



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA  
INGENIERÍA AMBIENTAL – AGUA

***SISTEMAS DE INACTIVACIÓN DE HUEVOS DE *Ascaris suum* PRESENTES  
EN AGUA BASADOS EN NANOCATALIZADORES DE ÓXIDOS DE HIERRO  
SOPORTADOS EN CARBÓN ACTIVADO Y ZEOLITA***

TESIS  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
DOCTORA EN INGENIERÍA

PRESENTA:  
M. en C. ARIADNA ALICIA MORALES PÉREZ

TUTORA PRINCIPAL  
DRA. ROSA MARÍA RAMÍREZ ZAMORA, INSTITUTO DE INGENIERÍA

COMITÉ TUTOR  
DR. HERIBERTO PFEIFFER PEREA,  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

DR. JOSÉ PABLO MARAVILLA CAMPILLO,  
HOSPITAL GRAL. "DR. MANUEL GEA GONZÁLEZ"

MÉXICO, D. F. MAYO 2013

**JURADO ASIGNADO:**

Presidente: Dra. Gabriela Moeller Chávez

Secretario: Dr. Erick Bandala González

Vocal: Dr. José Pablo Maravilla Campillo

1er suplente: Dra. Rosa María Ramírez Zamora

2º suplente: Dra. Alma C. Chávez Mejía

Lugar donde se realizó la tesis:  
INSTITUTO DE INGENIERÍA, UNAM

TUTOR DE TESIS

---

Dra. Rosa María Ramírez Zamora

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la Coordinación de Estudios de Posgrado de la UNAM y al Instituto de Ingeniería de la UNAM por las becas otorgadas para la realización de la presente tesis.

Agradezco a la Dra. Rosa María Ramírez Zamora por el apoyo, paciencia y enseñanzas brindadas. Gracias por confiar en mí para la realización de este proyecto.

Agradezco a mi Jurado por la atención brindada, comentarios y sugerencias para el mejoramiento del presente trabajo.

Agradezco al Dr. Heriberto Pfeiffer Perea y al Dr. Pablo Maravilla Campillo por haber formado parte de mi comité tutorial, gracias por sus consejos y enseñanzas que fueron muy valiosas para la realización de esta tesis. Su guía siempre fue un faro en la oscuridad.

Agradezco al I. Q. Iván Puente Lee de FQ, UNAM por los análisis de MEB y MET, al Dr. Gustavo Fuente Zurita de la UAMI por el préstamo del equipo multitareas, ISRI; al Dr. Alfonso Duran de FQ, UNAM por el préstamo del equipo de AA, a la Dra. Aida Gutierrez de FQ, UNAM por el préstamo del equipo de UV-VIS, al Dr. Fernando Mtz. y a la Dra. Mirza Romero del H. Gea González por el préstamo del equipo Bioteck y por su asesoría respectivamente, a la M. en C. Leticia García Montes de Oca por el apoyo en el Laboratorio de Ingeniería Ambiental del IINGEN y al Ing. Gustavo Cadena del IINGEN por su apoyo en el análisis financiero.

Agradezco a la I.Q. Cecilia Medina Nolasco e I.Q. Xóchilt Soto Villanueva por su ayuda experimental y su amistad.



Agradezco a mis compañeros y amigos del IINGEN,



Agradezco a mis compañeros y amigos del Departamento de Ecología de Agentes Patógenos del H. Gea González por recibirme cordialmente en su grupo de trabajo.

## DEDICATORIAS:

A Dios y a la virgen de Juquila:  
por hacer de mí una contradicción: un investigador-creyente.

A mis padres:  
† Prof. Agustín Morales Cruz  
Sra. Enedina Pérez Martínez  
Gracias por su apoyo

A mis hermanas:  
Dra. Nivi Blanca Estela Morales Pérez  
C.P. Dinazar Morales Pérez  
Sra. Hilda Morales Pérez  
Con cariño y respeto

A todos mis sobrinos:  
Oscarin, Iván, Betito, Betito Jr., Andy, Cindy, Wendy, Ericka y René  
Con todo mi amor

A mi esposo:  
M. en C. Israel Efraín Pérez Campos  
Gracias por acompañarme en este largo camino  
Si te quiero es porque sos  
mi amor mi complice y todo  
y en la calle codo a codo  
somos mucho más que dos  
Mario Benedetti

A mis amigas:  
Dra. Sara Nuñez Correa  
M. en C. Guillermina Rios Caloch  
Ing. Q. Sandra Arzate Salgado



# INDICE

INDICE.....	1
LISTA DE TABLAS .....	6
LISTA DE FIGURAS .....	10
NOMENCLATURA Y ABREVIATURAS.....	14
RESUMEN .....	15
INTRODUCCIÓN.....	17
HIPÓTESIS .....	20
OBJETIVO GENERAL .....	21
OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	21
CAPITULO 1. MARCO TEÓRICO .....	22
1.1 Generalidades de los <i>Ascaris lumbricoides</i> y <i>Ascaris suum</i> .....	22
1.1.1 <i>Ascaris lumbricoides</i> .....	22
1.1.2 <i>Ascaris suum</i> .....	22
1.1.3 Estructura, composición y tipos de huevos de <i>Ascaris lumbricoides</i> y <i>suum</i> .....	23
1.1.4 Datos epidemiológicos de la ascariasis .....	25
1.1.5 Ciclo biológico del <i>Ascaris lumbricoides</i> .....	26
1.1.6 Procesos de remoción y de inactivación de huevos de <i>Ascaris</i> de aguas residuales .....	27
1.2 Generalidades del Reactivo de Fenton.....	34
1.2.1 Historia y definición del reactivo de Fenton.....	34
1.2.2 Tipos de procesos de Fenton.....	36
1.2.3 Mecanismo y cinética química del reactivo de Fenton .....	37
1.2.3.1 Mecanismo del reactivo de Fenton en fase homogénea.....	37
1.2.3.2 Mecanismo del reactivo tipo Fenton en fase heterogénea .....	38
1.2.4 Principales aplicaciones del reactivo de Fenton en tratamiento de agua .....	41
1.2.4.1 Proceso de oxidación .....	41
1.2.4.2 Proceso de desinfección .....	44
1.2.5 Parámetros de influencia del proceso de Fenton.....	48
1.2.5.1 Efecto de la dosis de peróxido de hidrógeno .....	48
1.2.5.2 Efecto de la dosis de hierro .....	49
1.2.5.3 Efecto del pH .....	50
1.2.5.4. Efecto del tiempo de reacción.....	51
1.2.5.5 Efecto de la temperatura .....	51
1.2.5.6 Sustancias que interfieren en la reacción de oxidación de compuestos orgánicos en los procesos de Fenton y tipo Fenton .....	51
1.2.5.7 Efecto del estado de oxidación del hierro ( $Fe^{+2}$ o $Fe^{+3}$ ).....	54
1.2.5.8 Soporte .....	57
1.2.5.9 Tamaño de partícula de la fase activa .....	57
1.2.5.10 Método de síntesis de nanopartículas de óxidos de hierro.....	61
1.2.5.11 Métodos de síntesis de Fe-Zeolita.....	63
1.2.5.12 Sal precursora.....	67
CAPITULO 2. METODOLOGÍA.....	78
2.1 Materiales y Reactivos.....	78

2.1.1	Preparación de la suspensión stock de huevos de <i>Ascaris suum</i> .....	79
2.1.2	Preparación de la suspensión intermedia de huevos de <i>Ascaris suum</i> .....	79
2.1.3	Preparación de las muestras de agua a tratar con huevos de <i>Ascaris</i> en los experimentos de inactivación.....	80
2.1.4	Preparación de las soluciones para la determinación de la viabilidad de los huevos de <i>A. suum</i> .....	80
2.1.5	Reactivos para la síntesis de nanocatalizadores FeOx/C.....	80
2.1.6	Reactivos para la síntesis de los nanocatalizadores Fe-ZSM5.....	80
2.1.7	Preparación de las soluciones intermedias de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	80
2.1.8	Preparación de la solución de TiSO <sub>4</sub> para la determinación de la concentración de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	81
2.1.9	Preparación del gel de agarosa para electroforesis de ácidos nucleicos.....	81
2.1.10	Preparación de la solución de azul de coomassie para teñir geles de acrilamida para proteínas.....	81
2.1.11	Preparación de la solución para desteñir el gel de acrilamida.....	81
2.2	Diseño de experimentos.....	82
2.2.1	Tamizado de variables en el sistema de inactivación de huevos de <i>Ascaris suum</i> empleando nanocatalizadores de Fe-ZSM5 con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	83
2.2.2	Optimización del sistema de inactivación de huevos de <i>Ascaris suum</i> empleando nanocatalizadores Fe-ZSM5 con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	83
2.2.3	Tamizado de variables en el sistema de inactivación de huevos de <i>Ascaris suum</i> empleando nanocatalizadores de FeOx/C con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	84
2.2.4	Optimización del sistema de sistema de inactivación de huevos de <i>Ascaris suum</i> empleando nanocatalizadores de FeOx/C con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	85
2.3	Técnicas experimentales.....	85
2.3.1	Método de síntesis de los nanocatalizadores de óxidos de hierro soportados en carbón (FeOx/C).....	85
2.3.2	Método de síntesis de los nanocatalizadores Fe-ZSM5.....	86
2.3.3	Determinación de la concentración y viabilidad de los huevos de <i>Ascaris suum</i> en la suspensión stock y suspensión intermedia.....	86
2.3.4	Técnica experimental de las pruebas de inactivación de los huevos de <i>Ascaris suum</i> .....	87
2.4	Técnicas analíticas.....	88
2.4.1	Técnica de tinción para la determinación del porcentaje de viabilidad.....	88
2.4.2	Técnica de incubación para la determinación del porcentaje de viabilidad.....	88
2.4.3	Técnica para la extracción de ácidos nucleicos de huevos de <i>Ascaris suum</i> .....	89
2.4.4	Técnica para la extracción de proteínas de huevos de <i>Ascaris suum</i> .....	90
2.4.5	Método iodométrico para la determinación de la concentración de las soluciones intermedias de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	91
2.4.6	Método colorimétrico para la determinación de la concentración residual de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (6x10 <sup>-5</sup> m < concentración < 10 <sup>-3</sup> m = 2.04 < concentración < 34 mg/L).....	92
2.4.7	Método colorimétrico para la determinación de la concentración de hierro lixiviado en las reacciones de inactivación de hA (0.01 – 5 mg/L).....	92
2.4.8	Determinación del contenido de hierro.....	92
2.4.9	Determinación del área superficial.....	93

2.4.10	Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS).....	93
2.4.11	Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) y Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS).....	93
2.4.12	Espectroscopía de UV-VIS .....	94
2.4.13	Reducción a temperatura programada (TPR) .....	94
CAPITULO 3. RESULTADOS Y DISCUSION .....		95
3.1	Inactivación de huevos de <i>Ascaris suum</i> empleando el sistema Fe-ZSM5 con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	95
3.1.1	Análisis estadístico de los resultados de las pruebas de optimización del sistema de inactivación de huevos de <i>Ascaris suum</i> empleando Fe-ZSM5 con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	95
3.1.1.1	Análisis de la variabilidad de los resultados .....	98
3.1.1.2	Análisis de varianza (ANOVA) .....	98
3.1.1.3	Análisis de los efectos estandarizados .....	99
3.1.2	Superficie de respuesta del % de inactivación de hAs con el sistema de oxidación avanzada Fe-ZSM5 y H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	100
3.1.3	Cálculo de los valores óptimos del sistema de inactivación de huevos de <i>Ascaris suum</i> empleando el sistema Fe-ZSM5 con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	101
3.1.4	Características del catalizador óptimo Fe-ZSM5 .....	104
3.1.4.1	Espectroscopia de UV-VIS .....	104
3.1.4.2	Reducción a Temperatura Programada (TPR) de óxidos de hierro .....	105
3.1.4.3	Diámetro de las nanopartículas depositadas en Fe-ZSM5 y sintetizadas bajo condiciones óptimas.....	107
3.1.4.4	Morfología del catalizador Fe-ZSM5 sintetizado bajo condiciones óptimas ....	109
3.1.4.5	Determinación de la Energía de Brecha (Bandgap) en el catalizador óptimo Fe-ZSM5 .....	111
3.1.4.6	Propiedades texturales del catalizador Fe-ZSM5 óptimo .....	112
3.2	Inactivación de huevos de <i>Ascaris suum</i> empleando el sistema FeOx/C con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	115
3.2.1	Análisis estadístico de resultados de las pruebas de optimización sistema de inactivación de huevos de <i>Ascaris suum</i> empleando FeOx/C con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	115
3.2.1.1	Análisis de la variabilidad de los resultados .....	118
3.2.1.2	Análisis de los efectos estandarizados .....	118
3.2.1.3	Análisis de varianza (ANOVA) .....	122
3.2.2	Superficie de respuesta del % de inactivación de hA con el sistema de oxidación avanzada FeOx/C y H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	123
3.2.3	Cálculo de los valores óptimos del Proceso de Oxidación Avanzada FeOx/C con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	123
3.2.4	Síntesis del catalizador FeOx/C óptimo.....	127
3.2.5	Caracterización del catalizador óptimo FeOx/C .....	128
3.2.5.1	Morfología del catalizador FeOx/C sintetizado bajo condiciones óptimas .....	128
3.2.5.2	Diámetro de las partículas de FeOx producidas y soportadas bajo condiciones óptimas.....	129
3.2.5.3	Propiedades texturales del catalizador FeOx/C sintetizado bajo condiciones óptimas.....	132

3.2.5.4	Determinación de la Energía de Brecha (Bandgap) del nanocatalizador FeOx/C sintetizado bajo condiciones óptimas.....	135
3.2.6	Evaluación del daño a los ácidos nucleicos de huevos de <i>Ascaris</i> producido por el Proceso de Oxidación Avanzada .....	137
3.2.6.1	Ácidos nucleicos de los huevos de <i>Ascaris</i> sin tratamiento.....	137
3.2.6.2	Ácidos nucleicos de los huevos de <i>Ascaris</i> tratados con el sistema Fe-ZSM5 con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	138
3.2.6.3	Ácidos nucleicos de los huevos de <i>Ascaris</i> tratados con el sistema FeOx/C con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	139
3.2.7	Evaluación del daño a las proteínas de huevos de <i>Ascaris</i> producido por el Proceso de Oxidación Avanzada .....	140
CAPITULO 4. ....		143
4.1	Conclusiones .....	143
4.2	Aportación a la ciencia.....	144
4.3	Recomendaciones .....	144
GLOSARIO .....		145
REFERENCIAS .....		148
ANEXOS .....		170
ANEXO A1 .....		170
	Reúso de aguas residuales como fuente alternativa para paliar la problemática del agua .....	170
	El sistema de drenaje del Valle de México y el empleo agrícola de sus aguas .	171
	El agua negra como recurso hidráulico en la Cuenca del Valle de México.....	174
	Legislación para agua de reúso .....	177
	Métodos estudiados para disminuir la contaminación microbiológica de productos agrícolas regados con aguas residuales .....	180
ANEXO A2 .....		183
	Reglamento para el riego de cultivos con aguas negras (CHCVM, 1970) .....	183
ANEXO A3 .....		184
	Efectos de la Ascariasis en el humano .....	184
	Cuadro Clínico .....	184
ANEXO A4 .....		185
	Aplicaciones de la reacción tipo Fenton en fase heterogénea.....	185
ANEXO A5 .....		194
	Especies de Hierro .....	194
ANEXO A6 .....		197
	Metodología para el diseño de experimentos.....	197
	Tamizado de variables (Screening of variables) .....	198
	Teoría de la optimización de procesos .....	199
ANEXO A7 .....		201
	Matriz de experimentos.....	201
ANEXO A8 .....		205
	Desarrollo de una nueva técnica de síntesis de nanocatalizadores de FeOx/C..	205
	Diámetro de las partículas soportadas por este método .....	211
ANEXO A9 .....		216

	Efecto del % de Fe teórico sobre el hierro total soportado en los catalizadores FeOx/C sintetizados .....	216
ANEXO A10	.....	219
	Análisis estadístico de los resultados de las pruebas del tamizado de variables del sistema FeOx/C con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	219
	Análisis de la probabilidad normal de los efectos estandarizados .....	221
	Análisis de los efectos estandarizados .....	222
ANEXO A11	.....	225
	Patrones de desorción de masas .....	225
ANEXO A12	.....	236
	Cinéticas de intercambio Fe-ZSM5 .....	236
ANEXO A13	.....	238
	Técnica para la cuantificación de huevos de <i>Ascaris</i> de la suspensión stock ...	238
ANEXO A14	.....	240
	Seguimiento de la viabilidad de la suspensión stock y suspensión intermedia utilizadas en las pruebas de inactivación. ....	240
ANEXO A15	.....	242
	Implementación de la técnica experimental para las pruebas de inactivación de <i>Ascaris summ.</i> .....	242
ANEXO A16	Técnicas Analíticas .....	246
	Método iodométrico.....	246
	Método colorimétrico para la determinación de la concentración residual de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (6x10 <sup>-5</sup> m < concentración < 10 <sup>-3</sup> m = 2.04 < concentración < 34 mg/L) .....	248
	Método colorimétrico para la determinación de la concentración de hierro lixiviado en las reacciones de inactivación de hAs (0.01–5mg/L) .....	248
ANEXO A17	.....	250
	Cálculo de la trayectoria de los radicales <sup>•</sup> OH en agua.....	250
ANEXO A18	.....	251
	Ácidos nucleicos .....	251
ANEXO A19	.....	255
	Análisis Financiero .....	255
ANEXO A20	.....	260
	Producción Científica.....	260

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1 Composición bioquímica de los huevos de <i>Ascaris</i> estimado como un porcentaje del total del peso del huevo seco (Quilès <i>et al.</i> , 2006).....	24
Tabla 1.2 Procesos biológicos para el tratamiento de aguas contaminadas con huevos de helmintos.....	28
Tabla 1.2 Procesos biológicos para el tratamiento de aguas contaminadas con huevos de helmintos (continuación) .....	29
Tabla 1.3 Procesos fisicoquímicos para el tratamiento de aguas contaminadas con huevos de helmintos .....	30
Tabla 1.4 Procesos de oxidación para el tratamiento de aguas contaminadas con huevos de helmintos.....	30
Tabla 1.5 Procesos de oxidación avanzada para el tratamiento de aguas contaminadas con huevos de helmintos.....	31
Tabla 1.6. Potenciales de reducción de especies radicales relevantes para el tratamiento de aguas residuales (Ox + e- → Red) (Emmi y Takács, 2008) .....	35
Tabla 1.7. Reacciones reportadas para el mecanismo del reactivo de Fenton.....	37
Tabla 1.8. Constantes de velocidad (k [=] L/mol s) del radical hidroxilo en comparación con el ozono molecular para algunos compuestos orgánicos (Domènech <i>et al.</i> , 2001) .....	40
Tabla 1.9. Compuestos orgánicos susceptibles de ser oxidados mediante el reactivo Fenton (Espinoza y González, 1999) .....	42
Tabla 1.10. Proceso de desinfección mediante la reacción tipo Fenton en fase heterogénea .....	45
Tabla 1.11 Parámetros de influencia en el proceso de Fenton .....	48
Tabla 1.12 Constantes cinéticas de reacción del radical hidroxil con algunas especies reactivas (Grebel <i>et al.</i> , 2010).....	52
Tabla 1.13 Ventajas y desventajas de los diferentes medios de intercambio iónico .....	66
Tabla 1.14 Factores y valores utilizados en estudios de síntesis de Fe-ZSM5.....	67
Tabla 1.15a Parámetros de influencia del proceso tipo Fenton en fase heterogénea sin luz	69
Tabla 1.15b Parámetros de influencia del proceso tipo Fenton en fase heterogénea sin luz (continuación) .....	70
Tabla 1.15c Parámetros de influencia del proceso tipo Fenton en fase heterogénea sin luz (continuación) .....	71
Tabla 1.15d Parámetros de influencia del proceso tipo Fenton en fase heterogénea sin luz (continuación) .....	72
Tabla 1.15e Parámetros de influencia del proceso tipo Fenton en fase heterogénea sin luz (continuación) .....	73
Tabla 1.15f Parámetros de influencia del proceso tipo Fenton en fase heterogénea sin luz (continuación) .....	74
Tabla 1.15g Parámetros de influencia del proceso tipo Fenton en fase Heterogénea sin luz (continuación) .....	75
Tabla 1.15h Parámetros de influencia del proceso tipo Fenton en fase heterogénea sin luz (continuación) .....	76



Tabla 1.15i Parámetros de influencia del proceso tipo Fenton en fase heterogénea sin luz (continuación) .....	77
Tabla 2.1 Valores reales de los niveles codificados para cada factor.....	83
Tabla 2.2 Valores reales o naturales de los niveles codificados para cada factor experimental optimizado en el sistema de oxidación avanzada con Fe-ZSM5 y H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> para la inactivación de hAs .....	84
Tabla 2.3 Valores reales de los niveles codificados para cada factor.....	84
Tabla 2.4 Valores reales o naturales de los niveles codificados para cada factor experimental optimizado en el sistema de oxidación avanzada con FeOx/C y H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> para la inactivación de hA .....	85
Tabla 3.1 Matriz de experimentos de la optimización del sistema Fe-ZSM5 con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . ....	97
Tabla 3.2 Análisis de varianza (ANOVA) para el diseño de optimización del sistema FeOx/C con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> para la inactivación de huevos de <i>Ascaris suum</i> . .....	99
Tabla 3.3 Valores de las siete variables experimentales evaluadas para obtener el máximo porcentaje de inactivación de huevos de <i>Ascaris suum</i> aplicando el sistema Fe-ZSM5 con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	102
Tabla 3.4 Valores del porcentaje de inactivación de hAs obtenidos bajo condiciones óptimas de operación del sistema de oxidación Fe-ZSM5 y H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	102
Tabla 3.5 Cuadro comparativo de los porcentajes de inactivación obtenidos con diferentes sistemas .....	103
Tabla 3.6 Parámetros texturales obtenidos mediante la ecuación BET.....	113
Tabla 3.7 Matriz de experimentos para la optimización del sistema FeOx/C con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . ..	117
Tabla 3.8 Datos numéricos de la deconvolución del patrón de masas de desorción de NO .....	121
Tabla 3.9 Análisis de varianza (ANOVA) para el diseño de optimización del sistema FeOx/C con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> para la inactivación de huevos de <i>Ascaris suum</i> . .....	122
Tabla 3.10 Valores de cuatro variables del sistema de oxidación avanzada FeOx/C con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> para obtener el máximo porcentaje de inactivación de huevos de <i>Ascaris suum</i> . .....	124
Tabla 3.11 Valores de las siete variables experimentales evaluadas para obtener el máximo porcentaje de inactivación de huevos de <i>Ascaris suum</i> aplicando el sistema FeOx/C con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	124
Tabla 3.12 Valores del porcentaje de inactivación de hAs obtenidos bajo condiciones óptimas.....	125
Tabla 3.13 Cuadro comparativo de los porcentajes de inactivación obtenidos con diferentes sistemas .....	126
Tabla 3.14 Propiedades físicas calculadas a partir de la ecuación BET.....	133
Tabla 3.15. Concentraciones de ácido nucleico extraído de huevos de helminto antes y después de reacción y de muestras de rata como control.....	137
Tabla 3.16 Concentración de proteínas en los extractos obtenidos para hAs sin tratamiento y tratados con los dos sistemas desarrollados. ....	141
Tabla A1.1 Usos del agua residual tratada. ....	170
Tabla A1.2 Distritos de riego que usan aguas negras.....	172
Tabla A1.3 Agua Potable y saneamiento en el Programa de sustentabilidad hídrica de la cuenca del Valle de México. ....	176

Tabla A1.4. Límites máximos permisibles de contaminantes en aguas residuales tratadas. .....	178
Tabla A1.5 Límites máximos permisibles para contaminantes básicos en aguas residuales con fines de reúso (NOM-001-SEMARNAT-1996).....	178
Tabla A1.6 Guía de calidad microbiológica recomendada por la OMS para uso del agua residual en agricultura <sup>a</sup> .....	179
Tabla A4.1 Degradación catalítica de soluciones fenólicas mediante procesos tipo Fenton en fase heterogénea .....	185
Tabla A4.1 Degradación catalítica de soluciones fenólicas mediante procesos tipo Fenton en fase heterogénea (continuación).....	186
Tabla A4.1 Degradación catalítica de soluciones fenólicas mediante procesos tipo Fenton en fase heterogénea (continuación).....	187
Tabla A4.2 Degradación catalítica de colorantes mediante procesos tipo Fenton en fase heterogénea .....	187
Tabla A4.2 Degradación catalítica de colorantes mediante procesos tipo Fenton en fase heterogénea (continuación).....	188
Tabla A4.2 Degradación catalítica de colorantes mediante procesos tipo Fenton en fase heterogénea (continuación).....	189
Tabla A4.3 Degradación catalítica de combustibles mediante procesos tipo Fenton en fase heterogénea .....	190
Tabla A4.3 Degradación catalítica de combustibles mediante procesos tipo Fenton en fase heterogénea (continuación).....	191
Tabla A4.4 Degradación catalítica de fármacos mediante procesos tipo Fenton en fase heterogénea .....	191
Tabla A4.5 Tratamiento de aguas residuales y lixiviados mediante procesos tipo Fenton en fase heterogénea.....	192
Tabla A4.6 Tratamiento de pesticidas mediante procesos tipo Fenton en fase heterogénea .....	192
Tabla A4.7 Tratamiento de detergentes y solventes mediante procesos tipo Fenton en fase heterogénea .....	192
Tabla A4.8 Tratamiento de compuestos orgánicos mediante procesos tipo Fenton en fase heterogénea .....	193
Tabla A4.9 Tratamiento de compuestos orgánicos mediante procesos tipo Fenton en fase heterogénea (continuación).....	193
Tabla A5.1 Oxihidróxidos, hidróxidos y óxidos de hierro .....	194
Tabla A5.2 Propiedades Generales de los principales compuestos de hierro (Sanchez, 2006) .....	196
Tabla A7.1 Matriz de experimentos del tamizado de variables del sistema FeOx/C con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	201
Tabla A7.3 Matriz de experimentos del tamizado de variables del sistema Fe-ZSM5 con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	203
Tabla A8.1. Parámetros de la síntesis.....	205
Tabla A8.2 Datos numéricos de la deconvolución del patrón de masas de NO.....	210
Tabla A8.3 Características de las nanopartículas identificadas en P2.....	215
Tabla A8.4 Características de las nanopartículas de la prueba P3 .....	215
Tabla A9.1 Contenido de Fe y condiciones de síntesis de los catalizadores de FeOx/C ...	217



Tabla A10.1 Cuadro comparativo entre los experimentos 2 y 16 .....	223
Tabla A14.1. Viabilidad inicial de la suspensión stock determinada mediante el método de tinción con azul tripano.....	240
Tabla A14.2 Viabilidad de la suspensión stock determinada por el método de incubación .....	241
Tabla A18.1 Comparación entre el RNA y DNA.....	253
Tabla A18.2 Tipos de mutaciones en el genóma.....	254
Tabla A19.1 Resultados comparativos del costo del catalizador FeO <sub>x</sub> /C para cuatro flujos a tratar (23, 1, 0.5, 0.1 m <sup>3</sup> /s) .....	257
Tabla A19.2 Resultados comparativos del costo del agua desinfectada para cuatro flujos a tratar (23, 1, 0.5, 0.1 m <sup>3</sup> /s) .....	258
Tabla A20.1 Artículos científicos, patentes y congresos asistidos.....	260

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Ejemplares de <i>Ascaris suum</i> .....	23
Figura 1.2	Hembra y macho de <i>Ascaris suum</i> .....	23
Figura 1.3	Micrografía de un huevo de <i>Áscaris suum</i> obtenida con microscopio óptico (Quilés <i>et al.</i> , 2006) .....	24
Figura 1.4	Clasificación de los tipos de huevos de <i>Ascaris</i> (Rojas <i>et al.</i> , 1996) .....	25
Figura 1.5	Tipos de procesos Fenton (Pignatello <i>et al.</i> , 2006; Garrido <i>et al.</i> , 2010).....	36
Figura 1.6	Distribución de catalizadores tipo Fenton utilizados para el tratamiento de contaminantes recalcitrantes .....	43
Figura 1.7	Contaminantes recalcitrantes tratados por la reacción tipo Fenton en fase heterogénea utilizada para el tratamiento de agua.....	44
Figura 1.8	Especies de hierro utilizadas en la reacción tipo Fenton .....	55
Figura 1.9	Representación esquemática de las diferentes especies de hierro identificadas en Fe-ZSM5 (Pérez-Ramírez <i>et al.</i> , 2002) .....	57
Figura 1.10	Procesos que ocurren en la interfaz semiconductor-electrolito bajo iluminación (Domènech <i>et al.</i> , 2001). .....	61
Figura 1.11	Artículos publicados sobre la síntesis de Fe/ZSM5 entre 1991 - 2008 .....	64
Figura 2.1	Diagrama para la preparación de TiSO <sub>4</sub> .....	81
Figura 2.2	Método Bradford .....	91
Figura 3.1	% de inactivación de huevos de <i>Ascaris suum</i> aplicando peróxido de hidrógeno y catalizadores Fe-ZSM5.....	96
Figura 3.2	Gráfica de los errores residuales en función de los valores estimados para el % de inactivación de huevos de <i>Ascaris suum</i> aplicando el sistema de oxidación avanzada de Fe-ZSM5 con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	98
Figura 3.3	Gráfica de Pareto del diseño experimental para la optimización del sistema Fe-ZSM5 con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> para la inactivación de huevos de <i>Ascaris suum</i> .....	100
Figura 3.4	Superficie de respuesta del % de inactivación de huevos de <i>Ascaris suum</i> con el sistema FeOx/C con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . (Factor C = 120 min y Factor D = 425°C).....	101
Figura 3.5	Espectro de absorción de UV-VIS del catalizador óptimo Fe-ZSM5 .....	105
Figura 3.6	Representación esquemática de las diferentes especies de hierro identificadas en Fe-ZSM5, iones aislados a) dentro de la estructura (substitución isomórfica), b) en posiciones catiónicas en los canales de la zeolita, c) binucleares y, en general, complejos de hierro oligonucleares en posiciones extra-red, d) nanopartículas de óxidos de hierro FeOx de tamaño ≤ 2nm, e) partículas grandes de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> de una amplia distribución de tamaños (desde 25 nm) localizados en la superficie del cristal de la zeolita (Pérez-Ramírez <i>et al.</i> , 2002). .....	106
Figura 3.7	TPR del catalizador óptimo Fe-ZSM5 (30).....	107
Figura 3.8	Micrografías del catalizador óptimo Fe-ZSM5 con electrones retrodispersados ..	108
Figura 3.9	Histograma de los tamaños de partícula obtenidos de la micrografía de MET para el nanocatalizador Fe-ZSM5 sintetizado bajo condiciones óptimas.....	109
Figura 3.10	Micrografías de la zeolita Na-ZSM5 con electrones retrodispersados .....	110
Figura 3.11	Micrografía del catalizador Fe-ZSM5 con electrones secundarios .....	111

Figura 3.12	Energía de brecha en el catalizador óptimo Fe-ZSM5 .....	112
Figura 3.13	Isotermas de adsorción de N <sub>2</sub> de la zeolita antes del intercambio (Na-ZSM5), después del método de síntesis bajo condiciones óptimas (Fe-ZSM5-OPT) y del catalizador óptimo después de la reacción de inactivación de hAs (Fe-ZSM5-dr). .....	113
Figura 3.15	% de inactivación de huevos de <i>Ascaris suum</i> aplicando peróxido de hidrógeno y nanocatalizadores FeOx/C.....	116
Figura 3.16	Gráfica de los errores residuales en función de los valores estimados para el % de inactivación de huevos de <i>Ascaris suum</i> aplicando el sistema de oxidación avanzada de FeOx/C con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	118
Figura 3.17	Gráfica de Pareto del diseño experimental para la optimización del sistema FeOx/C con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> para la inactivación de huevos de <i>Ascaris</i> .....	119
Figura 3.18	Espectro de masas de las emisiones provenientes de la descomposición del nitrato de hierro (III) soportado con alcohol isopropílico durante la calcinación de los catalizadores FeOx/C .....	120
Figura 3.19	Deconvolución del patrón de masas de monóxido de nitrógeno (NO) obtenido en la descomposición de Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .....	121
Figura 3.20	Superficie de respuesta del % de inactivación de huevos de <i>Ascaris suum</i> con el sistema FeOx/C con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . (Factor C = 120 min y Factor D = 120 min).....	123
Figura 3.21	Patrón de desorción de gases durante la síntesis del nanocatalizador FeOx/C óptimo.....	127
Figura 3.22	Micrografía de los granos de carbón obtenida con electrones secundarios.....	128
Figura 3.23	Micrografía de carbón obtenida con electrones secundarios.....	129
Figura 3.24	Micrografía de carbón obtenida con electrones retrodispersados.....	130
Figura 3.25	Micrografía de FeOx/C obtenida con electrones retrodispersados.....	131
Figura 3.26	Isotermas de fisisorción de N <sub>2</sub> para carbón activado, catalizador FeOx/C optimo y el catalizador FeOx/C después de la reacción .....	132
Figura 3.27	Distribución del tamaño de microporo obtenido por el método MP .....	134
Figura 3.28	Energía de brecha del nanocatalizador FeOx/C sintetizado en condiciones óptimas.....	136
Figura 3.31	Imagen digital del gel de agarosa teñido con bromuro de etidio; carril 1: pesos moleculares en pares de bases (pb); carriles 2 a 4: DNA de rata (P <sub>1</sub> a P <sub>3</sub> respectivamente); carriles 5 y 6: DNA y RNA total de huevos de <i>Ascaris</i> antes de la reacción tipo Fenton; carril 7: DNA y RNA total de huevos de <i>Ascaris</i> después de la reacción tipo Fenton .....	140
Figura 3.32	Curva de calibración utilizada en el método Bradford .....	141
Figura 3.33	Imagen digital del gel de acrilamida teñido con azul de coomasie; carril 1: pesos moleculares de amplio rango; carril 2: extracto proteínico de hAs antes de la reacción tipo Fenton; carril 3: extracto proteínico de hA tratados con el sistema Fe-ZSM5 con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , carril 4: extracto proteínico de hAs tratados con el sistema FeOx/C con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . .....	142
Figura A1.1	Esquema del sistema de drenaje elaborado en el año 2000. ....	174
Figura A6.1	Diseño 2 <sup>k</sup> para el tamizado de variables con tres factores experimentales cada uno con dos niveles .....	199

Figura A6.2	Diseño central compuesto centrado en las caras para la optimización con tres factores (● puntos del diseño factorial, ○ puntos axiales y □ punto central)..	200
Figura A8.1	Espectro de masas de la prueba P2 (8 * 10 <sup>-6</sup> torr)	206
Figura A8.2	Espectro de masas de la prueba P3 (8*10 <sup>-6</sup> torr)	207
Figura A8.4	Deconvolución del patrón de masas de NO	210
Figura A8.5	Micrografía de P1 a 15.12KX con electrones retrodispersados	211
Figura A8.6	Micrografía de P1 a 5KX con electrones retrodispersados	211
Figura A8.7	Micrografía de P1 a 10KX con electrones retrodispersados	212
Figura A8.8	Análisis elemental superficial (EDS) de la prueba 2.	212
Figura A8.9	a) Micrografía con electrones retrodispersos y b) mapeo de Fe de la prueba P2	213
Figura A8.10	Micrografías de Transmisión de la prueba P2 en Campo Oscuro	214
Figura A8.12	Micrografías de transmisión de la prueba P3 en campo oscuro	215
Figura A9.1	Superficie de respuesta del porcentaje de Fe soportado como función del hierro teórico y la temperatura	218
Figura A9.2	Gráfica de Pareto para el contenido de Fe medido	218
Figura A10.1	Porcentaje de inactivación de huevos de <i>Ascaris suum</i> aplicando peróxido de hidrógeno y nanocatalizadores FeOx/C	220
Figura A10.2	Gráfico normal de los efectos de los factores y sus interacciones evaluados en el diseño experimental	222
Figura A10.3	Gráfica de Pareto del diseño experimental para la reacción de inactivación de HH aplicando Fenton heterogéneo con nanocatalizadores FeOx/C	223
Figura A11.1	Patrón de masas de la calcinación del catalizador 1	226
Figura A11.2	Patrón de masas de la calcinación del catalizador 2	226
Figura A11.3	Patrón de masas de la calcinación del catalizador 3	227
Figura A11.4	Patrón de masas de la calcinación del catalizador 4	227
Figura A11.5	Patrón de masas de la calcinación del catalizador 5	227
Figura A11.6	Patrón de masas de la calcinación del catalizador 6	228
Figura A11.7	Patrón de masas de la calcinación del catalizador 7	228
Figura A11.9	Patrón de masas de la calcinación del catalizador 10	228
Figura A11.11	Patrón de masas de la calcinación del catalizador 12	229
Figura A11.12	Patrón de masas de la calcinación del catalizador 13	229
Figura A11.13	Patrón de masas de la calcinación del catalizador 14	229
Figura A11.16	Patrón de masas de la calcinación del catalizador 1 del bloque 2	230
Figura A11.17	Patrón de masas de la calcinación del catalizador 2 del bloque 2	230
Figura A11.18	Patrón de masas de la calcinación del catalizador 3 del bloque 2	231
Figura A11.19	Patrón de masas de la calcinación del catalizador 4 del bloque 2	231
Figura A11.21	Patrón de masas de la calcinación del catalizador 6 del bloque 2	232
Figura A11.22	Patrón de masas de la calcinación del catalizador 7 del bloque 2	232
Figura A11.23	Patrón de masas de la calcinación del catalizador 8 del bloque 2	233
Figura A11.28	Patrón de masas de la calcinación del catalizador 13 del bloque 2	234
Figura A11.29	Patrón de masas de la calcinación del catalizador 14 del bloque 2	234
Figura A12.1	Cinéticas de intercambio iónico de Fe con la zeolita Na-ZSM5 con los niveles alto y bajo.	237
Figura A13.1	Acercamiento de la cuadrícula de la cámara Neubauer.	238

Figura A15.1	Filtrado en malla 100 .....	242
Figura A15.2	Licor madre después del filtrado.....	243
Figura A15.3	Solución después de 58 minutos de agitación. ....	243
Figura A15.4	Filtrado de la suspensión de la corrida 5 en malla 100.....	244
Figura A15.5	Foto de huevos de <i>Ascaris summ</i> .....	244
Figura A15.6	Foto de huevos de <i>Ascaris summ</i> .....	245
Figura A16.1	Diagrama de flujo para la determinación de la concentración de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ...	247
Figura A16.2	Diagrama de flujo para la medición en el espectrofotómetro .....	249
Figura A18.1	Nucleobases identificadas en el DNA a) citosina, b)timina , c) guanina y d) adenina (imágenes tomadas de Wikipedia, 2010) .....	252
Figura A18.2	Estructura química del DNA: dos cadenas de nucleótidos conectadas mediante puentes de hidrógeno, que aparecen como líneas punteadas (imágenes tomadas de Wikipedia, 2010) .....	253
Figura A19.1	Costo del catalizador FeOx/C en función del flujo a tratar .....	258
Figura A19.2	Costo del agua desinfectada en función del flujo a tratar .....	259

## NOMENCLATURA Y ABREVIATURAS

AA	Absorción Atómica
C	Carbón Activado
CHCVM	Comisión Hidrológica de la Cuenca del Valle de México
CONAGUA	Comisión Nacional del Agua
DBO	Demanda Bioquímica de Oxígeno
DRX	Difracción de rayos X
ES	Electrones Secundarios
eV	Electrón voltios
Fe	Hierro
FeOx/C	Catalizador de óxidos de hierro sobre carbón activado LQ1000
Fe-ZSM5	Catalizador de hierro intercambiado en zeolita ZSM5
Fig.	Figura
Ha	hectáreas
hAs	Huevos de <i>Ascaris suum</i>
hAl	Huevos de <i>Ascaris lumbricoides</i>
hH	Huevos de helminto
JCPDS	Joint Committee of Powder Diffraction Standard
LAN	Ley de Aguas Nacionales
LGEEPA	Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente
MEB	Microscopía Electrónica de Barrido
MET	Microscopía Electrónica de Transmisión
mg	miligramos
min	minutos
NOM	Norma Oficial Mexicana
OMS	Organización Mundial de la Salud (WHO, por sus siglas en inglés)
POA	Procesos de Oxidación Avanzada
PTAR	Planta de Tratamiento de Aguas Residuales
QBSD	Electrones Retrodispersados
ROS	Especies Reactivas de Oxígeno (por sus siglas en inglés)
SEMARNAT	Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales
TPR	Reducción a Temperatura Programada
μL	microlitros
% Fe	Porcentaje de Hierro
°C	Grados Celsius

## RESUMEN

En este manuscrito de tesis se presenta el proyecto de investigación doctoral denominado “Sistemas de inactivación de huevos de *Ascaris suum* presentes en agua basados en nanocatalizadores de óxidos de hierro soportados en carbón activado y zeolita ZSM5”.

El objetivo general de este proyecto fue: “Desarrollar un sistema de inactivación de huevos de *Ascaris suum* presentes en agua, basado en la reacción tipo Fenton en fase heterogénea con nanocatalizadores de óxidos de hierro soportados en carbón activado (FeOx/C) para la descomposición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en especies reactivas de oxígeno, igual o más eficiente que el sistema Fe-zeolita ZSM5 y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>”.

Antes de describir este estudio, es conveniente mencionar, por una parte, que constituye una aportación importante en el área de procesos de tratamiento de agua ya que contribuye a resolver las desventajas técnicas, económicas y ambientales del tradicional proceso de Fenton en fase homogénea (PFHOMO). Las desventajas de PFHOMO son principalmente los altos costos de operación del sistema por el uso de valores de pH muy ácidos, pérdida del catalizador y manejo, estabilización y disposición de lodos ácidos clasificados como residuos peligrosos. Por otra parte, el sistema desarrollado de inactivación de parásitos se presentó en una solicitud de registro de patente (MX/a/2012/000450) ingresada en el IMPI y en una publicación en revista internacional indexada.

La metodología de este trabajo se desarrolló en ocho etapas que se listan a continuación: a) selección de los tipos y del método de síntesis de nanocatalizadores a evaluar en la inactivación de hAs, b) Elaboración del diseño experimental de las pruebas de síntesis de nanocatalizadores y de inactivación de hAs, c) Síntesis y caracterización fisicoquímica de nanocatalizadores producidos, d) Realización de pruebas de inactivación de hAs, e) Análisis estadístico de resultados y cálculo de las condiciones óptimas de síntesis de los nanocatalizadores tipo Fenton por los dos sistemas de síntesis, f) Determinación de la eficiencia de inactivación de hAs utilizando las condiciones óptimas de síntesis y del POA, g) Caracterización fisicoquímica de los dos nanocatalizadores sintetizados bajo condiciones óptimas, h) Evaluación del daño genético en los hAs inactivados bajo condiciones óptimas.

La selección de los procesos de síntesis del nanocatalizador a desarrollar (FeOx/C) y del nanocatalizador testigo (Fe-zeolita ZSM5 ) se realizó con base en la información reportada en literatura. Los procesos seleccionados para la síntesis de FeOx/C fueron: impregnación incipiente (utilizando alcohol isopropílico como solvente de la sal precursora de hierro), dispersión de las partículas por acción del mismo alcohol isopropílico y de ultrasonido y, un tratamiento térmico como última etapa. El método de síntesis de Fe-zeolita ZSM5 fue el de intercambio iónico siguiendo el método de Long y Yang (2001). Las pruebas preliminares de síntesis de FeOx/C se realizaron para determinar los intervalos de las variables a evaluar en las pruebas de optimización. En las pruebas de optimización de los dos sistemas de inactivación de huevos de *Ascaris suum* (hAs) se aplicó un diseño de experimentos de la metodología de superficie de respuesta (MSR). Para cada sistema se realizó el tamizado de las variables de influencia y posteriormente se hizo la optimización.

Los soportes (blancos) y los nanocatalizadores sintetizados se utilizaron junto con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en el proceso tipo Fenton en fase heterogénea a pH neutro en las pruebas de inactivación



hAs. La reacción se realizó en un matraz de polimetilpentano conteniendo 150 mL de una suspensión de 2 hAs/mL preparada en agua destilada a pH = 7.

Los nanocatalizadores sintetizados bajo condiciones óptimas se caracterizaron determinando los siguientes parámetros mediante las correspondientes técnicas analíticas: el contenido de hierro se cuantificó por Absorción Atómica (AA), el área superficial y la porosidad se midieron por la técnica de adsorción física de nitrógeno, la morfología superficial se observó mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB), el tamaño de las nanopartículas soportadas se calcularon con la paquetería *Image* y con las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de transmisión (MET) y la identificación de especies de hierro se hizo mediante espectroscopía de UV-Vis y por reducción a temperatura programada (TPR).

En las pruebas de optimización del sistema Fe-ZSM5 y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, se obtuvieron cinco condiciones de reacción que produjeron porcentajes de inactivación superiores a 70%. La relación másica Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y su interacción con el tiempo de intercambio tuvieron un efecto significativo y positivo sobre el porcentaje de inactivación de hAs. El tiempo de intercambio y sus interacciones con el tiempo de reacción y la temperatura de calcinación, así como también las interacciones tiempo de reacción-temperatura de calcinación tuvieron un efecto negativo sobre el porcentaje de inactivación de hAs, con 95% de nivel de confianza. El porcentaje de inactivación de hAs calculado con el modelo estadístico para las condiciones óptimas de síntesis del nanocatalizador Fe-ZSM5 y de oxidación de hAs fue de 71.19%, inferior al valor medido experimentalmente (82.31 ± 2.11% de inactivación) (89.08 ± 2.28 % inactivación/mg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Este último dato es 10.75 veces superior respecto al porcentaje obtenido por el sistema soporte-peróxido de hidrógeno. En el catalizador óptimo Fe-ZSM5 se identificaron cuatro especies de hierro presentes: Fe<sup>3+</sup> en coordinación tetraedral y octahedral, así como complejos oligoméricos en posiciones intra y extra-red. Los complejos oligoméricos formaron nanopartículas que se observaron por MET.

Para el sistema FeOx/C con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, en las pruebas de optimización, tres condiciones de reacción produjeron porcentajes de inactivación de hAs superiores a 75%. La relación másica Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y la interacción temperatura-temperatura de calcinación tuvieron un efecto significativo positivo sobre el porcentaje de inactivación. La temperatura de calcinación y la interacción relación másica Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> -tiempo de reacción tuvieron un efecto negativo sobre el porcentaje de inactivación, con un 95% de nivel de confianza.

El porcentaje de inactivación calculado con el modelo estadístico para condiciones óptimas de síntesis del nanocatalizador FeOx/C con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y de oxidación de hAs fue de 75.32%; el porcentaje medido experimentalmente (72.15 ± 5.37 % de inactivación) (7.8 ± 0.58 % de inactivación/mg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) fue similar al valor calculado. El catalizador sintetizado bajo condiciones óptimas superó 4.12 veces el porcentaje obtenido empleando sólo el carbón y fue 5 veces superior a utilizar sólo peróxido. Las nanopartículas de FeOx depositadas, mediante el método desarrollado en este trabajo, sobre la superficie del carbón activado se observaron por MET y en la distribución de microporosidad obtenida se observó que éstas nanopartículas se depositaron preferentemente sobre los microporos con diámetros mayores a 0.6 nm disminuyendo 10.8% el área superficial específica.

Las especies ROS producidas con el sistema de oxidación tipo Fenton en fase heterogénea FeOx/C y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, degradaron el RNA lo que sugiere que se produjo un daño al metabolismo genético. Debido a que no se observaron las bandas ribosomales (28S y 18S) y se observó la degradación de las proteínas se sugiere que el daño fue irreversible. A diferencia del sistema Fe-ZSM5 y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con el que no se observó este tipo de daño.



## INTRODUCCIÓN

“El agua y el saneamiento son de los principales motores de la salud pública. Suelo referirme a ellos como “salud 101”, lo que significa que en cuanto se pueda garantizar el acceso al agua salubre y a instalaciones sanitarias adecuadas para todos, independientemente de la diferencia de sus condiciones de vida, se habrá ganado una importante batalla contra todo tipo de enfermedades.” (Dr. Lee Jong-Wook, Director General, OMS, 2004).

Las helmintiasis son enfermedades parasitarias que afectan a más de 1500 millones de personas en todo el mundo, casi el 24% de la población mundial (OMS, 2012). De acuerdo a datos reportados por la OMS existen 1221 millones de personas infectadas por *Ascaris lumbricoides*, de las cuales cerca del 20% llegan a fallecer por esta causa. En México la tasa de morbilidad promedio por esta parasitosis es de 33% (Jimenez, 2007a). La infección se asocia típicamente a la ingesta de suelo, pero también es importante la ingesta de verduras, frutas y agua contaminadas con huevos de *Ascaris lumbricoides* (hAI). Diversos estudios evidencian que el riesgo de transmisión debido al consumo de comida contaminada puede incrementarse como consecuencia de la presión por minimizar el uso de fertilizantes artificiales y promover el uso de aguas residuales como un fertilizante orgánico para el riego de cultivos (Scoot, 2008; OMS, 1989). Un estudio realizado con vegetales provenientes de los mercados urbanos en Ghana reveló que existían hAI en 60% de las lechugas, 55% de las coles y 65% de cebollas, con contenidos promedios respectivamente de 1.1, 0.4 y 2.7 hAI/ g de lechuga, col y cebolla (Amoah *et al.*, 2006). Valores similares se encontraron en México, en fresas regadas con agua residual contaminada con heces fecales y cultivadas en Irapuato, Guanajuato y en Zamora, Michoacan. La contaminación remanente en el fruto fue evaluada mediante observación directa, flotación y sedimentación. En las fresas se encontraron un huevo de *Ascaris*, bajos valores de *protozoan cysts* y no se encontraron huevos de *Taenia* (Spíndola *et al.*, 1996).

Por otra parte, Engelbert (1985) puso en evidencia la relación entre la utilización de aguas residuales para el riego de cultivos y el riesgo de transmisión de los microorganismos patógenos de los trabajadores del campo, sus familias y los consumidores. Además, Cifuentes *et al.*, (1993) reportaron una alta correlación entre el número de infecciones gastrointestinales y el consumo de verduras regadas con aguas residuales.

El uso de aguas residuales para riego agrícola es una práctica común en diferentes países alrededor del mundo (Ben Ayed *et al.*, 2009; Jimenez, 2007a; Al Salem y Abouzaid, 2006; Kettani y Azzouzi, 2006; Cutolo *et al.*, 2006; Pescod, 1992) debido a que son una fuente invaluable de agua y nutrientes. En México, esta práctica es muy antigua y se usa principalmente en campos de cultivo, por ejemplo, la salida de un gasto constante de aguas residuales (45 m<sup>3</sup>/s) provenientes de la Ciudad de México a través del Gran Canal del Desagüe, propició, desde el año de 1910 a la fecha, su uso en zonas agrícolas de la Región

de El Mezquital, Hgo., en el Valle de Tula (Anexos A1 y A2). Sin embargo, el uso de agua residual para riego agrícola representa un importante riesgo a la salud pública, por el alto contenido de microorganismos patógenos presentes particularmente en países en desarrollo.

A ese respecto, Navarro y Jimenez (2011) reportaron contenidos de huevos de helmintos (hH) de 70-3000 hH/L en aguas municipales y de 70-735 hH/g en lodos (en países en desarrollo), que son significativamente mayores al valor recomendado por la Organización Mundial de la Salud (WHO, 1989) para agua utilizada en riego agrícola (< 1 hH/L).

En México, los contenidos de huevos de helminto en aguas residuales de ciudades mexicanas oscilan entre 7 y 94 hH/L de los cuales el 90% son hAI (Jimenez, 2001). Estos valores son superiores a los límites máximos permisibles establecidos en la NOM-003-SEMARNAT-1997. Esta norma indica para las descargas vertidas a suelo (uso en riego agrícola), un valor máximo de 1 hH/L para riego restringido y de 5 hH/L para riego no restringido. La normatividad de Túnez también adoptó estos valores como límite permitido (Layla *et al.*, 2010).

El problema es que los hAI tienen 4 capas de 3 a 4  $\mu\text{m}$  de espesor por lo que son altamente resistentes a los procesos de desinfección comúnmente aplicados en las plantas de tratamiento de aguas residuales, manteniendo su viabilidad por largos periodos y bajo condiciones ambientales extremas (Browel y Nelson, 2006).

De los diversos tratamientos que se han aplicado con éxito para tratar aguas residuales con contaminantes recalcitrantes, el reactivo de Fenton es una de las opciones más factibles, desde el punto de vista técnico y económico (Solís, 2009). Este método de tratamiento de agua se clasifica como un proceso de oxidación avanzada (POA) debido a que genera especies reactivas al oxígeno mediante la descomposición de peróxido de hidrógeno utilizando metales de transición como catalizadores. El catalizador más utilizado para la producción de especies reactivas de oxígeno (ROS, por sus siglas en inglés, siendo los radicales  $\cdot\text{OH}$  los más oxidantes) son las sales de hierro. Las sales de hierro son abundantes, relativamente económicas e inocuas. Bandala *et al.*, (2007) reportaron que las especies reactivas del oxígeno producidas en los POA's degradan los componentes de las capas protectoras de patógenos resistentes y, consecuentemente reducen su viabilidad (inactivación del hAI). Las ROS producidas en este proceso y sus diversas modificaciones (combinado con luz solar y UV, electrogeneración de peróxido de hidrógeno y iones de hierro, entre otros) permiten alcanzar remociones superiores a 90% del contenido de compuestos orgánicos recalcitrantes presentes en altas concentraciones en agua (Pignatello *et al.*, 2006; Garrido *et al.*, 2010; Liu *et al.*, 2012; Zhang *et al.*, 2012b; Kasiri *et al.*, 2008; Zhou *et al.*, 2011; Galeano *et al.*, 2011; Gajovic *et al.*, 2011). Sin embargo, pocos estudios se han identificado sobre la aplicación de este proceso para la inactivación de patógenos. En el caso de agua dopada con huevos de helminto, Ramírez *et al.* (2006) reportaron una inactivación de 66.83% para hAs, para un agua contaminada con 500 hAs/L, usando el proceso de Fenton en fase

homogénea con luz UV a pH de 3. Guízar *et al.* (2007) reportaron 49% de inactivación de hAl utilizando Fenton homogéneo con luz solar (2380 mg/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 0.12, 90 min a pH =3). Posteriormente, Solís (2009) mejoró los primeros resultados mencionados, obteniendo 87.02 % y 87.93% de inactivación de hAs para el reactivo de Fenton en fase homogénea sin y con luz UV respectivamente a pH de 3.

Estos resultados son relativamente aceptables debido a que este proceso presenta tres principales desventajas.

- 1) Es necesario, para que sea eficiente, operar el proceso a pH muy ácido (alrededor de un valor de 3).
- 2) Existe pérdida de hierro y este catalizador tiene que ser adicionado constantemente ya que no puede ser recuperado al final del tratamiento.
- 3) Existe la generación de lodos ácidos (residuos peligrosos que incrementa significativamente el costo del proceso).

El uso de catalizadores de óxidos de hierro (másicos o soportados en materiales porosos) para la reacción tipo Fenton en fase heterogénea ha permitido paliar esos problemas, en particular porque operan eficientemente a pH neutro y se evita la pérdida del Fe. Combinando la eficiencia del proceso homogéneo con las ventajas del catalizador heterogéneo, estos materiales muestran ser eficientes para el tratamiento de contaminantes recalcitrantes (Garrido *et al.*, 2010).

Debido a lo anterior, el desarrollo de métodos de síntesis de estos materiales ha despertado gran interés en los profesionales del área de tratamiento de agua en los últimos 20 años. En particular, se ha estudiado el desarrollo de procesos de síntesis que permitan la obtención de óxidos de hierro de tamaño nano (menor a 100 nm) para aumentar significativamente el área de contacto o velocidad de producción de ROS, lo que disminuye la dosis y los tiempos de reacción. De manera simultánea se ha tratado que el proceso desarrollado sea económico, eficiente y de fácil implementación y operación. Diversos estudios muestran que uno de los métodos de síntesis que cumple la mayoría de los requisitos mencionados (económico y simple) es el de intercambio iónico, utilizando una sal precursora de hierro disuelta en agua, zeolita ZSM5 como material de soporte de las especies de hierro y un tratamiento térmico. Sin embargo, este proceso de síntesis permite soportar principalmente iones de hierro para posteriormente depositar especies de óxidos de hierro. El sistema Fe-ZSM5 ha sido empleado para el tratamiento de agua al menos en 18 reportes en los últimos 17 años (Huu Phu *et al.*, 2001; Kusic *et al.*, 2006; Ovejero *et al.*, 2001a; Farjerweg *et al.*, 2000; Ovejero *et al.*, 2001b; Farjerweg y Debellefontaine 1996; Farjerweg *et al.*, 1997; Pulgarin *et al.*, 1995; Kasiri *et al.*, 2008; Chen *et al.*, 2008; Kuznestsova *et al.*, 2008; Makhotkina *et al.*, 2006b; González-Olmos *et al.*, 2009; Kuznetsova *et al.*, 2004; Dükkanci *et al.*, 2010; González-Olmos *et al.*, 2011; Centi *et al.*, 2000; Makhotkina *et al.*, 2008).

Es importante mencionar que se han reportado diversos estudios para obtener las condiciones óptimas de operación del proceso tipo Fenton en fase heterogénea, utilizando diferentes tipos de catalizadores de óxidos de hierro, para la degradación de una gran cantidad de compuestos orgánicos. Sin embargo, para ningún proceso de síntesis se identificó un reporte que evalúe simultáneamente la influencia de los parámetros de síntesis y de operación del proceso de oxidación, sobre la actividad catalítica de estos materiales. De manera adicional, no se identificó ningún estudio sobre catalizadores de óxidos de hierro que reporte la inactivación de huevos de helminto, lo que constituye un área de oportunidad debido a que la eficiencia del proceso de oxidación podría disminuir significativamente debido a que se tendría una doble reacción en fase heterogénea (la producción de ROS y la de inactivación de hAs).

Un análisis de los diversos métodos de síntesis alternativos al de intercambio iónico, permitió poner en evidencia que una combinación de varios procesos sería la mejor opción que permitiría obtener un material que podría cumplir todos los requisitos del proceso tipo Fenton en fase heterogénea. Este método es: impregnación incipiente (utilizando alcohol isopropílico como solvente de la sal precursora de hierro) sobre carbón activado, dispersión de las partículas de hierro por acción del mismo alcohol y de ultrasonido y, un tratamiento térmico como última etapa. Demostrar que este proceso de síntesis permitirá la obtención de un material igual o más económico, eficiente, simple y que produzca nanopartículas de óxidos de hierro, respecto al obtenido por intercambio iónico, constituiría un aporte muy importante en el área de tratamiento de agua.

Con base en lo anterior, a continuación se presentan la hipótesis y objetivos planteados en esta tesis de doctorado.

## HIPÓTESIS

La inactivación de huevos del parásito *Ascaris suum* en agua mediante las especies reactivas de oxígeno (ROS) producidas en la reacción tipo Fenton heterogéneo, será igual o más eficiente para el sistema FeOx/C y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con respecto al conformado por Fe-ZSM5 y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, bajo condiciones óptimas del método de síntesis y de operación del proceso de oxidación avanzada, lo que generará daño celular a este organismo.

## OBJETIVO GENERAL

Desarrollar un sistema de inactivación de huevos de *Ascaris suum* presentes en agua, basado en la reacción tipo Fenton en fase heterogénea con nanocatalizadores de óxidos de hierro soportados en carbón activado (FeOx/C) para la descomposición catalítica de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en especies reactivas de oxígeno, igual o más eficiente que el sistema Fe-zeolita ZSM5 y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

## OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desarrollar una nueva técnica de síntesis de nanocatalizadores de FeOx/C mediante pruebas en laboratorio.
- Determinar la influencia de siete factores cuantitativos (carga de Fe, temperatura y tiempo de calcinación, dosis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, relación másica Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pH y tiempo de reacción) sobre la inactivación de hAs, aplicando el sistema de oxidación FeOx/C y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con base en un diseño experimental.
- Determinar el modelo estadístico que describa el comportamiento del sistema de inactivación aplicando el sistema de oxidación FeOx/C y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.
- Determinar la influencia de ocho factores cuantitativos (grado de intercambio Fe/Al, pH de intercambio, tiempo de intercambio, temperatura y tiempo de calcinación, dosis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, relación másica Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y tiempo de reacción) sobre la inactivación de hAs, aplicando el sistema de oxidación Fe-ZSM5 y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con base en un diseño experimental.
- Determinar el modelo estadístico que describa el comportamiento del sistema de inactivación aplicando el sistema de oxidación Fe-ZSM5 y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.
- Estimar las condiciones óptimas de síntesis y operación para cada uno de los dos sistemas de oxidación evaluados (FeOx/C – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y Fe-ZSM5 – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), utilizando un modelo estadístico desarrollado en función de las variables cuantitativas evaluadas en este estudio, para la preparación de materiales con la máxima actividad catalítica para la inactivación de hAs presentes en agua.
- Evaluar de manera comparativa el desempeño de los dos sistemas de oxidación para la inactivación de hAs, aplicando los valores óptimos determinados para las variables de influencia.
- Evaluar la integridad de los ácidos nucleicos y de proteínas de los hAs tratados por ambos sistemas de oxidación óptimos, como parámetros de daño celular.



# CAPITULO 1. MARCO TEÓRICO

En este capítulo se presentan las generalidades morfológicas y fisiológicas de los parásitos *Ascaris lumbricoides* y *Ascaris suum* así como también de sus huevos; además, se presenta la clasificación de los hAI y hAs. También se describe el ciclo biológico de los hAI después de ser ingeridos por el humano hasta el desarrollo del parásito, de manera complementaria se presentan datos epidemiológicos de infectados por ascariasis a nivel mundial y en el país. Más adelante se presenta una revisión bibliográfica sobre los procesos de remoción y de inactivación que se emplean en las PTAR y casos de estudio.

También se presentan las generalidades del Reactivo de Fenton, su clasificación y mecanismo para las fases homogénea y heterogénea. Además se presentan las aplicaciones de este proceso en dos rubros: oxidación y desinfección. Más adelante, se presenta un análisis bibliográfico (de 1996 a la fecha) de los parámetros que tienen influencia sobre el proceso de Fenton heterogéneo.

## 1.1 Generalidades de los *Ascaris lumbricoides* y *Ascaris suum*

### 1.1.1 *Ascaris lumbricoides*

El *Ascaris lumbricoides* es un nemátodo (gusano redondo) que fue descrito por Linneo en 1758, aunque el parásito es conocido desde la época de los romanos, quienes lo confundían con las lombrices de la tierra. Es el nemátodo intestinal de mayor tamaño que afecta al hombre; de color blanco o rosado y extremos redondeados y que tiene dos estrías laterales que recorren su cuerpo en sentido longitudinal. El macho mide 15-30 cm de longitud y 2-4 mm de ancho y presenta el extremo posterior enroscado centralmente. La hembra que es mayor, mide 25-35 cm por 3-6 mm. Las hembras de *Ascaris* pueden contener en sus ovarios hasta 27 millones de huevos y oviposita hasta 200,000 huevos/día (Brownell y Nelson, 2006).

### 1.1.2 *Ascaris suum*

El *Ascaris suum*, gusano endoparásito descrito por primera vez por Goeze en 1782, es una variedad de *Ascaris* que sólo infecta a los cerdos. En la literatura existe controversia sobre las diferencias taxonómicas entre *Ascaris lumbricoides* y *Ascaris suum* (Weng y Peng, 2006), incluso en años recientes se ha reportado que existe una especie híbrida entre *A. lumbricoides* y *A. suum* (Scoot, 2008). Sin embargo, en general se considera que ambos parásitos presentan la misma morfología y fisiología (Fig. 1.1 y Fig 1.2). Por esta razón y por seguridad sanitaria, en los estudios realizados sobre inactivación de huevos de *A. lumbricoides*, se utilizan los huevos del *A. suum* para evitar una probable infección de los

experimentadores (Brownell y Nelson, 2006). Debido a estas razones, en este estudio se utilizaron los huevos de *Ascaris suum*.



Figura 1.1 Ejemplares de *Ascaris suum*.



Figura 1.2 Hembra y macho de *Ascaris suum*.

### 1.1.3 Estructura, composición y tipos de huevos de *Ascaris lumbricoides* y *suum*

Los huevos de *Ascaris* (forma infecciosa del parásito) pueden ser redondos u ovalados, miden 40-80 x 25-50 micras (Fig. 1.3). Los huevos están protegidos por cuatro capas de 3 a 4  $\mu\text{m}$  de espesor por lo que son altamente resistentes. La capa interna llamada **lipoide** o ascarosida, está compuesta en 25% de proteína y 75% de lípidos ascarósidos (3,6-dideoxi-L-arabinohexosa ligado a una larga cadena alcohólica por un enlace glicosídico), es la responsable de la permeabilidad selectiva (evita la penetración de sustancias polares) y es una capa resistente a la desecación. La segunda capa llamada **quitina**, la cual provee fuerzas estructurales al huevo (esfuerzos de flexión y compresión que debe

soportar el material), está formada por espinelas de quitina (homopolímero de N-acetil-D-glucosamina con enlaces b(1→4)) dentro de una matriz proteínica. La tercera capa llamada **vitelina** contiene lipoproteínas y la última que es **mamelonada**, contiene proteínas y mucopolisacáridos y le provee adhesión, es impermeable excepto para gases y solventes de lípidos (Quilès *et al.*, 2006). Las tres últimas capas pueden ser removidas sumergiendo los huevos en una solución de hipoclorito de sodio, dejando solamente la capa interna; este proceso se conoce como *decorticación*.



Figura 1.3 Micrografía de un huevo de *Áscaris suum* obtenida con microscopio óptico (Quilès *et al.*, 2006)

La composición bioquímica de los huevos de *Ascaris* provenientes de la disección de ejemplares adultos se presenta en la Tabla 1.1. Esta es un poco diferente del caparazón del huevo. Los huevos de *Ascaris* difieren en el contenido de proteínas y carbohidratos. Los lípidos representan el 36% del peso total del huevo seco. En particular, los triglicéridos están presentes en altas concentraciones en los huevos (69% de los lípidos) y los ascarosidos representan el 22% del total de la fracción lipídica (Quilès *et al.*, 2006).

Tabla 1.1 Composición bioquímica de los huevos de *Ascaris* estimado como un porcentaje del total del peso del huevo seco (Quilès *et al.*, 2006).

Compuestos	% (m/m)
triglicéridos	24.8
fosfolípidos	3.3
Ascarosidos	7.9
lípidos totales	36-29.7
glucógeno	6.9
trealosa	7.4
total de carbohidratos	14.3-24.9
proteínas	41.4



Los hAs se clasifican de manera general en dos grupos principales: viables y no viables, los cuales a su vez pueden ser corticados y decorticados. Los hAs viables son huevos fértiles que fueron fecundados y que pueden estar corticados (con sus cuatro capas) o decorticados (sólo conserva una o de las dos capas más internas). Los hAs no viables pueden ser de dos tipos: infértiles, es decir, aquellos que no fueron fecundados y su morfología es alargada; o también pueden ser hAs fecundados pero que su proceso de gestación fue interrumpido, ya sea por derrame del material celular o por un proceso de inactivación externo. En la Figura 1.4 se presentan fotos de cada grupo principal y subdivisiones de éstos.

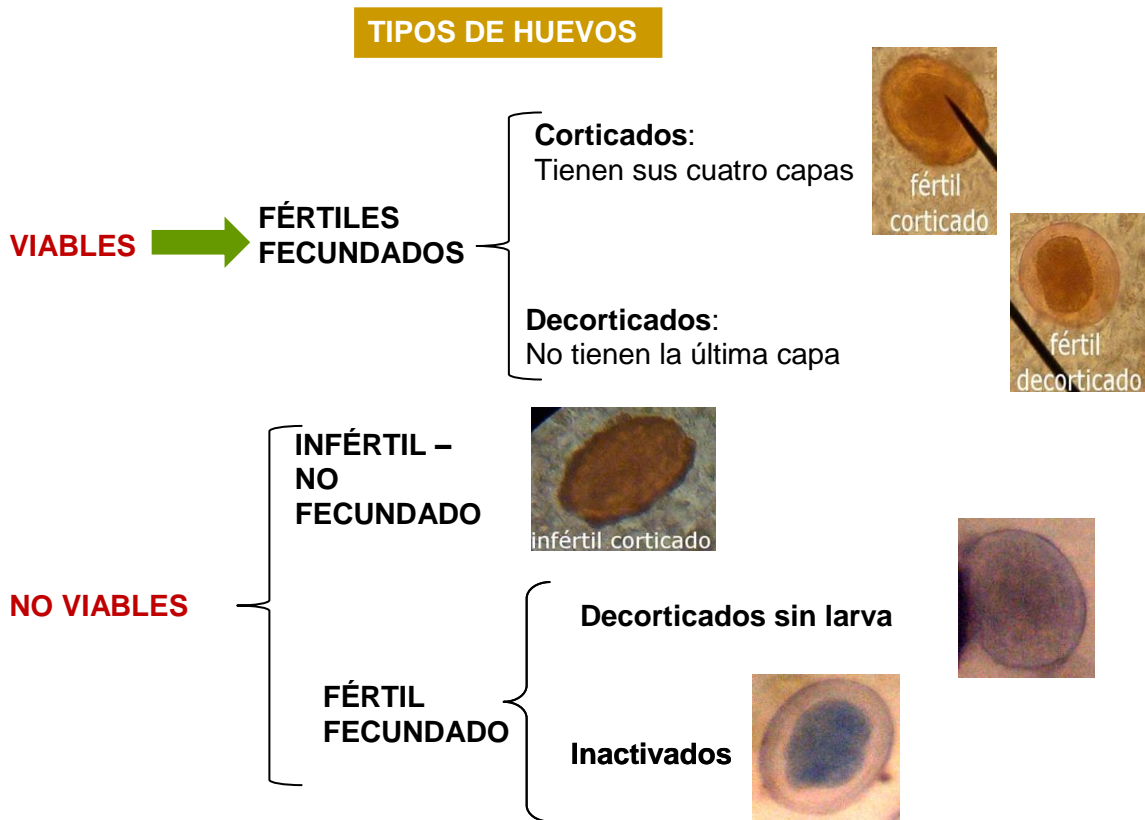


Figura 1.4 Clasificación de los tipos de huevos de *Ascaris* (Rojas *et al.*, 1996)

### 1.1.4 Datos epidemiológicos de la ascariasis

La ascariasis es principalmente una geohelminthiasis de distribución mundial que se presenta en climas húmedos, tropicales o templados. La helmintiasis es común en regiones donde predomina la pobreza y condiciones sanitarias insalubres y

bajo estas condiciones la tasa de incidencia en la población llega a ser hasta del 90% (Jimenez, 2007).

De manera global, existen 5 millones de personas que sufren helmintiasis (Jimenez, 2007) de las cuales cerca del 20% llegan a fallecer por su causa. Tan sólo en México la tasa de morbilidad promedio es de 33%, es decir, una de cada tres personas se encuentra infectada. Incluso aunque la tasa de mortalidad es baja, la mayoría de las personas infectadas son niños menores de 15 años con problemas de falta de crecimiento y/o con reducidas aptitudes físicas. Los niños preescolares son los más afectados (Jiménez, 2007). La relación que se establece entre desnutrición e infecciones helmínticas es compleja. En términos generales, un incremento del número de niños desnutridos favorece el de infecciones parasitarias. La infección se reporta en niños desde 5 meses de edad y, tanto la prevalencia como la intensidad se incrementan significativamente con la edad (Scoot, 2008).

De acuerdo con las cifras reportadas por la Secretaría de Salud (2001), en México existen 147 000 infectados (sobre todo menores de 12 años) y una mortalidad estandarizada del 4%.

### **1.1.5 Ciclo biológico del *Ascaris lumbricoides***

Los humanos se infectan por la ingestión de hAI viables (Scoot, 2008) contenidos en agua y/o vegetales contaminados. Una vez ingerido el hAI, en el estómago o porción alta del intestino delgado por acción lítica de los ácidos sobre la capa externa, se propicia la liberación de una larva de 240 x 4 micras, que penetra activamente en la mucosa intestinal y pasa por vía venosa a la circulación portal. Las larvas se retienen en los capilares del intersticio pulmonar, continuando su maduración y crecimiento, hasta que lesiona el endotelio capilar y tabiques alveolares. A los 9-15 días de ocurrida la infección la larva llega al interior del alvéolo y asciende por el árbol respiratorio hasta la faringe donde es deglutida. Su hábitat es el intestino delgado, donde continúa su crecimiento hasta llegar al estado adulto. El parásito adulto se mantiene en movimiento constante para no ser expulsado por las ondas peristálticas. Lo que protege a este parásito de su digestión enzimática en el intestino es un péptido proteolítico con acción antitripsina y antipepsina denominado ascarasa. La longevidad del parásito adulto es de 12 a 24 meses. Las hembras fecundadas inician la ovoposición a las 8-12 semanas. Se ha reportado que en las heces se encuentran entre 10-220 huevos / parásito hembra/ g de heces y que en condiciones ambientales favorables llegan a sobrevivir hasta 15 años. El periodo a partir de la ingesta de los huevos y su detección es de 10- 11 semanas (Scoot, 2008), Anexo A3.

### 1.1.6 Procesos de remoción y de inactivación de huevos de *Ascaris* de aguas residuales

En general, los huevos de *Ascaris* son resistentes a los procesos comúnmente aplicados en las plantas de tratamiento de aguas residuales. La resistencia de estos organismos se debe a las cuatro capas que constituyen al huevo, lo que le permite también mantener su viabilidad en el ambiente por largos periodos de tiempo y bajo condiciones ambientales extremas (OMS, 1989). Las Tablas 1.2 a 1.5 presentan los procesos convencionales (biológicos, fisicoquímicos) y no convencionales (procesos de oxidación avanzada) para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con hAI. Sin embargo, la mayoría de estos procesos sólo transfieren los hAI de las aguas residuales a los lodos y el problema continúa en este residuo.

De los procesos reportados en literatura, los más eficientes son los que permiten la inactivación de hAI debido a que los que solamente remueven estos contaminantes microbiológicos los concentran en lodos y el riesgo a la salud todavía continúa siendo alto, ya que éstos siguen siendo viables.

Los procesos de oxidación avanzada (POA) permiten inactivar estos microorganismos, con porcentajes relativamente elevados y a bajos tiempos de reacción. Sin embargo, no se ha identificado ningún reporte que evalúe el mecanismo de inactivación o el daño genético que la acción de las ROS, en particular del radical OH, provoca en la estructura de los HH. Esta información es importante determinarla para poder realizar la optimización y un mejor control de este proceso.

Por otra parte, la principal desventaja de los POA es el elevado costo de tratamiento, con excepción del reactivo clásico de Fenton en fase homogénea y sus diferentes modificaciones. La única desventaja de este proceso es la pérdida del catalizador en forma de lodos muy ácidos, asociada al pH = 3 que se requiere para tener el óptimo porcentaje de oxidación.

Tabla 1.2 Procesos biológicos para el tratamiento de aguas contaminadas con huevos de helmintos

Proceso	% de Remoción	Influente (hAl/L)	Condiciones de operación	Referencia
Decantación / lodos activados	89.52	371	Q= 39 481 m <sup>3</sup> /d, DBO <sub>5</sub> = 11 370 kg/d Tiempo de sedimentación = 3.6 h	PTAR Charguia Ben ayed <i>et al.</i> (2009)
Decantación / lodos activados	71.88	309	Q = 11 837 m <sup>3</sup> /d, DBO <sub>5</sub> = 4 085 kg/d	PTAR Nabeul Ben ayed <i>et al.</i> (2009)
Decantación / lodos activados	90.33	600	Q = 29 028 m <sup>3</sup> /d, DBO <sub>5</sub> = 14 757 kg/d	PTAR Sfax Sud Ben ayed <i>et al.</i> (2009)
Decantación / lodos activados	83.33	480	Q = 23 342 m <sup>3</sup> /d, DBO <sub>5</sub> = 8 962 kg/d	PTAR Sousse Nord Ben ayed <i>et al.</i> (2009)
Lodos activados	92.32	677	Q = 13 568 m <sup>3</sup> /d, DBO <sub>5</sub> = 5 188 kg/d Tiempo = 13 h	PTAR Kairouan Ben ayed <i>et al.</i> (2009)
Lodos activados	100	960	Q = 7 440m <sup>3</sup> /d, DBO <sub>5</sub> = 2 495 kg/d	PTAR Menzel Ben ayed <i>et al.</i> (2009)
Lodos activados	84	19 000	Q = 302 400 m <sup>3</sup> /s, DBO <sub>5</sub> = 186 mg/L pH = 7	PTAR Sabesp Cutolo <i>et al.</i> (2006)
Lodos activados / UV	100	400	Q = 4 324 m <sup>3</sup> /d, DBO <sub>5</sub> = 1 889 kg/d	PTAR Kelibia Ben ayed <i>et al.</i> (2009)
Zanjas de oxidación	56	545	Q = 3 121 m <sup>3</sup> /d, DBO <sub>5</sub> = 990 kg/d	PTAR Grombalia Ben ayed <i>et al.</i> (2009)
Zanjas de oxidación	72.75	400	Q = 57 766 m <sup>3</sup> /d, DBO <sub>5</sub> = 18 059 kg/d	PTAR Sud Méliane Ben ayed <i>et al.</i> (2009)

Tabla 1.2 Procesos biológicos para el tratamiento de aguas contaminadas con huevos de helmintos (continuación)

Proceso	% Remoción	Influyente (hAI/L)	Condiciones de operación	Referencia
Lagunas de estabilización	100	545	Q = 26 314 m <sup>3</sup> /d, DBO <sub>5</sub> = 8 807 kg/d Tiempo = 155 d	PTAR Cotière Nord Ben ayed <i>et al.</i> (2009)
Lagunas de estabilización	88.91	451	Q = 265 m <sup>3</sup> /d, DBO <sub>5</sub> = 119 kg/d	PTAR Kalaat Ben ayed <i>et al.</i> (2009)
Lagunas de estabilización	93.76	833	Q = 6 777 m <sup>3</sup> /d, DBO <sub>5</sub> = 5 925 kg/ d Tiempo = 20 d	PTAR Gafsa Ben ayed <i>et al.</i> (2009)
Lagunas de estabilización	100	10	Profundidad= 2.6m, área=69.7m <sup>2</sup> , volumen=181.2 m <sup>3</sup> , Tiempo de retención = 18 d	PTAR 2IE Maiga <i>et al.</i> (2008)
Lagunas de estabilización / UV	100	560	Q = 5 161 m <sup>3</sup> /d, DBO <sub>5</sub> = 1 730 kg/d	PTAR Mahdia Ben ayed <i>et al.</i> (2009)
Reactor anaeróbico	96	64.3	Volumen=9 m <sup>3</sup> (1x3x3) Tiempo de retención hidráulica = 0.23 d	Von Sperling <i>et al.</i> (2002)
Digestión anaerobia (acidogénica – metanogénica)	84	49 hH/g	Volumen = 3.75 L Tiempo de retención hidráulica = 13 d	Rubio-Loza y Noyola (2010)
Lagunas / Humedales	100	992.6	Q =14.7 m <sup>3</sup> /d tiempo de retención hidráulica = 25 d	Stott <i>et al.</i> (2003)
Reservorios	67	5000		Khromenkova <i>et al.</i> (2008)
UASB / filtro percolador / Irradiación <sup>60</sup> Co	100 (Inactivación)	1000	UASB reactor: volumen=22m <sup>3</sup> , HRT=0.29 d Filtro: volumen=1.9 m <sup>3</sup> , tasa=10 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> /d 5kGy	De Souza <i>et al.</i> (2011)

UASB: Upflow Anaerobic Sludge Blanket (Reactor anaerobio de flujo ascendente)

Tabla 1.3 Procesos fisicoquímicos para el tratamiento de aguas contaminadas con huevos de helmintos

Proceso	% Remoción	Influente (hAl/L)	Condiciones de operación	Referencia
Coagulación - Floculación	100	24 a 56	20-30 mg/L FeCl <sub>3</sub> 0.2 – 1.5 mg/L de polímero	Nacheva <i>et al.</i> (1996)
Biofiltración Microfiltración	100	3	72 horas Flujo de permeado=80 L/h/m <sup>2</sup> de membrana	Langlais <i>et al.</i> (1992)
Coagulación - Floculación	96	26	53.11 mg/L de coagulante Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 0.99 mg/L de floculante AS-45	Jiménez <i>et al.</i> (2001b)

Tabla 1.4 Procesos de oxidación para el tratamiento de aguas contaminadas con huevos de helmintos

Proceso	% Inactivación	Influente (hAl/L)	Condiciones de operación	Referencia
OZONIZACIÓN	96.7%	100 000	pH = 3, tiempo = 2h 4.6 mg/L de O <sub>3</sub> disuelto	Orta <i>et al.</i> (2002)
OZONIZACIÓN	100	1 000 000	pH = 5, tiempo = 2h 4.6 mg/L de O <sub>3</sub> disuelto	Orta <i>et al.</i> (2004)
OZONIZACIÓN	100	1 000 000	pH = 3, tiempo = 2h 18.4 mg/L de O <sub>3</sub> disuelto	Rojas-Valencia <i>et al.</i> (2004)
UV	98.2	2000 a 3 000	t =94 min, 500 mW s/cm <sup>2</sup>	Brownell y Nelson (2006)
UV	91	100 a 300	t = 60 s, 20.3 mW s/cm <sup>2</sup>	De Lemos <i>et al.</i> (2003)

Tabla 1.5 Procesos de oxidación avanzada para el tratamiento de aguas contaminadas con huevos de helmintos

Proceso	% Inactivación	Influyente (hAI/L)	Condiciones de operación	Referencia
Fenton Clásico	66.83	2 000	pH = 3, 50 min, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =40 mg/L relación másica Fe <sup>3+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 10	Ramírez Zamora <i>et al.</i> (2006a)
Fenton Clásico	87.02	2 000	pH=3, 58.5 min, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 22.5 mg/L relación másica Fe <sup>3+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 6	Solis (2009)
FotoFenton	75	2 000	pH = 3, 50 min, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =40 mg/L relación másica Fe <sup>3+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 2	Ramírez Zamora <i>et al.</i> (2006b)
FotoFenton	87.93	2 000	pH=3, 32.5 min, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 22.5 mg/L relación másica Fe <sup>3+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 6	Solis (2009)
FotoFenton	79	100	pH =3, tiempo = 120 min Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	García <i>et al.</i> (2008)
FotoFenton	36	100	pH =3, tiempo = 60 min Co <sup>2+</sup> /PMS	García <i>et al.</i> (2008)
Tratamiento Solar (SODIS)	93.94	3 000 000	550 W/m <sup>2</sup> (290 y 800 nm) tiempo = 6 h	Heaselgrave y Kilvington (2011)
SODIS-R	87	3 000 000	550 W/m <sup>2</sup> (290 y 800 nm) tiempo = 6 h, 250 µM riboflamina	Heaselgrave y Kilvington (2011)
Solar Fenton en fase homogénea	49%	No reportado	pH=3, 90 min, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 2380 mg/L relación másica Fe/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 0.12	Guísar <i>et al.</i> (2007)
Solar Fenton en fase homogénea	84	312.5	pH=3, 120 min, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 9520 mg/L relación másica Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 0.058	Bandala <i>et al.</i> , 2011

PMS: Peroximonosulfato de potasio



La inactivación de los huevos de *Ascaris* se produce por la muerte celular del huevo. Diversos tipos de mutágenos pueden dañar el ácido desoxirribonucleico (DNA, por sus siglas en inglés) que se encuentra en las células y pueden producir cambios en la secuencia de éste. El tipo de daño producido en el DNA depende del tipo de mutágeno. Por ejemplo, la luz UV puede dañar al DNA produciendo dímeros de timina, que se forman por ligamiento cruzado entre bases pirimidínicas (Douki, 2003). Por otra parte, oxidantes tales como radicales libres o el peróxido de hidrógeno producen múltiples daños, incluyendo modificaciones de bases, sobre todo guanina, y rupturas de doble hebra (*double-strand breaks*) en cualquier tipo de DNA (Cadet, 1999). Las citosinas metiladas son particularmente sensibles a mutaciones (Walsh, 2006).

El daño en el DNA inicia una respuesta que activa diferentes mecanismos de reparación que reconocen lesiones específicas en el DNA, que son reparadas en el momento para recuperar la secuencia original del DNA. Asimismo, el daño en el DNA detiene el ciclo celular, que conlleva la alteración de numerosos procesos fisiológicos, que a su vez implica síntesis, transporte y degradación de proteínas. Alternativamente, si el daño genómico es demasiado grande para que pueda ser reparado, los mecanismos de control inducirán la activación de una serie de rutas celulares que culminarán en la muerte celular (Termini, 2000).

La reacción de Fenton podría ser considerada como radiomimética debido a que el daño y las mutaciones causados en el espectro del DNA por los radicales  $\cdot\text{OH}$  son similares a las ocasionadas por la radiación (Termini, 2000).

Las reacciones de las bases del DNA (adenina, guanina, timina, citosina) con los radicales libres inicialmente producen intermediarios inestables centrados en el DNA. Estos intermediarios son los precursores inmediatos para el daño en las bases del DNA. La mayor parte del conocimiento que se tiene sobre las reacciones de las bases del DNA con radicales hidroxil proviene de la radiación biológica, ya que los  $\cdot\text{OH}$  pueden ser generados para un modelo de estudio por pulsos de radiólisis. La irradiación de agua saturada con  $\text{N}_2\text{O}$  expuesta a una fuente de rayos gamma es el sistema comúnmente usado en biología molecular para generar radicales hidroxil. Cerca del 90% de los radicales producidos con este método son  $\cdot\text{OH}$ . Por lo tanto, la comparación directa de los productos provenientes del daño al DNA y el espectro de mutación inducido de esta manera con los generados por el reactivo de Fenton puede proveer pistas del papel de los radicales  $\cdot\text{OH}$  en este tipo de reacciones *in vitro* e *in vivo* (Termini, 2000).

El RNA también sufre daños por irradiación, entre ellos hidratación, dimerización y entrecruzamiento de enlaces en la proteína (Becker y Wentworth, 1977).

Los productos de la reacción de los radicales hidroxil con bases de pirimidina y purina han sido examinados en gran detalle usando pulsos de radiólisis, método de gen estrógeno receptor (ESR) (Ramos *et al.* 2008), Resonancia de electrón paramagnético (EPR), y métodos de trampas químicas. Los radicales hidroxil primero actúan como un nucleófilo en sus reacciones con sustratos orgánicos. La adición del doble enlace es la ruta principal pero la sustracción de átomos de hidrógeno también puede ocurrir (Termini, 2000).

En el caso de la reacción de los radicales hidroxil con timina, 65% de la adición toma lugar en la posición del C5 para producir el radical correspondiente 6-yl, mientras el radical 5-yl corresponde al 20% de los productos formados. Solamente el 10% de los radicales alílicos son formados (Termini, 2000).

En el caso de la guanina, la adición del  $\cdot\text{OH}$  al C8 produce 8-hidroxi guanina y derivados de la formamidopirimidina (fapy), radicales similares han sido observados para la adenina; así como también guanina y adenina presentan radicales con adición del radical  $\cdot\text{OH}$  en la posición C4.



