-100 nm) y en segundo lugar porque pueden ser transportadas eficazmente por un flujo de agua por lo que puede ser inyectadas bajo presión o por gravedad y permanecer en suspensión durante largos periodos de tiempo.

El uso de nanopartículas de Fe (0) es una de las técnicas más prometedoras en la remoción de una amplia gama de contaminantes orgánicos debido a que es un agente reductor moderadamente fuerte, además de que hierro es barato, no tóxico y ambientalmente compatible. Desde 1990 la investigación sobre las capacidades reductoras del Fe (0) se han dirigido hacia la eliminación de diferentes contaminantes presentes en el agua residual, entre los que destacan: pesticidas, colorantes textiles, y metales pesados como As (III), Cr (VI), Pb (II) y Cd (II). También tienen un alto potencial para varias aplicaciones biomédicas, tales como resonancia magnética. [41]

Por lo tanto existen estudios sobre el uso de las nanopartículas de hierro cero-valente en la eliminación de fenol mediante el proceso de foto-Fenton, donde tiene

influencia el pH inicial, la influencia del peróxido de hidrógeno y las dosis de las nano partículas. [42]

Las nanopartículas magnéticas tienen aplicaciones en biomedicina, también cubren un amplia gama en sellos magnéticos en motores, agentes terapéuticos en el tratamiento contra el cáncer, proyección de imagen por resonancia magnética (MRI). Para aplicar éstas nano partículas en estos campos, es importante tener el control muy exacto sobre el tamaño, forma y recubrimiento químico para la retención de la estabilidad térmica y química de las nanopartículas. [43]

### 1.9 Síntesis de nanoestructuras

#### 1.9.1 Método físico

Se caracterizan por ser procesos en los que no hay transformaciones químicas, normalmente se comienza con el material del cual se quieren obtener nanopartículas.

##### **Ablación laser**

Esta técnica consiste en hacer incidir un láser de alta potencia de manera pulsada sobre la superficie de un blanco sólido. Si la energía del pulso láser y el grado de focalización son los adecuados, la densidad de energía depositada sobre el blanco puede ser la suficiente para elevar su temperatura varios miles de grados centígrados y evaporar el material del blanco hasta llevarlo al estado de plasma. Dicho plasma se propaga en dirección perpendicular a la superficie del blanco.

Una variación de esta técnica es colocar el blanco dentro de un líquido, de manera que el plasma generado se condense inmediatamente en el líquido en forma de nanopartículas. De esta manera se obtienen directamente nanopartículas en un medio líquido, dispersas en el medio y libres de subproductos, por lo que se evita la oxidación en caso de metales altamente oxidables, como el hierro. [44]

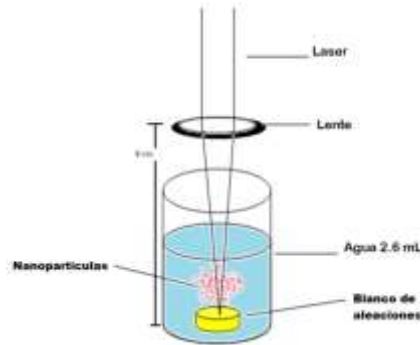


Figura 1. 3 Diagrama de la técnica por ablación laser [37]

## Plasma Pulsado en Líquidos

El uso de plasma a presión atmosférica en líquidos es un nuevo enfoque, que se ha investigado para la modificación de la superficie de diferentes nanomateriales y sustratos.

Plasma es un estado de agregación de la materia en donde se calienta un gas ionizado, la ionización puede ser por otros medios como la aplicación de un fuerte campo magnético.

Esta técnica consiste en descarga eléctrica por impulsos entre electrodos del material del cual se desean las nanopartículas, los electrodos son sumergidos en un líquido no conductor o de conducción, a través de los electrodos se pasa una corriente eléctrica y uno de los electrodos está conectado a un vibrador para mantener el proceso de descarga continua proporciona un método sencillo y eficaz para la síntesis de nanopartículas de diferentes composiciones con el tamaño medio oscila entre 5 y 50 nm. [45]

La investigación sobre el potencial de la ingeniería del plasma generado por descargas eléctricas en líquidos o en contacto directo con líquidos ha evolucionado recientemente en un nuevo campo importante en la práctica de la física y la química del plasma.

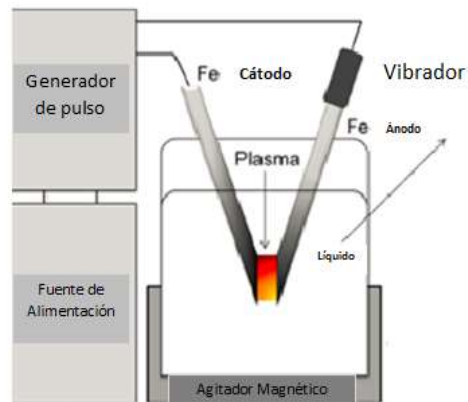


Figura 1.4 Diagrama del Método de Plasma pulsado en líquidos [46]

## 1.9.2 Método químico

Conllevan reacciones químicas, generalmente de reducción de iones metálicos para la formación de nanopartículas metálicas o de polimerización de óxidos metálicos para obtener nano partículas de óxidos metálicos.

### Método de sol-gel

Es un proceso de autoensamblaje, involucra la transición de redes a través de la formación de una suspensión coloidal (sol) y una gelificación del sol para formar una red en una fase líquida continua (gel). Los precursores para sintetizar estos coloides son los iones de un metal, pero algunas veces en otros elementos rodeados por varias especies reactivas, a los que se denominan "ligantes". Los alcóxidos metálicos son los más populares porque reaccionan sin problema con el agua. La formación ocurre en cuatro etapas:

1. Hidrolisis
2. Condensación y polimerización de monómeros para formar partículas.
3. Crecimiento de partículas
4. Aglomeración de partículas seguidas por la formación de redes que se extienden por todas partes del medio líquido cuyo resultado es un espesamiento, con lo cual se forma un gel. [47]

La *tabla 4* nos presenta las ventajas y desventajas de los métodos físicos y químicos de la síntesis de nanopartículas.



## 1. Marco Teórico

<b>Método</b>	<b>Ventajas</b>	<b>Desventajas</b>
<b>Ablación Laser</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Se pueden ablacionar una gran cantidad de sólidos.</li><li>• Las soluciones de nanopartículas son estables y pueden durar días o semanas (dependiendo el sólido)</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• La cantidad de nanopartículas depende del tiempo de ablación.</li><li>• Se necesita una gran inversión para la adquisición de un láser.</li></ul>
<b>Plasma pulsado en líquidos</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Síntesis de una amplia gama de nanomateriales.</li><li>• Se generan gran cantidad de nanopartículas en menor tiempo que otros métodos.</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Difícil de controlar el tamaño y forma de las nanopartículas.</li><li>• Se debe de elegir el solvente correcto.</li></ul>
<b>Método de sol gel</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>• La reacción se produce simultáneamente.</li><li>• Método económico y fácil.</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• La existencia de reactivos e intermediarios volátiles.</li><li>• Difícil secado de estructuras de forma compleja.</li></ul>

*Tabla 1.4 Ventajas y Desventajas de síntesis de nanoestructuras*

## 2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

## 2. Técnicas de caracterización

La caracterización de todo material requiere de diversas técnicas experimentales; describiremos las técnicas utilizadas con su equipo correspondiente con el objetivo de conocer sus propiedades y características.

Caracterizar las nanopartículas de hierro tiene como finalidad conocer cualitativamente y cuantitativamente el tamaño y la distribución, para saber cuál es la cantidad ideal para la degradación de fenolftaleína con el acoplamiento con la reacción ozono usando nanopartículas de hierro.

### 2. 1 Espectroscopia UV-VIS

Es una técnica de espectroscopia de absorción que involucra la absorción de luz ultravioleta y visible por parte de una molécula promoviendo el paso de un electrón desde un orbital molecular fundamental a un orbital excitado. Se producen entonces transiciones de electrones desde niveles energéticos bajos a niveles más altos. Transiciones entre un orbital enlazante a un par de electrones libres y otro orbital incompleto antienlazante. [48]

La separación energética entre estos orbitales moleculares corresponde a las longitudes de onda del visible. En la *Fig.2.1* se muestra una representación del espectro electromagnético. Dichas longitudes de onda se encuentran aproximadamente entre 190 y 780 nm (situada en la zona del ultravioleta visible),

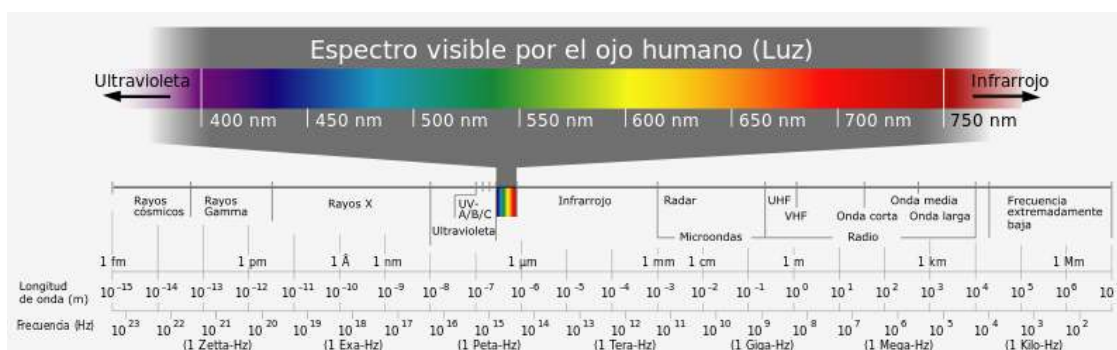


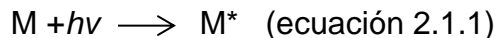
Figura 2.1 Espectro electromagnético [49]

En el espectro UV-VIS normalmente sólo se aprecian 2 grandes ondas. Las bandas son anchas porque los electrones pueden tener muchos niveles energéticos dependiendo del entorno (vibraciones y/o rotaciones), de manera que lo que se suele representar como un nivel energético en realidad son muchos subniveles y son posibles todas las transiciones. El espectrofotómetro recoge

todas estas pequeñas variaciones de absorción y da una banda ancha. No se da el valor del intervalo sino de la transmitancia máxima.[49]

### 2.1.1 Especies absorbentes

La absorción de radiación ultravioleta o visible por una especie atómica molecular M se puede considerar que es un proceso de dos etapas, la primera implica una excitación electrónica como muestra la ecuación (2.1.1):



El producto de la relación M y el fotón hv es una especie electrónicamente excitada que se representa como M\*. El tiempo de vida de una especie excitada es breve, su existencia acaba por algunos de los diversos procesos de relajación, el más común implica la conversión de energía de excitación en calor.

### 2.1.2 Absorción por compuestos orgánicos

La longitud de onda a la que absorbe una molécula orgánica dependerá la fortaleza de los enlaces de sus electrones. Los electrones compartidos en los enlaces simples carbono-carbono están sujetos con tal firmeza que su excitación requiere energías que corresponden a la longitud de onda de la región ultravioleta al vacío inferior de 180 nm.

Los electrones de enlaces dobles y triples de moléculas orgánicas se sujetan con menos fuerza y, por tanto, se excitan mediante radiación con más facilidad; así las especies con enlaces no saturados exhiben picos de absorción útiles. Los grupos funcionales orgánicos no saturados que absorben en las regiones UV-VIS se llaman cromóforos. Estos grupos se utilizan como guía aproximada para fines de identificación, ya que se ven afectados por efectos del disolvente y otros detalles estructurales de las moléculas.

Las medidas espectrofotométricas con radiación UV-VIS son útiles para la detección de grupos cromóforos, debido a que las moléculas grandes, incluso las más complejas, son transparentes a la radiación mayor de 180 nm, la aplicación de uno o más picos en la región de 200 a 400 nm es una clara indicación de la presencia de grupos no saturados o de átomos como los de azufre o halógenos.  
[50]

### 2.1.3 Transmitancia y absorbancia

Debido a las interacciones de los fotones con las partículas, la fuerza radiante del haz se reduce De  $I_0$  a  $I$  como se muestra en la Fig.2.2. La transmitancia ( $T$ ) de la solución es la fracción de radiación incidente que se transmite en la solución ( $T = \frac{I}{I_0}$ ). La absorbancia  $A$  de una solución se relaciona con la transmitancia de manera logarítmica (es una cantidad sin unidades), se reduce la transmitancia a medida que aumenta la absorbancia de la solución ( $A = \log \frac{I_0}{I}$ ).

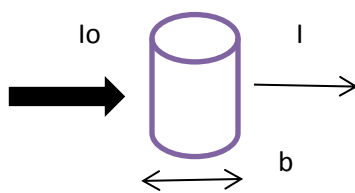


Figura 2. 2 Atenuación de un haz de radiación por una solución absorbente. La flecha más gruesa del haz incidente significa que la energía radiante es mayor que la que transmite la solución. La solución absorbente de concentración es  $c$  y la longitud de trayecto que atraviesa el rayo en la solución es  $b$ .

En un espectrofotómetro, sus principales componentes son: un monocromador (prisma o red de difracción), el cual aísla las radiaciones de las longitudes de onda deseadas a partir de las radiaciones heterocromáticas que inciden o se reflejan desde el objeto, seleccionando así una banda estrecha de longitudes de onda de luz incidente, en esta técnica, luz monocromática a diferentes longitudes de onda se hacen incidir sobre la muestra, parte de la intensidad de luz se refleja, parte se transmite y parte se absorbe en la muestra; una o varias fuentes de luz que emiten un intervalo espectral ancho y un foto-detector. [51]

### 2.1.4 Ley de Lambert-Beer

La espectrofotometría se basa en la ley de Lambert-Beer indica cuantitativamente la forma en que el grado de atenuación depende de la concentración de las moléculas absorbentes y de la longitud del trayecto en el que ocurre la absorción.

Esta técnica se basa en el análisis de la cantidad de radiación electromagnética (en el rango de longitudes de onda del ultravioleta y visible) que puede absorber o transmitir una muestra en función de la cantidad de sustancia presente.

Considerará relación entre el poder de radiación de la luz incidente y el de la transmitida, en función tanto de la longitud de paso óptico como de la concentración de la especie absorbente.

Cuando la luz atraviesa un medio que contiene un analito absorbente, disminuye su intensidad como consecuencia de la excitación del analito. Según la ley de Beer la absorbancia es directamente proporcional a la concentración de la especie absorbente  $c$  y a la longitud de trayecto  $b$  del medio de absorción. Será mayor la atenuación cuando sea más largo el medio en el que pasa la luz, existirán más moléculas o átomos absorbentes en el trayecto. [52]

Se denomina absorptividad molar o coeficiente de absorción molecular que para una molécula concreta que suele simbolizarse con la letra  $\epsilon$ , varía de la longitud de onda, pero a una determinada longitud de onda,  $\epsilon$  es constante sea cual sea la concentración de la molécula. La expresión final de la ley de Beer-Lambert es la ecuación 2.2. [53]

$$A = \epsilon \cdot b \cdot c \text{ (ecuación 2.2)}$$

La ley de Lambert-Beer tiene limitaciones, las cuales son:

- Concentración: Sólo es aplicable a diluciones diluidas (menor  $10^{-2}M$ ), en disoluciones concentradas la distancia entre partículas absorbente es tan pequeña que se produce una modificación en la distribución de cargas de las mismas, lo que se traduce en una alteración en la capacidad de absorción a una longitud de onda determinada. Este efecto se puede eliminar mediante la dilución.
- Utilización de radiación no monocromática, puesto que la ley está definida para radiaciones con una longitud de onda. Sin embargo, si la calidad del equipo no es buena, se obtienen bandas de radiación con un estrecho intervalo de longitudes de onda.
- Falta de uniformidades de la muestra o especies absorbentes, o presencia de impurezas.
- Desviaciones químicas, debidas a reacciones del absorbente con el disolvente. [54]

### 2.1.5 Curva de calibración

Denominamos espectro de una sustancia a la representación de absorbancia ( $A$ ) en función de longitud de onda ( $\lambda$ ), este gráfico presenta ondulaciones con máximos y mínimos.

Para hacer las determinaciones cuantitativas se elige, en general, la longitud de onda correspondiente a un máximo, pues el error de medición es mínimo y la sensibilidad máxima.

Para verificar el cumplimiento de la Ley de Beer, se debe realizar la curva de calibración; absorbancia (A) en función de concentración (C), para lo cual se preparan soluciones de la sustancia de concentraciones conocidas y se mide la absorbancia a la longitud de onda elegida. [55]

### **2.2 Carbono Orgánico Total (COT)**

El principal objetivo de los analizadores de carbono orgánico total es la combustión de la materia orgánica para finalmente obtener dióxido de carbono y agua. Los gases de combustión se hacen pasar a través de un analizador infrarrojo sensibilizado para dióxido de carbono y la respuesta se recoge en un registrador.

El COT se determina midiendo la cantidad de CO<sub>2</sub> que se produce cuando el carbono orgánico de la muestra se oxida por medio de un oxidante fuerte y comparándolo con la cantidad que genera un estándar de COT conocido. El TOC es independiente del estado de oxidación de la materia orgánica y no mide otros elementos de materia orgánica tales como el hidrógeno y el nitrógeno. [56]

COT es de vital importancia para el funcionamiento de las plantas de tratamiento de agua y de tratamiento de residuos. Por ejemplo el agua para beber tiene un rango de COT menor de 100 µg/L y hasta 25,000 µg/L y las aguas residuales tiene muy altos niveles de compuestos orgánicos un COT > 100 mg/L. La diferencia entre el carbono inorgánico y el carbono total es el TOC.

El método de COT utiliza altas temperaturas, catalizadores, y oxígeno o bajas temperaturas (<100°C) con irradiación ultravioleta, oxidantes químicos o combinación de estos oxidantes para convertir el carbono orgánico en dióxido de carbono. El dióxido de carbono puede ser purgado de la muestra, se seca y transferido con un gas a un analizador de infrarrojo o puede ser separada de la fase líquida de la muestra por una membrana selectiva de dióxido de carbono en agua de alta pureza en el que el aumento de la conductividad correspondiente está relacionada con el CO<sub>2</sub> que pasa de la membrana.

#### **2.2.1 Método de combustión a altas temperaturas**

Es usado para muestras que contienen altos niveles de carbón orgánico suspendido. La muestra se homogeniza y se diluye en la mayoría de los casos y una micro porción se inyecta en una cámara de reacción caliente y un catalizador oxidativo tal como el óxido de cobalto, metales del grupo del platino o cromato de bario.

El agua es vaporizada y el carbón orgánico es oxidado en  $H_2O$  y  $CO_2$ , el  $CO_2$  de oxidación se transporta y se mide por medio de un analizador de infrarrojos. Ya que el carbono total se mide pero el carbono inorgánico se debe retirar por acidificación o medirse por separado y obtener el COT por diferencia. La concentración mínima detectable es 1 mg/L dependiendo del instrumento que se esté utilizando. [57]

### 2.3 Reacción Fenton

La reacción Fenton es un proceso de oxidación avanzada (POA) que son aquellos procesos que implican la generación de radicales hidroxilo en cantidades suficientes como para degradar la materia orgánica del medio. Es reconocida como una de las clásicas y más poderosas reacciones de oxidación en agua.

Este proceso se basa en la transferencia de un electrón entre el peróxido de hidrógeno y un metal que actúa como catalizador homogéneo. El más común de los metales usados es el hierro. La reactividad de este sistema fue observado por primera vez en 1930 por su creador H.J.H. Fenton, pero su utilidad no fue reconocida hasta 1984 donde fue propuesto un mecanismo basado en el radical hidroxilo. [58]

El radical hidroxilo es el segundo compuesto con mayor potencial de oxidación  $E^\circ(2.8)$  después del flúor. Este radical libre es extremadamente reactivo y se forma por la descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno en un medio ácido. Además durante el proceso catalítico el peróxido de hidrogeno puede convertir en radical hidroxilo.

Cuando se genera una concentración suficiente de radical hidroxilo, las reacciones de oxidación de los compuestos orgánicos pueden llegar hasta una total mineralización.[59]

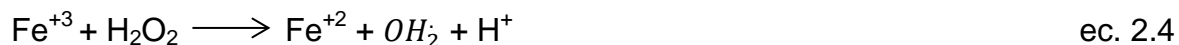
El proceso consiste en agregar al efluente una cantidad determinada de peróxido de hidrógeno y de ión ferroso, no solamente se lleva a cabo la reacción de generación de radicales hidroxilo si no que ocurren otra serie de reacciones, estas reacciones involucran el hierro, que actúa como promotor de la reacción Fenton cambiando su estado de oxidación de  $Fe^{+2}$  a  $Fe^{+3}$  en la reacción de generación de los radicales libres (ecuación 2.3).

La reducción del  $Fe^{+3}$  es generalmente más lenta que la oxidación del  $Fe^{+2}$ ; por lo tanto, el hierro existe principalmente en la forma  $Fe^{+3}$  en este sistema. La reacción del  $Fe^{+3}$  con el peróxido de hidrógeno y del  $H_2O_2$  con el radical hidroxilo llevan a la producción del radical hidroperoxilo ( $HO_2$ ), que posee una capacidad oxidante



menor que la del radical hidroxilo, lo que hace que disminuya la eficiencia del proceso.

Las principales reacciones del proceso son:



El proceso Fenton depende de diversos factores como la temperatura, el pH y la relación entre la concentración del  $\text{H}_2\text{O}_2$  y del  $\text{Fe}^{+2}$ . [60]

### 2.3.1 Influencias de pH

El pH es una de las variables más significativas en el proceso Fenton el más adecuado para la reacción varía entre 3 y 5. Estudios han demostrado que el pH óptimo para la formación de radicales OH fijando un valor de 2.8 a partir de la descomposición del  $\text{H}_2\text{O}_2$  en presencia de  $\text{Fe}^{2+}$ .

Condiciones de pH muy ácidas o muy alcalinas dan lugar aún descenso en la velocidad de degradación de los contaminantes. Un aumento del pH conduce a la precipitación del hierro como  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  impidiendo la regeneración  $\text{Fe}^{2+}$ . [61, 62]

### 2.3.2 Influencia de la temperatura

El proceso puede ocurrir a temperatura ambiente, un aumento de esta favorece la cinética de las reacciones de oxidación esto se puede asociar a un aumento en la producción de radicales libres. Pero un incremento de temperatura puede disminuir la estabilidad del  $\text{H}_2\text{O}_2$  ya que altos valores de temperatura aumentan la velocidad de degradación del  $\text{H}_2\text{O}_2$  a  $\text{O}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . [61]

### 2.3.3 Influencia del agente oxidante y del catalizador

La cantidad de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y de sales de hierro a utilizar depende del tipo de contaminante que se pretenda remover. Es de esperar que la velocidad de degradación de las moléculas orgánicas sea mayor a medida que aumenta la concentración del oxidante y del catalizador, sin embargo, grandes cantidades de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y de  $\text{Fe}^{2+}$  limitan el porcentaje de degradación del contaminante, favoreciendo las reacciones secundarias por ejemplo un exceso de iones  $\text{Fe}^{+2}$  puede producir atrapamiento del radical hidroxilo. [63]

## 2.4 Microscopia electrónica de transmisión (Transmission Electron Microscopy-TEM)

Un microscopio es un instrumento que sirve para amplificar cosas que no podemos ver a simple vista. Una de las mayores atracciones para construir el TEM es que los electrones son más pequeños que los átomos entonces deberían ser posible, al menos teóricamente construir un microscopio que pudiera ver los detalles por debajo del nivel atómico.

El microscopio electrónico de trasmisión ofrece una solución ideal a los problemas que presentan los microscopios ópticos que no pueden obtener resolución atómica ya que la longitud de onda de la radiación incidente es demasiado grande. Con los lentes adecuados se pueden transformar los electrones difractados en la imagen real.[64]

La microscopía de trasmisión electrónica se basa en la interacción cuando se emite un haz de electrones dirigido hacia el objeto que se desea observar a una mayor magnificación. Una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada de la muestra. Los electrones, al igual que cualquier partícula, llevan asociada una longitud de onda, y se pueden usar sus propiedades ondulatorias para obtener imágenes.

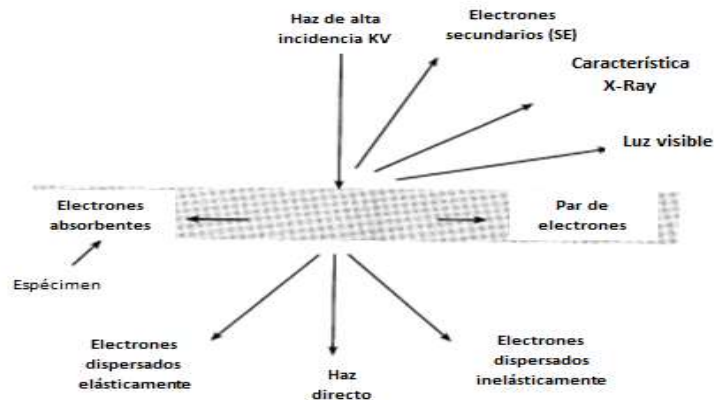


Figura 2. 3 Interacción del haz de electrones con la muestra [64]

Las señales generadas se observan en la Fig. 2.3 cuando interactúa un haz de electrones de alta energía con una muestra delgada. La mayoría de estas señales se puede detectar en diferentes tipos de TEM las direcciones mostradas para cada señal no siempre representan la dirección física de la señal, pero indican, de manera relativa, donde la señal es más fuerte.

En el TEM se puede alternar entre observar la imagen de la muestra y ver su patrón de difracción cambiando la potencia de la lente empleada. La alta resolución del TEM es el resultado de las pequeñas longitudes de onda a las que opera. Entre más grande sea el voltaje de operación del TEM, más grande será su resolución espacial lateral.

Para formar las imágenes de contraste de amplitud y los patrones de difracción, estos electrones se enfocan mediante un complejo sistema de campos electromagnéticos, que funcionan como lentes, cubren una determinada región de la muestra. En concreto, en el sistema utilizado hay tres tipos de lentes, una lente objetivo, una lente intermedia y una lente proyectora.

Una lente objetivo toma los electrones que salen de la muestra, los dispersa para formar un patrón de difracción en el plano focal posterior y los recombina para formar una imagen en el plano imagen. El poder de resolución depende de la longitud de la onda y de la calidad de las lentes objetivo. [65]

Si la lente intermedia se ajusta para que su plano objeto sea el plano imagen de la lente objetivo obtendremos la imagen en pantalla. Si se selecciona mediante un diafragma el haz principal obtendremos una imagen de campo claro, si se selecciona un haz dispersado obtendremos una imagen de campo oscuro. [66]

El plano imagen de la lente intermedia actúa como plano objeto de la lente proyectora, que amplifica y endereza la imagen o patrón de difracción mostrado en la pantalla. La imagen viene dominada por la presencia de átomos pesados ya que el factor de dispersión de los electrones varía mucho con el número atómico. También es importante recordar que la imagen que se graba es la proyección de la estructura a lo largo de la dirección del haz.

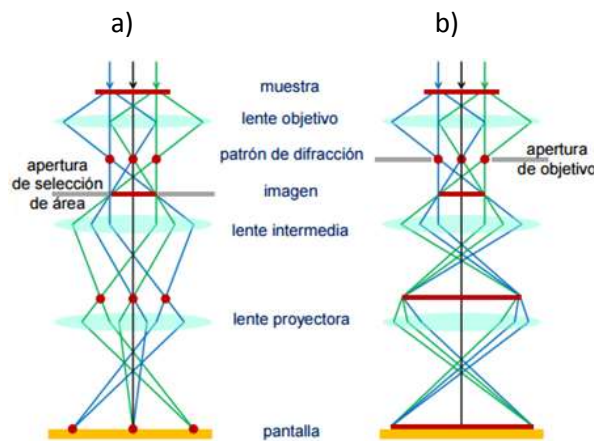


Figura 2 .4 Esquema de las diferentes configuraciones del microscopio para la formación de imágenes (a) y para la formación de patrones de difracción (b). [67]

### 2.4.1 Patrones de difracción

Difracción es una forma muy especial de dispersión elástica, es una desviación en la dirección de una onda en el borde de un obstáculo en su trayectoria; mientras que la dispersión se define como el proceso en el que las partículas son desviadas como consecuencia de la colisión.

Los patrones de difracción proporcionan información de la estructura cristalina de la muestra. La distancia del haz central a cada uno de los puntos del patrón es inversamente proporcional al espaciado cristalino. Estos patrones de electrones corresponden a diferentes energías de los electrones.

Indexar un patrón de difracción consiste en averiguar a qué familia de planos corresponde cada punto de dicho diagrama. Para ello se deberán conocer o bien las distancias interplanares a partir de las distancias exactas de los puntos debido a la difracción al haz central, o bien utilizar las distancias relativas y los ángulos entre los puntos de difracción, que son únicos para cada relación de familia de planos.**[68]**

### **3. DESARROLLO EXPERIMENTAL**

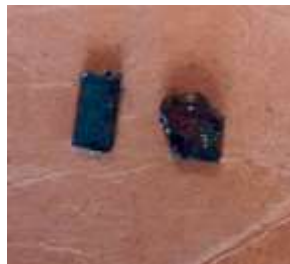
### 3 Metodología

La metodología que se siguió para el desarrollo del proyecto se dividió en tres etapas. La primera parte consistió en sintetizar las nanopartículas de hierro. También se caracterizaron las nanopartículas mediante la técnica de análisis TEM.