El gen supF (vector plasmídico pZ189) fue usado como un marcador mutacional en bacterias exponiendo el plasmídico a peróxido de hidrógeno y Fe(III)/EDTA (Akasaka, 1994). Un incremento de 30 unidades en la frecuencia de mutación relativa fue obtenido sobre la transfección del plasmídico oxidado. La mayoría de las mutaciones (85%) producidas por este sistema fueron sustituciones a las bases. La secuencia en las posiciones poseen un gran número de cambios que no variaron apreciablemente desde los sitios espontáneos hipermutables. Comparando las diferentes clases de mutaciones encontradas entre las mutaciones espontáneas y las inducidas revelan los diferentes tipos de transversiones observadas. Ambas transversiones, las espontáneas y las inducidas (aproximadamente el 84% de todas las sustituciones a las bases) afectaron principalmente a la guanina. En las mutaciones inducidas por los radicales OH producidos en la reacción de Fenton el 40% de las sustituciones a las bases son transversiones G/C→C/G, mientras que el 37% consistió de G/C→T/A. La transversión espontánea de la guanina fue predominantemente G/C→T/A (46%), contra 27% de transversiones G/C→C/G. Solamente 5% de transversiones mutantes para adenina fueron inducidas por los radicales  $\cdot\text{OH}$  producidos en la reacción de Fenton y 12% fueron espontáneas (Termini, 2000).

El Fe(II) de la reacción de Fenton y los radicales alquilhidroxiperóxidos son también conocidos como buenos inductores de rupturas de hebra sencilla (single strand breaks) en células completas y en DNA aislado (Termini, 2000). Esta propiedad clastogénica puede contribuir a la mutagénesis surgiendo de la recombinación, mientras que la acumulación de muchas rupturas puede resultar en una muerte celular. Un estudio detallado (Baker, 1991) compara los efectos de las rupturas inducidas por tratamiento con radiación ionizante,  $\text{H}_2\text{O}_2$  y dos radicales alquilhidroxiperóxidos en el adenoma celular A549. Se observó que rupturas de doble hebra irreparables (consideradas como lesiones letales inducidas por radiación), no son producidas por  $\text{H}_2\text{O}_2$  o radicales alquilhidroxiperóxidos. Sin embargo, los resultados obtenidos con un tratamiento con alquilhidroxiperóxidos produciendo gran cantidad de rupturas de hebra sencilla son similares a los resultados obtenidos por dosis equitóxicas de radiación. Quizás lo más importante es que estas rupturas son reparadas más lentamente que las inducidas por radiación, por lo que el daño producido por radicales alquilhidroxiperóxidos es difícil de reparar. Estos resultados sugieren que diferentes mecanismos están involucrados en la generación de rupturas por radiación, por la reacción de Fenton y por alquilhidroxiperóxidos. Es probable que las diferencias observadas en las tasas de recombinación sean debidas a las nuevas terminaciones del DNA producidas durante las rupturas.

La concentración e integridad de los ácidos nucleicos extraídos, así como el tamaño de distintos fragmentos de DNA pueden ser verificados mediante electroforesis en geles de agarosa. La electroforesis consiste en la separación de moléculas (proteínas, isoenzimas, ácidos nucleicos) a través de una matriz tamponada (agarosa, acrilamida, almidón). La matriz funciona como un filtro, separando las moléculas en un campo eléctrico, de acuerdo al tamaño y la carga neta que poseen. En el caso de los ácidos nucleicos, el grupo fosfato es el responsable por la fuerte carga negativa en condiciones de pH neutro, haciendo que los fragmentos migren hacia el polo positivo (ánodo) durante la electroforesis (Posso y Ghneim, 2008).

## 1.2 Generalidades del Reactivo de Fenton

### 1.2.1 Historia y definición del reactivo de Fenton

La historia de la química del reactivo de Fenton o reactivo clásico de Fenton data desde 1894 cuando Henry J. Fenton reporta que el  $H_2O_2$  puede ser descompuesto catalíticamente por sales de Fe(II) para oxidar ácido tartárico (Pignatello *et al.*, 2006). Sin embargo, la utilidad del reactivo fue reconocida hasta 1930 cuando su mecanismo de reacción fue estudiado, desde entonces, el reactivo de Fenton y las reacciones relacionadas a éste han despertado gran interés por su importancia en la bioquímica y en el tratamiento de agua y de residuos peligrosos. Sus aplicaciones han producido más de 2,500 artículos científicos desde 1945 a la fecha.

El reactivo clásico de Fenton es un proceso de oxidación avanzada (POA) que genera especies reactivas de oxígeno (ROS por sus siglas en inglés "Reactive Oxygen Species"), utilizando una mezcla de dos soluciones, una de un metal reductor de transición ( $Fe^{2+}$ ,  $Cu^+$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$ ) y otra de peróxido de hidrógeno. Comúnmente se utilizan, por su costo, disponibilidad y mayor eficiencia las sales de Fe (II), en particular el sulfato ferroso (Pignatello *et al.*, 2006). Las reacciones que emplean un metal de transición distinto al Fe(II) en solución se conocen como reacciones tipo Fenton. En 1934 Haber y Weiss propusieron inicialmente que una de las principales ROS generadas por la reacción de Fenton es el radical hidroxil ( $\cdot OH$ ), uno de los oxidantes más potentes ( $E^\circ = 2.73$  V). Posteriormente, en una serie de estudios realizados sobre la descomposición de  $H_2O_2$ , Barb *et al.* (1949, 1951a, 1951b) revisaron ampliamente el mecanismo original propuesto por Haber y Weiss (1934) para confirmar lo que ahora es referido como "reactivo de Fenton clásico" o "radical libre de Fenton" involucra principalmente la producción de radicales hidroxil ( $\cdot OH$ ). En 1975, Walling publicó un informe sobre los grupos de investigación dedicados a la oxidación de compuestos orgánicos por Fenton que promueven la vía del radical libre y proporciona un interés renovado en la química del reactivo de Fenton en gran cantidad de investigadores dedicados a este campo.

El peróxido de hidrógeno también se descompone con Fe(III) para generar ROS, esta reacción es denominada tipo Fenton. Esta secuencia de reacciones, son discutidas a detalle más adelante.

Las ROS generadas mediante el reactivo de Fenton son: el radical hidroxil ( $\cdot OH$ ), el radical perhidroxil ( $HO_2\cdot$ ), su base conjugada el anión superóxido ( $O_2^{\cdot -}$ ) y los radicales peroxilo ( $R-OO\cdot$ ) (Valero, 2011). En la Tabla 1.6 se listan estas especies ROS comparadas con los oxidantes comúnmente empleados en procesos de tratamiento de aguas residuales. El radical hidroxil es el de mayor potencial de oxidación seguido del radical cloruro. Cabe resaltar que el radical superóxido ( $O_2^{\cdot -}$ ) tiene un potencial de reducción similar al del ozono.

Tabla 1.6. Potenciales de reducción de especies radicales relevantes para el tratamiento de aguas residuales (Ox + e- → Red) (Emmi y Takács, 2008)

Especie	Par químico	Potencial de reducción estándar
Cloro (Cl <sub>2</sub> )	Cl <sub>2</sub> / Cl <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0.42 – 0.60
Dióxido de cloro (ClO <sub>2</sub> )	ClO <sub>2</sub> <sup>•</sup> , H <sup>+</sup> /HClO <sub>2</sub>	≈ 1.3
Radical cloruro (Cl <sub>2</sub> <sup>•-</sup> )	Cl <sub>2</sub> <sup>•-</sup> /2Cl <sup>-</sup>	2.09
Peróxido de hidrógeno (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , H <sup>+</sup> / H <sub>2</sub> O, <sup>•</sup> OH	0.46 – 0.87
Radical hidroxil (1) ( <sup>•</sup> OH)	<sup>•</sup> OH / OH <sup>-</sup>	1.9
Radical hidroxil (2) ( <sup>•</sup> OH)	<sup>•</sup> OH, H <sup>+</sup> / H <sub>2</sub> O	2.7
Ácido hipocloroso (1) (HClO)	HClO, H <sup>+</sup> / H <sub>2</sub> O, Cl <sup>•</sup>	-0.46
Ácido hipocloroso (2) (HClO)	HClO/Cl <sup>-</sup> , <sup>•</sup> OH	-0.04
Radical ion óxido (O <sup>•-</sup> )	O <sup>•-</sup> H <sub>2</sub> O/2 OH <sup>-</sup>	1.78
Ozono (O <sub>3</sub> )	O <sub>3</sub> / O <sub>3</sub> <sup>•-</sup>	1.01
Radical perhidroxil (1) (HO <sub>2</sub> <sup>•</sup> )	HO <sub>2</sub> <sup>•</sup> , H <sup>+</sup> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	≈ 1.50
Radical perhidroxil (2) (HO <sub>2</sub> <sup>•</sup> )	HO <sub>2</sub> <sup>•</sup> / HO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0.79
Radical superóxido (O <sub>2</sub> <sup>•-</sup> )	O <sub>2</sub> <sup>•-</sup> , H <sup>+</sup> / HO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1.0

(1) reacción por vía 1, (2) reacción por vía 2

Dentro de las principales ventajas del uso de este POA es que el hierro es abundante y no tóxico además, el peróxido de hidrógeno es relativamente fácil de manejar y ambientalmente inocuo. Otra ventaja es que generalmente el contaminante se puede mineralizar. En cambio, las tecnologías convencionales, que no emplean especies tan fuertemente oxidantes como los radicales <sup>•</sup>OH, no mineralizan la materia orgánica. Además, es muy útil para oxidar contaminantes refractarios que son recalcitrantes a otros métodos de tratamiento, principalmente de tipo convencional biológico. También sirve para tratar contaminantes a muy baja concentración (p. ejem. ppb). No se forman subproductos de oxidación, o se forman en bajas concentraciones. El reactivo de Fenton es ideal para evitar la formación de subproductos tóxicos generados en procesos de desinfección, con desinfectantes como el cloro como es el caso de los trihalometanos. Generalmente, mejora las propiedades organolépticas del agua tratada. En muchos casos, consumen significativamente menos energía que otros métodos, p. ejem. la incineración (Domènech *et al.*, 2001).

Sin embargo, el uso del reactivo Fenton como catalizador homogéneo implica también grandes desventajas, algunas de ellas se enlistan a continuación:

- Un intervalo muy limitado de pH (2.5 – 3.5). Si el pH es demasiado alto (pH > 5), el Fe precipita como Fe(OH)<sub>3</sub> y el peróxido se descompone catalíticamente a oxígeno creando una situación potencialmente peligrosa (Martínez *et al.*, 2001).
- Aún cuando en la literatura se reporta el empleo de agentes quelantes que mantienen al hierro en suspensión, para operar en condiciones de pH neutro que favorecen con el uso de materiales convencionales esto incrementa los costos de operación (US Peroxide, 2009).
- Al final del tratamiento, el catalizador se precipita con un agente floculante, lo que provoca la pérdida del hierro en forma de lodos ácidos y a su vez se genera un problema de manejo de este residuo.

Para paliar estas desventajas se ha desarrollado el proceso tipo Fenton en fase heterogénea (Fenton heterogéneo) el cual consiste en una reacción de descomposición del peróxido de hidrógeno, que es catalizada por óxidos de metales de transición generalmente el hierro (Fe<sup>2+</sup> y Fe<sup>3+</sup>) soportados o no en un material microporoso, para formar las especies ROS que permiten la degradación de contaminantes. Los catalizadores empleados para esta reacción se denominan catalizadores tipo Fenton. Se ha reportado en la literatura el empleo de estos catalizadores hasta pH neutro (Kasiri, 2008; Chen, 2008; Makhotkina, 2006a, Anexo A4).

### 1.2.2 Tipos de procesos de Fenton

Los diferentes tipos de procesos de Fenton (sin aplicación de energía) se pueden clasificar dependiendo de la fase en la que se encuentre el metal de transición (Figura 1.5).

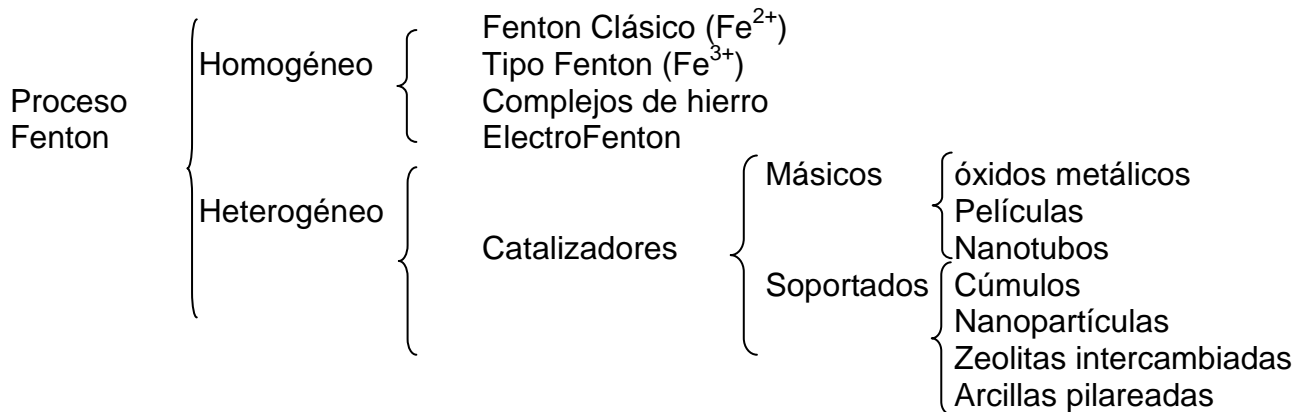


Figura 1.5 Tipos de procesos Fenton (Pignatello *et al.*, 2006; Garrido *et al.*, 2010)

Diversos investigadores han empleado H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y minerales que contienen hierro para estudiar la degradación de compuestos orgánicos en el ambiente, como catalizadores tipo Fenton naturales (Garrido *et al.*, 2010). Aunque la oxidación es generalmente muy lenta, comparada con la reacción en solución a una misma concentración de reactivos, la reacción heterogénea algunas veces es más eficiente; esto es, se consume menos peróxido de hidrógeno por mol de contaminante degradado. La reacción en la superficie a menudo es especulada porque existe poca evidencia de los complejos formados en la superficie.

## 1.2.3 Mecanismo y cinética química del reactivo de Fenton

### 1.2.3.1 Mecanismo del reactivo de Fenton en fase homogénea

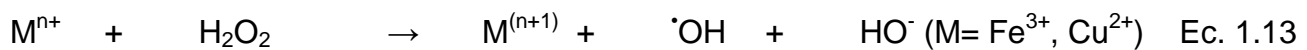
El mecanismo propuesto por Barb *et al.* (1949), para la descomposición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para la producción de ROS en la reacción de Fenton y en ausencia de compuestos orgánicos consiste de una secuencia de reacciones las cuales se ilustran en la Tabla 1.7. (Pignatello *et al.*, 2006).

Tabla 1.7. Reacciones reportadas para el mecanismo del reactivo de Fenton

Reacción	Constante cinética de reacción	Referencia	Ecuación
$Fe^{+2} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{+3} + OH^- + HO^\bullet$	$k_2 = 76 M^{-1}s^{-1}$	Domènech <i>et al.</i> (2001)	Ec. 1.1
$Fe^{+3} + H_2O_2 \leftrightarrow Fe-OOH^{+2} + H^+$	$K_E = 3.1 \cdot 10^{-3}$	De Laat y Gallard (1999)	Ec. 1.2
$Fe-OOH^{+2} \rightarrow Fe^{+2} + \bullet OOH$	$k_1 = 2.7 \cdot 10^{-3} s^{-1}$	Gallard y De Laat (2001)	Ec. 1.3
$Fe^{2+} + \bullet OOH \rightarrow Fe^{+3} + HO_2^-$	$k_2 = 1.3 \cdot 10^6 M^{-1}s^{-1}$	Garrido <i>et al.</i> (2010)	Ec. 1.4
$Fe^{2+} + HO^\bullet \rightarrow Fe^{+3} + OH^-$	$k_2 = 3.2 \cdot 10^8 M^{-1}s^{-1}$	Valero (2011)	Ec. 1.5
$Fe^{3+} + \bullet OOH \rightarrow Fe^{2+} + O_2 + H^+$	$k_2 = 1.2 \cdot 10^6 M^{-1}s^{-1}$	Garrido <i>et al.</i> (2010)	Ec. 1.6
$Fe^{2+} + \bullet OOH + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + H_2O_2$	$k_2 = 1.3 \cdot 10^6 M^{-1}s^{-1}$	Garrido <i>et al.</i> (2010)	Ec. 1.7
$Fe^{2+} + O_2^{\bullet -} + H^+ \rightarrow Fe^{3+}(HO_2)^{2+}$	$k_2 = 1 \cdot 10^7 M^{-1} s^{-1}$	De Laat y Gallard (1999)	Ec. 1.8
$Fe^{3+} + O_2^{\bullet -} \rightarrow Fe^{2+} + O_2$	$k_2 = 5 \cdot 10^7 M^{-1} s^{-1}$	De Laat y Gallard (1999)	Ec. 1.9
$FeOH^{2+} + H_2O_2 \leftrightarrow [Fe^{III}(OH)(HO_2)]^+ + H^+$	$K_E = 2 \cdot 10^{-4}$	De Laat y Gallard (1999)	Ec. 1.10
$[Fe^{III}(HO_2)]^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + HO_2^\bullet$	$k_1 = 2.7 \cdot 10^{-3} s^{-1}$	Gallard y De Laat (2001)	Ec. 1.11
$[Fe^{III}(OH)(HO_2)]^+ \rightarrow Fe^{2+} + HO_2^\bullet + OH^-$	$k_1 = 2.7 \cdot 10^{-3} s^{-1}$	Gallard y De Laat (2001)	Ec. 1.12

E: equilibrio químico, <sup>1</sup> reacción de primer orden; <sup>2</sup> reacción de segundo orden

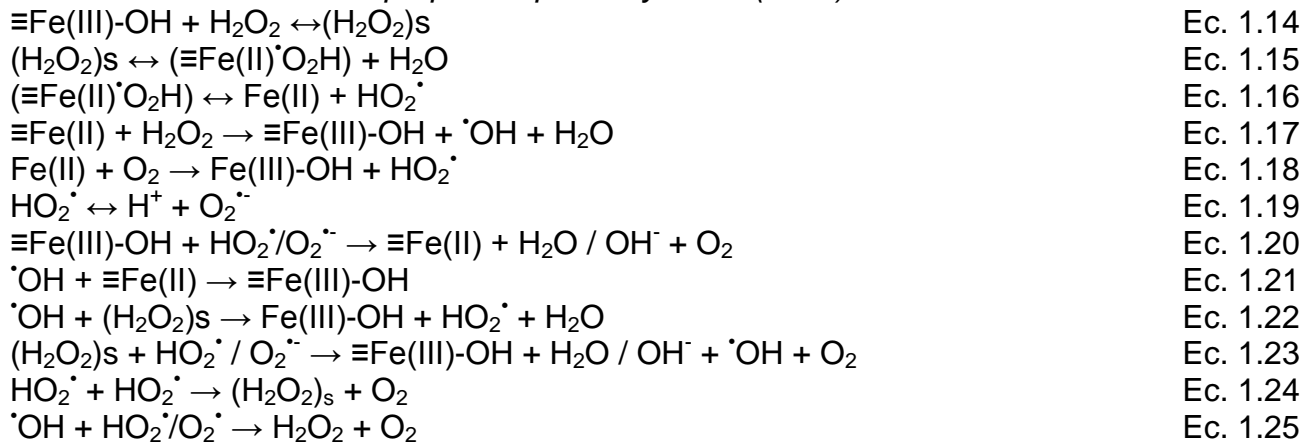
En presencia de un exceso de peróxido de hidrógeno, la concentración de  $Fe^{2+}$  será más baja con relación a la de  $Fe^{3+}$ , ya que la constante cinética de reacción de reconversión es más lenta (Ec. 1.3). Ambos radicales, el  $\cdot OH$  y el  $HO_2\cdot$  reaccionan indistintamente con la materia orgánica, pero el segundo es menos reactivo. La constante de velocidad para la reacción del ion ferroso con  $H_2O_2$  es alta, y el  $Fe(II)$  se oxida a  $Fe(III)$  en cuestión de segundos o minutos, con un exceso de  $H_2O_2$  (Ec 1.1). Debido a lo anterior se ha propuesto que la oxidación de compuestos por el reactivo de Fenton catalizado por  $Fe(II)$  y con exceso de  $H_2O_2$  es esencialmente un proceso de  $Fe(III)$ . Estas reacciones ocurren también con otros iones metálicos de transición como el  $Cu(II)$ , y se las conoce como reacciones tipo Fenton (Domènech *et al.*, 2001):



### 1.2.3.2 Mecanismo del reactivo tipo Fenton en fase heterogénea

A continuación se presentan tres mecanismos propuestos para la descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno sobre la superficie de catalizadores de óxidos de hierro a través de la reacción tipo Fenton

#### 1.- Mecanismo vía radical propuesto por Lin y Gurol (1998)

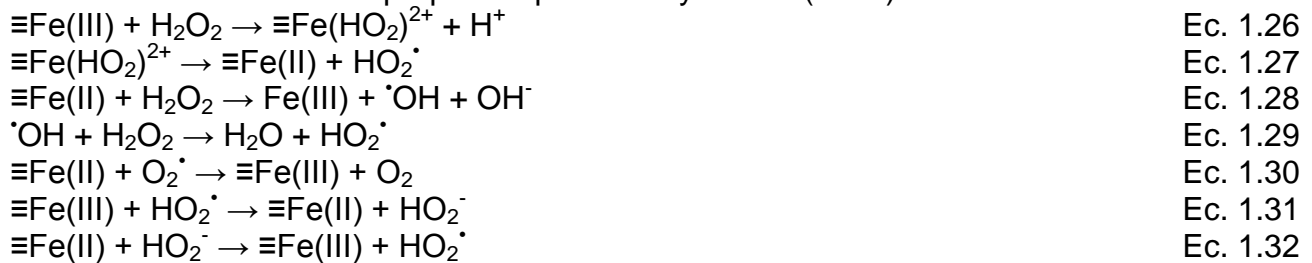


De acuerdo al mecanismo propuesto por Lin y Gurol (1998) la reacción es iniciada por un complejo  $(H_2O_2)_s$  formado entre el  $H_2O_2$  y los grupos  $\equiv Fe(III)-OH$  en la superficie del catalizador (Ec.1.14). El complejo superficial puede ser visto como un ground-state (mediante una transferencia electrónica reversible desde el ligando al metal (Ec. 1.15). El estado electrónico excitado puede ser desactivado a través de la disociación del radical perhidroxil ("complejo sucesor"), como se muestra en la ecuación 1.16. El radical perhidroxil siendo muy



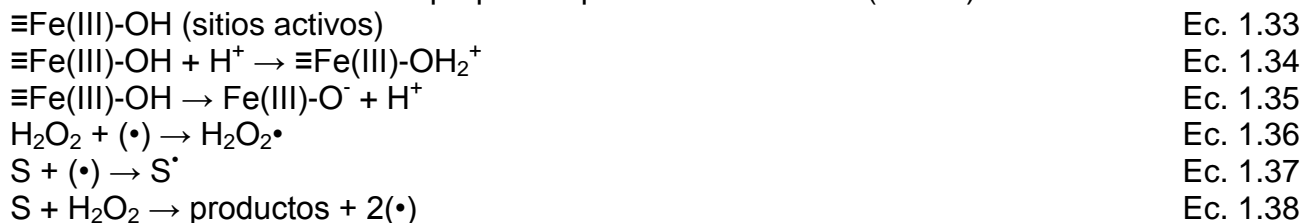
activo puede inmediatamente reaccionar con otros compuestos. Por lo tanto, reversibilidad de la reacción 1.16 puede ser despreciable. El hierro reducido puede reaccionar con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> o O<sub>2</sub>, como se muestra en las reacciones 1.17 y 1.18. Sin embargo, la reacción 1.18 es más lenta que la reacción 1.17. Los radicales perhidroxil y superóxido producidos anteriormente (mediante las reacciones 1.16, 1.18 y 1.19) pueden reaccionar con Fe (II) y Fe (III) expuestos en la superficie de acuerdo a la reacción 1.20 y 1.21. Estos radicales también pueden reaccionar con el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> adsorbido (reacciones 1.22 y 1.23). Finalmente, los radicales pueden reaccionar entre sí para terminar la secuencia de reacciones (Ec. 1.24 y 1.25).

2.- Mecanismo vía radical propuesto por Kwan y Volker (2004)



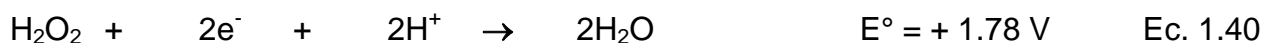
Por otra parte, Andreozzi *et al.* (2002a) han sugerido un mecanismo sin radicales para la degradación de ácido 3,4-dihidroxibenzoico como se muestra en las reacciones 1.36 y 1.37, donde (•) denota los sitios activos del catalizador. El substrato adsorbido (S) y el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reaccionan sobre la superficie del catalizador dando lugar a los productos de la reacción y la regeneración de los sitios activos (Ec. 1.38).

3.- Mecanismo vía no-radical propuesto por Andreozzi *et al.* (2002a)



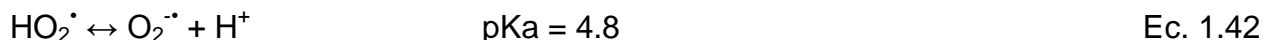
De los tres mecanismos presentados el mecanismo de Lin y Gurol (1998) es el mayormente aceptado (con 250 citas) seguido por el trabajo presentado por Kwan y Volker (2004) (42 citas) y el mecanismo de Andreozzi *et al.* (2002a) es citado 40 veces. Esto se debe a que el mecanismo propuesto por Lin y Gurol (1998) es un mecanismo completo y los que han surgido posteriormente lo toman como base.

Por otra parte, el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> es un ácido débil, un poderoso oxidante y un compuesto inestable que dismuta con una velocidad máxima cuando el valor del pH del medio es el de su pKa:



La velocidad de oxidación aumenta con un incremento de la temperatura. A presión atmosférica, el intervalo recomendable de operación se sitúa entre 40 y 50°C, ya que si se sobrepasa 50°C, ocurre una descomposición acelerada del peróxido de hidrógeno, generando oxígeno y agua. Operando a presiones de hasta 3 atmósferas se pueden alcanzar temperaturas superiores a los 100 °C, sin riesgo de explosión por descomposición del peróxido.

Los radicales HO<sub>2</sub><sup>•</sup> y O<sub>2</sub><sup>•-</sup> se originan por reacción del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y por descomposición de los radicales R-OO<sup>•</sup>. Su presencia en disolución acuosa depende del pH ya que ambas especies se encuentran en equilibrio (Valero, 2011)



El radical perhidroxil (HO<sub>2</sub><sup>•</sup>) es un oxidante débil que tiene una reactividad mínima en sistemas acuosos, mientras que el radical superóxido O<sub>2</sub><sup>•-</sup> es un nucleófilo y un agente reductor (Smith *et al.*, 2006). Estos radicales son poco reactivos con la mayoría de las sustancias, comparados con el <sup>•</sup>OH, en medio acuoso. Sin embargo, los radicales HO<sub>2</sub><sup>•</sup> y O<sub>2</sub><sup>•-</sup> pueden ser capaces de reducir los radicales peroxilo a ROOH, con constantes de reacción un orden de magnitud inferior para el HO<sub>2</sub><sup>•</sup> que para el O<sub>2</sub><sup>•-</sup> (Valero, 2011).

El radical hidroxil (<sup>•</sup>OH) oxida a la mayoría de los compuestos orgánicos y reacciona 10<sup>6</sup> – 10<sup>12</sup> veces más rápido que otros oxidantes fuertes como el O<sub>3</sub> en forma molecular (Domènech *et al.*, 2001). En la Tabla 1.8 se puede observar la gran diferencia en las constantes de velocidad de reacción de distintos compuestos con el radical hidroxilo y con el ozono.

Tabla 1.8. Constantes de velocidad (k [=] L/mol s) del radical hidroxilo en comparación con el ozono molecular para algunos compuestos orgánicos (Domènech *et al.*, 2001)

Compuesto	k <sub>OH</sub>	k <sub>O3</sub>
Alquenos clorados	10 <sup>9</sup> - 10 <sup>11</sup>	10 <sup>-1</sup> - 10 <sup>3</sup>
Fenoles	10 <sup>9</sup> - 10 <sup>10</sup>	10 <sup>3</sup>
Aromáticos	10 <sup>8</sup> - 10 <sup>10</sup>	1 - 10 <sup>2</sup>
Cetonas	10 <sup>9</sup> - 10 <sup>10</sup>	1
Alcoholes	10 <sup>8</sup> - 10 <sup>9</sup>	10 <sup>-2</sup> - 1
Alcanos	10 <sup>6</sup> - 10 <sup>9</sup>	10 <sup>-2</sup>

El radical hidroxil reacciona con los compuestos orgánicos principalmente captando un átomo de hidrógeno en los enlaces C-H, N-H y O-H o incorporándose a los enlaces C=C a los anillos aromáticos. La reacción del <sup>•</sup>OH con los compuestos orgánicos da lugar a la formación de radicales centrados en el carbono <sup>•</sup>R (Valero, 2011).

Los radicales libres centrados en el carbono (<sup>•</sup>R) reaccionan en presencia de oxígeno para formar radicales peroxilo (R-OO<sup>•</sup>) los cuales no son muy reactivos con otros contaminantes

orgánicos pero su descomposición contribuye a la degradación oxidativa de los compuestos orgánicos (Valero, 2011).

Los radicales  $\cdot R$ ,  $R\text{-OO}\cdot$  y  $R\text{-O}\cdot$  pueden asociarse para dar moléculas relativamente estables, o bien pueden reaccionar con iones de hierro. Los compuestos orgánicos intermedios generados en la primera etapa de la oxidación pueden continuar reaccionando con el radical  $\cdot OH$  y con oxígeno. El proceso global da lugar finalmente a la mineralización de los contaminantes en  $CO_2$  y  $H_2O$  (Valero, 2011).

Las especies ROS también son capaces de producir un *stress* oxidativo sobre los microorganismos, aunque la pared celular externa (compuesta de péptidos) constituye el primer obstáculo para iniciar el ataque (Lanao *et al.*, 2012).

Más adelante se discute el mecanismo de esta acción oxidativa en el proceso de desinfección mediante ROS.

## 1.2.4 Principales aplicaciones del reactivo de Fenton en tratamiento de agua

La primera aplicación de este proceso fue la oxidación de contaminantes orgánicos presentes en aguas residuales de origen municipal (Barb *et al.*, 1951; Bishop *et al.*, 1968). A partir de esos primeros estudios, el reactivo de Fenton ha sido ampliamente utilizado para oxidar un gran número de compuestos recalcitrantes específicos presentes tanto en aguas residuales municipales, como industriales. Otra aplicación del reactivo de Fenton es como proceso de desinfección.

### 1.2.4.1 Proceso de oxidación

Existe una gran variedad de compuestos orgánicos que se pueden oxidar mediante el ataque de los radicales hidroxil  $\cdot OH$  producidos por el reactivo Fenton. Algunos compuestos específicos removidos por este reactivo se presentan en la Tabla 1.9

En términos generales, el proceso puede alcanzar una significativa degradación de los contaminantes orgánicos, mediante:

- i) Un cambio estructural de los compuestos orgánicos que posibilitan un eventual tratamiento biológico posterior,
- ii) Una oxidación parcial que produce una disminución de la toxicidad del efluente,
- iii) Una oxidación total o mineralización de los compuestos orgánicos en sustancias inocuas que posibilitan una descarga del efluente sin necesidad de un posterior tratamiento.

Tabla 1.9. Compuestos orgánicos susceptibles de ser oxidados mediante el reactivo Fenton (Espinoza y González, 1999)

Ácidos	Alcoholes	Aldehidos	Aromáticos	Aminas	Otros
<i>Cadena abierta:</i> Fórmico Propiónico	<i>Cadena abierta:</i> Metanol Etanol Isopropanol tert-butanol	<i>Cadena abierta:</i> Formaldehído Acetaldehído Glioxal	<i>Monocíclicos:</i> Benceno Fenol Hidroquinona	<i>Cadena abierta:</i> Dietilamina Dimetilformamida n-propilamina propilendiamina	<i>Eteres:</i> Tetrahidro Furano
<i>Monosustituído:</i> Láctico Málico	<i>Cíclicos:</i> Fenil metanol (bencílico)	<i>Cíclicos:</i> Benzaldehído	<i>Policíclicos:</i> Tolueno Xileno	<i>Cíclicos:</i> Anilina	<i>Cetonas:</i> Metil-etil- cetona Dihidroxi- acetona
<i>Polisustituídos:</i> Glucónico Tartárico	<i>Polioles:</i> Etilen glicol Glicerol Propilendiol	<i>Sustituídos:</i> Tricloro acetaldehído	<i>Sustituídos:</i> Clorobenceno Clorofenoles Trinitrotolueno Para- nitrofenol	<i>Derivados:</i> Acido etilen dinitrilo tetracético Explosivos (RDX o Aciclonita)	<i>Varios:</i> Antra- quinona Pigmentos (mono y diaz)

Las condiciones óptimas del tratamiento dependerán necesariamente de cada efluente en particular, su composición y toxicidad. Hay compuestos que son muy recalcitrantes por lo que requieren para su oxidación temperaturas elevadas. Por ejemplo, el benceno o el fenol se oxidan con relativa facilidad, mientras que los derivados clorados son menos reactivos y demandan mayor tiempo o temperaturas más elevadas para su tratamiento. En muchos casos, un substrato orgánico aparentemente refractario a este tratamiento puede ser oxidado alterando las condiciones de temperatura, pH o concentración de catalizador. Existen también estudios realizados sobre la remoción de parámetros globales (color, carbono orgánico disuelto, demanda química de oxígeno, turbiedad) en corrientes más complejas y contaminadas como son los lixiviados (Gau y Chang, 1996; Ramírez Zamora *et al*; 2000) por el reactivo de Fenton.

Este proceso es eficiente para oxidar herbicidas y otros contaminantes de suelos tales como hexadecano o dieldrin. Puede descomponer solventes para limpieza en seco (p. ejemplo benceno, fenol, alcoholes) y decolorar aguas residuales con distintos tipos de colorantes y otros residuos industriales, reduciendo su DQO.

Otros compuestos susceptibles a la oxidación con el reactivo de Fenton son: p-hidroxibenzoico (pHB), ácido fórmico, fenol, 2,4-diclorofenol, 4-clorofenol y nitrobenzeno. Son muy pocos los compuestos que no pueden ser atacados por este reactivo, entre ellos el ácido acético, el ácido oxálico, las parafinas y los compuestos organoclorados (Domènech *et al.*, 2001).

El uso potencial de sólidos compuestos de hierro o materiales sólidos ricos en hierro se han evaluado recientemente para la degradación de compuestos orgánicos recalcitrantes a través de la reacción tipo Fenton (ver Anexo A4). En la Figura 1.6 se muestra la distribución de los catalizadores tipo Fenton que se han reportado desde 1995 a la fecha. En esta distribución se observa que el catalizador mayormente empleado en el sistema tipo Fenton es el catalizador

hierro zeolita (Fe-ZSM5, mezcla de especies y tamaños de partículas de hierro) seguido por los óxidos de hierro soportados sobre carbón activado (FeOx/C) en tamaño micrométrico. Con base en lo anterior se seleccionaron estos dos sistemas para ser evaluados en el presente estudio. Además se ha reportado que el sistema Fe-ZSM5 ha mostrado tener actividad catalítica similar al sistema homogéneo para la descomposición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Kuznetsova *et al.*, 2004).

La ventaja de emplear el catalizador de FeOx/C es que el soporte o carbón activado tiene una alta capacidad de adsorción para los compuestos disueltos en agua a diferencia del sistema zeolítico.

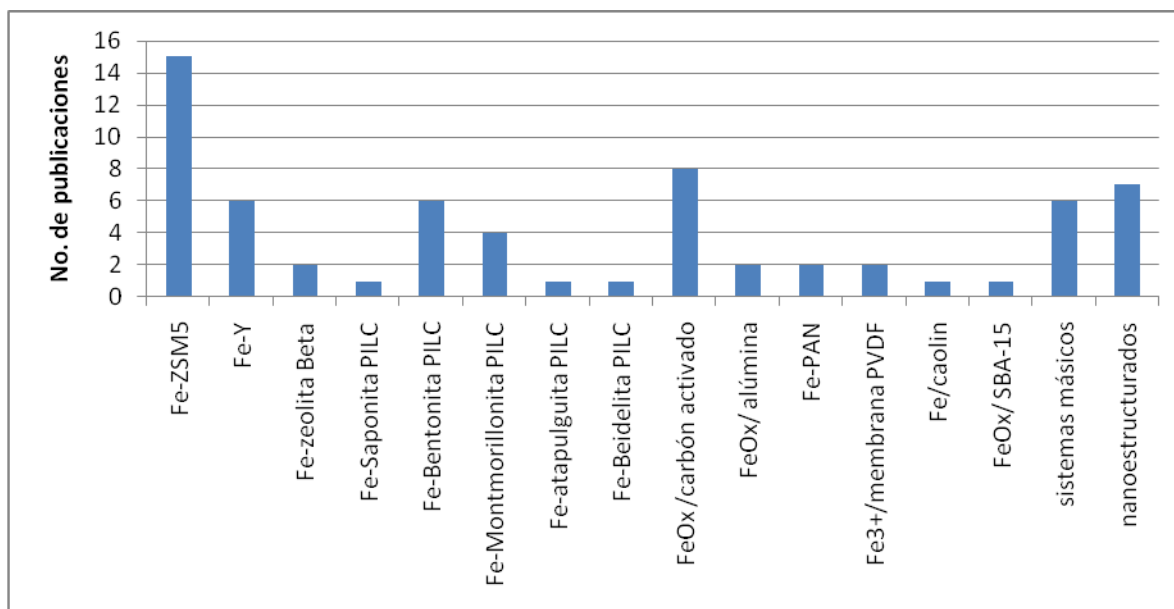


Figura 1.6 Distribución de catalizadores tipo Fenton utilizados para el tratamiento de contaminantes recalcitrantes

De los 129 reportes listados anteriormente (Figura 1.6, Anexo 4) en el 32% de los trabajos publicados son referentes a tratamiento de aguas mediante la reacción tipo Fenton en fase heterogénea que contienen compuestos fenólicos. De este número, el 26.7% está enfocado al tratamiento de aguas con colorantes, el 14.5% reporta tratamiento de combustibles y aditivos, el 11.5% reporta tratamiento de agua con compuestos orgánicos, el 5.3% reporta el tratamiento de agua con fármacos, el 3.8%, 3.1% y 3.1% corresponde a tratamiento de aguas con detergentes y solventes, pesticidas y aguas residuales reales y lixiviados respectivamente (Figura 1.7). El 30% de los trabajos fueron foto-asistidos pero el 70% restante con el empleo del catalizador fue suficiente para obtener porcentajes de degradación satisfactorios.

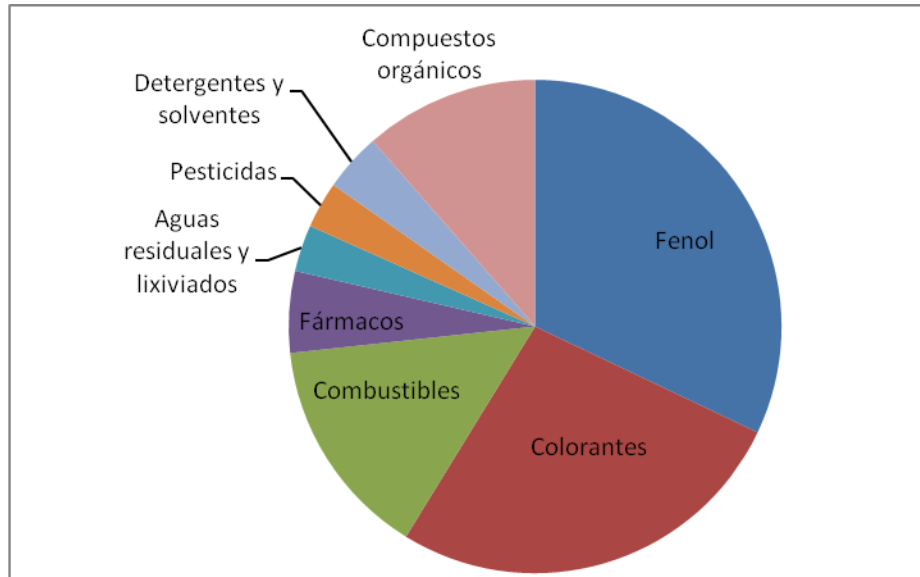


Figura 1.7 Contaminantes recalcitrantes tratados por la reacción tipo Fenton en fase heterogénea utilizada para el tratamiento de agua

### 1.2.4.2 Proceso de desinfección

El reactivo de Fenton clásico ha demostrado también ser eficiente para inactivar bacterias patógenas presentes en aguas residuales, como los coliformes fecales y *Salmonella tiphy* (Ramírez Zamora *et al.*, 2002, 2005). Este proceso también ha sido probado en la remoción de *E. coli* (Moncayo-Laso *et al.*, 2008) y en la remoción de bacterias Gram-negativo y Gram-positivo (Huang *et al.*, 2012).

Sin embargo, para el proceso de Fenton heterogéneo se encuentran pocos trabajos reportados (Tabla 1.10), probablemente debido a que en este tipo de sistemas los problemas de difusión de las ROS para llegar hasta el microorganismo son significativos. Por lo que es importante seleccionar un material con diámetro de poro suficientemente grande para evitar estos problemas difusionales. El sistema Fe/silica (en diferentes arreglos estructurales) ha demostrado ser eficiente en la remoción de fenol; sin embargo, para estructuras que no tienen problemas difusionales tienen pérdida de Fe o viceversa (Martínez *et al.*, 2007). En este sentido, el uso de zeolitas como soporte tienen la ventaja de que el Fe intercambiado se encuentra fijo en la estructura por lo que no se lixivia durante la reacción.

Por una parte, Maness *et al.* (1999) reportaron que la inactivación de *E. coli* causada por las especies ROS (producidas por procesos de oxidación avanzada) se produce como resultado del daño en la pared de la membrana celular y subsecuente peroxidación de fosfolípidos poliinsaturados que son componentes de la membrana lípida, lo que conlleva a la muerte celular. También propusieron que la pérdida de la estructura de la membrana y el deterioro de las funciones de la membrana (como su actividad respiratoria) causadas por la peroxidación lipídica son la causa de la muerte de la célula.



Sin embargo Cho *et al.*, (2004) reporta que las especies ROS (no incluido el  $\cdot\text{OH}$ ) tienen una menor actividad de inactivación de microorganismos como las bacterias, que los radicales  $\cdot\text{OH}$  solos.

Tabla 1.10. Proceso de desinfección mediante la reacción tipo Fenton en fase heterogénea

Microorganismo	Catalizador/Soporte	Proceso	Referencia
<i>E. coli</i>	FeOx / PVF FeOx / PE FeOx / PET	Foto-Fenton	Mazille <i>et al.</i> (2010b)
<i>E. coli</i>	Resina polimérica con cobre	Fenton	Dramou <i>et al.</i> , (2008)

El ataque de las ROS a la pared polisacárida externa es la etapa inicial, seguida por el ataque a la capa peptidoglicano, la peroxidación de la membrana lipídica y la eventual oxidación de la membrana proteínica. Todo esto causa una rápida pérdida de iones potasio provenientes de la célula de la bacteria, resultando en la reducción directa de la viabilidad celular. La disminución de la viabilidad está generalmente ligada a la peroxidación de fosfolípidos poliinsaturados y que eventualmente producen la muerte celular (Chong *et al.*, 2010; Huang *et al.*, 2012). Actualmente se considera que la transferencia de la célula bacteriana a una vecindad cercana a la superficie generadora de ROS es el paso limitante para este proceso de desinfección.

Por otra parte, los ácidos nucleicos (DNA y RNA) pueden resultar dañados por muchos tipos de mutágenos, que cambian la secuencia del DNA y RNA. El tipo de daño producido en los ácidos nucleicos depende del tipo de mutágeno. Por ejemplo, la luz UV puede dañar a los ácidos nucleicos produciendo dímeros de timina, que se forman por ligamiento cruzado entre bases pirimidínicas (Douki *et al.*, 2003).

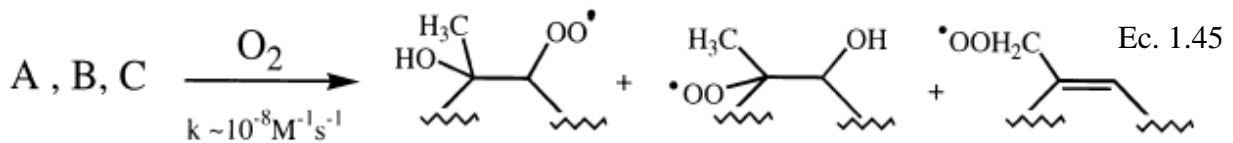
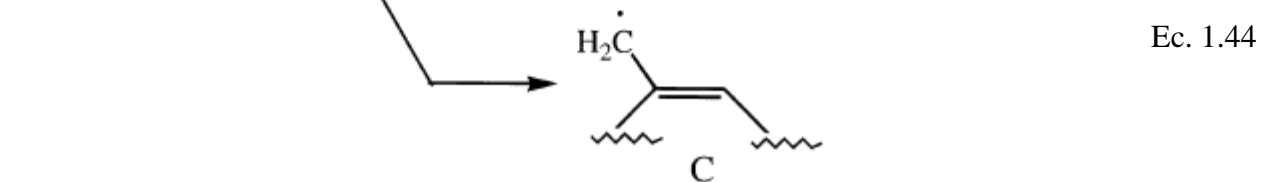
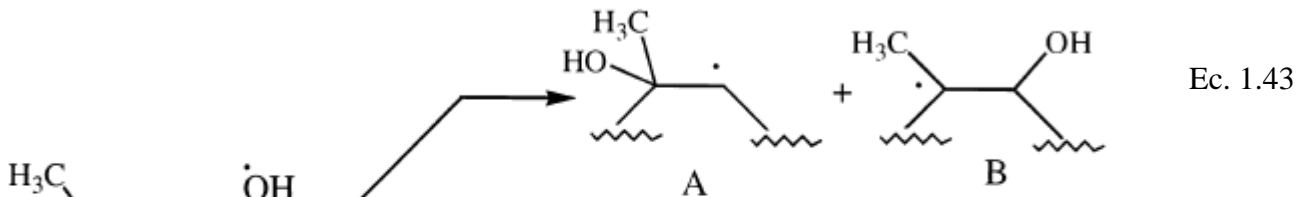
Además, las ROS pueden producir múltiples daños, incluyendo modificaciones de bases, sobre todo guanina, y rupturas de doble hebra (*double-strand breaks*) en cualquier tipo de ácido nucleico (Cadet *et al.*, 1999). Las citosinas metiladas son particularmente sensibles a mutaciones (Walsh y Xu, 2006).

El daño en los ácidos nucleicos inicia una respuesta que activa diferentes mecanismos de reparación que reconocen lesiones específicas en éstos, que son reparadas en el momento para recuperar la secuencia original del ácido nucléico. Asimismo, su daño detiene el ciclo celular, que conlleva la alteración de numerosos procesos fisiológicos, que a su vez implica síntesis, transporte y degradación de proteínas. Alternativamente, si el daño genómico es demasiado grande para que pueda ser reparado, los mecanismos de control inducirán la activación de una serie de rutas celulares que culminarán en la muerte celular.

Los radicales (ROS) producidos por ejemplo en la reacción de Fenton podrían ser considerados como agentes radiomiméticos debido a que el daño y las mutaciones causados en el espectro del DNA son similares a las ocasionadas por la radiación (Termini, 2000).

Las reacciones de las bases de los ácidos nucleicos (adenina, guanina, timina, citosina, uracilo, ribosa, desoxirribosa) con los radicales libres inicialmente producen intermediarios inestables centrados en el DNA (Ecuaciones 1.43 y 1.44). Estos intermediarios son los precursores inmediatos para el daño en las bases de los ácidos nucleicos (Ec. 1.45). La mayor parte del conocimiento que se tiene sobre las reacciones de las bases de los ácidos nucleicos con radicales hidroxil proviene de la radiación realizada a organismos biológicos, ya que los  $\cdot\text{OH}$  pueden ser generados para un modelo de estudio por pulsos de radiólisis. La irradiación de agua saturada con  $\text{N}_2\text{O}$  expuesta a una fuente de rayos gamma es el sistema comúnmente usado en biología molecular para generar radicales hidroxil. Cerca del 90% de los radicales producidos con este método son  $\cdot\text{OH}$ . Por lo tanto, la comparación directa de los productos provenientes del daño al DNA y el espectro de mutación inducido de esta manera con los generados por el reactivo de Fenton puede proveer pistas del papel de los radicales  $\cdot\text{OH}$  en este tipo de reacciones *in vitro* e *in vivo* (Termini, 2000).

Los productos de la reacción de los radicales hidroxil con bases de pirimidina y purina (obtenidas del pelo de porcinos línea materna Yorkshire y Landrace) han sido examinados en gran detalle usando pulsos de radiólisis, método de gen estrógeno receptor (ESR) (Ramos *et al.*, 2008), Resonancia de electrón paramagnético (EPR), y métodos de trampas químicas. Los radicales hidroxil primero actúan como un nucleófilo en sus reacciones con sustratos orgánicos. La adición del doble enlace es la ruta principal pero la sustracción de átomos de hidrógeno también puede ocurrir (Termini, 2000).



En el caso de la reacción de los radicales hidroxil con timina, 65% de la adición se lleva a cabo en la posición del C5 para producir el radical correspondiente 6-yl, mientras el radical 5-yl corresponde al 20% de los productos formados. Solamente el 10% de los radicales alílicos son formados (Termini, 2000). En el RNA la timina es reemplazada por el uracilo.

La adición del radical  $\bullet\text{OH}$  en el C8 de la guanina, produce la 8-hydroxi guanina y derivados de la formamidopyrimidina (fapy), se ha sido observado que se forman radicales similares para la adenina; así como también la guanina y adenina presentan radicales con adición del radical  $\bullet\text{OH}$  en la posición C4 (Termini, 2000).

El gen supF (vector plasmídico pZ189) fue usado como un marcador mutacional en bacterias exponiendo el plasmídico a peróxido de hidrógeno y Fe(III)/EDTA (Akasaka y Yamamoto, 1994). Un incremento de 30 unidades en la frecuencia de mutación relativa fue obtenido sobre la transfección del plasmídico oxidado. La mayoría de las mutaciones (85%) producidas por este sistema fueron sustituciones a las bases. La secuencia en las posiciones posee un gran número de cambios que no variaron apreciablemente desde los sitios espontáneos hipermutables. La comparación de las diferentes clases de mutaciones encontradas entre las de tipo espontáneo y las inducidas revelan los diferentes tipos de transversiones observadas. Ambas transversiones, las espontáneas y las inducidas (aproximadamente el 84% de todas las sustituciones realizadas a las bases) afectaron principalmente a la guanina. En las mutaciones inducidas por los radicales OH producidos en la reacción de Fenton el 40% de las sustituciones a las bases son transversiones G/C $\rightarrow$ C/G, mientras que el 37% consistió de G/C $\rightarrow$ T/A. La transversión espontánea de la guanina fue predominantemente G/C $\rightarrow$ T/A (46%), contra 27% de transversiones G/C $\rightarrow$ C/G. Solamente 5% de transversiones mutantes para adenina fueron inducidas por los radicales OH producidos en la reacción de Fenton y 12% fueron espontáneas.

El Fe(II) utilizado en la reacción de Fenton y los radicales alquihidroxiperóxidos que produce ese proceso son también conocidos como buenos inductores de rupturas de hebra sencilla (single *strand breaks*) en células completas y en DNA aislado (Termini, 2000). Esta propiedad clastogénica puede contribuir a la mutagénesis surgiendo de la recombinación, mientras que la acumulación de muchas rupturas puede resultar en una muerte celular. Un estudio detallado (Baker, 1991) compara los efectos de las rupturas inducidas por tratamiento con radiación ionizante,  $\text{H}_2\text{O}_2$  y dos radicales alquihidroxiperóxidos en el adenoma celular A549. Se observó que rupturas de doble hebra irreparables (consideradas como lesiones letales inducidas por radiación), no son producidas por  $\text{H}_2\text{O}_2$  o radicales alquihidroxiperóxidos. Sin embargo, los resultados obtenidos con un tratamiento con alquihidroxiperóxidos produciendo gran cantidad de rupturas de hebra sencilla son similares a los resultados obtenidos por dosis equitoxicas de radiación. Quizás lo más importante es que estas rupturas son reparadas más lentamente que las inducidas por radiación, por lo que el daño producido por radicales alquihidroxiperóxidos es difícil de reparar. Estos resultados sugieren que diferentes mecanismos están involucrados en la generación de rupturas por radiación, por la reacción de Fenton y por alquihidroxiperóxidos. Es probable que las diferencias observadas en las tasas de recombinación sean debidas a las nuevas terminaciones del DNA producidas durante las rupturas.

### 1.2.5 Parámetros de influencia del proceso de Fenton

En la Tabla 1.11 se presentan las variables de control involucradas en el proceso de Fenton para la oxidación de compuestos orgánicos. Las primeras seis variables tienen influencia significativa tanto para el sistema en fase homogénea como para el de heterogénea. En el caso del sistema en fase heterogénea también influyen las características del catalizador tipo Fenton.

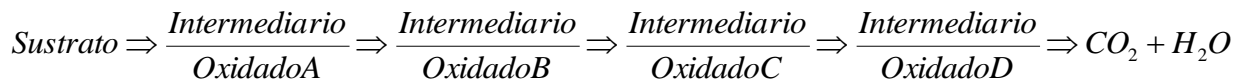
Tabla 1.11 Parámetros de influencia en el proceso de Fenton

Sistema homogéneo	Sistema heterogéneo
Dosis de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Dosis de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Dosis de hierro	Dosis de hierro
Características del medio (pH, tiempo de reacción, T, sustancias que interfieren)	Características del medio (pH, tiempo de reacción, T, sustancias que interfieren)
Características del catalizador (catalizador en fase líquida, estado de oxidación del hierro)	Características del catalizador (catalizador en fase sólida, estado de oxidación del hierro, tamaño de partícula de la fase activa, soporte, método de síntesis)

A continuación se describen los efectos que se observan con las variaciones de estos parámetros:

#### 1.2.5.1 Efecto de la dosis de peróxido de hidrógeno

Los radicales hidroxil no son selectivos en su reacción con la materia orgánica por lo que es importante conocer los subproductos formados para cada tipo de agua residual tratada. Por ejemplo, en una aplicación típica ocurre la siguiente serie de reacciones:



Cada transformación en esta serie de reacciones tiene una constante específica de velocidad de reacción y, como en el caso de los compuestos fenólicos pueden formarse productos intermedios indeseables (quinonas), los cuales requieren de una importante cantidad de peróxido de hidrógeno para que la reacción continúe hasta los productos finales. Lo anterior es frecuentemente observado cuando se realiza el pre-tratamiento de un agua residual con una matriz orgánica muy compleja, en la cual se desea reducir su carga tóxica. Como la dosis de peróxido se incrementa, una reducción de la demanda química de oxígeno (DQO) puede ocurrir con poco o ningún cambio de la toxicidad hasta que se alcanza un límite, después del cual una dosis adicional del peróxido da como resultado un rápido decremento de la toxicidad del agua residual.

En muchos estudios, las tasas del complejo mecanismo multipasos de oxidación no son reportadas y en lugar de reportar las condiciones óptimas para remoción de un compuesto

orgánico en particular (el pH, la concentración de hierro y peróxido de hidrógeno) reportan las condiciones bajo las cuales se tuvo la tasa más alta o la mayor cantidad removida, dentro de un periodo específico de observación.

Teóricamente, la relación estequiométrica molar  $H_2O_2$ /substrato debe oscilar entre 2 y 10 cuando se usa el reactivo para la mineralización de compuestos solubles. Sin embargo, en la práctica esta relación puede ser de hasta 1000, ya que en muestras ambientales el compuesto a oxidar siempre viene acompañado de otros que también pueden ser atacados por el radical  $\bullet OH$ . La relación másica peróxido/Fe/compuesto puede ser mantenida por adición intermitente del oxidante o fijada al inicio de la reacción (Domènech *et al.*, 2001).

Dentro de la literatura consultada en el período 1996 - 2012 (Tabla 1.15) se determinó que la dosis de  $H_2O_2$  suministrada en el sistema tipo Fenton varía de [0.6 a 7412] mM, dependiendo del tipo de catalizador empleado y contaminante tratado.

Cuando se usan sistemas con bajos contenidos de Fe como es el caso de las zeolitas intercambiadas [1.32 a 930] mM y las membranas [0.979-30] mM, la dosis de peróxido es baja, comparada con sistemas como arcillas pilareadas que consumen hasta 7412 mM.

También, se ha reportado que a bajas dosis de  $H_2O_2$  la tasa de remoción de contaminantes es mas lenta (Chen *et al.*, 2008) debido a que la reacción tipo Fenton estaría limitada por la disponibilidad del oxidante.

Por otra parte, Tang y Huang (1996) desarrollaron un modelo cinético para predecir la relación másica óptima de  $[H_2O_2] / [Fe^{2+}]$  para oxidaciones por el reactivo de Fenton. La relación óptima  $[H_2O_2] / [Fe^{2+}]$  para la degradación de 2,4-diclorofenol obtenida experimentalmente fue cercana al cálculo teórico (11). Las relaciones másicas óptimas de  $[H_2O_2] / [Fe^{2+}]$  para etenos clorados oscilan en el rango desde 5 a 11 (Tang y Huang, 1997). Wang y Lemley (2001) desarrollaron un modelo cinético en función de la cantidad de  $H_2O_2$  consumida en la reacción y del tiempo de vida media de los radicales hidroxil para calcular el porcentaje de degradación del ácido 2,4-diclorofenoxiacético y las concentraciones óptimas de reactivos para su tratamiento con el proceso de Fenton anódico (Saltmiras y Lemley, 2001).

El peróxido de hidrógeno residual puede ser removido por ajuste del pH, por ejemplo entre 7-10 o neutralizando con bisulfito de sodio. Durante la reacción de Fenton pueden verificarse algunos cambios de color del agua. Algunas aguas residuales pueden adquirir un color oscuro cuando se adiciona el peróxido de hidrógeno, pero pierden este color cuando se lleva a cabo completamente la reacción de oxidación.

### 1.2.5.2 Efecto de la dosis de hierro

En ausencia de hierro, no hay evidencia de la formación de radicales hidroxil cuando, por ejemplo,  $H_2O_2$  es adicionado a aguas residuales fenólicas (no se observó reducción en el nivel de fenol). Conforme la concentración de hierro se incrementa, la remoción de fenol se acelera hasta el punto en el cual la adición de hierro comienza a ser ineficiente. Por lo que existe un intervalo óptimo de dosis de hierro característico del reactivo de Fenton, aunque los valores mínimo y máximo varía para los diferentes tipos de aguas residuales.

La relación másica entre la dosis de hierro y la dosis de peróxido puede expresarse como una razón entre ambas concentraciones ( $Fe / H_2O_2$ ). En la literatura (Tabla 1.15) se encuentran datos reportados dentro del intervalo  $[5.4 \times 10^{-6} \text{ a } 3.872]$ , sin embargo no se observa ninguna

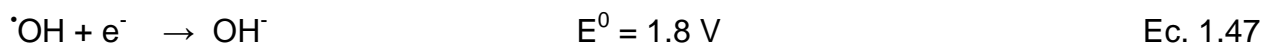
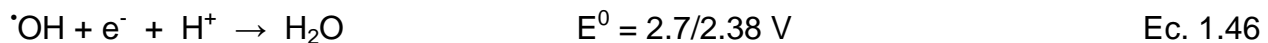


tendencia con respecto al tipo de catalizador. Por ejemplo, para nanopartículas de magnetita en un estudio reportaron utilizar una relación másica Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 5.4 x10<sup>-6</sup> (Sun y Lemley, 2011) y Zhang *et al.*, (2011b) reportaron utilizar una relación de 3.872 usando el mismo sistema.

Por otra parte, se ha observado que un incremento de la dosis de Fe tiene un efecto positivo sobre la eficiencia de degradación (Sun y Lemley, 2011). Sin embargo, la adición excesiva de catalizador provoca una baja eficiencia de degradación (Chen *et al.*, 2008).

### 1.2.5.3 Efecto del pH

El pH del medio es un parámetro de operación crucial para la reacción tipo Fenton heterogéneo, que afecta directamente tanto el desempeño del catalizador como el Fe que se lixivia. El pH para la reacción tipo Fenton en fase heterogénea se reporta que varía [2 - 11] (Tabla 1.15). Se ha observado que el incremento en el valor del pH produce un efecto negativo sobre la degradación de compuestos recalcitrantes. Esto puede ser debido a que en condiciones básicas la descomposición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sobre la superficie del catalizador es por vía no-radical (Sun y Lemley, 2011). Además, el potencial de oxidación del <sup>•</sup>OH a condiciones básicas es menor que a condiciones ácidas (Ec. 1.46 y 1.47):



Por otra parte, en medio ácido el hierro incorporado en el catalizador es susceptible de ser lixiviado, de esta manera se lleva a cabo la reacción de Fenton tanto en fase homogénea como en fase heterogénea. Por ejemplo, Shanshan y Huang (1999), utilizando  $\gamma$ -FeOOH para la oxidación de ácido benzoico reportan que a pH < 4, la reacción de descomposición del peróxido de hidrógeno se realiza mediante la acción catalítica de iones Fe<sup>2+</sup> disueltos principalmente, en contraparte, a pH [4.4 – 7.0] la reacción se atribuye solamente a la catálisis heterogénea. Esto también es reportado por Yuranova *et al.* (2004) con un catalizador de Fe soportado en telas de carbón, utilizado para la decoloración del colorante Naranja II bajo luz visible. En este estudio se observó que la reacción homogénea contribuye muy poco, comparada con la catálisis heterogénea, ocurriendo ambos fenómenos en paralelo a pH = 4.5.

Cabe resaltar que con algunos materiales la tasa de reacción de oxidación es fuertemente dependiente del pH, p. ejem., las membranas de Fe-Nafion son efectivas hasta al menos pH = 5.4. Aunque fue posible la mineralización del 2,4-diclorofenol a pH inicial =11, el pH (no controlado) siempre descendió rápidamente a valores por debajo de 5 (Sabhi y Kiwi, 2001). La decoloración de Naranja II fue efectiva en el rango de pH inicial de 2.8 a 4.8, pero fue mucho más lenta a pH 6.5 y 7.5 (Fernández *et al.*, 1999).



#### 1.2.5.4. Efecto del tiempo de reacción

El tiempo necesario para completar la reacción de Fenton depende de diferentes variables, la mayoría de éstas relacionadas con las dosis del catalizador y con las características del agua residual. Para una oxidación simple de Fenol (menos de 250 mg/L) el tiempo de reacción típico es de 30-60 min. Para aguas más concentradas y complejas la reacción puede tomar varias horas. En tales casos, la reacción en pasos (añadiendo hierro y peróxido de hidrógeno) es más efectiva que añadiendo al inicio todo el hierro y el peróxido de hidrógeno.

En la literatura se encuentran reportados tiempos desde 5 minutos hasta 12000 minutos (Tabla 1.15) y se observa que cuando se utilizan óxidos másicos como catalizador se requieren de tiempos grandes.

#### 1.2.5.5 Efecto de la temperatura

La velocidad de reacción de oxidación con el reactivo de Fenton se incrementa con la temperatura, siendo este efecto más pronunciado a temperaturas menores de 20°C. Sin embargo, cuando la temperatura aumenta por arriba de 40 ó 50 °C, la eficiencia del proceso decrece. Lo anterior se debe a que se acelera la descomposición de peróxido de hidrógeno en oxígeno y agua. En la práctica, la aplicación comercial del reactivo de Fenton ocurre a temperaturas entre 20-40°C.

La aplicación del reactivo de Fenton para el pre-tratamiento de aguas residuales altamente concentradas puede requerir una adición secuencial o controlada del peróxido de hidrógeno para moderar el aumento de la temperatura como resultado de la reacción. Cuando la dosis de peróxido de hidrógeno excede de 10 – 20 g/L se debe moderar la temperatura no sólo por razones económicas sino también por razones de seguridad.

#### 1.2.5.6 Sustancias que interfieren en la reacción de oxidación de compuestos orgánicos en los procesos de Fenton y tipo Fenton

En los procesos de oxidación avanzada se presentan reacciones de competencia entre las sustancias que se desean degradar y otras que compiten para ser degradadas por las ROS. Este fenómeno ocurre porque los radicales no reaccionan de manera específica. Como regla general, las moléculas más fácilmente degradables son las primeras en ser oxidadas y son consideradas como interferencias de la reacción.

Algunos ejemplos son: los iones sulfato, organosulfonato, fosfatos, bromuro, cloruro y fluoruro que inhiben la reacción de Fenton produciendo solamente trazas de  $\bullet\text{OH}$  y sus complejos con Fe son solubles. La afinidad del ion férrico para reaccionar con los iones fluoruro es muy alta, presentándose una sucesiva formación de complejos mono-, di-, y tri- fluoruro. El complejo monofluoruro es catalíticamente inactivo en la reacción de Fenton (Pignatello *et al.*, 2006).

Algunos otros compuestos quelantes como los fosfatos, EDTA, formaldehído y ácidos cítrico y oxálico inhiben el proceso. Por eso la sensibilidad al reactivo de Fenton es diferente en cada agua residual, por lo que se recomienda hacer siempre la caracterización del agua y el tratamiento en el laboratorio antes de realizar la prueba en la planta.

Los alcoholes sólo se degradan por los radicales oxidantes como el hidroxil ( $\bullet\text{OH}$ ) y el perhidroxil ( $\bullet\text{OOH}$ ). Por el contrario, algunos compuestos organoclorados (p. ejem.  $\text{CCl}_4$  y  $\text{CCl}_3$ ) son atacados inicialmente por los radicales reductores como el superóxido ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ),

aunque posiblemente los oxidantes sean los encargados de su mineralización total (Valero, 2011).

Otro ejemplo es el dietil éter que como es un compuesto saturado, sólo se puede ser degradar por una reacción de extracción de hidrógeno. Mientras que el tricloroeteno debido a su doble enlace es susceptible a presentar tanto reacciones de adición (con varios radicales menos activos) como de transferencia de electrones, tales como las típicas de las especies oxohierro de valencia alta (González-Olmos, 2011).

En la Tabla 1.12 se presentan algunas de estas sustancias captadoras de radicales ROS que interfieren en la degradación de los compuestos orgánicos.

Tabla 1.12 Constantes cinéticas de reacción del radical hidroxil con algunas especies reactivas (Grebel *et al.*, 2010)

Reacción	Constante de reacción, k	
$\cdot\text{OH} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$5.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Ec. 1.51
$\cdot\text{OH} + \cdot\text{OOH} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$7.1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Ec. 1.52
$\cdot\text{OOH} + \cdot\text{OOH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$8.3 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Ec. 1.53
$\cdot\text{OH} + \text{O}_2^{\cdot-} \rightarrow \text{OH}^- + \text{O}_2$	$1.0 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Ec. 1.54
$\cdot\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{OOH} + \text{H}_2\text{O}$	$2.7 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Ec. 1.55
$\cdot\text{OH} + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CO}_3^{\cdot-} + \text{H}_2\text{O}$	$8.5 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Ec. 1.56
$\cdot\text{OH} + \text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CO}_3^{\cdot-} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$	$1.0 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Ec. 1.57
$\cdot\text{OH} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{CO}_3^{\cdot-} + \text{OH}^-$	$3.9 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Ec. 1.58
$\text{CO}_3^{\cdot-} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HCO}_3^- + \cdot\text{OOH}$	$4.3 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Ec. 1.59
$\cdot\text{OH} + \text{CO}_3^- \rightarrow \text{Producto}$	$3.0 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Ec. 1.60
$\cdot\text{OH} + \text{HPO}_4^{2-} \rightarrow \text{HPO}_4^{\cdot-} + \text{OH}^-$	$1.5 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Ec. 1.61
$\cdot\text{OH} + \text{H}_2\text{PO}_4^- \rightarrow \text{HPO}_4^{\cdot-} + \text{H}_2\text{O}$	$2.0 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Ec. 1.62
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HPO}_4^{\cdot-} \rightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{HO}_2^{\cdot}$	$2.7 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Ec. 1.63
$\cdot\text{OH} + \text{Br}^- \rightarrow \text{BrOH}^{\cdot-}$	$1.1 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Ec. 1.64
$\text{Br}^- + \text{BrOH}^{\cdot-} \rightarrow \text{Br}_2^{\cdot-} + \text{OH}^-$	$1.9 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Ec. 1.65
$\text{BrOH}^{\cdot-} \rightarrow \text{Br}^- + \cdot\text{OH}$	$3.3 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$	Ec. 1.66

Tabla 1.12 Constantes cinéticas de reacción del radical hidroxil con algunas especies reactivas (Grebel *et al.*, 2010) (continuación)

Reacción	Constante de reacción, k	
$\text{BrOH}^{\cdot-} \rightarrow \text{Br}^{\cdot} + \text{OH}^-$	$4.2 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$	Ec. 1.67
$\cdot\text{OOH} + \text{Br}_2^{\cdot-} \rightarrow \text{Br}_2 + \text{HO}_2^{\cdot-}$	$4.4 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Ec. 1.68
$\cdot\text{OH} + \text{Br}_2^{\cdot-} \rightarrow \text{HOBr} + \text{Br}^-$	$1.0 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Ec. 1.69
$\cdot\text{OH} + \text{BrO}^- \rightarrow \text{BrO}^{\cdot} + \text{OH}^-$	$4.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Ec. 1.70
$\text{Cl}^- + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{ClOH}^{\cdot-}$	$4.3 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Ec. 1.71
$\text{ClOH}^{\cdot-} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2^{\cdot-} \text{OH}^-$	$1.0 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Ec. 1.72
$\text{ClOH}^{\cdot-} \rightarrow \text{Cl}^- + \cdot\text{OH}$	$6.1 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$	Ec. 1.73
$\text{Cl}_2^{\cdot-} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Cl}^- + \text{HO}_2^{\cdot} + \text{H}^+$	$1.4 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Ec. 1.74
$\cdot\text{OH} + \text{Cl}_2^{\cdot-} \rightarrow \text{HOCl} + \text{Cl}^-$	$1.0 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Ec. 1.75
$\cdot\text{OOH} + \text{Cl}_3^{\cdot-} \rightarrow \text{Cl}_2^{\cdot-} + \text{HCl} + \text{O}_2$	$1.0 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Ec. 1.76
$\cdot\text{OOH} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl}_2^{\cdot-} + \text{H}^+ + \text{O}_2$	$1.0 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Ec. 1.77
$\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{HCl} + \text{O}_2$	$1.3 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Ec. 1.78
$\cdot\text{OH} + \text{HOCl} \rightarrow \text{ClO}^{\cdot} + \text{H}_2\text{O}$	$2.0 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Ec. 1.79
$\cdot\text{OOH} + \text{HOCl} \rightarrow \text{Cl}^{\cdot} + \text{OH}^- + \text{O}_2$	$7.5 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Ec. 1.80
$\cdot\text{OH} + \text{ClO}^- \rightarrow \text{ClO}^{\cdot} + \text{OH}^-$	$8.8 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Ec. 1.81
$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Cl}^- \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$1.7 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Ec. 1.82
$\cdot\text{OH} + \text{BrCl}^{\cdot-} \rightarrow \text{BrCl} + \text{OH}^-$	$1.0 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Ec. 1.83
$\cdot\text{OOH} + \text{BrCl}^{\cdot-} \rightarrow \text{Br}^- + \text{Cl}^- + \text{O}_2 + \text{H}^+$	$1.0 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Ec. 1.84
$\text{BrCl}^{\cdot-} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2^{\cdot} + \text{Br}^- + \text{HCl}$	$5.0 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Ec. 1.85
$\cdot\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^{\cdot} + \text{H}_2\text{O}$	$5.2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Ec. 1.86
$\cdot\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^- \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^{\cdot} + \text{OH}^-$	$9.6 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Ec. 1.87

Por otra parte, existen otro tipo de reacciones en las que el peróxido de hidrógeno es consumido por sustancias más reactivas que estos compuestos, que pueden inhibir el mecanismo de reacción y pueden ralentizar o detener la producción de radicales  $\cdot\text{OH}$  (Ríos Enríquez, 2004; Méndez-Flores *et al.*, 2004).

Las sustancias inhibidoras reportadas en literatura son: yoduro de potasio, sulfito de sodio y fosfato de sodio (0.1M) que interfieren en diferentes etapas de la reacción. La adición del fosfato de sodio causa la precipitación de los iones de hierro al formar la especie poco soluble de fosfato de hierro, el yoduro de potasio provoca la reducción del peróxido de hidrógeno, el yodo puede reducir los radicales peróxido y peroxilo y el sulfito de sodio reduce al peróxido de hidrógeno.

### 1.2.5.7 Efecto del estado de oxidación del hierro ( $\text{Fe}^{2+}$ o $\text{Fe}^{3+}$ )

Para la mayoría de las aplicaciones del reactivo de Fenton, no es muy importante el tipo de sales de hierro que se utilicen ( $\text{Fe}^{2+}$  o  $\text{Fe}^{3+}$ ) para catalizar la reacción. En el caso del reactivo de Fenton en fase homogénea, se ha encontrado que el Fe (II) y el Fe(III) son los metales más eficientes para la activación del peróxido de hidrógeno (Anipsitakis y Dyonynios, 2004).

El ciclo catalítico inicia rápidamente, si el  $\text{H}_2\text{O}_2$  y la materia orgánica se encuentran presentes en abundancia. Sin embargo, la constante de reacción del  $\text{H}_2\text{O}_2$  con  $\text{Fe}^{3+}$  es 200 veces menor con respecto a la del  $\text{Fe}^{2+}$  (Tabla 1.7). En la Tabla 1.7 se muestran las todas las reacciones involucradas en la descomposición de peróxido con  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ . El radical hidroxil se forma directamente a partir de la reacción directa entre el  $\text{H}_2\text{O}_2$  con el  $\text{Fe}^{2+}$  (Ec. 1.48):



Sin embargo, si se utiliza el  $\text{Fe}^{3+}$  con el  $\text{H}_2\text{O}_2$  la reacción de descomposición forma el radical perhidroxil:



En el caso del reactivo de Fenton en fase heterogénea se emplean diversas formas minerales o químicas del hierro, que se ilustran en la Figura 1.8, la cual se construyó con base en la información reportada en la Tabla 1.15.

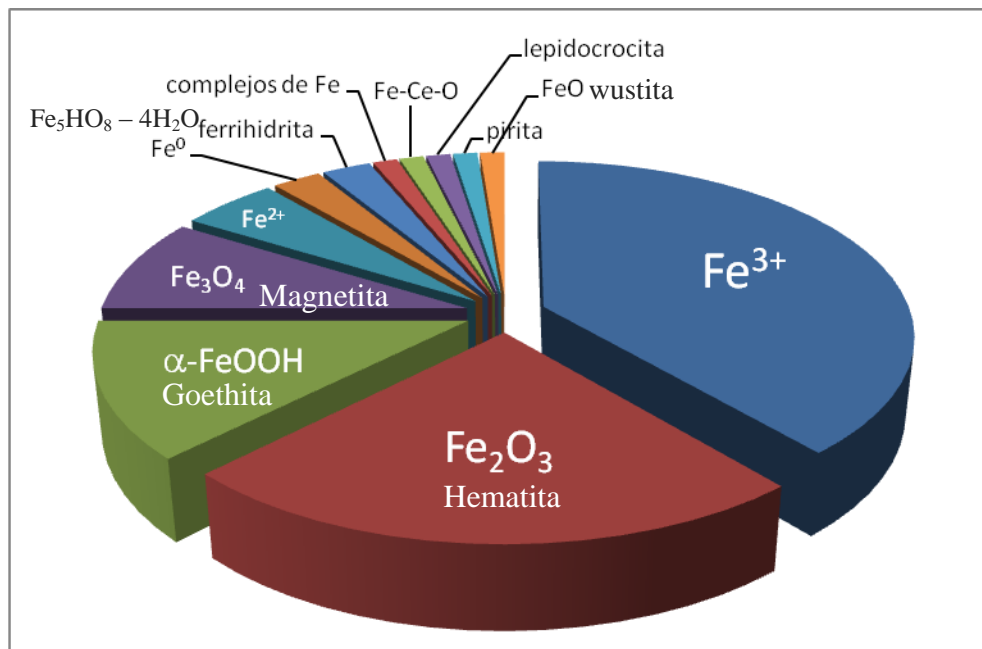


Figura 1.8 Especies de hierro utilizadas en la reacción tipo Fenton

De acuerdo a la Figura anterior, se han empleado óxidos de hierro en forma másica o soportados. Los óxidos de Fe (II) / Fe (III) son un par redox importante en sistemas ambientales. Estudios recientes han revelado su utilidad con agentes oxidantes y agentes reductores (Tai y Dempsey, 2009).

Existen 15 óxidos, oxihidróxidos e hidróxidos de hierro conocidos a la fecha (Anexo A5). Todos ellos están constituidos de iones de Fe, O e OH. Sólo difieren en su composición, el estado de valencia del hierro y en su estructura cristalina (Sánchez, 2006).

La mayoría de ellos tienen importancia en el ámbito tecnológico y teórico, por ser compuestos ferromagnéticos, ferrimagnéticos, y antiferromagnéticos. Dentro de éstos, los óxidos  $Fe_2O_3$  (hematita) y  $Fe_3O_4$  (magnetita) son los más ampliamente estudiados (Tabla 1.15).

El estado de oxidación del hierro en la mayoría de minerales naturales como la goethita y la hematita es 3+ y en la magnetita es 2+. El estado de oxidación de los óxidos de hierro sintetizados en laboratorio también es 2+ y 3+ (Lee, 2006). Muchos investigadores han reportado que la magnetita es un catalizador efectivo para la reacción de Fenton heterogéneo, más que la goethita y hematita debido a que la magnetita tiene una combinación de  $Fe^{+2}$  y  $Fe^{+3}$  dando un estado de oxidación promedio de 2.5+. La combinación de los estados de oxidación 2+ y 3+ en la magnetita ayuda a incrementar la descomposición del peróxido de hidrógeno y promueve la descomposición de los compuestos orgánicos al tener tanto  $Fe^{2+}$  como  $Fe^{3+}$  se presentan simultáneamente las dos reacciones de descomposición del peróxido.

Sin embargo, es posible cambiar de una fase a otra con un postratamiento, Reshetenko (2004), reportó que en presencia de aire a 350°C la hematita ( $Fe_2O_3$ ) cambia a magnetita ( $Fe_3O_4$ ) y ésta a 650°C se reduce a hierro metálico pasando por wustita (FeO) que se forma por encima de los 570°C. Sin embargo, en presencia de un reductor, estas temperaturas se recorren, debido a que el reductor extrae oxígeno de la red para formar  $H_2O$  y  $CO_2$  lo que favorece la reducción del catión. Bukur (1995) reportó que en presencia de hidrógeno la  $\alpha$ -

hematita cambia a magnetita a 220°C y, posteriormente, a 280°C se tiene una mezcla de magnetita con  $\alpha$ -Fe.

Cabe resaltar que en el sistema Fe-ZSM5 producido por intercambio iónico se ha identificado  $\text{Fe}^{3+}$  como especie activa en forma catiónica y como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Figura 1.9) para la reacción de descomposición del peróxido de hidrógeno en la reacción tipo Fenton.

Por otra parte, diferentes formas de hierro han sido identificadas en el sistema Fe-ZSM5 (Fig. 1.9). Como son los iones aislados a) dentro de la estructura (substitución isomórfica), b) en posiciones catiónicas en los canales de la zeolita, c) binucleares y, en general, complejos de hierro oligonucleares en posiciones extra-red, d) nanopartículas de óxidos de hierro  $\text{FeO}_x$  de tamaño  $\leq 2\text{nm}$ , e) partículas grandes de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  de una amplia distribución de tamaños (desde 25 nm) localizados en la superficie del cristal de la zeolita.

El método de intercambio iónico acuoso previene la formación de clusters y favorece la formación de cationes aislados o dímeros (Pirngruber *et al.*, 2007). Estos sitios tienen diferente reducibilidad y actividad. Sin embargo, la saturación de los sitios de intercambio conduce a la formación de especies oligoméricas producidas por el sobre-intercambio, las especies no intercambiadas permanecen remanentes en la zeolita formándose óxidos de hierro después de la calcinación.

El papel de las diferentes especies de hierro en las reacciones catalíticas ha sido discutido ampliamente en la literatura, p. ejem. Se ha reportado que los cationes de hierro aislados (Jia *et al.*, 2004) y dímeros (Dubkov *et al.*, 2002 y Kiwi-Minsker *et al.*, 2003) son probablemente sitios activos en la oxidación de benceno a fenol. Kumar *et al.* (2006), demostraron que las especies de hierro aisladas y dímeros son muy activas en la reducción catalítica selectiva (SCR, por sus siglas en inglés) de NO por isobutano o  $\text{NH}_3$ , pero las especies oligoméricas también contribuyen a la actividad, especialmente en  $\text{NH}_3$ -SCR.

La zeolita Fe-ZSM5 ha mostrado ser activa en la reacción de Fenton heterogéneo para la oxidación de diferentes sustancias (Anexo A4), como fenol (Fajerweg y Debellefontaine, 1996), ácido carboxílico (Centi *et al.*, 2000),  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (Kuznetsova *et al.*, 2004), 1,1-dimetilhidrazina (Makhotkina *et al.*, 2006a), azul ácido 74 (Kasiri *et al.*, 2008) y lignina (Makhotkina *et al.*, 2008). Aunque se ha reportado que la actividad de Fe-ZSM5 es significativamente más baja que la actividad de los iones de hierro en fase homogénea en el proceso Fenton homogéneo. Esto puede ser explicado por diferentes razones, ya sea debido a las limitaciones de difusión dentro de los microporos de la zeolita o una estructura en particular de los sitios activos o por su bajo potencial redox debido al entorno de los iones de hierro dentro de la zeolita (Kuznetsova *et al.*, 2004; Makhotkina *et al.*, 2008). Entonces la actividad del catalizador zeolítico puede ser descrita con base en la posición del hierro dentro de la estructura.

Una de las ventajas de este sistema es que la pérdida de hierro por lixiviación no es significativa. Kuznetsova *et al.* (2004), reportaron que el hierro lixiviado no excedió el 0.2% del hierro contenido en el catalizador por lo que la contribución de la catálisis homogénea en la actividad oxidante del Fe-ZSM5 no es significativa. Lo anterior concuerda con lo reportado por Kasiri *et al.* (2008), quienes midieron cantidades inferiores a 0.3 mg/L de Fe lixiviado empleando Fe-ZSM5 para la degradación de azul ácido 74 con fotoFenton heterogéneo.



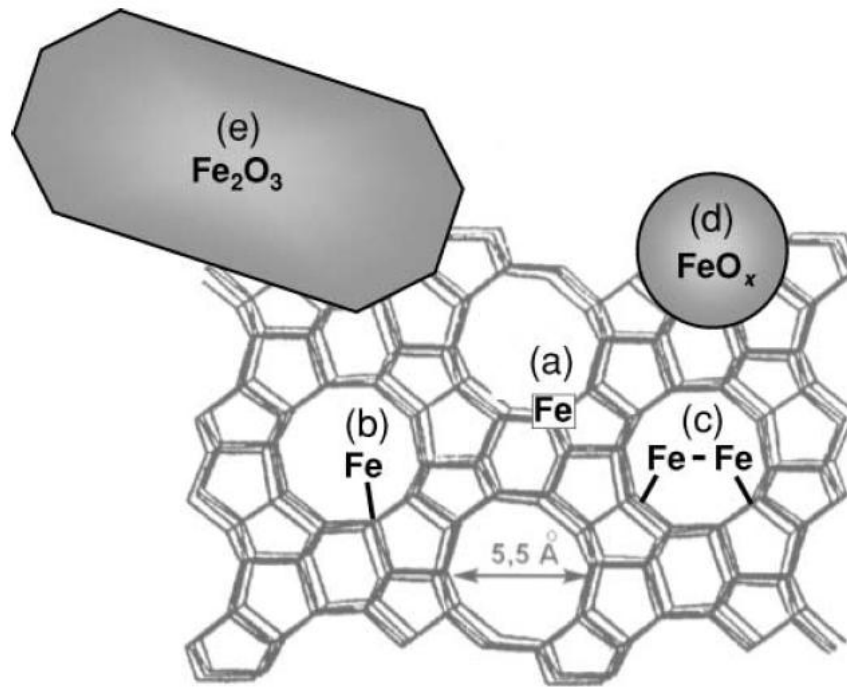


Figura 1.9 Representación esquemática de las diferentes especies de hierro identificadas en Fe-ZSM5 (Pérez-Ramírez *et al.*, 2002)

### 1.2.5.8 Soporte

Dentro de la literatura consultada (Figura 1.6 y Tabla 1.15) se encontró que el sistema Fe-ZSM5 es el catalizador mayormente ocupado para el tratamiento de aguas mediante la reacción tipo Fenton, seguido por los óxidos de hierro soportados en carbón ( $\text{FeO}_x/\text{C}$ ), por esta razón se seleccionaron estos dos catalizadores para ser estudiados.

Se ha reportado el uso de tres zeolitas principalmente como soportes para este tipo de catalizadores (ZSM5, Zeolita Y y Zeolita B). Debido a las propiedades adsorbentes de las zeolitas y del carbón activado permiten aumentar paralelamente la remoción de compuestos orgánicos disueltos. Bergenhal y O'shaughnessy (2004) recomiendan el uso de zeolitas ya que tienen una gran capacidad de adsorción de contaminantes orgánicos disueltos y ya que están adsorbidos en la fase sólida son susceptibles de oxidación para regenerar el adsorbente.

### 1.2.5.9 Tamaño de partícula de la fase activa

Diversos reportes han mostrado que los óxidos de hierro tienen propiedades fotoquímicas y catalíticas que dependen fuertemente del tamaño de partícula (Stramel y Thomas, 1986; Zelmanov y Semiat, 2008). Aunque se ha demostrado de manera concluyente la eficiencia de oxidación de los catalizadores de hierro a escala micro (Arias, 2008), ésta se puede mejorar

debido a que las propiedades de los materiales sólidos cambian drásticamente cuando sus dimensiones son reducidas a escala nanométrica.

Las propiedades dependientes del tamaño son: el color, el momento magnético, el módulo de Young, el punto de fusión, el calor específico, la superficie específica y la energía de brecha (band gap). En particular, las propiedades que influyen en el desempeño catalítico del material son la superficie específica y la energía de brecha.

A continuación se presenta un resumen de la información más importante relacionada con el tema de nanopartículas de óxidos de hierro.

### **Nanopartículas de óxidos de hierro**

Las nanopartículas son estructuras de tamaño de 1 a 100 nm que contienen menos de 900 átomos.

Un hecho importante de las nanopartículas es que sus propiedades superficiales pueden ser muy diferentes con respecto a sus contrapartes de mayor tamaño (Garrido *et al.*, 2010). En términos de catálisis, la actividad y selectividad de los nanocatalizadores son fuertemente dependientes de su tamaño, forma, y estructura superficial, así como también de su composición. Existen varios estudios realizados sobre el uso de nanocatalizadores de hierro en la degradación de compuestos orgánicos recalcitrantes, que se recopilan en las Tablas 1.15 y A4.1 del Anexo 4. A continuación se resume la información más importante de algunos de esos estudios.

Balu *et al.* (2010) utilizaron nanopartículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  soportadas sobre aluminosilicatos mesoporosos para la oxidación de alcohol bencil a benzaldehído y encontraron que un efecto sinérgico entre Fe-Al produce una actividad catalítica superior a la comparada con los aluminosilicatos puros. También encontraron que la acidez de los materiales (un incremento global y de tipo Lewis particularmente) tiene influencia significativa en el mejoramiento de la eficiencia de estos sistemas utilizados en procesos de oxidación así como también en procesos catalíticos ácidos.