En la segunda etapa se prepararon las soluciones de la fenolftaleína y se realizaron la curva de calibración, asimismo se realizaron las pruebas de degradación únicamente con ozono. Finalmente en la tercera etapa ya caracterizadas las nanopartículas de hierro se realizaron experimentos a diferentes concentraciones de nanopartículas con ozono. Se tomaron muestras del reactor, a diferentes tiempos y se determinaron los parámetros óptimos de funcionamiento del proceso en función del porcentaje de remoción de COT y absorbancia.

#### 3.1 Materiales

Se utilizaron dos placas de 2 cm x 3 cm de hierro las cuales fueron lijadas antes de utilizarlos para la obtención de nanopartículas, la *Fig. 3.1* muestra las piezas de hierro. Se utilizó como disolvente agua destilada ya que este actuó como medio de dispersión para las nanopartículas, el agua destilada no recibió ningún tratamiento previo a su utilización.



*Figura 3.1 Piezas de hierro utilizadas para las nanopartículas de hierro*

#### 3.2 Síntesis de nanopartículas

Las nanopartículas de hierro fueron sintetizadas por el método físico de plasma pulsado en líquidos. Se utilizó un dispositivo, el cual tiene un motor eléctrico de 12 V DC, que hace subir y bajar una barra de vidrio que tiene acoplado un electrodo que es un caimán conectado a un cable donde se coloca en el caimán una placa de hierro.

Debajo de la barra de vidrio se coloca un vaso de precipitado de 40mL el cual tiene un cable con un caimán donde se conecta la otra placa de hierro que esta

acoplado a otra barra de vidrio, que lo sujeta un soporte universal para hacer más eficiente el método.

En el vaso de precipitado se vierten 40 mL de agua destilada, las piezas de hierro en los electrodos se deben colocar de tal manera que cuando vibre la barra de vidrio tengan contacto, se prende la fuente de poder y se generan las nanopartículas de hierro. (Fig. 3.2)



*Figura 3.2 Dispositivo para sintetizar nanopartículas*

Los electrodos se conectaron a una soldadora de arco eléctrico marca Truper, modelo SOT-100 en la Fig.3.3 se puede observar la imagen de la soldadora:



*Figura 3.3 Soldadora de arco eléctrico Truper, Modelo SOT-100 [68]*

Las condiciones de operación de la soldadora se muestran en la *Tabla 3.1*.

	Soldadora
Tiempo (min)	1-3 min
$\Delta V$ (volts)	48
Solvente	Agua destilada

*Tabla 3.5 Condiciones de operación soldadora Modelo SOT-100*

Se pesaron las dos piezas de hierro en la balanza analítica antes y después de realizar la síntesis de nanopartículas para saber qué cantidad se estaba generando de nanopartículas.

Para obtener 30 mg de nanopartículas se necesita un tiempo de contacto de las piezas de hierro de 1-3 minutos, dependerá el tiempo de contacto de las piezas de hierro para obtener la concentración que se desea de nanopartículas.

### 3.3 Caracterización de nanopartículas

Las nanopartículas de hierro fueron caracterizadas mediante la técnica TEM de campo claro y por difracción de electrones. Se obtuvieron imágenes de las cuales se puede determinar tamaño y distribución de las nanopartículas.

Se utilizó un Microscopio de Transmisión Electrónica marca JEOL modelo JEM-2100 (ver *Fig.3.4*) con una alimentación de 200 kV, tiene una fuente de electrones con un filamento de LaB6, para obtener las imágenes se utilizó una cámara CCD digital marca Gatán, modelo SC200. También cuenta con un analizador para Espectroscopía de Dispersión de Energía de Rayos- X.

Las muestras fueron preparadas de la siguiente manera: después de sintetizar las nanopartículas, se tomó con un capilar una muestra de la solución de nanopartículas de hierro; se tomó otra muestra de la solución y se ajustó el pH a 3 con una solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M; de cada una de las muestras se colocó una gota en una rejilla de cobre recubierto de carbono, se dejó secar a temperatura ambiente, también al finalizar la reacción se tomó una muestra de la solución realizándose de la misma manera y se llevó a que se analizaran en el TEM.

Las imágenes que se obtuvieron de las muestras, fueron analizadas por el software *ImageJ* para obtener sus características.





*Figura 3.4 TEM modelo JEM-2001, Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable [69]*

### 3.4 Reactor

Los experimentos se realizaron en un reactor semicontinuo de vidrio de una capacidad de 2L en la parte inferior tiene una entrada donde se inyecta una mezcla gaseosa aire-O<sub>3</sub> que pasa a través de un difusor una placa porosa que ayuda a difundir el ozono de manera uniforme en la muestra en forma de pequeñas burbujas. El reactor también tiene una salida en la parte superior que conduce el exceso de ozono a un destructor de ozono. Se le incorporo en la parte inferior papel filtro para cada uno de los experimentos a realizar. (Fig. 3.5)



*Figura 3. 5 Reactor para método ozono-Np's Fe*

### 3.4.1 Producción de ozono

El ozono fue generado a partir de aire utilizando un generador tipo corona de descarga marca Pacific Ozone Technology modelo Lab21 (ver figura 3.6). Las condiciones experimentales para la generación de ozono se presentan en la *Tabla 3.2*:

Porcentaje de ozono a la salida	Flujo de aire	Voltaje de salida	Presión en el reactor
80%	10 SCFH*	4.3 volts	8-10 psi

*Tabla 3.6 Condiciones de ozonación*

\*SCFH: pie cúbico por hora



*Figura 3.6 Generador de ozono y panel de control [70]*

### 3.5 Degradación de fenolftaleína

Para cumplir el objetivo se tomaron las mejores condiciones de operación que fueron volumen, presión del sistema, voltaje del generador de ozono, concentración de nanopartículas, pH y tiempo de tratamiento. Las demás condiciones son parámetros que se cuantificaron para monitorear la eficiencia del tratamiento.

#### 3.5.1 Preparación de la muestra a analizar

Se preparó una solución 60 ppm de fenolftaleína a pH=3 de la siguiente manera: pesar 1g de fenolftaleína y diluirla en 100ml de etanol (solución A), colocar en un vaso de precipitado de 1L, 1L de agua y 6 ml de la solución A en agitación (solución B). Agregar 10 microlitros de ácido sulfúrico 1M, en la solución B y medir con el potenciómetro un pH=3 (solución C).

#### 3.5.2 Curva de calibración de fenolftaleína

Se prepararon 6 soluciones con diferentes concentraciones las cuales son: 5, 10, 15, 20, 25, 30 ppm. Las soluciones se prepararon de la siguiente manera: un litro de agua destilada se vertió en un vaso de precipitado de 1L, en agitación se agregó 0.5 ml (500 microlitos) de la solución A, se ajustó el pH a 9 agregando NaOH 1M después se tomó una muestra y se midió la absorbancia en el espectrofotómetro.

Para las demás muestras solo se agregó los microlitos de la solución A para tener la concentración deseada y se ajustó el pH en cada una de las muestras. Se obtuvieron los correspondientes espectros de absorción en un intervalo de 400 a 700 nm utilizando un espectrofotómetro *HACH DR/5000* (FIG.3.6) y celdas de cuarzo, tomando la longitud de onda máxima ubicada en 550 nm para fenolftaleína.

#### 3.5.3 Tratamiento ozono-nanopartículas de hierro

Primero se realiza el tratamiento sólo con ozono; se conecta el reactor al generador de ozono, el volumen de muestra es el de la solución C que fue de: 500mL, se aplican las condiciones experimentales de la *Tabla 3.2* durante 60 minutos. Durante el tratamiento se tomaron muestras de 2 mL cada 10 minutos.



*Figura 3.7 Esquema del proceso de ozonación.*

Una vez acoplado el equipo como se muestra en la *Fig. 3.7* se llevó a cabo la reacción sobre una muestra de 500 mL de la solución C con ozono constante, y variando la cantidad de nanopartículas de 30mg, 60mg y 90 mg. Se realizan 3 experimentos con las diferentes cantidades de nanopartículas, para poder estandarizar el proceso.

#### 3.5.4 Método espectrofotométrico

Se estudió la medida de la absorbancia a una longitud de onda de 550 nm para ello se empleó un espectrofotómetro HACH DR/5000 (*Fig. 3.8*). Las muestras fueron preparadas de la siguiente manera: se toma un mililitro de muestra y se diluyen con otro mililitro de agua destilada, agregándoles 10 microlitros de una solución NaOH 1M a cada muestra para obtener un pH:9.



*Figura 3.8 HACH DR/5000*

#### 3.6 Método de Carbono Orgánico Total (COT)

Al término de los 5 experimentos se tomó de cada muestra 9 mL, se centrifugaron únicamente las 3 muestras que contenían nanopartículas de hierro (30 mg, 60mg y 90 mg) se empleó una centrifuga M-240 (*ver Fig. 3.9*) durante 20 min a 10000 r.p.m.



*Figura 3.9 Centrifuga M-240*

Las pruebas de Carbono Orgánico Total se realizaron en el laboratorio de Ingeniería Química en el Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM con el equipo Shimadzu. (ver Fig. 3.10)

Posteriormente se analizaron las 5 muestras y los resultados obtenidos se dan en ppm.



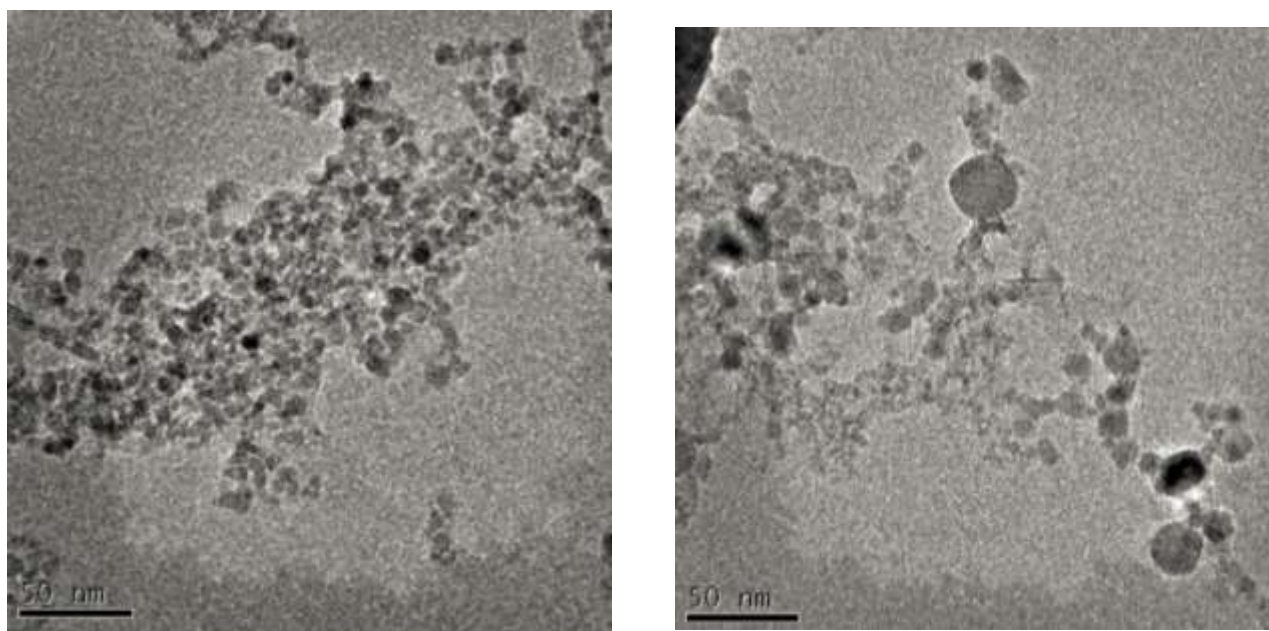
*Figura 3.10 Shimadzu*

## **4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### 4. Resultados y discusión

#### 4.1 Tamaño y distribución de las nanopartículas

Cada una de las técnicas utilizadas para la caracterización de las muestras obtenidas, cumplen una función específica. En el caso de la microscopía de transmisión electrónica (TEM) a través de las imágenes pudimos medir y tener una distribución del tamaño. Se pueden observar en las siguientes imágenes en campo claro en la Fig. 4.1.



*Figura 4.1 Imágenes de TEM de nanopartículas de hierro con pH:6.3 en medio líquido.*

En la *Fig. 4.1* se muestra una imagen de las nanopartículas obtenidas por plasma pulsada en líquidos. Se observa que dichas partículas son esféricas y presentan aglomeraciones entre ellas. También se representa el histograma de distribución de tamaños en la *Figura 4.2*

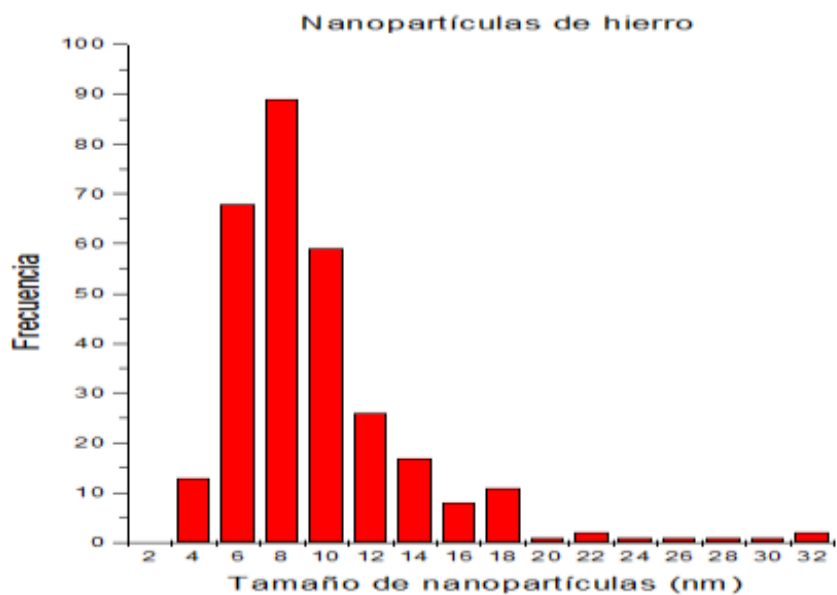


Figura 4.2 Histograma de nanopartículas de hierro

En la Fig. 4.3 observaremos una micrografía de alta resolución MET donde nos revela que las nanopartículas más pequeñas son en su mayoría monocristalina, debido a que se observa las columnas de átomos bien ordenadas a lo largo de toda la nanopartícula.

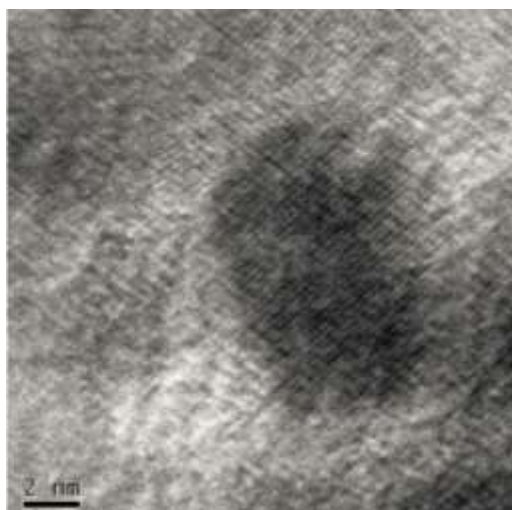


Figura 4.3 Partículas monocristalinas

En este estudio se modificó el pH a 3 como se indica en el apartado de Desarrollo experimental en 3.3 Caracterización de nanopartículas, esto debido a que la reacción ha demostrado que solo es efectivo si tiene estas condiciones experimentales; si bien algunos autores [71, 72, 73] fijan el valor óptimo de pH en



torno a 3; siendo este el pH óptimo para la formación de radicales  $\text{OH}\cdot$  y a este nivel el hierro funciona mejor como catalizador. Un aumento de pH conduce a la precipitación del hierro como  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  impidiendo que se lleve a cabo la reacción; la Fig. 4.4 muestra las imágenes de nanopartículas de hierro con pH 3

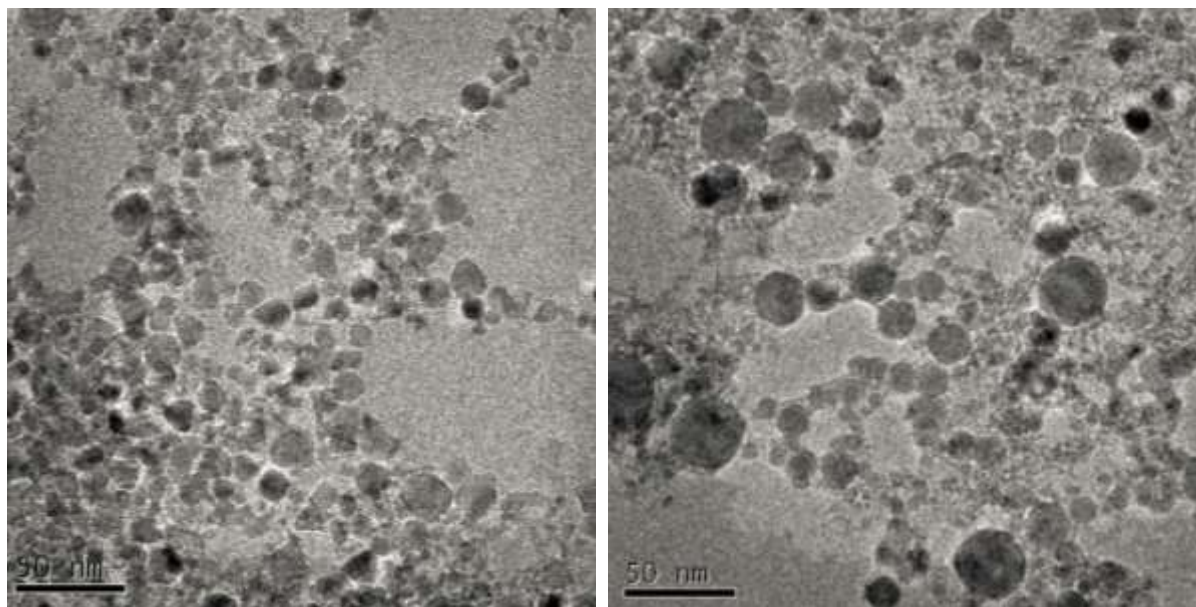


Figura 4.4 Imágenes de TEM de nanopartículas de hierro con pH:3

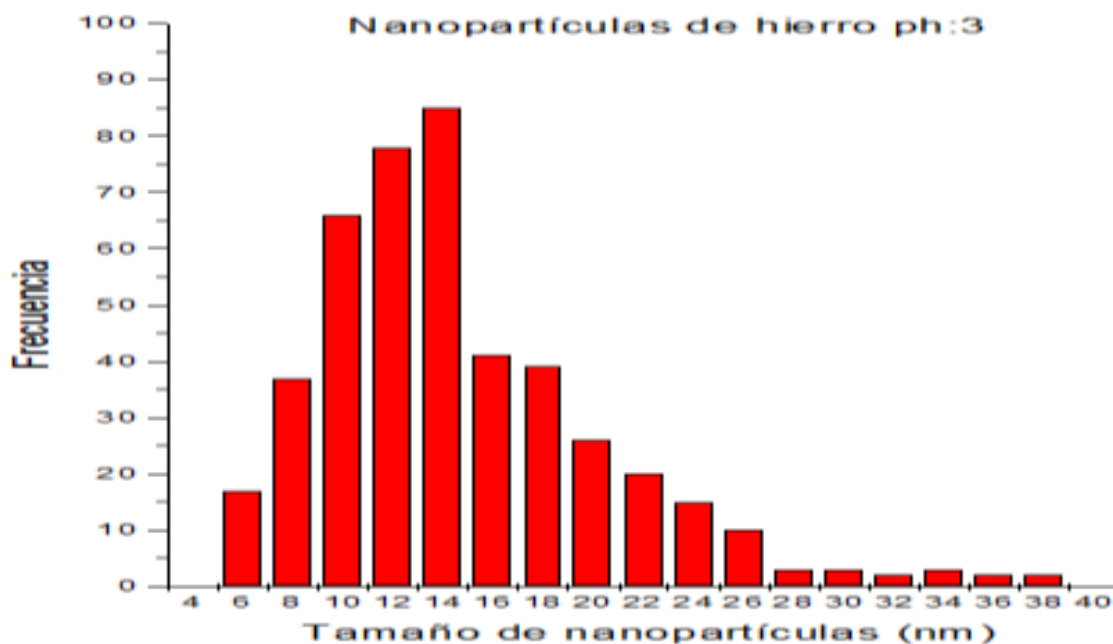


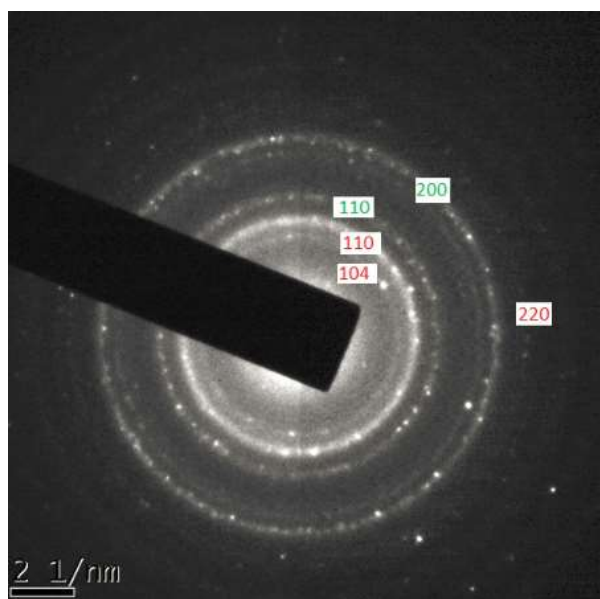
Figura 4.5 Histograma de nanopartículas de hierro pH: 3

En la *Figura 4.4 y 4.5* se observa que no hay cambios apreciables en la forma ni en el tamaño debido a que el proceso de síntesis de nanopartículas sucede en tiempos muy pequeños. Lo que si se apreció en los experimentos es el cambio de color de la solución de las nanopartículas, al tener mayor tiempo de contacto los dos electros de Fe se observa que la solución puede ir de un café claro a un café oscuro. Esto se debe a que la generación de nanopartículas por plasma pulsado en líquidos a mayores tiempos de contacto se espera una mayor producción de nanopartículas.

Por lo que respecta a los diferentes tipos de pH, al comparar las gráficas 4.2 y 4.5 se puede apreciar un cambio en el tamaño promedio de las partículas de hierro. En el pH 6.3 el tamaño va de 6 a 10 nm aproximadamente, mientras que para pH 3 el tamaño varia de 8 a 18 nm. La forma de las nanopartículas también se ven afectadas por el cambio de pH ya que se observa que con pH 3 las nanopartículas son más grandes en comparación con el otro pH 6 y tienen mayores aglomeraciones. Lo anterior indica que el pH es un factor importante en el tamaño de las nanopartículas.

### 4.1.1 Análisis patrones de difracción

Se analizaron también los patrones de difracción electrónica de las siguientes figuras, en la *Fig. 4.6* se muestra uno de los patrones de difracción obtenidos en el microscopio con pH:6 y en la *Fig. 4.7* es el patrón de difracción con un pH: 3 para las nanopartículas de hierro.



*Figura 4.6* Patrón de difracción Np's de hierro pH 6

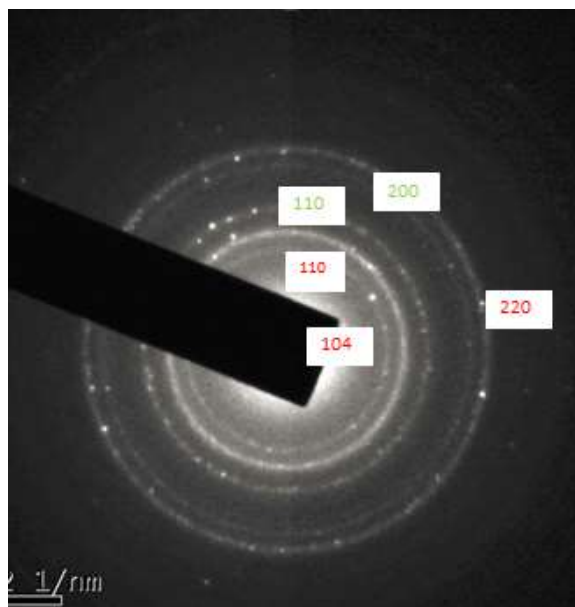


Figura 4.7 Patrón de difracción  $Np$ 's de hierro pH:3

Al medir los anillos y al compararlos se observa que son semejantes en longitud y en su distancia interplanar ver *Tablas 4.1 y 4.2*. Esto nos indica que al agregar las nanopartículas de hierro al reactor y cambiar de pH:6 a pH:3 no cambia su estado de oxidación. Teniendo presencia de hierro metálico y óxido de hierro ( $Fe_2O_3$ ) en ambas muestras.

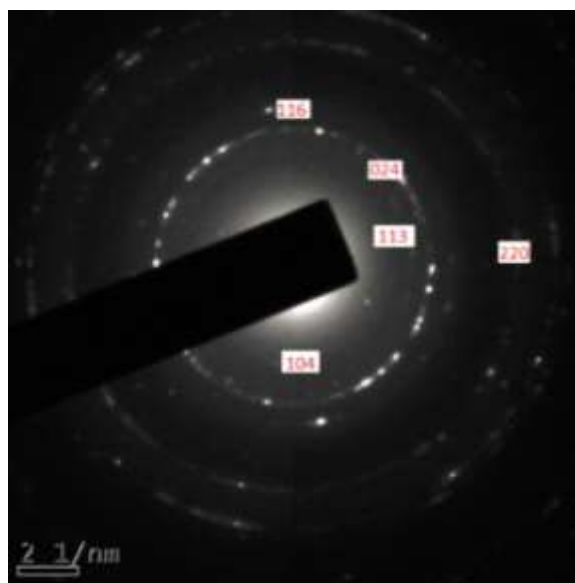
Longitud(nm)	Radio(nm)	D – interplanar (1/r) °A	Planos	Fase
5.59	2.795	0.3578	[104]	$Fe_2O_3$
6.761	3.3805	0.2958	[110]	$Fe_2O_3$
8.525	4.2625	0.2346	[110]	Fe metálico
11.589	5.7945	0.1725	[200]	Fe metálico
12.489	6.2445	0.1601	[220]	$Fe_2O_3$

Tabla 4.1 Distancia  $Np$ 's de hierro pH: 3

Longitud nm)	Radio (nm)	D-interplanar (1/r) °A	Planos	Fase
6.352	3.176	0.3149	[104]	$Fe_2O_3$
7.553	3.7765	0.2648	[110]	$Fe_2O_3$
9.028	4.514	0.2215	[110]	Fe metálico
10.048	5.024	0.1990	[200]	Fe metálico
12.752	6.376	0.1568	[220]	$Fe_2O_3$

Tabla 4.2 Distancia  $Np$ 's de hierro pH: 6

Al finalizar la reacción también se analizó el patrón de difracción electrónica de la siguiente figura, *Fig. 4.8* con un pH:3 donde se muestra que el hierro metálico se oxida a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Debido a que únicamente se observan las fases de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .



*Figura 4.8 Patrón de difracción de Np's de hierro pH 3*

También por espectroscopia Mössbauer se determinó que la especie que domina al sintetizar las nanopartículas de hierro por plasma pulsado en líquidos es el  $\text{Fe}^0$  (hierro metálico) con un 52%, seguido del  $\text{Fe}^{+3}$  con un 41.4% y finalmente  $\text{Fe}^{+2}$  con un 5.6 %.

### 4.2 Curva de calibración de la fenolftaleína

Para determinar la concentración de la fenolftaleína que corresponde a cierta absorbancia, es necesario elaborar primero una curva de calibración en la cual se tengan concentraciones conocidas de la fenolftaleína en la solución. La curva de calibración preparada en el rango de 0 a 30 ppm, se presenta en la *figura 4.9*, muestra la curva patrón, así como la ecuación de la regresión lineal que se ajusta a la recta; se aprecia la absorbancia y la concentración del indicador ácido-base tiene una respuesta directamente proporcional. La curva de calibración se aproxima a la ley de Lambert-Beer debido a que tiene un coeficiente de correlación de 0.9803 y los datos son fidedignos por lo que se hace uso de ella para la concentración de la fenolftaleína.

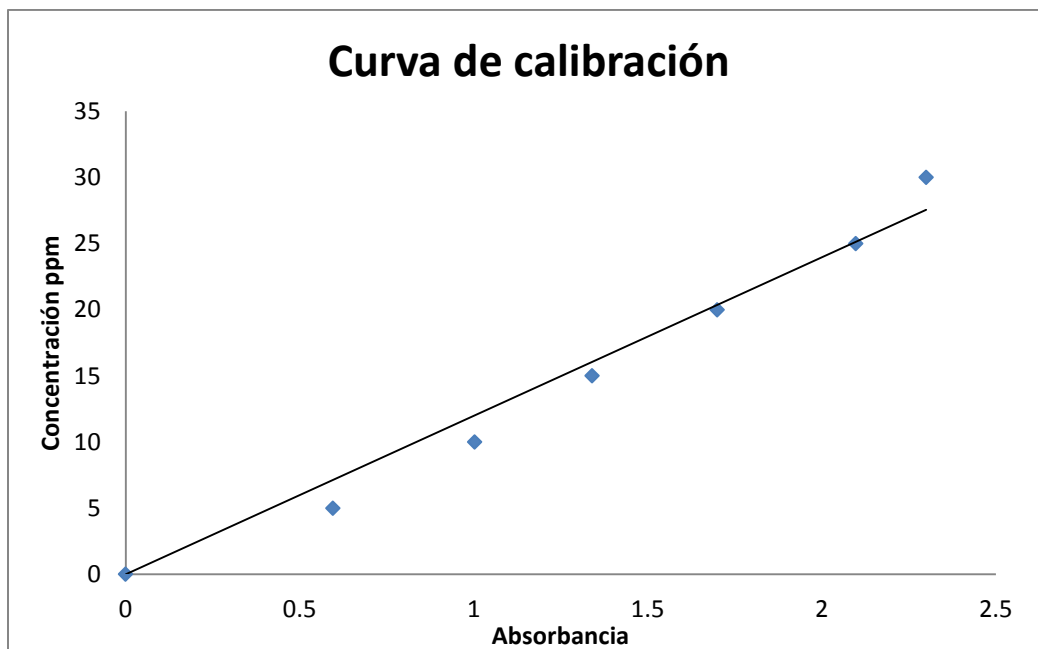


Figura 4.9 Curva de calibración utilizada para los estudios de degradación de fenolftaleína

Se logró obtener una curva de calibración con respuesta lineal para el rango de concentraciones de 0 a 30 ppm. La curva de calibración es una recta y su ecuación es:

$$y = 13.456x$$

donde  $y$  = concentración,  $x$  = absorbancia

El coeficiente de correlación lineal ( $R^2$ ) obtenido para esta curva es de 0.9803, valor que da certeza a que se tiene una recta directamente proporcional y que permite la cuantificación del analito en una muestra.