Sun y Lemley (2011), utilizaron nanopartículas de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) de 30 nm de diámetro para la degradación de p-nitrofenol mediante una reacción tipo Fenton. Bajo condiciones óptimas (1.5 g/L de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 620 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$ , pH 7 y 25-45 mg/L de p-nitrofenol) obtuvieron más del 90% de degradación de p-nitrofenol después de 10h de reacción. Sus resultados demostraron que la degradación de este compuesto fse debió al ataque de los radicales hidroxil ( $\bullet\text{OH}$ ).

Xu y Wang (2011) usaron nanopartículas  $\text{Fe}^0$  como catalizador tipo Fenton para la remoción de 4-cloro-3-metil fenol (CMP). Sus resultados experimentales mostraron que valores bajos de pH y de la concentración de CMP producen una alta tasa de degradación. En particular, a pH 6.1 la degradación de CMP siguió una cinética de primer orden y se desarrolló en dos etapas, la primera etapa consistió en una fase de inducción seguida por una etapa rápida de degradación (segunda etapa). De acuerdo a los efectos de los inhibidores n-butanol y KI, los radicales hidroxil, especialmente los enlazados en la superficie, tienen un papel dominante en la oxidación de CMP.

Feng *et al.* (2003) sintetizaron un nanocomposito de Fe con arcilla laponita y produjeron maghemita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) y hidroxisilicato de hierro ( $\text{Fe}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ) con estructuras tetragonal y monoclinica respectivamente. La actividad foto-catalítica de este nanocomposito fue evaluada para la degradación del colorante naranja II y encontraron que el 70% del carbón orgánico total (COT) de 0.2mM puede ser removido en 90 min con 1 g de nanocomposito, 9.6 mM de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y luz UV (254 nm). Posteriormente, mejoraron el resultado obteniendo 75 % de remoción de COT de 0.1 mM en 90 min con 1g de nanocomposito/L, 4.8 mM de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y luz UV (254 nm) (Feng *et al.*, 2003a).

La degradación del colorante naranja G en solución acuosa con nanopartículas bimetálicas Fe-Ni fue investigada por Bokare *et al.* (2008). Las nanopartículas mostraron una geometría esférica de 20-40 nm de tipo coraza con níquel en la superficie. La degradación completa del colorante se obtuvo con 3g/L de nanocatalizador después de 10 minutos de reacción.

Zhang *et al.* (2011b) emplearon nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  como catalizador tipo Fenton y  $\text{H}_2\text{O}_2$  para la degradación de norfloxacin. Los resultados mostraron que la reacción fue fuertemente dependiente del pH de la solución y se vió favorecida a pH 3.5. La eficiencia de remoción fue favorecida por el incremento de la temperatura, la dosis del catalizador y la concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . La degradación completa se obtuvo con 4.4 mM de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 0.80 g/L de nanocatalizador y 303 °K en 5 min.

Yang *et al.* (2011) utilizaron nanopolvo cristalino de  $\text{BiFeO}_3$  preparado por combustión como nanocatalizador tipo Fenton y  $\text{H}_2\text{O}_2$  a pH 5 para la degradación de rodamina B (10 mg/L). 1 g/L de nanocatalizador y 0.1 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%) fueron necesarios para remover 85.1 % de rodamina B en 240 min con una tasa constante aparente de 0.048 min<sup>-1</sup>.

Gajovic *et al.* (2011) evaluaron la influencia de incorporar bismuto en la composición y morfología de nanoestructuras de goethita-hematita preparadas por co-precipitación y precipitación separada previo a un tratamiento hidrotermal. Un incremento del contenido de Bi en la reacción induce la cristalización de nanoplatos de hematita, mientras la adición de 20% de sales de bismuto produc una mezcla homogénea y monodispersa de nanocristales de hematita y  $\text{BiFeO}_3$ . Posteriormente, evaluaron el desempeño de este catalizador en la reacción tipo Foto-Fenton para la degradación de un pesticida que contiene metalaxil como ingrediente activo. Con base en sus resultados determinaron que las muestras sintetizadas por co-precipitación previo al tratamiento hidrotermal tuvieron una actividad superior que las muestras sintetizadas por precipitación separada.

Carriazo *et al.* (2005a) utilizaron soluciones de polihidroxocaciones (Al, Al-Fe o Al-Ce-Fe) para pilarear una bentonita colombiana y observaron mediante micrografías la formación de nanocúmulos (15- 25 nm) de especies de hierro. Este catalizador fue empleado para la oxidación de fenol. La degradación total del fenol y 54 % de reducción de COT lo obtuvieron con el catalizador Al-Ce-Fe (10%) a pH 3.7 en 4h a 298°K y presión atmosférica. Debido al pH ácido se lixiviaron 0.25 ppm de Fe durante la reacción.

Duarte *et al.* (2009) prepararon catalizadores de Fe, Co, Ni soportados por impregnación húmeda en aerogeles de carbón. Se sintetizaron dos series de muestras: la primera con carbón mesoporoso y la segunda con carbón microporoso; en el carbón microporoso se depositaron nanopartículas de Fe más grandes (15-20 nm) que en el carbón mesoporoso (1- 2 nm), este comportamiento también fue observado para el Ni y el Co. El catalizador depositado en el carbón microporoso removi6 completamente Naranja II en 12h en cambio el catalizador en carb6n mesoporoso s6lo removi6 40% de la concentraci6n inicial en el mismo intervalo de tiempo, debido a que el carb6n microporoso tiene mayor 6rea superficial lo que favoreci6 su capacidad de adsorci6n.

Lim *et al.* 2006 depositaron nanopartículas de FeOx/SBA-15 y Al-SBA-15 por impregnaci6n y probaron su desempe6o catal6tico para la descomposici6n de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (5 mM) y degradaci6n del colorante reactivo negro 5 (100 mg/L) a pH 4.1 con dosis de nanocatalizador de 0.2g/L. Comparando dos nanocatalizadores con 12% (m/m) de Fe, la incorporaci6n de aluminio en la estructura de la SBA-15 favoreci6 1.76 veces la tasa de descomposici6n del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Una ventaja que proporcionan las nanopartículas es que aumentan el 6rea superficial específica del material por unidad volumen; es decir, con la misma masa total del material reactivo se consigue una mayor 6rea de 6ste, disponible para reaccionar. El valor del 6rea superficial disponible es una de las variables experimentales m6s significativas que afectan a la velocidad de reducci6n de contaminantes (García Ferreras *et al.*, 2005). Por lo que en comparaci6n con las partícula de tama6o microm6trico, las nanopartículas muestran una alta actividad catal6tica debido a su gran 6rea catal6tica expuesta.

Otra ventaja de usar nanopartículas como catalizador para las reacciones tipo Fenton es que no requieren de luz ultravioleta para acelerar la reacci6n de producci6n de radicales <sup>•</sup>OH (Garrido *et al.*, 2010), debido a que se reduce el bangap, por lo que se puede utilizar luz solar. En a6os recientes, se han explorado las novedosas e interesantes propiedades de las nanopartículas de semiconductores. Bajo la excitaci6n de la banda prohibida (bandgap, en ingl6s), las nanopartículas de semiconductores actúan como un corto-circuito de electrones y directamente oxidan y/o reducen los sustratos adsorbidos. Alternadamente, 6stos pueden promover la reacci6n fotocatal6tica funcionando como mediadores para la transferencia de carga entre dos mol6culas adsorbidas. Este proceso, el cual es com6nmente referido como fotosensibilizaci6n, es extensamente usado en fotoquímica y la ciencia de im6genes. En el primer caso, la excitaci6n de la banda prohibida de una partícula semiconductor es seguida por la transferencia de carga a la interfase semiconductor-electrolito. Sin embargo, en el segundo caso, la partícula semiconductor disipa el estado excitado por la aceptaci6n de un electr6n y entonces transfiere la carga a alg6n otro sustrato o genera fotocorriente (Fig. 1.10). Las energías de la banda de conducci6n y de valencia del semiconductor y el potencial redox de la mol6cula adsorbida controlan el curso de la reacci6n en una reacci6n fotoquímica (Fendler, 1998).

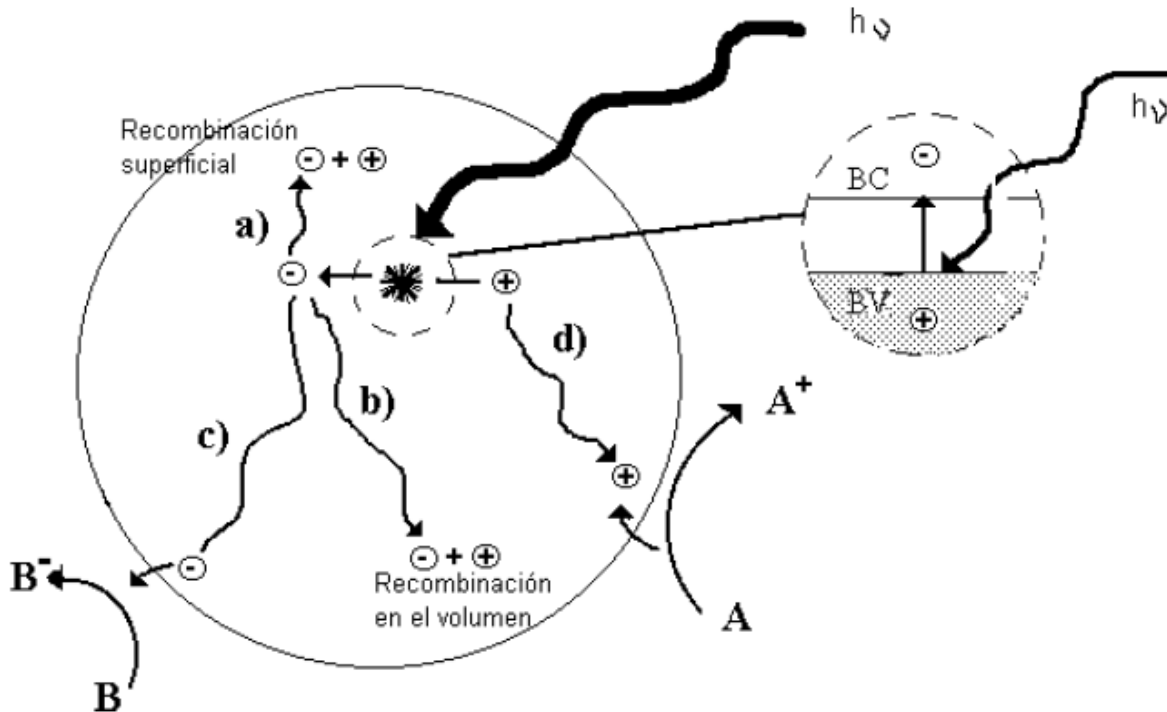


Figura 1.10 Procesos que ocurren en la interfaz semiconductor-electrolito bajo iluminación (Domènech *et al.*, 2001).

Diseñar catalizadores más eficientes, selectivos y específicos a un cierto tipo de reacción, puede llevar a un ahorro significativo de costos en la industria. La comprensión de los principios que gobiernan a los nanocatalizadores es clave para el desarrollo de catalizadores más eficaces (Lexur, 2007).

El caso de las nanopartículas soportadas de óxidos de hierro, es un campo que está iniciando. Los catalizadores de óxidos de hierro frecuentemente presentan un amplio intervalo en el tamaño de partícula, debido a la nucleación y crecimiento simultáneo de los cristales. En la actualidad, se ha centrado un gran interés en la síntesis de óxidos con forma y tamaños uniformes de geometría específica, llamados productos monodispersos. Esto sucede por el hecho de que las propiedades magnéticas, ópticas, electrónicas y catalíticas están estrechamente relacionadas con el tamaño y la forma de la partícula (Sánchez, 2006).

### 1.2.5.10 Método de síntesis de nanopartículas de óxidos de hierro

Los métodos de producción de nanopartículas de óxidos de hierro soportadas en diferentes materiales porosos, es un campo que se ha estado desarrollando fuertemente en los últimos años. Los métodos que se encuentran reportados en la literatura para depositar nanopartículas de óxidos de hierro ( $Fe_xO_y$ ) sobre un soporte poroso son: **precipitación** (Adekunle y Ozoemena, 2010); **deposición química** (Cruzat *et al.*, 2011); **descomposición térmica de precursores orgánicos** (Wang *et al.*, 2010; González-Arellano *et al.*, 2008; Balu *et al.*, 2010), **métodos por aerosol/vapor (CVD)** (Cordier *et al.*, 2010), **sol-gel** (Moliner-



Martínez *et al.*, 2011), **impregnación vía húmeda** (Bonelli *et al.*, 2011; Alam *et al.*, 2011; Da Silva *et al.*, 2010; Park *et al.*, 2010; Xu *et al.*, 2010; Lim *et al.*, 2006), **impregnación incipiente** (Tsoncheva *et al.*, 2010; Lu *et al.*, 2010; Quintanilla *et al.*, 2008; Choi *et al.*, 2004), **Intercambio iónico** (Sarkar *et al.*, 2011).

El método de **intercambio iónico** es el menos utilizado para la obtención de nanopartículas de óxidos de hierro ( $\text{Fe}_x\text{O}_y$ ), ya que este método se basa en el intercambio de cationes ( $\text{Fe}^{2+}$  o  $\text{Fe}^{3+}$ ), sin embargo después de que ya no hay cationes por intercambiar ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{H}^+$ ) en el soporte o por cambios en el pH de la solución, el hierro en solución precipita formando especies precursoras de los óxidos de hierro (Coker, 2010). En contraste, el método mayormente utilizado es la **impregnación vía húmeda** (Bonelli *et al.*, 2011; Alam *et al.*, 2011; da Silva *et al.*, 2010; Park *et al.*, 2010; Xu *et al.*, 2010; Lim *et al.*, 2006) debido a que es un método fácil y económico. Sin embargo, con este método no se tiene un buen control del tamaño de la partícula depositada en la superficie del catalizador, lo que implica la obtención de una amplia distribución de tamaños de las nanopartículas. En la impregnación húmeda, el volumen del poro del soporte se satura con solvente antes de la impregnación y el soluto se transfiere hacia el interior de los poros solamente por medio de difusión (Caballero, 2011), por lo que con este método se tiene pérdidas de la solución sobrante, lo que involucra pérdidas de los reactivos y un gasto innecesario, esto se evita con el método de impregnación incipiente ya que toda la solución impregnante se absorbe dentro de los poros del soporte por acción capilar.

Un problema de los métodos de síntesis de nanopartículas es la tendencia a la producción de agregados de partículas en el proceso de depósito de las partículas, formando aglomerados de mayor tamaño, conforme se incrementa la concentración del metal sobre la superficie del soporte (Nagao *et al.*, 2007; Park *et al.*, 2010) o durante el posterior proceso térmico (Coker, 2010) que se les da a estos materiales, reduciendo su energía superficial. Tampoco es fácil poder controlar la dispersión de las especies metálicas, por lo que existe formación de pequeños aglomerados de óxidos, aún a concentraciones relativamente bajas depositadas sobre la superficie del soporte (Hao *et al.*, 2006). Para mitigar este fenómeno es necesario un cambio en la película inter-partícula por métodos físicos y químicos.

Para obtener nanopartículas soportadas se utiliza preferentemente el método químico, en el que las partículas adsorben surfactantes o macromoléculas que producen impedimentos estéricos o interferencias electrostáticas entre éstas.

Un ejemplo de la aplicación del método químico se presenta en la solicitud de patente US 20110160045A1 (Weng-Sing *et al.*, 2011). La invención consiste en la formación de un complejo de hierro de la forma  $\text{Fe}[\text{R}_1]_a[\text{R}_2]_b[\text{H}_2\text{O}]_c^{3+}$  o  $\text{Fe}[\text{R}_1]_a[\text{H}_2\text{O}]_c^{3+}$  donde  $\text{R}_1$  y  $\text{R}_2$  representan al menos un agente quelante. El agente quelante puede ser etilén diamina ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1,10-fenantrolina ( $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ ), 2,2'-Bipiridina ( $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$ ), dietilen triamina ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ), fenantrolina ( $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ ) y bipiridina ( $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$ ). Posteriormente se usa este complejo para depositar y formar nanopartículas de óxido de hierro sobre la superficie de carbón.



Por otra parte, el proceso físico se utiliza menos comúnmente en la preparación de nanopartículas soportadas debido a que puede fragmentar el soporte. El efecto de dispersión físico se tiene, por ejemplo, cuando las partículas absorben energía destructiva como la energía ultrasónica. La propagación de las ondas de ultrasonido en el medio líquido fracturan las partículas por efecto de los esfuerzos internos generados por la variación de la presión en el medio (Kuo *et al.*, 2004). Los resultados obtenidos con esta técnica muestran que la dispersión de las partículas provenientes del efecto de cavitación está estrechamente relacionada a la frecuencia del ultrasonido, la potencia y la viscosidad de la solución dispersante (Uchida *et al.*, 2004).

Hao *et al.* (2006), emplearon un tratamiento con ultrasonido, aunque no mencionaron las condiciones de este proceso, para sintetizar óxidos de cobre (CuO) depositados sobre un silicato mesoporoso (MCM41), con el fin de mejorar la dispersión del metal impregnado. El ultrasonido ayudó a dispersar partículas de tamaño a escala nanométrica de CuO dentro de los poros de la MCM-41 y sobre la superficie externa de este soporte.

Nagao *et al.* (2007), utilizaron ultrasonido (600W y 20kHz) durante 30 minutos en la síntesis de catalizadores con 31 y 6.6 % peso de Pt y Ru respectivamente soportados sobre polvo de carbón (Vulcan XC72R). El análisis de sus catalizadores por TEM muestra que obtuvieron nanopartículas altamente dispersas, es decir, sin agregación de óxidos de esos dos metales con tamaños que oscilaron entre 3 y 4 nm. También observaron que si se omite la irradiación ultrasónica durante la síntesis se forman agregados.

#### **1.2.5.11 Métodos de síntesis de Fe-Zeolita**

Los sistemas Fe-Zeolitas son conocidos también por su controversial forma de preparación. Diferentes métodos son descritos en la literatura para preparar estos catalizadores. En particular, para el sistema Fe/ZSM5 se han probado ocho métodos diferentes. En la Figura 1.11 se muestra gráficamente el número de publicaciones que han sido reportadas para cada método. El método de intercambio iónico en medio acuoso es el método con mayor número de artículos entre 1991 – 2008, debido a la distribución de especies de hierro y a su actividad catalítica asociada.

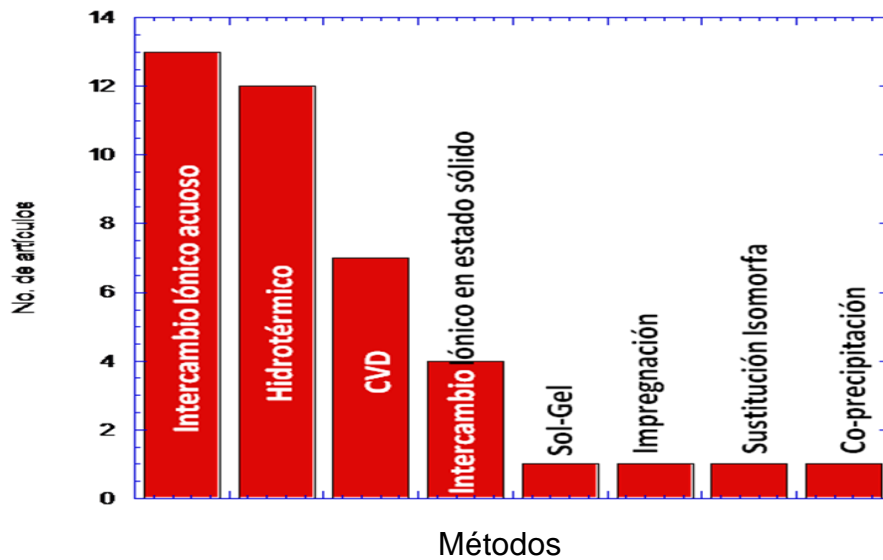


Figura 1.11 Artículos publicados sobre la síntesis de Fe/ZSM5 entre 1991 - 2008

*Intercambio Iónico – Vía húmeda (II)*

Es el método más común empleado para preparar las zeolitas intercambiadas con metales. Una limitación de esta técnica es que parece prácticamente imposible hacer uso de todos los sitios de intercambio de la zeolita y entonces la relación Fe/Al está limitada cerca del 50%. Feng y Hall (1997) obtuvieron una relación Fe/Al de 0.9; sin embargo, este resultado no ha podido reproducirse, (Chen *et al.*, 1998; Hall *et al.*, 1998). Además, se ha reportado que cuando el intercambio iónico se realiza en presencia de aire se favorece la formación de hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Los factores que influyen en este proceso son pH, temperatura y concentración de hierro.

*Intercambio Iónico – en estado sólido*

Una sal de hierro (p. ejem. FeSO<sub>4</sub>, FeCl<sub>3</sub>) es mecánicamente mezclada con la zeolita en polvo y, la mezcla es subsecuentemente calcinada en un horno. El hierro sustituye los cationes de intercambio que se encuentran dentro de la estructura de la zeolita.

*Sublimación o Deposición química en fase vapor (CVD, por sus siglas en inglés)*

Una sal de hierro con baja temperatura de sublimación (p. ejem. FeCl<sub>3</sub>), es evaporada y reacciona con la zeolita protonada. Este método produce una zeolita con alta tasa de intercambio, es decir, cada sitio de Al se intercambia por el ion Fe (Fe/Al =1). Después de CVD, el catalizador tiene que ser lavado para remover el cloro y después es calcinado.

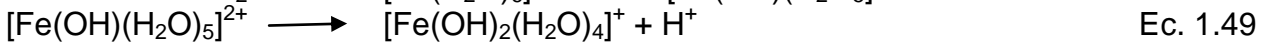
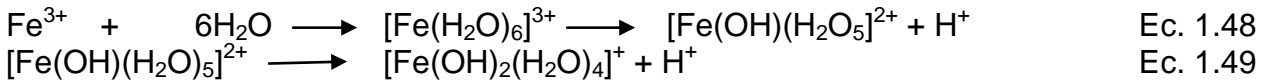
*Fuera de la red (Ex-framework)*

Este método se basa en aplicar un tratamiento hidrotérmico para sacar al Fe de los sitios de compensación de carga (isomórficamente ubicados en la zeolita) y colocarlo fuera de la red formando cúmulos de nanopartículas de FeOx los cuales son más estables y también más activos que los cationes en sitios de compensación de carga de la red. Este método permite controlar el tamaño y la dispersión de los cristales de Fe debido a que la fuente (Fe cationico) está bien dispersa (es isomórfica) y el cúmulo puede crecer de manera limitada.

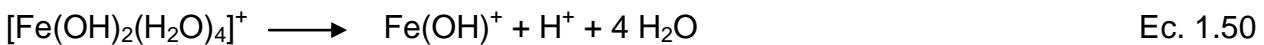
Generalmente, el incentivo para la preparación de catalizadores de Fe/ZSM5 es preparar el catalizador denominado sobre-intercambiado (relación molar Fe/Al =1). Independientemente del grupo de investigación (Chen *et al.*, 1998; Marturano *et al.*, 2001; Zhu, 2003) se ha reportado la preparación del Fe-ZSM5 sobre-intercambiado por el método de sublimación. El intercambio iónico en estado sólido fue reportado por Kögel *et al.* (1998), a pesar de no obtener el sobre-intercambio, produjo catalizadores aparentemente activos. También, Pérez-Ramírez (2002) reportó un método alternativo basado en el principio de la post-modificación isomórfica del hierro para conseguir el sobre-intercambio.

Delgass *et al.* (1969) reportaron que el Fe<sup>2+</sup> es fácilmente oxidado en medio acuoso, aunque también con el FeSO<sub>4</sub> y la sal de Mohr los iones Fe<sup>3+</sup> también pueden estar presentes, además el Fe<sup>3+</sup> puede ser hidratado para formar un ácido fuerte.

Por otra parte, la disolución de una sal de Fe<sup>3+</sup> en agua disminuirá el pH de la solución debido a la hidrólisis de los complejos que se forman:



Esta disminución de pH también ocurre por la disociación de las moléculas de agua, que están coordinadas, lo que produce especies hidrolizadas y protonadas.



Debido a que el valor de pKa de la primera reacción (Ec. 1.48) es 2.2 y el de la segunda reacción (Ec. 1.49) es 3.3 (Pieterse *et al.*, 2004), el pH de la solución determinará el tipo de ión de intercambio, es decir, su estado de oxidación como 3+, 2+ ó 1+. La mayoría del Fe permanecerá en la solución o estará disponible sobre la superficie externa y puede ser transformado en óxidos de hierro después de una calcinación en presencia de aire.

Además, se ha reportado que a 80°C se reduce el tamaño de la esfera de hidratación de Fe<sup>2+</sup> incrementándose la difusividad dentro de los poros (Pieterse *et al.*, 2004).

Se prefiere realizar el intercambio con sales de Fe<sup>2+</sup> que con sales de Fe<sup>3+</sup> porque estos últimos son más propensos a la formación de hidróxidos insolubles, los cuales se depositan en la superficie externa de la zeolita. Más aún, el intercambio directo de los cationes de Fe<sup>3+</sup> en la zeolita ZSM5 es difícil debido a un insuficiente balance de carga local en la red. Durante la calcinación en aire, el Fe<sup>2+</sup> es oxidado a Fe<sup>3+</sup> (Pirngruber *et al.*, 2007). Por otra parte, el

método de lavado puede afectar la distribución de las especies de hierro sobre los diferentes sitios de intercambio ( $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ ) (Wichterlová *et al.*, 2004).

En particular, el método de intercambio iónico puede darse en medio acuoso, en estado sólido o por sublimación. En Tabla 1.13 se presentan las ventajas y desventajas de cada método.

Tabla 1.13 Ventajas y desventajas de los diferentes medios de intercambio iónico

Método	Ventajas	Desventajas
II en medio acuoso	Control en la distribución de especies	Bajo grado de intercambio
II en estado sólido	Fácil preparación	Bajo control en la distribución de especies
II por sublimación	Alto grado de intercambio	Costoso

II = Intercambio iónico

En este proyecto se empleará el método de intercambio iónico en medio acuoso para la síntesis de los catalizadores de Fe-ZSM5, debido a que permite tener mayor control en la distribución de especies. En la Tabla 1.14 se presentan los parámetros que tienen influencia en la síntesis de los catalizadores de Fe-ZSM5 por el método de intercambio iónico acuoso, así como también los niveles que se han reportado en la literatura para cada factor.

La distribución de las especies de hierro en el sistema Fe-ZSM5 no está completamente clara, pero se estima que depende fuertemente del pH de la solución de intercambio (Kasiri *et al.*, 2008). Se considera que la interacción del  $Fe^{3+}$  con la carga negativa de la zeolita puede disminuir la precipitación de los hidróxidos de hierro, incluso a pH casi neutro. Una distribución apropiada de la carga negativa sobre la estructura de la zeolita parece ser el factor clave para controlar la actividad de las especies de hierro como función del pH en la reacción de Fenton.

Tabla 1.14 Factores y valores utilizados en estudios de síntesis de Fe-ZSM5

Factores	Intervalo	Referencias
Relación molar Fe/Al	0.04 – 1.04	Feng <i>et al.</i> , 1997 Chen <i>et al.</i> , 1998 Pirngruber <i>et al.</i> , 2007 Park <i>et al.</i> , 2008
pH de la solución de intercambio	1  1.8 - 3 2.5 – 4.5 y 5.3 – 2.56 5-6  7	Schwidder <i>et al.</i> , 2008 Schwidder <i>et al.</i> , 2005 Pieterse <i>et al.</i> , 2004 Li <i>et al.</i> , 2006 Rivallan <i>et al.</i> , 2008 Park <i>et al.</i> , 2008 Chen <i>et al.</i> , 1998 Feng <i>et al.</i> , 1997
Tiempo de Intercambio (h)	4  12 18 24 48 120	Chen <i>et al.</i> , 2008 Pirngruber <i>et al.</i> , 2007 Park <i>et al.</i> , 2008 Kondratenko <i>et al.</i> , 2008 Rivallan <i>et al.</i> , 2009 Li <i>et al.</i> , 2008 Schwidder <i>et al.</i> , 2005
Temperatura de Calcinación (°C)	250 550 600	Chen <i>et al.</i> , 2008 Kasiri <i>et al.</i> , 2008; Park 2008 Schwidder <i>et al.</i> , 2008 Sánchez-Galofré <i>et al.</i> , 2007 Groen <i>et al.</i> , 2006 Schwidder <i>et al.</i> , 2005
Tiempo de Calcinación (h)	2  4 5 6	Schwidder <i>et al.</i> , 2008 Chen <i>et al.</i> , 2008 Li <i>et al.</i> , 2008 Kondratenko <i>et al.</i> , 2008 Groen <i>et al.</i> , 2006 Schwidder <i>et al.</i> , 2005 Long <i>et al.</i> , 2001

### 1.2.5.12 Sal precursora

La sal precursora mayormente empleada en el método de impregnación incipiente es  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Feng *et al.*, 2003; Morawski *et al.*, 1997; Alcalá y Real, 2006; Navío, 1998; Araña *et al.*, 2003; Quintanilla *et al.*, 2006) debido a su baja temperatura de descomposición (47°C). También se reporta el uso de acetato férrico cuando se emplea titania como soporte (Araña *et al.*, 2003).

Como ya se mencionó previamente, en el caso de Fe-ZSM5 se prefiere realizar el intercambio acuoso con sales de  $\text{Fe}^{2+}$  que con sales de  $\text{Fe}^{3+}$  porque estos últimos son más propensos a la formación de hidróxidos insolubles, los cuales se depositan en la superficie externa de la zeolita. Más aún, el intercambio directo de los cationes de  $\text{Fe}^{3+}$  en la zeolita ZSM5 es difícil debido a un insuficiente balance de carga local en la red. Durante la calcinación en aire, el  $\text{Fe}^{2+}$  es oxidado a  $\text{Fe}^{3+}$  (Pirngruber *et al.*, 2007).

En la literatura se reporta la influencia de las variaciones de cada uno de estos parámetros para cada sistema. En particular, los datos reportados (los intervalos de valores de cada parámetro) para el sistema heterogéneo se muestran en la Tabla 1.15.



Tabla 1.15a Parámetros de influencia del proceso tipo Fenton en fase heterogénea sin luz

Método de síntesis	Sal precursora	Soporte	Tamaño de partícula	Especie química de Fe	Dosis H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mM)	Fe/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (m/m)	pH	T (°C)	Tiempo de reacción (min)	Referencia
Intercambio iónico y coprecipitación		Zeolita NaY y ZSM5	Catión y nano	Fe <sup>2+</sup> / Fe <sup>3+</sup>	2 – 5	0.012 – 1.1765	2 - 11	25	90	Chen <i>et al.</i> (2008)
Intercambio iónico	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Zeolita Y	Catión y nano	Fe <sup>3+</sup>	10, 20 y 35	0.014 – 0.050	2, 3, 5 y 7	50	120	Neamtu <i>et al.</i> (2004a)
Intercambio iónico	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Zeolita Y	Catión y nano	Fe <sup>3+</sup>	20	0.008 – 0.0406	5	50	60	Neamtu <i>et al.</i> (2004b)
Sol-gel e intercambio iónico	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	ZSM5	NR	Fe <sup>3+</sup> y Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1460	3.6x10 <sup>-4</sup> – 1.7x10 <sup>-3</sup>		70	240	Huu <i>et al.</i> (2001)
Intercambio iónico en estado sólido	FeSO <sub>4</sub> y Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	ZSM5	catión	Fe <sup>3+</sup>		0.02, 0.05, 0.1 y 0.2	3	25	60	Kusic <i>et al.</i> (2006)
		Zeolita Beta	NR	Fe <sup>2+</sup>	50		3.5			Doocey <i>et al.</i> (2004)
Intercambio iónico	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	ZSM5	cation	Fe <sup>3+</sup>	1.32	0.7052	4	25 - 70	120 y 240	Centi <i>et al.</i> (2000)
Intercambio iónico	FeCl <sub>3</sub>	Bentonita comercial Al-Fe-PILC	NR	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100	0.0723 – 0.1445	3.5 - 4	25 y 70	210	Barrault <i>et al.</i> (2000a)
Intercambio iónico		Bentonita comercial Al-Fe-PILC	NR	Fe <sup>3+</sup>	100	9.9x10 <sup>-3</sup> – 0.0722	3.5- 3.7 y 4- 4.8	40	210	Barrault <i>et al.</i> (2000b)

NR: no reportado

Tabla 1.15b Parámetros de influencia del proceso tipo Fenton en fase heterogénea sin luz (continuación)

Método de síntesis	Sal precursora	Soporte	Tamaño de partícula	Especie química de Fe	Dosis H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mM)	Fe/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (m/m)	pH	T (°C)	Tiempo de reacción (min)	Referencia
Intercambio iónico	FeCl <sub>3</sub>	Bentonita comercial Al-Fe-PILC	NR	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50 - 200	0.02 - 0.177	3.7	25	240	Guélou <i>et al.</i> (2003)
Intercambio iónico	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Beidelita sintética Fe-Al-PILC	NR	Fe <sup>3+</sup>	37.23	0.0072	5	50	180	Catrinescu <i>et al.</i> (2003)
Intercambio iónico	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Bentonita natural colombiana	15 - 25 nm	Fe <sup>3+</sup>	100	1.6103	3.7	25	240	Carriazo <i>et al.</i> (2005a)
Intercambio iónico	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Bentonita natural colombiana	NR	Fe <sup>3+</sup>	100	1.6103	3.7	25	240	Carriazo <i>et al.</i> (2005b)
Intercambio iónico	FeCl <sub>3</sub>	Bentonita comercial	NR		34.6	0.034	7	70	240	Caudo <i>et al.</i> (2007)
impregnación	Acetato de Fe(II), oxalato de Fe(II), acetilacetato de Fe(II) y acetilacetato de Fe(III)	Saponita natural Al-PILC	NR	Fe <sup>2+</sup> / Fe <sup>3+</sup>	6	0.369 - 0.861	3	30	240	Ramírez <i>et al.</i> (2007a)

NR: no reportado

Tabla 1.15c Parámetros de influencia del proceso tipo Fenton en fase heterogénea sin luz (continuación)

Método de síntesis	Sal precursora	Soporte	Tamaño de partícula	Especie química de Fe	Dosis H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mM)	Fe/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (m/m)	pH	T (°C)	Tiempo de reacción (min)	Referencia
Impregnación incipiente	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Montmoril onita natural sódica Fe-Al-PILC	nano		7412	1.9x10 <sup>-4</sup>		60	180	Pan <i>et al.</i> (2008)
Adsorción en estado sólido y por impregnación		Zeolita NAY, Carbón activado, alúmina y montmoril onita	NR	Complejos de hierro			3	25	3000	Langhendries <i>et al.</i> (1999)
Impregnación incipiente	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Pentacarbo nil de Fe	Carbón activado	NR	FeOx	14.71	0.0457	3	50	250	Rey <i>et al.</i> (2009)
Dopado e impregnación	Acetato de hierro	Aerogel de Carbón	nano	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	6	0.0324	3	30	1500	Duarte <i>et al.</i> (2009)
impregnación	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	atapulgita (ATP)	NR	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	196-784		2,4, 5,6, 8 y 10	20, 40, 60 y 80	100	Zhang <i>et al.</i> (2012a)
Impregnación acuosa	Acetato ferroso	Carbón	NR	Fe	6	0.0515 – 0.1029	3	30	240	Ramírez <i>et al.</i> (2007b)
Impregnación incipiente	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Carbón	NR	Fe	14.71	0.04	3	50	250	Zazo <i>et al.</i> (2006)

NR: no reportado

Tabla 1.15d Parámetros de influencia del proceso tipo Fenton en fase heterogénea sin luz (continuación)

Método de síntesis	Sal precursora	Soporte	Tamaño de partícula	Especie química de Fe	Dosis H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mM)	Fe/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (m/m)	pH	T (°C)	Tiempo de reacción (min)	Referencia
Impregnación húmeda	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	caolin	NR	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8	0.11, 0.14	1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 4, 5	30	240	Daud y Hameed (2011)
Impregnación incipiente (3 veces)	FeCl <sub>3</sub>	SBA-15	20-60 nm	FeOx	5	0.1412	4.1	25	600	Lim <i>et al.</i> (2006)
Impregnación húmeda	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	alúmina	NR	Pd Fe <sup>3+</sup> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20 mL/min O <sub>2</sub>		4	25	360	Yalfani <i>et al.</i> (2011)
Precipitación de óxidos	FeCl <sub>3</sub> , FeSO <sub>4</sub> , FeCl <sub>2</sub>	cuarzo	2.8 – 10.3 μm	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> y α-FeOOH		0.08235	5 y 7	20	200 y 500	Hanna <i>et al.</i> (2008)
Coprecipitación y reducción térmica	Hidroxiacetato férrico		NR	Fe <sup>0</sup> - Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	300	0.00213	6	25	120	Costa <i>et al.</i> (2008)
Coprecipitación bajo condiciones anóxicas	FeCl <sub>3</sub> , FeCl <sub>2</sub>	Ladrillo verde	NR	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , α-FeOOH	50		7	20	400	Kone <i>et al.</i> (2011)
coprecipitación	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>		250-500	Fe-Ce-O	62.5, 125, 250		3		70	Martins <i>et al.</i> (2011)
Precipitación	FeSO <sub>4</sub>		nanopartículas	Fe <sup>0</sup>	0.6, 1, 2, 3, 6	[0.4902 – 29.41]	3, 4, 5, 6	30	70	Xu y Wang (2011)

NR: no reportado

Tabla 1.15e Parámetros de influencia del proceso tipo Fenton en fase heterogénea sin luz (continuación)

Método de síntesis	Sal precursora	Soporte	Tamaño de partícula	Especie química de Fe	Dosis H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mM)	Fe/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (m/m)	pH	T (°C)	Tiempo de reacción (min)	Referencia
Método hidrotermal		ZSM5	NR	Fe <sup>3+</sup>	1460	1.4x10 <sup>-4</sup>	2.5, 3.5, 5 y 7	70	180	Farjerwerg <i>et al.</i> (1996)
hidrotermal	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	MFI	NR	Fe <sup>3+</sup> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	200	0.033 y 0.077	4.5	35	240	Kuznestsova <i>et al.</i> (2004a)
hidrotermal	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	ZSM5	NR	Fe <sup>3+</sup> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	500 - 930	0.0028 - 0.0226	1 - 9.7	25	50	Makhotkina <i>et al.</i> (2006a)
hidrotérmica	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	ZSM5	NR	Fe	250 a 300	0.0038	4	25	300	Makhotkina <i>et al.</i> (2008)
Síntesis hidrotérmica	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	ZSM5	NR	Fe	200	0.033, 0.0772	3, 4.5	35	160	Kuznetsova <i>et al.</i> (2004b)
hidrotermal		ZSM5	NR	CuFe	266.7	0.0028	3.4 y 6.5	50	120	Dükkanci <i>et al.</i> (2010)
Cristalización hidrotermal e intercambio iónico	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Zeolita NaY, USY, ZSM5	NR	FeO <sub>4</sub> Complejos de hierro	147.1	4.6x10 <sup>-4</sup> - 5.3x10 <sup>-3</sup>	5.6	100	120	Ovejero <i>et al.</i> (2001a)
Cristalización hidrotermal e intercambio iónico	FeCl <sub>3</sub> y Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	MFI	Catión y nano	Fe <sup>2+</sup> / Fe <sup>3+</sup>	411.8	5.5x10 <sup>-4</sup> 4.6x10 <sup>-4</sup> 1.4x10 <sup>-5</sup>		100	150	Ovejero <i>et al.</i> (2001b)
Substitución isomorfa		ZSM5	NR	Fe <sup>3+</sup>	1460	1.9x10 <sup>-4</sup>	2.5, 3.5, 5 y 7	90	360	Farjerwerg <i>et al.</i> (2000)

NR: no reportado

Tabla 1.15f Parámetros de influencia del proceso tipo Fenton en fase heterogénea sin luz (continuación)

Método de síntesis	Sal precursora	Soporte	Tamaño de partícula	Especie química de Fe	Dosis H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mM)	Fe/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (m/m)	pH	T (°C)	Tiempo de reacción (min)	Referencia
Intercambio iónico		Montmorilona Fe(III)-PILC	NR	FeO <sub>x</sub>	10				360	Chirchi y Ghorbel (2002)
Diálisis	FeCl <sub>3</sub>	Bentonita natural colombiana	NR	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100	1.1x10 <sup>-4</sup>	3.7		240	Sanabria <i>et al.</i> (2008)
No reportado	FeCl <sub>3</sub>	Arcilla pilareada	NR	Fe <sup>3+</sup>			2.5 - 7	25	50	Platon <i>et al.</i> (2011)
Precipitación		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NR	FeO	100		2 - 12	30	1440	Baldrian <i>et al.</i> (2006)
No aplica		-----	Malla 30 - 50	α-FeOOH Goethita comercial	29 y 290	0.1278 - 5.112	2.8	25	50 y 120	Liou y Lu (2008)
Precipitación y productos comerciales	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , FeSO <sub>4</sub>	-----	NR	Ferrihidrita, hematita, goetita, lepidocrocita, magnetita y pirita	80		3 y 6.8	25	1440	Matta <i>et al.</i> (2007)
Precipitación	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-----	74 - 149 micras	Ferrihidrita, goetita y hematita	5.88	3.147	6.3	30	1440	Huang <i>et al.</i> (2001)
No aplica		-----	80 - 150 micras	α-FeOOH Goethita comercial	980, 1960, 3920	9.5x10 <sup>-4</sup> - 1.5x10 <sup>-2</sup>	3	30	360	Lu <i>et al.</i> (2002)
Cristalización		Granos de ladrillo	NR	α-FeOOH	23.53	1.689	3.2		360	Chou y Huang (1999)

NR: no reportado



Tabla 1.15g Parámetros de influencia del proceso tipo Fenton en fase Heterogénea sin luz (continuación)

Método de síntesis	Sal precursora	Soporte	Tamaño de partícula	Especie química de Fe	Dosis H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mM)	Fe/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (m/m)	pH	T (°C)	Tiempo de reacción (min)	Referencia
NR	NR	-----	NR	α-FeOOH	2		6	25	120, 180 y 200	Andreozzi <i>et al.</i> (2002a)
No aplica			300 micras	α-FeOOH y Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Origen minero		0.0925		20	12000	Kong <i>et al.</i> (1998)
No aplica			NR	α-FeOOH goethita comercial				25	5	Yeh <i>et al.</i> (2008)
NR			NR	ferrihidrita	1, 2, 10	0.1712 – 17.12	3, 4, 5, 6.5 y 8	16	11520	Barreiro <i>et al.</i> (2007)
NR			NR	α-FeOOH	2	0.278	6	20 - 35	100	Andreozzi <i>et al.</i> (2002b)
Impregnación		PAN	NR	Fe <sup>3+</sup>	1.47	1.792	11 - 3	25	35	Ishtchenko <i>et al.</i> (2003)
NR	FeSO <sub>4</sub>		NR	Fe <sup>3+</sup>	13.68	0.00506		60	360	Monfared y Amouei (2004)
No aplica		ZSM5	NR	Fe <sup>3+</sup> Producto comercial	29 – 221	0.015 – 0.55	7		250	González – Olmos <i>et al.</i> (2009)
Impregnación	Sulfato ferroso	PAN	NR	Fe <sup>3+</sup>	0.979 – 29.38	0.2186, 6.5613	3.4	22	180	Chi <i>et al.</i> (2011)
Impregnación húmeda		Atapulgit a	NR	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.45, 4.90, 9.79	4.2x10 <sup>-4</sup> – 9.6x10 <sup>-3</sup>	1.5, 2, 2.5, 3	25	60	Zhang <i>et al.</i> (2012a)

NR: no reportado

Tabla 1.15h Parámetros de influencia del proceso tipo Fenton en fase heterogénea sin luz (continuación)

Método de síntesis	Sal precursora	Soporte	Tamaño de partícula	Especie química de Fe	Dosis H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mM)	Fe/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (m/m)	pH	T (°C)	Tiempo de reacción (min)	Referencia
Intercambio iónico		Zeolita Y	NR	Fe <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	2.941	1.22	4	30	120	Zhang <i>et al.</i> (2011a)
Impregnación húmeda		Montmorillonita pilareada	NR	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2340, 4680	3.6x10 <sup>-5</sup> -	3.7	18	240	Galeano <i>et al.</i> (2011)
No aplica			nano	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Producto comercial	10, 205, 400, 595, 790	5.4x10 <sup>-6</sup> - 3.8x10 <sup>-3</sup>	5, 6, 7, 8, 9	22	600	Sun y Lemley (2011)
No reportado			nano	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	4	3.8724	3.5	30	5	Zhang <i>et al.</i> (2011b)
Combustión	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>		nano	BiFeO <sub>3</sub>	10	0.5262	5		5	Yang <i>et al.</i> (2011)
Impregnación húmeda	Sulfato ferroso		NR	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> FeOOH-C	15		[3-8]	30	45	Zhang <i>et al.</i> (2011c)
Precipitación	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Fe <sub>x</sub> O <sub>y</sub> -CuO <sub>x</sub>	NR	S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup>	20		4.4	15, 25, 35, 45	25	Zhang <i>et al.</i> (2011d)
No aplica		ZSM5 Beta	NR	Fe <sup>3+</sup> Producto comercial	30 y 150	0.0206, 0.1029, 0.2059, 1.0294	7	25	300	González-Olmos <i>et al.</i> (2011)
Precipitación	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>		NR	Fe <sup>3+</sup>	18	0.4328	3, 5, 6.7, 9, 11	30	60	Tian <i>et al.</i> (2011)

NR: no reportado

Tabla 1.15i Parámetros de influencia del proceso tipo Fenton en fase heterogénea sin luz (continuación)

Método de síntesis	Sal precursora	Soporte	Tamaño de partícula	Especie química de Fe	Dosis H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mM)	Fe/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (m/m)	pH	T (°C)	Tiempo de reacción (min)	Referencia
Sol-gel	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Membrana PVDF	NR	Fe <sup>3+</sup> /Cu <sup>2+</sup>	5, 10, 15, 20, 25		3.1, 4, 5.3, 6.2, 7	20, 30, 40, 50, 60	240	Zhang <i>et al.</i> (2011e)
Sol-gel	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Membrana PVDF	NR	Fe <sup>3+</sup> -TiO <sub>2</sub>	10, 15, 20, 25, 30		3.1, 5, 7.1, 11, 4, 6, 9.1	20, 40 y 60	300	Zhang <i>et al.</i> (2011f)
microondas	FeCl <sub>2</sub>		5-10 nm	hematita				25	60	Balu <i>et al.</i> (2010)
Sol-gel	FeCl <sub>3</sub>		100-150 nm	BiFeO <sub>3</sub>	10	0.263	5	25	30	Luo <i>et al.</i> (2010)

NR: no reportado

## CAPITULO 2. METODOLOGÍA

Este estudio se desarrolló en ocho etapas que se enlistan a continuación:

1. Selección de los tipos y del método de síntesis de nanocatalizadores a evaluar en la inactivación de hAs
2. Elaboración del diseño experimental de las pruebas de síntesis de nanocatalizadores y de inactivación de hAs
3. Síntesis y caracterización fisicoquímica de nanocatalizadores producidos
4. Realización de pruebas de inactivación de hAs
5. Análisis estadístico de resultados y cálculo de las condiciones óptimas de síntesis de dos nanocatalizadores tipo Fenton.
6. Determinación de la eficiencia de inactivación de hAs bajo condiciones óptimas en muestra sintética.
7. Caracterización fisicoquímica de los dos nanocatalizadores sintetizados bajo condiciones óptimas
8. Evaluación del daño genético y proteico en los hAs inactivados bajo condiciones óptimas.

Con base en la revisión bibliográfica (Figura 1.6) se seleccionaron los dos sistemas mayormente publicados Fe-ZSM5 – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y FeOx/C – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para ser evaluados en la reacción de inactivación de huevos de *Ascaris suum* presentes en agua mediante la reacción tipo Fenton.

Inicialmente el sistema Fe-ZSM5 – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (que es un sistema ampliamente usado en la reacción tipo Fenton) se optimizó para la inactivación de hAs. Posteriormente el sistema FeOx/C, reportado en literatura para micropartículas de óxidos de hierro FeOx, se mejoró y optimizó incorporando nanopartículas de FeOx, por lo que este nuevo sistema se denominó nano-FeOx/C – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> también para la inactivación de hAs. El método de cuantificación de huevos viables fue el de tinción con azul tripano.

Debido a que, de acuerdo a la información reportada en la literatura, no se ha determinado la posible relación entre las variables experimentales relacionadas con la síntesis de los catalizadores y las variables relacionadas con la reacción tipo Fenton, se evaluaron ambos grupos de variables conjuntamente y se determinaron las condiciones óptimas de síntesis y de reacción medido como el máximo porcentaje de inactivación. Las condiciones óptimas se reprodujeron experimentalmente por quintuplicado y los datos también se correlacionaron con los resultados observados en las pruebas electroforéticas de ácidos nucleicos y proteínas.

### 2.1 Materiales y Reactivos

A continuación se describen los materiales y reactivos utilizados en la síntesis de los nanocatalizadores y en las pruebas de inactivación:

### 2.1.1 Preparación de la suspensión stock de huevos de *Ascaris suum*

La suspensión stock se preparó a partir de ejemplares de *Ascaris suum* recolectados en el rastro “Los Arcos” ubicado en Texcoco, Edo. de México. Para evitar su deshidratación, los nemátodos se almacenaron en un frasco con una solución de NaCl al 0.85 % en peso.

Una vez obtenidos los nemátodos, la extracción de los huevos de *A. suum*, se llevó a cabo con ayuda de una tabla de unicel, alfileres, equipo de disección, mortero, manta de cielo y embudo. La mayor parte del material es de plástico debido a que los huevos de helminto tienen una cubierta exterior de mucopolisacárido que se adhiere al material de vidrio.

La disección y extracción de los huevos se realizó de la siguiente manera:

- Primero se separaron las hembras de los machos, para lo cual se colocaron los especímenes sobre la lámina de unicel y se observaron los extremos apicales. Si éstos son curvados, los ejemplares son machos y si son rectos son hembras.
- Una vez seleccionadas las hembras, se hizo la disección de los nemátodos. Para esto, se extendieron los ejemplares sobre la lámina de unicel para que quedaran rectos y se fijaron con alfileres. Se realizó un corte longitudinal, iniciando de la cola hasta la cabeza.
- Una vez abierto el nemátodo, se extrajeron los órganos reproductores con ayuda de las tijeras y pinzas, se colocaron en un mortero adicionando un poco de solución salina isotónica (NaCl al 0.85%). Posteriormente, con el pistilo se trituró hasta formar una suspensión espesa, la cual se filtró por un trozo de manta de cielo. Al terminar de filtrar toda la suspensión, se enjuagó el mortero un par de veces con solución salina isotónica y se juntaron los filtrados en el mismo recipiente.
- Para asegurar que los hAs quedaran lo más libre posible de materia adherida en la suspensión, se empleó un homogenizador de tejidos, de esta manera los huevos fueron liberados sin sufrir daños.
- Para remover los materiales adheridos, la suspensión se colocó en los tubos de centrifuga y se centrifugó a 2,000 rpm durante 5 minutos; después el sobrenadante se decantó y el sedimento se resuspendió con solución de Tritón X-100 al 0.1 %; de nuevo se centrifugó y se resuspendió el sedimento ahora con solución salina isotónica; este procedimiento se repitió dos veces más.
- Finalmente, el sedimento se resuspendió en una solución de formaldehído al 2 % (a partir de una solución de formaldehído al 37.2 %, marca Baker) y se guardó en un frasco de plástico en refrigeración (5 °C) para que no se afectara su viabilidad.

### 2.1.2 Preparación de la suspensión intermedia de huevos de *Ascaris suum*

Se preparó una suspensión intermedia de hAs a partir de la suspensión stock preparada anteriormente diluyendo con solución de NaCl al 0.85 % en peso. La suspensión intermedia también se mantuvo en refrigeración (5 °C) para no afectar su viabilidad.

A partir de esta suspensión se tomaron alícuotas a adicionar a los sistemas de reacción para preparar las muestras de agua sintética.

### 2.1.3 Preparación de las muestras de agua a tratar con huevos de *Ascaris* en los experimentos de inactivación

La reacción de inactivación se realizó en un matraz Erlenmeyer con tapa a rosca de PMP (Polimetilpentano), que es relativamente inerte a las reacciones de oxidación, en el cual se añadieron 150 mL de agua destilada (a pH controlado) conteniendo 4 hAs/mL.

### 2.1.4 Preparación de las soluciones para la determinación de la viabilidad de los huevos de *A. suum*

El porcentaje de viabilidad de la suspensión stock y de la suspensión intermedia de los hAs se determinó por dos métodos: por la técnica de tinción de membranas (De Victorica y Galván, 2003; Guzmán y Campos, 2001) y por el método de incubación NOM-004-SEMARNAT-2002.

En la técnica de tinción se empleó una solución de azul tripano al 0.1 % (p/v) (J. T. Baker) como colorante y para los lavados se empleó alcohol etílico al 80% y 100% grado absoluto (marca Reproquifin).

En la técnica de incubación se preparó una solución agar-agar (granular, grado bacteriológico marca Hycel reactivos químicos, CAS 9002-18-0) al 2 % .

### 2.1.5 Reactivos para la síntesis de nanocatalizadores FeOx/C

Para la preparación de la solución impregnante de hierro, se disolvió  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (99%, Merck) en alcohol isopropílico grado HPLC (Burdick and Jackson).

El soporte utilizado en la síntesis de los nanocatalizadores fue carbón activado (951.83 m<sup>2</sup>/g, Vp = 0.469 cm<sup>3</sup>/g) de origen mineral (LQ 1000, Carbochem Co.) con tamaño de grano entre [297-590] μm (en el Anexo A15 se explica la selección del tamaño de grano); se lavó tres veces con agua destilada y se secó a temperatura ambiente, el agua remanente se evaporó a 40°C con flujo de N<sub>2</sub>.

### 2.1.6 Reactivos para la síntesis de los nanocatalizadores Fe-ZSM5

Se preparó una solución de cloruro ferroso ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 99% J. T. Baker) 0.2 M aforando con agua bidestilada y se mantuvo a pH ácido en refrigeración. De esta solución se tomaron los volúmenes correspondientes a adicionar a los matraces para tener la relación molar de  $\text{Fe}^{2+}/\text{Al} = 0.279$ . El soporte utilizado fue una zeolita comercial, Na-ZSM5 (Si/Al = 12), ZEOCHEM con densidad calculada de 1.8409 g/cm<sup>3</sup>. La capacidad de intercambio catiónico calculada para esta zeolita fue de 1.284 meq/g

### 2.1.7 Preparación de las soluciones intermedias de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Se prepararon dos soluciones intermedias de peróxido de hidrógeno a partir de peróxido de hidrógeno (J. T. Baker, 30% w/w) haciendo diluciones 1:10 y 1:100, respectivamente. Se aforó con agua destilada proveída por el laboratorio de Ingeniería Ambiental. Finalmente, las soluciones se almacenaron en frascos de polipropileno y se mantuvieron en refrigeración (5 °C).



### 2.1.8 Preparación de la solución de $\text{TiSO}_4$ para la determinación de la concentración de $\text{H}_2\text{O}_2$

Esta solución se ocupa para medir la concentración residual de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y para realizar la curva de calibración mediante el método colorimétrico con absorbancia de 410 nm.

A continuación se presenta el diagrama de flujo (Fig. 2.1) para la preparación de esta solución:

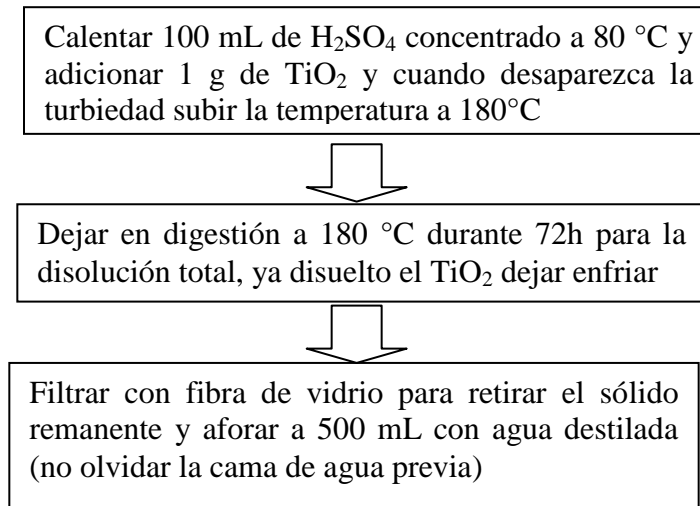


Figura 2.1 Diagrama para la preparación de  $\text{TiSO}_4$

### 2.1.9 Preparación del gel de agarosa para electroforesis de ácidos nucleicos

El gel de agarosa al 0.8% m/v se hizo con 70 ml de TAE (tris-acetato/ ácido acético/ EDTA) 1X con 0.56 g de agarosa. La mezcla se calentó consecutivamente hasta antes de ebullición moviéndola constantemente. Una vez disuelta la agarosa se le añadió 5  $\mu\text{l}$  de bromuro de etidio como colorante.

### 2.1.10 Preparación de la solución de azul de coomassie para teñir geles de acrilamida para proteínas

La solución de azul de coomassie al 0.5% se utilizó para teñir el gel de acrilamida. Se mezclaron 1000 mg de azul de coomassie, 850 mL de metanol, 1040 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  destilada y 143 mL de ácido acético.

### 2.1.11 Preparación de la solución para desteñir el gel de acrilamida

Para desteñir el gel de acrilamida y revelar las bandas se utilizó una solución preparada con 341.5 mL de metanol, 866.5 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  destilada y 90.5 mL de ácido acético.

## 2.2 Diseño de experimentos

La optimización de los sistemas de inactivación FeOx/C con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y Fe-ZSM5 con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se realizó siguiendo la Metodología de Superficie de Respuesta (MSR) descrita en el Anexo A6. La MSR se divide en dos etapas:

1. La selección de las variables independientes de mayor influencia sobre el sistema determinado mediante estudios de Tamizado de variables y la delimitación de la región experimental.
2. La determinación de los valores óptimos mediante diseños de optimización.

La primera etapa para ambos sistemas consistió en realizar un Tamizado de variables (Screening of variables). Este tipo de diseño permite realizar un tamizado de las variables evaluadas con un bajo número, pero estadísticamente aceptable, de experimentos. En el Anexo A6 se describe con mayor detalle este tipo de diseño. Para cada sistema de inactivación, se elaboró un diseño experimental de tipo factorial fraccional 2<sup>k</sup> y el programa estadístico Statgraphics versión XV Centurion para la elaboración de la matriz de experimentos.

El número de experimentos (N) se calculó como sigue:

$$N = \frac{1}{n} 2^k$$

Donde:

N = número de experimentos a realizar

k = número de factores

n = la fracción

Los resultados fueron analizados estadísticamente con el software Statgraphics versión XV Centurion para determinar su validez y los factores o variables experimentales que presentaron una influencia estadística significativa, sobre el proceso de inactivación de hA. El análisis estadístico incluyó:

- 1.- Análisis de la variabilidad de los resultados con base en el cálculo de los errores residuales
- 2.- Análisis de los efectos estandarizados (Gráfica de Pareto)
- 3.- Análisis de varianza (ANOVA)

Con base en los resultados obtenidos en la etapa anterior se fijaron los valores de las variables que no tuvieron influencia significativa sobre la variable de respuesta para realizar la optimización sobre las variables restantes.

La segunda etapa para cada sistema fue propiamente la optimización del sistema empleando un diseño experimental de tipo central compuesto 2<sup>k</sup> centrado en las caras con una réplica en el punto central. Se utilizó el programa estadístico Statgraphics versión XV Centurion para la elaboración de la matriz de experimentos. El número de experimentos (N) se calculó como sigue:

$$N = 2^k + 2k + n_c$$

Donde:

N = número de experimentos a realizar

k = número de factores

n<sub>c</sub> = número de réplicas en el punto central

Finalmente, los resultados fueron analizados estadísticamente con el software Statgraphics versión XV Centurion, también se generó la superficie de respuesta y se ajustó a un modelo matemático lo que permitió calcular el punto máximo del % de inactivación de hA para cada sistema. Los valores óptimos calculados para cada factor se verificaron experimentalmente.

### 2.2.1 Tamizado de variables en el sistema de inactivación de huevos de *Ascaris suum* empleando nanocatalizadores de Fe-ZSM5 con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

En el tamizado de variables para este sistema se evaluaron ocho variables en total, cinco relacionadas con el método de síntesis (relación molar Fe/Al, pH y tiempo de intercambio, temperatura y tiempo de calcinación) y tres relacionadas con la reacción (Dosis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, relación másica Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y tiempo de reacción), la reacción tipo Fenton se realizó a pH neutro. Los 32 experimentos para el diseño de tamizado y su réplica (64 pruebas en total) se realizaron aplicando dos valores reales de cada variable experimental, para dos niveles codificados (-1, 1). En la Tabla 2.1 se muestran los factores evaluados y los valores reales de los niveles codificados para cada factor del diseño. Se empleó un diseño factorial fraccional 2<sup>8-3</sup>.

La síntesis de los nanocatalizadores Fe-ZSM5 se realizó mediante la técnica descrita en la sección 2.3.2 y la reacción tipo Fenton se hizo siguiendo la técnica descrita en la sección 2.3.4.

Tabla 2.1 Valores reales de los niveles codificados para cada factor

Factores experimentales	-1	1
	<b>FACTOR A</b> = Relación molar Fe/Al	0.279
<b>FACTOR B</b> = Dosis de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L)	6.164	21.336
<b>FACTOR C</b> = Relación másica de Fe/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.067	0.335
<b>FACTOR D</b> = pH de intercambio	2.2	5.8
<b>FACTOR E</b> = Temperatura de calcinación (°C)	320	530
<b>FACTOR F</b> = Tiempo de calcinación (h)	2.8	5.2
<b>FACTOR G</b> = Tiempo de intercambio (min)	39.8	145.1
<b>FACTOR H</b> = Tiempo de la reacción (minutos)	79.5	160.5

Los resultados del tamizado (Anexo A7) permitieron fijar cuatro variables (relación molar Fe/Al = 0.279, Dosis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 6.16 mg/L, pH de intercambio = 2.2 y el tiempo de calcinación = 2.8 h) y optimizar las cuatro variables restantes.

### 2.2.2 Optimización del sistema de inactivación de huevos de *Ascaris suum* empleando nanocatalizadores Fe-ZSM5 con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Los 26 experimentos y su réplica (52 experimentos en total) se realizaron utilizando tres valores reales de cada variable experimental, para tres niveles codificados (-1, 0, 1). En la

Tabla 2.2 se muestran los factores evaluados y los valores reales de los niveles codificados para cada variable o factor experimental.

Tabla 2.2 Valores reales o naturales de los niveles codificados para cada factor experimental optimizado en el sistema de oxidación avanzada con Fe-ZSM5 y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para la inactivación de hAs

Factores experimentales	-1	0	1
<b>FACTOR A</b> = Relación másica de Fe/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.067	0.201	0.335
<b>FACTOR B</b> = Tiempo de intercambio (minutos)	39.9	92.5	145.1
<b>FACTOR C</b> = Tiempo de reacción (minutos)	79.5	120	160.5
<b>FACTOR D</b> = Temperatura de calcinación (°C)	320	425	530

### 2.2.3 Tamizado de variables en el sistema de inactivación de huevos de *Ascaris suum* empleando nanocatalizadores de FeOx/C con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Para este sistema se evaluaron siete factores en total: tres factores de influencia en el proceso de síntesis de los nanocatalizadores de FeOx/C (el contenido de hierro a depositar, la temperatura de calcinación y el tiempo de calcinación) y cuatro factores de influencia en la reacción de inactivación de huevos de *Ascaris* (pH, dosis de peróxido de hidrógeno, relación másica de Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y tiempo de reacción).

Los 32 experimentos para el diseño de tamizado de variables y su réplica (64 pruebas en total) se realizaron aplicando dos valores reales de cada variable experimental, para dos niveles codificados (-1, 1). En la Tabla 2.3 se muestran los factores a evaluar y los valores reales de los niveles codificados para cada factor del diseño.

Tabla 2.3 Valores reales de los niveles codificados para cada factor

Factores experimentales	-1	1
<b>FACTOR A</b> = % Fe soportado en carbón activado (C.A.)	1	4.5
<b>FACTOR B</b> = Dosis de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L)	61.64	213.36
<b>FACTOR C</b> = Relación másica de Fe/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.067	0.335
<b>FACTOR D</b> = pH	3	7
<b>FACTOR E</b> = Temperatura de calcinación (°C)	103	232
<b>FACTOR F</b> = Tiempo de calcinación (minutos)	26.76	213.24
<b>FACTOR G</b> = Tiempo de la reacción (minutos)	79.5	160.5

En el Anexo A7 se presenta la matriz de este diseño experimental con los valores codificados y los valores reales para cada factor. Los valores de los límites -1 y 1 se fijaron de acuerdo a los resultados obtenidos durante el desarrollo del nuevo método de síntesis (en el Anexo A8 se explica a detalle). En el Anexo A10 se presenta el análisis estadístico de los resultados obtenidos para el diseño de tamizado.

La síntesis de los nanocatalizadores FeOx/C se realizó mediante la técnica descrita en la sección 2.3.1 y la reacción tipo Fenton se hizo siguiendo la técnica descrita en la sección 2.3.4

### 2.2.4 Optimización del sistema de sistema de inactivación de huevos de *Ascaris suum* empleando nanocatalizadores de FeOx/C con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Con base en los resultados obtenidos en el tamizado de las variables se fijaron tres variables (% Fe soportado = 4.5, Dosis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 61.64 mg/L y pH =7) para realizar la optimización sobre las cuatro variables restantes.

Los 26 experimentos y su réplica (52 experimentos en total) se realizaron utilizando tres valores reales de cada variable experimental, para tres niveles codificados (-1, 0, 1). En la Tabla 2.4 se muestran los factores evaluados y los valores reales de los niveles codificados para cada variable o factor experimental. En el Anexo A7 se presenta la matriz de este diseño experimental con los valores codificados y los valores reales para cada factor.

Tabla 2.4 Valores reales o naturales de los niveles codificados para cada factor experimental optimizado en el sistema de oxidación avanzada con FeOx/C y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para la inactivación de hA

Factores experimentales	-1	0	1
<b>FACTOR A</b> = Relación másica de Fe/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.067	0.201	0.335
<b>FACTOR B</b> = Temperatura de calcinación (°C)	103	168	232
<b>FACTOR C</b> = Tiempo de calcinación (minutos)	26.8	120	213.2
<b>FACTOR D</b> = Tiempo de la reacción de inactivación (minutos)	79.5	120	160.5

## 2.3 Técnicas experimentales

### 2.3.1 Método de síntesis de los nanocatalizadores de óxidos de hierro soportados en carbón (FeOx/C)

La síntesis de los nanocatalizadores se realizó de acuerdo al método desarrollado en este trabajo (en el Anexo A8 se describe a detalle). Cabe resaltar que este método es objeto de una solicitud de patente, quedando registrada en el Instituto Mexicano de Propiedad intelectual (IMPI) con el número de expediente MX/a/2012/000450.

El nuevo método se basa en el método de impregnación incipiente utilizando alcohol isopropílico como agente quelante y ultrasonido para mejorar la dispersión del hierro. Con una jeringa de 1 mL se adicionó la solución impregnante (preparada de acuerdo al inciso 2.1.5) por goteo al carbón activado. Para mejorar la dispersión y evitar la aglomeración de las partículas soportadas se aplicaron 30 minutos de ultrasonido (Bransonic 2510R-MT, de 100W y 42 kHz ± 6%) después de la impregnación. Por último, la muestra se calcinó a la temperatura y tiempos establecidos en el diseño experimental con un flujo de 30 cm<sup>3</sup>/min de N<sub>2</sub>, en un equipo multitareas RIG-100 /ISRI y el gas de salida se monitoreó por espectroscopia de masas (Marca Hyden Lt) a 8x10<sup>-6</sup> torr de presión en la cámara de análisis. En el Anexo A11 se presentan los patrones de desorción de masas que se presentaron en la descomposición de la sal precursora para cada catalizador.

### 2.3.2 Método de síntesis de los nanocatalizadores Fe-ZSM5

La síntesis de los nanocatalizadores se realizó mediante intercambio iónico en medio acuoso ya que permite tener un mejor control de la distribución de especies. El método utilizado se basó en el método desarrollado por Long y Yang (2001). Los tiempos de intercambio se seleccionaron de acuerdo al comportamiento observado en las cinéticas de intercambio presentadas en el Anexo A12.

La metodología seguida para la síntesis de los catalizadores Fe-ZSM5 fue la siguiente:

- En 200 mL de agua bidestilada a pH 2.2 se adicionaron 2 g de zeolita sódica (Na-ZSM5, relación molar Si/Al = 12) en matraces Erlenmeyer de PMP. Estos matraces fueron forrados con aluminio debido a que el hierro es un compuesto fotosensible.
- Se colocaron en agitación a 250 rpm y a 80 °C en atmósfera de aire estático. La temperatura de intercambio se fijó en 80 °C debido a que la reducción de la esfera de hidratación del hierro se reporta a esta temperatura (Pieterse, *et al.*, 2004). El experimento se realizó en un termo orbital Lab-Line Barnstead Max Q 4000 de ocho canastillas.
- Después de transcurrido el tiempo de intercambio determinado en el diseño experimental (39.9 ó 145.1 minutos), se recuperó la zeolita mediante filtración al vacío. La torta resultante se re-suspendió en 500 mL de agua bidestilada y se colocó en agitación (250 rpm) durante 1 hora para retirar cualquier exceso de iones de hierro no intercambiados.
- La mezcla se filtró nuevamente y el sólido resultante se secó a temperatura ambiente durante 24 h.
- Finalmente, el sólido recuperado se calcinó durante 2.8 h a la temperatura (530 ó 320 °C) especificada en el diseño experimental en atmósfera de aire estático en una mufla ThermoScientific .

Por último se almacenaron y etiquetaron en cápsulas de polietileno con tapa, para su posterior análisis de contenido de hierro como se describe en la sección 2.4.8 Cada uno de los catalizadores se sintetizó por duplicado.

### 2.3.3 Determinación de la concentración y viabilidad de los huevos de *Ascaris suum* en la suspensión stock y suspensión intermedia

La determinación de la concentración de la suspensión stock de huevos de *A. suum* se realizó con una cámara de Neubauer (de 0.1  $\mu$ L de capacidad) y se observó en un microscopio binocular de campo claro (marca Olympus modelo CX31) (ver Anexo A13).

A lo largo del período de duración de todos los experimentos se realizó un monitoreo mensual de la viabilidad de la suspensión stock de huevos de *A. suum* y de la suspensión intermedia utilizando simultáneamente dos métodos:

- a) Tinción de membranas (de Victorica y Galván, 2003) como se explica en el inciso 2.4.1
- b) Incubación de acuerdo a la norma NOM-004-SEMARNAT-2002 (inciso 2.4.2)



La comparación de resultados de los dos métodos analíticos para la determinación del porcentaje de inactivación, se realizó para evaluar la equivalencia de ambas técnicas y, por lo tanto, la validez de los resultados de las pruebas del diseño experimental realizadas para optimizar el proceso de inactivación de hAs y determinar el proceso más práctico.

La concentración promedio (n=5) de la suspensión stock fue de 116 535 hAs/mL con 84.7 % de viabilidad medida por tinción (85.5 % medida por incubación) y de la suspensión intermedia fue 513 hA/mL con 91.82% de viabilidad (ver Anexo 14).

Con base en lo anterior se observa que se obtienen porcentajes de viabilidad muy similares medidos por los métodos de tinción e incubación. En la técnica de incubación (inciso 2.4.2) se puede observar el fenómeno de embrionamiento y eclosión de la larva in vitro, sin embargo, tiene el inconveniente de que este método toma cuatro semanas para completarse (De Victorica y Galván, 2002) por lo que el método de tinción fue el más práctico (inciso 2.4.1).

### **2.3.4 Técnica experimental de las pruebas de inactivación de los huevos de *Ascaris summ***

Los soportes y los nanocatalizadores sintetizados junto con las soluciones intermedias de  $H_2O_2$  preparadas (2.1.7) fueron usados para las pruebas de inactivación por la reacción de Fenton en fase heterogénea. En el Anexo A15 se presenta el desarrollo para la implementación de la técnica de las pruebas de inactivación.

En un matraz PMP se adicionaron 150 mL de agua destilada (a pH = 7) conteniendo 2 hA/ml aproximadamente. La reacción de inactivación inició cuando se adicionó el catalizador correspondiente y la cantidad de peróxido de hidrógeno (necesario para mantener la relación másica  $\frac{[Fe]}{[H_2O_2]}$  establecida en el diseño) a la muestra de agua a tratar. Posteriormente, el

matraz se puso en agitación oscilatoria (300 rpm) en un termo orbital Lab-Line Barnstead Max Q 4000 durante el tiempo de reacción estipulado en el diseño de experimentos. Después de transcurrido el tiempo de reacción especificado, se filtró la muestra en malla 150 para recuperar el catalizador. Del filtrado se tomaron muestras para determinar la concentración residual de peróxido de hidrógeno y la concentración de hierro lixiviado, aplicando técnicas colorimétricas (2.4.6 y 2.4.7). Al resto de la muestra líquida se le adicionaron 100  $\mu$ L de una solución 0.1 N de tiosulfato de sodio (HYCEL, Mexico) para detener la acción oxidante del contenido residual de peróxido de hidrógeno y de los radicales  $\cdot OH$ .

El porcentaje de viabilidad de los huevos de *A. suum* se determinó por la técnica de tinción descrita en el inciso 2.4.1.

## 2.4 Técnicas analíticas

### 2.4.1 Técnica de tinción para la determinación del porcentaje de viabilidad

Para cuantificar el porcentaje de viabilidad de los huevos de *Ascaris suum* por la técnica de tinción (De Victorica y Galván, 2003; Guzmán y Campos, 2001), se tomó una muestra de 50 mL en jeringas de plástico y se filtró en membranas de nitrocelulosa de 8.0 µm (Millipore) contenidas en un swinnex de plástico. La membrana se lavó con 30 mL de agua destilada y se adicionaron 5 mL de azul de tripán (inciso 2.1.4). El exceso de colorante fue retirado mediante dos lavados de 3 mL cada uno de alcohol etílico al 80% y 100% respectivamente. Finalmente, la membrana se montó en portaobjetos con glicerina y se observó en un microscopio óptico binocular de campo claro (marca Leica Microscopy, Leitz, modelo Laborlux S) para determinar la viabilidad residual de acuerdo con el criterio descrito en la Figura 1.4, y con este dato, calcular el % de inactivación de los huevos de *Ascaris suum*. El % de viabilidad y el % de inactivación se determinaron de acuerdo con las siguientes ecuaciones (Guzmán y Campos, 2001):

$$\%viabilidad = \frac{\text{No. huevos viables}}{\text{No. total de huevos}} \times 100 \quad \dots \text{Ec. 2.1}$$

$$\%inactivación = \frac{(\%viabilidad)_{inicial} - (\%viabilidad)_{final}}{(\%viabilidad)_{inicial}} \times 100 \quad \dots \text{Ec. 2.2}$$

### 2.4.2 Técnica de incubación para la determinación del porcentaje de viabilidad

Esta técnica se ha utilizado para *Ascaris lumbricoides*, *Ascaris suum*, *Trichuris spp.*, *Toxocara spp.* obteniéndose buenos resultados (NOM-004-SEMARNAT-2002).

- i. Consiste en la preparación cajas petri de 15 cm con una cama de agar-agar (preparado como lo indica el inciso 2.1.4) solidificado y preparado bajo condiciones asépticas.
- ii. La muestra, de volumen conocido, se esparce en la superficie del agar.
- iii. La caja que contiene la muestra se coloca sin tapa en la platina del microscopio y se observa con el objetivo de 10X. La observación se comienza en un punto, identificado con una marca de plumón al reverso de la caja, y se recorre la superficie en su totalidad contando los huevos fértiles y no fértiles. Esta se considera la primera lectura.
- iv. Se realiza el seguimiento de las etapas de desarrollo en que se encuentran los huevos cada siete días hasta completar 4 semanas y se realiza el conteo de huevos fértiles y no fértiles.
- v. Al término de cada lectura, la caja se tapa y se guarda en una gaveta en donde la temperatura se encuentre aproximadamente a 25 °C.
- vi. Para el recuento final, sólo se toma en cuenta como viables los huevos que hayan eclosionado. La viabilidad se reporta en porcentaje.

Se prepararon 5 cajas petri con agar y muestras de la suspensión stock, de las cuales los resultados obtenidos se muestran en el Anexo A14.

### 2.4.3 Técnica para la extracción de ácidos nucleicos de huevos de *Ascaris suum*

Para evaluar el efecto de la reacción de Fenton heterogéneo sobre el material genético de los hAs, se realizó la extracción de sus ácidos nucleicos (DNA y RNA) empleando un sistema comercial, antes y después de la reacción de inactivación. La integridad del DNA y el RNA se observó en geles de agarosa teñidos con bromuro de etidio y posteriormente se fotodocumentaron. En primer lugar, el efluente se filtró en tres membranas de nitrocelulosa de 8.0  $\mu\text{m}$  contenidas en un *swinnex*. Los huevos de *Ascaris* depositados en las membranas se recuperaron lavando las membranas con 20 mL de agua destilada y con ayuda de un vortex se resuspendieron. Los 20 mL de muestra se concentraron en cuatro viales centrifugando a 13 000g por 3 minutos para tener finalmente 500  $\mu\text{L}$  en cada vial. El concentrado y una alícuota de 2000 hA (sin tratamiento) se procesaron siguiendo la metodología propuesta por el proveedor del sistema comercial PUREGENE™ DNA Purification System (Gentra, Alemania), la cual se describe brevemente a continuación:

1. Se maceró mecánicamente con pistilo la muestra en 250  $\mu\text{L}$  de solución con agentes tensoactivos (amortiguador de lisis) para romper las membranas de los huevos. Después se enjuagó el pistilo con 250  $\mu\text{L}$  de la solución para recuperar lo que se haya adherido al pistilo.
2. Se dejó en baño maría a 55°C durante toda la noche con 750  $\mu\text{L}$  de proteinasa K, Invitrogen (20 mg/L) con el fin de romper la mayor cantidad de material celular.
3. Después de enfriar a temperatura ambiente se separaron 625  $\mu\text{L}$  en un segundo vial.
4. Se agregó 200  $\mu\text{L}$  de una solución con sales (acetato de amonio) y amortiguador para precipitar proteínas y se agitaron los viales por inversión 15-20 segundos, después se colocaron los viales a 4 °C durante 90 minutos.
5. Posteriormente se centrifugaron durante 3 minutos a máxima velocidad (13 000 g) (2 veces).
6. Se separaron 700  $\mu\text{L}$  del sobrenadante a un tubo nuevo y se agregó un volumen equivalente de isopropanol frío dejándolo durante toda la noche a 4°C para precipitar el DNA.
7. Se centrifugó por 10 minutos a 13 000g
8. Se descartó el sobrenadante y se agregaron 600  $\mu\text{L}$  de etanol al 70% para limpiar el DNA, se homogenizó por inversión suave y se centrifugó a máxima velocidad (13000g) por 3 minutos.
9. Se removió el etanol y se dejó evaporar el excedente en la campana de extracción durante 2 horas.
10. Por último, para rehidratar el DNA se agregaron 10  $\mu\text{L}$  de una solución de agua con dietil pirocarbonato y se mantuvo a 4°C durante toda la noche.

La concentración del DNA extraído se cuantificó midiendo su absorbancia a 260nm en un equipo Biotek, Kimberly-Clark, considerando que la absorbancia de 1 unidad a 260 nm corresponde a 50  $\mu\text{g/mL}$  de DNA, (Sambrook *et al.*, 1989). Posteriormente, las muestras se analizaron por electroforesis en un gel de agarosa (0.8 % m/v). También se añadieron 10  $\mu\text{L}$  de bromuro de etidio al amortiguador de corrimiento electroforético en el tanque de la cámara de electroforesis. Con el propósito de comparar las muestras extraídas con DNA de control, se analizaron además tres muestras de DNA de rata tratadas con RNAasas (P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub> y P<sub>3</sub>). La

electroforesis se realizó a 80 volts durante 45 minutos. Finalmente, el gel se visualizó en un transiluminador de luz UV y se registró la imagen en un fotodocumentador.

#### **2.4.4 Técnica para la extracción de proteínas de huevos de *Ascaris suum***

Para evaluar el efecto de la reacción de Fenton heterogéneo sobre las proteínas de los huevos de *Ascaris suum*, se realizó la extracción de las proteínas de acuerdo a un protocolo desarrollado en el laboratorio de Ecología de Agentes Patógenos del Hospital General “Dr. Manuel Gea González”, antes y después de la reacción de inactivación.

Para recuperar los huevos después de reacción y separarlos del polvo fino de los nanocatalizadores Fe-ZSM5 y FeOx/C se aplicó la técnica de flotación descrita en la norma NMX-AA-113-SCFI-1999 concentrándolos en 100  $\mu$ L.

Inicialmente, se maceró con pistilo la muestra en 100  $\mu$ L de solución de lisis (10mM TRIS HCl pH 7.5, 140 mMNaCl, 1% triton X-100, 1% desoxicolato de Na) con inhibidor de proteinasas (AMRESCO) para romper las membranas que protegen a los huevos. Posteriormente, se hicieron tres ciclos de choques térmicos (congelando a  $-70^{\circ}\text{C}$  y descongelando en hielo. Después se centrifugaron a 13g durante 5 minutos a  $5^{\circ}\text{C}$  para separar las fases y recuperar las proteínas.

Para la cuantificación de las proteínas se aplicó el método Bradford utilizando PBS 1X como blanco y diluyente. La curva de calibración se hizo con Albumia Serica Bobina (ASB) en un intervalo de 10 a 100 ng/ $\mu$ L con colorante Bradford (Bio-Rad) (Fig. 2.2). Las absorbancias de las muestras a 600 nm se midieron en un equipo StatFax-2100, Awareness technology Inc.

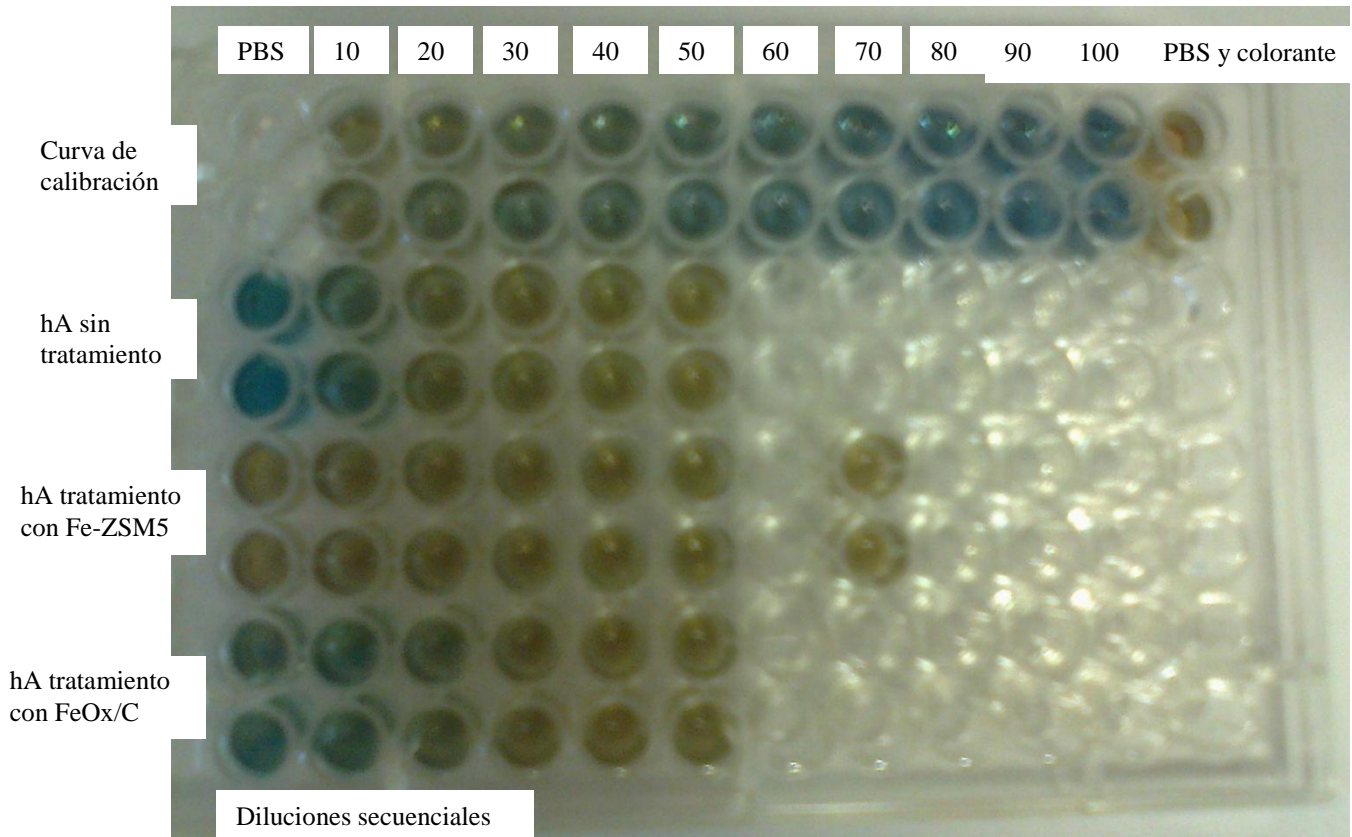


Figura 2.2 Método Bradford

Los extractos proteínicos se sometieron a electroforesis en un gel de poliacrilamida al 10% (Mini-Protean TGX, Bio-Rad) en condiciones reductoras. Se cargaron 20  $\mu\text{L}$  de cada muestra (5  $\mu\text{g}$ ) diluidos en buffer de carga. También se utilizó un PM AMRESCO (Broad range) para identificar las bandas. El gel se corrió a 80 volts durante 2 horas en a 4°C. Después, se tiñó con azul de coomasie al 0.5% durante cinco días. Posteriormente el gel se dejó en solución para desteñir durante tres días seguidos cambiando la solución diariamente.

#### 2.4.5 Método iodométrico para la determinación de la concentración de las soluciones intermedias de $\text{H}_2\text{O}_2$

La concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en las soluciones preparadas en el inciso 2.1.7 se determinaron por el método iodométrico (concentración  $> 10^{-3}$  m) descrito en el Anexo A16.

Se empleó KI (J. T. Baker, 99.5%) como donador de electrones y Molibdato de amonio (J. T. Baker, 82.2% como  $\text{MoO}_3$ ) como catalizador. También se utilizó tiosulfato de sodio 0.1N (J. T. Baker, 0.0998N) para titular la solución.



#### **2.4.6 Método colorimétrico para la determinación de la concentración residual de $\text{H}_2\text{O}_2$ ( $6 \times 10^{-5} \text{ m} < \text{concentración} < 10^{-3} \text{ m} = 2.04 < \text{concentración} < 34 \text{ mg/L}$ )**

El principio de este método es la medida espectrofotométrica de un complejo formado por la reacción selectiva de los iones  $\text{Ti(IV)}$  con el peróxido de hidrógeno en medio ácido (Eisenberg, 1943). Este método se describe detalladamente en el Anexo A16.