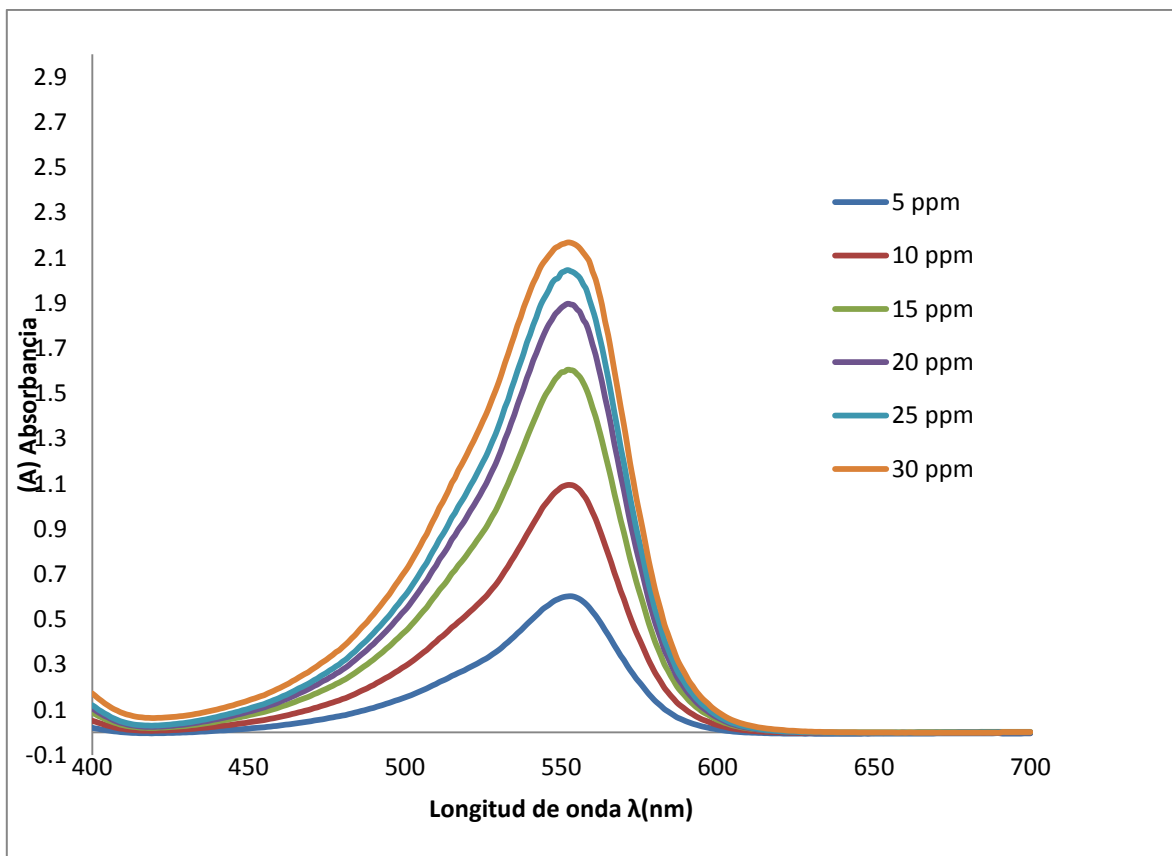


Figura 4.10 Espectro de absorción de la fenolftaleína a diferentes concentraciones.

La figura 4.10 muestra los espectros de absorción UV-Visible de la fenolftaleína a las diferentes concentraciones, el cual muestra una banda de resonancia del plasmón de superficial centrada a 550 nm, característica de la fenolftaleína.

### 4.3 Degradación de fenolftaleína

#### 4.3.1 Resultados tratamiento de ozonación

Los resultados de los espectros obtenidos en el tratamiento de ozonación para la degradación de fenolftaleína en 60 minutos se presentan en las Figuras 4.11, 4.12 y 4.13

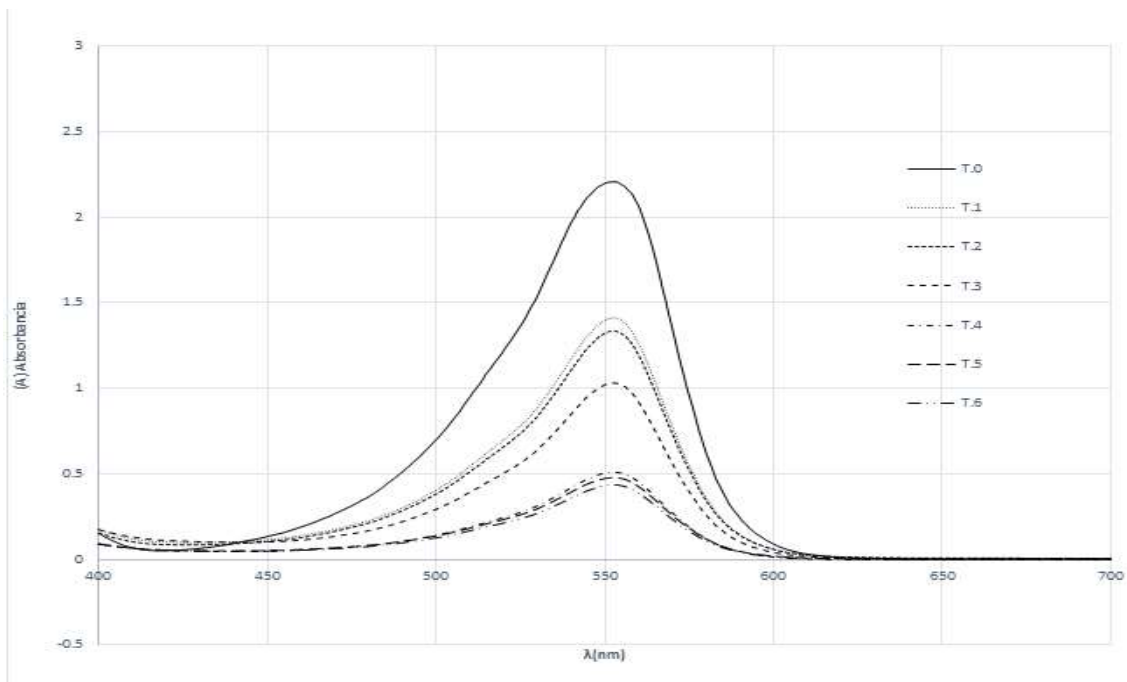


Figura 4.11 Reacción de ozonación primera corrida

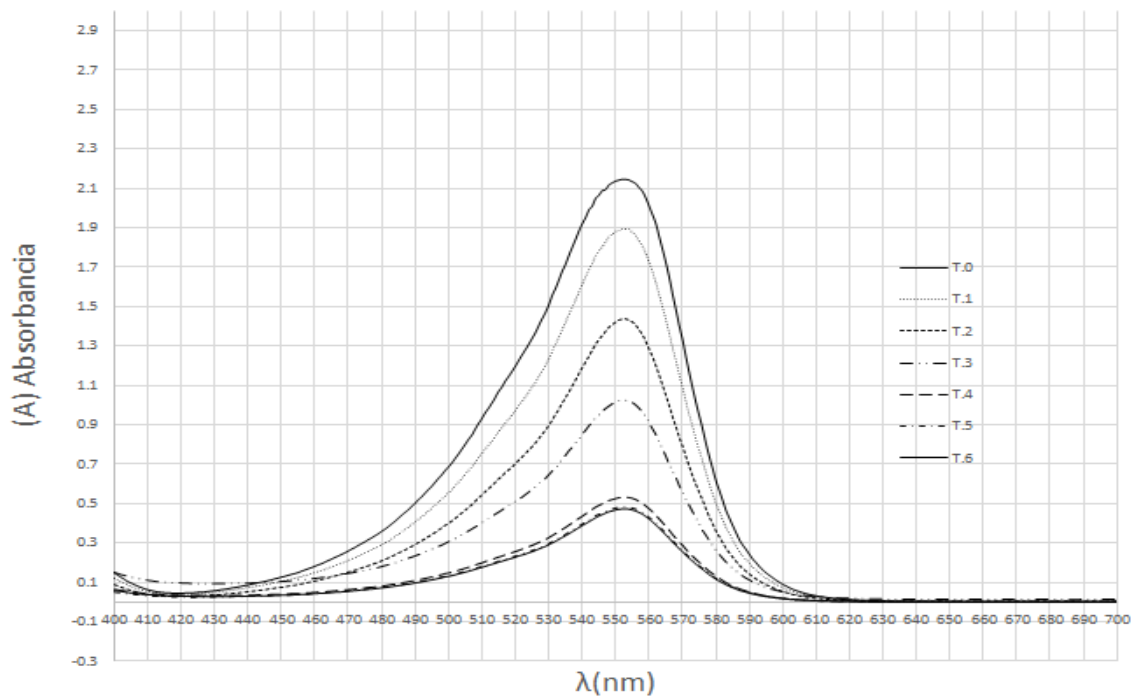


Figura 4.12 Reacción de ozonación segunda corrida

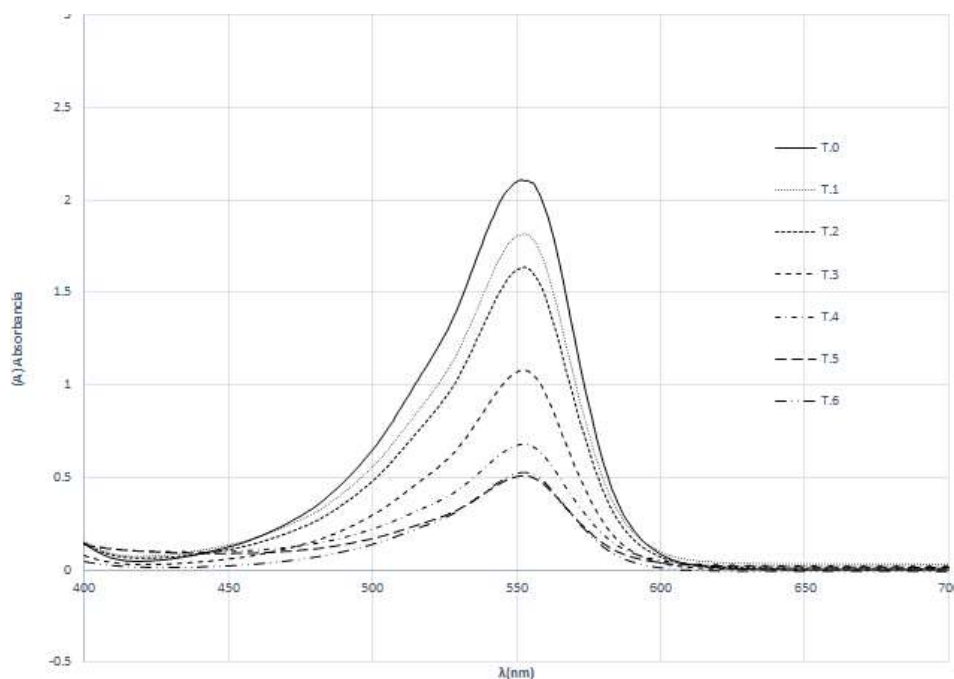


Figura 4.13 *Reacción de ozonación tercera corrida*

Al realizar diferentes ensayos se logró degradar la fenolftaleína, en un tiempo de reacción de 60 minutos para las corridas con ozono, teniendo una concentración inicial de 60 ppm pero como se mencionó en el capítulo 3 en el apartado 3.5.4 método espectrofotométrico; se diluyo a la mitad la muestra para poder medir el espectro de absorción de la fenolftaleína, teniendo una concentración inicial de 30 ppm.

En la *tabla 4.3* podemos observar que se tiene una absorbancia semejante en las tres corridas, en los primeros 30 minutos es cuando hay mayor degradación de fenolftaleína y en los siguientes 30 minutos es mínimo la degradación. Se realizaron tres corridas para poder estandarizar el proceso, y así tener un promedio de las absorbancias para poder obtener las concentraciones en los diferentes tiempos y poderlos comparar.

Tiempo (min)	1	2	3	Promedio
0	2.178	2.137	2.198	2.198
10	1.808	1.882	1.398	1.696
20	1.62	1.421	1.321	1.454
30	1.069	1.015	1.02	1.035
40	0.673	0.526	0.505	0.568
50	0.521	0.478	0.473	0.491
60	0.505	0.468	0.431	0.468

*Tabla 4.3 Absorbancias de experimento ozonación*



Se cambió la absorbancia a concentración con la ecuación de la curva de calibración, despejando  $x$ = concentración quedando la ecuación de la siguiente manera:

$$y = 13.456x$$

Tiempo (min)	Concentración (ppm)	% de remoción
0	29.567	0
10	21.174	27.09
20	17.381	44.059
30	12.527	57.632
40	5.660	80.857
50	5.233	82.300
60	4.673	84.194

*Tabla 4.4 Concentraciones y % de remoción con ozono*

La *Tabla 4.4* nos muestra la concentración que se tiene cuando se toman las muestras cada 10 minutos en el reactor, teniendo después de 30 minutos un porcentaje de remoción del 44.06%, posteriormente se observa que la degradación continua manteniéndose constante hasta el término de la reacción lográndose una degradación del 84.19% de remoción de fenolftaleína solamente con ozono después de 60 minutos de reacción.

Se realizando los mismos cálculos para los siguientes experimentos, tomando en cuenta tres corridas de cada uno, cuando se le agregan las diferentes cantidades de nanopartículas de hierro a 30mg, 60mg y 90 mg.

### 4.3.2 Reacción ozono-30mg de nanopartículas de hierro

En la *Figura 4.14* se observa el efecto al utilizar 30 mg de nanopartículas de hierro y en la *Tabla 4.5* nos muestra la concentración y el porcentaje de remoción de fenolftaleína en los diferentes tiempos durante los 60 minutos que transcurrieron en la reacción.

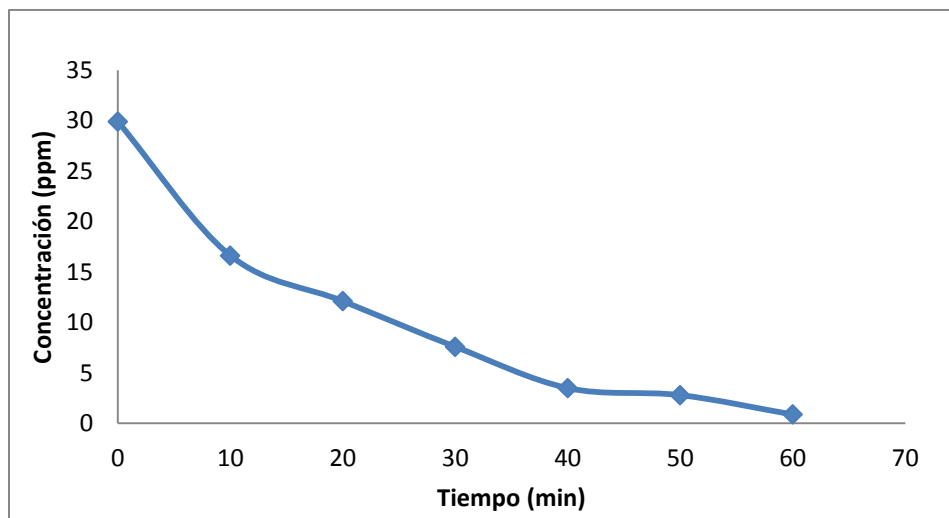


Figura 4.14 Concentración vs Tiempo reacción ozono-30 mg nanopartículas de hierro

Tiempo (min)	Concentración(ppm)	% de remoción
0	29.9123	0
10	16.6300	44.40
20	12.1128	59.51
30	7.5864	74.64
40	3.4916	88.33
50	2.7953	90.66
60	0.8733	97.08

Tabla 4.5 Concentración y porcentaje de remoción ozono-30mg Np's Fe

En la Tabla 4.5 se observó que cuando se agregó 30 mg de nanopartículas de hierro a la solución se obtiene una degradación del 74.64% a los 30 minutos, y posteriormente continua la degradación pero de manera más lenta hasta el término de la reacción, lográndose una degradación casi total de 97.08%. Se demostró que al agregarle las nanopartículas se tiene una mayor eficiencia, permitiendo que existan más sitios activos para generar radicales hidroxilo y por ende mayor probabilidad de que se incremente el porcentaje de degradación del indicador ácido-base fenolftaleína.

4.3.4 Reacción ozono-60mg de nanopartículas de hierro

En la Figura 4.15 se observa el efecto al utilizar 60 mg de nanopartículas de hierro y en la Tabla 4.6 nos muestra la concentración y el porciento de remoción de fenolftaleína en los diferentes tiempos.

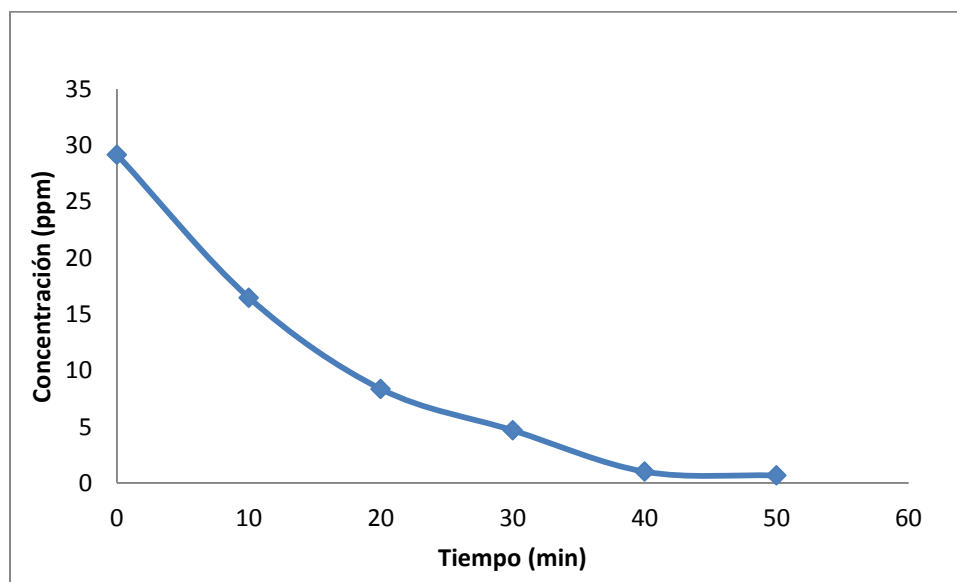


Figura 4.15 Concentración vs Tiempo reacción ozono-60 mg nanopartículas de hierro

Tiempo	Concentración	% de remoción
0	29.1741	0
10	16.4675	43.554
20	8.3556	71.360
30	4.6800	83.958
40	1.0133	96.527
50	0.6711	97.700

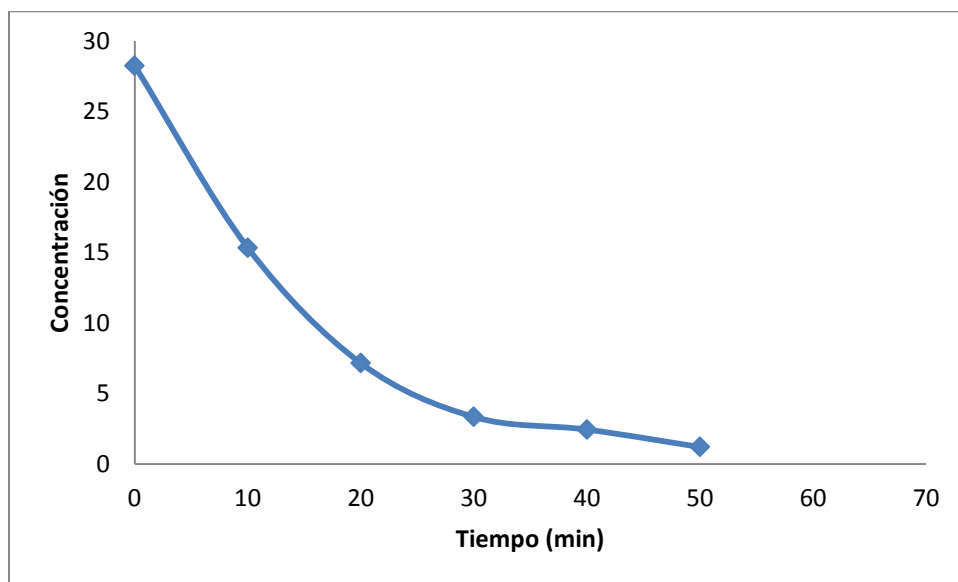
Tabla 4.6 Concentración y porciento de remoción ozono-60mg nanopartículas de Fe

Si comparamos el tiempo, al agregarle 60 mg de nanopartículas se disminuye a 50 minutos la degradación de la fenolftaleína, teniendo a los 20 minutos el 71.36 % y después de 40 a 50 minutos se mantiene constante la concentración de fenolftaleína llegando al final de la reacción con remoción del 97.7% de fenolftaleína.

4.3.5 Reacción ozono-90mg de nanopartículas de hierro

En la *Figura 4.16* nos presenta la concentración a través del tiempo al agregarle 90 mg de nanopartículas de hierro, donde se puede observar la disminución de la concentración de fenolftaleína, donde se redujo el tiempo a 50 minutos obteniendo 98.46% de remoción de color ver *Tabla 4.7* ya que a los 60 minutos ya no se percibe color.

Esto indica que el procedimiento es efectivo para degradar el compuesto. Pero que a una determinada cantidad de nanopartículas y con las condiciones de operación que se utilizaron ya se obtuvo la remoción máxima, debido que a partir de los 30 minutos es mínimo la remoción.



*Figura 4.16* Concentración vs Tiempo reacción ozono-90 mg nanopartículas de hierro

Tiempo	Concentración	% de remoción
0	29.1045	0.000
10	16.1750	44.424
20	7.9578	72.658
30	4.1045	85.897
40	1.2029	95.867
50	0.4467	98.465

*Tabla 4.7* Concentración y porcentaje de remoción ozono-90mg nanopartículas de Fe

La comparación de los espectros de absorción UV-visible para las diferentes cantidades de nanopartículas de 30mg, 60mg y 90 mg y la reacción con ozono, se muestran en la Figura 4.17.

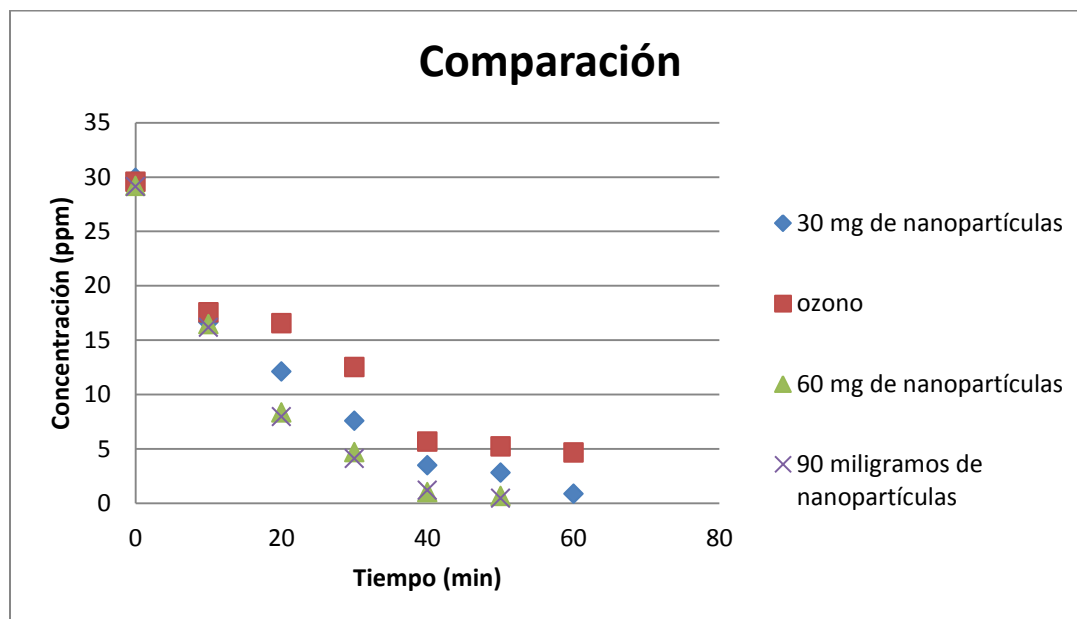


Figura 4.17 Concentración vs Tiempo reacción ozono- nanopartículas de hierro

Los resultados obtenidos del tratamiento ozono-nanopartículas de hierro, confirman que la eficiencia de usar nanopartículas de hierro puede ser superior que solo usar ozono, obteniendo eficiencias de remoción del 98% para los parámetros considerados en esta investigación.

En la Figura 4.17 podemos observar la comparación de los 4 experimentos donde a los 10 minutos tienen un comportamiento similar, mientras va transcurriendo el tiempo se va degradando la fenolftaleína, observamos solo la reacción con ozono llega a degradarse a una concentración de 5 ppm sin embargo si solo le agregamos 30 mg de nanopartículas de hierro llega a una concentración de 0.87 ppm.

Pero al agregarle 60 y 90 mg de nanopartículas de hierro se disminuye el tiempo de reacción a 50 minutos, obteniendo similares concentraciones disminuyendo el tiempo que si se le agregaran 30 mg de nanopartículas de hierro.

Sobre la base a lo anterior se determinó que al agregarles mayor número de nanopartículas de hierro se ira degradando en mayor cantidad la fenolftaleína, pero a concentraciones altas de Fe como se observa en las Fig. 4.10 hay un cambio significativo se observa que la concentración se mantiene constante en los

últimos 20 minutos, si se agrega 60 o 90 mg de nanopartículas de hierro esto se debe que a concentraciones altas de Fe, la velocidad de oxidación decrece debido a la cantidad de radicales hidroxilo que pueden ser secuestrados por las especies de Fe [74,75,76] Por eso es importante tener las condiciones óptimas de nanopartículas de hierro/ozono.

Finalmente en la *Figura 4.18* se presenta la imagen de las muestras obtenidas durante el tratamiento de la reacción ozono con 90 mg de nanopartículas de hierro.



*Figura 4.18 Muestras tratamiento ozono-90mg nanopartículas de Fe*

### 4.4 Estudio cinético de la reacción

De los resultados obtenidos de la degradación para cada experimento se efectuó el estudio cinético para cada uno de ellos.



A= fenolftaleína

B= ozono (OH•)

$$-r_A = K C_a^\alpha C_B^\beta$$

$$-r_A = K C_a^\alpha$$

Método integral de Primer orden

$$\alpha = 1$$

$$\ln \left( \frac{C_{AO}}{C_a} \right) = kt$$

### Cinética reacción ozono sin nanopartículas de hierro

Podemos ver en la figura 4.19 donde se observa que el comportamiento que adquiere la degradación de fenoltaleína es una cinética de primer orden, con una  $k=0.0334\text{min}^{-1}$ . Teniendo un índice de correlación del 0.9942 que es la confiabilidad.

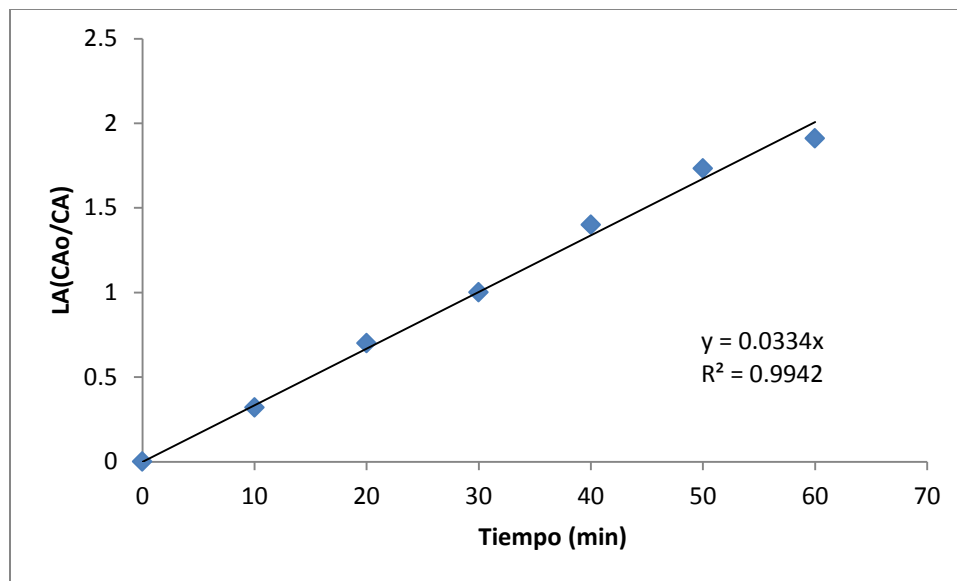


Figura 4.19 Cinética de la reacción ozono sin nanopartículas de hierro.