En matraces aforados de 10 mL se adicionaron 3 mL de muestra con 500  $\mu\text{L}$  de  $\text{Ti(SO}_4)_2$  (preparado de acuerdo al procedimiento descrito en el inciso 2.1.8) y aforando con agua destilada (por triplicado). Posteriormente se midió la absorbancia de las muestras a 410 nm en un espectrofotómetro Spectroquant Nova 60 de Merck.

#### **2.4.7 Método colorimétrico para la determinación de la concentración de hierro lixiviado en las reacciones de inactivación de hA (0.01 – 5 mg/L)**

El probable hierro lixiviado de los nanocatalizadores durante la reacción tipo Fenton para la inactivación de los hA, se determinó mediante un método colorimétrico. El método Ferrospectral® de Merck consiste en la adición de un reactivo que contiene tioglicolato amónico (Fe-AN), el cual mineraliza complejos de hierro débiles y reduce hierro (III), mostrando una coloración violeta azulado.

La reacción de color no muestra prácticamente ninguna influencia de la temperatura.

El procedimiento es el siguiente:

- a) Tomar 10 ml de muestra, por duplicado
- b) Adicionar 6 gotas de reactivo Fe-AN y mezclar. Permitir que se efectúe la reacción durante 3 minutos
- c) Tomar una alícuota y vaciar en una cubeta de cuarzo e introducirla en un espectrofotómetro Spectroquant NOVA-60, marca Merck.

#### **2.4.8 Determinación del contenido de hierro**

El contenido de hierro total en cada uno de los nanocatalizadores sintetizados se determinó mediante Absorción Atómica (AA) con un espectrofotómetro Spectra AA (Varian), modelo 220 FS, equipado con flama de aire/acetileno. La calibración del equipo se realizó con estándares de concentración de Fe de 1, 5, 10, 20 y 30 ppm hechos a partir de un patrón certificado de  $1000 \pm 3$  ppm, High-Purity Standards. Las lecturas fueron tomadas con una longitud de onda de 372 nm que mide en el intervalo de [1-100] ppm. Previo al análisis, se realizó la digestión ácida por triplicado de cada nanocatalizador.

Para el caso de los nanocatalizadores de  $\text{FeOx/C}$ , en un matraz de Teflon de 250mL con tapón se añadieron 20 mL de  $\text{HNO}_3:\text{HCl}$  (3:1) y a esta solución se le adicionaron 50 mg de cada muestra. Posteriormente se sometieron a 45 minutos de ultrasonido y después 1 hora en baño maría a  $140^\circ\text{C}$ . Finalmente, se aforó hasta 100 ml con agua bi-distilada. Se analizó también el carbón LQ 1000 empleado como soporte.

En el caso de los nanocatalizadores de Fe-ZSM5 se utilizó el método descrito por Texon (2005), en botes de PP de 120 ml con tapa se añadieron 50 mg de catalizador con 10 ml de HF al 20% (preparado a partir de HF al 40% marca Merck) para dejar libre el hierro. Después



de 24 horas, la solución se afora a 100 ml con agua desionizada o bidestilada en matraces aforados de PMP.

Con este dato se calculó la cantidad de catalizador a adicionar en cada reacción según el diseño experimental (Anexo A7) en función de la relación Fe / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a aplicar. El porcentaje de Fe soportado para cada catalizador se reporta en el Anexo A9.

#### **2.4.9 Determinación del área superficial**

El área superficial se determinó mediante la técnica de adsorción física de N<sub>2</sub> en el carbón LQ 1000 y en la zeolita Na-ZSM5 (utilizados como soporte), así como en los nanocatalizadores óptimos (FeOx/C y Fe-ZSM5) antes y después de reacción. Las isotermas de adsorción se obtuvieron en un equipo Bel-Sorp mini II, Bel-Japan Inc. En cada corrida se midió la presión atmosférica y también se hizo la corrección de la no-idealidad del gas mediante el coeficiente de correlación viral. Previo al análisis las muestras de carbón se pretrataron con flujo de N<sub>2</sub> a 80°C por 18 h para limpiar la superficie y las de zeolita a 200°C durante toda la noche. Todas las muestras se midieron por duplicado.

#### **2.4.10 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS)**

La morfología de los dos soportes (carbón LQ-1000 y Na-ZSM5) y de los nanocatalizadores óptimos (FeOx/C y Fe-ZSM5) fue observada por microscopía electrónica de barrido. El carbón activado se observó con un microscopio JEOL, Cambrige-Leica Stereoscan 440, el resto de las muestras se observaron con un microscopio de barrido de presión variable JEOL JSM-5900LV. Para hacer las imágenes, se utilizaron dos tipos de detectores: para electrones secundarios (ES) y para electrones retrodispersados (QBSD). Se empleó un voltaje de 20 Ev y la corriente usada fue de 1 nA. A 27 mm se hizo Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS) en las partículas analizadas para identificar cuantitativamente la abundancia relativa de cada elemento que la compone.

#### **2.4.11 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) y Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS)**

Los dos soportes (carbón LQ-1000 y Na-ZSM5) y los nanocatalizadores óptimos (FeOx/C y Fe-ZSM5) fueron observados por Microscopía Electrónica de Transmisión (MET). En las partículas identificadas se hizo microanálisis de Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS) para conocer cuantitativamente la abundancia relativa de hierro presente. El nanocatalizador óptimo Fe-ZSM5 fue observado con un microscopio JEOL JEM-2010. El carbón activado y el nanocatalizador óptimo FeOx/C se observaron con un microscopio JEOL JEM-2010F que cuenta con contraste Z en campo oscuro.

Para determinar el diámetro promedio de las partículas soportadas en cada muestra se analizaron las micrografías con el software ImageJ.

### 2.4.12 Espectroscopía de UV-VIS

La caracterización de los nanocatalizadores mediante análisis de UV-VIS permite estudiar las propiedades electrónicas y estructurales tanto de las especies depositadas como del soporte. Para realizar el experimento el polvo del nanocatalizador se compactó en el portamuestras con ventana de cuarzo y posteriormente se analizó con un aditamento de reflectancia difusa para sólidos en un espectrómetro Varian Cary 500. El ambiente se tomó como línea base. Para el análisis se utilizó un rango de longitud de onda de 600 a 200 nm. La absorbancia obtenida en los espectros es transformada a la función de Kubelka-Munk. La función de Kubelka-Munk proporciona una correlación entre la concentración y la reflectancia, por lo que se utiliza en el análisis de espectros de reflectancia difusa obtenidos a partir de muestras sólidas con débil absorción.

Para el caso del nanocatalizador FeOx/C se analizó tomando como línea base el carbón.

### 2.4.13 Reducción a temperatura programada (TPR)

El experimento se desarrolló en un equipo BELCAT-B, Bel-Japan Inc equipado con un detector de conductividad térmica. Para el análisis se montaron 95.1 mg del nanocatalizador óptimo Fe-ZSM5. Previo a la reducción se hizo un pretratamiento a la muestra con 30 cc/min de aire durante 5 h a 550°C y después se enfrió hasta temperatura ambiente. El TPR se realizó desde temperatura ambiente hasta 900°C con rampa de 10°/min en presencia de 50 cc/min de 5% H<sub>2</sub>/Ar (Meloni *et al.*, 2003; Brandenberger *et al.*, 2011).

## CAPITULO 3. RESULTADOS Y DISCUSION

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos empleando el sistema de referencia (Fe-ZSM5 con  $H_2O_2$ ) y el sistema propuesto (FeOx/C con  $H_2O_2$ ) para la inactivación de hAs. Para ambos sistemas, en este capítulo se presenta el análisis estadístico de los resultados de las pruebas de optimización del sistema y las condiciones óptimas calculadas con los modelos estadísticos obtenidos. Los resultados del tamizado de variables se presentan en los Anexos A7 y A10.

También, se presentan las características morfológicas y estructurales de los nanocatalizadores Fe-ZSM5 y FeOx/C sintetizados bajo condiciones óptimas.

Por último, se presentan los resultados obtenidos en la evaluación de la integridad de los ácidos nucleicos y de las proteínas de los hAs tratados por ambos sistemas de oxidación óptimos.

### 3.1 Inactivación de huevos de *Ascaris suum* empleando el sistema Fe-ZSM5 con $H_2O_2$

#### 3.1.1 Análisis estadístico de los resultados de las pruebas de optimización del sistema de inactivación de huevos de *Ascaris suum* empleando Fe-ZSM5 con $H_2O_2$

En la Figura 3.1 se presentan gráficamente los resultados de las 26 pruebas de inactivación de huevos de *Ascaris suum* (y su duplicado), aplicando el proceso tipo Fenton en fase heterogénea con catalizadores de Fe-ZSM5 y peróxido de hidrógeno (en la Tabla 3.1 se presentan los valores numéricos y las condiciones experimentales de cada experimento).

En primer lugar, se puede observar que en las 52 pruebas realizadas se obtuvieron porcentajes de inactivación que oscilaron en un amplio intervalo (26.18% a 74.35%). En segundo lugar, también se observa que 5 diferentes condiciones de reacción produjeron porcentajes de inactivación superiores al 70%. El mejor resultado obtenido en este diseño fue de 74.35% de inactivación (experimento 15) a pH neutro.

Los resultados fueron analizados estadísticamente (con el software Statgraphics versión XV Centurion) para determinar su validez y los factores o variables experimentales que presentaron una influencia estadística significativa, sobre el proceso de inactivación de hAs. El análisis estadístico incluyó:

- 1.- Análisis de la variabilidad de los resultados con base en el cálculo de los errores residuales
- 2.- Análisis de los efectos estandarizados (Gráfica de Pareto)
- 3.- Análisis de varianza (ANOVA)

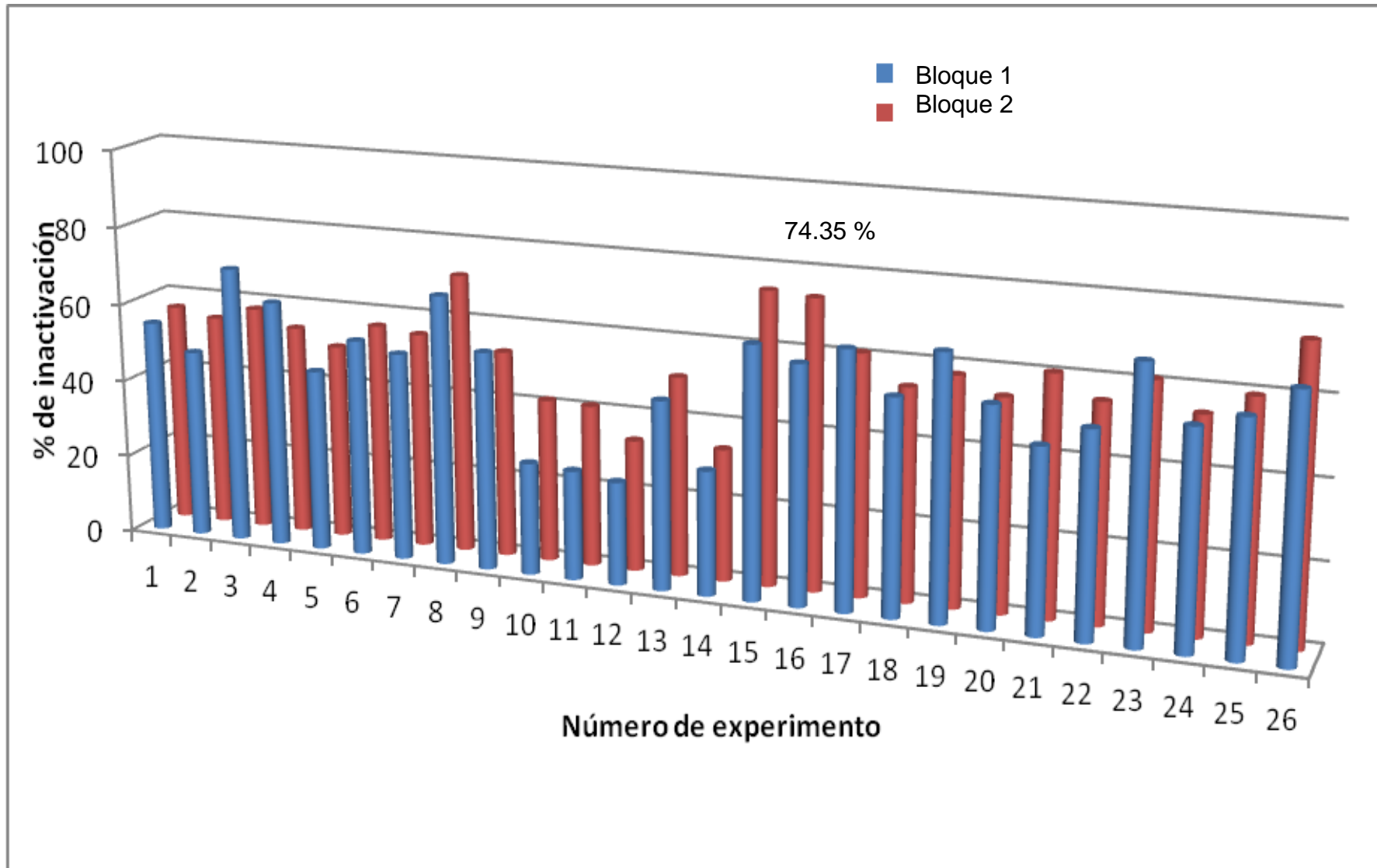


Figura 3.1 % de inactivación de huevos de *Ascaris suum* aplicando peróxido de hidrógeno y catalizadores Fe-ZSM5.

Tabla 3.1 Matriz de experimentos de la optimización del sistema Fe-ZSM5 con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

exp	FACTOR				Relación Fe/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/mg)	Tiempo de intercambio (min)	tiempo de reacción (min)	Temperatura de calcinación (°C)	% de Fe soportado Bloque 2 (n=3) (m/m)	%inactivación	
	A	B	C	D						Bloque 1	Bloque 2
1	0	0	0	0	0.201	92.5	120.0	425	0.092 ± 0.00	54.85	56.40
2	-1	0	0	0	0.067	92.5	120.0	425	0.092 ± 0.00	48.18	54.45
3	1	-1	-1	1	0.335	39.9	79.5	530.3	0.189 ± 0.02	70.87	57.86
4	0	0	0	-1	0.201	92.5	120.0	319.7	0.231 ± 0.00	63.14	53.81
5	-1	1	-1	1	0.067	145.1	79.5	530.3	0.321 ± 0.03	46.39	49.94
6	0	0	1	0	0.201	92.5	160.5	425	0.092 ± 0.00	55.36	56.38
7	0	0	0	0	0.201	92.5	120.0	425	0.027 ± 0.00	53.03	55.20
8	-1	-1	1	1	0.067	39.9	160.5	530.3	0.189 ± 0.02	68.85	71.35
9	0	1	0	0	0.201	145.1	120.0	425	0.064 ± 0.00	55.59	52.78
10	-1	-1	-1	-1	0.067	39.9	79.5	319.7	0.148 ± 0.01	28.48	41.47
11	-1	1	1	-1	0.067	145.1	160.5	319.7	0.380 ± 0.03	27.77	41.10
12	-1	1	1	1	0.067	145.1	160.5	530.3	0.321 ± 0.03	26.18	33.42
13	1	1	1	1	0.335	145.1	160.5	530.3	0.321 ± 0.03	47.92	50.72
14	-1	1	-1	-1	0.067	145.1	79.5	319.7	0.380 ± 0.03	31.55	33.57
15	-1	-1	1	-1	0.067	39.9	160.5	319.7	0.148 ± 0.01	63.94	74.35
16	1	0	0	0	0.335	92.5	120.0	425	0.027 ± 0.00	60.32	73.50
17	1	1	-1	-1	0.335	145.1	79.5	319.7	0.380 ± 0.03	64.99	61.06
18	0	-1	0	0	0.201	39.9	120.0	425	0.053 ± 0.00	54.51	53.82
19	1	-1	1	1	0.335	39.9	160.5	530.3	0.189 ± 0.02	66.40	57.83
20	1	1	-1	1	0.335	145.1	79.5	530.3	0.321 ± 0.03	55.00	53.65
21	1	-1	-1	-1	0.335	39.9	79.5	319.7	0.148 ± 0.01	46.27	60.53
22	0	0	-1	0	0.201	92.5	79.5	425	0.027 ± 0.00	51.55	54.84
23	-1	-1	-1	1	0.067	39.9	79.5	530.3	0.189 ± 0.02	68.45	61.16
24	0	0	0	1	0.201	92.5	120.0	530.3	0.172 ± 0.00	54.50	54.11
25	1	1	1	-1	0.335	145.1	160.5	319.7	0.380 ± 0.03	57.89	59.48
26	1	-1	1	-1	0.335	39.9	160.5	319.7	0.148 ± 0.01	65.38	73.57

### 3.1.1.1 Análisis de la variabilidad de los resultados

En la Figura 3.2 se presenta la gráfica de los errores residuales representados en función de los valores estimados se observó que no hay dependencia entre los valores de los errores residuales y el de los datos calculados o estimados, lo cual sugiere que el error experimental se debe a un error aleatorio de los resultados sin tendencia alguna.

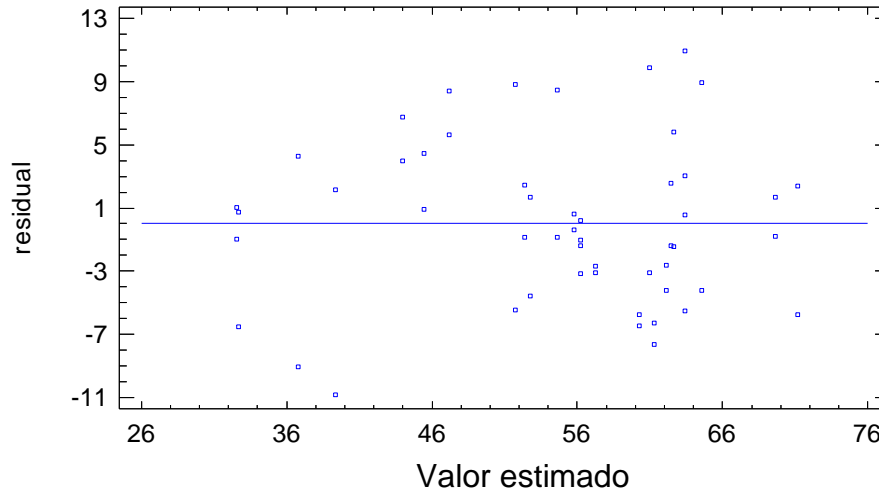


Figura 3.2 Gráfica de los errores residuales en función de los valores estimados para el % de inactivación de huevos de *Ascaris suum* aplicando el sistema de oxidación avanzada de Fe-ZSM5 con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

### 3.1.1.2 Análisis de varianza (ANOVA)

En la Tabla 3.2 se presentan los datos obtenidos en el análisis de varianza (ANOVA), en esta prueba se evaluó la significancia estadística de cada efecto por comparación de la media cuadrática contra un estimado del error experimental. En este caso, siete efectos tienen valores de P menores a 0.05 indicando que estos efectos tienen influencia significativa sobre el proceso de inactivación de hAs, con un 95% de nivel de confianza. Este resultado coincide con lo presentado en la gráfica de Pareto.



Tabla 3.2 Análisis de varianza (ANOVA) para el diseño de optimización del sistema FeOx/C con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para la inactivación de huevos de *Ascaris suum*.

Efectos	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media de cuadrados	Cociente F	Valor P
A:Factor_A	1255.99	1	1255.99	34.54	0.0000
B:Factor_B	1548.29	1	1548.29	42.58	0.0000
C:Factor_C	100.869	1	100.869	2.77	0.1043
D:Factor_D	59.4184	1	59.4184	1.63	0.2091
AA	30.3639	1	30.3639	0.83	0.3667
AB	613.638	1	613.638	16.87	0.0002
AC	42.7581	1	42.7581	1.18	0.2852
AD	395.016	1	395.016	10.86	0.0022
BB	32.0817	1	32.0817	0.88	0.3537
BC	782.596	1	782.596	21.52	0.0000
BD	215.126	1	215.126	5.92	0.0200
CC	23.5709	1	23.5709	0.65	0.4259
CD	579.786	1	579.786	15.94	0.0003
DD	0.423993	1	0.423993	0.01	0.9146
Total error	1345.48	37	36.3642		
Total (corr.)	7050.74	51			

La R<sup>2</sup> indica que el 80.9% de los datos experimentales son estimados adecuadamente por el modelo estadístico calculado. El error estándar de los estimados muestra que la desviación estándar de los residuales es 6.03.

### 3.1.1.3 Análisis de los efectos estandarizados

En la Figura 3.3 se presenta la gráfica de Pareto para los efectos de cada factor. Existieron cinco interacciones entre dos factores y dos efectos principales que fueron significativos sobre el proceso de inactivación de hAs. Los incrementos en el Factor A (Relación másica Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) y en la interacción AB (Relación másica Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – tiempo de intercambio) produjeron un incremento en el % de inactivación de hAs (factor de optimización). Por el contrario, los incrementos en el Factor B (tiempo de intercambio) y en las interacciones entre los Factores BC (tiempo de intercambio – tiempo de reacción), CD (tiempo de reacción – temperatura de calcinación), AD (relación másica Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – temperatura de calcinación) y BD (tiempo de intercambio – temperatura de calcinación) redujeron el valor de la variable de respuesta (% de inactivación de hAs).

Cabe resaltar que únicamente de manera individual (sin interacción con otra variable experimental) los factores A y B (relación Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y tiempo de intercambio) tuvieron influencia significativa sobre el % de inactivación, sin embargo los otros dos efectos principales C y D (tiempo de reacción y temperatura de calcinación) de los cuatro factores evaluados no influyeron de manera individual significativamente en el proceso.

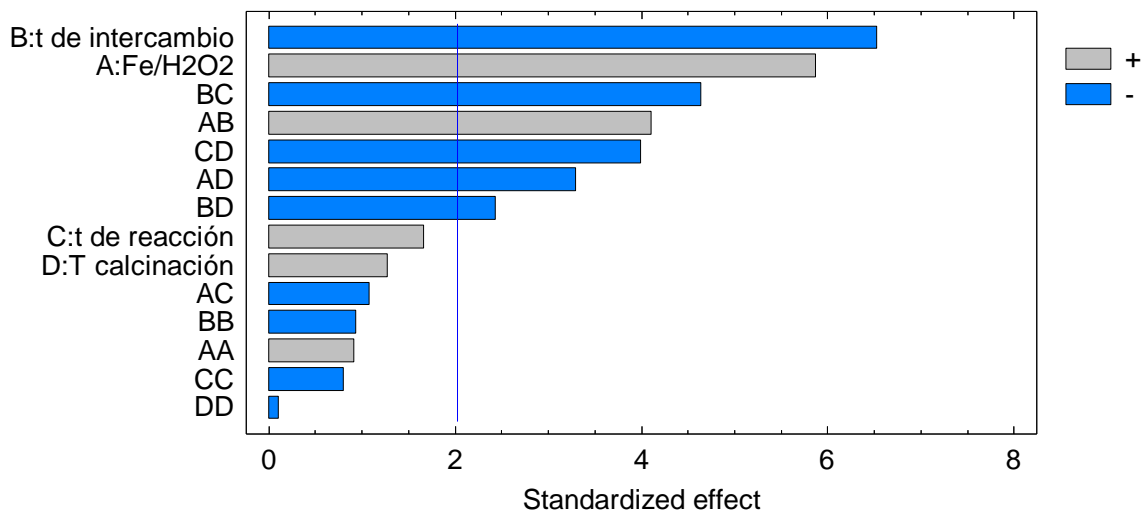


Figura 3.3 Gráfica de Pareto del diseño experimental para la optimización del sistema Fe-ZSM5 con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para la inactivación de huevos de *Ascaris suum*

Como ya se había mencionado antes, un incremento en la relación Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Factor A) significa adicionar una mayor cantidad de Fe con respecto al H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y esto se refleja en una mayor cantidad de sitios activos disponibles para la producción de especies ROS, por lo que resulta lógico que el % de inactivación de huevos de *Ascaris* aumente.

Por otra parte, el tiempo de intercambio (Factor B) influye directamente sobre la especiación producida en el catalizador. Como ya se discutió en la sección 1.2.5.7 en la zeolita ZSM5 se pueden formar 5 diferentes especies (Figura 1.9) y cada una de ellas tiene diferente actividad catalítica. El tiempo de intercambio influye sobre la abundancia relativa de cada especie presente en el nanocatalizador por lo que es de esperarse que la contribución de la actividad de cada especie incremente la actividad total del nanocatalizador (Pérez-Ramírez *et al.*, 2002).

### 3.1.2 Superficie de respuesta del % de inactivación de hA con el sistema de oxidación avanzada Fe-ZSM5 y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

La superficie de respuesta para el % de inactivación en función de las variables evaluadas se muestra en la Figura 3.4. Se fijaron los valores de los Factores C y D (tiempo de reacción y temperatura de calcinación, respectivamente) en el punto central y se observó la variabilidad con respecto a los dos factores individuales A y B (relación Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y tiempo de intercambio, respectivamente) de mayor influencia sobre la variable de respuesta (% de inactivación de hAs). La región factible se dividió en cuatro zonas y esta región asemeja a un plano inclinado. En la Figura 3.4 se observa que el punto óptimo se encuentra en la zona iluminada de verde, cercana al valor de -1 para el Factor B.

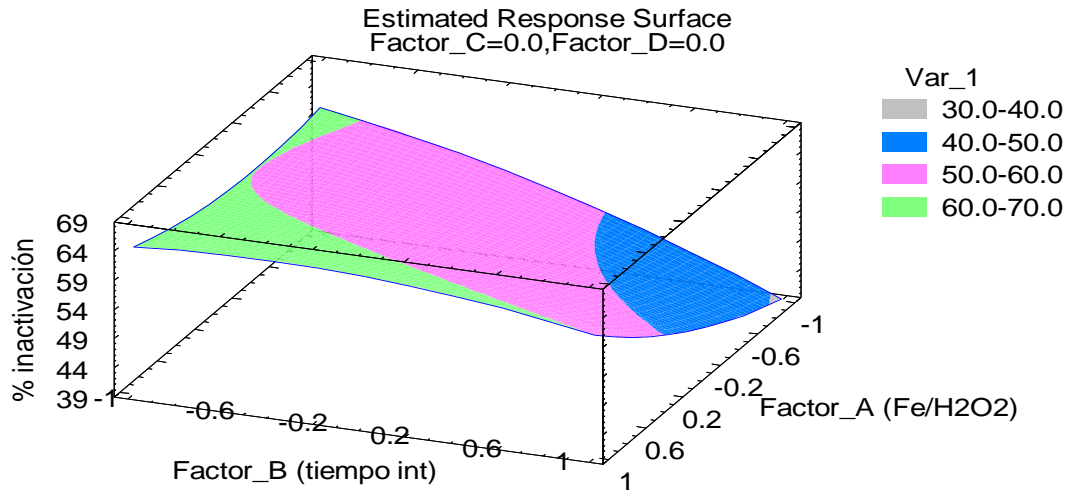


Figura 3.4 Superficie de respuesta del % de inactivación de huevos de *Ascaris suum* con el sistema FeOx/C con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. (Factor C = 120 min y Factor D = 425°C)

### 3.1.3 Cálculo de los valores óptimos del sistema de inactivación de huevos de *Ascaris suum* empleando el sistema Fe-ZSM5 con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

El modelo estadístico para estimar el porcentaje de inactivación de huevos de *Ascaris suum* en función de las variables significativas y el cual se desarrolló con los datos obtenidos en las pruebas de inactivación es el siguiente:

$$\begin{aligned} \% \text{ inactivación de hAs} = & 56.2258 + 5.90667 (\text{Factor A}) - 6.55806 (\text{Factor B}) + 4.37906 (\text{Factor A}) * (\text{Factor B}) \\ & - 3.51344 (\text{Factor A}) * (\text{Factor D}) - 4.94531 (\text{Factor B}) * (\text{Factor C}) - 2.59281 (\text{Factor B}) * (\text{Factor D}) \\ & - 4.25656 (\text{Factor C}) * (\text{Factor D}) \end{aligned} \quad \text{Ec.3.1}$$

Donde:

Factor A = Relación másica de Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Factor C = tiempo de reacción

Factor B = tiempo de intercambio

Factor D = Temperatura de calcinación

Los valores de las variables deben alimentarse al modelo con valores codificados.

Con la función o modelo matemático que describe el comportamiento del factor de respuesta (% inactivación de hAs) en función de las siete variables evaluadas, se realizó la optimización del sistema Fe-ZSM5 con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para la inactivación de hAs.

Para determinar los valores de las variables que permitan la maximización de la función se fijaron las siguientes restricciones:

$$-1 < \text{Factor A} < 1$$

$$-1 < \text{Factor C} < 1$$

$$-1 < \text{Factor B} < 1$$

$$-1 < \text{Factor D} < 1$$

Los valores de las cuatro variables o factores se calcularon para obtener el máximo % de inactivación de hAs, con ayuda del software Statgraphics versión XV Centurion. Los valores de las ocho variables evaluadas mediante la metodología de superficie de respuesta, que permiten obtener máxima eficiencia de inactivación de hAs por el sistema Fe-ZSM5 y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (reacción tipo Fenton en fase heterogénea) se presentan en la Tabla 3.3. Utilizando estos valores y con ayuda del modelo estadístico (Ec. 3.1) se estimó que el máximo porcentaje de inactivación de hAs teórica sería de **71.2 %**.

Tabla 3.3 Valores de las siete variables experimentales evaluadas para obtener el máximo porcentaje de inactivación de huevos de *Ascaris suum* aplicando el sistema Fe-ZSM5 con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

	Valor codificado	Valor real
<b>FACTOR A</b> = Relación másica de Fe/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.0	0.335 mg/mg
<b>FACTOR B</b> = tiempo de intercambio	-0.9	44.8 min
<b>FACTOR C</b> = tiempo de reacción	1.0	160.5 min
<b>FACTOR D</b> = Temperatura de calcinación	-1.0	320 °C
Dosis de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-1.0	6.16 mg/L
pH de intercambio	-1.0	2.2
Relación Fe/Al	-1.0	0.279
Tiempo de calcinación	-1.0	2.8 h

El % de inactivación calculado de hAs fue verificado realizando pruebas en laboratorio por quintuplicado, utilizando los valores óptimos de los factores experimentales. También se corrieron blancos con la dosis equivalente de la zeolita sin hierro y con la dosis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para discriminar efectos. Los resultados se reportan en la Tabla 3.4.

Experimentalmente se determinó que este sistema produce en promedio 82.31 ± 2.11% de inactivación de hAs (medido por tinción) y 79.90 ± 1.41 % de inactivación de hAs (medido por incubación). Los porcentajes obtenidos por ambas técnicas fueron superiores al porcentaje teórico calculado (11.12 unidades por tinción y 8.71 unidades por incubación) y a los porcentajes obtenidos aplicando únicamente peróxido de hidrógeno o zeolita por separado, lo que sugiere que el sistema Fe-ZSM5 con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> produce la cantidad suficiente de ROS para inactivar los hAs.

Tabla 3.4 Valores del porcentaje de inactivación de hAs obtenidos bajo condiciones óptimas de operación del sistema de oxidación Fe-ZSM5 y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

	% de inactivación de hAs		Consumo de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%) (n=5)	Fe lixiviado (ppm) (n=5)
	Teórico	Experimental (n=5)		
Óptimo (Fe-ZSM5)	71.19	82.31 ± 2.11	41.8 ± 4.4	0.09 ± 0.01
Soporte (Na-ZSM5)	-----	7.66 ± 4.12	-----	-----
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-----	6.10 ± 4.70	38.7 ± 3.1	-----

Tabla 3.5 Cuadro comparativo de los porcentajes de inactivación obtenidos con diferentes sistemas

FENTON HOMOGENEEO							FENTON HETEROGENEO	
SIN LUZ UV		CON LUZ UV		SOLAR		SIN LUZ UV	SIN LUZ UV	
	Ramírez <i>et al.</i> (2006a)	Solís (2009)	García <i>et al.</i> (2008)	Solís (2009)	Guízar <i>et al.</i> (2007)	Bandala <i>et al.</i> (2011)	Redondo (2010)	Este trabajo (2012)
Catalizador	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Fe	Fe <sup>2+</sup>	Escoria	Fe-ZSM5
% inactivación	66.8	87.02	79	87.93	49	84	88.86	82.31
% inactivación / mg H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> adicionado	3.34	1.29	NR	1.30	0.41	0.18	0.18	89.08
pH	3	3	3	3	3	3	3	7
Dosis H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L)	40	22.5	NR	22.5	2380	9520	1000	6.16
Tiempo de reacción (min)	50	58.5	120	32.5	90	120	180	160.5
Relación másica Fe/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/mg)	10	6	NP	6	0.12	0.058	0.18	0.335

NR: No reportado

En la Tabla 3.5 se compara el resultado obtenido para este sistema de inactivación de hAs respecto a lo reportado en la literatura, lo más importante que resalta es que es el primer sistema de Fenton heterogéneo que opera bajo condiciones neutras (pH = 7) para inactivar hAs.

Con el sistema Fe-ZSM5 con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se obtuvo tan sólo 6.58 unidades por debajo del mayor porcentaje reportado (88.89%,) por Redondo (2010). Sin embargo, el sistema de escorias tiene como principal desventaja que opera a pH ácido (pH=3) lo que conlleva el manejo de corrientes ácidas y desgaste del catalizador debido a las grandes cantidades de hierro

lixiviado por lo que el sistema de escorias funcionó principalmente como un sistema homogéneo. Para el sistema Fe-ZSM5 no se detectó lixiviación significativa de hierro (Tabla 3.4).

Otra ventaja del sistema de Fe-ZSM5 es que necesitó 162 veces menor cantidad de  $H_2O_2$  que el sistema de escorias, además este porcentaje de inactivación se obtuvo en menor tiempo. Por otra parte, con el sistema Fe-ZSM5 y  $H_2O_2$  se obtuvo un porcentaje de inactivación superior a los sistemas obtenidos por Ramírez (2005), García (2008) y Guízar (2007) empleando el proceso de Fenton en fase homogénea. Es conveniente mencionar que el sistema Fe-ZSM5 no requirió el uso de ningún tipo de luz. Con base en lo anterior se observó que el principal sistema reportado en la literatura de Fe-ZSM5 con  $H_2O_2$  empleado para la degradación de contaminantes recalcitrantes, mostró un porcentaje eficiente de inactivación de hAs.

### 3.1.4 Características del catalizador óptimo Fe-ZSM5

Bajo las condiciones óptimas calculadas en el inciso anterior se sintetizó el catalizador óptimo evaluado. El catalizador óptimo Fe-ZSM5 fue caracterizado por absorción atómica (AA) para conocer el contenido total de hierro, por espectroscopía de UV-VIS y por reducción a temperatura programada (TPR) para identificar las especies de hierro presentes en el sistema. Con el espectro obtenido por UV-VIS también se determinó la energía de brecha del nanocatalizador. Por medio de Microscopía electrónica de Barrido (MEB) y de Transmisión (MET) se observó la morfología y las nanopartículas depositadas. El contenido de hierro total en el catalizador óptimo Fe-ZSM5 fue de  $0.327\% \pm 0.068$  (m/m) distribuido en cinco diferentes especies que a continuación identificamos.

#### 3.1.4.1 Espectroscopia de UV-VIS

Por medio de la espectroscopía de UV-VIS se determinaron las propiedades electrónicas de las especies de hierro soportadas sobre la zeolita en el nanocatalizador Fe-ZSM5.

En el espectro de UV-VIS en función de Kubelka-Munk  $F(R)$  se identificaron tres bandas de absorción (Figura 3.5). Las bandas centradas en 244nm y 282nm corresponden a la presencia de iones aislados Fe(III) en coordinación tetrahedral y octahedral respectivamente. La banda en 319nm corresponde a aglomerados oligoméricos  $Fe^{(III)}_xO_y$  (González-Olmos *et al.*, 2011). Con esto se identifica la presencia de especies del tipo a) y b) de la Figura 3.6.



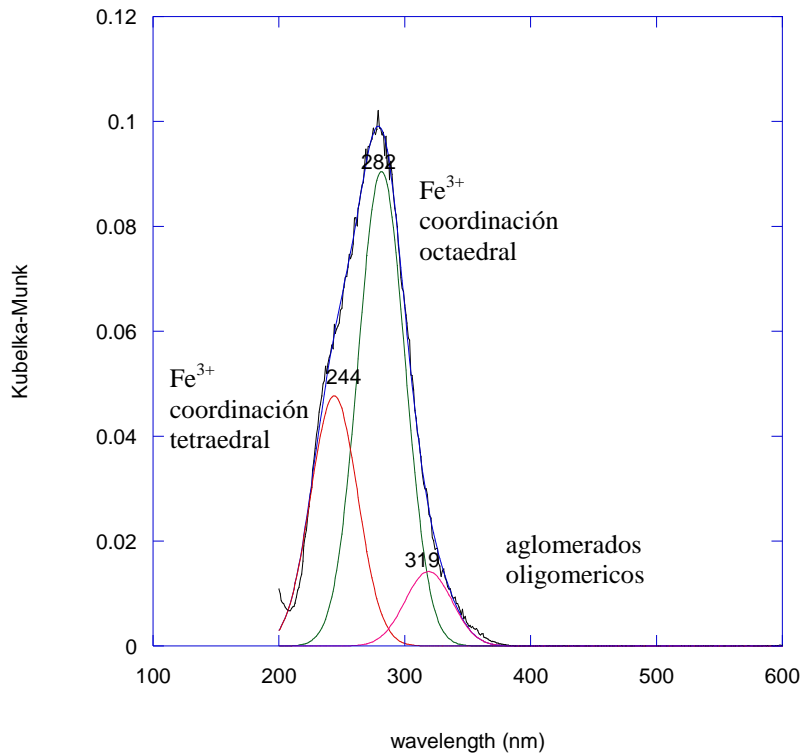


Figura 3.5 Espectro de absorción de UV-VIS del catalizador óptimo Fe-ZSM5

### 3.1.4.2 Reducción a Temperatura Programada (TPR) de óxidos de hierro

Con respecto a los agregados oligoméricos, éstos se observaron por TPR. En la Figura 3.7 se observa que se formaron preferentemente (89.4 %) complejos oligoméricos fuera de la estructura de la red en forma de nanopartículas como las mostradas en la Figura 3.6 d) y/o e). El 10.6 % restante corresponde a complejos oligoméricos dentro de las cavidades de la zeolita que pueden ser dímeros como los mostrados en la Figura 3.6 c) (Meloni *et al.*, 2003; Pérez-Ramírez *et al.*, 2002).

Cabe resaltar que en este catalizador se sintetizaron las especies que han sido reportadas y han mostrado actividad para la reacción de descomposición de peróxido mediante la reacción tipo Fenton (Tabla 1.15).

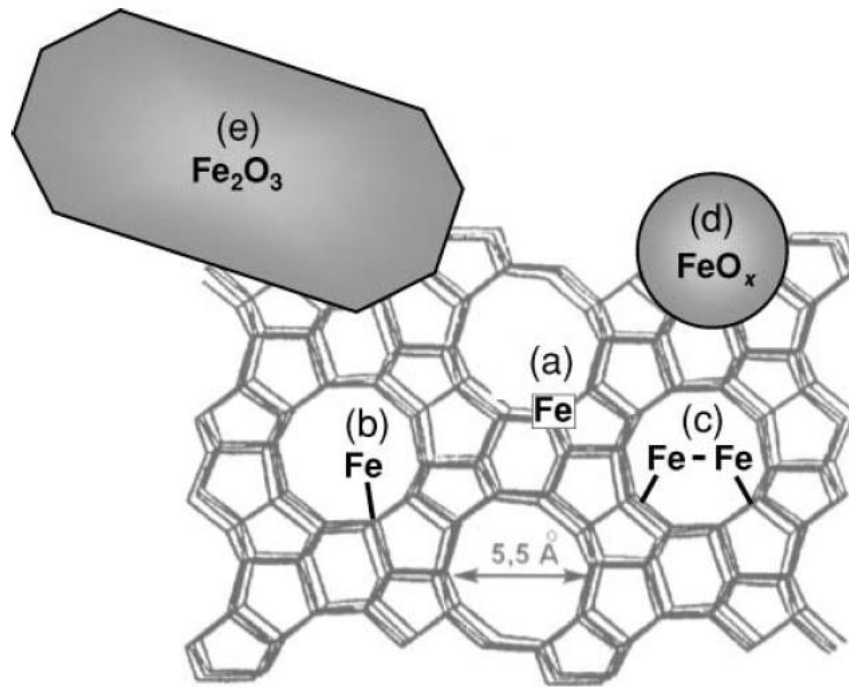


Figura 3.6 Representación esquemática de las diferentes especies de hierro identificadas en Fe-ZSM5, iones aislados a) dentro de la estructura (substitución isomórfica), b) en posiciones catiónicas en los canales de la zeolita, c) binucleares y, en general, complejos de hierro oligonucleares en posiciones extra-red, d) nanopartículas de óxidos de hierro FeO<sub>x</sub> de tamaño  $\leq 2$ nm, e) partículas grandes de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de una amplia distribución de tamaños (desde 25 nm) localizados en la superficie del cristal de la zeolita (Pérez-Ramírez *et al.*, 2002).

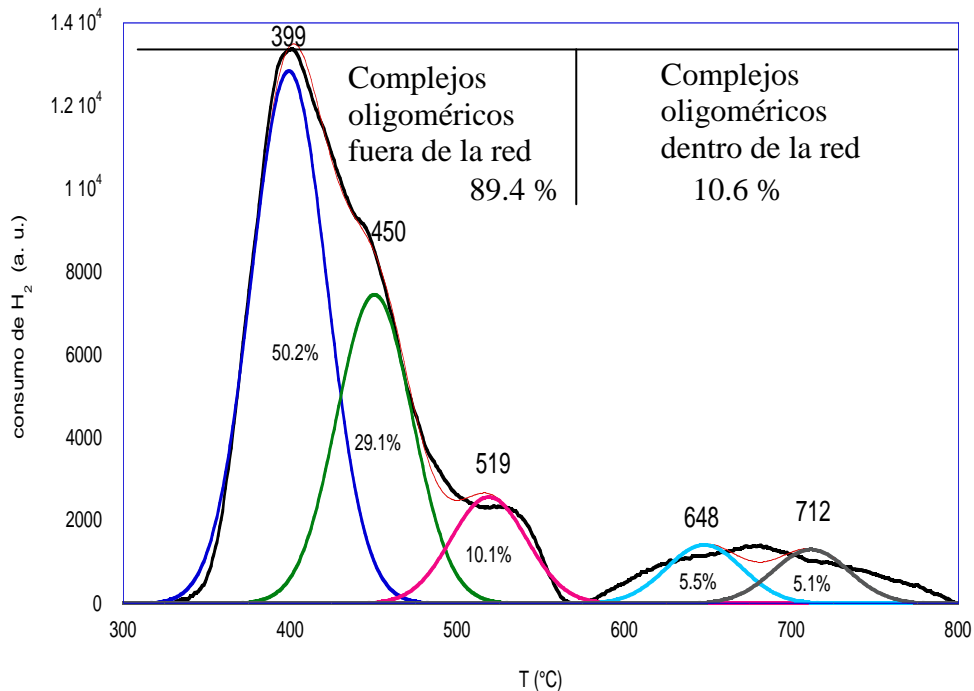


Figura 3.7 TPR del catalizador óptimo Fe-ZSM5 (30)

### 3.1.4.3 Diámetro de las nanopartículas depositadas en Fe-ZSM5 y sintetizadas bajo condiciones óptimas

Los complejos oligoméricos son nanopartículas de óxidos de hierro (FeOx) depositadas durante el proceso de síntesis, ya que después de que se neutralizó la carga de la zeolita durante el intercambio iónico, el hierro precipita formando las nanopartículas de óxidos de hierro sobre la superficie de la zeolita. Estas nanopartículas se observaron mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (MET). En la Figura 3.8 los puntos brillantes corresponden a las nanopartículas de óxidos de hierro formadas depositadas dentro y fuera de la estructura de la red. También se pudo apreciar una distribución uniforme de las nanopartículas depositadas.

En la Figura 3.9 se presenta un histograma del tamaño de las nanopartículas depositadas sobre la zeolita, estimado a partir de las micrografías obtenidas por MET. Se seleccionaron 70 partículas y se realizó la medición del diámetro de partícula con la ayuda del software Image J. El histograma abarca el rango [10-60] nm, con una frecuencia mayor para los diámetros de [25-30] nm.

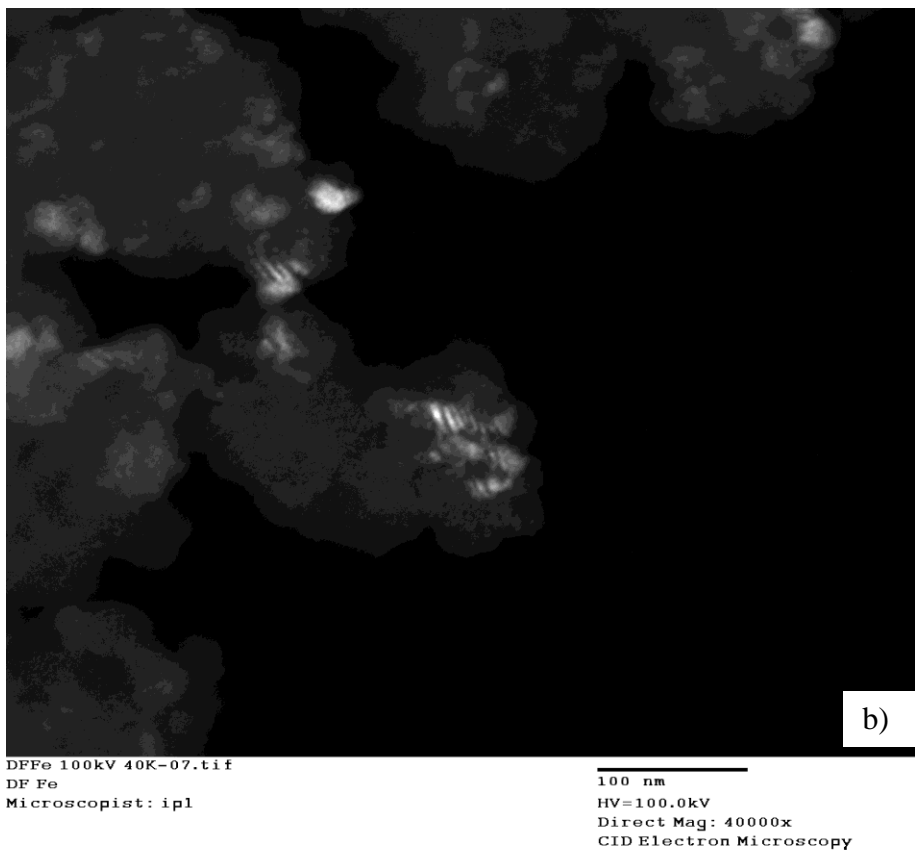
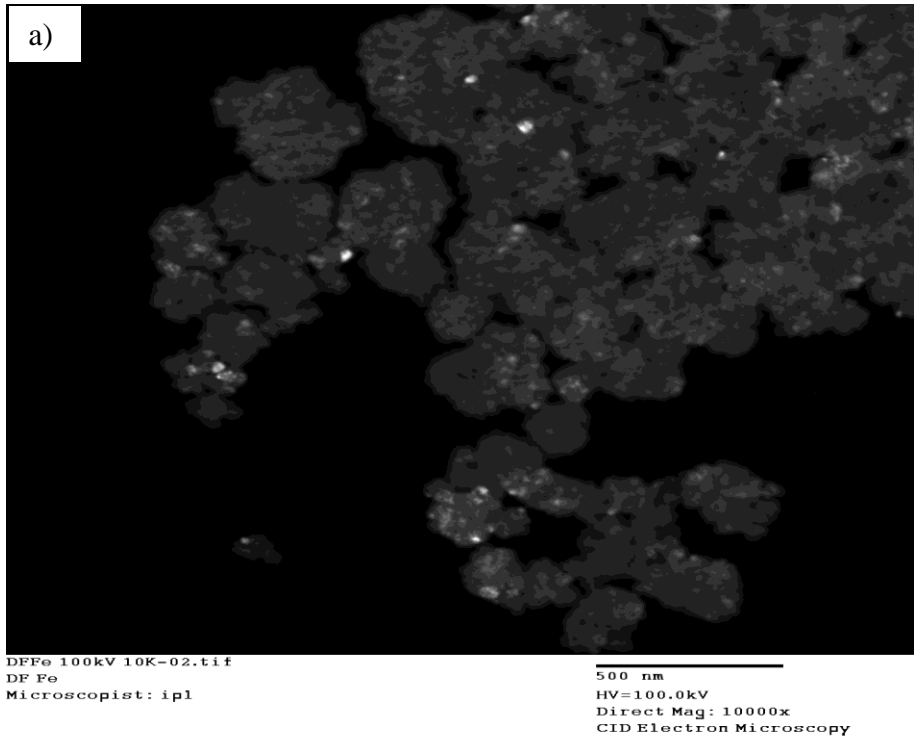


Figura 3.8 Micrografías del catalizador óptimo Fe-ZSM5 con electrones retrodispersados

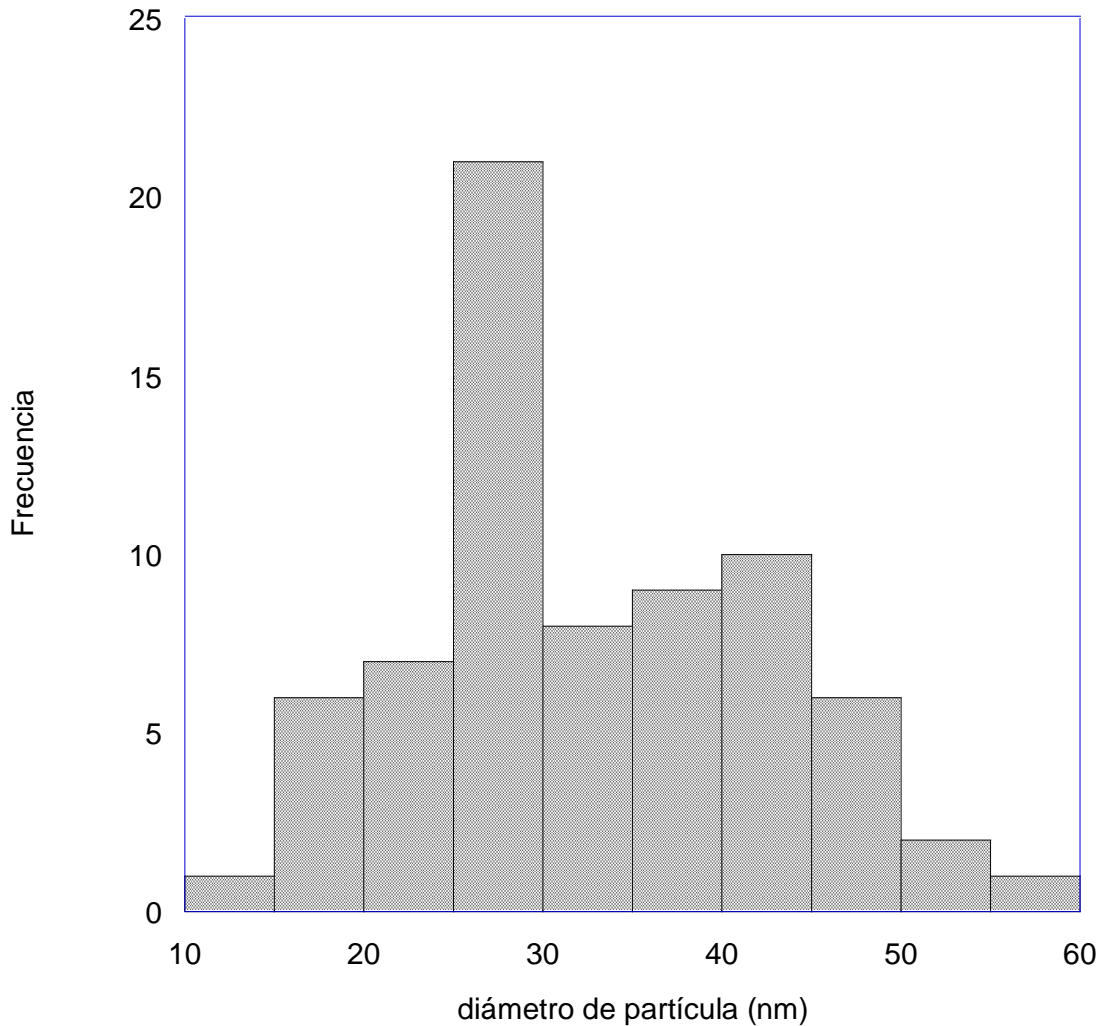


Figura 3.9 Histograma de los tamaños de partícula obtenidos de la micrografía de MET para el nanocatalizador Fe-ZSM5 sintetizado bajo condiciones óptimas.

### 3.1.4.4 Morfología del catalizador Fe-ZSM5 sintetizado bajo condiciones óptimas

En la Figura 3.10 se muestran las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido (MEB) de la zeolita Na-ZSM5 antes del intercambio con Fe y en la Figura 3.11 se muestra la micrografía de la zeolita Fe-ZSM5 después del intercambio iónico con hierro. En estas micrografías no se observaron diferencias en la superficie de la zeolita, lo que sugiere que el método de síntesis y las nanopartículas depositadas no afectaron significativamente la morfología de la zeolita.

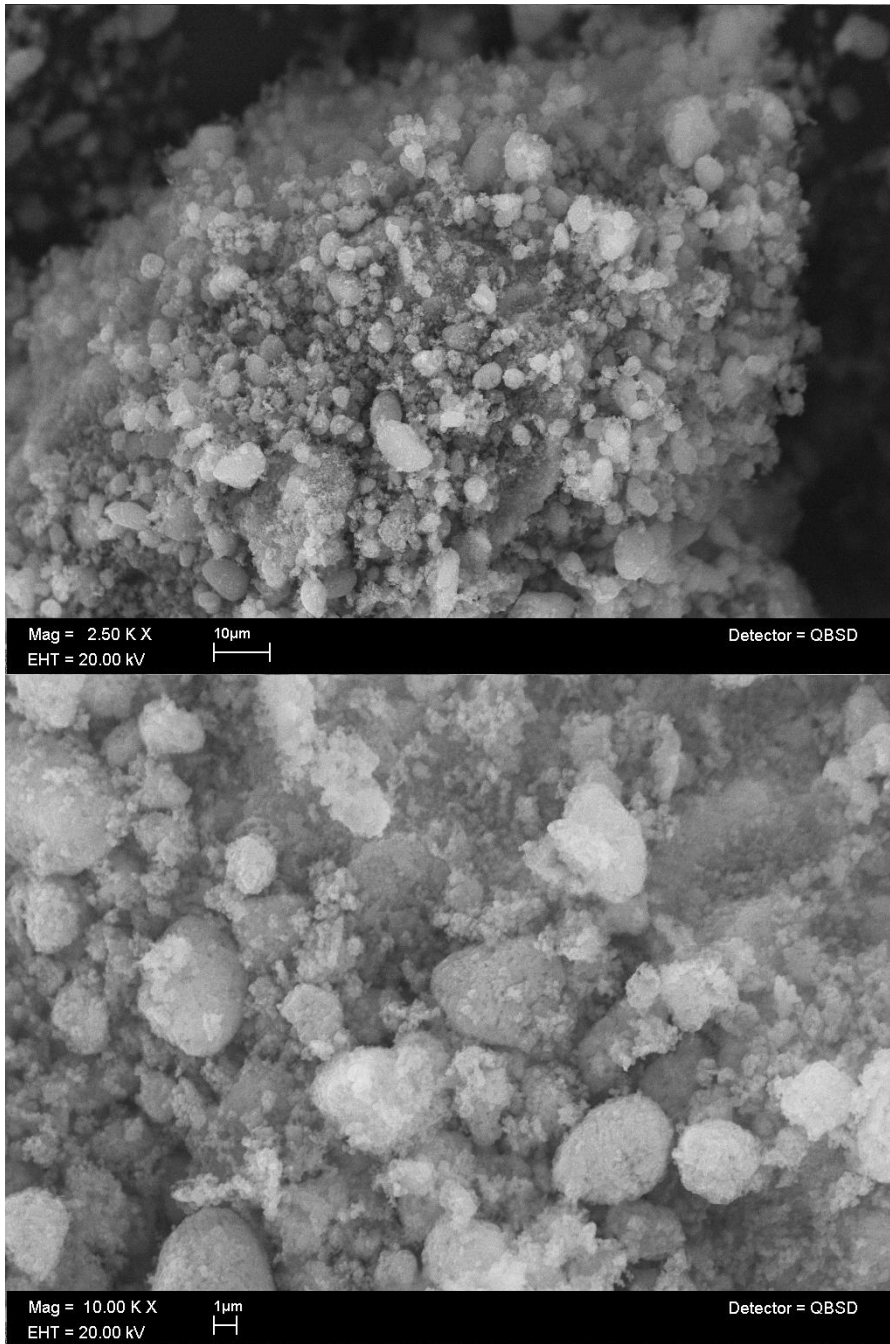


Figura 3.10 Micrografías de la zeolita Na-ZSM5 con electrones retrodispersados



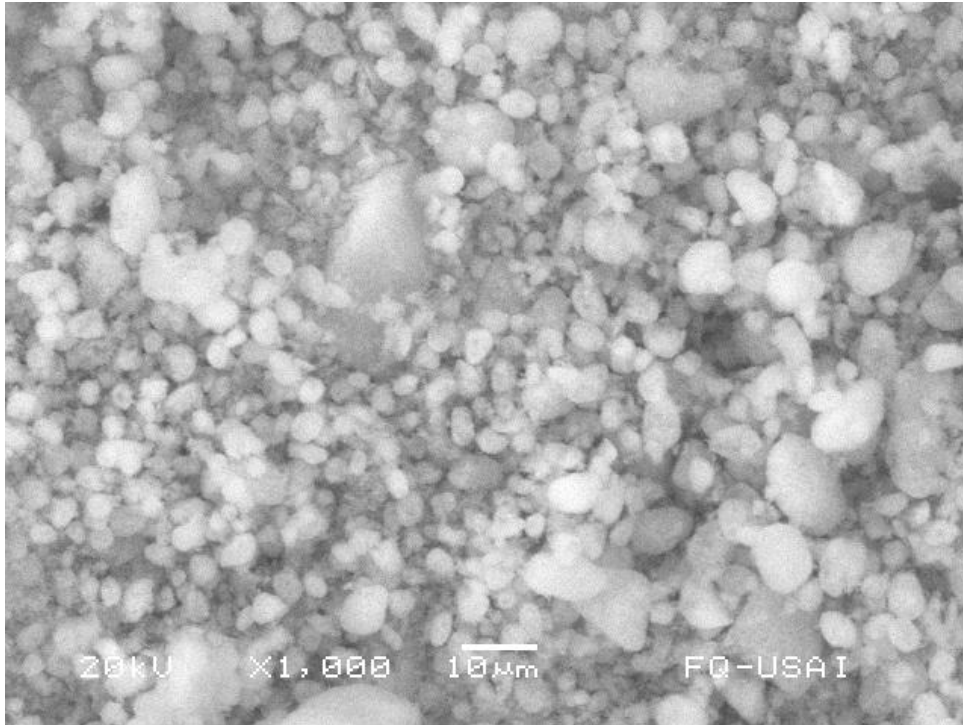


Figura 3.11 Micrografía del catalizador Fe-ZSM5 con electrones secundarios

#### 3.1.4.5 Determinación de la Energía de Brecha (Bandgap) en el catalizador óptimo Fe-ZSM5

A partir del espectro obtenido por UV-VIS se calculó el borde de absorción de energía para el nanocatalizador Fe-ZSM5. En la Figura 3.12 se presenta el valor de  $[F(R) \cdot hv]^2$  vs energía para obtener la energía del borde de absorción ( $E_g$ ). Esto se realiza trazando una línea recta que toque la mayor cantidad de puntos. El valor de la  $E_g$  se determina en el punto de intersección de la línea recta con el eje de energías en  $[F(R) \cdot hv]^2 = 0$ .

En la Figura 3.12 se observa que el catalizador óptimo de Fe-ZSM5 tiene una energía de brecha de 3.9 eV siendo ligeramente superior al de la titania (3.7 eV) Vázquez (2011).

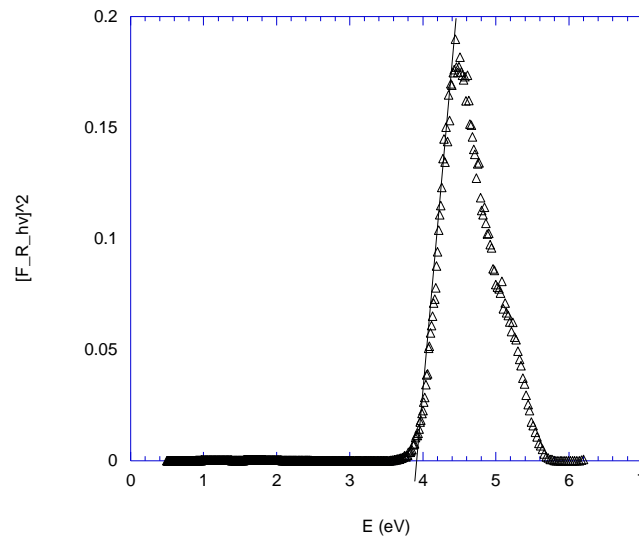


Figura 3.12 Energía de brecha en el catalizador óptimo Fe-ZSM5

### 3.1.4.6 Propiedades texturales del catalizador Fe-ZSM5 óptimo

En la Figura 3.13 se presentan las isoterma de adsorción física de  $N_2$  correspondientes a la zeolita antes del intercambio (Na-ZSM5), después del método de síntesis bajo condiciones óptimas (Fe-ZSM5-OPT) y del catalizador óptimo después de la reacción de inactivación de hA (Fe-ZSM5-dr). Las isoterma son características de materiales microporosos con una meseta a altas presiones relativas (tipo I, IUPAC). También contienen efectos menores de mesoporosidad y macroporosidad.

El desarrollo de la adsorción, indica una notable histéresis a altos valores de  $P/P_0$ , relacionada a la creación de mesoporosidad en los espacios intrapartícula de la zeolita. La isoterma de  $N_2$  es transformada desde tipo I a una combinada de tipo I y IV con histéresis pronunciada. La disposición paralela de las ramas de la curva de adsorción-desorción sugiere, en contraste a las cavidades, la presencia de mesoporos abiertos conectados a la superficie externa.

La histerisis tipo H3 indica “poros de rendija”. También, una amplia distribución de mesoporos organizados al azar resultarán a menudo en una histerisis tipo H3, lo que sugiere geometría en forma de rendija incluso cuando los poros tienen diferente geometría. Esto es particular cuando el tamaño de poro cruza el tamaño crítico de 4nm.

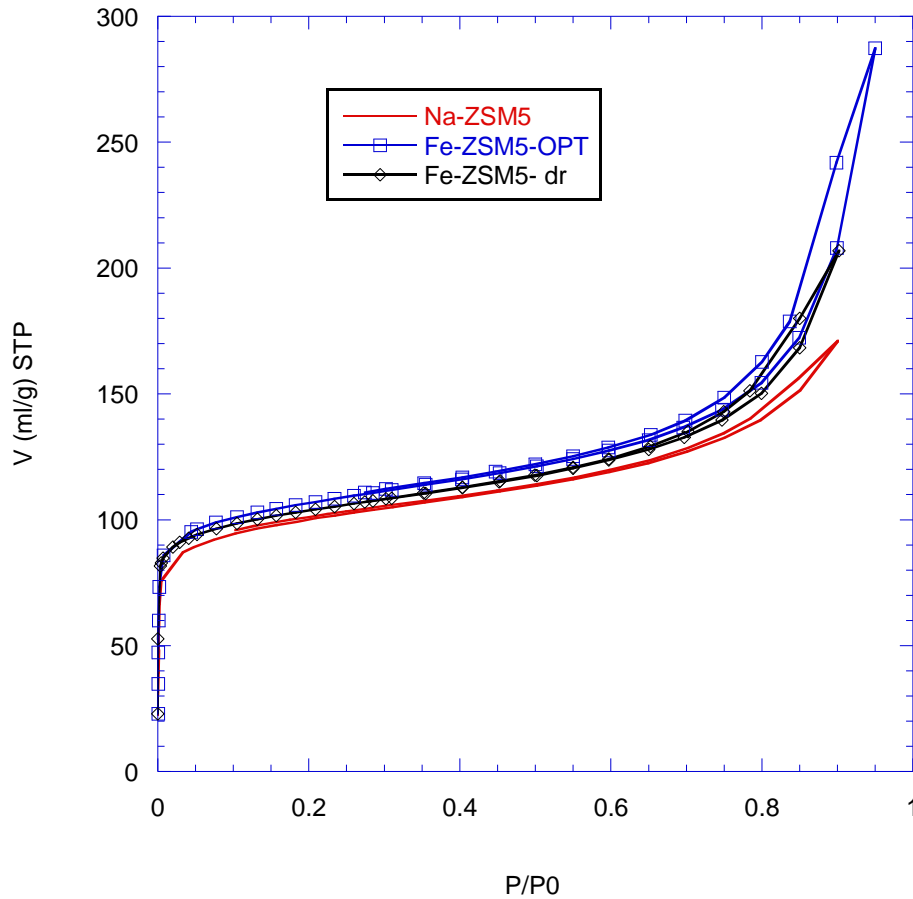


Figura 3.13 Isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> de la zeolita antes del intercambio (Na-ZSM5), después del método de síntesis bajo condiciones óptimas (Fe-ZSM5-OPT) y del catalizador óptimo después de la reacción de inactivación de hAs (Fe-ZSM5-dr).

Tabla 3.6 Parámetros texturales obtenidos mediante la ecuación BET

	Na-ZSM5 (n=2)	Fe-ZSM5-OPT (n=2)	Fe-ZSM5-dr (n=2)
Área (m <sup>2</sup> /g)	304.285 ± 1.138	363.495 ± 5.438	353.985 ± 6.781
V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	0.462 ± 0.005	0.438 ± 0.008	0.540 ± 0.311
V <sub>m</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	69.911 ± 0.261	83.515 ± 1.233	81.330 ± 1.559

Se empleó el modelo de Brunauer, Emmet y Teller (1940) para calcular el área específica (m<sup>2</sup>/g) de cada material, el volumen total de poros (cm<sup>3</sup>/g) y el volumen de la monocapa (cm<sup>3</sup>/g), los valores calculados se presentan en la Tabla 3.6. La zeolita comercial Na-ZSM5 mostró área específica similar a los valores reportados para este tipo de material (Divakar *et al.*, 2011; Farjerweg *et al.*, 2000).

En la Figura 3.14 se presentan las distribuciones de microporosidad de la zeolita Na-ZSM5 y del catalizador sintetizado bajo condiciones óptimas Fe-ZSM5 antes y después de reacción de inactivación de hAs (Fe-ZSM5-dr). La distribución se encuentra centrada en 0.6 nm, se observa que después del proceso de síntesis se incrementó la microporosidad en la zeolita (posiblemente debido al tratamiento térmico) lo que incrementó 19.5% el área específica sin variar significativamente después de la reacción, esto se confirma con el mismo incremento en el volumen de la monocapa. Debido a la presencia de microporosidad (< 2nm) en la zeolita, el huevo de *A. suum* (mide 40-80 x 25-50 micras) no penetra dentro de los poros de la zeolita sino que los radicales ROS generados dentro de la estructura zeolítica tienen que migrar por difusión hasta el huevo de *A. suum*. Además, tomando en cuenta que la trayectoria que pueden recorrer los radicales  $\cdot\text{OH}$  es de 3.20515 nm (Anexo A17) es probable que en este sistema participen principalmente las especies de hierro soportadas en la superficie externa de la zeolita. El resultado anterior sugiere que es preferible seleccionar un soporte con mayor área superficial externa como el carbón.

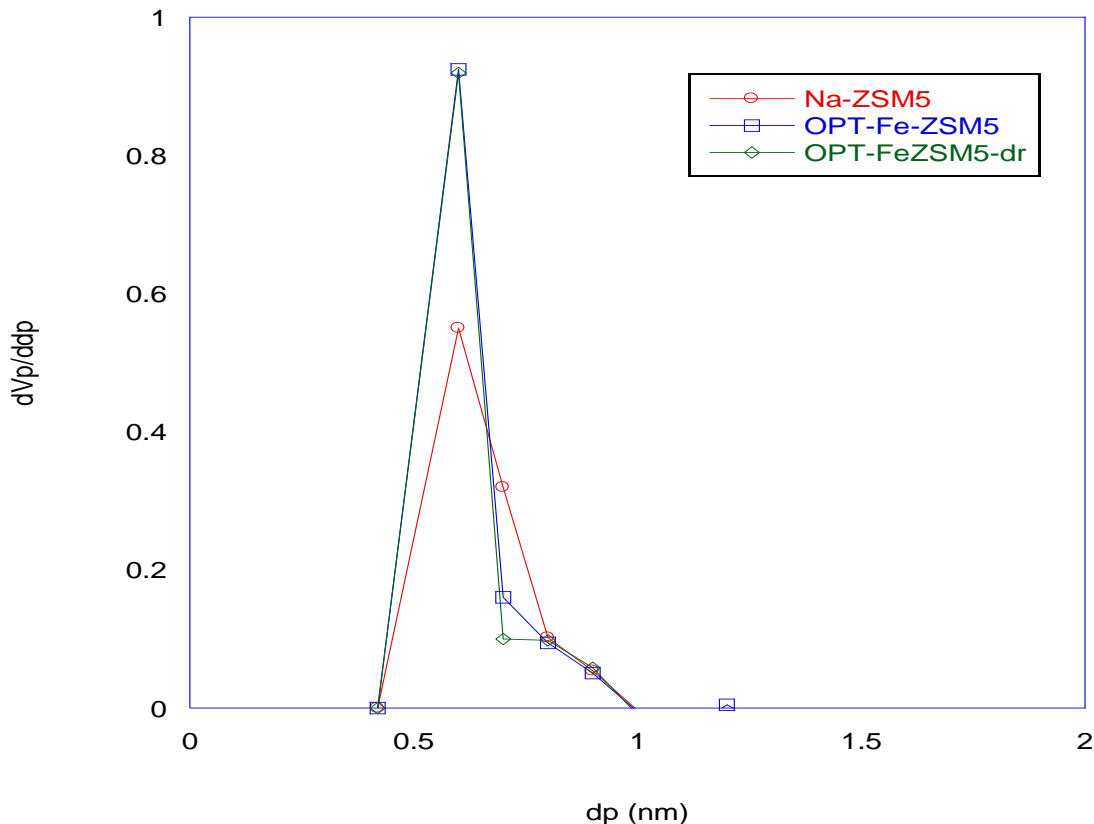


Figura 3.14 Distribución de microporosidad de la zeolita Na-ZSM5 y del catalizador sintetizado bajo condiciones óptimas Fe-ZSM5 antes y después de reacción de inactivación de hAs (Fe-ZSM5-dr)

## 3.2 Inactivación de huevos de *Ascaris suum* empleando el sistema FeOx/C con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

### 3.2.1 Análisis estadístico de resultados de las pruebas de optimización sistema de inactivación de huevos de *Ascaris suum* empleando FeOx/C con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Con base en los resultados obtenidos en el diseño de tamizado de variables para el sistema FeOx/C con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Anexo A10) se desarrolló el diseño para la optimización de este sistema. El diseño experimental con los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 3.7 y su representación gráfica se muestra en la Figura 3.15. En primer lugar, se puede observar que en las 52 pruebas realizadas se obtuvieron porcentajes de inactivación de hAs que oscilaron en un amplio intervalo (27.8% a 84.4 %). En segundo lugar, también se observa que tres diferentes condiciones de reacción produjeron porcentajes de inactivación superiores al 75%. El mejor resultado obtenido en esta etapa fue de **84.44%** de inactivación (experimento 26) a pH neutro.

Los resultados fueron analizados estadísticamente (con el software Statgraphics versión XV Centurion) para determinar su validez y los factores o variables experimentales que presentaron una influencia estadística significativa, sobre el proceso de inactivación de hAs. El análisis estadístico incluyó:

- 1.- Análisis de la variabilidad de los resultados con base en el cálculo de los errores residuales
- 2.- Análisis de los efectos estandarizados (Gráfica de Pareto)
- 3.- Análisis de varianza (ANOVA)

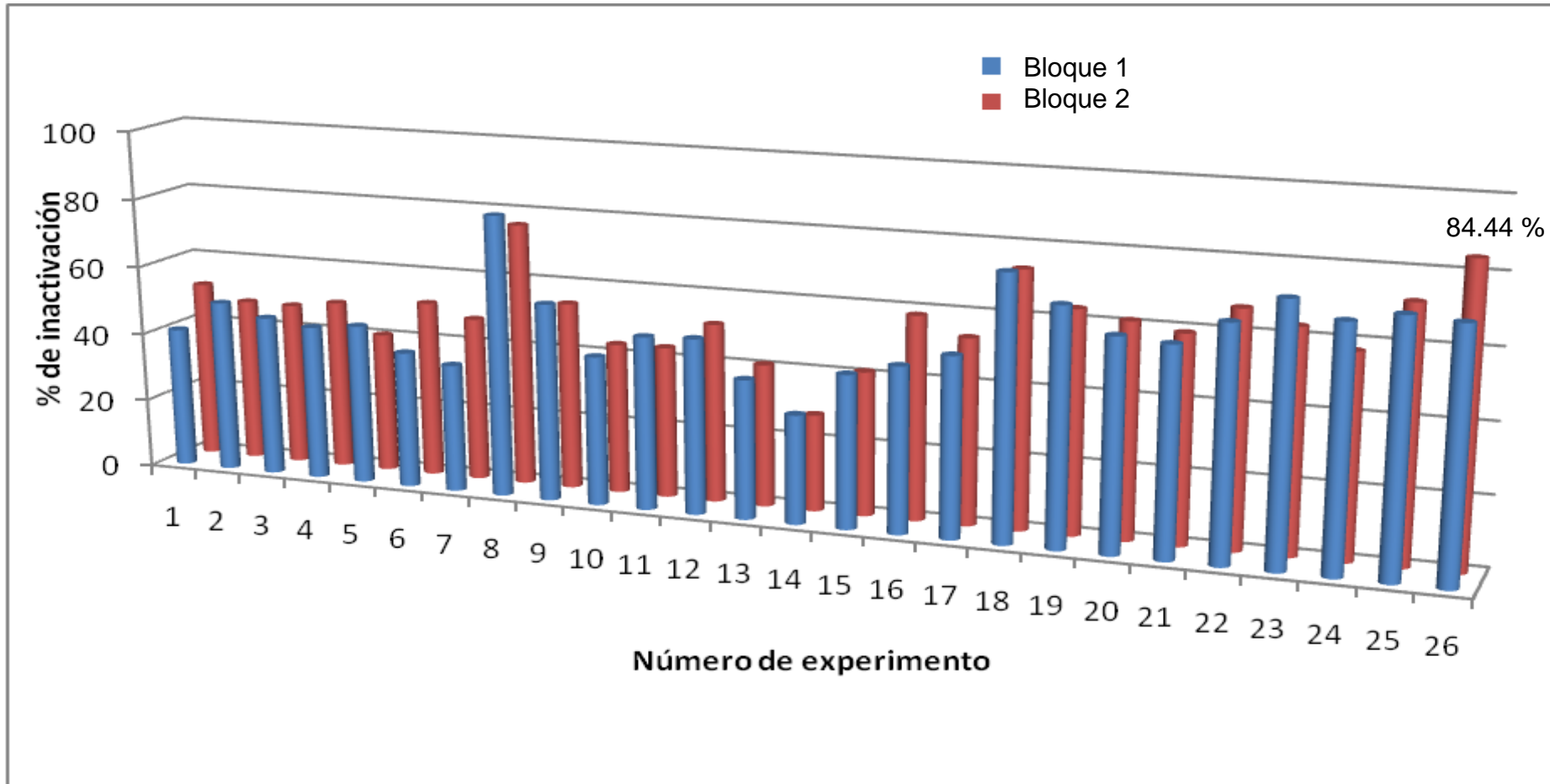


Figura 3.15 % de inactivación de huevos de *Ascaris suum* aplicando peróxido de hidrógeno y nanocatalizadores FeOx/C.



Tabla 3.7 Matriz de experimentos para la optimización del sistema FeOx/C con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

exp	FACTOR				Relación Fe/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (m/m)	Temperatura calcinación (°C)	tiempo calcinación (min)	tiempo de reacción (min)	% de Fe soportado (m/m) (n=3)	%inactivación	
	A	B	C	D						Bloque 1	Bloque 2
1	0	0	0	0	0.201	168	120	120.0	3.863 ± 0.10	40.8	51.6
2	-1	0	0	0	0.067	168	120	120.0	3.863 ± 0.10	49.9	47.4
3	1	-1	-1	1	0.335	103	26.76	160.5	3.454 ± 0.03	46.5	47.3
4	0	0	0	-1	0.201	168	120	79.5	3.863 ± 0.10	44.9	49.2
5	-1	1	-1	1	0.067	232	26.76	160.5	4.130 ± 0.23	46.3	40.7
6	0	0	1	0	0.201	168	213.2	120.0	3.947 ± 0.28	39.6	51.2
7	0	0	0	0	0.201	168	120	120.0	3.863 ± 0.10	37.1	47.6
8	-1	-1	1	1	0.067	103	213.2	160.5	3.714 ± 0.11	81.4	76.2
9	0	1	0	0	0.201	232	120	120.0	3.984 ± 0.40	57.1	54.3
10	-1	-1	-1	-1	0.067	103	26.76	79.5	4.275 ± 0.27	43.1	43.5
11	-1	1	1	-1	0.067	232	213.2	79.5	3.614 ± 0.09	50.0	43.7
12	-1	1	1	1	0.067	232	213.2	160.5	4.189 ± 0.05	50.6	51.6
13	1	1	1	1	0.335	232	213.2	160.5	4.189 ± 0.05	40.1	41.1
14	-1	1	-1	-1	0.067	232	26.76	79.5	4.130 ± 0.23	31.3	27.8
15	-1	-1	1	-1	0.067	103	213.2	79.5	3.970 ± 0.09	44.0	41.5
16	1	0	0	0	0.335	168	120	120.0	3.863 ± 0.10	47.6	58.6
17	1	1	-1	-1	0.335	232	26.76	79.5	3.953 ± 0.11	51.7	53.4
18	0	-1	0	0	0.201	103	120	120.0	3.617 ± 0.07	75.6	73.5
19	1	-1	1	1	0.335	103	213.2	160.5	3.970 ± 0.09	67.7	63.7
20	1	1	-1	1	0.335	232	26.76	160.5	4.130 ± 0.23	60.5	61.5
21	1	-1	-1	-1	0.335	103	26.76	79.5	4.275 ± 0.27	59.4	59.3
22	0	0	-1	0	0.201	168	26.76	120.0	3.717 ± 0.16	66.4	67.1
23	-1	-1	-1	1	0.067	103	26.76	160.5	4.275 ± 0.27	73.8	63.3
24	0	0	0	1	0.201	168	120	160.5	3.863 ± 0.10	68.9	57.8
25	1	1	1	-1	0.335	232	213.2	79.5	4.189 ± 0.05	71.7	72.0
26	1	-1	1	-1	0.335	103	213.2	79.5	3.970 ± 0.09	70.7	84.4

### 3.2.1.1 Análisis de la variabilidad de los resultados

En primer lugar se determinó la variabilidad de los resultados con base en el cálculo de los errores residuales.

En la gráfica de los errores residuales, representados en función de los valores estimados se observa que no hay dependencia entre los valores de los errores residuales y el de los datos calculados o estimados, lo cual sugiere que el error experimental se debe a un error aleatorio de los resultados sin tendencia alguna (Figura 3.16). Este es un resultado aceptable para determinar la validez de los datos ya que demuestra que el diseño experimental se realizó aleatoriamente sin seguir ningún patrón de comportamiento en la experimentación (Box *et al.*, 1988).

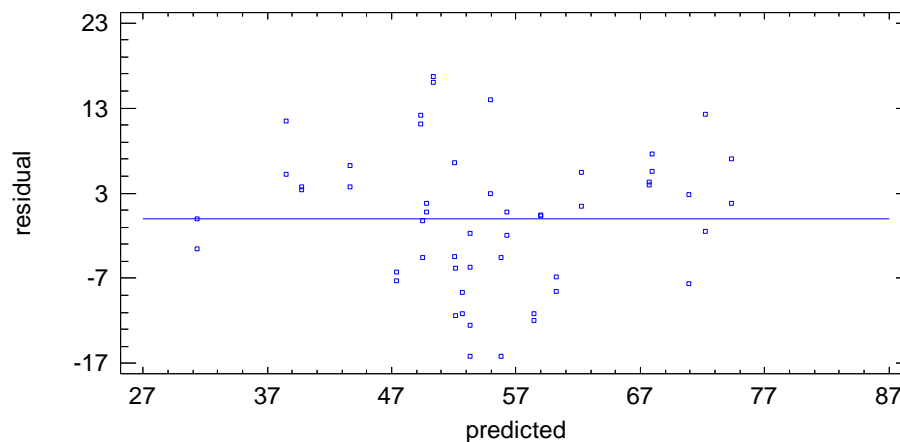


Figura 3.16 Gráfica de los errores residuales en función de los valores estimados para el % de inactivación de huevos de *Ascaris suum* aplicando el sistema de oxidación avanzada de FeOx/C con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

A continuación se presentan los resultados obtenidos aplicando dos métodos para comprobar la influencia de estos efectos sobre la variable de respuesta: Gráfica de Pareto y el Análisis de varianza (ANOVA).

### 3.2.1.2 Análisis de los efectos estandarizados

Los datos calculados para los efectos de cada factor se representan en lo que se denomina gráfica de Pareto (Figura 3.17) y los factores o las interacciones por parejas de éstos que tengan efectos estandarizados mayores a dos veces el valor de la desviación estándar (con un 95% de nivel de confianza) afectan significativamente la variable de respuesta (% de inactivación de huevos de *Ascaris suum*).

Como se puede observar en la Figura 3.17 existen dos interacciones entre dos factores y dos efectos principales que fueron significativos o importantes sobre el proceso de inactivación de huevos de *Ascaris suum* con FeOx/C y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Las variables e interacciones de éstas que producen un efecto positivo sobre el % de inactivación son: interacción BB (temperatura de calcinación – temperatura de calcinación) y de la variable A (relación Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Por otra parte, las variables que presentan un efecto negativo son: interacción AD (relación másica Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – tiempo de reacción) y la variable B (temperatura de calcinación).

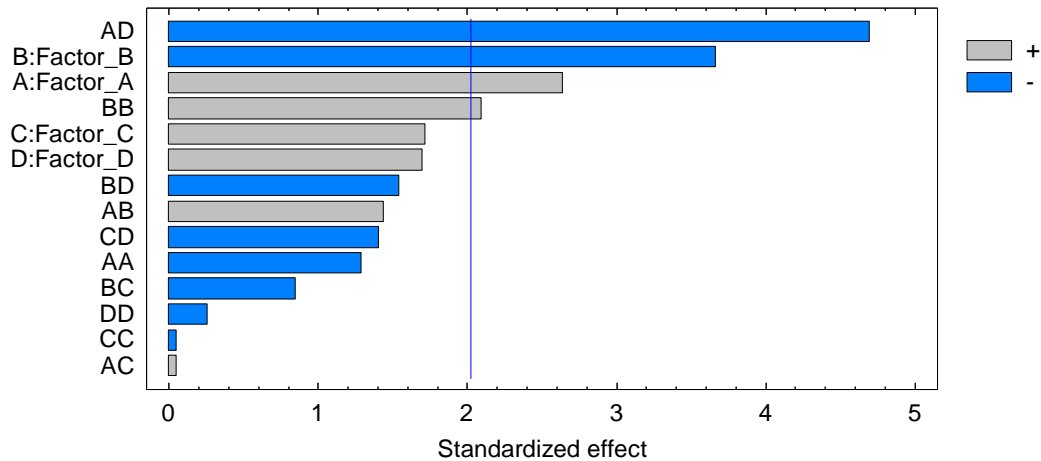


Figura 3.17 Gráfica de Pareto del diseño experimental para la optimización del sistema FeOx/C con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para la inactivación de huevos de *Ascaris*

Un incremento en la relación másica de Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> significa adicionar mayor cantidad de Fe con respecto al H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y esto se refleja en una mayor cantidad de sitios activos disponibles para la producción de radicales •OH, por lo que resulta lógico que el % de inactivación de huevos de *Ascaris* aumente hasta un cierto grado porque luego existe el efecto del reactivo limitante.

En la Figura 3.18 se presenta la descomposición de la sal precursora con respecto a la temperatura durante la síntesis de los catalizadores FeOx/C (en el Anexo A8 se explica con mayor detalle). En esta Figura se observa que la descomposición de la sal precursora se dio en el intervalo de temperatura de 85-200 °C. En la Figura 3.19 se observa que la temperatura de calcinación del catalizador influye sobre la abundancia relativa de los óxidos de hierro soportados identificando tres especies.

De acuerdo a la gráfica de Pareto un incremento en la temperatura de calcinación produce una disminución en el % de inactivación, y esto sugiere que las especies formadas a relativas altas temperaturas (Magnetita) son menos activas para la inactivación de hAs que las especies formadas a 107°C (Maghemita) (Tabla 3.8).

Además, cabe resaltar que únicamente de manera individual (sin interacción con otra variable experimental) los factores A y B (relación másica Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y temperatura de calcinación) tuvieron influencia significativa sobre el % de inactivación; sin embargo, los otros dos efectos principales C y D (tiempo de calcinación y tiempo de reacción) no influyeron significativamente en el proceso. Esto sugiere que la reacción de descomposición del peróxido de hidrógeno es rápida y como consecuencia la formación de radicales •OH se produce en tiempos cortos y

debido al corto tiempo de vida media de los radicales sólo las especies formadas instantáneamente oxidan las capas de los huevos. Otra posibilidad es que la reacción entre los radicales  $\cdot\text{OH}$  con los componentes de las capas del hAs lleguen a un equilibrio para cada condición de reacción.

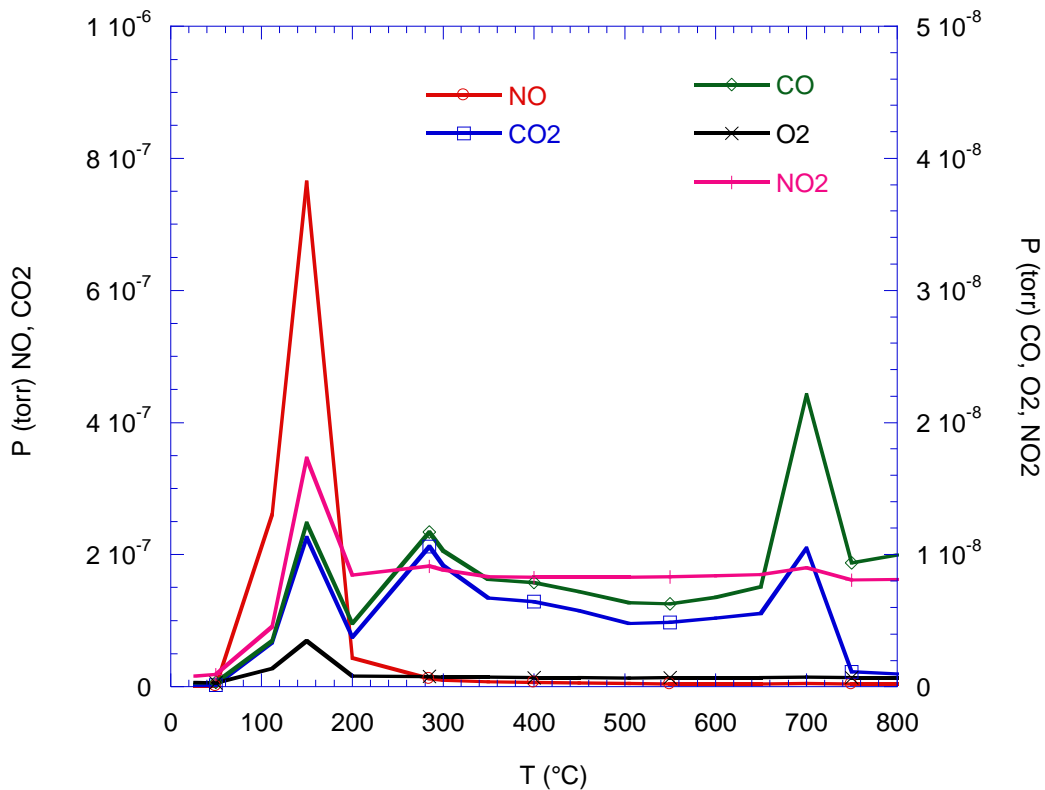


Figura 3.18 Espectro de masas de las emisiones provenientes de la descomposición del nitrato de hierro (III) soportado con alcohol isopropílico durante la calcinación de los catalizadores  $\text{FeOx/C}$

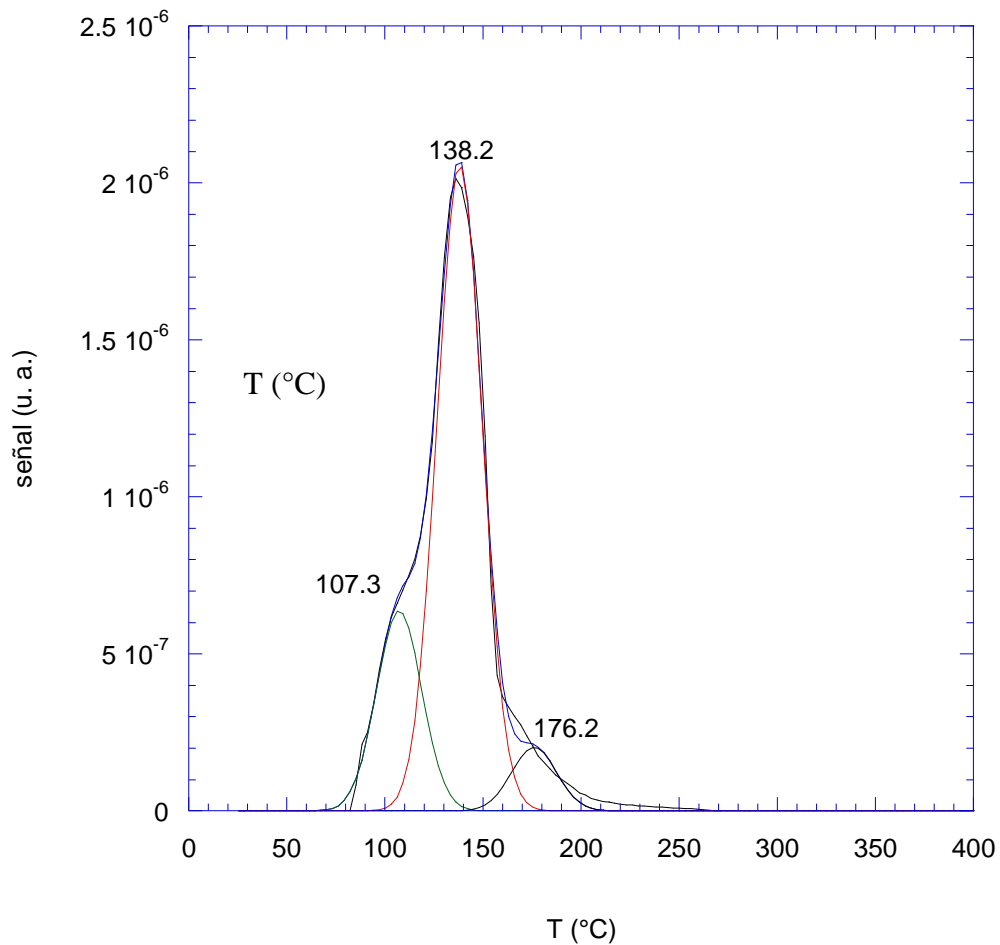


Figura 3.19 Deconvolución del patrón de masas de monóxido de nitrógeno (NO) obtenido en la descomposición de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

Tabla 3.8 Datos numéricos de la deconvolución del patrón de masas de desorción de NO

Especie	I	II	III
T	107.335	138.161	176.156
Área	1.841 × 10 <sup>-5</sup>	5.941 × 10 <sup>-5</sup>	5.839 × 10 <sup>-6</sup>
% área	22.01	71.01	6.98
Especie probable	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (maghemita)	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (hematita)	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (magnetita)

### 3.2.1.3 Análisis de varianza (ANOVA)

En la Tabla 3.9 se presentan los datos obtenidos en el análisis de varianza (ANOVA), en esta prueba se evaluó la significancia estadística de cada efecto por comparación de la media cuadrática contra un estimado del error experimental. En este caso, cuatro efectos tienen valores de P menores a 0.05 indicando que estos efectos tienen influencia significativa sobre el proceso de inactivación de hAs, con un 95% de nivel de confianza. Este resultado coincide con lo presentado en la gráfica de Pareto.

Tabla 3.9 Análisis de varianza (ANOVA) para el diseño de optimización del sistema FeOx/C con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para la inactivación de huevos de *Ascaris suum*.

Efectos	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media de cuadrados	Cociente F	Valor P
A:Factor_A	634.536	1	634.536	6.98	0.0120
B:Factor_B	1219.64	1	1219.64	13.41	0.0008
C:Factor_C	268.632	1	268.632	2.95	0.0941
D:Factor_D	263.305	1	263.305	2.89	0.0973
AA	150.708	1	150.708	1.66	0.2060
AB	188.957	1	188.957	2.08	0.1579
AC	0.2178	1	0.2178	0.00	0.9612
AD	2004.08	1	2004.08	22.03	0.0000
BB	398.957	1	398.957	4.39	0.0431
BC	65.6658	1	65.6658	0.72	0.4010
BD	216.112	1	216.112	2.38	0.1317
CC	0.257874	1	0.257874	0.00	0.9578
CD	180.69	1	180.69	1.99	0.1671
DD	6.19059	1	6.19059	0.07	0.7956
Total error	3365.41	37	90.9571		
Total (corr.)	8872.09	51			

La R<sup>2</sup> indica que el 62.1 % de los datos experimentales son estimados adecuadamente por el modelo estadístico calculado. El error estándar de los estimados muestra que la desviación estándar de los residuales es 9.537.

El modelo estadístico para estimar el porcentaje de inactivación de huevos de *Ascaris suum* (hAs) en función de las variables significativas y el cual se desarrolló con los datos obtenidos en las pruebas de inactivación es el siguiente:

$$\% \text{ inactivación de hAs} = 53.29 + 4.19 (\text{Factor A}) - 5.82 (\text{Factor B}) - 7.91 (\text{Factor A}) * (\text{Factor D}) + 8.82 (\text{Factor B})^2$$

Donde:

Factor A = Relación másica de Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Factor B = Temperatura de calcinación

Factor C = tiempo de calcinación

Factor D = tiempo de la reacción de inactivación

Los valores de las variables deben alimentarse al modelo con valores codificados.



### 3.2.2 Superficie de respuesta del % de inactivación de hA con el sistema de oxidación avanzada FeOx/C y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

La superficie de respuesta para el % de inactivación en función de las variables evaluadas se muestra en la Figura 3.20. Se fijaron los valores de los Factores C y D (tiempo de calcinación y tiempo de reacción, respectivamente) en el punto central y se observó la variabilidad con respecto a los dos factores individuales A y B (relación Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y temperatura de calcinación, respectivamente) de mayor influencia sobre la variable de respuesta (% de inactivación de huevos de *Ascaris*). La región factible se dividió en cuatro zonas y esta región asemeja a una silla de caballo. En la Figura 3.20 se observa que el punto óptimo se encuentra en la zona iluminada de verde, cercana al valor de -1 para el Factor B.

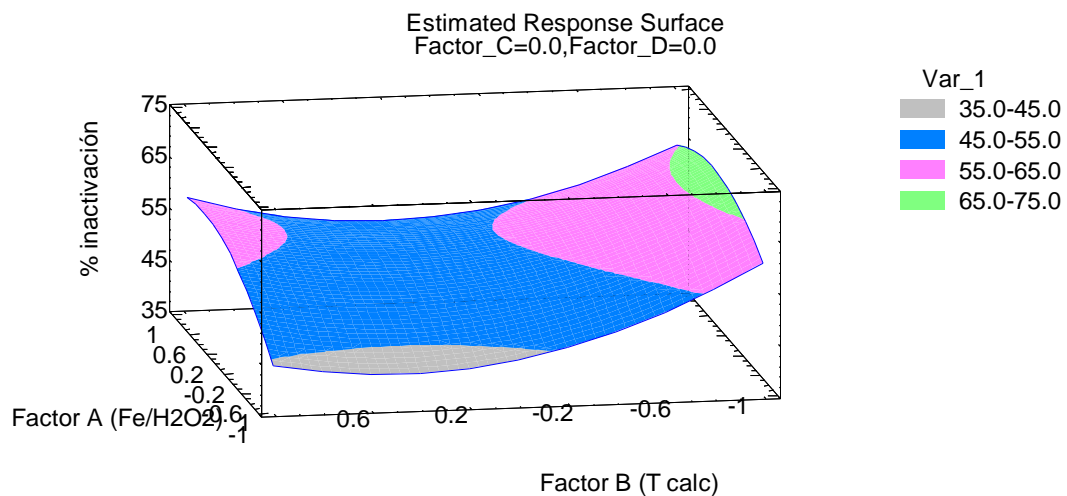


Figura 3.20 Superficie de respuesta del % de inactivación de huevos de *Ascaris suum* con el sistema FeOx/C con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. (Factor C = 120 min y Factor D = 120 min)

### 3.2.3 Cálculo de los valores óptimos del Proceso de Oxidación Avanzada FeOx/C con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Con la función o modelo matemático que describe el comportamiento del factor de respuesta (% inactivación de hAs) en función de las cuatro variables evaluadas, se realizó la optimización del sistema FeOx/C con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para la inactivación de huevos de *Ascaris suum*. El modelo matemático simplificado o que contiene solamente los términos de las variables significativas es:

$$\% \text{ de inactivación hA} = 53.29 + 4.19 (\text{Factor A}) - 5.82 (\text{Factor B}) - 7.91 (\text{Factor A}) * (\text{Factor D}) + 8.82 (\text{Factor B})^2 \quad \text{Ec. 3.2}$$

Para determinar los valores de las variables que permitan la maximización de la función se fijaron las siguientes restricciones:

$$\begin{aligned} -1 < \text{Factor A} < 1 & \qquad \qquad \qquad -1 < \text{Factor C} < 1 \\ -1 < \text{Factor B} < 1 & \qquad \qquad \qquad -1 < \text{Factor D} < 1 \end{aligned}$$

Los valores de las cuatro variables o factores se calcularon para obtener el máximo % de inactivación de hAs, con ayuda del software Statgraphics versión XV Centurion (Tabla 3.10). Utilizando estos valores y con ayuda del modelo matemático (Ec. 3.2) se estimó que el máximo porcentaje de inactivación de hAs calculado fue de **75.32 %**.

Tabla 3.10 Valores de cuatro variables del sistema de oxidación avanzada FeOx/C con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para obtener el máximo porcentaje de inactivación de huevos de *Ascaris suum*.

	Valor codificado	Valor real
<b>FACTOR A</b> = Relación másica de Fe/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-0.56	0.126 mg/mg
<b>FACTOR B</b> = Temperatura de calcinación	-0.99	103 °C
<b>FACTOR C</b> = Tiempo de calcinación	1.0	213.2 min
<b>FACTOR D</b> = Tiempo de la reacción de inactivación	1.0	160.5 min

Finalmente, los valores de las siete variables evaluadas mediante la metodología de superficie de respuesta, que permiten obtener máxima eficiencia de inactivación de hAs por el sistema FeOx/C y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (reacción tipo Fenton en fase heterogénea) se presentan en la Tabla 3.11.

Tabla 3.11 Valores de las siete variables experimentales evaluadas para obtener el máximo porcentaje de inactivación de huevos de *Ascaris suum* aplicando el sistema FeOx/C con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Variables experimentales	Valores reales
% de Fe soportado en carbón activado	4.5
Dosis de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L)	61.64
Relación másica Fe/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/mg)	0.126
Temperatura de calcinación (°C)	103
Tiempo de calcinación (min)	213.2
Tiempo de reacción (min)	160.5
pH de la reacción de inactivación	7

Estos valores calculados de las variables fueron evaluadas experimentalmente por quintuplicado para verificar el % de inactivación teórico de hAs. El valor experimental promedio fue de **72.15 ± 5.37 %** de inactivación de hAs (medido por tinción) y 70.5 ± 2.91 % de inactivación de hAs (medido por incubación) (Tabla 3.12). Ambos valores fueron muy cercanos al valor teórico calculado 3.17 unidades del porcentaje de tinción y 4.82 unidades del porcentaje de incubación.

También se observó que el porcentaje de inactivación de hAs se incrementó 4.12 veces al incorporar las nanopartículas de óxidos de hierro sobre la superficie del carbón con respecto al porcentaje que produce el carbón con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Además se observó que el peróxido solo contribuye con menos de una quinta parte de la inactivación obtenida en el sistema completo FeOx/C con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Tabla 3.12 Valores del porcentaje de inactivación de hAs obtenidos bajo condiciones óptimas

	% de inactivación de hAs		Consumo de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%) (n=5)	Fe lixiviado (ppm) (n=5)
	teórico	Experimental (n=5)		
Óptimo (FeOx/C)	75.32	72.15 ± 5.37	45.8 ± 3.8	0.02 ± 0.01
Soporte (Carbón)	-----	17.53 ± 3.40	64.3 ± 3.1	0.04 ± 0.02
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-----	14.18 ± 7.97	31.8 ± 4.8	-----

En la Tabla 3.13 se compara este sistema propuesto de nanopartículas de óxidos de hierro soportadas en carbón con respecto a los sistemas reportados en la literatura y con respecto al sistema mayormente empleado en la reacción tipo Fenton para la degradación de contaminantes recalcitrantes (Fe-ZSM5).

Con el sistema propuesto en este trabajo (FeOx/C y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) se obtuvo un porcentaje de inactivación superior a los reportados por Ramírez *et al.*, (2005) y Guízar *et al.*, (2007) y tan sólo 10% menos del porcentaje de inactivación obtenido con el sistema Fe-ZSM5 con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

La principal ventaja del sistema propuesto en este estudio, nanopartículas de FeOx depositadas sobre carbón, es que opera a pH neutro y no requiere de ningún tipo de luz para producir un alto porcentaje de inactivación. Además no hay pérdida del hierro depositado (Tabla 3.12)

Tabla 3.13 Cuadro comparativo de los porcentajes de inactivación obtenidos con diferentes sistemas

FENTON HOMOGENEO							FENTON HETEROGENEO		
	SIN LUZ UV		CON LUZ UV		SOLAR		SIN LUZ UV	SIN LUZ UV	
	Ramírez <i>et al.</i> , (2006a)	Solís (2009)	García <i>et al.</i> , (2008)	Solís (2009)	Guízar <i>et al.</i> (2007)	Bandala <i>et al.</i> , (2011)	Redondo (2010)	En este trabajo (2012)	En este trabajo (2012)
Catalizador	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Fe	Fe <sup>2+</sup>	Escoria	Fe-ZSM5	FeOx/C
% inactivación	66.8	87.02	79	87.93	49	84	88.86	82.31	72.15
% inactivación / mg H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> adicionado	3.34	1.29	NR	1.30	0.41	0.18	0.18	89.08	7.80
pH	3	3	3	3	3	3	3	7	7
Dosis H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L)	40	22.5	NP	22.5	2380	9520	1000	6.16	61.6
Tiempo de reacción (min)	50	58.5	120	32.5	90	120	180	160.5	160.5
Relación másica Fe/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/mg)	10	6	NP	6	0.12	0.058	0.18	0.335	0.126

NR: No reportado

### 3.2.4 Síntesis del catalizador FeOx/C óptimo

La síntesis del catalizador FeOx/C óptimo se realizó de acuerdo a la metodología desarrollada en el inciso 2.3.1 y con los valores calculados en el apartado 3.2.3 para las variables experimentales.

El catalizador óptimo se calcinó a 103°C en atmósfera de nitrógeno durante 213.2 min, el efluente se monitoreó por espectroscopía de masas y se siguieron las desorciones de NO, NO<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>. En la Figura 3.21 se presenta el patrón de desorción del catalizador óptimo, durante los primeros 30 minutos se observó la descomposición completa de la sal precursora (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) en una sola etapa con desorción de NO y trazas de NO<sub>2</sub> provenientes de la descomposición del nitrato férrico, además de CO y CO<sub>2</sub> provenientes de la descomposición del alcohol isopropílico.

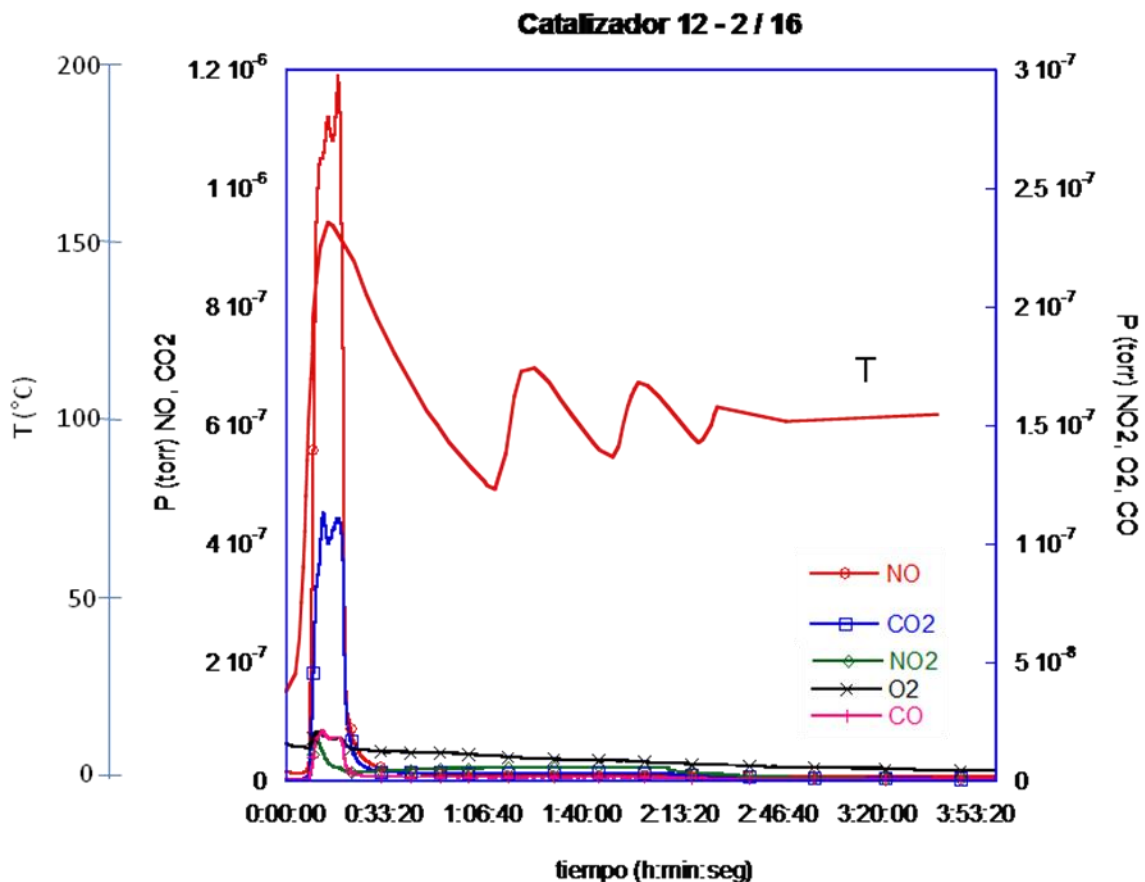


Figura 3.21 Patrón de desorción de gases durante la síntesis del nanocatalizador FeOx/C óptimo

### 3.2.5 Caracterización del catalizador óptimo FeOx/C

El catalizador óptimo FeOx/C sintetizado en el inciso anterior fue caracterizado por absorción atómica (AA) para conocer el contenido total de hierro, por medio de Microscopía electrónica de Barrido (MEB) y de Transmisión (MET) se observó la morfología y el diámetro de las nanopartículas depositadas y con Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS) se identificó la presencia de hierro. El contenido de hierro total en el catalizador óptimo FeOx/C fue de  $3.97 \pm 0.086\%$  (m/m). También se caracterizó por espectroscopía de UV-VIS para determinar la energía de brecha de las nanopartículas de FeOx soportadas.

#### 3.2.5.1 Morfología del catalizador FeOx/C sintetizado bajo condiciones óptimas

El carbón utilizado como soporte para este sistema es de origen mineral con granulometría entre 297- 590  $\mu\text{m}$ . En la Figura 3.22 se muestra la micrografía de los granos de carbón tomada mediante (MEB). Los granos observados presentan forma alargada de una superficie rugosa con porosidad visible.

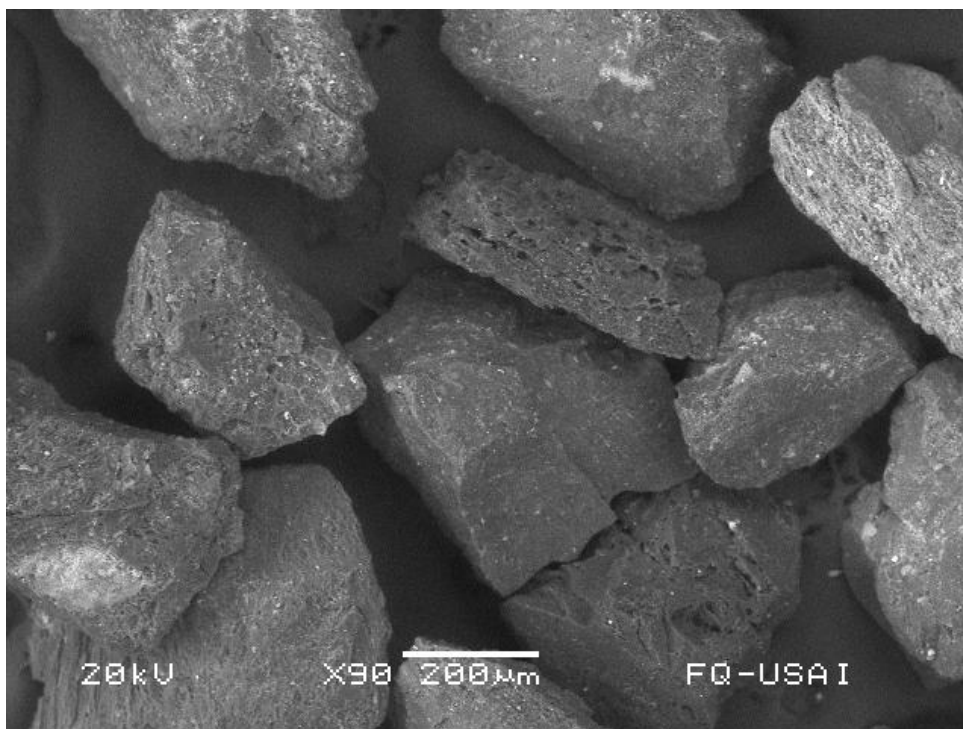


Figura 3.22 Micrografía de los granos de carbón obtenida con electrones secundarios



Debido a que el carbón es de origen mineral en su superficie se observaron diferentes estructuras cristalinas y amorfas (Figura 3.23). Por EDS se identificó  $\text{SiO}_2$  (cuarzo),  $\text{TiO}_2$ , Au, Zr, Cu, Na, P y óxidos de hierro de tamaño micrométrico.

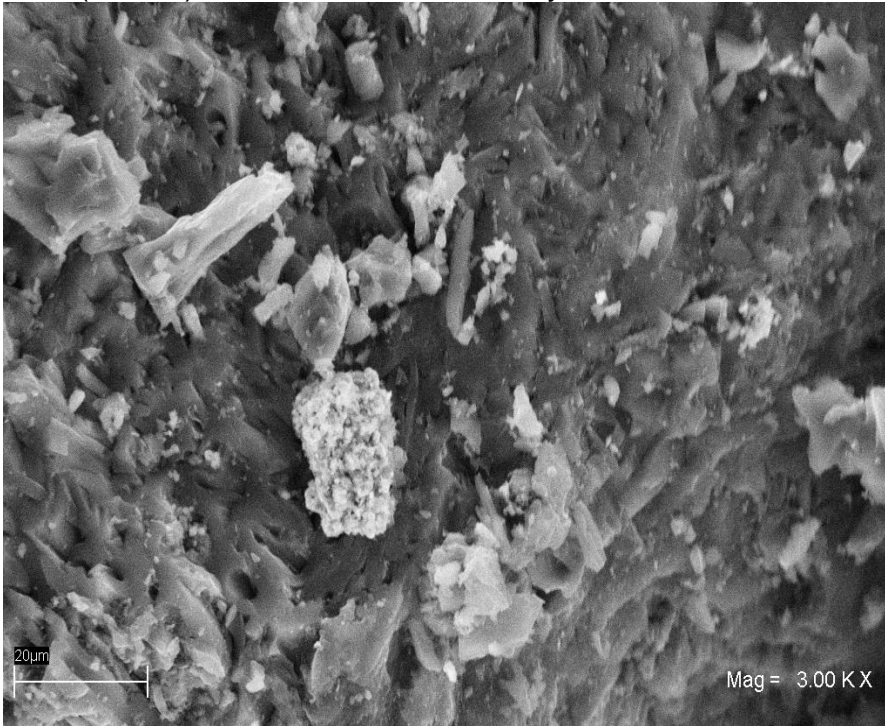


Figura 3.23 Micrografía de carbón obtenida con electrones secundarios

### 3.2.5.2 Diametro de las partículas de $\text{FeOx}$ producidas y soportadas bajo condiciones óptimas

En la Figura 3.24 se presentan las micrografías del carbón tomadas por TEM con electrones retrodispersados; en estas micrografías se confirma la presencia de compuestos metálicos de tamaño micrométrico. En estas micrografías no se observaron estructuras de hierro nanométricas. Por lo que el hierro presente inicialmente en el carbón corresponde únicamente a estructuras micrométricas.

En la Figura 3.25 se presentan las micrografías del catalizador  $\text{FeOx/C}$  tomadas por TEM con electrones retrodispersados. En la micrografía 3.25 a) se identificaron dos nanopartículas de diámetro: 7.5 y 14.9 nm. En la micrografía 3.25 b) se identificaron nanopartículas de diámetro: 2.5, 3.5, 4.2 y 4.4 nm. Con estos resultados se corrobora que el método de síntesis propuesto en este trabajo produce nanopartículas de óxidos de hierro ( $\text{FeOx}$ ) soportadas. Estas nanopartículas han sido depositadas en la superficie y dentro de los poros del carbón.

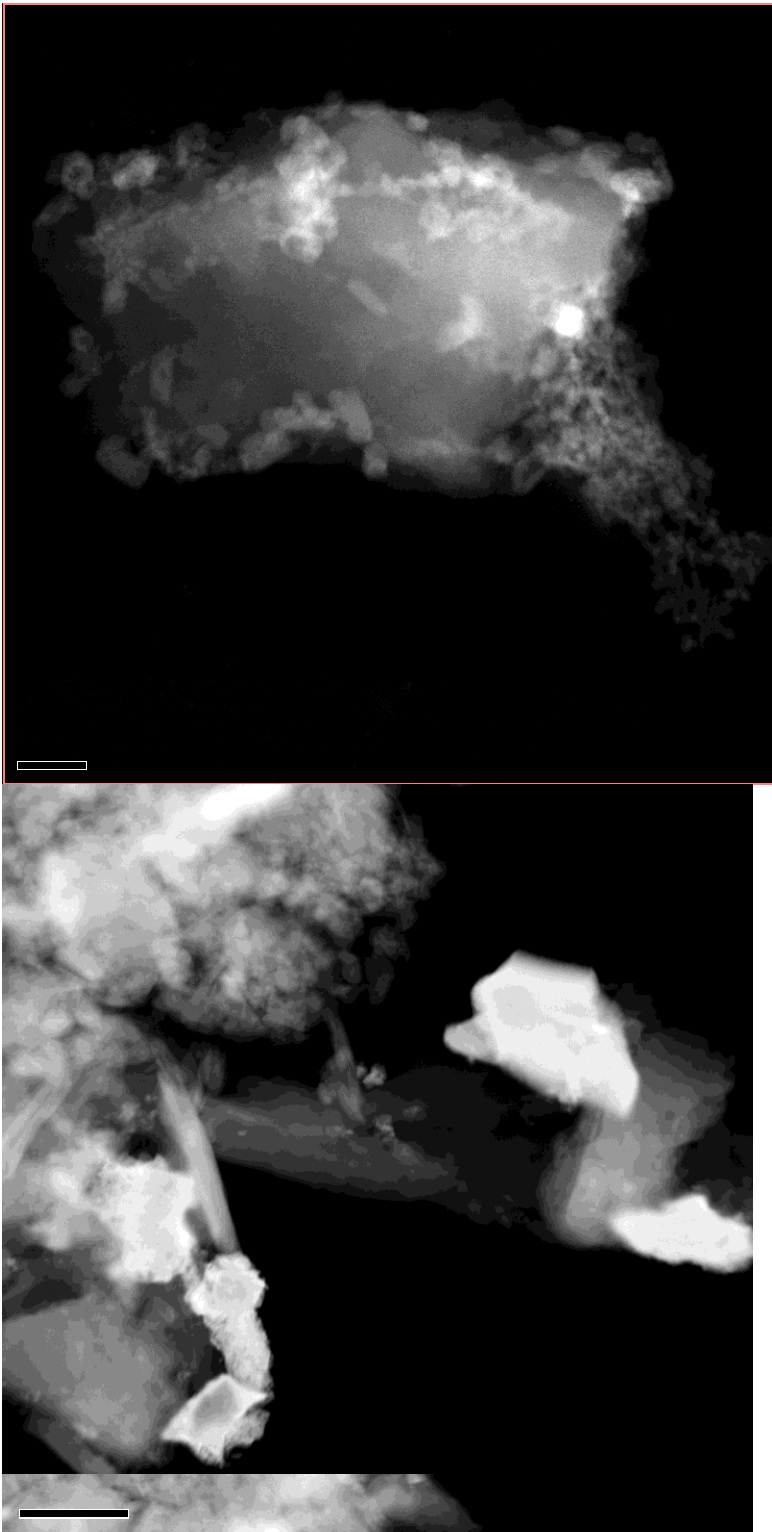


Figura 3.24 Micrografía de carbón obtenida con electrones retrodispersados

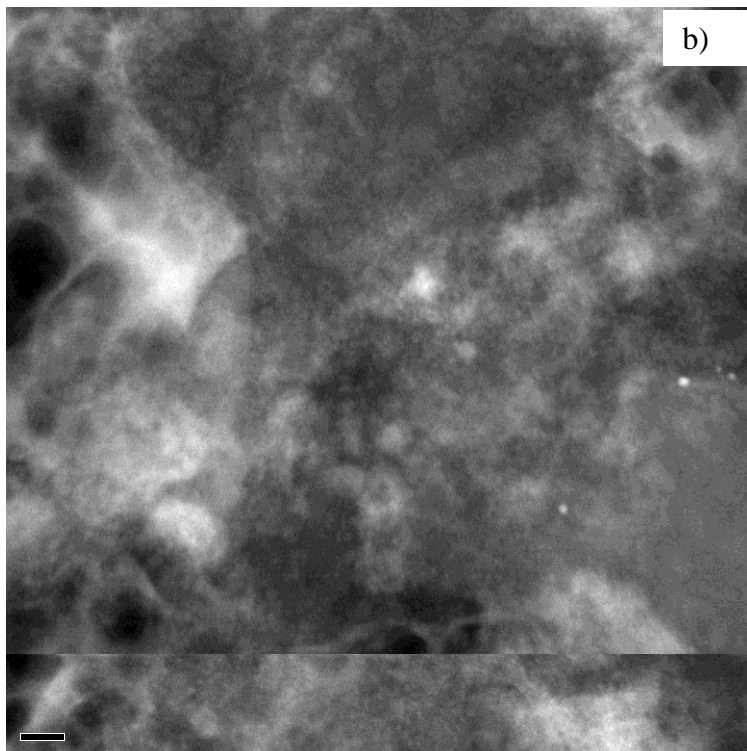
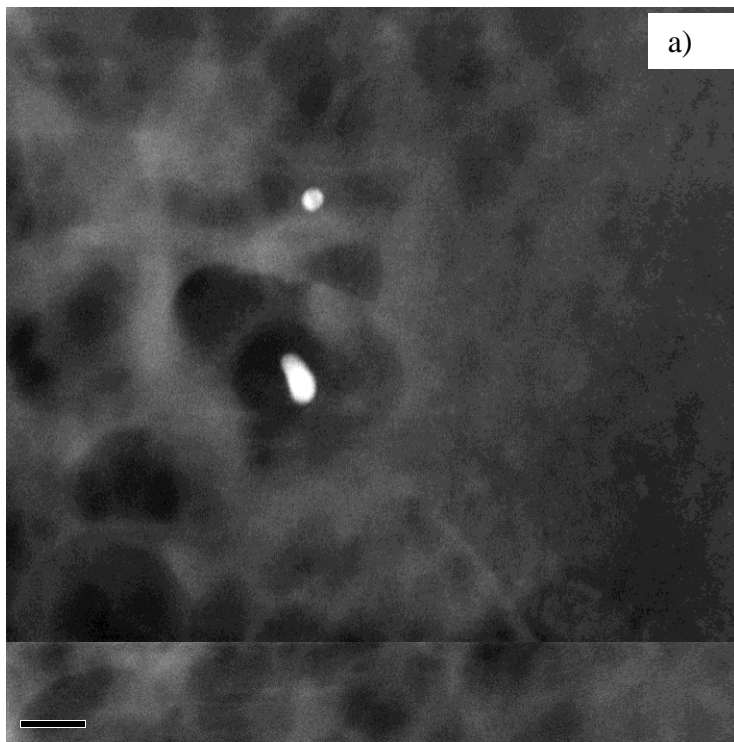


Figura 3.25 Micrografía de FeOx/C obtenida con electrones retrodispersados

### 3.2.5.3 Propiedades texturales del catalizador FeOx/C sintetizado bajo condiciones óptimas

En la Figura 3.26 se presentan las isothermas de adsorción de nitrógeno para el soporte (carbón activado), el catalizador óptimo (FeOx/C OPT) y para el catalizador óptimo después de reacción (FeOx/C OPT-dr). De acuerdo a la clasificación IUPAC corresponde a una isoterma tipo I característica de sólidos microporosos. Se observa que la adsorción toma lugar a bajas presiones debido a la fuerte interacción entre las paredes del poro y el adsorbato. Para el llenado completo se requieren de altas presiones para favorecer la interacción entre las moléculas del adsorbato (Leofanti *et al.*, 1998). En este caso el llenado de los poros ocurrió sin condensación capilar.

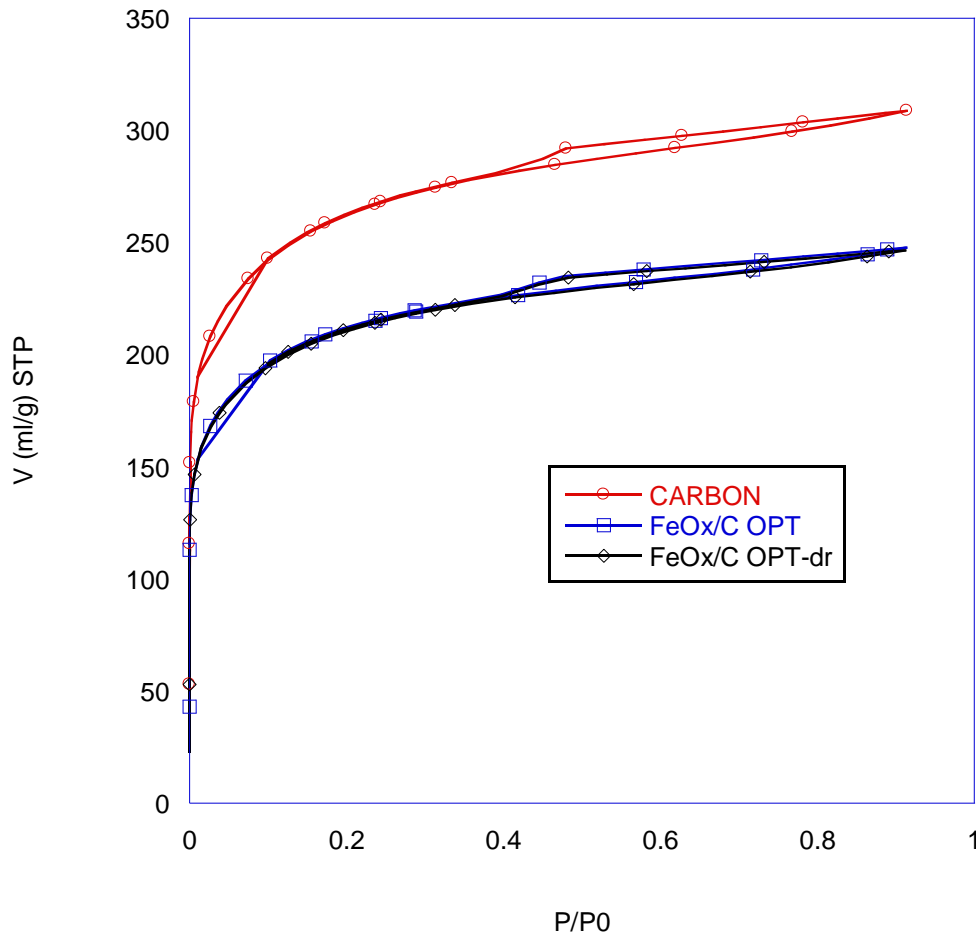


Figura 3.26 Isothermas de fisisorción de N<sub>2</sub> para carbón activado, catalizador FeOx/C óptimo y el catalizador FeOx/C después de la reacción

La histéresis es de tipo H4 de acuerdo con la clasificación IUPAC (Leofanti *et al.*, 1998). Este tipo de histéresis corresponde a sólidos formados por aglomerados de partículas formando poros entre placas.

En la Tabla 3.14 se muestran las características del soporte antes, después del pretratamiento y el catalizador después de la impregnación de las nanopartículas y después de la reacción tipo Fenton para la muestra FeO<sub>x</sub>/C.

Tabla 3.14 Propiedades físicas calculadas a partir de la ecuación BET

	Área BET (m <sup>2</sup> /g) (n=2)	V poro (cm <sup>3</sup> /g) (n=2)	Vm (cm <sup>3</sup> /g) (n=2)
Carbón Activado antes del pretratamiento	936.475 ± 2.52	0.508 ± 0.0	215.16 ± 0.58
Carbón Activado después del pretratamiento	758.40 ± 32.07	0.464 ± 0.019	174.25 ± 7.37
FeO <sub>x</sub> / C OPT	676.37 ± 31.11	0.377 ± 0.009	155.40 ± 7.15
FeO <sub>x</sub> /C OPT después de reacción	609.10 ± 83.74	0.348 ± 0.047	139.95 ± 19.24

Con el pre tratamiento, el carbón perdió 19.05 % del área superficial y 8.7% del Vp. Por otra parte, el 10.8% del área superficial se cubrió con las nanopartículas de Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> soportadas mediante el método desarrollado en el presente trabajo (Fig 3.26). La reducción en 0.087 unidades del Vp sugiere que debido a la impregnación incipiente, las nanopartículas también se depositaron dentro de los poros del carbón obstruyéndolos, es decir, redujo 0.217 unidades el Dp.

En la Figura 3.27 se muestra la distribución de microporos centrada en 0.7 nm. La disminución en la frecuencia de la distribución a partir de 0.6 nm sugiere que las nanopartículas fueron depositándose preferentemente sobre microporos con diámetros mayores a 0.6 nm.

Por otra parte, la similitud entre las isotermas y la distribución de microporos del catalizador antes y después de la reacción (Fig. 3.26 y 3.27) sugiere que la reacción de Fenton no afectó significativamente las propiedades físico-químicas del catalizador, esto concuerda con lo reportado por Toledo *et al.* (2003).

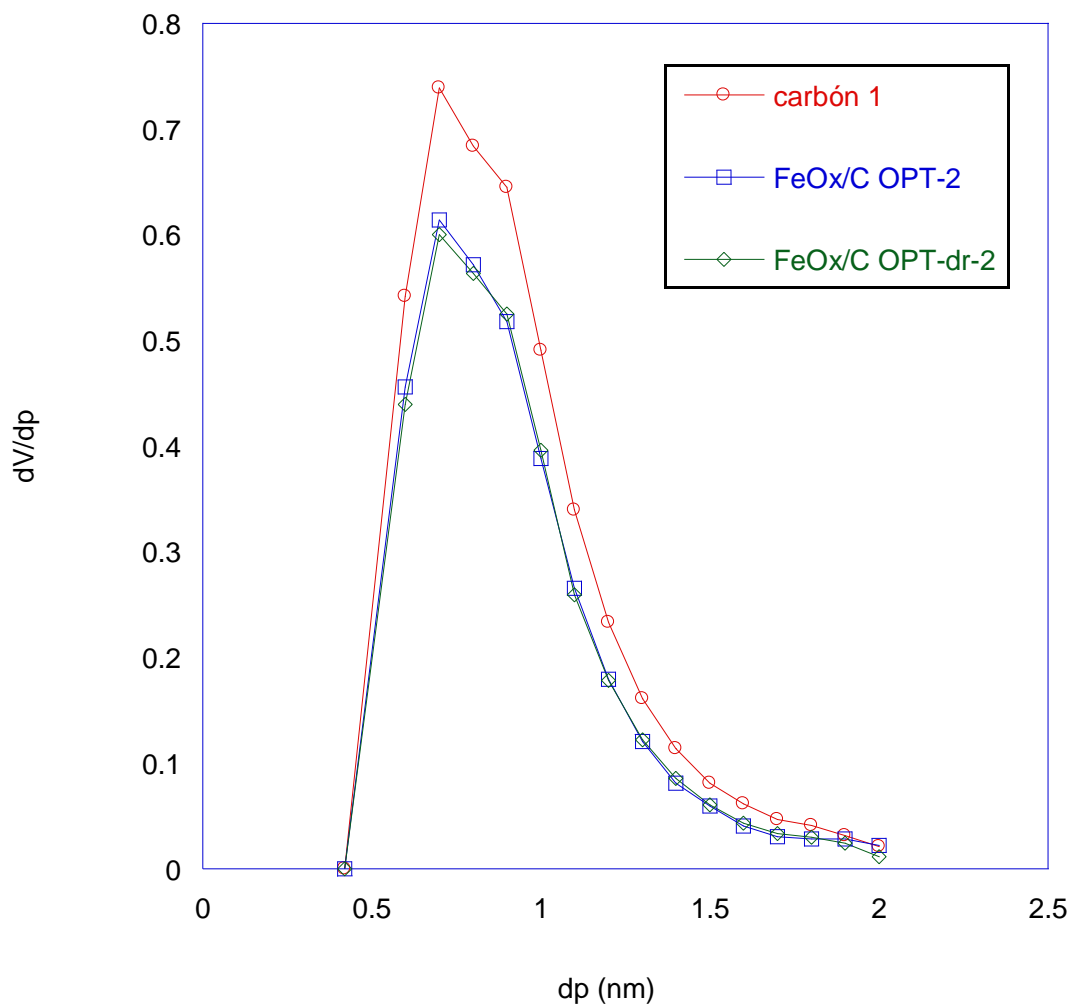


Figura 3.27 Distribución del tamaño de microporo obtenido por el método MP



### 3.2.5.4 Determinación de la Energía de Brecha (Bandgap) del nanocatalizador FeOx/C sintetizado bajo condiciones óptimas

Por medio de la espectroscopía de UV-VIS se determinaron las propiedades electrónicas de las nanopartículas de óxidos de hierro soportadas sobre el carbón activado (FeOx/C). El carbón activado se tomó como línea base para realizar el análisis. En la Figura 3.28 se presenta el valor de  $[F(R) \cdot hv]^2$  vs energía para obtener la energía del borde de absorción ( $E_g$ ). Esto se realiza trazando una línea recta que toque la mayor cantidad de puntos. El valor de la  $E_g$  se determina en el punto de intersección de la línea recta con el eje de energías en  $[F(R) \cdot hv]^2 = 0$ .

En la Figura 3.28 se observa que el catalizador óptimo de FeOx/C tiene una energía de brecha de 2.8 eV por lo que se considera un semiconductor (0-3 eV) (Strehlow y Cook, 1973). El  $E_g$  medido para el catalizador FeOx/C óptimo fue 1.1 unidades inferior al  $E_g$  del nanocatalizador Fe-ZSM5 óptimo y muy cercano al valor reportado por Ghandoor *et al.*, (2012) para nanopartículas de magnetita (2.87eV). Sin embargo, el valor medido está 0.6 eV por encima del valor reportado para la hematita en tamaño micro y a nanoescala (Gilbert *et al.*, 2009) y 0.5 eV por encima del valor reportado para nanopartículas de maghemita (Chirita y Grozescu, 2009). Por lo que este resultado sugiere que las nanopartículas fueron depositadas en fase magnetita ( $Fe_3O_4$ ).

El valor de  $E_g$  medido indica que este nanocatalizador absorbe energía en el espectro solar incluyendo el intervalo de longitud de onda de luz visible, lo que sugiere que podría tener un buen desempeño fotocatalítico para la remoción y degradación de contaminantes presentes en agua.

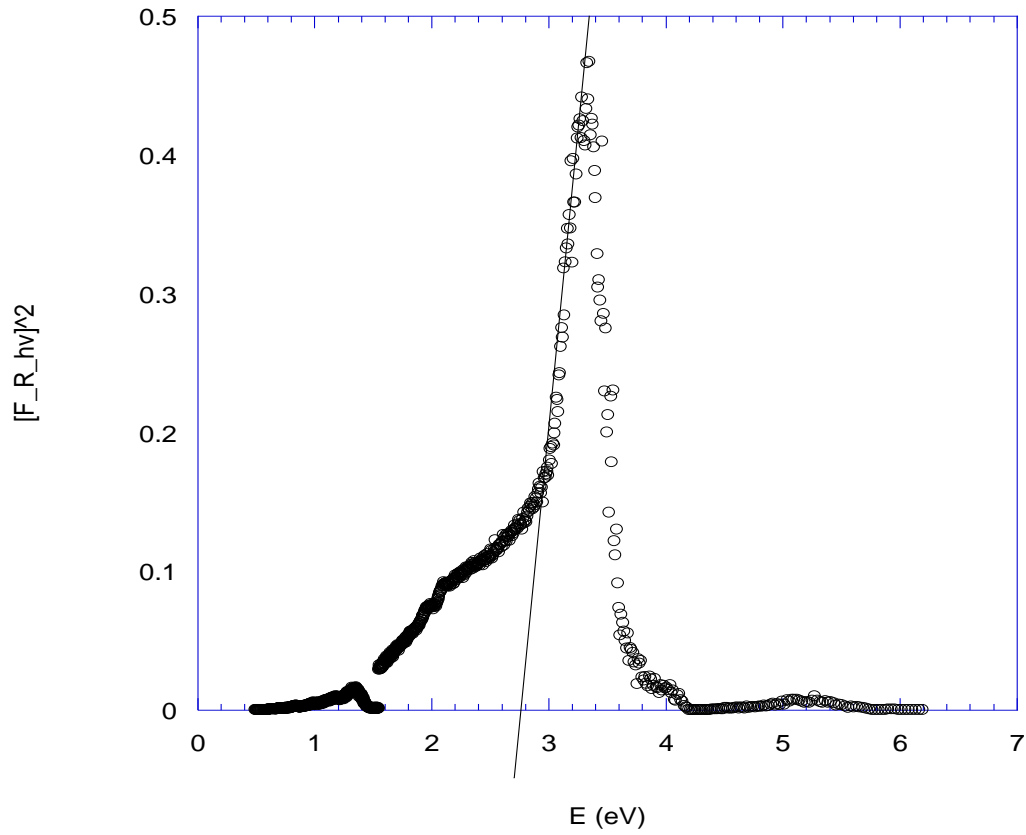


Figura 3.28 Energía de brecha del nanocatalizador FeOx/C sintetizado en condiciones óptimas

### 3.2.6 Evaluación del daño a los ácidos nucleicos de huevos de *Ascaris* producido por el Proceso de Oxidación Avanzada

Para evaluar el efecto de la reacción de Fenton heterogéneo sobre el material genético de huevos de *Ascaris suum*, se realizó la extracción de sus ácidos nucleicos (DNA y RNA), como se describió en el inciso 2.4.4, antes y después de la reacción de inactivación.

La concentración e integridad de los ácidos nucleicos extraídos, así como el tamaño de distintos fragmentos fueron verificados mediante electroforesis en gel de agarosa y posteriormente se fotodocumentaron.

En la Tabla 3.15 se muestran las concentraciones de DNA de las muestras de control y las muestras extraídas de los huevos de *Ascaris* antes y después de reacción.

Tabla 3.15. Concentraciones de ácido nucleico extraído de huevos de helminto antes y después de reacción y de muestras de rata como control

Muestra	[ADN] ng/ $\mu$ L	260/280 nm	260 nm	280 nm
hAs sin tratamiento	3040.264	1.784	3.041	1.705
hAs tratados con Fe-ZSM5 con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	88.663	1.702	0.052	0.089
hAs tratados con FeOx/C con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	33.24	1.069	0.033	0.031
P1	18.384	1.458	0.018	0.013
P2	203.517	1.633	0.204	0.125
P3	87.774	1.251	0.088	0.07

#### 3.2.6.1 Ácidos nucleicos de los huevos de *Ascaris* sin tratamiento

En la Figura 3.29 se observa la electroforesis en gel de agarosa teñido con bromuro de etidio en el cual se corrió en el primer carril un peso molecular alto (>>1000 pb) y tres muestras de DNA en el segundo carril DNA concentrado y en los carriles subsecuentes DNA diluído al 20% y 10% respectivamente.

En el gel se observaron las bandas correspondientes al DNA y RNA íntegras. Aunque, para el caso del RNA, se observó una intensa banda del RNA de transferencia que impidió observar claramente las bandas ribosomales (28S y 18S).

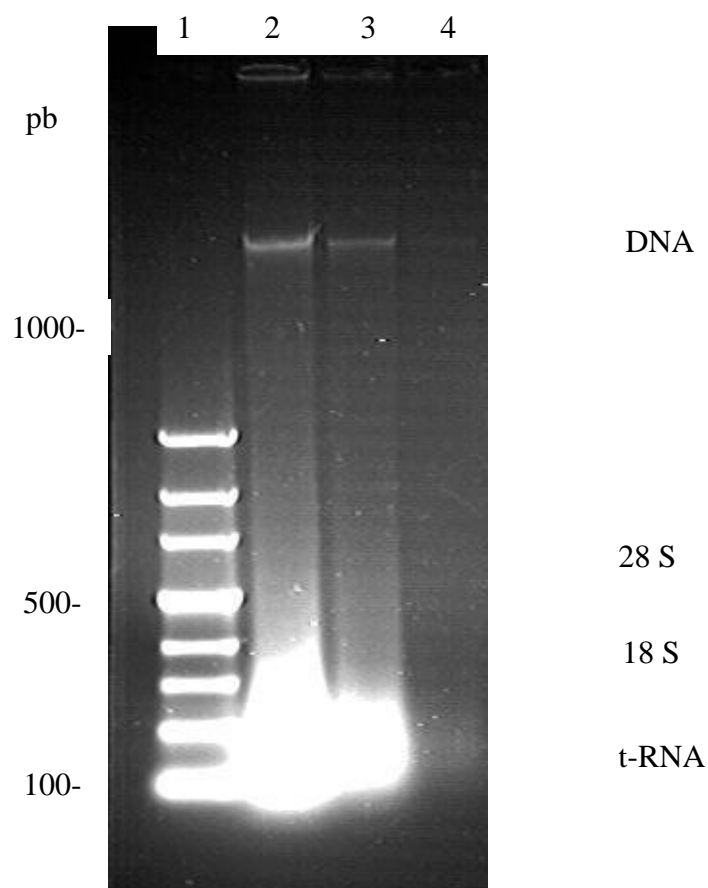


Figura 3.29 Imagen digital del gel de agarosa teñido con bromuro de etidio; carril 1: pesos moleculares en pares de bases (pb), carril 2: ácidos nucleicos de hAs sin tratamiento concentrado, carril 3: ácidos nucleicos de hAs sin tratamiento dilución 1/5, carril 4: ácidos nucleicos de hAs sin tratamiento dilución 1/10

### 3.2.6.2 Ácidos nucleicos de los huevos de *Ascaris* tratados con el sistema Fe-ZSM5 con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

En la Figura 3.30 se presenta la electroforesis en gel de agarosa teñido con bromuro de etidio en el cual se corrió en el primer puerto ácidos nucleicos de hAs sin tratamiento y en el segundo puerto ácidos nucleicos de hAs tratados con el sistema Fe-ZSM5 con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. En la Figura 3.30 se observa la presencia de las bandas de DNA y RNA (ribosomales y de transferencia) para ambos extractos. Lo que sugiere que las ROS producidas con el sistema de referencia Fe-ZSM5 con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no produjeron daño a los ácidos nucleicos de los hAs o que el daño producido es reversible.

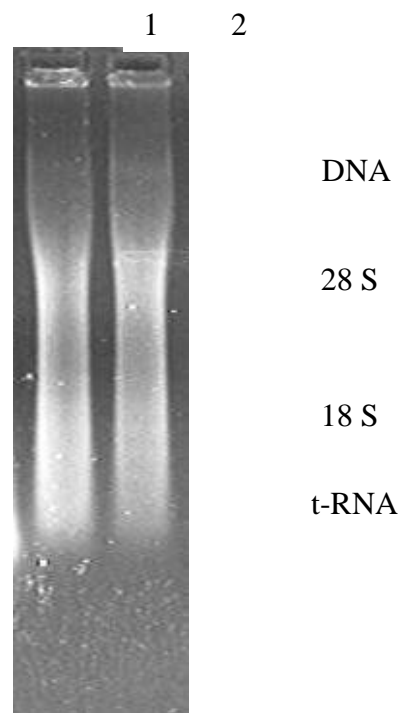


Figura 3.30 Imagen digital del gel de agarosa teñido con bromuro de etidio; carril 1: ácidos nucleicos de hAs sin tratamiento, carril 2: ácidos nucleicos de hAs tratados con el sistema Fe-ZSM5 con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

### 3.2.6.3 Ácidos nucleicos de los huevos de *Ascaris* tratados con el sistema FeOx/C con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

En la Figura 3.31 se observa la electroforesis en gel de agarosa teñido con bromuro de etidio en el cual se corrió en el primer puerto un peso molecular alto (>>1000 pb), tres muestras de DNA de rata (P1, P2 y P3), dos muestras de los huevos de *Ascaris suum* antes de la reacción y una muestra después de tratamiento con la reacción tipo Fenton. Para la muestra antes del tratamiento se observa la separación completa del DNA y del RNA; sin embargo, en la muestra obtenida después de tratamiento no se observó presencia de RNA, esto sugiere que las especies ROS degradaron el RNA. Aún cuando hay presencia de DNA, en ausencia de RNA no es posible la regeneración del material genético por lo que el nivel del daño al metabolismo genético probablemente sea irreversible lo cual sugiere muerte celular.

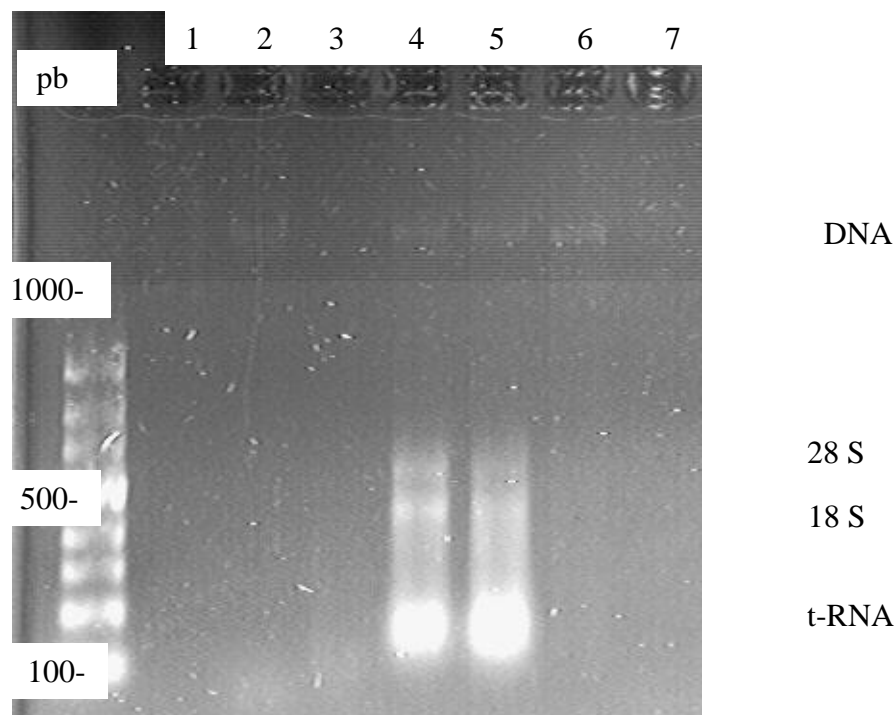


Figura 3.31 Imagen digital del gel de agarosa teñido con bromuro de etidio; carril 1: pesos moleculares en pares de bases (pb); carriles 2 a 4: DNA de rata ( $P_1$  a  $P_3$  respectivamente); carriles 5 y 6: DNA y RNA total de huevos de *Ascaris* antes de la reacción tipo Fenton; carril 7: DNA y RNA total de huevos de *Ascaris* después de la reacción tipo Fenton

### 3.2.7 Evaluación del daño a las proteínas de huevos de *Ascaris* producido por el Proceso de Oxidación Avanzada

A continuación se presenta la curva de calibración para el método Bradford. Las absorbancias siguieron una tendencia lineal con un ajuste de 0.9852 (Fig. 3.32)



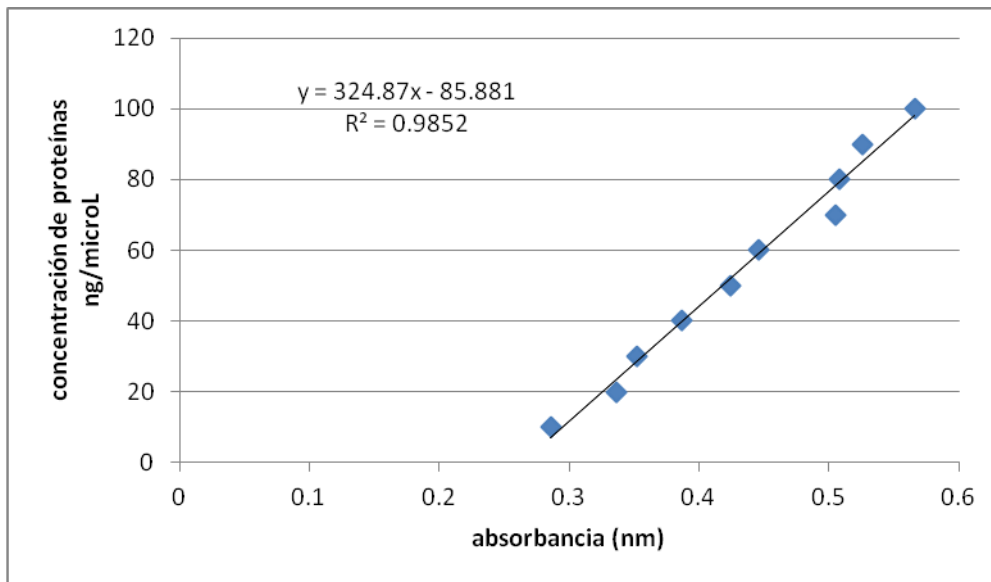


Figura 3.32 Curva de calibración utilizada en el método Bradford

Con la ecuación de ajuste se calcularon las concentraciones de proteínas correspondientes para cada extracción de las muestras. Los resultados se presentan en la Tabla 3.16

Tabla 3.16 Concentración de proteínas en los extractos obtenidos para hAs sin tratamiento y tratados con los dos sistemas desarrollados.

MUESTRA	CONCENTRACIÓN DE PROTEÍNAS (ng/ $\mu$ L) (n=2)
hAs sin tratamiento	2329.816 $\pm$ 153.912
hAs tratados con el sistema: Fe-ZSM5 con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	814.284 $\pm$ 27.566
hAs tratados con el sistema: FeOx/C con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1301.594 $\pm$ 133.238

En la Figura 3.33 se observa la electroforesis de los extractos proteínicos en gel de acrilamida teñido con azul de coomasie. Para la muestra antes de tratamiento se observó la presencia de las proteínas, principalmente de alto peso molecular, sin embargo para las dos muestras tratadas con los dos sistemas de Fenton no se observaron bandas proteínicas. Lo anterior sugiere que el proceso de Fenton aplicado degradó las proteínas provocando un daño irreversible al material genético.

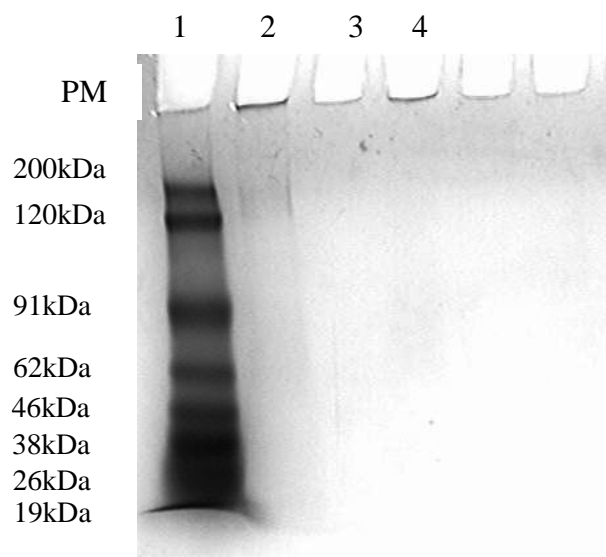


Figura 3.33 Imagen digital del gel de acrilamida teñido con azul de coomassie; carril 1: pesos moleculares de amplio rango; carril 2: extracto proteínico de hAs antes de la reacción tipo Fenton; carril 3: extracto proteínico de hA tratados con el sistema Fe-ZSM5 con  $H_2O_2$ , carril 4: extracto proteínico de hAs tratados con el sistema FeOx/C con  $H_2O_2$ .

Con base en los resultados anteriores, el daño producido con el sistema FeOx/C con  $H_2O_2$  fue mayor que el daño producido con el sistema de referencia Fe-ZSM5 con  $H_2O_2$ , ya que con el sistema de FeOx/C con  $H_2O_2$  se dañó el material genético y se degradaron las proteínas, ambos son elementos esenciales para la vida de la célula ya que sin las proteínas el RNA no puede regenerarse. En el caso del sistema de referencia aunque sólo se degradaron las proteínas esto es suficiente para provocar la muerte celular.

Es probable que las proteínas se degradaran mediante un mecanismo de oxidación polipeptida como lo reporta Imlay (2008).

El estrés oxidativo al que fueron sometidos los hAs produjo daños similares a los reportados por Jomova y Valko (2011).

## CAPITULO 4.

### 4.1 Conclusiones

En el presente trabajo se desarrolló un sistema de inactivación de huevos de *Ascaris suum* en agua dopada, basado en la reacción tipo Fenton en fase heterogénea con nanocatalizadores de óxidos de hierro soportados en carbón activado (FeOx/C) para la descomposición catalítica de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en especies reactivas de oxígeno, 10 % menos eficiente que el sistema Fe-zeolita ZSM5 y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

- El análisis estadístico (ANOVA y gráfica de Pareto) de los resultados del diseño de optimización del sistema Fe-ZSM5 con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> permitió determinar que los incrementos en la relación másica Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y en la interacción relación másica Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – tiempo de intercambio presentaron un efecto significativo y positivo sobre el % de inactivación de hAs. Por el contrario, los incrementos en tiempo de intercambio y en las interacciones entre el tiempo de intercambio - tiempo de reacción, tiempo de reacción - temperatura de calcinación, AD relación másica Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - temperatura de calcinación y tiempo de intercambio – temperatura de calcinación presentaron un efecto significativo y negativo sobre el % de inactivación de hAs (con 95% de nivel de confianza).
- Las condiciones óptimas de síntesis y operación para el sistema de oxidación Fe-ZSM5 – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, utilizando el modelo estadístico desarrollado en función de las variables cuantitativas evaluadas en este estudio, que produjeron 82.31 % de inactivación de hA en agua son:

	<b>Valor real</b>
Relación másica de Fe/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :	0.335 mg/mg
Tiempo de intercambio:	44.8 min
Tiempo de reacción:	160.5 min
Temperatura de calcinación:	320 °C
Dosis de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :	6.16 mg/L
pH de intercambio:	2.2
Relación Fe/Al :	0.279
Tiempo de calcinación:	2.8 h

- El análisis estadístico (ANOVA y gráfica de Pareto) de los resultados del diseño de optimización del sistema FeOx/C con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> permitió determinar que la interacción temperatura de calcinación – temperatura de calcinación y la relación Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> presentaron un efecto significativo y positivo sobre el porcentaje de inactivación de hAs. Por otra parte, la interacción relación másica Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – tiempo de reacción y la temperatura de calcinación tuvieron un efecto significativo y negativo sobre el porcentaje de inactivación de hAs (con 95% de nivel de confianza).

- Las condiciones óptimas de síntesis y operación para el sistema de oxidación FeOx/C – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, utilizando el modelo estadístico desarrollado en función de las variables cuantitativas evaluadas en este estudio, que produjeron 72.15 % de inactivación de hAs presentes en agua son:

<b>Variables experimentales</b>	<b>Valores reales</b>
% de Fe soportado en carbón activado:	4.5
Dosis de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :	61.64 mg/L
Relación másica Fe/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :	0.126 mg/mg
Temperatura de calcinación:	103 °C
Tiempo de calcinación:	213.2 min
Tiempo de reacción:	160.5 min
pH de la reacción de inactivación:	7

- Con el sistema propuesto en este trabajo (FeOx/C y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) se obtuvo un porcentaje de inactivación superior a los reportados por Ramírez *et al.*, (2005) y Guízar *et al.*, (2007) y tan sólo 10% menor del porcentaje de inactivación obtenido con el sistema de referencia Fe-ZSM5 con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.
- Las especies ROS producidas con el sistema propuesto (FeOx/C y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) degradaron el RNA ya que no se observaron las bandas ribosomales (28S y 18S) ni t-RNA y también degradaron las proteínas de los hAs lo que sugiere que se provocó un daño irreversible al metabolismo celular del parásito. Este tipo de daño no se observó con el sistema de referencia.

#### **4.2 Aportación a la ciencia**

- Se desarrolló y patentó una nueva técnica de síntesis de nanocatalizadores de FeOx/C mediante pruebas en laboratorio.
- Se desarrollaron dos nanocatalizadores Fe-ZSM5 y FeOx/C que no requieren el uso de ningún tipo de luz.
- El principal sistema reportado en la literatura de Fe-ZSM5 con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> empleado para la degradación de contaminantes recalcitrantes, mostró un porcentaje eficiente de inactivación de hAs.
- Con el sistema propuesto FeOx/C con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se produjo un daño celular mayor que con el sistema de referencia Fe-ZSM5 con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

#### **4.3 Recomendaciones**

Para trabajos posteriores se recomienda:

- Evaluar la vida útil del catalizador mediante ciclos de reacción.
- Investigar la posible regeneración del catalizador agotado.
- Evaluar la eficiencia del catalizador con agua residual real contaminada con hAI bajo condiciones óptimas.
- Determinar la producción de radicales ROS.

## GLOSARIO

### ***Aguas crudas***

Son las aguas residuales sin tratamiento (inciso 3.2 de la NOM-003-SEMARNAT-1997).

### ***Aguas para uso Agrícola***

La aplicación de agua nacional para el riego destinado a la producción agrícola y la preparación de ésta para la primera enajenación, siempre que los productos no hayan sido objeto de transformación industrial (fracción LIII del artículo 3 de la LAN).

### ***Aguas Residuales***

Las aguas de composición variada provenientes de las descargas de usos público urbano, doméstico, industrial, comercial, de servicios, agrícola, pecuario, de las plantas de tratamiento y en general, de cualquier uso, así como la mezcla de ellas (fracción VI del artículo 3 de la LAN).

### ***Aguas residuales tratadas***

Son aquellas que mediante procesos individuales o combinados de tipo físicos, químicos, biológicos u otros, se han adecuado para hacerlas aptas para su reúso en servicios al público (inciso 3.3 de la NOM-003-SEMARNAT-1997).

### ***Aprovechamiento***

Aplicación del agua en actividades que no impliquen consumo de la misma (fracción VII del artículo 3 de la LAN).

### ***Condiciones Particulares de Descarga***

El conjunto de parámetros físicos, químicos y biológicos y de sus niveles máximos permitidos en las descargas de agua residual, determinados por la Comisión o por el Organismo de Cuenca que corresponda, conforme a sus respectivas competencias, para cada usuario, para un determinado uso o grupo de usuarios de un cuerpo receptor específico con el fin de conservar y controlar la calidad de las aguas conforme a la presente Ley y los reglamentos derivados de ella (fracción XIV del artículo 3 de la LAN).

### ***Contaminación***

La presencia en el ambiente de uno o más contaminantes o de cualquier combinación de ellos que cause desequilibrio ecológico (fracción VI del artículo 3 de la LGEEPA).

### ***Contaminante***

Toda materia o energía en cualesquiera de sus estados físicos y formas, que al incorporarse o actuar en la atmósfera, agua, suelo, flora, fauna o cualquier

elemento natural, altere o modifique su composición y condición natural (fracción VII del artículo 3 de la LGEEPA).

### ***Contaminantes patógenos y parasitarios***

Son los microorganismos, quistes y huevos de parásitos que pueden estar presentes en las aguas residuales y que representan un riesgo a la salud humana, flora o fauna (inciso 3.5 de la NOM-003-SEMARNAT-1997).

### ***Cuerpo Receptor***

La corriente o depósito natural de agua, presas, cauces, zonas marinas o bienes nacionales donde se descargan aguas residuales, así como los terrenos en donde se infiltran o inyectan dichas aguas, cuando puedan contaminar los suelos, subsuelo o los acuíferos (fracción XVII del artículo 3 de la LAN).

### ***Descarga***

La acción de verter, infiltrar, depositar o inyectar aguas residuales a un cuerpo receptor (fracción XXII del artículo 3 de la LAN)

### ***Electrones retrodispersados***

La señal de electrones retrodispersados está compuesta por aquellos electrones que emergen de la muestra con una energía superior a 50 eV. Estos electrones proceden en su mayoría del haz incidente que rebota en el material después de diferentes interacciones. La intensidad de la señal de retrodispersados, para una energía dada del haz, depende del número atómico del material (a mayor número atómico mayor intensidad). Este hecho permite distinguir fases de un material de diferente composición química. Las zonas con menor número atómico se verán más oscuras que las zonas que tienen mayor número atómico.

### ***Helminto***

Término designado a un amplio grupo de organismos que incluye a todos los gusanos parásitos (de humanos, animales y vegetales) y de vida libre, con formas y tamaños variados (Anexo 1 de la NOM-003-SEMARNAT-1997).

### ***Límite máximo permisible***

Valor o intervalo asignado a un parámetro, que no debe ser excedido por el responsable del suministro de agua residual tratada (inciso 3.9 de la NOM-003-SEMARNAT-1997).

### ***Nematelmintos***

Gusanos de cuerpo alargado y forma cilíndrica. Algunas especies enteroparásitas de humanos y animales son: *Ascaris lumbricoides*, *Toxocara canis*, *Enterobius vermicularis* y *Trichuris trichiura*, entre otros (Anexo 1 de la NOM-003-SEMARNAT-1997).



**Normas Oficiales Mexicanas**

Aquellas expedidas por la Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales, en los términos de la Ley Federal sobre Metrología y Normalización referidas a la conservación, seguridad y calidad en la explotación, uso, aprovechamiento y administración de las aguas nacionales y de los bienes nacionales a los que se refiere el artículo 113 de la LAN (fracción XXXVIII del artículo 3 de la LAN).

**POA**

Los Procesos de Oxidación Avanzada (POA) han sido definidos por Glaze *et al.*, 1987) como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo (HO<sup>•</sup>).

**Reúso**

La explotación, uso o aprovechamiento de aguas residuales con o sin tratamiento previo (fracción XLVI del artículo 3 de la LAN).

**Reúso en servicios al público con contacto directo.**

Es el que se destina a actividades donde el público usuario esté expuesto directamente o en contacto físico. En lo que corresponde a esta Norma Oficial Mexicana se consideran los siguientes reúsos: llenado de lagos y canales artificiales recreativos con paseos en lancha, remo canotaje y esquí; fuentes de ornato, lavado de vehículos, riego de parques y jardines (inciso 3.11 de la NOM-003-SEMARNAT-1997).

**Viabilidad**

La viabilidad de un huevo de helminto (hH) se define como su capacidad para desarrollar la larva e infectar al ser humano y animales que lo alojan.

**Inactivación**

La inactivación es la supresión de la actividad biológica, es decir, la pérdida de la viabilidad.

## REFERENCIAS

- Adekunle A. y Ozoemena K. (2010) Voltammetric and impedimetric properties of nano-scaled  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  catalyst supported on multi-walled carbon nanotubes: Catalytic detection of dopamine. *Int. J. Electrochem. Sci.* **5**, 1726-1742.
- Akasaka S., Yamamoto K. (1994) Hydrogen peroxide induces G:C to T:A and G:C to C:G transversion in the supF gene of *Escherichia coli*. *Mol. Gen. Genet.* **243**, 500-505.
- Al Salem S., Abouzaid H. (2006) Wastewater reuse for agriculture: Regional health perspective. *Eastern Mediterranean Health Journal* **12**, (3-4), 446-458.
- Alam S., Anand C., Zaidi S., Naidu T., Al-Deyab S., Vinu A. (2011) Iron oxide nanoparticles embedded onto 3D mesochannels of KIT-6 with different pore diameters and their excellent magnetic properties. *Chem.- An Asian Journal* **6** (3), 834-841.
- Alcalá M. y Real C. (2006) Synthesis based on the wet impregnation method and characterization of iron and iron oxide-silica nanocomposites. *Solid State Ionics*, **177**, 955-960.
- Almeida M., Erthal R., Padua E., Silveira L., Amélia L. (2008) Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta* **76**, 965-977.
- Amoah P., Drechsel P., Abaidoo RC., Ntow WJ. (2006) Pesticide and pathogen contamination of vegetables in Ghana's urban markets. *Arch Environ. Contam. Toxicol.* **50**, 1-6.
- Andreozzi R., Caprio V., Marotta R. (2002a) Oxidation of 3,4-dihydroxybenzoic acid by means of hydrogen peroxide in aqueous goethite slurry. *Water Res.* **36**, 2761-2768.
- Andreozzi R., D'Apuzzo A., Marotta R. (2002b) Oxidation of aromatic substrates in water/goethite slurry by means of hydrogen peroxide. *Water. Res.* **36**, 4691-4698.
- Anipsitakis G., y Dionysios D. (2004) Radical generation by the interaction of transition metals with common oxidants. *Environ. Sci. Technol.* **38**, 3705-3712
- Araña J., González O., Doña J., Herrera J., Garriga C., Pérez J., Hidalgo M., Navío J. (2003) Role of  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  as  $\text{TiO}_2$  dopant ions in photocatalytic degradation of carboxylic acids, *J. Mol. Catal. A- Chem.* **197**, 157-171.
- Aravindhan R., Fathima N., Rao J., Nair B. (2006) Wet oxidation of acid brown dye by hydrogen peroxide using heterogeneous catalyst Mn-salen-Y zeolite: a potential catalyst. *J. Hazard. Mater.* **138**, 152-159.
- Arias Moreno Christian (2008) Desarrollo y aplicación de foto catalizadores soportados en carbón activado a base de óxidos de hierro para remover atrazina y metilparatió presentes en agua, Tesis de licenciatura de Ingeniería Química, Facultad de Química, UNAM.
- Arslan I., Balcioglu A. (1999) Degradation of commercial reactive dyestuffs by heterogeneous and homogeneous advanced oxidation processes. *Dyes pigments* **43**, 95-108.

- Baker M., He S. (1991) Elaboration of celular DNA breads by hydroperoxides. *Free Radical Biol. Med.* **11**, 563-572.
- Baldrian P., Merhautová V., Gabriel J., Nerud F., Stopka P., Hrubý M., Benes M. (2006) Decolorization of synthetic dyes by hydrogen peroxide with heterogeneous catalysis by mixed iron oxides. *Appl. Catal. B: Environ.* **66**, 258-264.
- Balu A., Pineda A., Yoshida K., Campelo J., Gai P., Luque R., Romero A. (2010) Fe/Al synergy in Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles supported on porous aluminosilicate materials: excelling activities in oxidation reactions. *Chem. Commun.* **46**, 7825-7827.
- Bandala E., Corona-Vásquez B., Guisar R., Uscanga M. (2007) Aplicación de procesos avanzados de oxidación en la desactivación secuencial de microorganismos resistentes en agua. *Ciencia ahora* **20**, 52-63.
- Bandala E., González L., de la Hoz F., Pelaez M., Dionysiou D., Dunlop P., Byrne J., Sanchez J. (2011) Application of azo dyes as dosimetric indicators for enhanced photocatalytic solar disinfection (ENPHOSODIS). *J. PhotoChem. PhotoBio. A: Chem.* **218**, 185-191.
- Barb W. G., Baendale J. H., George P., Hardgrace K. R. (1951) Reaction of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide, Part 1. The ferrous ion reaction, *Trans Faraday Soc.*, 47.
- Barrault J., Abdellaoui M., Bouchoule C., Majesté A., Tatibouët J., Louloudi A., Papayannakos N., Gangas N., (2000a) Catalytic wet peroxide oxidation over mixed (Al-Fe) pillared clays. *Appl. Catal. B Environ.* **27**, L225-L230.
- Barrault J., Tatibouët J., Papayannakos N. (2000b) Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over pillared clays containing iron or copper species. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences- Series IIC- Chemistry* **3**, 777-783.
- Barreiro J., Capelato M., Martin-Neto L., Hansen H. (2007) Oxidative decomposition of atrazine by a Fenton-like reaction in a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ferrihydrite system. *Water Res.* **41**, 55-62
- Becker y Wentworth, Quimica General, Ed. Reverté, 1977
- Ben Ayed L., Schijven J., Alouni Z., Jemli M., Sabbahi S. (2009) Presence of parasitic protozoa and helminth in sewage and efficiency of sewage treatment in Tunisia. *Parasitol. Res.* **105**, 393-406.
- Bensasson R., Land E., Truscott T. (1993) Excited states and free radicals in biology and medicine. Contributions from flash photolysis and pulse radiolysis. Ed. Oxford University.
- Bergendahl J. y O'shaughnessy J. (2004) Applications of advanced oxidation for wastewater treatment, obtenido el 21 de junio del 2011 de la página <http://www.wpi.edu/Images/CMS/NEABC/wastewatersummary.pdf>.
- Bishop W. F., Stern G. Fleischmann M., Marshall L. S. (1968) Hydrogen peroxide catalytic oxidation of refractory organics in municipal wastewaters, I & EC Process Design and Development, 7(1).
- Bobu M., Yediler A., Siminiceanu I., Schulte-Hostede S. (2008) Degradation studies of ciprofloxacin on a pillared iron catalyst. *Appl. Catal. B Environ.* **83**, 15-23.

- Bokare A., Chikate R. Rode V., Paknikar M. (2008) Iron-nickel bimetallic nanoparticles for reductive degradation of azo dye Orange G in aqueous solution. *Appl. Catal. B: Environ.* **79**, 270-278.
- Bonelli R., Albonetti S., Morandi V., Ortolani L., Riccobene P., Scirè S., Zacchini S. (2011) Design of nano-sized FeOx and Au/FeOx catalysts supported on CeO<sub>2</sub> for total oxidation of VOC. *Appl. Catal. A* **395**, 10-18.
- Bossmann, S. H., Oliveros, E., Goeb, S., Kantor, M., Goeppert, A., Braun, A. M., Lei, L., and Yue, P. L. (2001) Oxidative degradation of polyvinyl alcohol by the photochemical enhance Fenton reaction. Evidence for de formation of supermacromolecules. *Prog. React. Kinet. Mec.* **26**, 113-137.
- Bossmann, S. H, Thanh, H. L., Shahin, N., Bonfill, A., Woerner, M., and Braun, A. M. (2002) Fe(bhy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> / TiO<sub>2</sub>-codoped zeolites: Synthesis, characterization, and first application in photocatalysis. *Chem. Phys.* **3**, 401-407.
- Bossmann S., Wörner M., Pokhrel M., Baumeister B., Göb S., Braun A. (2009) Ruthenium (II)-tris-bipyridine/titanium dioxide codoped zeolite Y photocatalyst: Performance optimization using 2,4-xylidine (1-amino-2,4-dimethyl-benzene). *Sep. Purif. Technol.* **67**, 201-207.
- Box G., Hunter W. y Hunter J. (1988) Estadística para investigadores, Editorial Reverté, Barcelona. ISBN 84-291-5041-2
- Brandenberger S., Kröcher O., Casapu M., Tissler A., Althoff R. (2011) Hydrothermal deactivation of Fe-ZSM5 catalysts for the selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub>. *Appl. Catal. B: Environ.* **101**, 649-659.
- Brownell S. A. y Nelson K.L. (2006) Inactivation of single-celled *Ascaris suum* eggs by low pressure UV radiation. *Appl. Environ. Microbiol.* **72** (3), 2178-2184.
- Bukur D. B., Okabe K., Rosynek M. P., Li C., Wang D., Rao K. R. P. M. and Huffman G. P. (1995) Activation studies with a precipitated iron catalyst for Frisher-Tropsch synthesis. *J. Catal.* **155**, 353-365.
- Caballero Suárez Luis (2011) Introducción a la catálisis heterogénea, Universidad Nacional de Colombia, pp. 172-173, ISBN 9587012070, 9789587012071
- Cadet J., Delatour T., Douki T., Gasparutto D., Pouget J., Ravanat J., Sauvaigo S. (1999) Hydroxyl radicals and DNA base damage. *Mutat. Res.* **424**, (1-2), 9-21.
- Campo M. y Grigera R. (2004) Molecular Dynamics simulation of ·OH in Water. *Mol. Simulat.* **30** (8), 537-542.
- Carriazo J., Guélou E., Barrault J., Tatibouët J., Moreno S. (2003) Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Al-Cu or Al-Fe modified clays. *Appl. Clay Sci.* **22**, 303-308.
- Carriazo J., Guélou E., Barrault J., Tatibouët J., Molina R., Moreno S. (2005a) Synthesis of pillared clays containing Al, Al-Fe or Al-Ce-Fe from a bentonite: characterization and catalytic activity. *Catal. Today* **107-108**, 126-132.
- Carriazo J., Guélou E., Barrault J., Tatibouët J., Molina R., Moreno S. (2005b) Catalytic wet peroxide oxidation of phenol by pillared clays containing Al-Ce-Fe. *Water Res.* **39**, 3891-3899.
- Catrinescu, C., Teodosiu, C., Macovenau, M. Miehe-Brendlé, J., Lê Dred, R. (2003) Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe-exchanged pillared beidellite. *Water Res.* **37**, 1154-1160.

- Caudo S., Centi G., Genovese C., Perathoner S. (2007) Copper- and iron-pillared clay catalysts for the WHPCO of model and real wastewater streams from olive oil milling production. *Appl. Catal. B Environ.* **70**, 437-446.
- Caudo S., Centi G., Genovese C., Perathoner S. (2008) Copper-pillared clays (Cu-PILC) for agro-food wastewater purification with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Micropor. Mesopor. Mater.* **107**, 46-57.
- Centi G., Perathoner S., Torre T., Grazia Verduna M. (2000) Catalytic wet oxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> of carboxylic acids on homogeneous and heterogeneous Fenton-type catalysts. *Catal. Today* **55**, 61-69.
- Chen A., Ma X., Sun H. (2008) Decolorization of KN-R catalyzed by Fe-containing Y and ZSM5 zeolites. *J. Hazard. Mater.* **156**, 568-575.
- Chen H., Sachtler W. (1998) Activity and durability of Fe/ZSM5 catalysts for lean burn NOx reduction in the presence of water vapor. *Catal. Today* **42**, 73.
- Chen F., Xie Y., He Jianjun, Zhao J. (2001) Photo-Fenton degradation of dye in methanolic solution under UV and visible radiation. *J. Photochem. Photobiol. A.* **138**, 139-146.
- Chen J., Zhu L. (2006) Catalytic degradation of Orange II by UV- Fenton with hydroxyl-Fe-pillared bentonite in water. *Chemosphere* **65**, 1249-1255.
- Chen J., Zhu L. (2007) Heterogeneous UV-Fenton catalytic degradation of dyestuff in water with hydroxyl-Fe pillared bentonite. *Catal. Today* **146**, 463-470.
- Chen Y., Li G., Yang F., Zhang S. (2011) Mn/ZSM5 participation in the degradation of cellulose under phosphoric acid media. *Polym. Degrad. Stabil.* **96**, 863-869.
- Chi G., Nagy Z., Huddersman K. (2011) Kinetic modeling of the Fenton-like oxidation of maleic acid using a heterogeneous modified polyacrylonitrile (PAN) catalyst. *Prog. React. Kinet. Mec.* **36**, 189-214.
- Chirchi L., Ghorbel A. (2002) Use of various Fe-modified montmorillonite samples for 4-nitrophenol degradation by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Appl. Clay Sci.* **21**, 271-276.
- Chirita M. y Grozescu I. (2009) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-nanoparticles, physical properties and their photochemical and photoelectrochemical applications. *Chem. Bull. Politehnica Univ.* **54** (68), 1.
- Cho M., Chung H., Choi W., Yoon J. (2004) Linear correlation between inactivation of *E. coli* and OH radical concentration in TiO<sub>2</sub> photocatalytic disinfection, *Water Res.* **38**, 1069-1077.
- Choi H., Jung H., Kim J. (2004) Alumina-supported iron oxide nanoparticle comprising iron oxide fixed on an alumina support with an, Korea Patent 1020060115418.
- Chong M., Jin B., Chow C., Saint C., (2010) Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review, *Water Res.* **44**, 2997- 3027.
- Chou S., Huang C., (1999) Application of a supported iron oxyhydroxide catalyst in oxidation of benzoic acid by hydrogen peroxide, *Chemosphere* **38**, 2719-2731.
- Cifuentes E., Blumenthal U., Ruiz-Palacios G., Bennett s., Peasey A., (1993) Health impact evaluation of wastewater in Mexico. *Public Health Rev.* **36**, 243-250.
- Cifuentes E. Gomez M. Blumenthal U. Tellez M., Romieu I. Ruiz-Palacios G., Ruiz-Velazco S. (2000) Risk factors for *Giardia intestinalis* infection in agricultural



- villages practicing wastewater irrigation in Mexico, *Am. J. Trop. Med. Hyg.* **62** (3), 388-392.
- Coker E. (2010) A metal nanocluster composite material for use as a conductive catalyst. Patente US7767610.
- Comisión Hidrológica de la Cuenca del Valle de México (1970) Uso agrícola de las aguas negras, Secretaría de Recursos Hidráulicos.
- Cordier A., de Resende V., Weibel A., De Grave E., Peigney A., Laurent C. (2010) Catalytic Chemical Vapor Deposition synthesis of double-walled and few-walled carbon nanotubes by using a MoO<sub>3</sub>-supported conditioning catalyst to control the formation of iron catalytic particles within an  $\gamma$ -Al<sub>1.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> self-supported foam. *J. Phys. Chem.* **114**, 19188- 19193.
- Costa R., Moura F., Ardisson J., Fabris J., Lago R. (2008) Highly active heterogeneous Fenton-like systems base don Fe<sup>0</sup> / Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composites prepared by controlled reduction of iron oxides. *Appl. Catal. B: Environ.* **83**, 131-139.
- Cruzat C., Peña O., Meléndrez M., Díaz Visurraga J. y Cárdenas G. (2011) Synthesis, Characterization and properties of magnetic colloids supported on chitosan, *Colloid Polym. Sci.* **289**, 21-31.
- Cutolo S., Matté M., Rocha, A. (2006) Monitoring of parasitological contamination in treated wastewater from activated sludge system. *Manag. Environ. Quality* **17**, 43-56.
- Da Silva D., Skeff K., Coaquira J., Araujo P., Cintra D., Lima E., Guilherme L., Mosiniewicz-Szablewska E., Morais P. (2010) Magnetic characterization of vermiculite-based magnetic nanocomposites. *J. Non-Cryst. Solids* **356**, 2574-2577.
- Daud N., Hameed B. (2011) Acid red 1 dye decolorization by heterogeneous Fenton-like reaction using Fe/kaolin catalyst. *Desalination* **269**, 291-293
- De Laat J y Gallard H. (1999) Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by Fe (III) in homogeneous aqueous solution: mechanism and kinetic modeling. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 2726-2732.
- De Lemos C., De Castro J., Zerbini A., Godinho V. (2003) Inactivation of *E. coli* and helminth eggs in aerobic and anaerobic effluents using UV radiation. *Water Sci. Technol.* **47**, 185-192.
- De León M., Castiglioni J., Bussi J., Sergio M. (2008) Catalytic activity of an iron-pillared montmorillonitic clay mineral in heterogeneous photo-Fenton process. *Catal. Today* **133-135**, 600-605.
- De Souza G., Rodrigues L., de Oliveira W., Chernicharo C., Guimaraes M., Massara C., Grossi P. (2011) Disinfection of domestic effluents by gamma radiation: Effects on the inactivation of *Ascaris lumbricoides* eggs. *Water Res.* **45**, 5523-5528.
- De Victorica y Galván M. (2003) Preliminary testing of a rapid coupled methodology for quantitation/viability determination of helminth eggs in raw and treated wastewater. *Water Res.* **37**, 1278-1287.
- Delgass W., Garten R., Boudart M. (1969) Dehydration and adsorbate interactions of Fe-Y zeolite by Mössbauer spectroscopy. *J. Phys. Chem.* **73** (9) 2970-2979.