### Cinética reacción ozono-30 mg nanopartículas de hierro

Se observa en la *Figura 4.20* que el comportamiento que adquiere la degradación de la fenoltaleína es una cinética de primer orden, con una  $k= 0.0441\text{min}^{-1}$ . Teniendo un índice de correlación del 0.999.

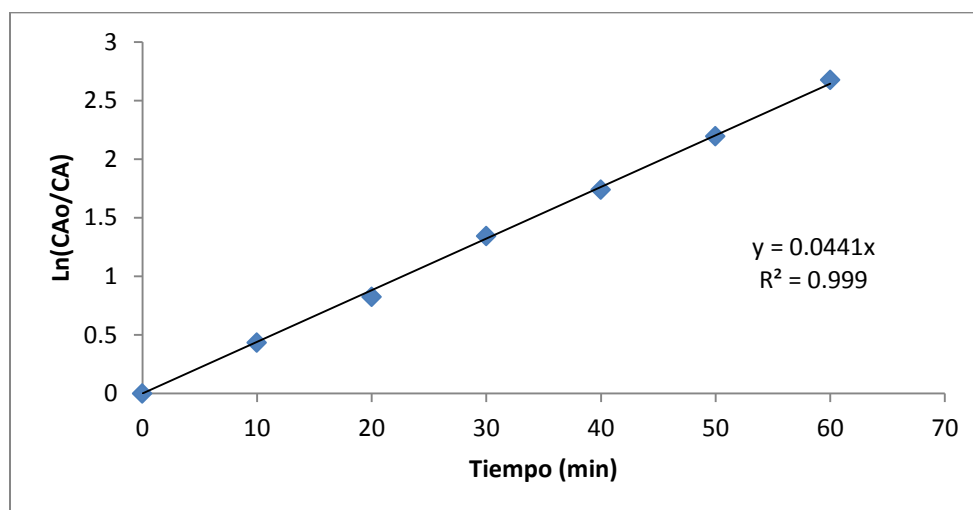
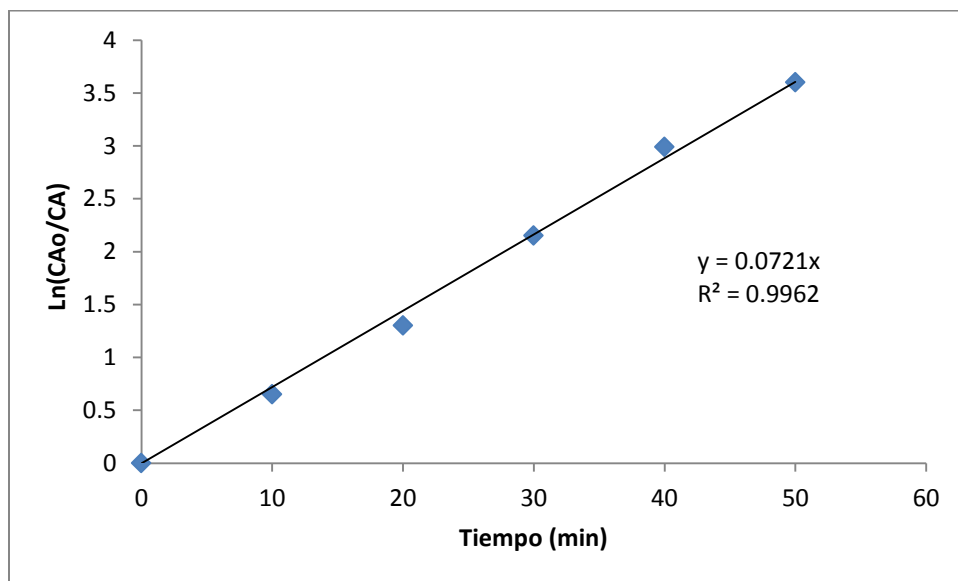


Figura 4.20 Cinética de la reacción ozono-30mg de nanopartículas de hierro.

**Cinética reacción ozono-60 mg nanopartículas de hierro**

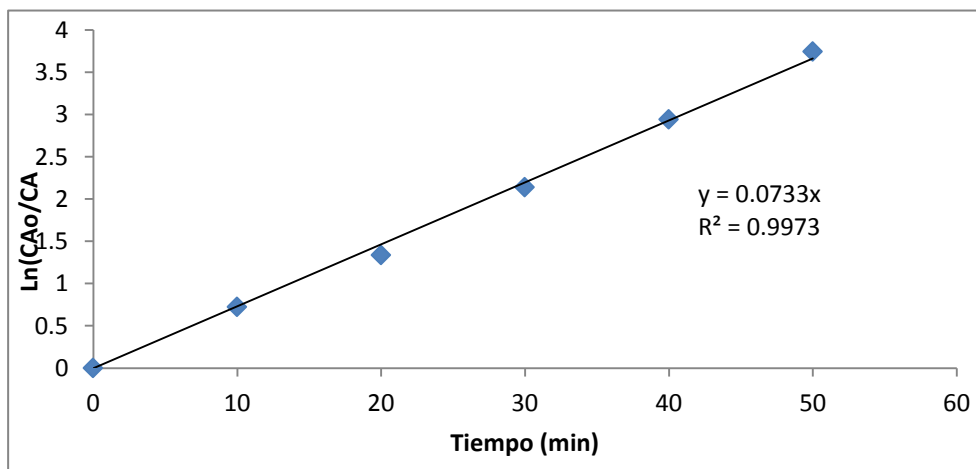
Se observa en la *Figura 4.21* que el comportamiento que adquiere la degradación de la fenolftaleína es una cinética de primer orden, con una  $k= 0.0721\text{min}^{-1}$  . Teniendo un índice de correlación del 0.9962.



*Figura 4.21* Cinética de la reacción ozono-30mg de nanopartículas de hierro.

**Cinética reacción ozono-90 mg nanopartículas de hierro**

Se observa en la *Figura 4.22* que el comportamiento que adquiere la degradación de la fenolftaleína es una cinética de primer orden, con una  $k= 0.0733\text{min}^{-1}$ . Teniendo un índice de correlación del 0.9973



*Figura 4.22* Cinética de la reacción ozono-90mg de nanopartículas de hierro.



## 4. Resultados y Discusión

Comparando los resultados (ver en la Tabla 4.8) de los experimentos se puede decir que las reacciones fueron de primer orden, la constante cinética es directamente proporcional a la concentración inicial de la fenolftaleína. Se observó que cuando se le agregan nanopartículas de hierro la velocidad de reacción aumenta significativamente, mostrando mayor respuesta que utilizando únicamente ozono es indicativo de una cinética intrínseca y se supone que hay transferencia de masa.

Si agregamos de 60 a 90 mg de nanopartículas sigue aumentando la velocidad de reacción pero de manera muy semejante debido que en estos dos experimentos la desaparición de color fue en menor tiempo y por lo tanto se obtuvo un máximo porcentaje de degradación, obteniendo las condiciones óptimas para la degradación de fenolftaleína.

Experimento	Orden de reacción	Constante de velocidad ( $\text{min}^{-1}$ )	Correlación ( $R^2$ )
Ozono	1	0.0334	0.9942
Ozono-30mg nanopartículas de Fe	1	0.0441	0.999
Ozono-60mg nanopartículas de Fe	1	0.0721	0.9962
Ozono-90mg nanopartículas de Fe	1	0.0733	0.9973

Tabla 4.8 Comparación de cinéticas de reacción

### 4.5 Resultados Carbono Orgánico Total

Los resultados obtenidos de los 5 experimentos del proceso (solución madre 60 ppm, reacción con ozono, ozono- 30 mg, ozono-60 mg y ozono-90 mg Np's de hierro) se muestran a continuación (ver Tabla 4.9):

Experimentos	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)
Solución madre	909.3	911.7	2.333
Ozono	467.9	470.3	2.335
Ozono-30 mg	128.2	130.6	2.347
Ozono-60 mg	103.1	105.3	2.444
Ozono- 90 mg	36.33	38.67	2.337

Tabla 4.9 Resultados COT

Con respecto a los resultados de COT mostrados en la Tabla 4.9 este mantuvo una tendencia desde el primer experimento usando ozono y al utilizar ozono-nanopartículas y al aumentar la cantidad de nanopartículas de hierro. Se cuenta el

carbono que se encuentra en la molécula de fenolftaleína y la del etanol ya que la fenolftaleína solo es soluble en alcoholes.

Experimento	% remoción
60 ppm	0
Ozono	49
ozono-30 mg	86
ozono-60mg	89
ozono-90 mg	96

Tabla 4.10 % de remoción COT

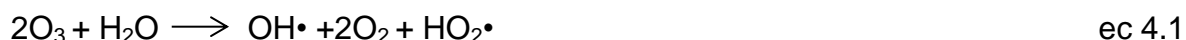
En la *tabla 4. 10* podemos observar que existe una relación directa entre la disminución del color en cada uno de los experimentos y el porcentaje de remoción de carbono orgánico total. Utilizando solo ozono tenemos una alta remoción de fenolftaleína con un 49%, pero al ir agregando de 30 a 60 mg de nanopartículas de hierro observamos que llega de 86 a 96% de remoción de carbono orgánico total.

Con 90 mg de nanopartículas de hierro observamos que llega casi a la mineralización con un 96% de remoción de carbono orgánico total donde se cubren todas las sustancias orgánicas e inorgánicas presentes en la muestra, esto significa que la mineralización aumenta a medida que incrementa la cantidad de nanopartículas.

### 4.6 Mecanismo de reacción

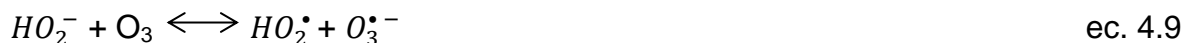
#### Reacción únicamente con ozono

El ozono tiende a reaccionar en solución vía oxidación directa, generando especies radicalarias libres en solución. El mecanismo de oxidación directa del ozono en agua se muestra a continuación (ec. 4.1 al 4.7)[77]:





Una vez que se forma el peróxido de hidrógeno ec.4.2, también el proceso de peroxonación puede estar ocurriendo. Como se muestra en las siguientes ecuaciones (ec. 4.8 a 4.12)

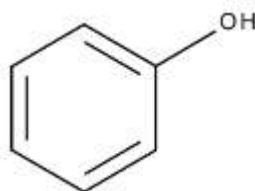


### Reacción con nanopartículas de hierro

Al adicionarle nanopartículas de hierro al sistema de ozonación aumenta la descomposición del ozono para introducir radicales  $OH\bullet$ . Debido a que se usa hierro metálico se propone la reacción 4.13 ocurriendo las demás reacciones encontradas en la bibliografía.[77]



Al degradarse la fenoltaleína con radicales  $OH\bullet$ , este puede ser alguno de los subproductos:



**fenol**

## **5. CONCLUSIONES**

## 5. Conclusiones

Los resultados obtenidos en este trabajo experimentalmente confirman que la hipótesis fue verdadera esto implica que:

La aplicación del proceso Fenton con Nanopartículas de Hierro, mostraron buenas alternativas para el tratamiento de la degradación de la fenolftaleína.

Si es posible obtener nanopartículas de hierro metálico por plasma pulsado en líquidos, teniendo un tamaño promedio de 6 a 18 nm, y comprobando por medio de los patrones de difracción que cumple con los planos de hierro metálico. Que al cambiar de pH: 6 a pH:3 es significativo el cambio de tamaño en las nanopartículas, siendo útiles para la generación de radicales hidroxilos.

El método espectrofotométrico fue adecuado para seguir la degradación de la fenolftaleína obteniendo una tendencia en los valores de remoción de color en cada uno de los experimentos realizados teniendo en ozono 84.19%, con 30 mg de Np's un 97.08%, con 60 mg de Np's un 97.70 % y 90 mg de Np's de hierro un 98.47% En el caso de los experimentos Ozono- 30 mg, Ozono-60mg y Ozono-90 mg de nanopartículas de hierro , se tiene la mayor remoción de color tomando en cuenta que al ir agregando mayor cantidad de nanopartículas de hierro disminuirá el tiempo de reacción de 50 a 60 minutos.

Por otro lado, en los cinco experimentos realizados (ozono y ozono-Np's de hierro) la cinética de reacción es de primer orden es decir la constante cinética es directamente proporcional a la concentración inicial de la fenolftaleína. Derivado de esto se observa que la constante de velocidad va aumentando considerablemente al ir agregándole mayor número de nanopartículas de hierro en comparación con el tratamiento con ozono. Estos resultados indican que se trata de una cinética intrínseca en donde las variaciones al catalizador repercuten directamente sobre la velocidad de reacción.

Al combinar las nanopartículas de hierro y el ozono, se incrementó la remoción de la fenolftaleína y etanol teniendo valores de remoción de carbono orgánico total solo utilizando ozono llega a un 49%. Pero de manera drástica solo al agregarle 30 mg de nanopartículas de hierro tiene un 86% de remoción, teniendo un comportamiento similar al agregarle 60 mg de nanopartículas de hierro con un 89% de remoción pero con 90 mg de Np's se tiene un 96 % remoción.

En ese caso se concluye que al ir aumentando mayor cantidad de nanopartículas de hierro en nuestra reacción es posible llegar más allá de la mineralización de los subproductos.

De esta manera se concluye que el tratamiento de ozonación con nanopartículas de hierro, son una muy buena alternativa para el tratamiento de un efluente complejo. Ya que son capaces de remover los compuestos difíciles de degradar por métodos convencionales, en un tiempo de tratamiento reducido, sin la necesidad de adicionar químicos que puedan dar lugar a la formación de subproductos al final del tratamiento.