- Dhananjewan M.R., Kiwi J., Albers P., and Enea O. (2001) Photo-assisted immobilized Fenton degradation up to pH 8 of azo dye orange II mediated by  $\text{Fe}^{3+}$ /Nafion/glass fibers. *Helvet Chim. Acta* **84**, 3433-3445.
- Divakar D., Romero-Sáez M., Pereda-Ayo B., Aranzabal A., González-Marcos J., González-Velasco J. (2011) Catalytic oxidation of trichloroethylene over Fe-zeolites, *Catal. Today* **176**, 357-360.
- Domènech X., Jardim W., Litter M. (2001) Cap. 1, Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea, Blesa M. (Ed) Comisión Nacional de Energía Atómica, Unidad de Actividad Química, Texto colectivo elaborado por la Red CYTED VIII-G, Buenos Aires, Argentina.
- Doocey D., Sharrat P., Cundy C., Plaisted R. (2004) Zeolite-mediated advanced oxidation of model chlorinated phenolic aqueous waste part 2: solid phase catalysis. *Process Saf. Environ. Prot.* **82**, 359-364.
- Douki T, Reynaud-Angelin A, Cadet J, Sage E (2003), Bipyrimidine photoproducts rather than oxidative lesions are the main type of DNA damage involved in the genotoxic effect of solar UVA radiation, *Biochemistry* **42** (30), 9221–6.
- Dramou B., Shah V., Pinto J. (2008) A kinetic model for microbial decontamination of water based on a modified Fenton reaction. *Energy Environ. Sci.* **1**, 395-402.
- Du K., Fu W., Wei R., Yang H., Xu J., Chang L. Yu Q., Zou G. (2008) Ultrasonic-assisted synthesis of highly dispersed  $\text{MoO}_3$  nanospheres using 3-mercaptopropyltrimethoxysilane, *Ultrason. Sonochem.* **15**, 233-238.
- Du A., Feng C., Li Q., Zhao Y., Tai X. (2008) Photodegradation of NPE-10 surfactant by Au-doped nano- $\text{TiO}_2$ . *Colloids Surf A Physicochem Eng. Asp.* **315**, 254-258.
- Duarte F., Maldonado-Hódar F., Pérez-Cadenas A., Madeira L. (2009) Fenton-like degradation of azo-dye Orange II catalyzed by transition metal on carbon aerogels, *Appl. Catal. B: Environ.* **85**, 139-147.
- Dubkov K., Ovanesyan N., Shteinman A., Starokon E., Panov G. (2002) Evolution of iron states and formation of a-sites upon activation of FeZSM5 zeolites. *J. Catal.* **207** 341-352.
- Dükkanci M., Gündüz G., Yilmaz S., Prihod'ko R. (2010) Heterogeneous Fenton-like degradation of Rhodamine 6G in water using CuFeZSM5 zeolite catalyst prepared by hydrothermal synthesis. *J. Hazard. Mater.* **181**, 343-350.
- E. C. Martínez y G. D. López (2008) Tratamiento químico de contaminantes orgánicos. El proceso Fenton. obtenido en noviembre del 2008 de la página [www.fundacionypf.org.ar/premios/Fenton\\_paper.pdf](http://www.fundacionypf.org.ar/premios/Fenton_paper.pdf)
- Engelbert Report. (1985) Health aspects of wastewater and excreta use in agriculture. **23**, 11-19.
- Emmi S. y Takács E. (2008) Radiation Chemistry, Capítulo 6, Ed. EDP Sciences.
- EPA (1976) Concentraciones máximas recomendables y/o límites estimados para aguas de riego, bajado el 2 de abril de 2009 de la página <http://www.cepis.ops-oms.org/bvsacd/scan/009932/009932-03c.pdf>
- Espinoza Valdemar Rosa María, González Cardoso Griselda, (1999) La problemática ambiental, UAM-Azcapozalco.

- Fajerwerg K. y Debellefontaine H. (1996) Wet oxidation of phenol by hydrogen peroxide using heterogeneous catalysis Fe-ZSM5: a promising catalyst. *Appl. Catal. B* **10**, L229-L235.
- Fajerwerg K., Foussard J., Perrard A., Debellefontaine H. (1997) Wet oxidation of phenol by hydrogen peroxide: the key role of pH on the catalytic behavior of Fe-ZSM5. *Water Sci. Technol.* **35**, 103-110.
- Fajerwerg K., Castan T., Foussard J., Perrard A. (2000) Dependency on some operating parameters during wet oxidation of phenol by hydrogen peroxide with Fe-ZSM5 zeolite, *Environ. Technol.* **21**, 337-344.
- Fendler J. (1998), Nanoparticles and nanostructured films, Ed. Wiley-VCH, USA.
- Feng X. B., Hall W. K. (1997) Unusual structure and stability of iron-oxygen nano-clusters in Fe-ZSM5 catalysts *Catal. Lett.* **45**(1-2), 15-19.
- Feng X. B., Hall W. K. (1997) FeZSM5: A durable SCR catalyst for NO<sub>x</sub> removal from combustion streams. *J. Catal.* **166**, 368-376.
- Feng J., Hu X., Yue P., Zhu H. y Lu, G. (2003a) Degradation of azo-dye Orange II by a photo assisted Fenton reaction using a novel composite of iron oxide and silicate nanoparticles as a catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* **42**, 2058-2066.
- Feng J., Hu X., Yue P., Zhu H. y Lu G. (2003) A novel laponite clay-based Fe nanocomposite and its photo-catalytic activity in photo-assisted degradation of orange II, *Chem. Eng. Sci.* **58**, 679-685.
- Feng J., Hu X., Yue P. (2004a) Novel bentonite clay-based Fe-nanocomposite as a heterogeneous catalyst for photo-Fenton discoloration and mineralization of Orange II. *Environ. Sci. Technol.* **38**, 269- 275.
- Feng J., Hu X., Yue P. (2004b) Discoloration and mineralization of Orange II using different heterogeneous catalyst containing Fe: a comparative study. *Environ. Sci. Technol.* **38**, 5773-5778.
- Fernandez J., Bandara J., López A., Buffet P., and Kivi J. (1999) Photoassisted Fenton degradation of nonbiodegradable azo dye (orange II) in Fe-free solutions mediated by cation transfer membranes, *Langmuir* **15**, 185-192.
- Gajovic A., Silva A., Segundo R., Sturm S., Jancar B., Ceh M. (2011) Tailoring the phase composition and morphology of Bi-doped goethite-hematite nanostructures and their catalytic activity in the degradation of an actual pesticide using a photo-Fenton-like process, *Appl. Catal. B: Environ.* **103**, 351-361.
- Galeano I., Vicente M., Gil A. (2011) Treatment of municipal leachate of landfill by Fenton-like heterogeneous catalytic wet peroxide oxidation using an Al/Fe-pillared montmorillonite as active catalyst. *Chem. Eng. J.* **178**, 146-153.
- Gallard H. y De Laat J. (2001) Kinetics of oxidation of chlorobenzenes and phenylureas by Fe(II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Fe(III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Evidence of reduction and oxidation reactions of intermediates by Fe(II) or Fe (III). *Chemosphere* **42**, 405-413.
- García Ferreras E., Hernández Martín P. y Cortina Pallas J. L. (2005) Soportes poliméricos impregnados en partículas metálicas para la descontaminación de aguas subterráneas, Tesis de licenciatura en Ingeniería Química, Universitat Politècnica de Catalunya.
- García J., Mejía L., Bandala E., Corona B. (2008) Inactivación de huevos de helminto mediante fotocátalisis homogénea. *Aquaforum* **49**, 14-18.

- Gau S. H., Chang F. S. (1996) Improved Fenton Method to remove recalcitrant organics in landfill leachate. *Wat. Sci. Technol.* **34** (7-8), 455-462.
- Garrido-Ramírez E., Theng B., Mora M. (2010) Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions – A review. *Appl. Clay Sci.* **47**, 182-192.
- Gilbert B., Frandsen C., Maxey E., Sherman D. (2009) Band-gap measurements of bulk and nanoscale hematite by soft x-ray spectroscopy. *Phys. Rev. B* **79**, 035108.
- Giordano G., Perathoner S., Centi G., De Rosa S., Granato T., Katovic A., Siciliano A., Tagarelli A., Tripicchio F. (2007) Wet hydrogen peroxide catalytic oxidation of olive oil mill wastewaters using Cu-zeolite and Cu-pillared clay catalysts. *Catal. Today* **124**, 240-246.
- Glaze W. H. (1987) Drinking-water treatment with ozone. Ozone is a powerful disinfectant and oxidant, but its chemical byproducts need to be better understood. *Environ. Sci. Technol.* **21**, 224-230.
- Glaze W. H., Kang J. W., Y Chapin D. H. (1987) Chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet. *Ozone Sci. Eng.* **9**, 335-352.
- González-Arellano C., Campelo J., Macquarrie D., Marinas J., Romero A., Luque R. (2008) Efficient microwave oxidation of alcohols using low-loaded supported metallic iron nanoparticles *ChemSusChem*. **1**, 746-750.
- González-Bahamón L., Mazille F., Benítez L., Pulgarín C. (2011) Photo-Fenton degradation of resorcinol mediated by catalysts based on iron species supported on polymers, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem* **217**, 201-206.
- González-Olmos R., Roland U., Toufar H., Kopinke F., Georgi A. (2009) Fe-zeolites as catalysts for chemical oxidation of MTBE in water with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Appl. Catal. B: Environ.* **89**, 356-364.
- González-Olmos R., Holzed F., Kopinke F., Georgi A. (2011) Indications of the reactive species in a heterogeneous Fenton-like reaction using Fe-containing zeolites. *Appl. Catal. A: General* **398**, 44-53.
- Grebel J., Pignatello J., Mitch W. (2010) Effect of halide ions and carbonates on organic contaminant degradation by hydroxyl radical-based Advanced Oxidation Processes in saline waters. *Environ. Sci. Technol.* **44**, 6822-6828.
- Groen J., Brückner A., Berrier E., Maldonado L., Moulijn J., Pérez-Ramírez J. (2006) Iron site modification upon alkaline treatment of Fe-ZSM5 zeolites- Opportunities for improved N<sub>2</sub>O decomposition activity, *J. Catal.* **243**, 212-216.
- Guélou E., Barrault J., Fournier J., Tatibouët J. (2003) Active iron species in the catalytic wet peroxide oxidation of phenol over pillared clays containing iron. *Appl. Catal. B Environ.* **44**, 1-8.
- Guísar R., Herrera M., Bandala E., García J., Vasquez B. (2007) Inactivation of waterborne pathogens using solar photocatalysis. *J. Adv. Oxid. Technol.* **10**, 435-438.
- Guzmán C. y Campos C. (2001) Indicadores de contaminación fecal en biosólidos aplicados en agricultura, *Revista de la Facultad de Ciencias* **9** (1), 59-67.
- Hall W., Feng X., Dumesic J. y Watwe R. (1998) Problems in preparation of FeZSM5 catalysts. *Catal. Lett.* **52**, 13-19.

- Han Y., Chen F., Ramesh K., Zhong Z., Widjaja E., Chen L. (2007) Preparation of nanosized  $Mn_3O_4/SBA-15$  catalyst for complete oxidation of low concentration EtOH in aqueous solution with  $H_2O_2$ . *Appl. Catal. B: Environ.* **76**, 227-234.
- Hanna K., Kone T., Mediahdi G. (2008) Synthesis of the mixed oxides of iron and quartz and their catalytic activities for the Fenton-like oxidation. *Catal. Commun.* **9**, 955-959.
- Hao X., Zhang Y., Wang J., Zhou W., Zhang C., Liu S. (2006) A novel approach to prepare MCM-41 supported CuO catalyst with high metal loading and dispersion. *Micropor. Mesopor. Mater.* **88**, 38-47.
- Heaselgrave W., Kilvington S. (2011) The efficacy of simulated solar disinfection (SODIS) against *Ascaris*, *Giardia*, *Acanthamoeba*, *Naegleria*, *Entamoeba* and *Cryptosporidium*. *Acta Tropica* **119**, 138-143.
- Huang L., Xuan Y., Koide Y., Zhiyentayev T., Tanaka M., Hamblin M. (2012) Type I and Type II Mechanisms of antimicrobial photodynamic therapy: An in vitro study on Gram-negative and Gram-positive bacteria. *Laser. Surg. Med.* **44**, 490-499.
- Huang H., Lu M., Chen J. (2001) Catalytic decomposition of hydrogen peroxide and 2-chlorophenol with iron oxides. *Water Res.* **35**, 2291-2299.
- Huu Phu N., Kim H., Van Tan N., Vinh Thang H., Le Ha P. (2001) Characterization and activity of Fe-ZSM5 catalysts for the total oxidation of phenol in aqueous solutions. *Appl. Catal. B Environ.* **34**, 267-275.
- Imlay J. (2008) Cellular defenses against superoxide and hydrogen peroxide. *Annu. Rev. Biochem.* **77**, 755-776.
- Irascu B., Siminiceanu I., Vione D., Vicente M., Gil A. (2009) Phenol degradation in water through a heterogeneous photo-Fenton process catalyzed by Fe-treated laponite. *Water Res.* **43**, 1313-1322.
- Ishtchenko V. V., Huddersman K. D., and Vitkovskaya R. F. (2003) Part 1. Production of a modified PAN fibrous catalyst and its optimisation towards the decomposition of hydrogen peroxide. *Appl. Catal. A: Gen.* **242** (1), 123-137.
- Jia J., Pillai K., Sachtler W. (2004) One-step oxidation of benzene to phenol with nitrous oxide over Fe/MFI catalysts. *J. Catal.* **221**, 119.
- Jiménez Cisneros B. (2001) La contaminación ambiental en México, Editorial Limusa, primera edición, 139-141.
- Jiménez B., Maya-Rendón C., Salgado-Velázquez G. (2001b) The elimination of helminth ova, fecal coliforms, Salmonella and protozoan cysts by various physicochemical processes in wastewater and sludge. *Water Sci. Technol.* **43**, 179-182.
- Jimenez B. (2007a) Helminth ova removal from wastewater for agriculture and aquaculture reuse. *Water Sci. Technol.* **55**, (1-2), 485-493.
- Jimenez B. (2007b) Helminth ova control in sludge: a review. *Water Sci. Technol.* **56**, (9), 147-155.
- Jomova K. y Valko M. (2011) Advances in metal-induced oxidative stress and human disease. *Toxicology* **283**, 65-87.



- Kasiri M. B., Aleboye H. and Aleboye A. (2008) Degradation of Acid Blue 74 using Fe-ZSM5 zeolite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst. *Appl. Catal B: Environ.* **84**, 9-15.
- Kettani S., Azzouzi E. (2006) Prevalence of helminthes in a rural population using wastewater for agricultural purposes at Settat, Morocco. *Environnement, Risques et Sante* **5** (2), 99-106.
- Kiwi-Minsker L., Buluxhev D., Renken A. (2003) Active sites in HZSM-5 with low Fe content for the formation of surface oxygen by decomposing N<sub>2</sub>O: Is every deposited oxygen active? *J. Catal.* **219**(2), 273-285.
- Khromenkova E., Vaserin I., Romanenko N., Dimidova L. Upyrev A. Shishkanova L., Kovalev E. Moroz N., Liubimova S., Agirov A., Trufanov N., Papatsenko L. Pliasovitsa S., Viatkina N., Avsiukova T. (2008) The sanitary and parasitological characteristics of environmental objects in the south of Russia. Wastewaters and their precipitations. *Meditinskaja parazitologija i parazitarnye bolezni* **2**, 25-29.
- Kögel M., Sandoval V., Schwieger W., Tissler A., Turek T. (1998) Simultaneous catalytic reduction of NO and N<sub>2</sub>O using Fe-MFI prepared by solid-state ion exchange. *Catal. Lett.* **51**(3-4), 23-25.
- Kone T., Hanna K., Usman M. (2011) Interactions of synthetic Fe(II)-Fe(III) green rusts with pentachlorophenol under various experimental conditions, *Colloid. Surface. A* **385**, 152-158.
- Kong S., Watts R., Choi J. (1998) Treatment of petroleum-contaminated soils using iron mineral catalyzed hydrogen peroxide. *Chemosphere* **37**, 1473-1482.
- Kumar M., Schwidder M. Grúnert W., Bentrup U. Brückner A. (2006) Selective reduction of NO with Fe-ZSM5 catalysts of low Fe content: Part II. Assessing the function of different Fe sites by spectroscopic in situ studies. *J. Catal.* **239**, 173.
- Kuo S., Chen Y., Ger M. Hwu W. (2004) Nano-particles dispersion effect on Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite coatings, *Mater. Chem. Phys.* **86**, 5-10.
- Kusic H., Koprivanac N., Selanec I. (2006) Fe-exchanged zeolite as the effective heterogeneous Fenton-type catalyst for the organic pollutant minimization: UV irradiation assistance, *Chemosphere* **65**, 65-73.
- Kuznetsova E. V., Savinov E. N., Vostrikova L. A. y Parmon V. N. (2004) Heterogeneous catalysis in the Fenton-type system FeZSM5/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Appl. Catal. B: Environ.* **51**, 165-170.
- Kuznetsova E., Vanina M., Preis S. (2008) The activation of heterogeneous Fenton-type catalyst Fe-MFI, *Catal. Commun.* **9**, 381-385.
- Kwan W. y Voelker B. (2003) Rates of hydroxyl radical generation and organic compound oxidation in mineral-catalyzed Fenton-like systems. *Environ. Sci. Technol.* **37**, 1150-1158.
- Kwan W. y Voelker B. (2004) Influence of Electrostatics on the oxidation rates of organic compounds in heterogeneous Fenton systems. *Environ. Sci. Technol.* **38**, 3425-3431.
- Lanao M., Ormad M., Mosteo R., Ovelleiro J. (2012) Inactivation of *Enterococcus* sp. by photolysis and TiO<sub>2</sub> photocatalysis with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in natural water. *Sol. Energy* **86**, 619- 625.

- Langlais B., Denis Ph., Triballeau S., Faivre M., Bourbigot M. (1992) Test on microfiltration as a tertiary treatment downstream of fixed bacteria filtration. *Water Sci. Technol.* **25**, 219-230.
- Layla Ben Ayed Khouja, Vitaliano Cama, Lihua X. (2010) Parasitic contamination in wastewater and sludge samples in Tunisia using three different detection techniques, *Parasitol. Res.* **107** (1), 109–116.
- Larachi F., Lévesque S., Sayari A. (1998) Wet oxidation of acetic acid by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalyzed by transition metal-exchanged NaY zeolites *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **73**, 127-130.
- Langhendries G., Baron G. V., Neys P. E. y Jacobs P. A. (1999) Liquid-phase hydrocarbon oxidation using supported transition metal catalysts: Influence of the solid support. *Chem. Eng. Sci.*, **54** (15-16), 3563-3568.
- Lee C., Lee J., Oh S. (2003) Dispersion control of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles using a mixed type of mechanical and ultrasonic milling, *Mater. Lett.* **57**, 2643-2646.
- Lee S. Oh J., Park Y. (2006) Degradation of phenol with Fenton-like treatment by using heterogeneous catalyst (Modified iron oxide) and hydrogen peroxide. *Bull Korean Chem. Soc.* **27** (4), 489-494.
- Leofanti G., Padovan M., Tozzola G. Venturelli B. (1998) Surface area and pore texture of catalysts. *Catal. Today* **41**, 207-219.
- Lexur (2007) Carga eléctrica en nanocatalizadores, obtenido el día 24 de junio de 2008, bajado de <http://www.solociencia.com/quimica/05031401.htm>
- Li D., Pan C., Shi R., Zhu Y., (2011) Controllable synthesis of Fe<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O as a highly efficient heterogeneous Fenton-like catalyst. *Cryst. Eng. Comm.* **13**, 6688-6693.
- Li Y., Lu Y., Zhu X. (2006) Photo-Fenton discoloration of the azo dye X-3B over pillared bentonites containing iron. *J. Hazard. Mater.* **132**, 196-201.
- Lim H., Lee J., Jin S., Kim J., Yoon J., Hyeon T. (2006) Highly active heterogeneous Fenton catalyst using iron oxide nanoparticles immobilized in alumina coated mesoporous silica, *Chem. Commun.* 463-465.
- Lin S., Gurol M. (1998) Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on iron oxide: kinetics, mechanism and implications. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 1417-1423.
- Liou M., Lu M. (2008) Catalytic degradation of explosives with goethite and hydrogen peroxide. *J. Hazard. Mater.* **151**, 540-546.
- Liu W., Zeng F., Jiang H., Zhang X., Li W. (2012) Composite Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> photocatalyst: Preparation, characterization and studies on photocatalytic activity and chemical stability. *Chem. Eng. J.* **180**, 9-18.
- Long R. Q. y Yang R. T. (2001) Fe-ZSM5 for selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub>: a comparative study of different preparation techniques. *Catal. Lett.* **74**, 201-205.
- Lu A.-H., Nitz J., Comotti M., Weidenthaler C., Schlichte K., Lehmann C., Terasaki O., Schüth F. (2010) Spatially and size selective synthesis of Fe-based nanoparticles on ordered mesoporous supports as highly active and stable catalysts for ammonia decomposition, *J. Am. Chem. Soc.* **132** (40), 14152-14162.
- Lu M., Chen J., Huang H. (2002) Role of goethite dissolution in the oxidation of 2-chlorophenol with hydrogen peroxide. *Chemosphere* **46**, 131-136.



- Luo W., Zhu L., Wang N., Tang H., Cao M., She Y. (2010) Efficient removal of organic pollutants with magnetic nanoscaled BiFeO<sub>3</sub> as a reusable heterogeneous Fenton-like catalyst, *Environ. Sci. Technol.* **44**, 1786-1791.
- Ma J., Chen S., Liu C., Xu W., Wang S. (2008) The influences of ultrasonic on embedding nanoparticles into porous fabric materials, *Appl. Acoust.* **69**, 763-769.
- Ma J., Graham N. (2000) Degradation of Atrazine by manganese catalyzed ozonation-influence of radical scavengers. *Water. Res.* **34** (15), 3822-3828.
- Mahmoodi N., Arami M., Limaee N., Gharanjig K., Nourmohammadian F., (2007) Nanophotocatalysis using immobilized titanium dioxide nanoparticle: degradation and mineralization of water containing organic pollutant: case study of Butachlor. *Mater. Res. Bull.* **42**, 797-806.
- Maiga A., Konate Y., Wethe J., Denyigba K., Zoungrana D., Togola L. (2008) Performances épuratoires d'une filière de trois bassins en série de lagunage à microphytes sous climat sahélien: Cas de la station de traitement des eaux usées de 21e (Groupe Eier-Etsher). *Reveu des Sciences de l'Eau* **21** (4), 399-410.
- Makhotkina O., Kuznetsova E., Matvienko L., Parmon V. (2006a) Sistemas heterogeneos para la oxidación avanzada (Fenton) de sustancias tóxicas en soluciones de agua. *Catal. Ind.* **4**, 30-37.
- Makhotkina O., Kuznetsova E., Preis S. V. (2006b) Catalytic detoxification of 1,1-dimethylhydrazine aqueous solutions in heterogeneous Fenton system. *Appl. Catal. B: Environ.* **68** (3-4), 85-91.
- Makhotkina O., Preis S. V., Parkhomchuk E. V. (2008) Water delignification by advanced oxidation processes: Homogeneous and heterogeneous Fenton and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> photo assisted reactions. *Appl. Catal. B: Environ.* **84** (3-4), 821-826.
- Maness P., Smolinski S., Blake D., Huang Z., Wolfrum E., Jacoby W. (1999) Bactericidal activity of photocatalytic TiO<sub>2</sub> reaction: toward an understanding of its killing mechanism. *Appl. Environ. Microbiol.* **65** (9), 4094-4098.
- Martins R., Silva A., Castro-Silva S., Garcao-Nunes P., Quinta-Ferreira R. (2011) Advanced oxidation processes for treatment of effluents from a detergent industry. *Environ. Technol.* **32**, 1031-1041.
- Martínez E. C. y López G. D. (2001) Tratamiento químico de contaminantes orgánicos. El proceso Fenton, Ingeniería Química (España), No. 375, 149-151. [www.fundacionypf.org.ar/premios/Fenton\\_paper.pdf](http://www.fundacionypf.org.ar/premios/Fenton_paper.pdf)
- Martínez F., Calleja G., Melero J. A., Molina R. (2007) Iron species incorporated over different silica supports for the heterogeneous photo-fenton oxidation of phenol. *Appl. Catal. B: Environ.* **70**, 452-460.
- Martínez S., Vergara J., Moreno J., Flores R. (2011) Fe<sup>III</sup> supported on ceria as effective catalyst for the heterogeneous photo-oxidation of basic orange 2 in aqueous solution with sunlight, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **95**, 2010-2017.
- Marturano P., Drozdová L., Pirngruber G., Kogelbauer A., Prins R. (2001) The mechanism of formation of the Fe species in Fe-ZSM5 prepared by CVD, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3** (24), 5585-5595.
- Matta R., Hanna K., Chiron S. (2007) Fenton-like oxidation of 2,4,6-trinitrotoluene using different iron minerals. *Sci. Total Environ.* **385**, 242-251.

- Mazille F., Schoettl T., Pulgarin C. (2009) Synergistic effect of TiO<sub>2</sub> and iron oxide supported on fluorocarbon films. Part 1: Effect of preparation parameters on photocatalytic degradation of organic pollutant at neutral pH. *Appl. Catal. B: Environ.* **89**, 635-644.
- Mazille F., Schoettl T., Klamerth N., Malato S., Pulgarin C. (2010a) Field solar degradation of pesticides and emerging water contaminants mediated by polymer films containing titanium and iron oxide with synergistic heterogeneous photocatalytic activity at neutral pH, *Water Res.* **44**, 3029-3038.
- Mazille F., Moncayo-Lasso A., Spuhler D., Serra A., Peral J., Benítez N., Pulgarin C. (2010b) Comparative evaluation of polymer surface functionalization techniques before iron oxide deposition. Activity of the iron oxide-coated polymer films in the photo-assisted degradation of organic pollutants and inactivation of bacteria. *Chem. Eng. J.* **160**, 176-184.
- Medina Nolasco Cecilia (2010) Aplicación de nanocatalizadores de hierro soportados en zeolita para la inactivación de huevos de *Ascaris suum* presentes en agua, Tesis de licenciatura, Facultad de Química de la UNAM.
- Meloni D., Monaci R., Solinas V., Berlier G., Bordiga S., Rossetti I., Oliva C., Forni L. (2003) Activity and deactivation of Fe-MFI catalysts for benzene hydroxylation to phenol by N<sub>2</sub>O, *J. Catal.* **214**, 169-178.
- Méndez-Flores V., López-Atamoros L., Rios-Enríquez M., Durán-Domínguez de Bazúa M. (2004) Degradación de p-clorofenol en solución acuosa con reactivo de Fenton empleando un sistema fotocatalítico, *Tecno. Ciencia Ed. (IMIQ)* 36-43.
- Metcalf & Eddy (1977) Tratamiento y depuración de las aguas residuales, Editorial Labor, S. A., Primera edición, 742.
- Moliner-Martínez Y., Ribera A., Coronado E., Campíns-Falcó P. (2011) Preconcentration of emerging contaminants in environmental water samples by using silica supported Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles for improving mass detection in capillary liquid chromatography. *J. Chromatogr. A.* **1218**, 2276-2283.
- Moncayo-Lasso A., Torres-Palma R., Kiwi J., Benítez N., Pulgarin C. (2008) Bacterial inactivation and organic oxidation via immobilized photo-Fenton reagent on structured silica surfaces, *Appl. Catal. B: Environ.* **84**, 577-583.
- Monfared H. y Amouei Z. (2004) Hydrogen peroxide oxidation of aromatic hydrocarbons by immobilized iron (III), *J. Molec. Catal. A: Chem.* **217** (1-2), 161-164.
- Morales Pérez Ariadna A. (2005) Desarrollo de trampas para la eliminación de NO<sub>x</sub> en automotores, Tesis de Maestría, Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa.
- Morawski A., Lendzion-Bielu Z., Kaklucky K. y Kalenczuk R. (1997) A new preparation method of catalyst for ammonia synthesis, *Appl. Catal. A: Gen.* **156**, 19-27.
- Murray R., Mayes P, Granner D y Rodwell V. (2004) Harper- Bioquímica ilustrada, Ed. El manual moderno.
- Muthuvel I., Swaminathan M. (2008) Highly solar active Fe (III) immobilized alumina for the degradation of Acid Violet 7. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **92**,

857-863.

- Nacheva P., Bustillos L., Camperos E., Armenta S., Vigueros L. (1996) Characterization and coagulation-flocculation treatability of Mexico City wastewater applying ferric chloride and polymers. *Water Sci. Technol.* **34**, 235-247.
- Nagao D., Shimazaki Y., Saeki S., Kobayashi Y., Konno M. (2007) Effect of ultrasonic irradiation on carbon-supported Pt-Ru nanoparticles prepared at high metal concentration, *Colloid Surface A.* **302**, 623-627.
- Navarro I. y Jiménez B. (2011) Evaluation of the WHO helminth eggs criteria using a QMRA approach for the safe reuse of wastewater and sludge in developing countries. *Water Sci. Technol.* **63**(7), 1499-1505.
- Neamtu M., Zaharia C., Catrinescu C., Yediler A., Macoveanu M., Kettrup A. (2004a) Fe-exchanged Zeolite as catalyst for wet peroxide oxidation of reactive azo dye porción Marine H-EXL. *Appl. Catal. B Environ.* **48**, 287-294.
- Neamtu M., Catrinescu C., Kettrup A. (2004b) Effect of dealumination of iron (III)-exchanged Y zeolites on oxidation of reactive yellow 84 azo dye in the presence of hydrogen peroxide. *Appl. Catal. B Environ.* **51**, 149-157.
- Nie Y., Hu C., Zhou L., Qu J. (2008) An efficient electron transfer at the Fe<sup>0</sup>/iron oxide interface for the photoassisted degradation of pollutants with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Appl. Catal. B: Environ.* **82**, 151-156.
- Noorjahan M., Kumari V., Subrahmanyam M., Panda L. (2005) Immobilized Fe(III)-HY: an efficient and stable photo-Fenton catalyst. *Appl. Catal. B Environ.* **57**, 291-298.
- Norma Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996, Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales, publicada en el Diario Oficial de la Federación el 24 de junio de 1996.
- Norma Oficial Mexicana NOM-003-SEMARNAT-1997, Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas residuales tratadas que se reusen en servicios al público, publicada en el Diario Oficial de la Federación el 14 de enero de 1998.
- Norma Oficial Mexicana NOM-004-SEMARNAT-2002, Protección ambiental. Lodos y biosólidos.- Especificaciones y límites máximos permisibles de contaminantes para su aprovechamiento y disposición final, publicada en el Diario Oficial de la Federación el 18 de febrero de 2002.
- Norma Mexicana NMX-AA-113-SCFI-1999, Análisis de agua- Determinación de huevos de helminto- Método de prueba, publicada en 1999.
- OCDE Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico (1998). Análisis del desempeño ambiental, México: Perspectivas, pp. 230, SEMARNAP, México.
- Organización Mundial de la Salud (1989). Directrices sanitarias sobre el uso de aguas residuales en agricultura y acuicultura. Ginebra (serie de temas técnicos, 778).
- Organización Mundial de la Salud (2012). Helmintiasis transmitidas por el suelo, nota descriptiva No. 366, bajado el 20 de agosto del 2012 de la página <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs366/es/>

- Orta de Velásquez M., Rojas\_Valencia M. y Vaca-Mier M. (2002) Destruction of helminth eggs (*Ascaris suum*) by ozone second stage, *Water Sci. Technol.* **2**, 227-233.
- Orta De Velásquez M., Martínez J., Monje-Ramírez I., Rojas-Valencia M. (2004) Destruction of Helmint (*Ascaris suum*) eggs by ozone. *Ozone- Sci. Eng.* **26**, 359-366.
- Ovejero G., Sotelo J., Martínez F., Melero J., Gordo L. (2001a) Wet peroxide oxidation of phenolic solutions over different iron-containing zeolitic materials. *Ind. Eng. Chem. Res.* **40**, 3921-3928.
- Ovejero G., Sotelo J. Martínez F., Gordo L. (2001b) Novel heterogeneous catalysts in the wet peroxide oxidation of phenol. *Water Sci. Technol.* **44**, 153-160.
- Pan J., Wang C., Guo S., Li J., Yang Z. (2008) Cu supported over Al-pillared interlayer clays catalysts for direct hydroxylation of benzene to phenol. *Catal. Commun.* **9**, 176-181.
- Pariante M., Martínez F., Melero J., Botas J., Velegraki T., Xekoukoulotakis Mantzavinos D., (2008) Heterogeneous photo-Fenton oxidation of benzoic acid in water: Effect of operating conditions, reaction by-products and coupling with biological treatment, *Appl. Catal. B: Environ.* **85**, 24-32.
- Park J., Choung J., Nam I., Ham S. (2008) N<sub>2</sub>O decomposition over wet and solid-exchanged Fe-ZSM5 catalysts. *Appl. Catal. B: Environ.* **78**, 342-354.
- Park J., Lee Y., Khanna P., Jun K., Wook J., Ho Y. (2010) Alumina-supported iron oxide nanoparticles as Fischer-Tropsch catalysts: Effect of particle size of iron oxide. *J. Mol. Catal. A-Chem.* **323**, 84-90.
- Pérez-Ramírez J., Mul G., Kapteijn F., Moulijn J., Overweg A., Doménech A., Ribera A., Arends I. (2002) Physicochemical characterization of isomorphously substituted FeZSM5 during activation. *J. Catal.* **207**, 113-126.
- Perló Manuel Cohen y González Reynoso Arsenio Ernesto (2005) La Guerra por el agua en el valle de México, Estudio sobre las relaciones hidráulicas entre el Distrito Federal y el Estado de México, UNAM.
- Pescod M. (1992) Wastewater treatment and use in agriculture, Food and agriculture organization of the United Nations Rome.
- Pieterse J., Booneveld S., Van Den Brink R. (2004) Evaluation of Fe-zeolite catalysts prepared by different methods for the decomposition of N<sub>2</sub>O. *Appl. Catal. B: Environ.* **51**, 215-228.
- Pignatello J., Oliveros E., Mackay A. (2006) Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Crit. Rev. Env. Sci. Tec.* **36** (1), 1-84.
- Pirngruber G., Roy P., Prins R. (2007) The role of autoreduction and of oxygen mobility in N<sub>2</sub>O decomposition over Fe-ZSM5. *J. Catal.* **246**, 147-157.
- Platon N., Siminiceanu I., Nistor I., Miron N., Muntianu G., Mares A. (2011) Fe-pillared clay as an efficient Fenton-like heterogeneous catalyst for phenol degradation, *Revista de Chimie* **62**, 676-679.
- Posso D. (2009) Protocolo de electroforesis del ADN en geles de agarosa. Protocolos de laboratorio UEG Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Altos de Pipe-Venezuela bajado en 2010 de la página <http://www.ivic.gob.ve/ecologia/ueg/>



- Proyecto de Norma Mexicana, PROY-NMX-AA-100-SCFI-2008, Análisis de agua- Determinación de cloro total- Método Iodométrico- (cancela a la NMX-AA-100-1987).
- Pulgarin C., Peringer P., Albers P., Kiwi J. (1995) Effect of Fe-ZSM5 zeolite on the photochemical and biochemical degradation of 4-nitrophenol. *J. Mol. Catal. A Chem.* **95**, 61-74.
- Quilès F, Balandier J-Y y Capizzi-Banas S. (2006) In situ characterisation of a microorganism surface by Raman microspectroscopy: the Shell of *Ascaris* eggs. *Anal Bioanal Chem* **386**, 249-255.
- Quintanilla A., Casas J., Zazo J., Mohedano A., Rodríguez J. (2006) Wet air oxidation of phenol at mild conditions with a Fe/activated carbón catalyst. *Appl. Catal. B: Environ.* **62**, 115-120.
- Quintanilla A., Menéndez N., Tornero J., Casas J., Rodríguez J. (2008) Surface modification of carbon-supported iron catalyst during the wet air oxidation of phenol: Influence on activity, selectivity and stability, *Appl. Catal. B- Environ.* **81**, 105-114.
- Ramírez Zamora R.M., Galván M., Rodríguez A., Espejel F., Retama I. (2006a) Evaluación del reactivo de Fenton para reducir el porcentaje de viabilidad de huevos de helminto (*Ascaris suum*) en medio acuoso, XV Congreso Nacional de Ingeniería Sanitaria y Ciencias Ambientales.
- Ramírez Zamora R. M., Durán Moreno A., Orta., Monje I. (2000) Treatment of sanitary landfill leachates by comparing advanced oxidation and coagulation-flocculation processes coupling with activated carbon adsorption. *Water Sci. Technol.* **41** (1), 231-235.
- Ramírez Zamora R. M., Durán Moreno A., Orta de Velásquez T., Monje I. (2005) Application of Fenton's reagent to remove simultaneously pathogens and organic pollutants from raw wastewater to produce reclaimed water, Proceedings of the WEF-AWWA-IWA Disinfection 2005 conference, Phoenix, Arizona, 5-9 February
- Ramírez Zamora R. M., Galván García M., Gallardo Retama, Rigas F., Duran Moreno A., (2006b), Viability Reduction of parasites (*Ascaris spp.*) in water with photo-Fenton reaction via response surface methodology, *Water Practice & Technology* **1** (2), 1-8.
- Ramírez J., Costa C., Madeira L., Mata G., Vicente M., Rojas-Cervantes M., López-Peinado A., Martín-Aranda R., (2007a) Fenton-like oxidation of Orange II solutions using heterogeneous catalysts base don saponite clay. *Appl. Catal. B- Environ.* **71**, 44-56.
- Ramírez J., Maldonado-Hódar F., Pérez-Cadenas A. (2007b) Azo-dye Orange II degradation by heterogeneous Fenton-like reaction using carbon-Fe catalysts *Appl. Catal. B: Environ.* **75**, 312-323.
- Ramos E., Rojas R., Herrera J., García A., Lemus C. y Hernández A. (2008) Estandarización de una técnica de extracción de ADN en sementales porcinos para evaluar la frecuencia de los genes ESR y PRLR con PCR-RFLP. *Rev. Complutense de Ciencias Veterinarias* **2**(1): 39-50.

- Real F., Acero J. Benitez F., Roldán G., Fernández L. (2010) Oxidation of hydrochlorothiazide by UV radiation, hydroxyl radicals and ozone: kinetics and elimination from water systems. *Chem. Eng. J.* **160** (1), 72-78.
- Redondo Camacho Vanessa Esmeralda (2010) Inactivación de huevos de *Ascaris suum* presents en agua utilizando escoria de cobre como catalizador en la reacción de Fenton, tesis de licenciatura, Facultad de Química UNAM.
- Reshetenko T. V., Avdeeva L. B., Khassin A.A., Kustova G. N., Ushakov V. A., Moroz E. M., Shmakov A. N., Kriventsov V. V., Kochubey D. I., Pavlyukhin Yu T., Chuvilin A. L., Ismagilov Z. R. (2004) Coprecipitated iron-containing catalysts (Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe-Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe-Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) for methane decomposition at moderate temperatures. I.- genesis of calcined and reduced catalysts. *Appl. Catal. A: Gen.* **268**, 127-138.
- Rey A., Faraldos M., Casas J., Zazo J., Bahamonde A., Rodríguez J. (2009) Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe/AC catalysts: Influence of iron precursor and activated carbon surface. *Appl. Catal. B: Environ.* **86**, 69-77.
- Ríos-Enriquez, M. A., Shahin, N., Durán-de Bazúa, C., Lang, J., Oliveros, E., Bossmann, S. H. and Braun, A. M. (2004) Optimization of the heterogeneous Fenton-oxidation of the model pollutant 2,4-xylidine usin the experimental design methodology. *Sol. Energy* **77**, 491-501.
- Rivallan M., Berlier G., Ricchiardi G., Zecchina A., Nechita M., Olsbye U. (2008) Characterisation and catalytic activity in de-NO<sub>x</sub> reactions of Fe-ZSM5 zeolites prepared via ferric oxalate precursor. *Appl. Catal. B: Environ.* **84** (1-2), 204-213.
- Rojas N., Galván M., De Victorica J. (2004) Evaluación rápida de la viabilidad de los huevos de helmintos con colorantes biológicos, <http://www.bvsde.paho.org/bvsaidis/caliagua/peru/mexcca022.pdf> bajado el 6 de enero del 2012
- Rojas-Valencia N., Orta-De-Velásquez M., Vaca-Mier M., Franco V. (2004) Ozonation by products issued from the destruction of microorganisms present in wastewaters treated for reuse. *Water Sci. Technol.* **50**, 187-193.
- Rossi A., Amaral-Silva N., Martins R., Quinta-Ferreira R. (2012) Heterogeneous Fenton using ceria based catalysts: effects of the calcination temperatura in the process efficiency. *Appl. Catal. B: Environ.* **111-112**, 254-263.
- Rubio-Loza L. y Noyola A. (2010) Two phase (acidogenic- methanogenic) anaerobic thermophilic/mesophilic digestion system for producing Class A biosolids from municipal sludge. *Bioresource Technol.* **101** (2), 576-585.
- Rudolfs W., Lloyd L. y Ragotzkie R. A. (1951) Contamination of vegetables grown in polluted soil. *Sewage and industrial wastes* **23** (3), 253-268.
- Sabhi S., Kiwi J. (2001) Degradation of 2,4-dichlorophenol by immobilized iron catalysts. *Water Res.* **35** (8), 1994-2002.
- Saltmiras D. y Lemley A. (2001) Anodic Fenton treatment of treflan MTF. *J. Environ. Sci. Heal.-A* **36**, 261-274.
- Sambrook J., Fritsch E., Maniatis T., Molecular Cloning: a laboratory manual 2<sup>nd</sup>. Ed. N. Y., Cold Spring Harbor Laboratory Press, 1989, ISBN 0-87969-309-6.
- Sanabria N., Álvarez A., Molina R., Moreno S., (2008) Synthesis of pillared bentonite starting from the Al-Fe polymeric precursor in solid state, and its



- catalytic evaluation in the phenol oxidation reaction. *Catal. Today* **133-135**, 530-533.
- Sánchez-Galofré O., Segura Y., Pérez-Ramírez J. (2007) Deactivation and regeneration of iron-containing MFI zeolites in propane oxidative dehydrogenation by N<sub>2</sub>O. *J. Catal.* **249**, 123-133.
- Sánchez Sánchez A. (2006) Síntesis de nanopartículas de maghemita ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Tesis de licenciatura, UNAM.
- Sarkar S., Chatterjee P., Cumbal L., SenGupta A. (2011) Hybrid ion exchanger supported nanocomposites: Sorption and sensing for environmental applications. *Chem. Eng. J.* **166**, 923-931.
- Scout M. (2008) *Ascaris lumbricoides*: A Review of its epidemiology and relationship to other infections. *Ann. Nestlé* **66**, 7-22.
- Schwidder M., Heikens S., De Toni A., Geisler S., Berndt M., Brückner A., Grünert W. (2008) The role of NO<sub>2</sub> in the selective catalytic reduction of nitrogen oxides over Fe-ZSM5 catalysts: Active sites for the conversion of NO and NO/NO<sub>2</sub> mixtures. *J. Catal.* **259**, 96-103.
- Schwidder M., Kumar M., Klementiev K., Pohl M., Brücker A., Grünert W. (2005) Selective reduction of NO with Fe-ZSM5 catalysts of low Fe content: I. Relations between active site structure and catalytic performance. *J. Catal.* **231**, 314-330.
- Segura Y., Martínez F., Melero J., Molina R., Chand R., Bremner D. (2012) Enhancement of the advanced Fenton process (Fe<sup>0</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) by ultrasound for the mineralization of phenol. *Appl. Catal. B: Environ.* **113-114**, 100-106.
- Shanshan C. y Huang C. (1999) Effect of Fe<sup>2+</sup> on catalytic oxidation in a fluidized bed reactor. *Chemosphere* **39** (12), 1997-2006.
- Sistema Nacional de Salud (2001) La situación de la salud en México: información epidemiológica obtenido en Febrero del 2008 de la página [www.salud.gob.mx](http://www.salud.gob.mx).
- Smith B., Teel A., Watts R. (2006) Mechanism for the destruction of carbon tetrachloride and chloroform DNAPLs by modified Fenton's reagent. *J. Contaminant Hydrology* **85**, 229-246.
- Solís Myriam (2009) Inactivation of *Ascaris* eggs in water by Fenton with and without UV light, Master Thesis, Universidad Nacional Autónoma de México, México.
- Spíndola F., Rojas G., de Haro I., Cabrera M., Salazar P. (1996) Parasite search in strawberries from Irapuato, Guanajuato y Zamora, Michoacán (México). *Arch. Med. Res.* **27** (2), 229-231.
- Stott R., May E., Mara D. (2003) Parasite removal by natural wastewater treatment systems: performance of waste stabilization ponds and constructed wetlands. *Water Sci. Technol.* **48**, 97-104.
- Stramel R. D. y Thomas Y. K. (1986) Photochemistry of iron oxide colloids, *J. Colloid Interface Sci.* **110**, 121-129.

- Strehlow W., Cook E. (1973) Compilation of energy Band Gaps in elemental and binary compound semiconductors and insulators. *J. Phys. Chem.* **2** (1), 163-199.
- Sun S., Lemley A. (2011) p-nitrofenol degradation by a heterogeneous Fenton-like reaction on nano-magnetite: Process optimization, kinetics and degradation pathways. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **349**, 71-79.
- Tai Y. y Dempsey B. (2009) Nitrite reduction with hydrous ferric oxide and Fe (II): Stoichiometry, rate, and mechanism. *Water Res.* **43**, 546-552.
- Tang W. y Huang C. (1996) 2,4-dichlorophenol oxidation kinetics by Fenton's reagent. *Environ. Technol.* **17** (12) 1371-1378.
- Tang W. y Huang C. (1997) Stoichiometry of Fenton's reagent in the oxidation of chlorinated aliphatic organic pollutants. *Environ. Technol.* **18** (1), 13-23.
- Tekbas M., Yatmaz H., Bektas N. (2008) Heterogeneous photo-Fenton oxidation of reactive azo dye solutions using iron exchanged zeolite as a catalyst. *Micropor. Mesopor. Mater.* **115**, 594-602.
- Texon Baez Iván (2005) Síntesis y caracterización de catalizadores Fe-ZSM5 para la reducción selectiva de NO con propano en presencia de agua, Tesis de maestría, UAM-I.
- Termini J. (2000) Hydroperoxide-induced DNA damage and mutations. *Mutat. Res.* **450**, 107-124.
- Tian S., Tu Y., Chen D., Chen X., Xiong Y. (2011) Degradation of Acid Orange II at neutral pH using  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  as a heterogeneous Fenton-like catalyst. *Chem. Eng. J.* **169**, 31-37.
- Toledo L., Bernardes A., Augusti R., Montero R. (2003) Application of Fenton's reagent to regenerate activated carbon saturated with organochloro compounds. *Chemosphere* **50**, 1049-1054.
- Traub RJ, Robertson I., Irwin P, Mencke N., Andrew Thompson R. (2004) The prevalence, intensities and risk factors associated with geohelminth infection in tea-growing communities of Assam, India. *Trop. Med. Int. Health.* **9**(6), 688-701.
- Tsoncheva T., Roggenbuck J., Paneva D., Dimitrov M., Mitov I. y Fröba M. (2010) Nanosized iron and chromium oxides supported on mesoporous  $\text{CeO}_2$  and SBA-15 silica: Physicochemical and catalytic study. *Appl. Surf. Sci.* **257**, 523-530.
- Uchida G., Takeyosi N., Hamano. (2004) Basic study on effects of acoustic intensity and sound pressure on surface modification and dispersion of diamond particles. In: *Procc IEEE Ultrasonics Symp* (Montreal) p- III, 1635-1638.
- US Peroxide Applications Industrial Wastewater, Fenton's reagent obtenido en enero del 2009 de la página [www.h2o2.com/applications/industrialwastewater/Fentonsreagent.html](http://www.h2o2.com/applications/industrialwastewater/Fentonsreagent.html)
- Universidad de Alicante, (2009) información obtenida el 29 de septiembre de 2009

- [http://193.145.233.8/es/investigacion/sti/servicios/analisis\\_instrumental/genomica/analisis\\_genetico.html](http://193.145.233.8/es/investigacion/sti/servicios/analisis_instrumental/genomica/analisis_genetico.html)
- Usman M., Faure P., Ruby C., Hanna K. (2012) Remediation of PAH-contaminated soils by magnetite catalyzed Fenton-like oxidation. *Appl. Catal. B: Environ.* **117-118**, 10-17.
- Valkaj K., Katovic A., Zrncevic S. (2007) Investigation of the catalytic wet peroxide oxidation of phenol over different types of Cu/ZSM5 catalyst. *J. Hazard. Mater.* **144**, 663-667.
- Valero Lázaro, Pilar (2011) Determinación de las especies reactivas del oxígeno (ROS) en procesos Fenton y FotoFenton, Proyecto Fin de Carrera, Universidad de Zaragoza, bajado el 17 de enero de 2012 de la página <http://zaguan.unizar.es/TAZ/CPS/2011/6139/TAZ-PFC-2011-366.pdf>
- Vázquez Firó P. (2011) Estudio de la promoción de MoS<sub>2</sub> con Co (Ni) en catalizadores de hidrodesulfuración soportados en titania. Tesis de licenciatura, Facultad de Química, UNAM
- Von Sperling M., Chernicharo C., Soares A., Zerbini A. (2002) Coliform and helminth eggs removal in a combined UASB reactor-baffled pond system in Brazil: performance evaluation and mathematical modeling. *Water Sci. Technol.* **45** (10), 237-242.
- Walsh C., Xu G. (2006) Cytosine methylation and DNA repair. *Curr Top Microbiol Immunol.* **301**, 283–315.
- Wang D., Liu X., He L., Yin Y., Wu D., Shi J. (2010) Manipulating grapheme mobility and charge neutral point with ligand-bound nanoparticles as charge reservoir. *Nano Lett.* **10**, 4989- 4993.
- Wang Q., Lemley A. (2001) Kinetic Model and Optimization of 2,4-D degradation by anodic Fenton treatment. *Environ. Sci. Technol.* **35**, 4509-4514.
- Wang X., Zhao Z., Qu J., Wang Z., Qiu J. (2010) Fabrication and characterization of magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CNT composites. *J. Phys. Chem. Solid.* **71**, 673-676.
- Weng y Peng (2006) Comparative studies on the difference between *Ascaris lumbricoides* and *Ascaris suum*. *Chinese J. Parasitology & parasitic disease.* **24** (2), 140-143.
- Weng-Sing H., Shyh-Jiun L., Chia-Hung H., Chun-Kai H. (2011) Iron complex, manufacturing method thereof and supported iron oxide catalyst constructed thereby, Patente US0160045A1
- WHO (1989), Health Guidelines for the Use of Wastewater in Agriculture and Aquaculture, World Health Organization, Geneva Technical Report Series No. 778

- Wichterlová B. (2004) Structural analysis of potential active sites in metallozeolites for selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub>. An attempt for the structure versus activity relationship. *Top. Catal.* **28**, 131-140.
- Wu J., Muruganandham M., Yang J., Lin S., (2006) Oxidation of DMSO on goethite catalyst in the presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> at neutral pH. *Catal. Commun.* **7**, 901-906.
- Xu J., Gao N., Tang Y., Deng Y., Sui M. (2010) Perchlorate removal using granular activated carbon supported iron compounds: Synthesis, characterization and reactivity. *J. Environ. Sci.* **22** (11), 1807-1813.
- Xu L., Wang J. (2011) A heterogeneous Fenton-like system with nanoparticulate zero-valent iron for removal of 4-cloro-3-metil fenol. *J. Hazard. Mater.* **186**, 256-264.
- Yalfani M., Georgi A., Contreras S., Medina F., Kopinke F. (2011) Clorophenol degradation using a one-pot reduction-oxidation process. *Appl. Catal. B: Environ.* **104**, 161-168.
- Yang J., Li X., Zhou J., Tang Y., Zhang Y., Li Y. (2011) Factors controlling pure-phase magnetic BiFeO<sub>3</sub> powders synthesized by solution combustion synthesis. *J. Alloy Compd.* **509**, 9271-9277.
- Yang L., Shen Y., Xie A., Liang J., Zhang (2008) Synthesis of Se nanoparticles by using TSA ion and its photocatalytic application for decolorization of cango red under UV irradiation. *Mater. Res. Bull.* **43**, 572-585.
- Yeh C., Hsu C., Chiu C., Huang K. (2008) Reaction efficiencies and rate constants for the goethite-catalyzed Fenton-like reaction of NAPL-form aromatic hydrocarbons and chloroethylenes. *J. Hazard Mater.* **151**, 562-569.
- Yuranova T., Enea O., Mielczarski E., Mielczarski J., Albers P., Kiwi J. (2004) Fenton immobilized photo-assisted catalysis through a Fe/c structured fabric. *Appl. Catal. B: Environ.* **49**, 39-50.
- Zazo J., Casas J., Mohedano A., Rodríguez J. (2006) Catalytic wet peroxide oxidation of phenol with a Fe/active carbon catalyst. *Appl. Catal. B: Environ.* **65**, 261-268.
- Zelmanov G. y Semiat R. (2008) Iron (3) oxide-based nanoparticles as catalysts in advanced organic aqueous oxidation. *Water Res.* **42**, 492-498.
- Zhang L., Wong K., Yip H., Hu C., Yu J., Chan C., Wong P. (2010) Effective Photocatalytic Disinfection of E. Coli K-12 Using AgBr-AgBi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> nanojunction system irradiated by visible light: The role of diffusing hydroxyl radicals. *Environ. Sci. Technol.* **44**, 1392-1398.
- Zhang Y., He C., Sharma V., Li X., Tian S., Xiong Y. (2011a) A new reactor coupling heterogeneous Fenton-like catalytic oxidation with membrane separation for degradation of organic pollutants. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **86**, 1488-1494.

- Zhang D., Wang Y., Niu H., Meng Z. (2011b) Degradation of norfloxacin by nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Huanjing Kexue / Environ. Sci.* **32**, 2943-2948.
- Zhang Y., He C., Sharma V., Li X., Tian S., Xiong Y. (2011c) A coupling process of membrane separation and heterogeneous Fenton-like catalytic oxidation for treatment of acid orange II-containing wastewater. *Sep. Purif. Technol.* **80**, 45-51.
- Zhang Y., Liu G., Li D., Tian Y., Zhang L., Li L. (2011d) Solid super acid of S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>/Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-CuO<sub>x</sub> catalytic degradation of orange IV. *Adv. Mat. Res.* **239-242**, 182-185.
- Zhang Y., Li L., Zhang L., Ma J. (2011e) Degradation of orange IV dye solution catalyzed by PVDF/Fe<sup>3+</sup>/Cu<sup>2+</sup> membrane in the presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Adv. Mat. Res.* **150-151**, 1697-1700.
- Zhang Y., Zhang L., Ma X., Li L., Ma J. (2011f) Degradation of Orange IV dye solution catalyzed by PVDF/Fe<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub> catalytic membrane in the presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Adv. Mat. Res.* **150-151**, 1705-1709.
- Zhang T., Shurong Y., Huixia F., (2012a) Fenton-like mineralization of anion surfactant by Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Attapulgite Catalyst. *Adv. Mat. Res.* **399-401**, 1392-1395.
- Zhang A., Wang N., Zhou J., Jiang P., Liu G. (2012b) Heterogeneous Fenton-like catalytic removal of p-nitrofenol in water using acid-activated fly ash. *J. Hazard. Mater.* **201-202**, 68-73.
- Zhou D., Zhang T. (2011) Methylene blue degradation by heterogeneous Fenton-like reaction using activated carbon-Fe catalysts, 5<sup>th</sup> International conference on bioinformatics and biomedical Engineering, iDBBE 2011, art. No. 5781099.
- Zhu L. y Zhang H. (2008) A novel method for the modification of zinc powder by ultrasonic impregnation in cerium nitrate solution. *Ultrason. Sonochem.* **15**, 393-401.
- Zrnecvic S., Gomzi Z. (2005) CWPO: an environmental solution for pollutant removal from wastewater. *Ind. Eng. Chem. Res.* **44**, 6110-6114.

# ANEXOS

## ANEXO A1

### Reúso de aguas residuales como fuente alternativa para paliar la problemática del agua

Dentro de los planes hidráulicos del país, se considera la posibilidad del uso de las aguas negras como fuente alternativa para paliar la problemática del agua; sin embargo, es importante prever todas las implicaciones que vienen aparejadas con su empleo; ya que es necesario conocer sus alcances y sus limitaciones, para poder planear su correcto aprovechamiento en una forma segura y sanitaria.

La reutilización del agua tratada se clasifica según su aplicación en: 1) municipal; 2) industrial; 3) agrícola; 4) de recreo, y 5) recarga de acuíferos. Sus aplicaciones directas e indirectas se presentan en la Tabla A1.1.

Tabla A1.1 Usos del agua residual tratada.

USO	DIRECTO	INDIRECTO
Municipal	Riego de campos de golf o parques. Riego de césped con sistema de distribución distinto. Recurso potencial de abastecimiento de aguas para el municipio.	Recarga de agua subterránea para reducir el agotamiento de los acuíferos.
Industrial	Agua para torres de refrigeración. Agua de alimentación de calderas. Agua para proceso.	Recarga de acuíferos para abastecimiento de agua para uso industrial.
Agrícola	Irrigación de ciertos campos agrícolas, cultivos huertos, pastos y bosques.	Recarga de acuíferos para abastecimiento de agua.
Recreativos	Construcción de lagos artificiales para usos náuticos, natación, etc. Piscinas	Desarrollo de zonas para la pesca y cotos de pájaros.
Otros	Recarga de acuíferos para controlar la intrusión de agua salada. Control del equilibrio salino en el agua subterránea. Agente humectante para la compactación de residuos.	Recarga de acuíferos para controlar los problemas de asentamiento del terreno. Represurización de los pozos de petróleo Compactación del terreno.

Fuente: Metcalf y Eddy (1977).



El reúso del agua residual tratada en el Distrito Federal es mínimo. Se reutiliza un caudal total de  $4 \text{ m}^3/\text{s}$  con fines industriales, de riego de áreas verdes o de recarga del manto acuífero. Esto se debe a que la infraestructura hidráulica de drenaje y saneamiento fue construida a lo largo de cuatro siglos con una sola finalidad: desaguar el Valle de México. Debido a esta característica estructural, la inercia del sistema en su conjunto no favorece el reciclamiento de agua en grandes proporciones (Perló y González, 2005).

Las aguas negras de la ciudad, en cambio, son casi en su totalidad reutilizadas fuera del Valle de México, como reporta la CNA (2002):

Las descargas de la subregión Valle de México hacia el valle de Tula operan como un eficiente sistema de reutilización, lo que hace que a la disponibilidad propia de la subregión Tula se le sumen aproximadamente  $1,588 \text{ hm}^3$  por concepto de importaciones de la cuenca del Valle de México. Sin embargo, a causa de la relativamente baja capacidad instalada de tratamiento, la mayor parte del agua se reutiliza sin previo tratamiento. Las zonas de riego funcionan como un gran sistema de tratamiento de más de 100 mil hectáreas, con el grave inconveniente de ocasionar problemas de salud pública, al presentarse el flujo de las aguas negras a cielo abierto desde las zonas urbanas del Valle de México hasta las zonas de riego en el Valle del Mezquital.

### **El sistema de drenaje del Valle de México y el empleo agrícola de sus aguas**

El uso agrícola de las aguas negras provenientes del núcleo urbano de la Ciudad de México se encuentra vinculado con la historia de su drenaje, ya que fue éste lo que propició la utilización de las aguas negras que generalmente son consideradas como un desecho, para transformarlas en un recurso hidráulico que ha permitido incrementar las áreas agrícolas de cultivo.

Desde la antigüedad al agua creó problemas a la Ciudad ya que su ubicación propiciaba que el agua de los ríos, las lluvias, los manantiales y los lagos la inundaran con los consiguientes problemas de derrumbes y la creación de pantanos propiciadores de enfermedades (CHCVM, 1970).

Las obras del Gran canal del Desagüe (Figura A1.1) iniciaron su construcción en febrero de 1886 y fueron inauguradas el 17 de marzo de 1900 (CHCVM, 1970). Dichas obras tenían por objetivos primordiales:

- 1.- Impedir las inundaciones.
- 2.- Recibir las aguas negras de la Ciudad de México para llevarlas fuera del Valle.
- 3.- Dirigir el cause de las aguas negras del propio Valle y sacarlas fuera de él para evitar problemas de inundaciones.

En la Ciudad de México se genera un caudal de aguas negras del orden de los  $45 \text{ m}^3/\text{s}$ , de los cuales el Distrito Federal produce  $25 \text{ m}^3/\text{s}$  y 17 municipios conurbados del Estado de México aportan  $20 \text{ m}^3/\text{s}$  (Perló y González, 2005). La salida de un

gasto constante de aguas negras a través del Gran Canal del Desagüe, propició el empleo de ellas en usos agrícolas y, desde el año de 1910 a la fecha, las aguas negras de la Ciudad de México han sido empleadas en la agricultura de la Región de El Mezquital, Hgo.

La cuenca del río de Tula recibe, a través del Tajo de Nochistongo y de los dos túneles de Tequixquiac, un volumen aproximado de 45 m<sup>3</sup>/s de aguas residuales crudas. A lo largo del río El Salado, y principalmente desde Atitalaquia hacia aguas abajo se efectúan importantes derivaciones de sus aguas para su aprovechamiento en el Distrito de riego 003, ubicado en territorio del estado de Hidalgo. En 1970 se utilizaban anualmente alrededor de 500 millones de m<sup>3</sup> de aguas negras y pluviales, provenientes de la Ciudad de México, en el riego de unas 45,000 Ha con riego seguro en la Región de El Mezquital, Hgo. y unas 3,000 Ha dentro del Valle de México, actualmente se han superado estas cifras (Tabla A1.2). Un volumen no cuantificado se capta de los canales de cielo abierto por pequeñas y medianas unidades de riego en territorio del Estado de México, sobre todo en los alrededores de Zumpango.

Dentro del Valle de México, algunas pequeñas áreas ubicadas a lo largo del Gran Canal del Desagüe, han tenido oportunidad de emplear las aguas negras en el cultivo agrícola, así como aquellos ubicados en el Distrito de riego Chiconautla (Tabla A1.2) que incluye las localidades Santa María Tonanitla, San Pedro Atzompa, Santa María Ozumbilla, Santo Tomás Chiconautla y Santa María Chiconautla.

Es importante señalar que las aguas residuales generadas por la zona metropolitana de la ciudad de México no solamente benefician a los distritos de riego hidalguenses, sino también a un distrito de riego mexiquense y a una serie de unidades de riego localizadas en territorio del Estado de México (Tabla A1.2).

El caudal continúa por el río Tula hasta desembocar en el Golfo de México. Un porcentaje de esta agua se ha infiltrado en el subsuelo del valle de Tula, de manera que desde hace cinco años los ingenieros del Distrito Federal han comenzado a considerar la posibilidad de importar agua de ese acuífero en el Plan Maestro de Agua Potable del Distrito Federal.

Tabla A1.2 Distritos de riego que usan aguas negras

NÚM.	NOMBRE	ENTIDAD	SUPERFICIE (HECTÁREAS)	USUARIOS	VOL. AGUA (hm <sup>3</sup> )
003	Tula	Hidalgo	49,124	35 858	830.6
100	Alfayayucan	Hidalgo	33,844	21 795	389.6
112	Ajacuba	Hidalgo	3,998	2 043	21.4
088	Chiconautla	México	5,500	2 081	-

Perló y González, 2005

El empleo de las aguas negras con fines agrícolas resulta atractivo ya que plantea solución a múltiples problemas de supervivencia permitiendo (CHCVM, 1970):

- a) Liberar volúmenes de agua considerables de primera calidad para destinarlos en un primer uso, al abastecimiento de agua potable de los núcleos urbanos.
- b) Incrementar el área de cultivo y por consiguiente aumentar la producción agrícola.
- c) Fomentar el desarrollo pecuario como un resultado colateral del incremento agrícola.
- d) Aumentar el valor de los terrenos haciéndolos pasar de cultivo temporal al riego seguro.
- e) Mejorar el medio ambiente circundante de los núcleos urbanos por crear zonas verdes.
- f) Propiciar el mejoramiento técnico agrícola con base en las investigaciones que sobre las aguas negras y su empleo haya que desarrollar.



Fuente: Garza, Gustavo, coord., *La Ciudad de México al final del segundo milenio*, COLMEX-GDF, 1999.

Figura A1.1 Esquema del sistema de drenaje elaborado en el año 2000.

## El agua negra como recurso hidráulico en la Cuenca del Valle de México

Las aguas negras tienen la valiosa característica de estar siempre disponibles para su aprovechamiento siempre en volúmenes crecientes, ya que a medida que el abastecimiento de una población aumenta, se generan mayores volúmenes de aguas negras que es posible aprovechar. Sin embargo, su empleo masivo en el riego, plantea problemas sanitarios. Por lo anterior, en 1963 se creó la Comisión Hidrológica de la Cuenca del Valle de México (CHCVM) que interesada en los problemas que aquejan al Valle de México y a la región de El Mezquital, Hgo,

donde se propició la creación del Distrito de Riego 03, contempló el empleo agrícola de las aguas negras con base en un estudio realizado y publicado enfocado principalmente al contenido de sales en las aguas negras (CHCVM, 1970). Los análisis de las aguas negras se iniciaron en el año de 1960 dentro del Valle de México, posteriormente se hicieron análisis de aguas negras en la Cuenca del Valle de México en la región de El Mezquital, Hgo., en los años de 1962 a 1967. Dichos análisis incluyeron las determinaciones físico-químicas de las aguas. Finalmente, su dictamen fue aprobatorio por lo que actualmente el Distrito de riego 003 es el principal consumidor de aguas negras para el riego agrícola. Otra contribución importante del estudio realizado por la Comisión (CHCVM, 1970) fue la elaboración de un reglamento para el riego de cultivos con aguas negras (Anexo A2).

Al final, uno de los resultados involuntarios del combate a las inundaciones fue la creación de una amplia región cuya actividad económica –la agricultura- depende de la salida artificial de agua de la cuenca del Valle de México. Éste fue el primer paso para crear la región hidropolitana y vincular, también, al Distrito Federal y el Estado de México en materia hidráulica.

Por otra parte, para mitigar los inconvenientes del reuso de agua residual en la agricultura, se han propuesto en al menos dos ocasiones la construcción de Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales (PTAR).

El primer intento fue en 1997, cuando el presidente Ernesto Zedillo y el regente Óscar Espinosa obtuvieron un crédito de la Banca Interamericana de Desarrollo y del Fondo de Cooperación Económica de Ultramar de Japón, por un total de 765 millones de dólares que deberían ser destinados a cuatro proyectos:

- 1) Completar el sistema actual de drenaje del Valle de México.
- 2) Construir las más grandes PTAR que se hayan construido en un solo esfuerzo en la historia del mundo para poder garantizar el tratamiento de la totalidad de las aguas residuales que se generan en el Valle de México.
- 3) Construir la cuarta fase del Sistema Cutzamala, es decir, el Proyecto Temascaltepec, para conducir al valle 5 m<sup>3</sup>/s adicionales al caudal existente.
- 4) Construir la línea B del metro que uniría Ciudad Azteca con Ecatepec.

Con respecto a las macroplantas de tratamiento, el presidente de la República involucró a los gobernadores de los estados de México y de Hidalgo en un convenio que calificó como un esfuerzo institucional del nuevo federalismo. El alcance de este gran proyecto de saneamiento abarcaba a las tres entidades.

Las cuatro macroplantas de tratamiento estarían situadas en territorio mexiquense y el objetivo no consistía en la reutilización del agua de tratamiento como parte de la ciudad de México, sino en sanear los caudales de aguas negras cuyo destino es el riego en el estado de Hidalgo. Las cuatro macroplantas proyectadas eran:

1. El Salto, limpiaría las aguas del Emisor Central
2. Coyotepec, sanearía las descargas del Emisor Poniente.
3. Tecámac.
4. Nextlalpan, trataría la descarga del Gran Canal del Desagüe.

Sin embargo, desafortunadamente, los siguientes gobiernos del Distrito Federal y de los estados de México e Hidalgo no lograron ponerse de acuerdo con la CONAGUA con respecto a los montos que tendría que aportar cada uno para asumir este compromiso. De esta manera los créditos obtenidos no pudieron utilizarse y las macroplantas no fueron construidas.

La segunda ocasión, en noviembre de 2007, el Director General de la CONAGUA presentó el Programa de Sustentabilidad Hídrica de la Cuenca del Valle de México. El Programa atiende diversos problemas en las áreas de protección de acuíferos, desarrollo de nuevas fuentes de agua potable, intercambio de aguas de uso agrícola, drenaje, tratamiento de aguas residuales y restauración ecológica de cuerpos de agua en el Valle de México. Las dos obras de mayor envergadura contempladas en el Programa son el Túnel Emisor Oriente y la PTAR en el municipio de Atotonilco de Tula en el estado de Hidalgo. La PTAR de Atotonilco se estima que opere con un gasto de 23 m<sup>3</sup>/s. El Programa contempla la construcción de siete PTAR's en total (Tabla A1.3).

Tabla A1.3 Agua Potable y saneamiento en el Programa de sustentabilidad hídrica de la cuenca del Valle de México.

Obras 2007 - 2012	Gasto (m <sup>3</sup> /s)
PTAR Guadalupe	0.5
PTAR Berriozábal	2.0
PTAR Nextlalpan	9.0
PTAR Zumpango 2rio	1.5
PTAR Zumpango 3rio	2.5
PTAR Vaso El Cristo	4.0
PTAR Atotonilco	23.0

Programa Regional de Saneamiento y Recuperación de Acuíferos del Valle de México, 2007.



## Legislación para agua de reúso

En el artículo 128 de la LGEEPA, se establece que las aguas residuales provenientes de los sistemas de drenaje y alcantarillado urbano, podrán utilizarse en la industria y en la agricultura, si se someten en los casos en que se requiera al tratamiento que cumpla con las normas oficiales mexicanas emitidas por la SEMARNAT, y en su caso, por la Secretaría de Salud.

En los aprovechamientos existentes de aguas residuales en la agricultura, se promoverán acciones para mejorar la calidad del recurso, la reglamentación de los cultivos y las prácticas de riego.

En los distritos de riego, los usuarios tendrán el derecho de recibir el agua para riego (Artículo 67, Sección cuarta, LAN), por lo que la autoridad del agua debe de proveer el recurso hídrico. En los ciclos agrícolas en los que por causas de fuerza mayor el agua sea insuficiente para atender la demanda del distrito de riego (Artículo 69, Sección cuarta, LAN), la distribución de las aguas disponibles la hará el Organismo de Cuenca respectivo, quien en época de escasez ha empleado aguas residuales para satisfacer la demanda de las unidades de riego. Este caso contemplado en la ley de Aguas Nacionales en su Título Sexto (Usos del agua), Capítulo II (Uso Agrícola) Sección quinta, donde se establece la promoción y fomento por parte del Ejecutivo Federal por conducto de la comisión, la cual se apoyará en los Organismos de Cuenca y con la participación de los usuarios, para la creación de unidades de temporal tecnificado incluyendo las de drenaje, a efecto de incrementar la producción agropecuaria. El acuerdo de creación de la unidad de temporal tecnificado se publicará en el Diario Oficial de la Federación. En dicho acuerdo se señalarán el perímetro que la delimite, la descripción de las obras y los derechos y obligaciones de los beneficiarios por los servicios que se presten con dichas obras. Mediante la creación de dichos distritos durante el periodo de escasez es posible utilizar las aguas residuales para el riego agrícola apeándose al artículo 49 de la LAN, cuando se trate de unidades, distritos o sistemas de riego, la transmisión de los derechos de explotación, uso o aprovechamiento de agua se hará cumpliendo con los términos de los reglamentos respectivos que expidan.

En particular, la Secretaría del Medio Ambiente del Gobierno del Distrito Federal regulará la eliminación gradual del uso de agua potable en los procesos en que se pueda utilizar agua de reúso o tratadas (Artículo 104, Capítulo IV, de la LADF).

Sin embargo, la ley también contempla la calidad del agua residual que se utilice para el riego como se establece en el Artículo 37 Bis, Sección VI de la LGEEPA, que a la letra dice: las normas oficiales mexicanas en materia ambiental son de cumplimiento obligatorio en el territorio nacional y señalarán su ámbito de validez, vigencia y gradualidad en su aplicación.

En este sentido, la NOM-003-SEMARNAT-1997 establece los límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas residuales tratadas que se reusen en servicios al público, con el objeto de proteger el medio ambiente y la salud de la población, y es de observancia obligatoria para las entidades públicas responsables de su tratamiento y reúso.

Los límites máximos permisibles de contaminantes en aguas residuales tratadas establecidos en la NOM-003-SEMARNAT-1997 se presentan en la Tabla A1.4.

Tabla A1.4. Límites máximos permisibles de contaminantes en aguas residuales tratadas.

TIPO DE REUSO	PROMEDIO MENSUAL				
	Coliformes fecales NMP/100mL	Huevos de helminto (hH/L)	Grasas y aceites mg/L	DBO <sub>5</sub> mg/L	SST mg/L
SERVICIOS AL PUBLICO CON CONTACTO DIRECTO	240	1	15	20	20
SERVICIOS AL PUBLICO CON CONTACTO INDIRECTO U OCASIONAL	1,000	5	15	30	30

Fuente: NOM-003-SEMARNAT-1997

En particular, la NOM-001-SEMARNAT-1996 regula el uso de aguas residuales para el riego agrícola (Tabla A1.5) en la cual para determinar la contaminación por parásitos toma como indicador los huevos de helminto (hH). El límite máximo permisible para las descargas vertidas a suelo (uso en riego agrícola), es de 1 hH/L para riego restringido y de 5 hH/L para riego no restringido.

Tabla A1.5 Límites máximos permisibles para contaminantes básicos en aguas residuales con fines de reúso (NOM-001-SEMARNAT-1996).

PARÁMETROS mg/L (EXCEPTO CUANDO SE ESPECIFIQUE)	RÍOS		EMBALSES NATURALES Y ARTIFICIALES		SUELO	
	Uso en riego agrícola (A)		Uso en riego agrícola (B)		Uso en riego agrícola (C)	
	P. M.	P. D.	P. M.	P. D.	P. M.	P. D.
Temperatura (°C)	N. A.	N. A.	40	40	N. A.	N. A.
Grasas y Aceites	15	25	15	25	15	25
Materia Flotante (mg/L)	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente
Sólidos sedimentables (mL/L)	1	2	1	2	N. A.	N. A.
Sólidos suspendidos totales	150	200	75	125	N. A.	N. A.
DBO <sub>5</sub>	150	200	75	150	N. A.	N. A.
Nitrógeno total	40	60	40	60	N. A.	N. A.
Fósforo total (mg/L)	20	30	20	30	N. A.	N. A.

P. D. = Promedio Diario

P. M. = Promedio Mensual

N. A. = No Aplica

(A), (B) y (C): Tipo de cuerpo receptor según la Ley Federal de Derechos

Por otro lado, en los artículos del 1 al 8 del reglamento sobre cultivos que se presenta en el Anexo A2, se establece que las verduras, legumbres y árboles frutales que pueden ser regadas con aguas negras.

La Tabla A1.6 muestra los criterios microbiológicos recomendados por la OMS para el agua residual destinada al reúso agrícola. Para el caso de los huevos de helminto se recomienda < 1hH/L.

Tabla A1.6 Guía de calidad microbiológica recomendada por la OMS para uso del agua residual en agricultura<sup>a</sup>.

CATEGORÍA	CONDICIONES DE REÚSO	GRUPO EXPUESTO	NEMÁTODOS INTESTINALES <sup>B</sup>	COLIFORMES FECALES	TRATAMIENTO DE AGUA SUGERIDO PARA CUMPLIR LOS REQUERIMIENTOS DE CALIDAD MICROBIOLÓGICA
			(media aritmética) Número de huevos por litro <sup>C</sup>	(media aritmética) NMP/litro <sup>C</sup>	
A	Riego de cultivos que se consumen crudos, campos de golf y parques públicos.	Trabajadores, consumidores y público en general.	<1	<1000 <sup>d</sup>	Una serie de lagunas de estabilización diseñadas para alcanzar la calidad microbiológica indicada o un tratamiento equivalente.
B	Riego de cultivos como cereales, cultivos industriales, forrajeros, y árboles <sup>e</sup> .	Trabajadores	<1	Estándar no recomendado	Tiempo de retención recomendado de las lagunas, de 8-10 días o equivalente para remover los HH y CF
C	Irrigación de localidades para los cultivos de la categoría B, pero la exposición de trabajadores y público nunca ocurre.	Ninguno	No Aplica	No Aplica	Pretratamiento como requerimiento por la tecnología de irrigación, pero no menor que una sedimentación primaria

a: En casos específicos, los estudios epidemiológicos locales, factores socioculturales y ambientales pueden ser tomados en cuenta y modificados

b: Especies *Áscaris*, *Trichuris* y similares

c: Durante el periodo de irrigación

d: Una guía más estricta (<200 CF/100 mL) es apropiada para el césped público y de hoteles, con el cual la gente tiene contacto directo

e: En el caso de árboles frutales, la irrigación puede suspenderse 2 semanas antes de la cosecha

Fuente: Jiménez, 2001

## **Métodos estudiados para disminuir la contaminación microbiológica de productos agrícolas regados con aguas residuales**

Los estudios que se han hecho sobre la remoción de la contaminación microbiológica, se han enfocado a métodos en los cuales la remoción bacteriana se logra físicamente o por muerte de los organismos sin alterar las características de sabor, textura y presencia de los productos agrícolas. Entre ellos se ha probado el efecto que tiene el almacenaje de los productos agrícolas, el lavado con agua limpia, el lavado con la acción de productos detergentes, el lavado con agentes germicidas, el uso de gases principalmente cloro y sus derivados y la aplicación del calor.

La efectividad de los procesos se ha juzgado en base a dos criterios:

- 1.- La reducción al mínimo posible de la concentración residual de microorganismos contaminantes.
- 2.- La uniformidad lograda en la disminución de la contaminación.

Los resultados obtenidos de los estudios de contaminación y remoción de microorganismos en productos agrícolas regados con agua residual o en suelos tratados con lodos de aguas residuales han permitido llegar a las siguientes conclusiones:

- a) No se ha encontrado evidencia de que las bacterias, quistes de ameba o huevos de helmintos penetren la superficie sana de los vegetales para causar contaminación interna.
- b) Los productos vegetales que se van a comer crudos, pueden ser cultivados sin peligros para la salud, en suelos que hayan sido sujetos a irrigación con aguas negras en años anteriores a la estación en la cual los cultivos son desarrollados.
- c) Los productos vegetales obtenidos bajo condiciones de irrigación con aguas negras, no muestran un mayor conteo de organismos coniformes que aquellos que se cultivan en condiciones normales, siempre y cuando las aguas negras hayan sido aplicadas antes de que las plantas sean sembradas o cuando están en desarrollo.
- d) Si los lodos de aguas negras son aplicados al terreno o los efluentes de aguas negras se aplican a los vegetales por irrigación durante su crecimiento, tales prácticas deben ser suspendidas, cuando menos un mes antes de la cosecha.

Si esta precaución se toma, la cosecha no mostrará mayor contaminación bacteriana que la que se tiene cuando se utiliza fertilización con estiércol.

- e) Las cepas de *Salmonella* y *Shigella* no sobreviven en las superficies de los vegetales por más de una semana y puesto que las conclusiones se basan en estudios de contaminación con coliformes se ofrece un considerable margen de seguridad.

- f) Las bacterias aplicadas a las superficies de los vegetales y que se adhieren tenazmente son protegidas del medio exterior. Esto permite una sobrevivencia bajo condiciones de campo y explica la dificultad de su remoción por varios tipos de lavado o por la acción de germicidas.
- g) La resistencia de los quistes de *Entamoeba histolytica* al ambiente exterior, depende prácticamente de la cantidad de humedad presente. La muerte de ellos ocurre inmediatamente después de la desecación.
- h) Durante los periodos secos, los quistes de *Entamoeba histolytica* sobreviven menos de tres días en los vegetales que crecen bajo la tierra.  
  
Para reducir el peligro de transmitir una disentería amibiana a través de los cultivos contaminados, la última aplicación de materia contaminante al suelo, anterior a la cosecha, deberá hacerse cuando menos una semana antes en zona de temperatura moderada y, dos semanas en climas de regiones tropicales.
- i) Los huevos de *Áscaris lumbricoides* se recuperaron en número reducido en los productos cosechados, un mes después de su aplicación, pero habían degenerado completamente, no pudiendo desarrollarse en el campo. Los posibles peligros de transmisión de enfermedades se reducen significativamente, si la fertilización con materia fecal es suspendida un mes antes de la cosecha.
- j) El almacenaje, el lavado de los vegetales con agua limpia, el lavado incluyendo detergente de diversos tipos, son inefectivos como medios de eliminación de contaminación bacterial.
- k) Los lavados germicidas de cloro y sus compuestos, son superiores al empleo del agua y de los detergentes para lograr la disminución de la contaminación, pero no son confiables.
- l) El agua y los detergentes, así como los compuestos clorados, no son efectivos para eliminación de huevos de helmintos. Los huevos son resistentes a los efectos de los desinfectantes que pueden ser empleados en los lavados de productos agrícolas.
- m) El único medio confiable para remover la contaminación bacteriana de amebas y de organismos helmínticos, es la pasteurización de los productos a una temperatura de 60°C por espacio de cinco minutos.

Afortunadamente las aguas negras en su recorrido por los colectores de la ciudad y por el gran canal del desagüe, se encuentra con defensas naturales y artificiales que pueden evitar o disminuir los peligros de su empleo; entre las defensas naturales se tiene la remoción de los organismos parásitos por efectos de la sedimentación, el control originado por organismos predadores, y el valor del pH. Se considera que los organismos mayores como los huevos de lombrices, los quistes de *Entamoeba histolytica* y aún las mismas bacterias, cuando van adheridas a partículas grandes, pueden sedimentarse en condiciones más o menos tranquilas, además, la presencia de organismos predadores como los

protozoarios y otros animales microscópicos, pueden ser un factor muy importante en la disminución de bacterias patógenas.

El pH en las aguas negras pueden eliminar organismos patógenos cuando es inferior a 5 o superior a 8, lo cual puede ocurrir a la altura de San Cristóbal Ecatepec y Santa Clara, por efecto de las descargas industriales, además, como las aguas negras de la ciudad de México, poseen ya una concentración importante de detergentes es posible que estos, por su efecto de disminuir la tensión superficial ocasionen una disminución en los conteos bacteriales.

Cabe aclarar además que en algunas regiones de El Mezquital, Hgo., las aguas negras son almacenadas antes de su aplicación en el riego, tal es el caso del Ejido de Apasco, Méx. en el cual se ha encontrado que el conteo bacteriano de las aguas negras ha disminuido, existiendo por lo tanto la posibilidad de que los peligros de contaminación sean menores.

Para lograr que sea factible la utilización de las aguas negras en el riego agrícola es indispensable tener vasos de almacenamiento para modificar su régimen de escurrimiento natural respecto al del riego.

De las conclusiones del estudio llevado a cabo por la Comisión, las dos más importantes son las siguientes:

1.- En el sitio donde se realizó el estudio, se tiene un periodo prolongado de exposición a la energía solar, la cual es suficiente para propiciar un completo desarrollo biológico en el agua, lográndose el crecimiento de protozoarios de mayor tamaño que se alimenten de la población bacteriana y contribuyan al mejoramiento de la calidad bacteriológica de las aguas negras. Lo anterior hace pensar que es posible almacenar las aguas negras en regiones como la de El Mezquital, Hgo., para lograr una depuración parcial de las aguas negras.

2.- Debido a su almacenamiento, las aguas negras pueden mejorar su calidad microbiológica, sin dejar de considerar que presentan un riesgo para el riego de productos vegetales.



## ANEXO A2

### Reglamento para el riego de cultivos con aguas negras (CHCVM, 1970)

- Artículo 1. Pueden regarse con aguas negras sedimentadas los siguientes productos: maíz, trigo, cebada, remolacha, frijol, coliflor, espárragos, romeros, papa, col de Bruselas, calabaza, alcachofa, salsifí, chayote, alubias, berenjena, quimbonbó, aceituna y cebollas secas.
- Artículo 2. Los árboles frutales como los cítricos, plátano, nogal, aguacate, mango, granado y membrillo pueden ser regados con aguas negras sedimentadas. Aquellos otros como el manzano, ciruelo, peral, durazno y albaricoquero, pueden ser regados con aguas negras sedimentadas cuando el riego se suspenda por lo menos un mes antes de la cosecha.
- Artículo 3. Las plantas ornamentales y las flores, las plantas de invernadero y las plantas que se utilizan como semillero, pueden ser regadas con aguas negras sedimentadas.
- Artículo 4. Las aguas negras sedimentadas pueden utilizarse para el cultivo de forraje para la alimentación de ganado vacuno o de cualquier tipo, siempre y cuando sea obligatoria la pasteurización de la leche.
- Artículo 5. Los cultivos que no deberán ser regados con aguas negras sedimentadas, sino únicamente con efluentes sujetos a tratamiento completo y desinfección serán los siguientes: col, zanahoria, lechuga, nabo, apio, ajo, jitomate, escalonia, berro, perejil, cilantro y espinaca (este último producto se consume cocido pero por razones sicológicas debe incluirse en el riego con aguas desinfectadas).
- Artículo 6. El personal que trabaje en los campos agrícolas debe ser instruido en las reglas de la higiene personal.
- Artículo 7. Todas las personas que trabajen las tierras de cultivo, regadas con aguas negras sedimentadas, deberán someterse a vacunaciones profilácticas contra las infecciones intestinales y a investigación sobre helmintiasis por lo menos una vez al año y en su caso a la deshelmintización correspondiente.
- Artículo 8. La recolección de los productos agrícolas en los que el riego con aguas negras se suspenda un mes antes de la cosecha, se hará colocando dichos productos en envases o sobre un material adecuado y nunca en el suelo.

## ANEXO A3

### Efectos de la Ascariasis en el humano

Hay un amplio tipo de efectos que las larvas o los parásitos adultos pueden causar sobre el hospedero. La desnutrición y otras parasitosis coexistentes hacen difícil la exacta atribución de las manifestaciones dadas por la ascariasis.

En el intestino hay un acortamiento de las microvellosidades, elongación de las criptas e infiltrado linfoplasmocitario de la lámina propia. En los pulmones se observan focos microhemorrágicos, infiltrado linfoplasmocitario y eosinofílico. La sensibilización previa se acompaña de una respuesta inflamatoria tóxico-alérgica acrecentada debida a la etapa migratoria del huevo (Scoot, 2008).

### Cuadro Clínico

Las manifestaciones clínicas y el daño se relacionan con la intensidad de la infestación y las condiciones generales del paciente (edad, estado nutricional) e intensidad de la enfermedad. El paciente puede estar asintomático o presentar síntomas digestivos vagos y crónicos como dolor cólico, náuseas, vómito ocasional, diarrea recidivante, meteorismo con alteraciones en la absorción del nitrógeno, grasas, vitamina A y producción de lactasas. Los síntomas generales incluyen anorexia, hiporexia, pérdida de peso, desnutrición y retardo del crecimiento. La bronquitis asmátiforme se manifiesta por tos seca o productiva, disnea, fiebre, datos de obstrucción pulmonar (sibilancias o roncus) y eosinofilia transitoria. En el síndrome de Löeffler la radiografía de tórax evidencia infiltrados intersticiales migratorios que se manifiestan clínicamente como bronquitis. A nivel neurológico el sueño es intranquilo y hay irritabilidad. Síntomas alérgicos como urticaria, prurito nasal o anal.

La Ascariasis también ha sido asociada con la disminución de la función cognitiva en niños de 7 a 18 años de edad (Scoot, 2008).

Parte de los efectos negativos de la Ascariasis, también, son la mala absorción de vitamina A, proteínas y ciertos azúcares junto con la anorexia son inducidos por la infección, provocando el débil crecimiento de los niños infectados.

### Complicaciones

Daño mecánico por obstrucción intestinal (un ovillo). La migración errática de los hA (por alcohol, fiebre elevada, medicamentos y sobrepoblación de helmintos), puede ocasionar ictericia obstructiva por oclusión del colédoco y pancreatitis por el conducto de Wirsung. Los hA pueden atravesar el intestino en sitios de baja resistencia como suturas quirúrgicas o en divertículos, causando peritonitis, apendicitis aguda, colecistitis y absceso hepático. Es frecuente la eliminación de parásitos adultos por el ano, nariz o boca.

## ANEXO A4

### Aplicaciones de la reacción tipo Fenton en fase heterogénea

En las siguientes Tablas se resume la información identificada sobre la aplicación del reactivo de Fenton en fase heterogénea para la degradación de contaminantes disueltos en agua. Observese que en la Tabla A4.1 se enlistan los trabajos reportados para la degradación de soluciones fenólicas, en Tabla A4.2 para la degradación de colorantes, en la Tabla A4.3 para la degradación de combustibles, en la Tabla A4.4 para la degradación de fármacos, en la Tabla A4.5 para el tratamiento de aguas residuales y lixiviados, en la Tabla A4.6 para el tratamiento de pesticidas, en la Tabla A4.7 para el tratamiento de detergentes y solventes y en la Tabla A4.8 para el tratamiento de compuestos orgánicos.

Tabla A4.1 Degradación catalítica de soluciones fenólicas mediante procesos tipo Fenton en fase heterogénea

Compu esto	Catalizador/Soporte	Proceso	Referencia
Fenol	<b>Fe-ZSM5</b>	Reacción tipo Fenton	Huu Phu <i>et al.</i> (2001)
Fenol	<b>Fe-ZSM5</b>	Reacción tipo Fenton y Foto-Fenton	Kusic <i>et al.</i> (2006)
Fenol	Cu-Y-5	Reacción tipo Fenton	Zrncevic y Gomzi (2005)
Fenol	Fe(III)-HY	Foto-Fenton	Noorjahan <i>et al.</i> (2005)
Fenol	<b>Fe-MFI</b>	Reacción tipo Fenton	Ovejero (2001b)
Fenol	<b>Fe-ZSM5</b>	Reacción tipo Fenton	Farjerweg <i>et al.</i> (2000)
Fenol	Cu-ZSM5	Reacción tipo Fenton	Valkaj <i>et al.</i> (2007)
Fenol	Al-Fe-PILC (Bentonita comercial)	Reacción tipo Fenton	Barrault <i>et al.</i> (2000a)
Fenol	Al-Cu-PILC (bentonita comercial) Al-Fe-PILC	Reacción tipo Fenton	Barrault <i>et al.</i> (2000b)
Fenol	Al- o Al-Fe-PILC (bentonita comercial)	Reacción tipo Fenton	Guélou <i>et al.</i> (2003)
Fenol	Al-Cu-, Al-Fe- y Fe-PILC (bentonita natural sódica y montmorilonita natural sódica)	Reacción tipo Fenton	Carriazo <i>et al.</i> (2003)
Fenol	Fe-PILC (Laponita)	Foto-Fenton	Iurascu <i>et al.</i> (2009)
Fenol	Fe-Al-PILC (beidelita sintética)	Reacción tipo Fenton	Catrinescu <i>et al.</i> (2003)
Fenol	Al-, Al-Fe- y Al-Ce-Fe-PILC (bentonita natural colombiana)	Reacción tipo Fenton	Carriazo <i>et al.</i> (2005a)

PILC = arcilla pilareada

Tabla A4.1 Degradación catalítica de soluciones fenólicas mediante procesos tipo Fenton en fase heterogénea (continuación)

Compuesto	Catalizador/Soporte	Proceso	Referencia
Fenol	Al-Fe-PILC Al-Ce-Fe-PILC (bentonita natural colombiana)	Reacción tipo Fenton	Carriazo <i>et al.</i> (2005b)
Fenol	Al-Fe-PILC (bentonita natural)	Reacción tipo Fenton	Sanabria <i>et al.</i> (2008)
Fenol	Fe-PILC	Reacción tipo Fenton	Platon <i>et al.</i> (2011)
Fenol	PVF-TiO <sub>2</sub> -FeOx	Solar-Fenton	Mazille <i>et al.</i> (2010a)
Fenol	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Foto-Fenton	Liu <i>et al.</i> (2012)
Fenol	Especies de Fe / Silica (amorfa, zeolítica y mesoestructurada)	Foto-Fenton	Martínez <i>et al.</i> (2007)
Fenol	<b>Fe / AC</b>	Reacción tipo Fenton	Rey <i>et al.</i> (2009)
Fenol	<b>Fe/C</b>	Reacción tipo Fenton	Zazo <i>et al.</i> (2006)
Fenol	Arreglos tipo cadenas de nanopartículas de Ru	Reacción tipo Fenton	Lu <i>et al.</i> (2008)
Fenol	<b>nanopartículas Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ MCM41 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ SBA15</b>	Reacción tipo Fenton	Balu <i>et al.</i> (2010)
Fenol	Partículas de Fe <sup>0</sup>	Reacción tipo Fenton	Segura <i>et al.</i> (2012)
Fenol	Fe/Ceria	Reacción tipo Fenton	Rossi <i>et al.</i> (2012)
Soluciones fenólicas	Fe-NaY, Fe-USY y <b>Fe-ZSM5</b>	Reacción tipo Fenton	Ovejero <i>et al.</i> (2001a)
Soluciones fenólicas	<b>Fe-ZSM5</b>	Reacción tipo Fenton	Farjerweg y Debellefontaine (1996)
Soluciones fenólicas	<b>Fe-ZSM5</b>	Reacción tipo Fenton	Farjerweg <i>et al.</i> (1997)
Polifenoles	Cu-zeolita Cu-PILC (bentonita comercial)	Reacción tipo Fenton	Giordano <i>et al.</i> (2007)
4-Nitrofenol	Fe(III)-PILC (Montmorilonita)	Reacción tipo Fenton	Chirchi y Ghorbel (2002)
4-nitrofenol	<b>Fe-ZSM5</b>	FotoFenton	Pulgarin <i>et al.</i> (1995)
p-nitrofenol	<b>Nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	Reacción tipo Fenton	Sun y Lemley (2011)

PILC = arcilla pilareada

Tabla A4.1 Degradación catalítica de soluciones fenólicas mediante procesos tipo Fenton en fase heterogénea (continuación)

p-nitrofenol	Cenizas volantes	Reacción tipo Fenton	Zhang <i>et al.</i> (2012b)
Clorofenol	Pd-Fe/alumina	Reacción tipo Fenton	Yalfani <i>et al.</i> (2011)
4-cloro-3-metil fenol	<b>Nano-Fe<sup>0</sup></b>	Reacción tipo Fenton	Xu y Wang (2011)
Fenoles clorados	Fe-zeolita Beta Fe-zeolita 4A	Reacción tipo Fenton	Doocey <i>et al.</i> (2004)
2-Clorofenol	$\alpha$ -FeOOH (goetita)	Reacción tipo Fenton	Kwan y Voelker (2004)
2- Clorofenol	Ferrihidrita, goetita y hematita	Reacción tipo Fenton	Huang <i>et al.</i> (2001)
2-Clorofenol	Goethita	Reacción tipo Fenton	Lu <i>et al.</i> (2002)
2,4-diclorofenol	Membranas de Fe-Nafion	Foto-Fenton	Sabhi y Kiwi (2001)
Pentaclorofenol	Ladrillo verde	Reacción tipo Fenton	Kone <i>et al.</i> (2011)

Tabla A4.2 Degradación catalítica de colorantes mediante procesos tipo Fenton en fase heterogénea

Compuesto	Catalizador/Soporte	Proceso	Referencia
Azul de metileno	<b>Fe<sup>0</sup> / Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	Reacción tipo Fenton	Costa <i>et al.</i> (2008)
Azul de metileno	Fe <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> (OH) <sub>3</sub> •2H <sub>2</sub> O	Foto-Fenton	Li <i>et al.</i> (2011)
Azul de metileno	Fe-PILC (montmorilonita natural)	Foto-Fenton	De León <i>et al.</i> (2008)
Azul de metileno	<b>Fe/C</b>	Reacción tipo Fenton	Zhou <i>et al.</i> (2011)
Naranja II	Fe <sup>3+</sup> dopado en TiO <sub>2</sub> y en bentonita	Foto-Fenton	Feng <i>et al.</i> (2004a)
Naranja II	Fe-nanocomposito basado en bentonita	Foto-Fenton	Feng <i>et al.</i> (2004b)
Naranja II	Membranas Fe-Nafion	Foto-Fenton	Fernandez <i>et al.</i> (1999)
Naranja II	Membranas de Fe-Nafion / fibra de vidrio	Foto-Fenton	Dhananjeyan <i>et al.</i> (2001)
Naranja II	<b>Fe / aerogel de C</b> Co / aerogel de C Ni / aerogel de C	Reacción tipo Fenton	Duarte <i>et al.</i> (2009)
Naranja II	Hydroxyl-Fe-PILC (Bentonita)	Foto-Fenton	Chen y Zhu (2006)
Naranja II	Al-PILC impregnada con Fe (Saponita natural)	Reacción tipo Fenton	Ramírez <i>et al.</i> (2007a)

PILC = arcilla pilareada

Tabla A4.2 Degradación catalítica de colorantes mediante procesos tipo Fenton en fase heterogénea (continuación)

Naranja II	<b>Fe/C</b>	Reacción Fenton	tipo	Ramírez <i>et al.</i> (2007b)
Naranja II	Fe-zeolita Y	Reacción Fenton	tipo	Zhang <i>et al.</i> (2011a)
Naranja II	<b>Nanocomposito de <math>\text{Fe}_2\text{O}_3</math> (hematita) y arcilla saponita RD (<math>\text{Fe}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}</math>)</b>	Foto-Fenton		Feng <i>et al.</i> (2003)
Naranja II	Fe/Ceria	Foto-Fenton		Martínez <i>et al.</i> (2011)
Naranja II	Fe-Nanocomposito <b>Nanopartículas de Fe</b> y silicatos	Foto-Fenton		Feng <i>et al.</i> (2003a)
Naranja II	FeOOH-C	Reacción Fenton	tipo	Zhang <i>et al.</i> (2011c)
Naranja II	$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$	Reacción Fenton	tipo	Tian <i>et al.</i> (2011)
Naranja IV	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Fe}_x\text{O}_y\text{-CuO}_x$	Reacción Fenton	tipo	Zhang <i>et al.</i> (2011d)
Naranja IV	Membrana PVDF/ $\text{Fe}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$	Reacción Fenton	tipo	Zhang <i>et al.</i> (2011e)
Naranja IV	Membrana PVDF/ $\text{Fe}^{3+}\text{-TiO}_2$	Reacción Fenton	tipo	Zhang <i>et al.</i> (2011f)
Remazol brillante naranja 3C	Fe(III)-zeolita natural	Foto-Fenton		Tekbas <i>et al.</i> (2008)
Naranja G	Nanopartículas bimetálicas Fe-Ni	Reacción Fenton	tipo	Bokare <i>et al.</i> (2008)
Amarillo 84	Fe-zeolita Y	Reacción Fenton	tipo	Neamtu <i>et al.</i> (2004b)
Amarillo G	Fe-PILC (Bentonita natural)	Foto-Fenton		Chen y Zhu (2007)
Rojo 1	Fe/caolin	Reacción Fenton	tipo	Daud y Hameed, (2011)
Metil rojo	Cuarzo / óxido de hierro (II) amorfo / Cuarzo / maghemita, cuarzo / magnetita / cuarzo / goetita	Reacción Fenton	tipo	Hanna <i>et al.</i> (2008)

PILC = arcilla pilareada



Tabla A4.2 Degradación catalítica de colorantes mediante procesos tipo Fenton en fase heterogénea (continuación)

Cango red	Nanopartículas de Se	Decoloración fotocatalítica	Yang <i>et al.</i> (2008)
Colorantes Azul bromofenol, azul cielo Chicago, Cu ftalocianina, eosina amarillenta, evans azul, naftol azul negro, fenol rojo, poly B-411, Naranja 16	<b>FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> CoO-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CuO-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> MnO-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Reacción tipo Fenton	Baldrian <i>et al.</i> (2006)
Indigo, azul 74	<b>Fe-ZSM5</b>	Foto-Fenton	Kasiri <i>et al.</i> (2008)
Azul brillante KN-R	Fe-NaY y <b>Fe-ZSM5</b>	Reacción tipo Fenton	Chen <i>et al.</i> (2008)
Violeta 7	Fe(III) inmovilizado sobre Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Foto-Fenton	Muthuvel y Swaminathan (2008)
Porción marina H-EXL	Fe-zeolita Y	Reacción tipo Fenton	Neamtu <i>et al.</i> (2004a)
Café ácido	Mn-NaY	Reacción tipo Fenton	Aravindhan <i>et al.</i> (2006)
Colorante X-3B	Fe-PILC (Bentonita) AL-Fe-PILC	Foto-Fenton	Li <i>et al.</i> (2006)

PILC = arcilla pilareada

Tabla A4.3 Degradación catalítica de combustibles mediante procesos tipo Fenton en fase heterogénea

Compuesto	Catalizador/Soporte	Proceso	Referencia
1,1-Dimetilhidrazina y etanol	<b>Fe-MFI</b>	Reacción tipo Fenton	Kuznestsova <i>et al.</i> (2008)
1,1-Dimetilhidrazina	<b>Fe-ZSM5</b>	Reacción tipo Fenton	Makhotkina <i>et al.</i> (2006)
Nitrobenceno	$\alpha$ -FeOOH (goetita)	Reacción tipo Fenton	Kwan y Voelker (2004)
2, 4, 6-trinitrofenol y picrato de amonio	Goetita	Reacción tipo Fenton	Liou y Lu (2008)
2, 4, 6-trinitrotolueno	Ferrihidrita, hematita, goetita, lepidocrocita, magnetita y pirita	Reacción tipo Fenton	Matta <i>et al.</i> (2007)
Suelo contaminado con petróleo (diesel y querosina)	Goetita y magnetita	Reacción tipo Fenton	Kong <i>et al.</i> (1998)
Hidrocarburos aromáticos y cloroetilenos	Goetita	Reacción tipo Fenton	Yeh <i>et al.</i> (2008)
Suelos contaminados con HC	Magnetita	Reacción tipo Fenton	Usman <i>et al.</i> (2012)
Hidrocarburos aromáticos	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Reacción tipo Fenton	Monfared y Amouei, (2004)
hidroquinona	PVF-TiO <sub>2</sub> -FeOx	Foto-Fenton	Mazille <i>et al.</i> (2009)
Hidroquinona	<b>FeOx / PVF</b> FeOx / PE FeOx / PET	Foto-Fenton	Mazille <i>et al.</i> (2010b)
Hidroquinona	Telas de aluminoborosilicato con Fe	Foto-Fenton	Moncayo-Lasso <i>et al.</i> (2008)
MTBE	<b>Fe-ZSM5</b> Fe-Beta	Reacción tipo Fenton	González-Olmos <i>et al.</i> (2009)
2,4-xilidina	zeolita Y con Fe(bpi) <sub>3</sub> <sup>2+</sup> (bpi= 2,2'-bipiridina) encapsulada y nanopartículas de TiO <sub>2</sub>	Foto-Fenton	Bossmann <i>et al.</i> (2002)
2,4-xilidina	Ru(II)-tris-bipiridina/TiO <sub>2</sub> /zeolita Y	Foto-Fenton	Bossmann <i>et al.</i> (2009)
2,4-xilidina	Fe(III)-zeolita Y	Reacción tipo Fenton	Rios-Enríquez <i>et al.</i> (2004)

Tabla A4.3 Degradación catalítica de combustibles mediante procesos tipo Fenton en fase heterogénea (continuación)

Compuesto	Catalizador/Soporte	Proceso	Referencia
Etanol	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /SBA-15	Reacción tipo Fenton	Han <i>et al.</i> (2007)
Etanol	<b>Fe-ZSM5</b>	Reacción tipo Fenton	Kuznetsova <i>et al.</i> (2004)
ciclohexano	Complejos de hierro-ftalocianina en zeolitas NaY, en carbón activado, en alúmina, en montmorilonita	Reacción tipo Fenton	Langhendries <i>et al.</i> (1999)

Tabla A4.4 Degradación catalítica de fármacos mediante procesos tipo Fenton en fase heterogénea

Compuesto	Catalizador/Soporte	Proceso	Referencia
Ciprofloxacina (fluoroquinolonas)	Fe- PILC (laponita)	Foto-Fenton	Bobu <i>et al.</i> (2008)
Resorcinol	<b>FeOx / PE</b>	Foto-Fenton	González-Bahamón <i>et al.</i> (2011)
Rhodamine 6G	<b>CuFeZSM5</b>	Reacción tipo Fenton	Dükkanci <i>et al.</i> (2010)
Butaclor	<b>Nanopartículas</b> inmovilizadas de TiO <sub>2</sub>	Fotocatálisis en solución acuosa	Mahmoodi <i>et al.</i> (2007)
norfloxacina	<b>Nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	Reacción tipo Fenton	Zhang <i>et al.</i> (2011b)
Rodamina B	Nano-BiFeO <sub>3</sub>	Reacción tipo Fenton	Yang <i>et al.</i> (2011)
Rodamina B	Nano-BiFeO <sub>3</sub>	Reacción tipo Fenton	Luo <i>et al.</i> (2010)

Tabla A4.5 Tratamiento de aguas residuales y lixiviados mediante procesos tipo Fenton en fase heterogénea

Compuesto	Catalizador/Soporte	Proceso	Referencia
Agua residual de la industria agroalimentaria	Cu-PILC (bentonita comercial)	Reacción tipo Fenton	Caudo <i>et al.</i> (2008)
agua residual cruda de una industria textil	Fe <sup>3+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> / fibras de PAN	Reacción tipo Fenton	Ishtchenko <i>et al.</i> , (2003)
Lixiviados municipales	Al/Fe-montmorillonita pilareada	Reacción tipo Fenton	c
Agua residual de la industria de detergentes	Fe-Ce-O	Reacción tipo Fenton	Martins <i>et al.</i> (2011)

Tabla A4.6 Tratamiento de pesticidas mediante procesos tipo Fenton en fase heterogénea

Compuesto	Catalizador/Soporte	Proceso	Referencia
Atrazina	Ferrihidrita	Reacción tipo Fenton	Barreiro <i>et al.</i> (2007)
ácido nalidixico y mezcla de pesticidas	PVF-TiO <sub>2</sub> -FeOx	Solar-Fenton	Mazille <i>et al.</i> (2010a)
Pesticida: Metalaxil, acetofenona, propanodiol, 2-heptanona y ácido dodecilbenceno	Nano-Bi-goethita-hematita	Foto-Fenton	Gajovic <i>et al.</i> (2011)

Tabla A4.7 Tratamiento de detergentes y solventes mediante procesos tipo Fenton en fase heterogénea

Compuesto	Catalizador/Soporte	Proceso	Referencia
Dimetil sulfoxide	Goetita	Reacción tipo Fenton	Wu <i>et al.</i> (2006)
sulfonato de sodio dodecil benceno (SDBS)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / atapulgita (ATP)	Reacción tipo Fenton	Zhang <i>et al.</i> (2012a)
NPE-10	Au-dopado en nano-TiO <sub>2</sub>	Foto-degradación	Du <i>et al.</i> (2008)
ciclohexeno	Fe-ZSM5 y Fe-Beta	Reacción tipo Fenton	González-Olmos <i>et al.</i> (2011)

Tabla A4.8 Tratamiento de compuestos orgánicos mediante procesos tipo Fenton en fase heterogénea

Compuesto	Catalizador/Soporte	Proceso	Referencia
Ácidos carboxílicos	<b>Fe-ZSM5</b>	Reacción tipo Fenton	Centi <i>et al.</i> (2000)
Ácido acético	Cu-NaY	Reacción tipo Fenton	Larachi <i>et al.</i> (1998)
Acido fórmico	$\alpha$ -FeOOH (goetita)	Reacción tipo Fenton	Kwan y Voelker (2004)
Ácido fórmico Nitrobenceno	$\alpha$ -FeOOH (goetita)	Reacción tipo Fenton	Kwan y Voelker (2004)
Ácido maleico	Fe <sup>3+</sup> /PAN	Reacción tipo Fenton	Chi <i>et al.</i> (2011)
Ácido Benzoico	<b>FeOx / SBA-15</b>	Foto-Fenton	Pariante <i>et al.</i> (2008)
Acido Benzoico	$\gamma$ -FeOOH	Reacción tipo Fenton	Chou y Huang (1999)
Ácido 3,4-dihidroxibenzoico	Goetita	Reacción tipo Fenton	Andreozzi <i>et al.</i> (2002a)
Ác. p-cuomárico y ácido p-hidroxibenzoico	Cu-PILC Fe-PILC (bentonita comercial)	Reacción tipo Fenton	Caudo <i>et al.</i> (2007)
Substratos aromáticos	Goetita	Reacción tipo Fenton	Andreozzi <i>et al.</i> (2002b)

Tabla A4.9 Tratamiento de compuestos orgánicos mediante procesos tipo Fenton en fase heterogénea (continuación)

Compuesto	Catalizador/Soporte	Proceso	Referencia
Benceno	Cu-Al-PILC V-Al-PILC Fe-Al-PILC (montmorilonita natural sódica)	Reacción tipo Fenton	Pan <i>et al.</i> (2008)
DMP	Fe <sup>0</sup> , $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Foto-Fenton	Nie <i>et al.</i> (2008)
alcohol polivinílico	Fe-zeolita Y	Foto-Fenton	Bossmann <i>et al.</i> (2001)
celulosa	Mn/ZSM5	Reacción tipo Fenton	Chen <i>et al.</i> (2011)
lignina	<b>Fe-ZSM5</b>	Reacción tipo Fenton	Makhotkina <i>et al.</i> (2008)

Kiwi y colaboradores publicaron interesantes reportes sobre el tratamiento de aguas residuales de la industria textil por Fenton y reacción de Fenton fotoasistida (Balanosky *et al.*, 1998<sup>a</sup>, 1998b, 1999, 2000); Herrera *et al.*, 2000).

## ANEXO A5

### Especies de Hierro

Tabla A5.1 Oxihidróxidos, hidróxidos y óxidos de hierro

Oxihidróxidos e hidroxidos		Óxidos	
<i>Fórmula</i>	<i>Mineral</i>	<i>Fórmula</i>	<i>Mineral</i>
$\alpha$ -FeOOH	Goethita	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Magnetita
$\gamma$ -FeOOH	Lepidocrocita	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Hematita
$\beta$ -FeOOH	Akaganeita	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Maghemita
$\delta$ -FeOOH	Sintético	$\beta$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sintético
$\delta'$ -FeOOH	Feroxihita	$\epsilon$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
$\delta$ -FeOOH	Alta presión	FeO	Wustita
Fe <sub>5</sub> HO <sub>8</sub> -4H <sub>2</sub> O	Ferrihidrita		
Fe(OH) <sub>3</sub>	Bernalita		
Fe(OH) <sub>2</sub>	Sintético		

Sánchez, 2006

Los óxidos metálicos mixtos que contienen Fe<sup>+3</sup>, están compuestos casi invariablemente por ordenaciones compactas de átomos de oxígeno, con Fe<sup>+3</sup> en los intersticios. En la mayoría de los casos el hierro se encuentra en estado trivalente. Estos compuestos consisten en empaquetamientos compactos de arreglos de aniones, donde el empaquetamiento hexagonal compacto, hcp, por sus siglas en inglés (hexagonal close parking); y el empaquetamiento cúbico compacto, ccp, por sus siglas en inglés (cubil close parking), son los más frecuentes. Generalmente en sus estructuras cristalinas se forman vacancias octaédricas y tetraédricas que parcialmente se encuentran ocupadas por Fe trivalente o divalente. Varios de estos compuestos difieren principalmente en la forma en la cual las unidades estructurales básicas son acomodadas en el espacio.

*Hematita*,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Es el mineral de Fe más antiguo conocido ampliamente distribuido en suelos y rocas. Su color es rojo, se encuentra finamente dividido y negro o gris reluciente si es un producto toscamente cristalino. La hematita tiene una estructura tipo corindum la cual se basa en un empaquetamiento aniónico hcp. Como la gohetita, la hematita es extremadamente estable y es frecuentemente el miembro final de transformaciones de otros óxidos. Este es un importante pigmento, un valioso mineral y un importante constituyente de las rutas de transformación del hierro.

*Magnetita*, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Mineral ferrimagnético que contiene tanto Fe<sup>2+</sup> como Fe<sup>3+</sup>, dentro de su estructura cristalina. Presenta una estructura tipo espinela inversa.



*Maghemita*,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Mineral ferrimagnético, isoestructural a la magnetita, pero con deficiencia de sitios catiónicos. Este compuesto se produce en suelos como resultado de la erosión de magnetita y como el producto del calentamiento de otros óxidos de hierro en la presencia de materia orgánica.

La maghemita y la magnetita tienen una estructura cúbica donde 1/3 de los intersticios son tetraédricamente coordinados con oxígeno y 2/3 son octaédricamente coordinados. En la magnetita ambas posiciones están llenas con iones de Fe. La magnetita es una espinela invertida, esto quiere decir, que posee posiciones tetraedrales completamente ocupadas con  $\text{Fe}^{3+}$ , y algunas octaédricas por iguales cantidades de  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Fe}^{2+}$ , en esta misma estructura, en la maghemita sólo 5/6 de los sitios totales disponibles se encuentran ocupados por  $\text{Fe}^{3+}$  únicamente, los sitios restantes están vacantes.

$\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Son compuestos raros que sólo se han sintetizado en el laboratorio. El primero ha sido obtenido por deshidroxilación de  $\beta\text{-FeOOH}$  a  $170^\circ\text{C}$  bajo alto vacío y el segundo por reacción de una disolución alcalina de ferrocianuro de potasio con hipoclorito de sodio.

*Wustita*,  $\text{FeO}$ . Óxido de hierro negro, que contiene sólo  $\text{Fe}^{2+}$ . Con una estructura similar a la sal de roca y está basada en un arreglo aniónico ccp. Este compuesto es un importante intermediario en la reducción de minerales de hierro.

Tabla A5.2 Propiedades Generales de los principales compuestos de hierro (Sanchez, 2006)

	<b>Gohetita</b>	<b>Lepidocrocita</b>	<b>Akaganetita</b>	<b>Feroxihiita</b>	<b>Ferrihidrita</b>	<b>Hematita</b>	<b>Magnetita</b>	<b>Maghemita</b>	<b>Wustita</b>
Sistema cristalino	Ortorrómico	Ortorrómico	Tetragonal (monoclínico)	Hexagonal	Hexagonal	Trigonal	Cúbico	Cúbico o tetragonal	Cúbico
Dimensiones de celda (nm)	a = 0.4608 b = 0.9956 c = 0.30215	a = 0.388 b = 1.254 c = 0.307	a = 1.000 b = 0.3023 c = 1.0513	a = 0.293 b = 0.460	a = 0.508 b = 0.9460	a=0.50340 b= 1.3752	a = 0.839	a = 0.834	a=0.4302 – 0.4275
unidades fórmula por celda unitaria, Z	4	4	8	2	4	6	8	8	4
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	4.26	4.09	3.56	4.20	3.96	5.26	5.18	4.87	5.9 – 5.99
Vacancias octaédricas ocupadas	1/2	1/2	1/2	1/2	< 2/3	2/3	-	-	-
Color	Amarillo café	Naranja	Amarillo café	Rojo café	Rojo café	Rojo	Negro	Rojizo café	Negro
Tipo de magnetismo	Antiferromag.	Antiferromag.	Antiferromag.	Ferrimag	Esperomag.	Débilmente Ferromag. o antiferromag	Ferrimag	Ferrimag	Antiferromag
Néel (curie) temperatura (K)	400	77	290	440 - 460	25 - 225	956	850	820 - 986	230 – 211
Energía libre estándar de formación $\Delta G^{\circ}$ (KJ / mol)	-488.6	-477.7	-752.7	No conocido	- 699	- 742.7	- 1012.6	- 711.1	- 251
Producto de solubilidad (pFe + 3pOH)	40 - 44	42	38.4	No conocido	38.0 – 39.5	42.2 – 43.3	35.7	40.4	No conocido

## ANEXO A6

### Metodología para el diseño de experimentos

La Metodología de Diseño Experimental (o por sus siglas en inglés EDM) está basado en métodos multivariados donde los valores de las variables independientes (ejem. Condiciones de proceso) son modificadas de una manera sistemática. EDM provee la manera de construir un *modelo estadísticamente significativo* de un fenómeno para llevar a cabo una serie con el *mínimo de experimentos* adecuadamente distribuidos en la región experimental. Un gran número de diseños experimentales (matrices) adaptados a varios tipos de problemas están disponibles – diseños completos y factorial fraccional, matrices central compuestas, y arreglos uniformes Doehlert, por citar sólo algunos. En estos diseños, *la respuesta experimental de interés* (variable dependiente  $y$ ; p. ejem. la tasa de degradación, los contenidos de contaminante y/o TOC a un tiempo de irradiación determinado, constantes de reacción aparentes, la evolución del  $\text{CO}_2$ , etc) son generalmente representadas como una función de las variables independientes normalizadas  $x_i$  (p. ejem. Concentraciones de peróxido de hidrogeno y sal de hierro, temperatura, etc) usando un modelo polinomial [ $y=f(x_i)$ ]. El mínimo cuadrado estimado de los coeficientes del modelo son calculados por la regresión multilineal de los valores de la respuesta y para la serie de experimentos incluidos en la matriz experimental escogida. El modelo resultante para cada respuesta dada permite dibujar la grafica de líneas de contorno (líneas o curvas de valores de respuesta constante), y una vez que la validez del modelo ha sido probada, los valores de la respuesta en cualquier punto en la región experimental de interés puede ser predicho (*metodología de superficie respuesta*; Khuri and Cornell, 1987)

La metodología de diseño experimental ha sido recientemente aplicada por pocos autores al tratamiento de aguas por reactivo de Fenton. Oliveros y colaboradores usaron arreglos uniformes de Doehlert para investigar la remoción foto-Fenton de xiledinas (metil anilinas) y TOC en aguas residuales ambos a nivel laboratorio (Oliveros et al., 2000) y escala planta piloto (Oliveros et al., 1997<sup>a</sup>, 1997<sup>b</sup>). En el estudio de laboratorio, el efecto de la temperatura y las concentraciones de los reactivos (sales de Fe(II) o Fe (III),  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) sobre la degradación de 2,4-xiledina por la reacción de foto-Fenton fue estudiada. Los datos experimentales fueron obtenidos desarrollando las series de diseño de experimentos de un arreglo uniforme de Doehlert para 3 variables (13 experimentos). El análisis se hizo usando una constante de reacción de pseudo-primer orden ( $y = \text{kap}$ ) para la 2,4-xiledina que representa la eficiencia de la degradación. En los intervalos estudiados, la constante de reacción  $\text{kap}$  incrementa con al subir la concentración de Fe(III) y la temperatura, independientemente de la concentración de peróxido, pero el incremento de  $\text{kap}$  alcanza una meseta por encima de cierta concentración de peróxido. Estas observaciones son la base para elegir las condiciones óptimas de operación. En este caso, las conclusiones del mecanismo podrían ser esbozadas: para bajas concentraciones de peróxido (20 mmol/L), el paso limitante es la reducción fotoquímica del Fe(III) a Fe(II) ( $\text{kap}$  sensible a la concentración de Fe (III) pero fuertemente afectada por la temperatura), mientras que a relativamente a altas concentraciones de peróxido (60-70 mmol/L), las reacciones térmicas controlan predominantemente la tasa de degradación ( $\text{kap}$  generalmente depende de la temperatura).

Büyüksönmez et al. (1999) investigaron la optimización simultánea de la mineralización química y biológica de percloroetileno (PCE) por un reactivo de Fenton modificado en presencia de microorganismos. Los autores usaron un diseño central compuesto de cuatro variables

(concentraciones de PCE,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ , y células). Las líneas de contorno de la superficie de respuesta para la mineralización de PCE muestran que la concentración de PCE no tuvo un efecto significativo sobre la mineralización dentro de los límites de prueba de la región experimental, y que las reacciones simultáneas químicas y biológicas incrementan la amplitud de la mineralización.

### Tamizado de variables (Screening of variables)

Numerosas variables pueden afectar la respuesta de un sistema estudiado, y es prácticamente imposible identificar y controlar las contribuciones de cada una. Sobre todo porque hay que recordar que al inicio de la investigación el investigador generalmente no conoce la función a la que se ajustan los datos experimentales. Por lo tanto, es necesario seleccionar las variables con mayor efecto. Los diseños experimentales de tamizado son útiles para determinar las diversas variables experimentales y sus interacciones que presentan mayores efectos estadísticos significativos. Los diseños factoriales de dos niveles, completos o fraccionales, pueden ser usados para este objetivo principalmente porque son económicos y eficientes (Almeida *et al.*, 2008).

Los diseños factoriales a dos niveles estiman además de los efectos principales, las interacciones, con una precisión máxima. La significación o importancia de los efectos puede ser determinada con base en la estimación de la varianza obtenida a base de réplicas (cuando se dispone de ellas) o haciendo un gráfico de los efectos en papel probabilístico normal. Es posible realizar un cálculo rápido de los efectos utilizando el algoritmo de Yates. Los diseños se pueden dividir en bloques asociando efectos, que se suponen de poca importancia, con diferencias entre bloques (Box *et al.*, 1988). Los diseños factoriales facilitan el descubrimiento de similitudes y simplificaciones y así ayudan en el proceso de construcción de modelos. Estos diseños también proporcionan estimaciones, con el mínimo de contaminación por error experimental posible, de los “efectos” de los cambios.

Estos diseños son importantes por varias razones, algunas de ellas son:

- Requieren relativamente pocos experimentos elementales por cada factor, y a pesar de que no permiten explorar exhaustivamente una amplia región del espacio de los factores, pueden indicar tendencias y así determinar una dirección prometedora para futuros experimentos.
- Se pueden aumentar de modo apropiado y sencillo para formar diseños compuestos para una exploración más completa.
- Estos diseños son frecuentemente de gran utilidad en los primeros momentos de una investigación, donde suele ser aconsejable estudiar en un primer intento un gran número de variables superficialmente en lugar de estudiar intensamente un pequeño número (que puede o no incluir las variables importantes).

El número de experimentos elementales que requiere un diseño factorial  $2^k$  completo aumenta geométricamente al crecer  $k$ . Afortunadamente, resulta que cuando  $k$  es grande la información deseada se puede obtener, casi siempre, realizando sólo una fracción del diseño factorial completo.

En los diseños factoriales  $2^k$  frecuentemente hay redundancia en la estimación. Muchas de las interacciones de orden superior pueden ser despreciables y algunos de los factores pueden carecer de efectos apreciables. La utilización de **diseños factoriales fraccionales** puede entonces reducir el esfuerzo experimental. En general, el aumento del grado de fraccionamiento reduce la resolución y aumenta la confusión entre los efectos de varios órdenes. Los diseños fraccionales se pueden utilizar como bloques para construir otros diseños en el proceso iterativo

de la experimentación. Con esta evolución los diseños pueden aumentarse para resolver las ambigüedades del paso anterior.

La Figura A6-1 ejemplifica gráficamente este tipo de diseño para el caso de  $R^3$  (3 variables). Con este tipo de diseños se evalúan los vértices de un cubo, aunque se desconoce la respuesta en el interior del cubo.

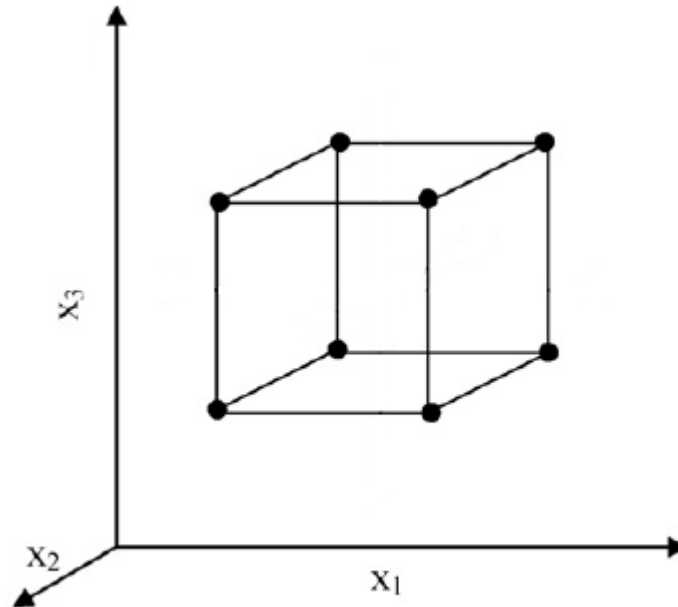


Figura A6.1 Diseño  $2^k$  para el tamizado de variables con tres factores experimentales cada uno con dos niveles

### Teoría de la optimización de procesos

La optimización se refiere a mejorar el desarrollo de un sistema o proceso a fin de obtener el máximo beneficio. El término de optimización ha sido comúnmente usado en ingeniería como el significado de descubrir las condiciones que aplicadas al proceso se obtiene la mejor respuesta posible.

Tradicionalmente, la optimización en ingeniería química se ha realizado monitoreando la influencia de un factor a la vez sobre una respuesta experimental. Este método consiste en que mientras un sólo parámetro es cambiado, los otros permanecen constantes. Esta técnica de optimización es llamada: una variable a la vez, su mayor desventaja es que no incluye los efectos de las interacciones de las variables estudiadas. Como consecuencia, esta técnica no describe completamente los efectos de los factores sobre la variable de respuesta. Otra desventaja de la optimización de una variable a la vez es el incremento en el número de experimentos necesarios, lo cual se refleja en un incremento de tiempo así como también en el incremento en el consumo de reactivos y materiales.

Con el fin de resolver este problema, los métodos de optimización se han desarrollado usando técnicas estadísticas de multivariables. La técnica más relevante es la Metodología de Superficie de Respuesta (RSM, por sus siglas en inglés). RSM fue desarrollada por Box y colaboradores en los años 50's. Consiste de una colección de técnicas estadísticas y matemáticas basada en el

ajuste de una ecuación polinomial a datos experimentales obtenidos con un diseño experimental, el cual puede describir el desarrollo de un conjunto de datos con el objetivo de hacer previsiones estadísticas. Esta metodología se puede aplicar cuando una variable de respuesta o un conjunto de variables de respuesta de interés son influenciadas por diversos factores. El objetivo es optimizar simultáneamente los valores de estas variables para obtener el mejor desempeño del sistema (Almeida *et al.*, 2008).

En la Figura A6-2 se muestra la representación de este tipo de diseño para el caso de tres variables de optimización. Este tipo de diseño evalúa, mediante una estrella insertada en el cubo, el comportamiento de la variable de respuesta en otros puntos del cubo diferentes a los vértices.

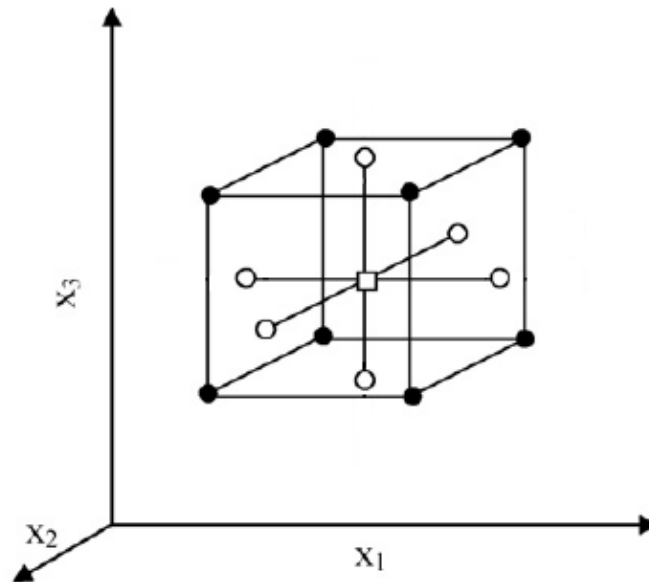


Figura A6.2 Diseño central compuesto centrado en las caras para la optimización con tres factores (● puntos del diseño factorial, ○ puntos axiales y □ punto central)

Los pasos a seguir para la aplicación de la Metodología de Superficie de Respuesta son:

3. La selección de las variables independientes de mayor influencia sobre el sistema determinado mediante estudios de Tamizado de variables y la delimitación de la región experimental.
4. La selección del diseño experimental y la realización de los experimentos de acuerdo a la matriz experimental calculada.
5. El tratamiento estadístico de los valores experimentales obtenidos.
6. La evaluación para el ajuste de los modelos.
7. En caso de superficies planas, verificación de la posibilidad de un desplazamiento en dirección hacia la región óptima.
8. Cálculo de los valores óptimos para cada variable estudiada.



## ANEXO A7

### Matriz de experimentos

Tabla A7.1 Matriz de experimentos del tamizado de variables del sistema FeOx/C con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

exp	FACTOR							% Fe (peso)	Dosis H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L)	Relación Fe/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (m/m)	pH	T calc (°C)	t calc (min)	t reacción (min)	% de Fe soportado		% de inactivación	
	A	B	C	D	E	F	G								Bloque 1 (n=3)	Bloque 1	Bloque 2	
1	1	1	-1	-1	1	1	-1	4.50	213.36	0.067	3.0	232	213.2	79.5	3.614 ± 0.094	33.34	46.93	
2	1	-1	-1	1	-1	1	1	4.50	61.64	0.067	7.0	103	213.2	160.5	3.714 ± 0.114	77.03	74.71	
3	1	-1	-1	-1	1	-1	1	4.50	61.64	0.067	3.0	232	26.76	160.5	3.953 ± 0.113	80.82	76.51	
4	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	4.50	61.64	0.067	3.0	103	26.76	79.5	3.454 ± 0.030	63.72	59.18	
5	1	-1	1	1	1	-1	-1	4.50	61.64	0.335	7.0	232	26.76	79.5	3.953 ± 0.113	31.77	24.43	
6	-1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1.00	213.36	0.067	3.0	103	26.76	79.5	1.066 ± 0.093	58.3	52.38	
7	1	-1	-1	1	1	1	-1	4.50	61.64	0.067	7.0	232	213.2	79.5	3.614 ± 0.094	50.01	43.69	
8	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	1.00	61.64	0.067	3.0	103	213.2	160.5	0.923 ± 0.058	59.3	38.82	
9	-1	1	1	-1	-1	1	-1	1.00	213.36	0.335	3.0	103	213.2	79.5	0.923 ± 0.058	52.43	47.92	
10	1	-1	1	-1	1	1	1	4.50	61.64	0.335	3.0	232	213.2	160.5	3.614 ± 0.094	60.1	50.66	
11	-1	-1	1	1	1	1	1	1.00	61.64	0.335	7.0	232	213.2	160.5	1.084 ± 0.097	61.01	65.88	
12	-1	-1	-1	1	1	-1	1	1.00	61.64	0.067	7.0	232	26.76	160.5	1.126 ± 0.391	55.63	36.94	
13	1	-1	1	1	-1	-1	1	4.50	61.64	0.335	7.0	103	26.76	160.5	3.454 ± 0.030	46.24	-----	
14	-1	1	1	-1	1	1	1	1.00	213.36	0.335	3.0	232	213.2	160.5	1.084 ± 0.097	72.99	72.99	
15	-1	-1	-1	1	-1	-1	-1	1.00	61.64	0.067	7.0	103	26.76	79.5	1.066 ± 0.093	33.04	31.14	
16	-1	1	1	1	-1	-1	1	1.00	213.36	0.335	7.0	103	26.76	160.5	1.066 ± 0.093	80.85	80.85	
17	1	1	1	-1	-1	-1	1	4.50	213.36	0.335	3.0	103	26.76	160.5	3.454 ± 0.030	28.65	18.12	
18	1	1	-1	1	1	-1	1	4.50	213.36	0.067	7.0	232	26.76	160.5	3.953 ± 0.113	17.01	15.86	
19	-1	-1	1	1	-1	1	-1	1.00	61.64	0.335	7.0	103	213.2	79.5	0.923 ± 0.058	38.06	40.35	
20	1	1	1	1	-1	1	-1	4.50	213.36	0.335	7.0	103	213.2	79.5	3.714 ± 0.114	59.5	71.27	
21	1	1	-1	1	-1	-1	-1	4.50	213.36	0.067	7.0	103	26.76	79.5	3.454 ± 0.030	67.63	60.66	
22	-1	1	1	1	1	-1	-1	1.00	213.36	0.335	7.0	232	26.76	79.5	1.126 ± 0.391	79.49	79.49	
23	1	1	1	1	1	1	1	4.50	213.36	0.335	7.0	232	213.2	160.5	3.614 ± 0.094	78.8	73.89	

24	-1	1	-1	-1	1	-1	1	1.00	213.36	0.067	3.0	232	26.76	160.5	1.126 ± 0.391	76.38	78.07
25	1	-1	1	-1	-1	1	-1	4.50	61.64	0.335	3.0	103	213.2	79.5	3.714 ± 0.114	72.81	77.47
26	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1.00	61.64	0.335	3.0	232	26.76	79.5	1.126 ± 0.391	37.97	34.30
27	-1	1	-1	1	-1	1	1	1.00	213.36	0.067	7.0	103	213.2	160.5	0.923 ± 0.058	35.49	37.97
28	1	1	1	-1	1	-1	-1	4.50	213.36	0.335	3.0	232	26.76	79.5	3.953 ± 0.113	42.77	46.24
29	-1	-1	1	-1	-1	-1	1	1.00	61.64	0.335	3.0	103	26.76	160.5	1.066 ± 0.093	39.86	39.86
30	-1	-1	-1	-1	1	1	-1	1.00	61.64	0.067	3.0	232	213.2	79.5	1.084 ± 0.097	62.50	54.71
31	1	1	-1	-1	-1	1	1	4.50	213.36	0.067	3.0	103	213.2	160.5	3.714 ± 0.114	39.80	49.22
32	-1	1	-1	1	1	1	-1	1.00	213.36	0.067	7.0	232	213.2	79.5	1.084 ± 0.097	56.91	62.25

Tabla A7.3 Matriz de experimentos del tamizado de variables del sistema Fe-ZSM5 con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

exp	FACTOR								Fe/Al (mol/mol)	Dosis H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L)	Relación Fe/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (m/m)	pH inter	T calc (°C)	t calc (h)	t inter (min)	t reac (min)	% de Fe soportado			% de inactivación	
	A	B	C	D	E	F	G	H									Bloque 1 (n=3)	Bloque 1	Bloque 2		
1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	0.82	21.34	0.07	5.81	530.29	2.80	145.15	79.50	1.101 ± 0.05	52.14	43.59		
2	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	0.28	6.16	0.34	2.19	319.70	5.20	39.85	79.50	0.205 ± 0.05	62.18	66.61		
3	1	-1	1	-1	-1	-1	1	-1	0.82	6.16	0.34	2.19	319.70	2.80	145.15	79.50	0.673 ± 0.02	48.90	53.65		
4	-1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	0.28	21.34	0.07	2.19	319.70	5.20	145.15	79.50	0.357 ± 0.03	65.34	69.60		
5	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	0.82	21.34	0.07	2.19	530.29	2.80	39.85	160.50	0.758 ± 0.30	44.34	46.77		
6	1	1	1	1	-1	1	1	-1	0.82	21.34	0.34	5.81	319.70	5.20	145.15	79.50	1.061 ± 0.01	68.46	68.13		
7	1	-1	1	1	-1	-1	-1	1	0.82	6.16	0.34	5.81	319.70	2.80	39.85	160.50	0.423 ± 0.03	51.59	56.88		
8	1	1	-1	1	-1	-1	1	1	0.82	21.34	0.07	5.81	319.70	2.80	145.15	160.50	0.674 ± 0.12	51.16	57.99		
9	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	0.82	6.16	0.34	5.81	530.29	2.80	39.85	79.50	0.271 ± 0.02	65.69	68.21		
10	-1	1	-1	-1	1	1	1	1	0.28	21.34	0.07	2.19	530.29	5.20	145.15	160.50	0.189 ± 0.00	64.58	67.91		
11	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	0.82	6.16	0.07	2.19	319.70	5.20	145.15	160.50	0.399 ± 0.14	65.89	70.00		
12	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	0.82	6.16	0.07	2.19	530.29	5.20	145.15	79.50	0.220 ± 0.02	59.89	52.97		
13	-1	-1	1	1	1	1	1	-1	0.28	6.16	0.34	5.81	530.29	5.20	145.15	79.50	0.680 ± 0.00	65.99	61.31		
14	-1	1	1	-1	-1	-1	1	1	0.28	21.34	0.34	2.19	319.70	2.80	145.15	160.50	0.363 ± 0.01	80.47	79.46		
15	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	0.82	6.16	0.07	5.81	319.70	5.20	39.85	79.50	0.551 ± 0.07	49.21	46.62		
16	-1	1	1	1	1	-1	-1	1	0.28	21.34	0.34	5.81	530.29	2.80	39.85	160.50	0.571 ± 0.00	70.81	72.42		
17	-1	1	1	-1	1	-1	1	-1	0.28	21.34	0.34	2.19	530.29	2.80	145.15	79.50	0.346 ± 0.00	75.24	76.79		
18	-1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	0.28	6.16	0.07	5.81	319.70	2.80	145.15	79.50	0.645 ± 0.00	42.71	49.54		
19	-1	1	-1	1	1	1	-1	-1	0.28	21.34	0.07	5.81	530.29	5.20	39.85	79.50	0.343 ± 0.02	72.93	74.76		
20	1	1	1	-1	-1	1	-1	1	0.82	21.34	0.34	2.19	319.70	5.20	39.85	160.50	0.343 ± 0.05	74.91	81.05		
21	-1	-1	1	-1	1	1	-1	1	0.28	6.16	0.34	2.19	530.29	5.20	39.85	160.50	0.264 ± 0.05	77.13	81.05		
22	-1	-1	1	1	-1	1	1	1	0.28	6.16	0.34	5.81	319.70	5.20	145.15	160.50	0.680 ± 0.03	69.48	70.13		
23	1	1	1	-1	1	1	-1	-1	0.82	21.34	0.34	2.19	530.29	5.20	39.85	79.50	0.475 ± 0.27	75.08	81.92		
24	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	0.82	21.34	0.07	2.19	319.70	2.80	39.85	79.50	0.305 ± 0.04	79.40	70.65		

25	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	0.28	21.34	0.07	5.81	319.70	5.20	39.85	160.50	0.568 ± 0.00	71.61	77.29
26	-1	-1	-1	1	1	-1	1	1	0.28	6.16	0.07	5.81	530.29	2.80	145.15	160.50	0.612 ± 0.09	67.26	63.12
27	1	-1	-1	1	1	1	-1	1	0.82	6.16	0.07	5.81	530.29	5.20	39.85	160.50	0.451 ± 0.02	71.78	76.29
28	1	-1	1	-1	1	-1	1	1	0.82	6.16	0.34	2.19	530.29	2.80	145.15	160.50	0.624 ± 0.04	76.25	79.49
29	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	0.28	6.16	0.07	2.19	319.70	2.80	39.85	160.50	0.193 ± 0.03	81.02	80.97
30	1	1	1	1	1	1	1	1	0.82	21.34	0.34	5.81	530.29	5.20	145.15	160.50	0.940 ± 0.14	86.17	87.76
31	-1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	0.28	21.34	0.34	5.81	319.70	2.80	39.85	79.50	0.466 ± 0.02	84.97	83.58
32	-1	-1	-1	-1	1	-1	-1	-1	0.28	6.16	0.07	2.19	530.29	2.80	39.85	79.50	0.217 ± 0.03	77.73	80.51

## ANEXO A8

### Desarrollo de una nueva técnica de síntesis de nanocatalizadores de FeOx/C

Para desarrollar el nuevo método de síntesis, en primer lugar se hicieron pruebas preliminares que consistieron de tres catalizadores sintetizados por impregnación incipiente. El soporte utilizado en la síntesis de los catalizadores fue carbón activado (951.83 m<sup>2</sup>/g, V<sub>p</sub> = 0.469 cm<sup>3</sup>/g) de origen mineral (LQ 1000, Carbochem Co.). Primeramente se le dio un pretratamiento al soporte para lo cual se tamizaron dos tamaños de grano de carbón; el primero, entre 150 y 290 μm y el segundo entre 297 y 590 μm después se lavó tres veces con agua destilada y se secó a temperatura ambiente, el agua remanente se evaporó a 40°C con flujo de N<sub>2</sub>.

La nueva técnica se basa en el método de impregnación incipiente utilizando Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> •9H<sub>2</sub>O (99%, Merck) como fuente de hierro en la síntesis de los catalizadores. Para la solución impregnante se comparó entre utilizar agua o alcohol isopropílico como solvente; ya que el alcohol tiene la ventaja de que ayuda a mantener los iones aislados inhibiendo su agrupación por impedimentos estéricos. Se disolvió la sal de hierro en alcohol isopropílico grado HPLC (Burdick and Jackson) y con una jeringa se adicionó la solución por goteo al carbón activado moviéndolo constantemente para homogenizar el sólido.

Para mejorar la dispersión y fragmentación de las partículas soportadas, se probó un postratamiento con ultrasonido después de la impregnación, ya que se ha reportado en la literatura como otro método de obtención de nanopartículas (Zhu y Zhang, 2008; Ma *et al.*, 2008, Du *et al.*, 2008; Wei y Chang, 2008; Nagao *et al.*, 2007; Hao *et al.*, 2006; Kuo *et al.*, 2004; Lee *et al.*, 2003). Se probaron dos tiempos (30 y 60 minutos) en baño de ultrasonido (Bransonic 2510R-MT, de 100W y 42 kHz ± 6%). La Tabla A8.1 muestra las condiciones de síntesis de cada prueba. Debido a que el carbón es de origen mineral, contiene restos de diversos minerales que interfieren en la respuesta del hierro en las pruebas de caracterización, por lo que a manera de comparación, se sintetizó una tercera muestra usando g-Alúmina como soporte.

Tabla A8.1. Parámetros de la síntesis

Muestra	Tamaño de grano (μm)	% Fe	solvente	soporte	tiempo de ultrasonido (min)
P1	[150-290]	1%	H <sub>2</sub> O	carbón	60
P2	[297-590]	5%	alcohol isopropílico	carbón	30
P3	106	5%	alcohol isopropílico	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30

Por último, las muestras se calcinaron a 85°C (temperatura de descomposición del alcohol isopropílico) durante 40 minutos con 30 cm<sup>3</sup>/min de N<sub>2</sub>, en un equipo multitareas RIG-100 /ISRI. Para el caso de la pruebas P2 y P3 se monitoreó la descomposición de la sal precursora con un espectrómetro de masas (Marca Hyden Lt a 8x10<sup>-6</sup> torr de presión en la cámara de análisis), para identificar los gases desorbidos.

En la Figura A8.1 se presenta el espectro de masas de la prueba P2 en la cual se observa que la descomposición del nitrato soportado se inició con el suministro de energía a la muestra, alcanzando el máximo en la emisión de NO y NO<sub>2</sub>, en 54°C aproximadamente, sin emisión de O<sub>2</sub>. La emisión de CO<sub>2</sub> comenzó 10 minutos después de que se alcanzara la temperatura de 85°C (punto de ebullición del alcohol isopropílico) y continuó hasta que terminó el experimento. El experimento se terminó cuando finalizó la emisión de NO, sin embargo, continuaba saliendo CO<sub>2</sub>. Durante el experimento no se detectaron emisiones de CO, lo que sugiere que la combustión del alcohol isopropílico fue completa. El patrón de desorción de NO sugiere la existencia de al menos dos especies soportadas.

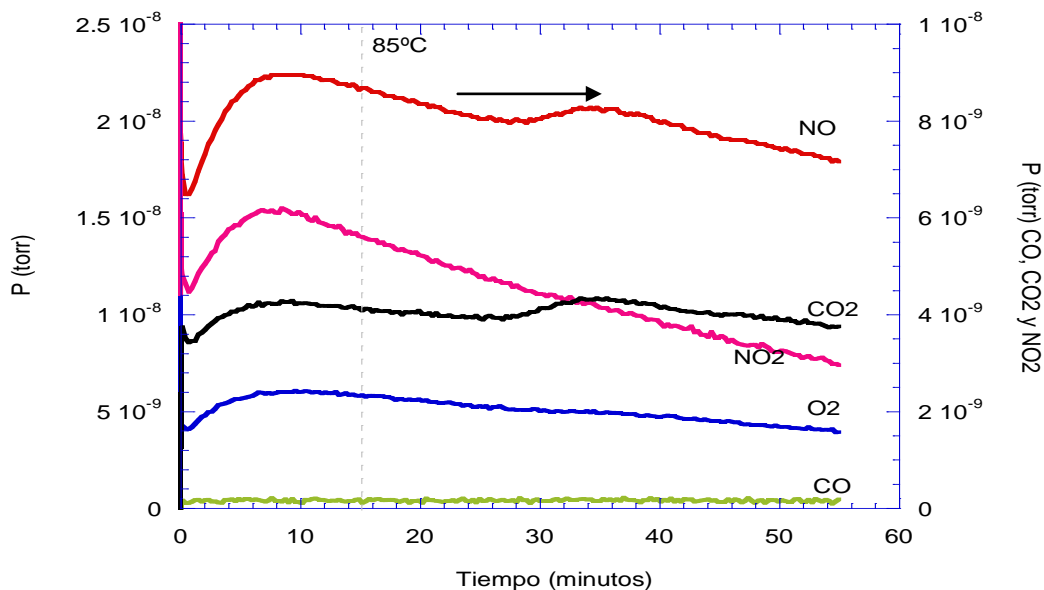


Figura A8.1 Espectro de masas de la prueba P2 (8 \* 10<sup>-6</sup> torr)

A fin de discriminar el posible origen de la emisión de CO<sub>2</sub> observado en el experimento anterior, se corrió otro similar pero utilizando  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como soporte (P3), el espectro de masas se presenta en la Figura A8.2. En este caso la emisión de CO<sub>2</sub> inició en 60°C junto con la emisión de NO, lo cual sugiere que el Fe<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> quedó encapsulado con el alcohol isopropílico (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O) durante la síntesis por lo que al liberarse el C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O en forma de CO<sub>2</sub> hasta ese momento se libera el nitrato, 13°C después de su temperatura de descomposición (47°C). Con lo anterior



confirmamos que la emisión de  $\text{CO}_2$  observado en la prueba P2 proviene de la descomposición del alcohol isopropílico y no hay combustión del soporte.

El patrón de desorción del NO sugiere al menos 3 diferentes especies soportadas, una especie más que en la prueba P2, las diferencias pueden ser atribuidas a la interacción de los complejos formados en la solución impregnante con el soporte. El tercer pico de desorción de NO, con máximo en el minuto 70, sale acompañado de una única desorción de  $\text{NO}_2$ . A partir del minuto 94 se observa una significativa pérdida de oxígeno y esta continúa hasta el término del experimento. No estamos seguros de que proceso provenga esta emisión pero es probable que el oxígeno proviniera de un cambio de fase de los óxidos de hierro soportados.

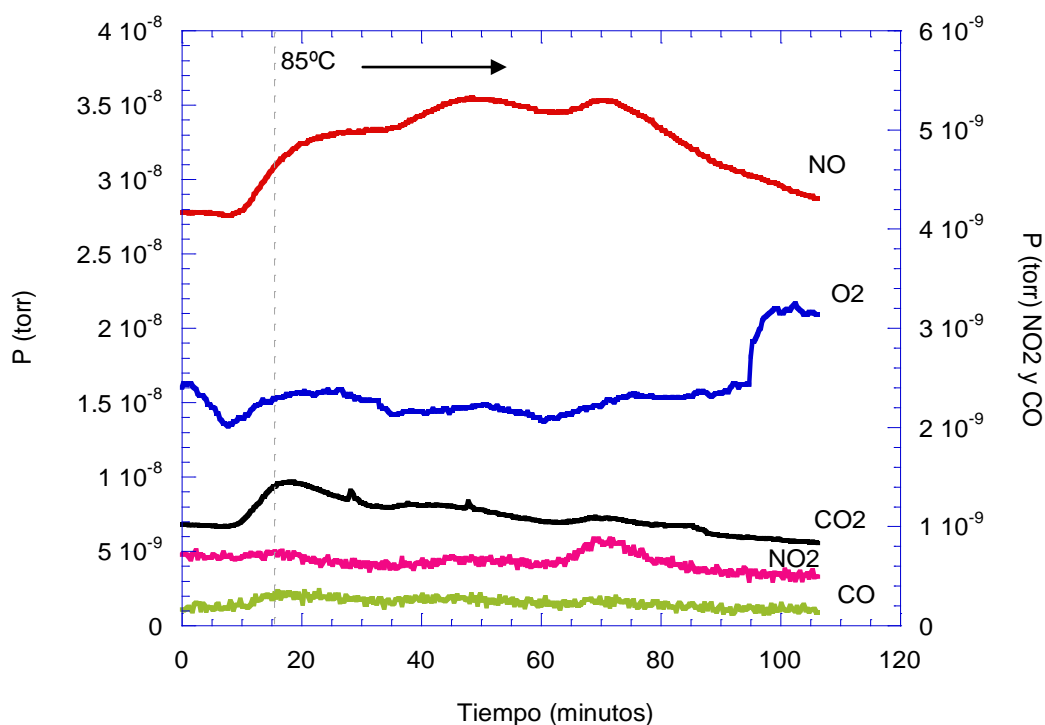


Figura A8.2 Espectro de masas de la prueba P3 ( $8 \cdot 10^{-6}$  torr)

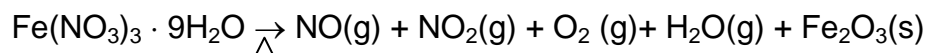
Al comparar los patrones de desorción de las muestras 2 y 3 observamos que el proceso de descomposición sufre un corrimiento con respecto a la temperatura de inicio, en la prueba P2 (empleando carbón como soporte) la descomposición comenzó  $30^\circ\text{C}$  antes que en la prueba P3 (empleando  $\gamma$ -alúmina como soporte). Es probable que la presencia del agente reductor (carbón) favorezca el proceso de descomposición de la sal precursora.

### Descomposición térmica de la sal precursora

Para establecer los niveles alto y bajo (-1 y 1) en el diseño experimental para la temperatura de calcinación de los nanocatalizadores de FeOx/C, se realizó una desorción a temperatura programada (TPD) en un equipo multitareas RIG-100 /ISRI con un catalizador impregnado siguiendo el método de síntesis desarrollado en este trabajo con 1.395% Fe teórico. La calcinación se hizo desde temperatura ambiente hasta 800°C inyectando 30 cm<sup>3</sup>/min de N<sub>2</sub> (para evitar la pérdida en masa del soporte provocada por el calentamiento) a 10°C/min (se seleccionó esta rampa para evitar que las partículas se muevan sobre la superficie y mitigar la aglomeración y crecimiento de los cúmulos). El efluente se monitoreó por espectroscopia de masas con un espectrómetro marca Hyden Lt. Se siguieron las masas de NO (30 uma), NO<sub>2</sub> (46 uma), O<sub>2</sub> (32 uma), CO (12 uma) y CO<sub>2</sub> (44 uma) para obtener los patrones de desorción de cada gas.

De igual manera, durante el proceso de calcinación de las muestras P2, P3 y de los 32 nanocatalizadores de FeOx/C sintetizados se monitoreó la descomposición de la sal precursora con la misma técnica.

El patrón de desorción de NO, NO<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> que se obtuvo durante la calcinación se presenta en la Figura A8.3. Se observó que la emisión de NO inició a 47°C (temperatura de descomposición del nitrato férrico) y terminó en 200°C, con un máximo en 148°C. Esta desorción estuvo acompañada de la emisión de NO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO y O<sub>2</sub> dentro del mismo intervalo de temperaturas por lo que se cree que en esta ventana de temperatura ocurrió la descomposición de la sal precursora para generar los óxidos. La descomposición del nitrato ocurrió de acuerdo a la siguiente reacción:



Dentro de 200°C a 800°C no se observó ninguna otra emisión de NO ni NO<sub>2</sub>, lo que sugirió que la formación del óxido (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) se hizo en una sola etapa.

Las emisiones de CO y CO<sub>2</sub> detectadas a 285°C y 700 °C pudieron ser debidas a la combustión del soporte, por lo que no es recomendable calcinar las muestras a temperaturas mayores a 250°C.

Se realizó la deconvolución del patrón de masas de NO con el paquete peak fit v.4 y se presenta en la Figura A8.4. La deconvolución sugiere la formación de tres especies durante la calcinación del catalizador, los valores numéricos se presentan en la Tabla A8.2.

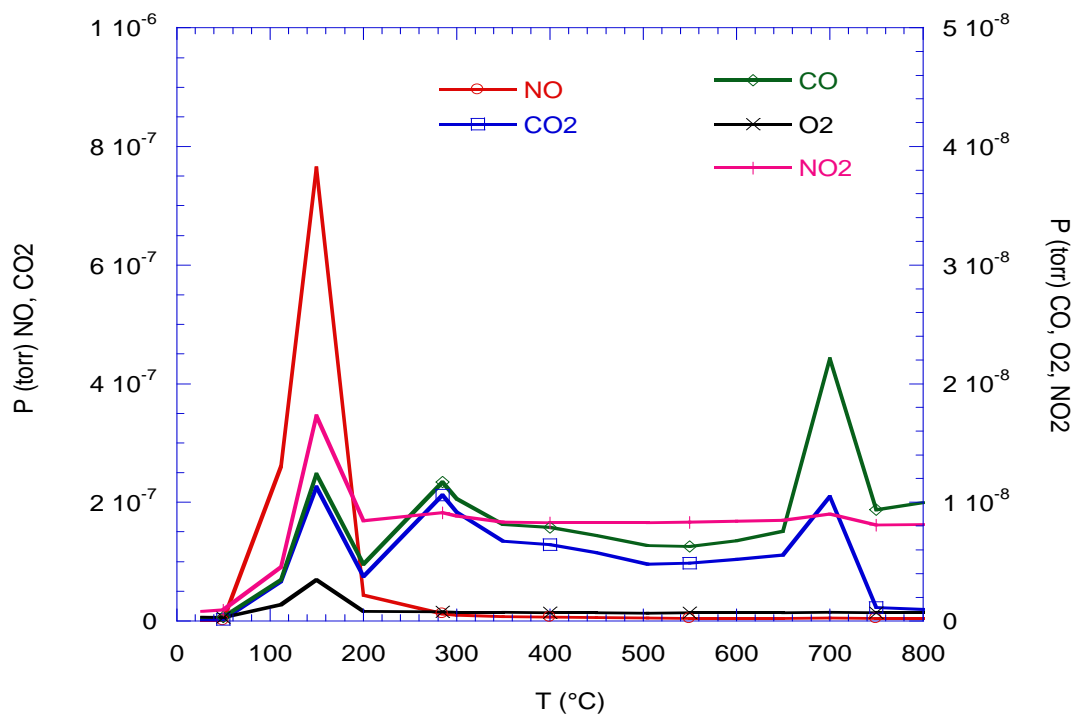


Figura A8.3 Patrón de masas de NO, NO<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> durante la desorción a temperatura programada

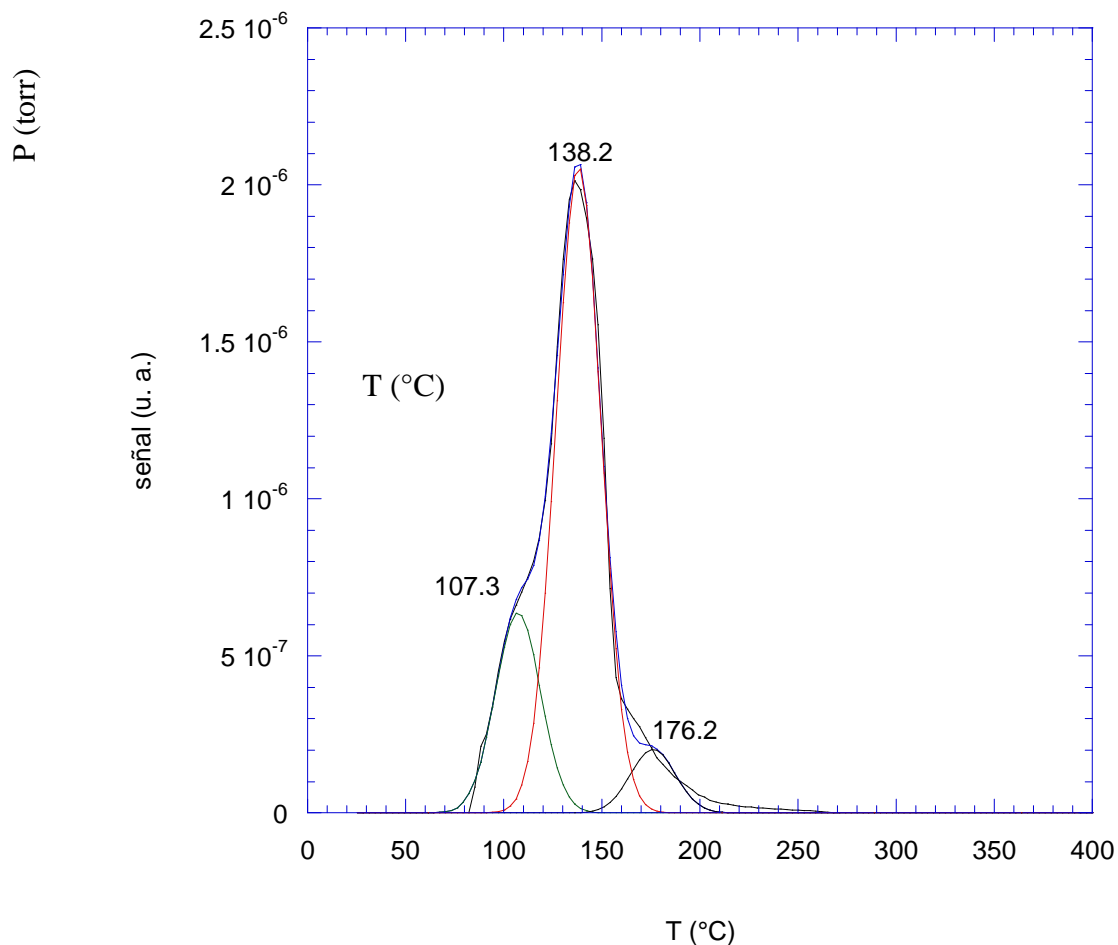


Figura A8.4 Deconvolución del patrón de masas de NO

Tabla A8.2 Datos numéricos de la deconvolución del patrón de masas de NO

Especie	I	II	III
T	107.335	138.161	176.156
Área	$1.841 \times 10^{-5}$	$5.941 \times 10^{-5}$	$5.839 \times 10^{-6}$
% área	22.01	71.01	6.98
Especie probable	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_3\text{O}_4$

Es probable que el tercer pico sea debido al cambio de fase de la hematita ( $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) que ha sido reportado a  $220^\circ\text{C}$  en presencia de  $\text{H}_2$ , un agente reductor como el carbón (J. Catal 155 (1995) 353).

### Diámetro de las partículas soportadas por este método

Para medir el diámetro de las partículas soportadas en cada una de las pruebas sintetizadas (P1, P2 y P3) se observaron por SEM y TEM.

En la prueba P1, se encontró una partícula que contiene 24.09% de Fe, 11.32 % de Si, 9.24 % de Al, 4.16% de S, 4.46% de Ca y 46.73% de O; de dimensiones de  $1.25 \times 1.5 \mu\text{m}$  (Fig. A8.5). Arriba de la anterior, se identificó otra partícula (Fig. A8.6) compuesta de 12.15% de Fe, 5.35 % Al, 5.21% de Si, 3.41% de S, 0.55% de Ca y 73.33% de O de  $1.7 \mu\text{m}$  de largo. En otro campo (Fig. A8.7), se observó una tercera partícula de  $0.9 \times 0.7 \mu\text{m}$  compuesta de 3.15% de Fe, 1.33 % de S, 1.15% de Si, 0.27% de Al, 0.15% de Ca y 93.95 % de O. No se encontraron nanopartículas en esta muestra, lo que sugiere que el uso de agua como solvente sólo produce partículas micrométricas.

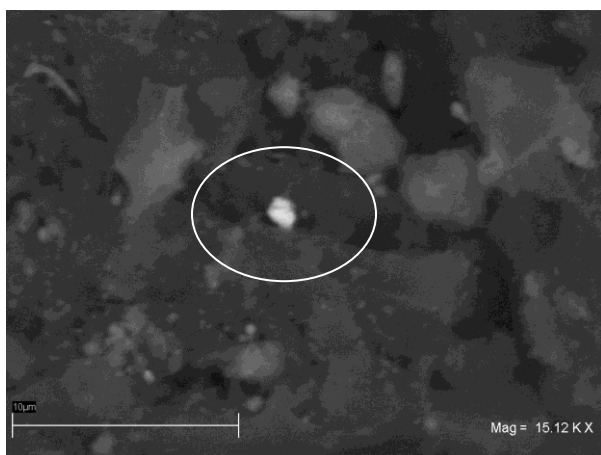


Figura A8.5 Micrografía de P1 a 15.12KX con electrones retrodispersados

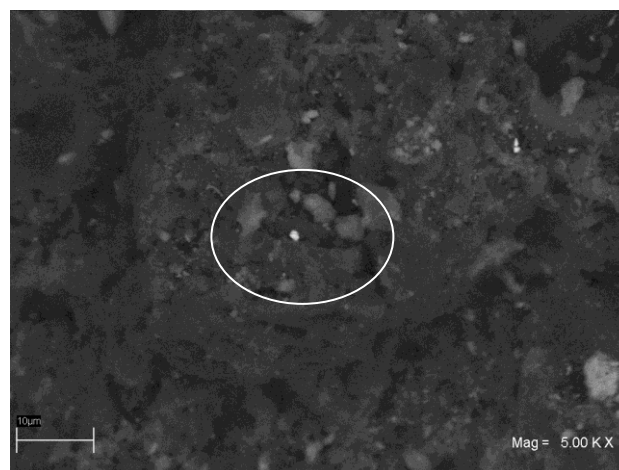


Figura A8.6 Micrografía de P1 a 5KX con electrones retrodispersados

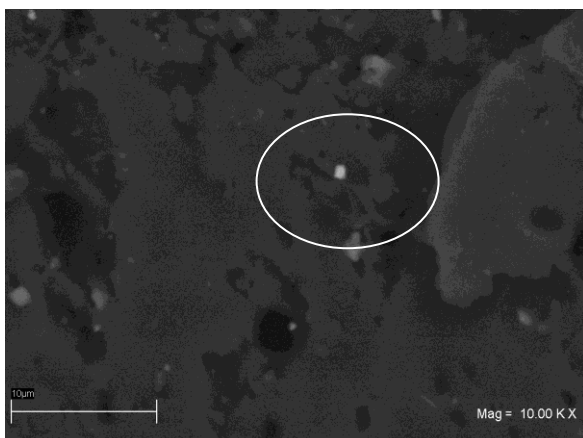


Figura A8.7 Micrografía de P1 a 10KX con electrones retrodispersados

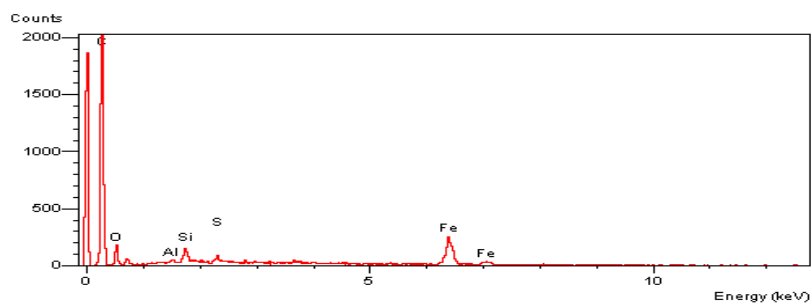


Figura A8.8 Análisis elemental superficial (EDS) de la prueba 2.

En el caso de la prueba P2, el análisis elemental realizado por EDS reveló que la muestra está compuesta principalmente por Fe, C, Si, Al, S y O (Figura A8.8). Particularmente, las partículas de Fe se encuentran altamente dispersas sobre toda la superficie de la muestra de acuerdo al mapeo realizado (Figura A8.9b).



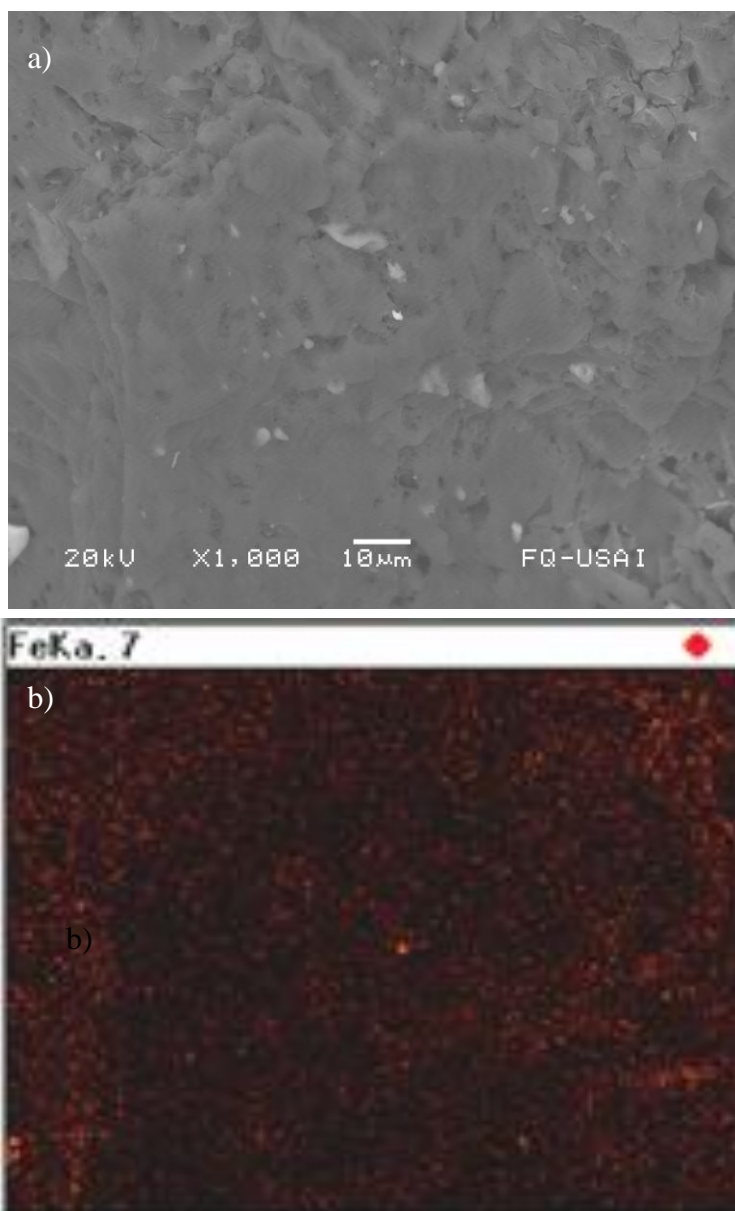


Figura A8.9 a) Micrografía con electrones retrodispersos y b) mapeo de Fe de la prueba P2

En la Figura A8.10 se muestran las micrográficas obtenidas del análisis realizado a la prueba P2 por TEM y su respectivo microanálisis realizado por EDS para cada nanopartícula se presentan en la Figura A8.11, es importante aclarar que en el microanálisis también aparecen los picos correspondientes a las laminillas de cobre utilizadas para el análisis.

En aproximadamente 0.3 keV se observa el pico correspondiente al carbón empleado como soporte, en 0.5 keV se observa el pico del oxígeno y los picos en 0.8 keV, 6.4 keV y 7.1 keV fueron asignados al hierro.

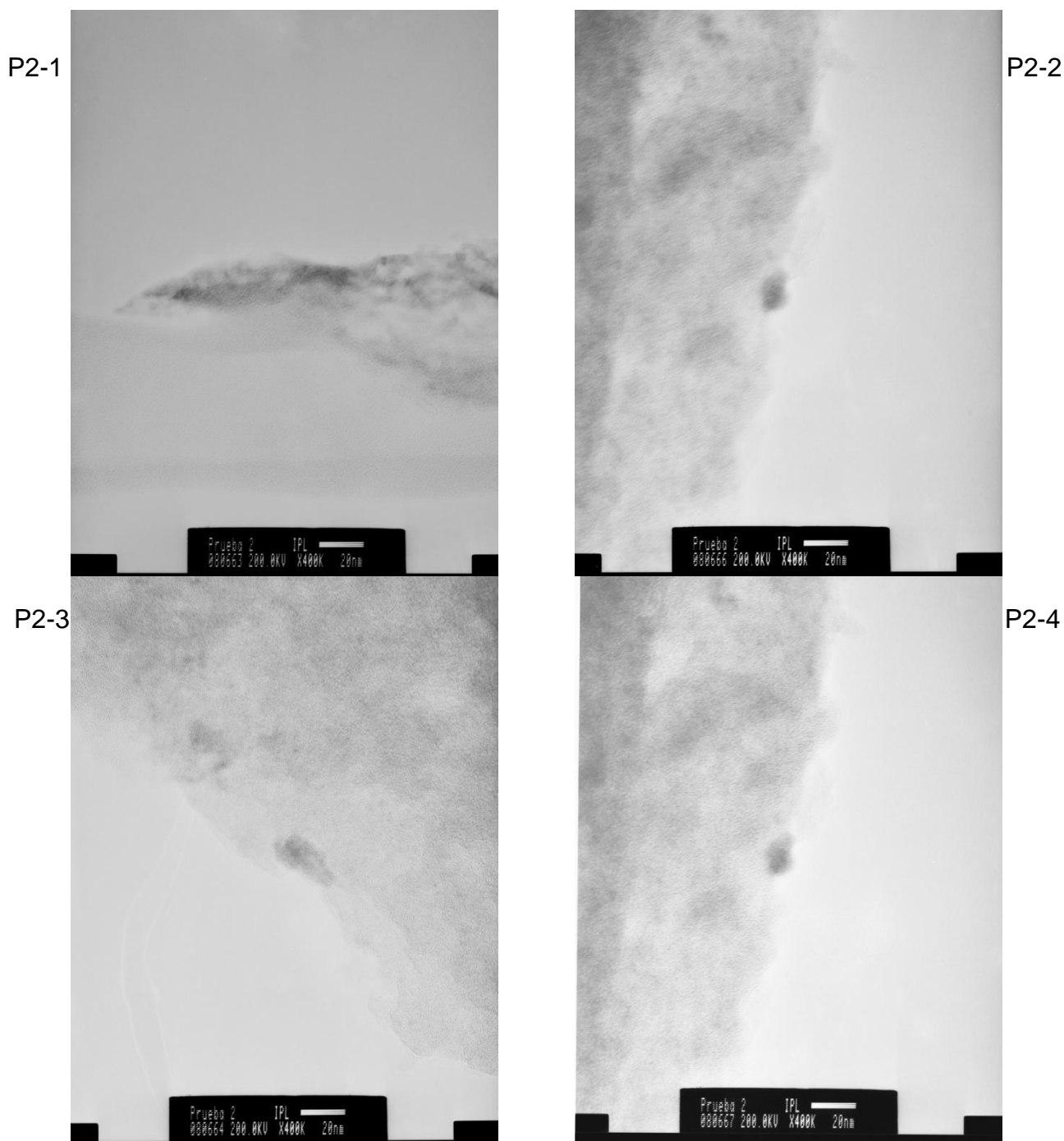


Figura A8.10 Micrografías de Transmisión de la prueba P2 en Campo Oscuro

Las nanopartículas identificadas en la prueba P2 están compuestas por hierro y oxígeno, por lo que suponemos que son las partículas que soportamos mediante el método desarrollado. En la Tabla A8.3 se presenta el tamaño y el porcentaje de hierro que contiene cada nanopartícula identificada medido por microanálisis de EDS.