## **BIBLIOGRAFÍA**





## Bibliografía

- [1] Guerrero, M. (1999) El Agua es la Ciencia para Todos. N° 102. Fondo de Cultura Económica. México.
- [2] Academia de la Investigación Científica, Academia Nacional de Ingeniería, Academia Nacional de Medicina (1995). El Agua y la Ciudad de México. México
- [3] Departamento de ciencias ambientales, (2005). Manifestación de impacto ambiental P. H. La Yesca. Informe, estudio de la calidad de agua. Universidad de Guadalajara. Mexico.
- [4] Domenech, X.; Jardim, W.F. & Litter, M.I. (2004). Advanced oxidation processes for contaminant removal. In: Contaminants removal by heterogeneous photocatalysis, Blesa M.A., Sánchez B. (Ed). Editorial CIEMAT, Madrid, Spain. (In Spanish).
- [5] *Castro Guerrero Brenda Astrid / Vergara1 Viviana Andrea Huetio / Mera Benavides Adriana Consuelo*. Heterogeneous photocatalysis with TiO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> for the treatment of liquid wastes with phenolphthalein, generated in the chemical analysis laboratories of the University of Cuenca. (2008). Vol. 3 No. 1.
- [6] Hasan, D.B., Aziz, A.R.B., & Daud, W.M.A.W. (2012). Oxidative mineralisation of petroleum refinery effluent using Fenton-like process. Chemical Engineering Research and Design, 90 (2), 298–307.
- [7] Oller, I., Malato, S., & Sánchez-Pérez, J.A. (2011). Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination--A review. The Science of the Total Environment 409 (20) 4141-4166.
- [8] Consulta electronica realizada el 10 de abril del 2016, disponible en: <http://www.eei.upc.edu/continguts/APUNTS/MASTER/Agua%20residuales/5%20M%C3%89%20TODOS%20DE%20TRATAMIENTO%20DE%20LAS%20AGUAS%20RESIDUALES.pdf>
- [9] J.Glynn Henry, Gary W. Heinke.(1999) Ingeniería Ambiental.2a ed. Pearson Prentice Hall. México.
- [10] López, B., Becerra, N., Lopera, A. 2008. Plan de Gestión Integral de residuos comunes, reciclables, químicos y especiales generados en el laboratorio ciencia de los materiales. Sede de Investigación Universitaria. Universidad de Antioquia. Medellín.

- [11] Fuentes F., Massol-Deya A., (2002). Manual de Ecología Microbiana, Capitulo Nutrientes y Gases: silica. Universidad de Puerto Rico.
- [12]R.S. Ramalho. Tratamiento de aguas residuales. 1996. España. Editorial Reverté S.A.
- [13] Berrio Linda-Beltrán Oscar- Agudelo Edison- Cardona Santiago. Sistemas de tratamiento para residuos líquidos generados en laboratorios de análisis químico. (2012) Universidad Nacional de Colombia. Medellín, Colombia.
- [14] Consulta electrónica realizada el 10 de abril del 2016, disponible en: <http://www.salud.gob.mx/unidades/cdi/nom/127ssa14.html>
- [15] Zhou H. y Smith D.W. (2002). Advanced Technologies in Water and Wastewater Treatment. J. Environ. Eng. Sci. 1, 247-264
- [16] ] Consulta electrónica realizada el 10 de abril del 2016, disponible en: <http://www.monografias.com/trabajos88/clasificacion-contaminantes-quimicos/clasificacion-contaminantes-quimicos.shtml>
- [17] Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (2000). Documento EPA 815-F-00- 007.
- [18] Consulta electrónica realizada el 10 de abril del 2016, disponible en: <http://pub.panreac.com/msds/ESP/1327.Htm>
- [19]T.A. Geissman.(1973) Principios de química orgánica. 2ª ed. Editorial Reverté. Barcelona España
- [20] Consulta electrónica realizada el 10 de abril del 2016, disponible en: <http://medciclopedia.net/diccio/f/fe.htm>
- [21] Ghosh, P., Samanta, A.N., & Ray, S. (2010). COD reduction of petrochemical industry wastewater using Fenton's oxidation. The Canadian Journal of Chemical Engineering 88 (6), 1021-1026.
- [22] Bianco, B., De Michelis, I., & Vegliò, F. (2011). Fenton treatment of complex industrial wastewater: optimization of process conditions by surface response method. *Journal of Hazardous Materials* 186 (2-3), 1733-1738.
- [23] Forero J., Ortiz O., Rios F. (2005). Aplicación de procesos de oxidación avanzada como tratamiento de fenol en aguas residuales industriales de refinería. C.T.F Ciencia Tecnología Futuro, 3 (1),97-109.
- [24] López R., Nuñez O. (1999). Aplicación de sistemas oxidantes avanzados en el tratamiento de aguas residuales de la industria petrolera (Sistema Fenton). Acta científica Venezolana, 50 (1), 75-80.

- [25] Chamarro E., Marco A., Esplugas S. (2001). Use of the fenton reagent to improve organic chemical biodegradability. *Water Research*, 35 (4), 1047-1051.
- [26] San Sebastián N., Fíguls J. (2003). Pre- Oxidation of an extremely polluted industrial wastewater by Fenton´s reagent. *Journal Hazardous Materials*, 101 (3), 315-322
- [27] Khan E., Wanpen W., Sermsaid N. (2009). Effects of iron type in Fenton reaction on mineralization and biodegradability enhancement of hazardous organic compounds. *Journal of Hazardous Materials*, 161(2-3), 1024–1034.
- [28] Bautista, P., Mohedano, A.F., Gilarranz, M.A., Casas, J.A., & Rodríguez, J.J. (2007). Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment. *Journal of Hazardous Materials* 143 (1-2), 128-134.
- [29] Dopar, M., Kusic, H., & Koprivanac, N. (2011). Treatment of simulated industrial wastewater by photo-Fenton process. Part I: The optimization of process parameters using design of experiments (DOE). *Chemical Engineering Journal* 173( 2), 267-279.
- [30] Khan E., Wanpen W., Sermsaid N. (2009).” Effects of iron type in Fenton reaction on mineralization and biodegradability enhancement of hazardous organic compounds”. *Journal of Hazardous Materials*, 161(2-3), 1024–1034.
- [31]Peres J. A. Beltran J., Dominguez J.R. (2004). “Integrated Fenton´s reagent-coagulation flocculation process for the treatment of cork processing wastewater”. *J. Hazard. Mater.* 107, pp.115-121
- [32] Goi A., Veressinina Y., Trapido M. (2008) Degradation of salicylic acid by Fenton and modified Fenton treatment. *Chemical Engineering Journal*, 143 (1), 1-9.
- [33] Primo O., Rivero M., Ortiz I. (2007). Mathematical modelling of phenol photooxidation: Kinetics of the process toxicity. *Chemical Engineering Journal*, 134 (1- 3), 23-28
- [34] Neyens, E., & Baeyens, J. (2003). A review of classic Fenton’s peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials* 98 (1-3), 33-50.
- [35] Consulta electrónica realizada el 10 de abril del 2016, disponible en:  
[http://www.euroresidentes.com/futuro/nanotecnologia/nanotecnologia\\_que\\_es.htm](http://www.euroresidentes.com/futuro/nanotecnologia/nanotecnologia_que_es.htm)
- [36] EPA-OSA Nanotechnology White Paper, 2007  
<http://www.epa.gov/osa/pdfs/nanotech/epa-nanotechnology-whitepaper-0207.pdf>

[37] López Tellez Gustavo, Morales Luckie Raúl Roberto, Olea Mejia Oscar Fernando, Trujillo Reyes Jesica, Varela Guerrero Victor, Vilchis Nestor Alfredo Rafael. (2013). “nanoestructura metálica”. Editorial Reverté. México, DF.

[38] M. Fernández Mondragón, O. F. Olea-Mejia<sup>1,\*</sup>, M. A. Camacho -López (2014) “Efecto SERS de nanopartículas de plata y sus aleaciones con oro elaboradas por ablación láser en medio líquido para detección de azul de metileno”. Toluca, Edo. De México, México.

[39] Z.H. Jing and S.H. Wu (2005). Preparation and magnetic properties of spherical  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles via a non-aqueous medium. Materials Chemistry and Physics. 92, 600–603

[40] Tsedev Ninjbadgar, Shinpei Yamamoto, Takeshi Fukuda (2004). Synthesis and magnetic properties of the  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/poly-(methyl methacrylate)-core/shell nanoparticles. Solid State Sciences 6, 879–885

[41] Consulta electrónica realizada el 10 de abril del 2016, disponible en: <https://es.wikipedia.org/wiki/Hierro>

[42] Arjunan Babuponnusami a, Karuppan Muthukumar.(2012). Removal of phenol by heterogenous photo electro Fenton-like process using nano-zero valent iron. Separation and Purification Technology 98.130–135

[43] Consulta electrónica realizada el 10 de abril del 2016, disponible en: [http://es.slideshare.net/Carmen GR3/uso-de-nanopartculas-de-hierro-en-procesos-de-descontaminacin](http://es.slideshare.net/Carmen_GR3/uso-de-nanopartculas-de-hierro-en-procesos-de-descontaminacin)

[44] Tarasenko, N. V., Burakov B.S. Busten A. V. (2006). Laser ablation plasmas in liquids for fabrication of nanosize particles. VI Serbian-Belarusian Symposium on Physics and Diagnosis of Laboratory & Astrophysics Plasma, Belgrade, Serbia.

[45] Sri balaji Ponraj,† Zhiqiang Chen,† Lu Hua Li,† Jayanth Suryanarayanan Shankaranarayanan,‡ Gayathri Devi Rajmohan,† Johan du Plessis,§ Andrew J. Sinclair,‡ Ying Chen,† Xungai Wang,† Jagat R. Kanwar,‡ and Xiujuan J. Dai\*, (2014) “Fabrication of Boron Nitride Nanotube–Gold Nanoparticle Hybrids Using Pulsed Plasma in Liquid”. Langmuir 30, 10712–10720

[46] Zhazgul Kelgenbaeva • Emil Omurzak • Shintaro Takebe • Saadat Sulaimankulova • Zhypargul Abdullaeva • Chihiro Iwamoto • Tsutomu Mashimo. (2014) Synthesis of pure iron nanoparticles at liquid–liquid interface using pulsed plasma. Springer Science+Business Media Dordrecht.

[47] Kololuama Terho, Preparation of multifunctional coating material and their application, VTT Publication 499, ESPOO 2003

[48] Skoog, Douglas A. y Donald M. West. Química analítica. 4a ed. México:

Editorial McGraw-Hill, 1989.

[49] Consulta electrónica realizada el 12-Abr-16 disponible en: [https://es.wikipedia.org/wiki/Espectro\\_visible](https://es.wikipedia.org/wiki/Espectro_visible)

[50] Skoog, Douglas A. y Donald M. West . Análisis Instrumental. 2ª ed. Traducción Mario Calcagno. Editorial McGraw-Hill. México: 1989.

[51] Valea P., Alonso J. “Radiación infrarroja y ultravioleta: tecnología y aplicaciones”, Mc Graw Hill, España (1998),pp. 48-54

[52] Walton Harold F.- Reyes Jorge (2005). “Análisis químico e instrumental moderno”. Editorial Reverté. Barcelona, España

[53] Gauglitz G., Vo-DDinh, “ Handbook of Spectroscopy”, WILEY VCH (2003), pp39-44.

[54] Consulta electrónica realizada el 15-Sep-16 disponible en: <http://www.absorcion-atmica.blogspot.mx/2009/08/limitaciones-de-la-ley-de-lambert-beer.html?m=1>

[55] Dial Nieves Abril, Barcenás Ruíz J. Antonio.(2010) “Espectrofotometría de absorción y cuantificación calorimétrica de biomoléculas”. Facultad de Medicina de Córdoba.

[56] Consulta electrónica realizada el 12-Abr-16 disponible en: <http://www.prtr-es.es/Carbono-organico-total-COTComo-C,15663,11,2007.html>

[57] Greenberg Arnold E., Clesceri Lenore S. Eaton Andrew D. Standard methods for the examination of water and wastewater. 21a ed. Washington, DC. American Public Health Association, 2005.

[58] Ghosh, P., Samanta, A.N., & Ray, S. (2010). COD reduction of petrochemical industry wastewater using Fenton's oxidation. The Canadian Journal of Chemical Engineering 88 (6), 1021-1026.

[59] Ainhoa Rubio-Clemente \*§, Edwin L. Chica \*\*, Gustavo A. Peñuela \* (2014). “Application of Fenton process for treating petrochemical wastewater”. Revista redalyc. Volumen 16, No. 2.

[60] Barrera Díaz Carlos Eduardo. Aplicaciones electroquímicas al tratamiento de aguas residuales. 1a ed. México: Editorial Reverté, 2014. (pág., 234-240)

[61] Pignatello, J.J., Oliveros, E., & MacKay, A.(2006). Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 36 (1), 1-84.

[62] Durán-Moreno, A., García-González, S.A.,Gutiérrez-Lara, M.R., Rigas, F., & Ramírez-Zamora, R.M. (2011). Assessment of Fenton's reagent and ozonation as pre-treatments for increasing the biodegradability of aqueous diethanolamine solutions from an oil refinery gas sweetening process. *Journal of Hazardous Materials* 186, 1652–1659.

[63] Neyens, E., & Baeyens, J. (2003). A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials* 98 (1-3), 33-50.

[64] Williams David B., Carter C. Barry. "Transmission Electron Microscopy". 2a ed. Springer Science, 2009.

[65] H.M. Villullas, M.L. Teijelo, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 385 (1995)

[66] Consulta electrónica realizada el 12-Abr-16 disponible en: <http://www.uco.es/~iq2sagrl/nanomateriales/Tema8-diapositivas.pdf>

[67] Consulta electrónica realizada el 12-Abr-16 disponible en: <http://www.uni-ulm.de/einrichtungen/elektronenmikroskopie.html>

[68] Consulta electrónica realizada el 1 de abril del 2015, disponible en: <http://www.linio.com.mx/Pieza-de-Soldadora-arco-electrico%2C-corriente-alterna-100A-66457-html>

[69] Consulta electrónica realizada el 1 de abril del 2015, disponible en: [http://www.cciqs.uaemex.mx/index.php?option=com\\_content&view=article&id=79&Itemid=81](http://www.cciqs.uaemex.mx/index.php?option=com_content&view=article&id=79&Itemid=81)

[70] Barrera Díaz Carlos Eduardo, Roa Morales Gabriela (2008). Manual de operación y mantenimiento del generador de ozono. Universidad Autónoma de México, Facultad de Química.

[71] Xu, X.R., Zhao, Z.Y., Li, X.Y., & Gu, J.D. (2004). Chemical oxidative degradation of methyl tertbutyl ether in aqueous solution by Fenton's reagent. *Chemosphere* 55, 73-79.

[72] Malíková, P., Hajduková, J., & Nezvalová, L., (2009). Oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons by fenton reaction. *GeoScience Engineering LV* (4), 23-28.

[73] Szpyrkowicz L., Kelsall G. H. Kaoul S. N., De Faveri M. (2001) Performance of electrochemical reactor for treatment of tannery wastewaters. Chem. Eng. Sci. 56, 1579-1586.

[74] De Laat J., Le G.T., Legube B.(2004). " A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and organic compounds by Fe(II)/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>". Chemosphere 55, p.715

[75] Kiwi J. López A., Nadochenko V.(2000). "Mechanism and kinetics of the OH-radical intervention during Fenton oxidation in the presence of a significant amount of radical scavenger (Cl-)". Environ. Sci. Technol. 34, p. 2162.

[76] Ghoneim M. M., El-Desoky H. S. Zidan N. M. (2011) "Electro-Fenton oxidation of Sunset Yellow FCF azo-dye in aqueous solutions". Desalination 274, p.22.

[77] Torres Blancas Teresa (2015). Degradación de índigo carmín mediante procesos avanzados de oxidación empleando ozono catalizado con diferentes metales. Trabajo de titulación para obtener el grado de doctora en Ciencias Ambientales. Toluca, México, Universidad Autónoma de México, Facultad de Química.