Tabla A8.3 Características de las nanopartículas identificadas en P2

Nanopartícula	Tamaño (nm)	% Fe
P2-1	24.8929	8.79
P2-2	32.1857	28.31
P2-3	20.1235	59.61
P2-4	19.4390	28.81

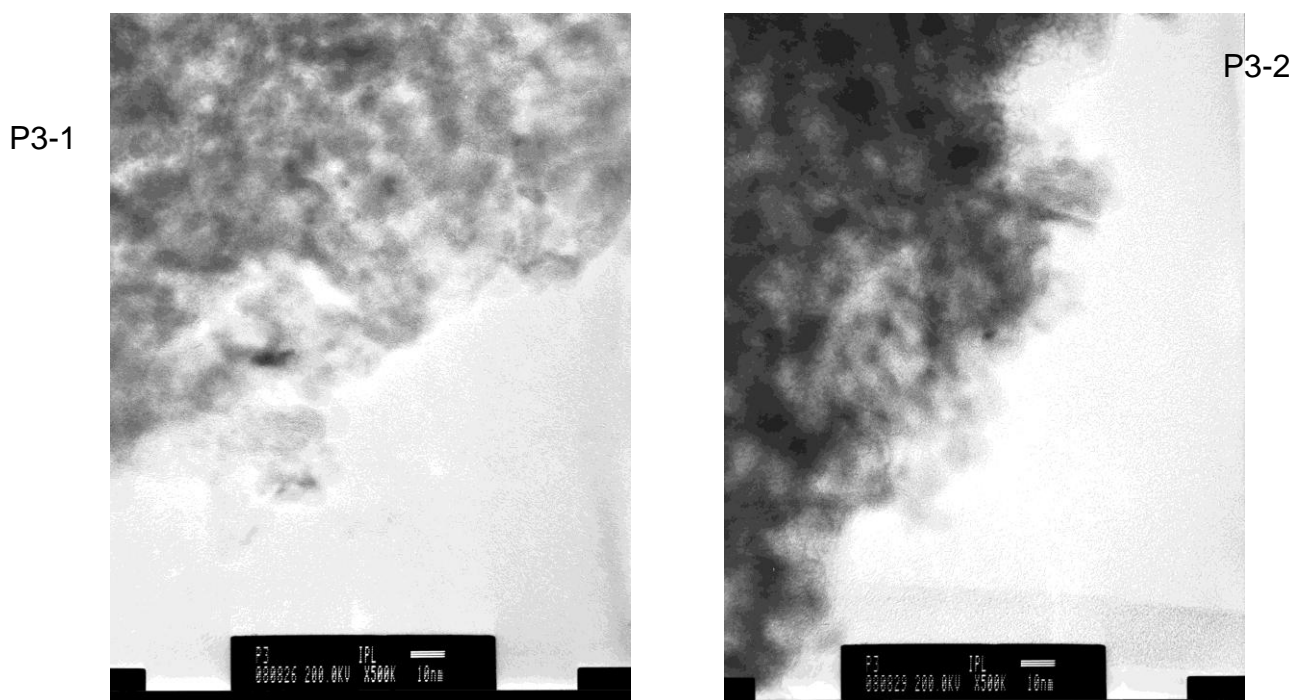


Figura A8.12 Micrografías de transmisión de la prueba P3 en campo oscuro

Para la prueba P3 se identificaron dos nanopartículas (Figura A8.12) que contienen hierro y oxígeno principalmente (Figura A8.13). En la Tabla A8.4 se presentan los tamaños y contenido de hierro para cada nanopartícula.

Tabla A8.4 Características de las nanopartículas de la prueba P3

Nanopartícula	Tamaño (nm)	% Fe
P3-1	13.8833	11.68
P3-2	17.2763	7.62

Utilizando el mismo método de síntesis para las pruebas P2 y P3 se obtuvieron nanopartículas entre [13.8 – 32.18] nm en ambas muestras. Por lo que suponemos que las partículas con tamaño superior observadas en la prueba P2, estaban presentes en el carbón antes de la impregnación. En conclusión: con este método de síntesis desarrollado en esta etapa es posible soportar nanopartículas de óxidos de hierro sobre carbón activado.

## ANEXO A9

### Efecto del % de Fe teórico sobre el hierro total soportado en los catalizadores FeOx/C sintetizados

En la Tabla A9.1 se presentan los datos ordenados por contenido de Fe teórico y se observó que el Fe soportado en los catalizadores fue directamente proporcional a la cantidad de hierro añadido teóricamente. Esta dependencia lineal se muestra gráficamente en la Figura A9.1. En catalizadores con el mismo contenido de hierro teórico, se observó que a altas concentraciones de hierro (4.5% y 2.75%) prácticamente la temperatura no influyó en la cantidad de hierro soportado (catalizadores 4, 12, 9 y 14)). A bajas concentraciones de hierro (1%), se observó una variación del 17% pero no se observó en la réplica, por lo que este efecto no es significativo (catalizadores 6 y 7).

Por el contrario, en los pares de catalizadores analizados 5-6, 2-8 y 3-12 se observó que a mayor tiempo de calcinación fue menor el contenido de hierro con diferencias hasta del 25 % entre los catalizadores 5 y 6. Es decir, el contenido de hierro depositado fue inversamente proporcional al tiempo de calcinación para el intervalo de concentración de hierro evaluado.

Lo anterior se esquematiza en la gráfica de Pareto (Figura A9.2) en la cual se observó que, con el 95% de nivel de confianza, el % de hierro teórico influye significativamente sobre el % de hierro medido. Con un nivel de confianza inferior, la interacción del tiempo de calcinación consigo mismo podría influir sobre los resultados reduciendo el valor del % de Fe medido. La temperatura no influye significativamente sobre los resultados. Este resultado es muy importante ya que en la primera serie de pruebas (Anexo 8) la temperatura tenía un efecto significativo sobre el contenido de hierro en los catalizadores de la primera serie y con el nuevo método de síntesis se consiguió mitigar el efecto de la temperatura.

De acuerdo con el diseño experimental desarrollado, el menor porcentaje de Fe que se soportó en los nanocatalizadores fue  $0.618 \pm 0.146$  y el mayor porcentaje de Fe soportado fue de  $4.389 \pm 0.048$  para las mismas temperaturas y tiempos de calcinación. Aunque hay que tomar en cuenta que al incrementar la concentración del metal puede desestabilizar al carbón y disminuir su área superficial favoreciendo la agregación de las nanopartículas metálicas soportadas (Nagao *et al.*, 2007).

Tabla A9.1 Contenido de Fe y condiciones de síntesis de los catalizadores de FeOx/C

Valores reales			Valores codificados	BLOQUE 1	BLOQUE 2
X1 = % Fe	X2 = temperatura de calcinación (°C)	X3 = tiempo de calcinación (min)	X1,X2,X3	% Fe (medido por Absorción Atómica) N=3	% Fe (medido por Absorción Atómica) N=3
5.0	167.5	120	1.287,0,0	4.389 ± 0.048	4.257 ± 0.084
4.5	103.4	26.76	1,-1,-1	3.454 ± 0.030	4.275 ± 0.073
4.5	231.6	213.24	1,1,1	3.614 ± 0.094	4.189 ± 0.047
4.5	103.4	213.24	1,-1,1	3.714 ± 0.114	3.970 ± 0.086
4.5	231.6	26.76	1,1,-1	3.953 ± 0.113	4.130 ± 0.229
2.75	167.5	120	0,0,0	2.646 ± 0.348	2.970 ± 0.198
2.75	167.5	240	0,0,1.287	2.572 ± 0.313	2.627 ± 0.213
2.75	85	120	0,-1.287,0	2.651 ± 0.498	2.367 ± 0.094
2.75	250	120	0,1.287,0	2.664 ± 0.295	2.626 ± 0.357
2.75	167.5	0.0	0,0,-1.287	2.356 ± 0.047	2.198 ± 0.095
1.0	231.6	26.76	-1,1,-1	1.126 ± 0.391	1.272 ± 0.413
1.0	103.4	26.76	-1,-1,-1	1.066 ± 0.093	1.347 ± 0.306
1.0	103.4	213.24	-1,-1,1	0.923 ± 0.058	1.075 ± 0.030
1.0	231.6	213.24	-1,1,1	1.084 ± 0.097	1.079 ± 0.017
0.5	167.5	120	-1.287,0,0	0.854 ± 0.251	0.618 ± 0.146

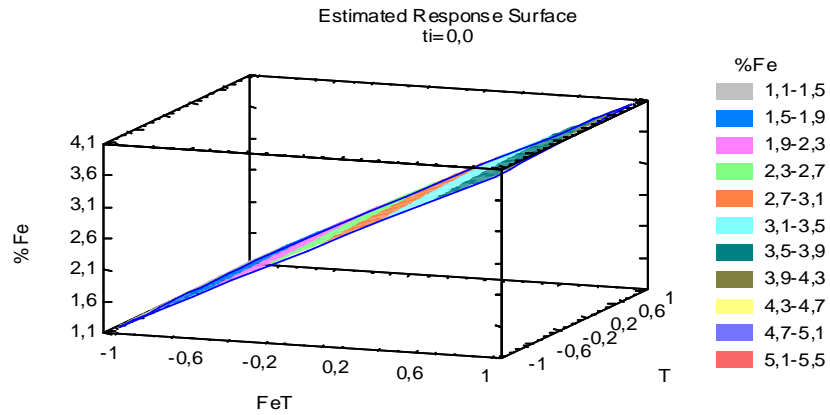


Figura A9.1 Superficie de respuesta del porcentaje de Fe soportado como función del hierro teórico y la temperatura.

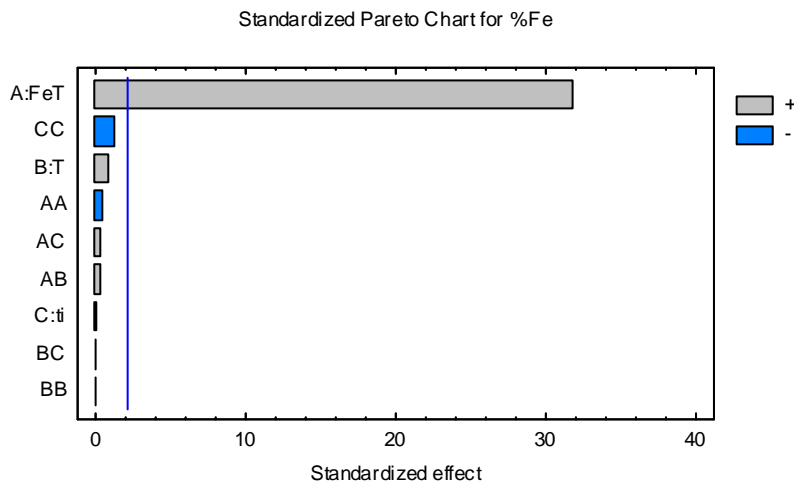


Figura A9.2 Gráfica de Pareto para el contenido de Fe medido



## ANEXO A10

### Análisis estadístico de los resultados de las pruebas del tamizado de variables del sistema FeOx/C con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

En la Figura A10.1 se presentan gráficamente los resultados de las 32 pruebas de inactivación de huevos de *Ascaris suum* (y su duplicado) aplicando el proceso de Fenton heterogéneo con nanocatalizadores de hierro soportados sobre carbón activado (FeOx/C) para la descomposición de peróxido de hidrógeno (en el Anexo A7 se presenta la Tabla correspondiente con los valores numéricos de las pruebas de oxidación para el tamizado de variables). En primer lugar, se puede observar que en las 64 pruebas realizadas se obtuvieron porcentajes de inactivación que oscilaron en un amplio intervalo (16% a 80%). En segundo lugar, también se observa que siete diferentes condiciones de reacción produjeron porcentajes de inactivación superiores al 75%, tres de estos datos se obtuvieron a pH ácido (pH =3) y cuatro a pH neutro (pH=7). El mejor resultado obtenido en esta etapa fue de **80.85%** de inactivación (experimento 16) a pH neutro. Este resultado fue cercano al teórico reportado para la reacción de Fenton en fase homogénea o proceso de Fenton clásico. En efecto, Ramírez Zamora *et al.*, (2006) reportaron una eficiencia teórica de 83.93% de inactivación obtenida al maximizar el modelo matemático obtenido bajo condiciones de pH igual a 2.15 en 58 minutos, con 46.5 mg/L de peróxido de hidrógeno y una relación másica de Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 0.06, este valor no fue corroborado experimentalmente. De manera adicional, el pH de reacción determinado en este estudio, del mejor experimento de inactivación de huevos de *Ascaris suum*, presenta la ventaja de no tener lixiviación o pérdida del catalizador empleado en la reacción (hierro), y por consecuencia el ajuste de pH del efluente y el manejo y ajuste también del pH de los lodos ácidos que se forman en la reacción de Fenton en fase homogénea. Sin embargo, el proceso de Fenton heterogéneo requirió 4.5 veces la dosis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y necesita 2.76 veces el tiempo de reacción, esto sugiere que la transferencia del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dentro de la partícula hasta los sitios activos de FeOx y la posterior transferencia de los radicales <sup>•</sup>OH formados hasta el huevo de *Ascaris*, son el paso limitante en este proceso.

Los resultados fueron analizados estadísticamente para determinar su validez y los factores o variables experimentales que presentaron una influencia significativa, desde el punto de vista estadístico, sobre el proceso. En la etapa de tamizado se aplicaron dos métodos para comprobar la influencia significativa de estos efectos sobre la variable de respuesta: Análisis de la probabilidad normal de los efectos estandarizados y el análisis de los efectos estandarizados (Gráfico de Pareto).

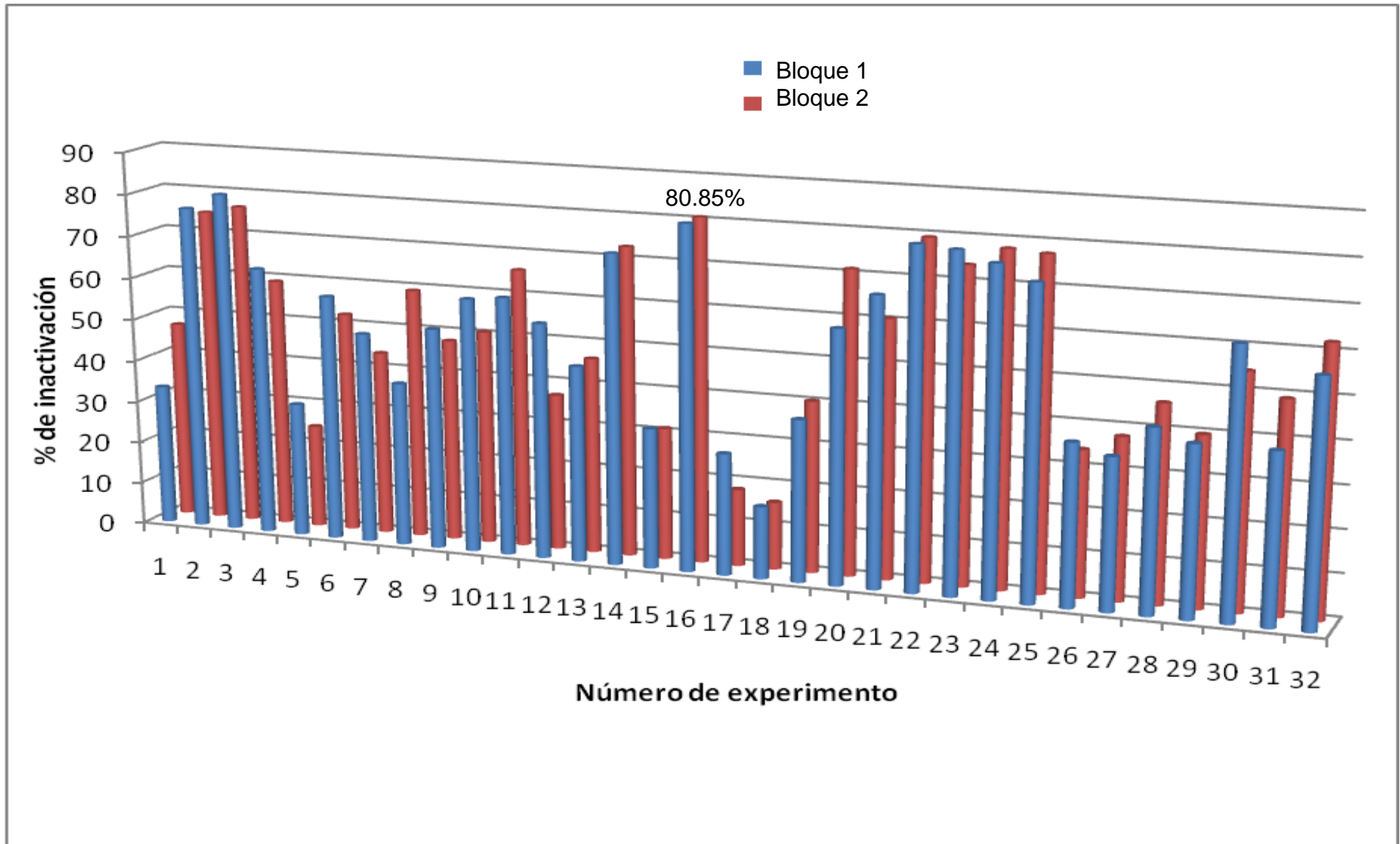


Figura A10.1 Porcentaje de inactivación de huevos de *Ascaris suum* aplicando peróxido de hidrógeno y nanocatalizadores FeOx/C

## Análisis de la probabilidad normal de los efectos estandarizados

Una gráfica de probabilidad normal de los efectos estandarizados es la representación de la distribución acumulada de efectos estandarizados sobre papel de probabilidad normal, en este tipo de papel para gráficas la escala de las ordenadas es tal que la distribución normal debe ser una recta (Montgomery, 1991). Para construir una gráfica de probabilidad normal, deben presentarse los efectos estandarizados en orden ascendente y hacer la gráfica del k-ésimo de estos efectos ordenados en función del valor de su probabilidad acumulada [ $P_k = (k-1/2)/N$ ] sobre un “papel de probabilidad normal”. Si la distribución de los efectos es normal, los puntos se ajustarán a una línea recta. Cualquier desviación sistemática, respecto a la distribución normal, producirá una desviación respecto a la línea recta.

Los efectos estandarizados de las variables experimentales (de manera individual y de las interacciones por pares de todas las variables experimentales) se calcularon aplicando la siguiente ecuación:

Efecto (Variable i) =

$$\sum \frac{(\text{signo de la variable } i \text{ en el experimento } i) * (\text{valor de la respuesta } i)}{4(\text{desviación estándar})}$$

En la Figura A10.2 se presenta la gráfica normal de los efectos estandarizados de las pruebas de inactivación de huevos de *Ascaris suum* utilizando el sistema FeOx/c. En esta gráfica se observa que los efectos que aparentemente tienen un comportamiento alejado de la tendencia lineal son las interacciones de los factores AB (% Fe – Dosis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), AE (% Fe – temperatura de calcinación), BF (Dosis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – tiempo de calcinación) y BC (Dosis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – Relación Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), CF+ EG, AF(% Fe – temperatura de calcinación), BD (Dosis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – pH), CD (Relación de Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) y F (tiempo de calcinación), por lo que son significativamente importantes en el proceso de inactivación. En estas interacciones se encuentran los siete factores evaluados por lo que todos los factores tienen efecto sobre la variable de respuesta y, por consecuencia, no se puede discriminar ninguno de los factores individuales en este caso.

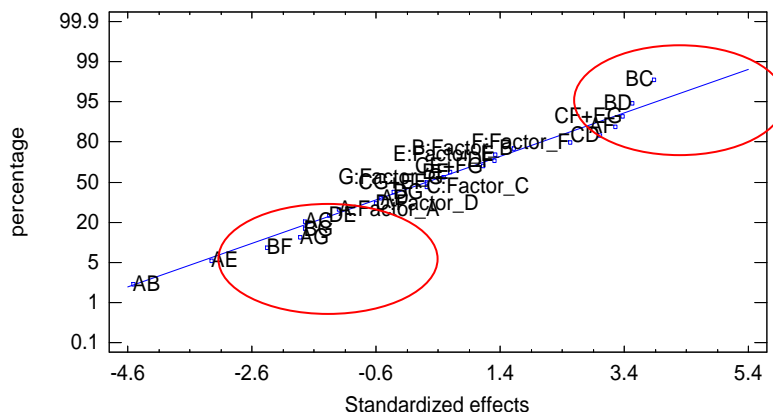


Figura A10.2 Gráfico normal de los efectos de los factores y sus interacciones evaluados en el diseño experimental

### Análisis de los efectos estandarizados

Cada efecto estandarizado calculado es un contraste y todos los efectos son ortogonales. Los datos calculados se representan en lo que se denomina gráfica de Pareto (Figura A10.3) y los factores o las interacciones por parejas de éstas que tengan efectos estandarizados mayores a 2 veces el valor de la desviación estándar (con un 95% de nivel de confianza) afectan significativamente el factor de respuesta (% de inactivación de huevos de *Ascaris suum*). Como se puede observar en la Figura A10.3 existen ocho interacciones entre dos factores y un efecto principal que fueron significativas o importantes sobre el proceso de inactivación de huevos de *Ascaris suum*. El signo negativo significa que el efecto de las interacciones AB (% Fe – Dosis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), AE (% Fe – temperatura de calcinación), y BF (Dosis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – tiempo de calcinación) produce una reducción del valor de la variable de respuesta (% de inactivación de huevos de *Ascaris suum*), es decir, a mayor valor de esa interacción, menor será el % de inactivación. En contraste, un signo positivo significa que a mayor valor de las interacciones CF + EG, BC (Dosis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – Relación Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), AF (% Fe – temperatura de calcinación), BD (Dosis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – pH) y CD (Relación de Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) se incrementará el valor de variable de respuesta (% de inactivación). Además, cabe resaltar que únicamente de manera individual (sin interacción con otra variable experimental) el factor F (tiempo de calcinación) tuvo influencia significativa sobre el % de inactivación, sin embargo los efectos principales de los otros seis factores no influyeron

significativamente en el proceso.

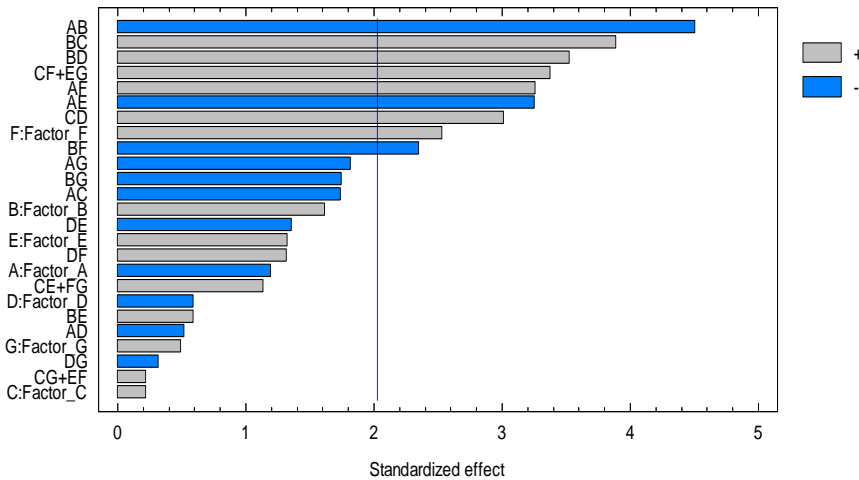


Figura A10.3 Gráfica de Pareto del diseño experimental para la reacción de inactivación de HH aplicando Fenton heterogéneo con nanocatalizadores FeOx/C

Debido a que las siete variables experimentales evaluadas mostraron tener una influencia significativa sobre el % de inactivación, por lo tanto se tomarán en cuenta criterios económicos para discriminar variables.

El mejor resultado de inactivación alcanzado en estas pruebas fue de 80.85% (Experimento 16) sin embargo, necesita una dosis alta de peróxido (213.36 mg/L) Haciendo una comparación con el experimento 2 (Tabla A10.1), observamos que con alimentar el 29% de la dosis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (61.64 mg/L) es posible tener un porcentaje de inactivación tan sólo 3.82 unidades por debajo lo cual repercute favorablemente en los costos además de requerir una menor relación Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Tabla A10.1 Cuadro comparativo entre los experimentos 2 y 16

exp	% Fe (m/m)	Dosis H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L)	Relación Fe/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (m/m)	pH	T calc (°C)	t calc (min)	t reacción (min)	%inactivación	
								Bloque 1	Bloque 2
2	4.50	61.64	0.067	7.0	103	213.2	160.5	77.03	74.71
16	1.00	213.36	0.335	7.0	103	26.76	160.5	80.85	80.85

Un análisis de estos valores permitió determinar que es posible operar a **pH neutro** para obtener una alta eficiencia de inactivación de huevos de *Ascaris suum*. Esto representa una ventaja muy importante respecto al proceso de

Fenton en fase homogénea (Ramírez Zamora *et al.*, 2006) y el proceso de ozonación (Orta *et al.*, 2004) que utilizan un pH muy ácido (valor entre 3 y 4). Con base en lo anterior se decidió mantener el contenido de hierro en el nanocatalizador en **4.5 %** y una baja dosis de peróxido (**61.64 mg/L**) puesto que el  $H_2O_2$  es el reactivo que se consume. Manteniendo estos tres factores constantes se realizó un diseño experimental central compuesto para la optimización del sistema variando los cuatro factores restantes.



# **ANEXO A11**

## **Patrones de desorción de masas**

### **BLOQUE - 1**

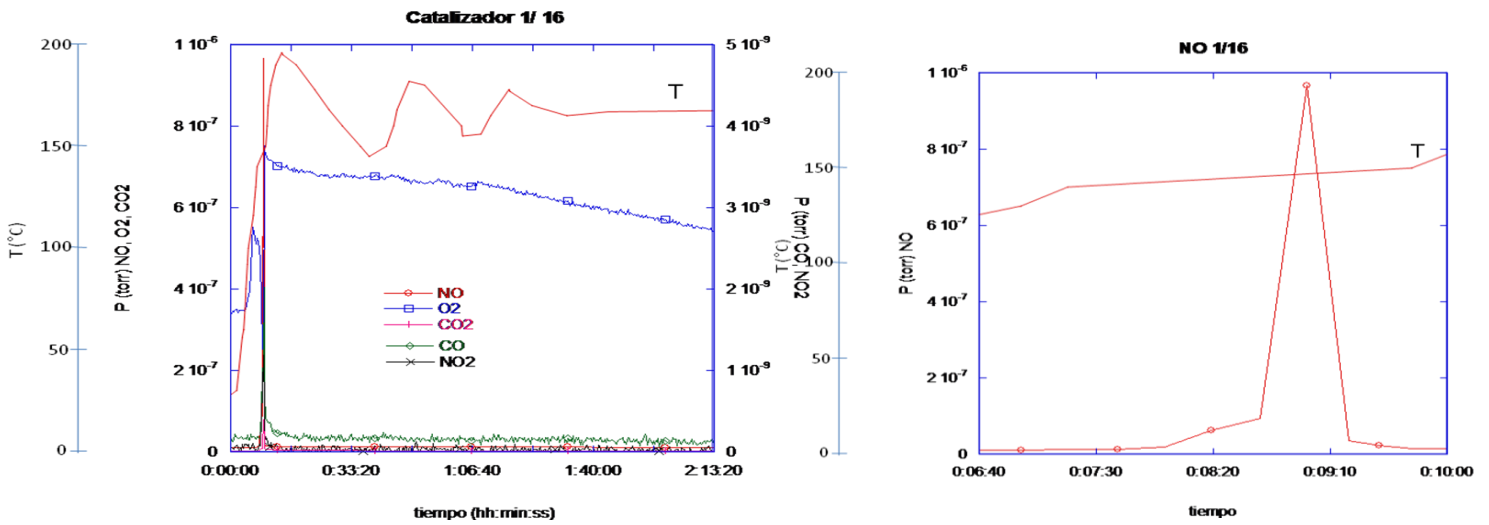


Figura A11.1 Patrón de masas de la calcinación del catalizador 1

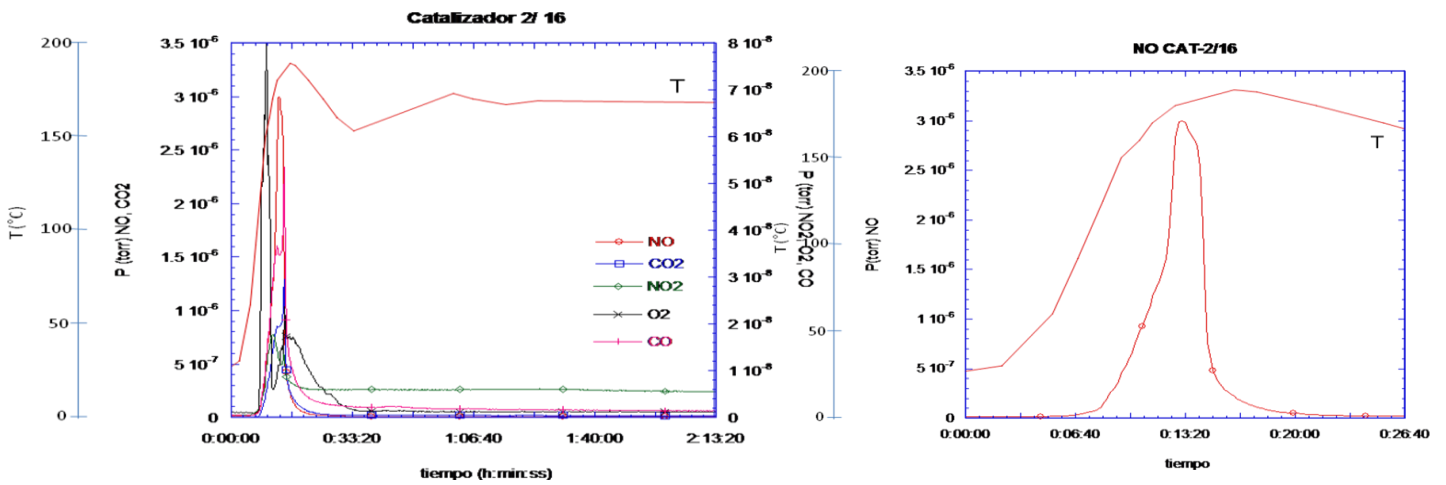


Figura A11.2 Patrón de masas de la calcinación del catalizador 2

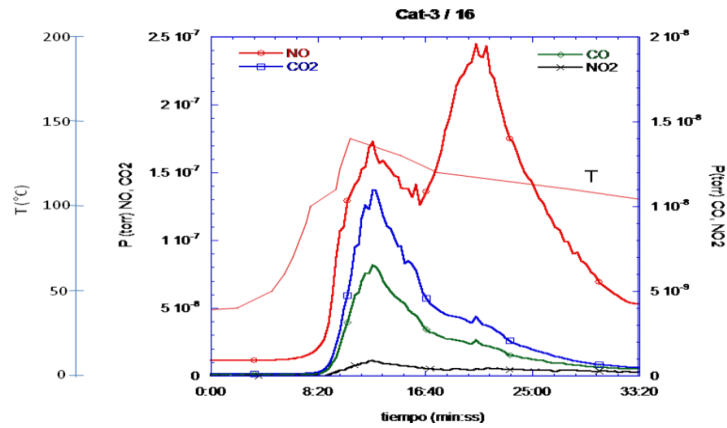


Figura A11.3 Patrón de masas de la calcinación del catalizador 3

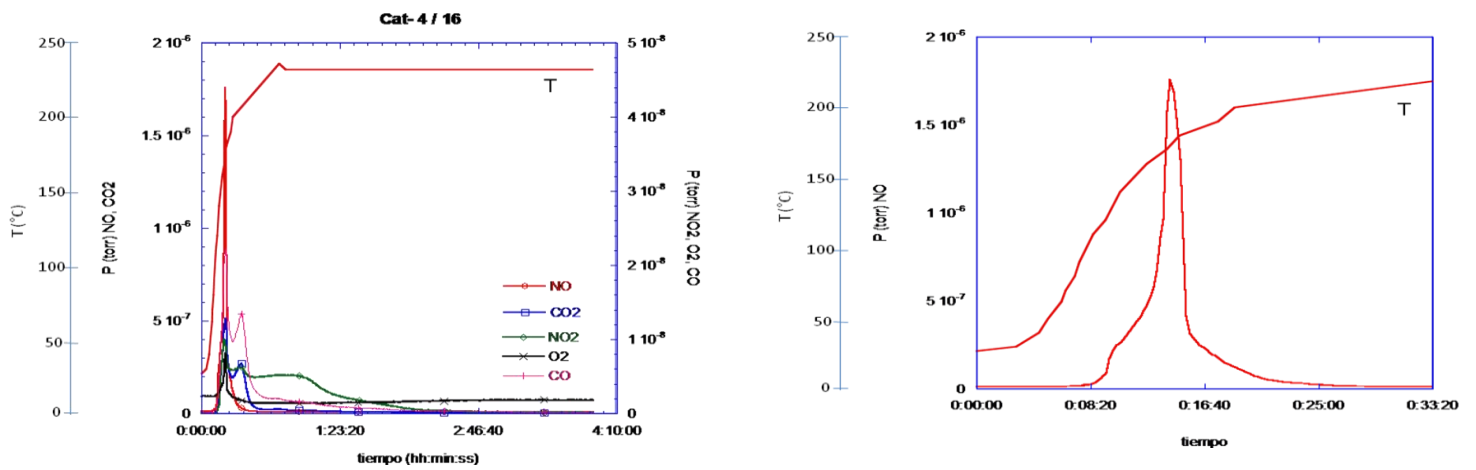


Figura A11.4 Patrón de masas de la calcinación del catalizador 4

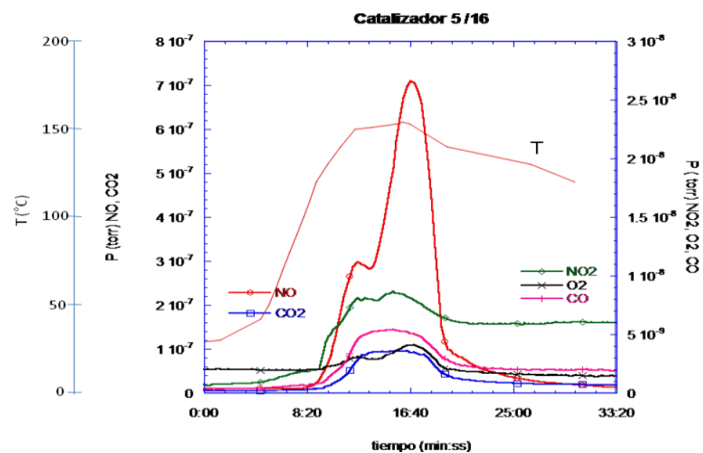


Figura A11.5 Patrón de masas de la calcinación del catalizador 5

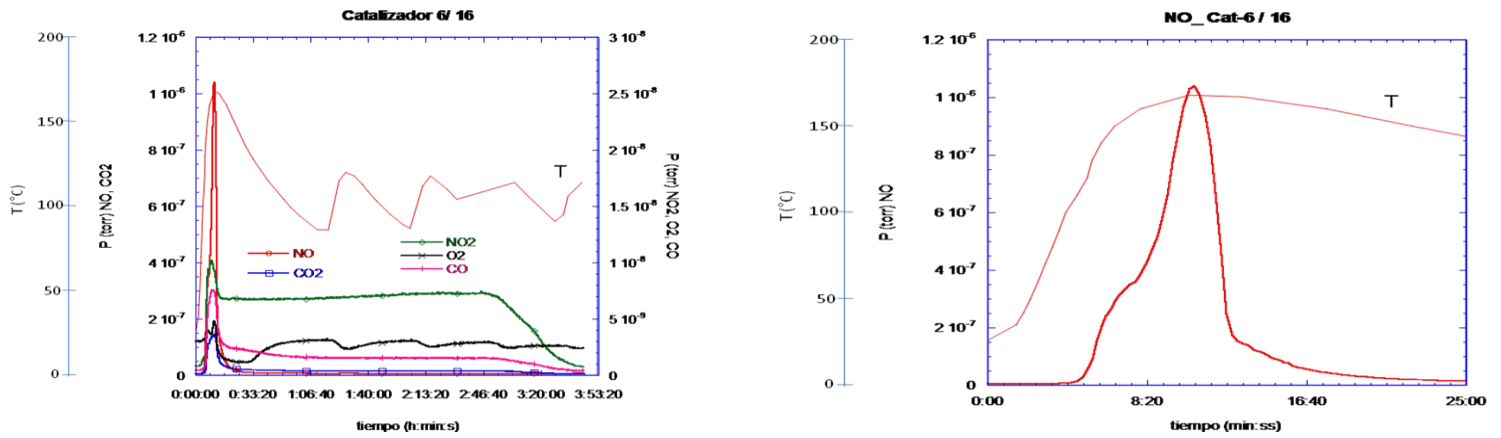


Figura A11.6 Patrón de masas de la calcinación del catalizador 6

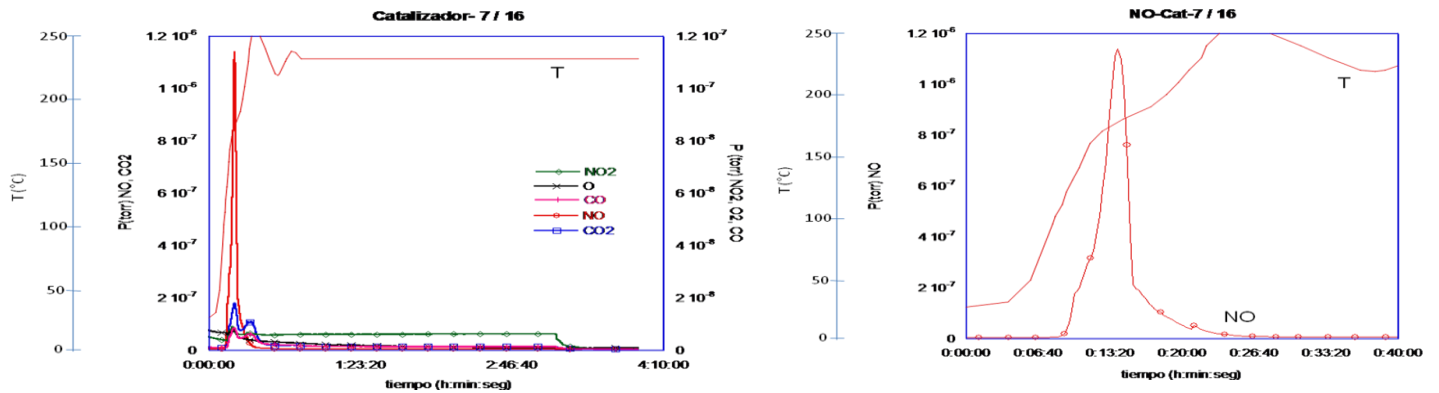


Figura A11.7 Patrón de masas de la calcinación del catalizador 7

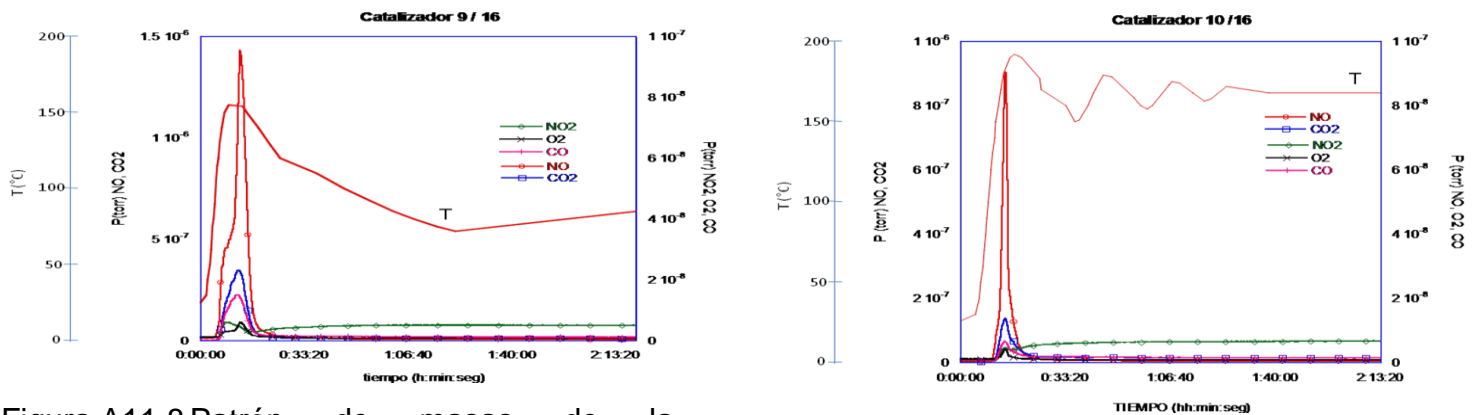


Figura A11.8 Patrón de masas de la calcinación del catalizador 9

Figura A11.9 Patrón de masas de la calcinación del catalizador 10

Figura A11.12 Patrón de masas de la calcinación del catalizador 13

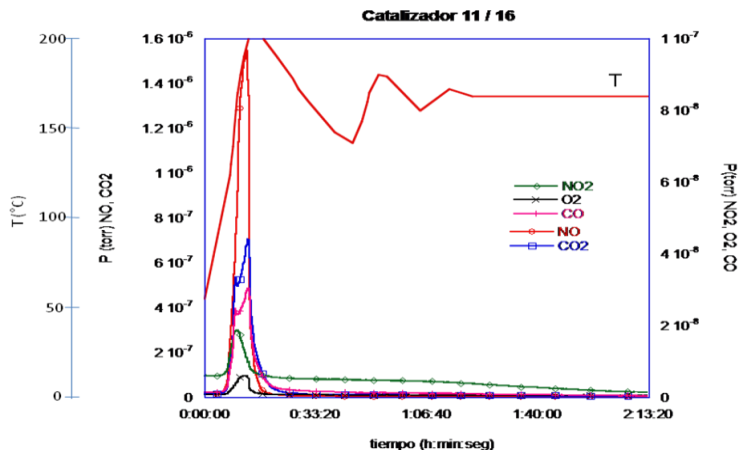


Figura A11.10 Patrón de masas de la calcinación del catalizador 11

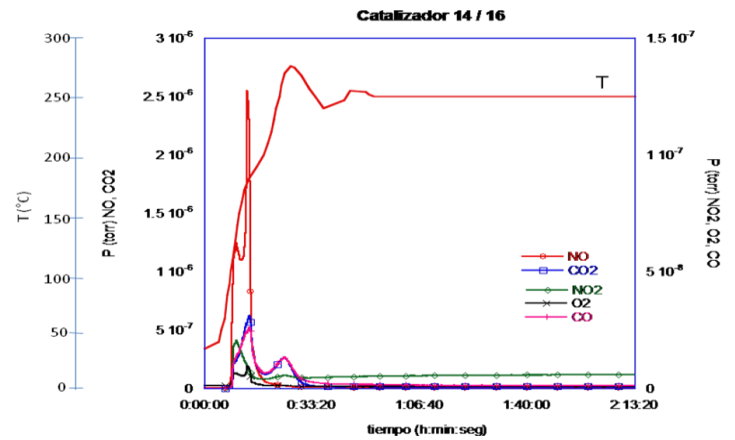


Figura A11.13 Patrón de masas de la calcinación del catalizador 14

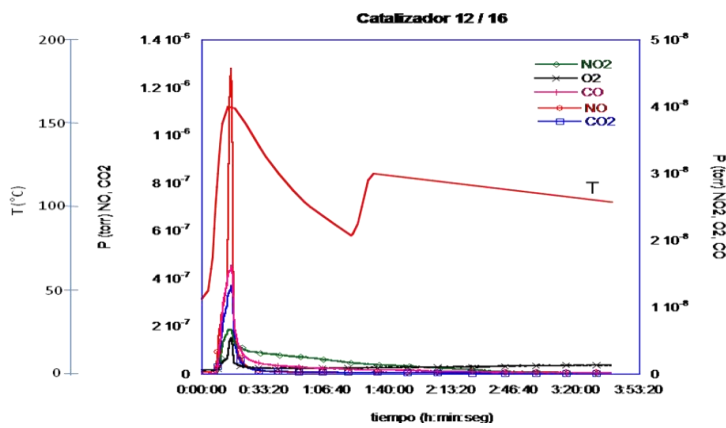


Figura A11.11 Patrón de masas de la calcinación del catalizador 12

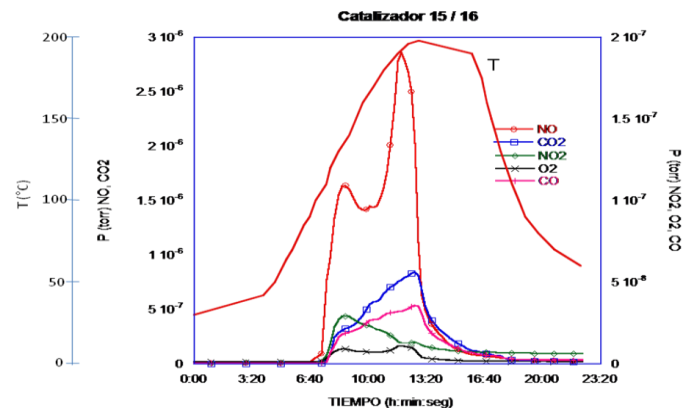


Figura A11.14 Patrón de masas de la calcinación del catalizador 15

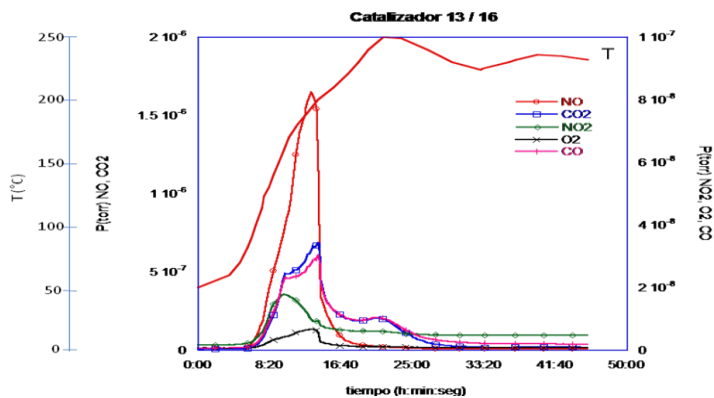
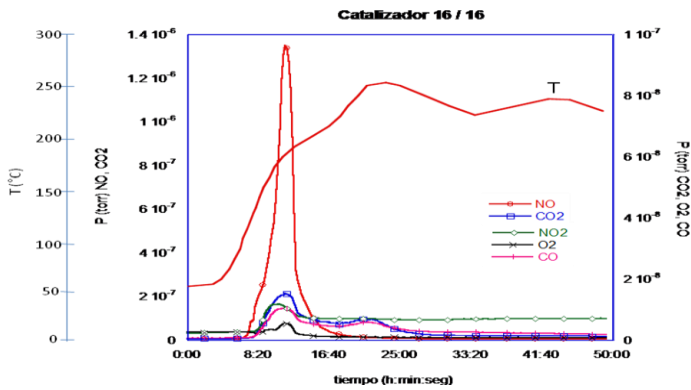


Figura A11.15 Patrón de masas de la calcinación del catalizador 16



**BLOQUE - 2**

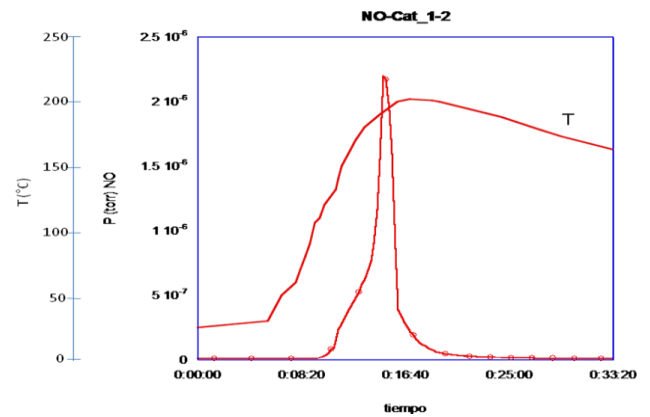
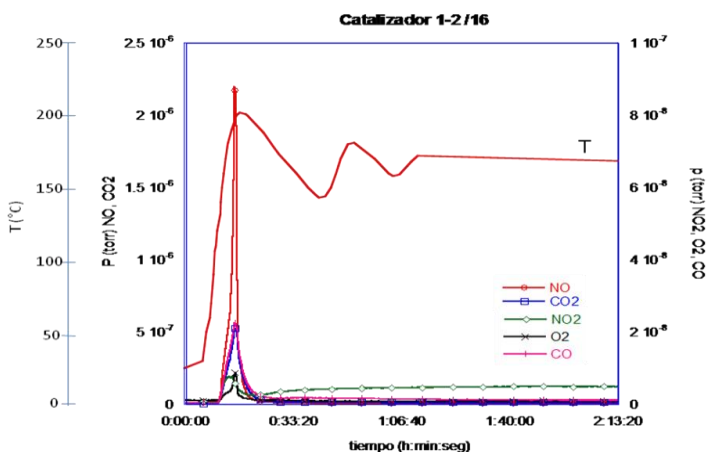


Figura A11.16 Patrón de masas de la calcinación del catalizador 1 del bloque 2

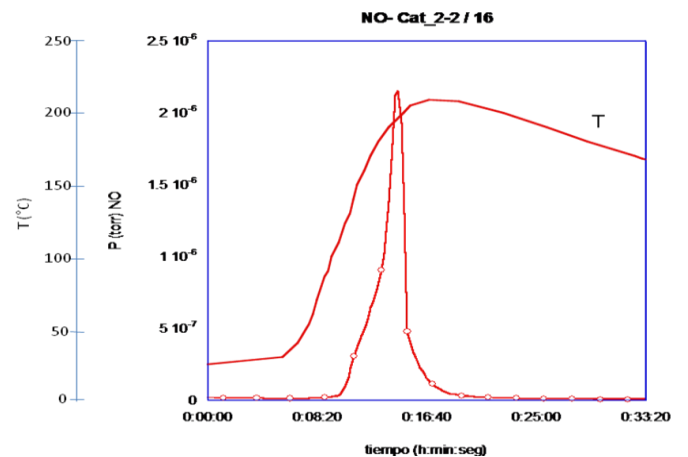
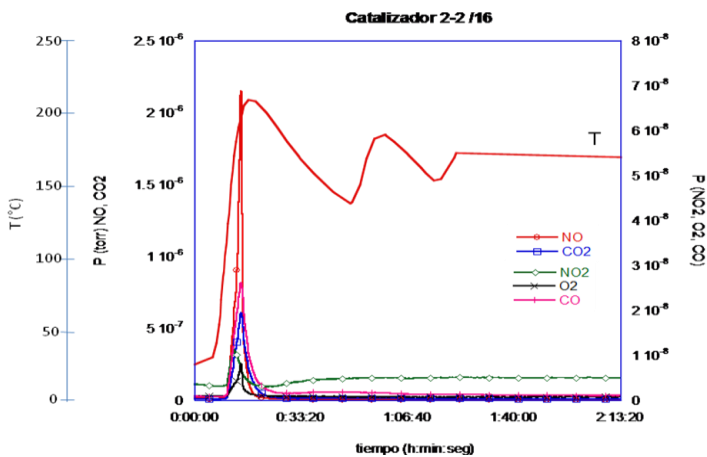


Figura A11.17 Patrón de masas de la calcinación del catalizador 2 del bloque 2



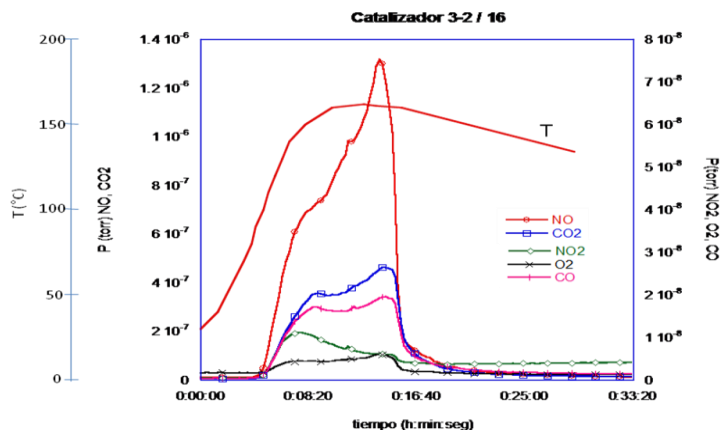


Figura A11.18 Patrón de masas de la calcinación del catalizador 3 del bloque 2

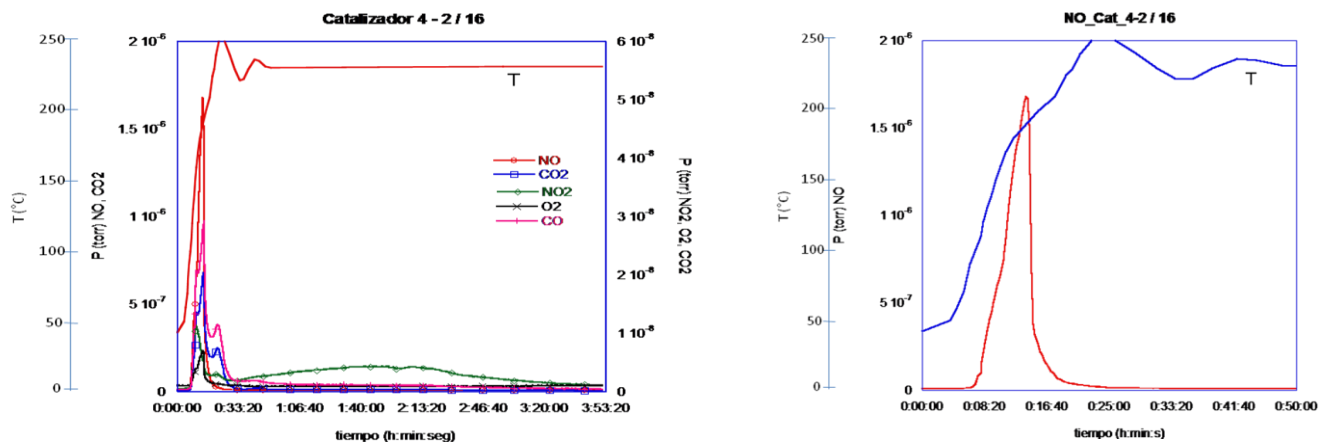


Figura A11.19 Patrón de masas de la calcinación del catalizador 4 del bloque 2

Figura A11.20 Patrón de masas de la calcinación del catalizador 5 del bloque 2

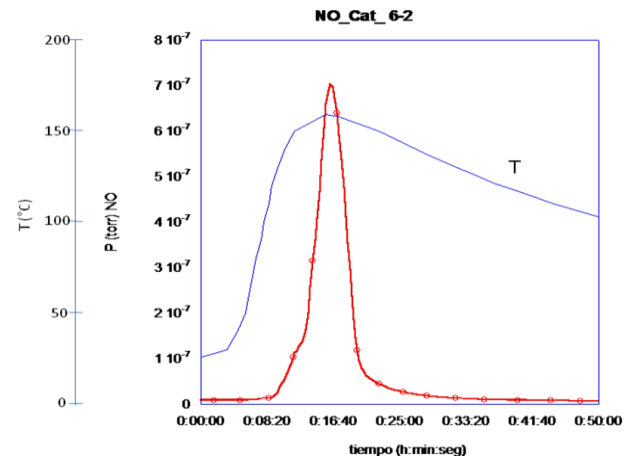
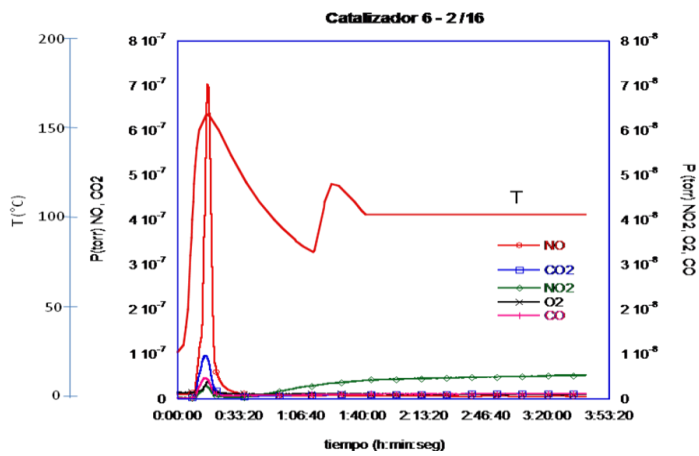
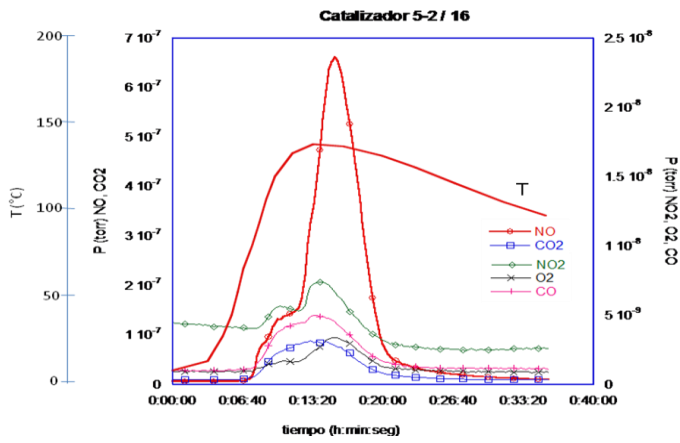


Figura A11.21 Patrón de masas de la calcinación del catalizador 6 del bloque 2

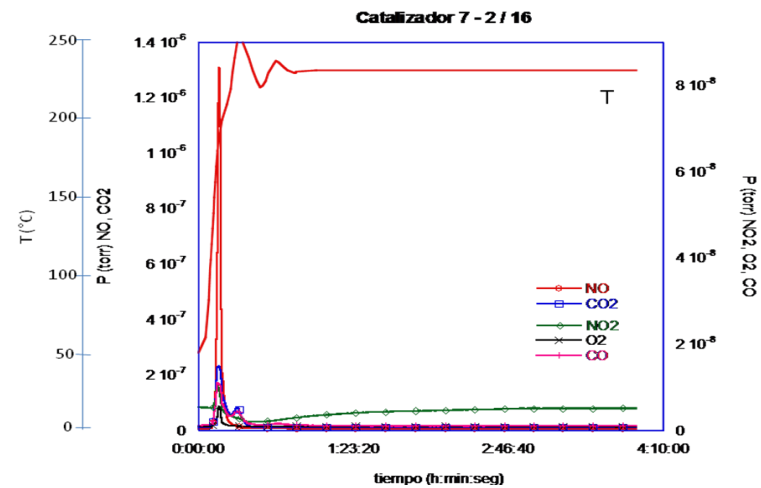
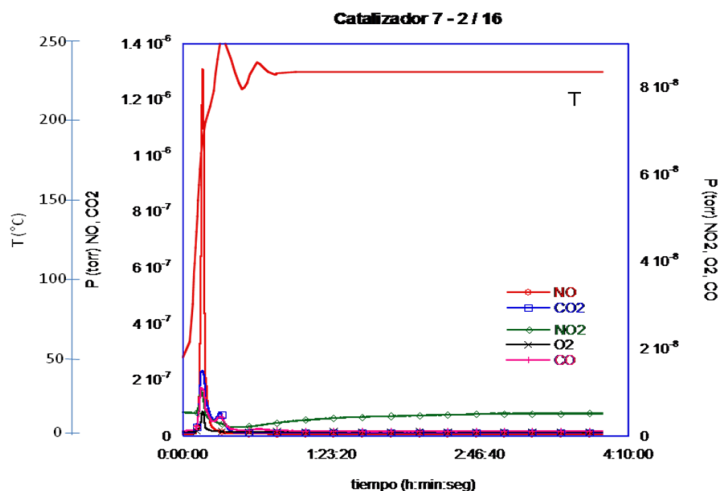


Figura A11.22 Patrón de masas de la calcinación del catalizador 7 del bloque 2

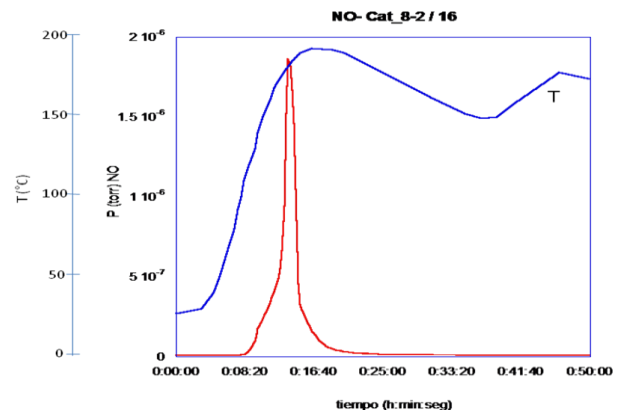
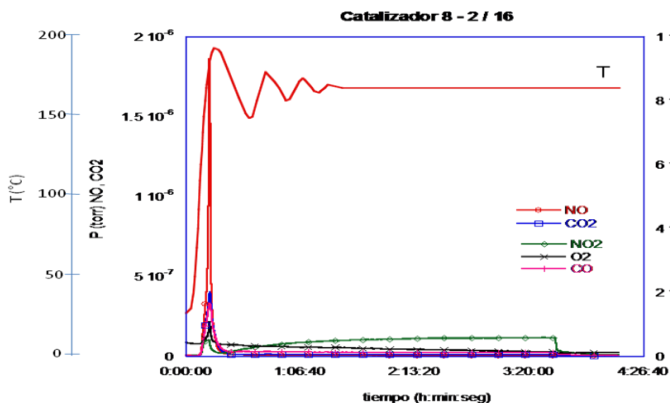


Figura A11.23 Patrón de masas de la calcinación del catalizador 8 del bloque 2

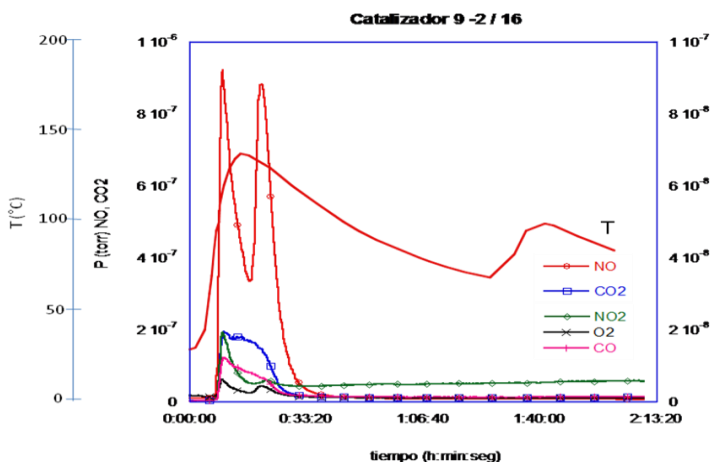


Figura A11.24 Patrón de masas de la calcinación del catalizador 9 del bloque 2

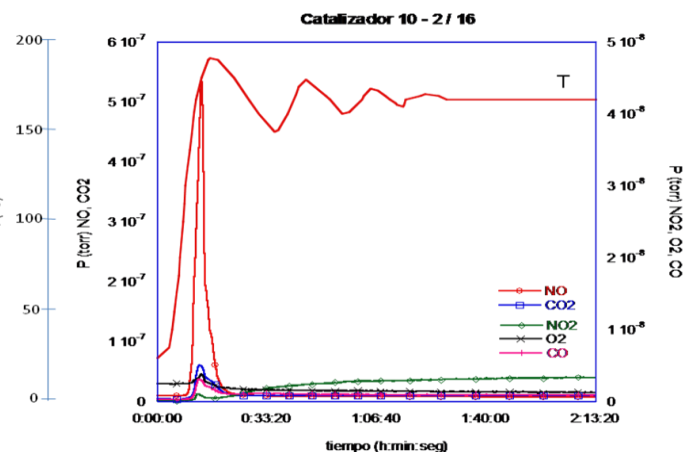


Figura A11.25 Patrón de masas de la calcinación del catalizador 10 del bloque 2

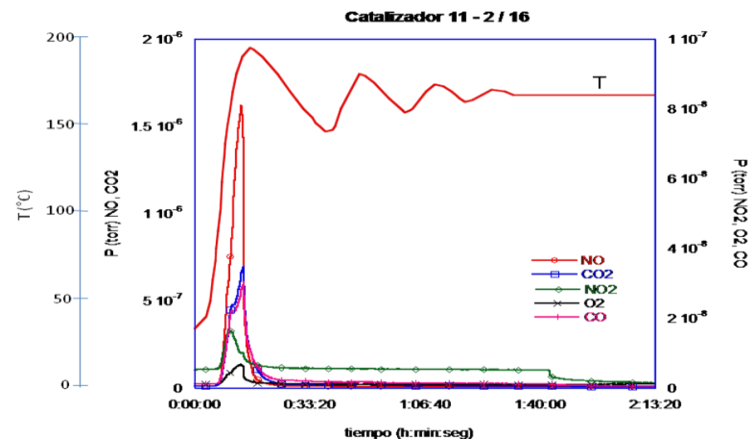


Figura A11.26 Patrón de masas de la calcinación del catalizador 11 del bloque 2

Figura A11.27 Patrón de masas de la calcinación del catalizador 12 del bloque 2

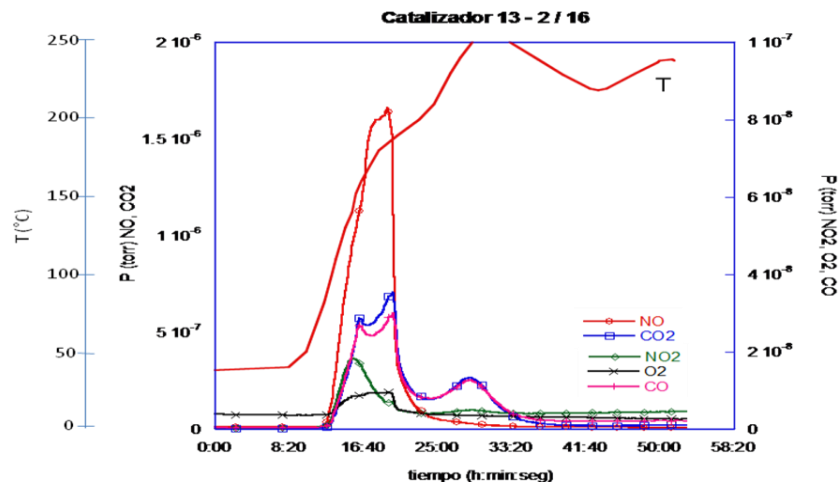
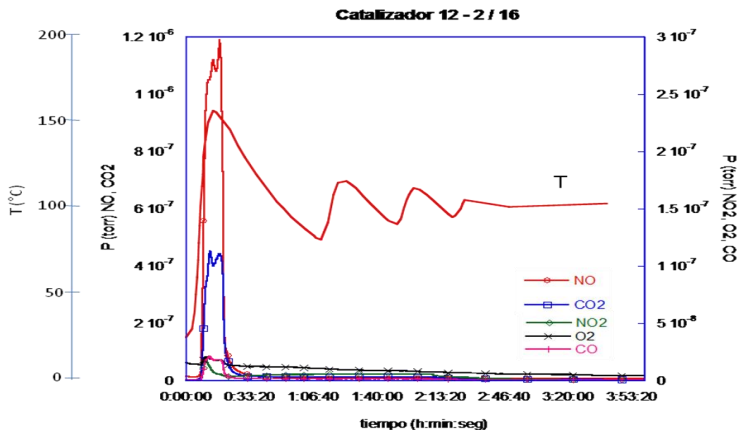


Figura A11.28 Patrón de masas de la calcinación del catalizador 13 del bloque 2

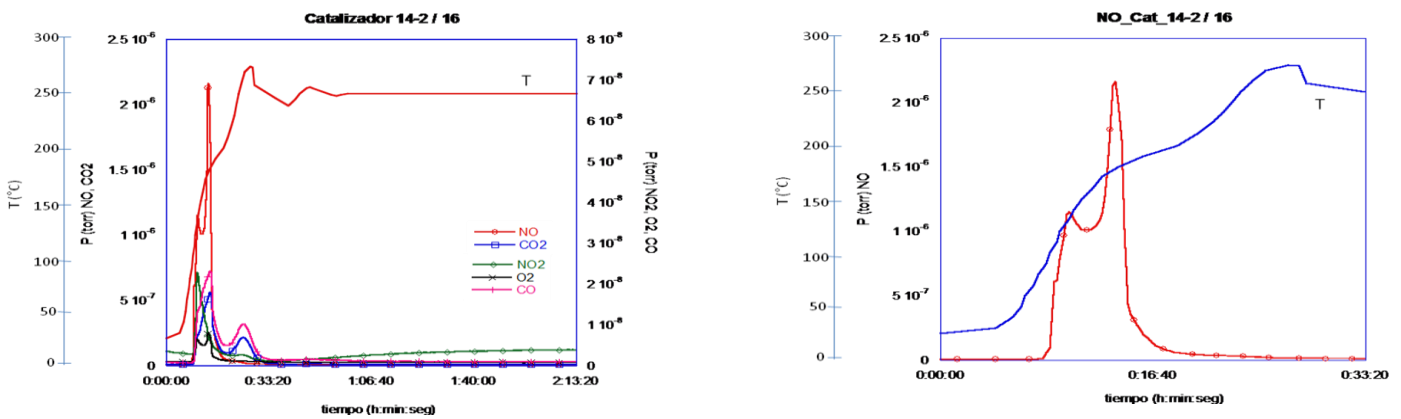


Figura A11.29 Patrón de masas de la calcinación del catalizador 14 del bloque 2

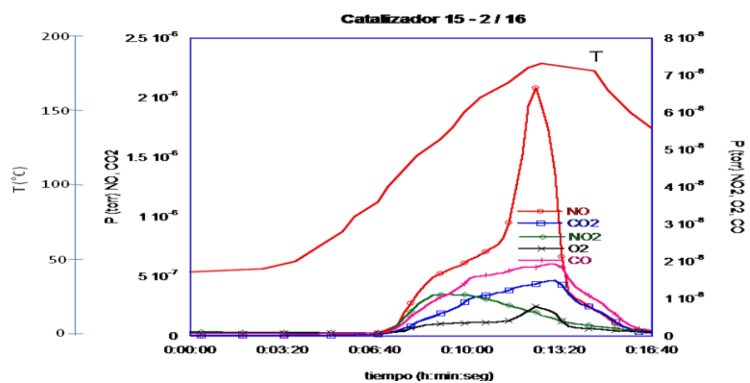


Figura A11.30 Patrón de masas de la calcinación del catalizador 15 del bloque 2

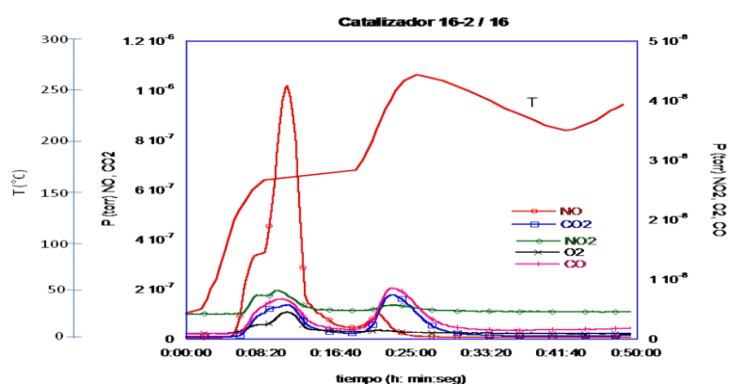


Figura A11.31 Patrón de masas de la calcinación del catalizador 16 del bloque 2

## ANEXO A12

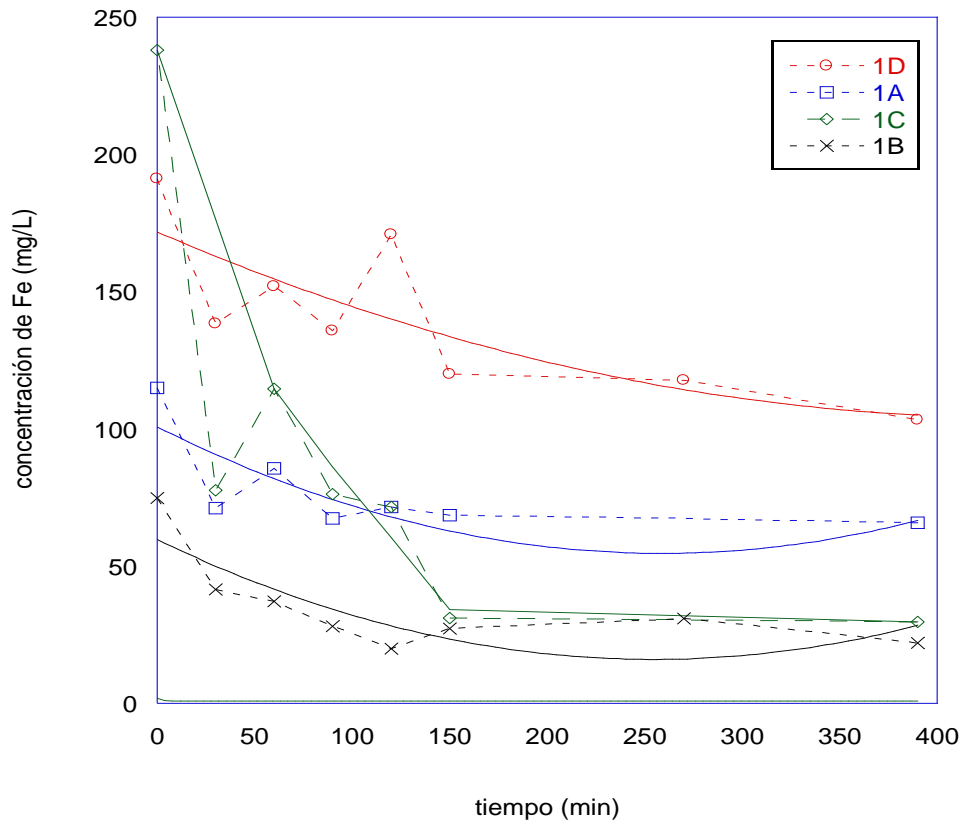
### Cinéticas de intercambio Fe-ZSM5

Inicialmente, con el fin de estudiar el comportamiento del intercambio iónico del Fe con la zeolita Na-ZSM5 con respecto al tiempo, se efectuaron cinéticas de intercambio. Se preparó una solución de cloruro ferroso 0.1 M ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), con agua bidestilada, como solución madre. A partir de ésta se prepararon dos muestras (M1 y M2) de 200 mL cada una, a concentraciones de 1.08 mM y 3.19 mM respectivamente (estas concentraciones corresponden a relaciones Fe/Al de 0.279 y 0.821 respectivamente), en matraces Erlenmeyer de 250 mL de capacidad. Se ajustó el pH de las muestras M1 y M2 a 2.2 y 5.8 respectivamente. El intercambio se realizó a 80°C en agitación constante (250 rpm). Alcanzado el equilibrio térmico del sistema y la homogenización de las mezclas, a cada uno de los matraces se le adicionaron 2 g de zeolita Na-ZSM5 (ZEOcat PZ-2/25, marca ZEOCHEM) sin detener la agitación y ajustando el pH correspondiente. Tanto el pH como las concentraciones utilizadas para la cinética, son los valores de los límites inferior y superior que se utilizaron en el diseño experimental.

Se consideró como punto inicial de la cinética ( $t = 0$ ) el momento de adición de la zeolita. Para realizar el seguimiento de la concentración de hierro durante el tiempo de intercambio, se tomaron alícuotas de 100  $\mu\text{L}$  por duplicado de cada muestra (M1 y M2) cada 30 minutos hasta 150 minutos y una final al minuto 390 y en este momento se detuvo el experimento. Al término de las cinéticas, los catalizadores se filtraron al vacío en papel filtro Millipore, número 4, midiendo el volumen del líquido filtrado y tomando una muestra para cuantificar la cantidad de hierro residual. Posteriormente, el sólido se resuspendió en 1L de agua bidestilada y se agitó durante una hora para retirar cualquier exceso de iones no intercambiados. Después se filtró nuevamente al vacío, midiendo el volumen de líquido filtrado y tomando una muestra para realizar la cuantificación de hierro en el agua de lavado. La cuantificación de hierro se realizó mediante un análisis colorimétrico con un kit Fe-AN y se midió en un espectrofotómetro Spectroquant NOVA 60, marca Merck.

En la Figura A12.1 se presentan los datos obtenidos del seguimiento de la concentración de hierro en solución con respecto al tiempo. En esta Figura se observa que a partir del minuto 145 la concentración de hierro en solución se mantiene casi constante, lo que indica que el sistema alcanzó el equilibrio. Con base en esto se fijaron los niveles alto (145.1) y bajo (39.9) del tiempo de contacto como factor a evaluar.





	1A	1B	1C	1D
Fe/Al	0.28	0.28	0.82	0.82
pH intercambio	2.20	5.8	5.8	2.2

Figura A12.1 Cinéticas de intercambio iónico de Fe con la zeolita Na-ZSM5 con los niveles alto y bajo.

## ANEXO A13

### Técnica para la cuantificación de huevos de *Ascaris* de la suspensión stock

La determinación de la concentración y la viabilidad de los huevos en la suspensión stock se realizó en una cámara de Neubauer, se trata de un portaobjetos con una depresión en el centro, consta de una cuadrícula de 3x3 mm con una separación entre dos líneas consecutivas de 0.25 mm, en la cual se coloca una muestra de volumen conocido. El conteo se realizó en los cuadros de los extremos (L), correspondientes a un volumen de  $0.1 \text{ mm}^3$  ó  $0.1 \text{ }\mu\text{l}$ , volumen comprendido entre la superficie sombreada (L) y el cubreobjetos (Solis, 2009).

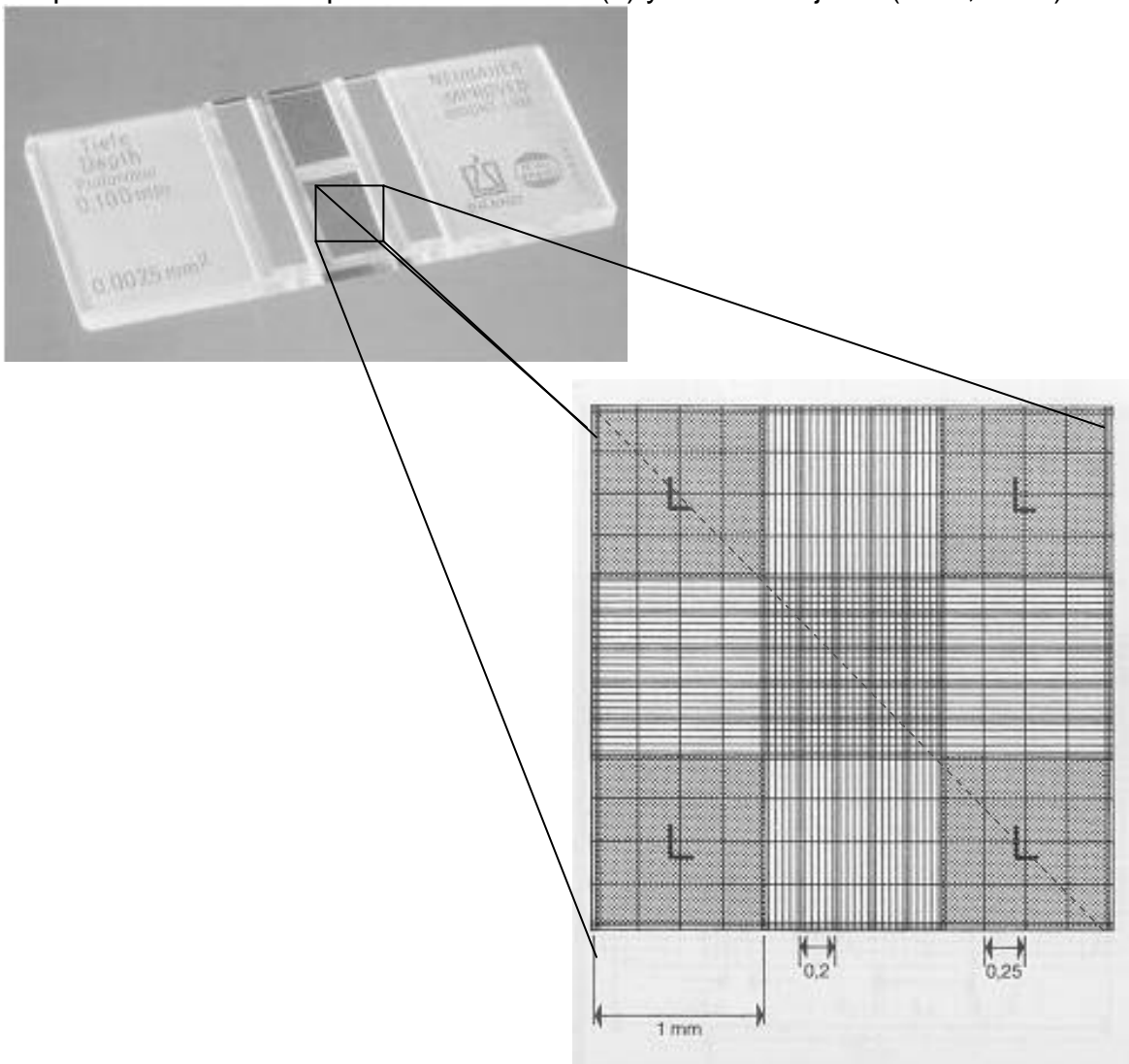


Figura A13.1 Acercamiento de la cuadrícula de la cámara Neubauer.

La concentración se determinó de la siguiente manera:

- Se contó el total de huevos observados en cada una de las cámaras (cada cámara se compone de 4 áreas sombreadas, L).
- Con la ecuación que se presenta a continuación, se obtiene el número de huevos de helminto presentes en 1 ml.

$$\frac{HH \text{ contados en la cámara}}{4} \times 10\,000 = \frac{hH}{ml}$$

- ✓ Se efectuó el conteo para un mínimo de cinco cámaras y se obtuvo el promedio de la concentración de hH/ml en la solución stock.

La concentración promedio de la suspensión stock fue de 116 535 hAs/ml con 85.49 % de viabilidad.

## ANEXO A14

### Seguimiento de la viabilidad de la suspensión stock y suspensión intermedia utilizadas en las pruebas de inactivación.

#### *Método de Tinción con Azul tripano (de Victorica y Galván, 2003).*

Se realiza el conteo de huevos en cada una de las membranas, reportándolas de la siguiente manera (hAs V = hAs viables, hAs NV= hAs no viables, hAs T=hAs totales):

Tabla A14.1. Viabilidad inicial de la suspensión stock determinada mediante el método de tinción con azul tripano.

<i>hAs V</i>	<i>hAs NV</i>	<i>hAs T</i>	<i>% viabilidad</i>	<i>hAs V</i>	<i>hAs NV</i>	<i>hAs T</i>	<i>% viabilidad</i>
49	9	58	84.48	48	7	55	87.27
78	19	97	80.41	39	6	45	86.67
69	12	81	85.18	42	8	50	84.00
<i>Promedio</i>			<b>83.36</b>	<i>Promedio</i>			<b>85.98</b>

La viabilidad promedio de la suspensión stock fue de 84.7 %.

#### ***Incubación***

En la siguiente tabla se presentan los resultados de la viabilidad de la suspensión stock determinada por el método de incubación de acuerdo a la técnica descrita en el inciso 2.4.2

Tabla A14.2 Viabilidad de la suspensión stock determinada por el método de incubación

<b>CAJA 1</b>	<b>PRIMERA SEMANA</b>		<b>SEGUNDA SEMANA</b>		<b>TERCERA SEMANA</b>		<b>CUARTA SEMANA</b>		<b>PROMEDIO</b>
	<i>Viabiles</i>	<i>No viabiles</i>	<i>Viabiles</i>	<i>No viabiles</i>	<i>Viabiles</i>	<i>No viabiles</i>	<i>Viabiles</i>	<i>No viabiles</i>	
	163	32	164	31	164	31	162	30	
<b>TOTAL</b>	195		195		195		192		
<b>Viabilidad (%)</b>	83.59		84.10		84.10		84.38		<b>84.04</b>
<b>CAJA 2</b>	<b>PRIMERA SEMANA</b>		<b>SEGUNDA SEMANA</b>		<b>TERCERA SEMANA</b>		<b>CUARTA SEMANA</b>		<b>PROMEDIO</b>
	<i>Viabiles</i>	<i>No viabiles</i>	<i>Viabiles</i>	<i>No viabiles</i>	<i>Viabiles</i>	<i>No viabiles</i>	<i>Viabiles</i>	<i>No viabiles</i>	
	160	30	160	30	158	30	158	28	
<b>TOTAL</b>	190		190		188		186		
<b>Viabilidad (%)</b>	84.21		84.21		84.04		84.95		<b>84.35</b>
<b>CAJA 3</b>	<b>PRIMERA SEMANA</b>		<b>SEGUNDA SEMANA</b>		<b>TERCERA SEMANA</b>		<b>CUARTA SEMANA</b>		<b>PROMEDIO</b>
	<i>Viabiles</i>	<i>No viabiles</i>	<i>Viabiles</i>	<i>No viabiles</i>	<i>Viabiles</i>	<i>No viabiles</i>	<i>Viabiles</i>	<i>No viabiles</i>	
	150	23	148	21	149	23	149	23	
<b>TOTAL</b>	173		169		172		172		
<b>Viabilidad (%)</b>	86.71		87.57		86.63		86.63		<b>86.88</b>
<b>CAJA 4</b>	<b>PRIMERA SEMANA</b>		<b>SEGUNDA SEMANA</b>		<b>TERCERA SEMANA</b>		<b>CUARTA SEMANA</b>		<b>PROMEDIO</b>
	<i>Viabiles</i>	<i>No viabiles</i>	<i>Viabiles</i>	<i>No viabiles</i>	<i>Viabiles</i>	<i>No viabiles</i>	<i>Viabiles</i>	<i>No viabiles</i>	
	169	26	169	28	169	28	167	28	
<b>TOTAL</b>	195		197		197		195		
<b>Viabilidad (%)</b>	86.67		85.79		85.79		85.64		<b>85.97</b>
<b>CAJA 5</b>	<b>PRIMERA SEMANA</b>		<b>SEGUNDA SEMANA</b>		<b>TERCERA SEMANA</b>		<b>CUARTA SEMANA</b>		<b>PROMEDIO</b>
	<i>Viabiles</i>	<i>No viabiles</i>	<i>Viabiles</i>	<i>No viabiles</i>	<i>Viabiles</i>	<i>No viabiles</i>	<i>Viabiles</i>	<i>No viabiles</i>	
	142	23	143	23	142	23	140	23	
<b>TOTAL</b>	165		166		165		163		
<b>Viabilidad (%)</b>	86.06		86.14		86.06		85.89		<b>86.04</b>

## ANEXO A15

### Implementación de la técnica experimental para las pruebas de inactivación de *Ascaris summ.*

#### Selección del tamaño de grano

Debido a que la presencia, en las muestras analizadas, de las partículas de carbón representaban una interferencia para la observación en el microscopio de los huevos de *Ascaris*, se realizaron pruebas para determinar el tamaño de partícula de este soporte que no interfiera con la lectura.

Inicialmente se agregó el carbón sin ningún pretratamiento (corrida 1, Tabla A15.1) por lo que durante el mezclado soltaba muchos polvos finos que continuaban oscureciendo el campo. Debido a lo anterior, en las corridas subsecuentes se lavó el carbón antes de cada experimento. Se probaron las corridas 1, 2 y 3 con el carbón lavado, sin embargo no se tuvieron resultados satisfactorios. Se observó que el agitador magnético rompía el grano de carbón (corrida 3) produciendo una masa de carbón al fondo del recipiente que imposibilita la recuperación de los huevos (Figura A15.1). Después de filtrar la solución, el licor madre aún tenía polvos de carbón (Figura A15.2).



Figura A15.1 Filtrado en malla 100





Figura A15.2 Licor madre después del filtrado

Para mitigar el efecto del agitador magnético se realizaron dos corridas con agitación en un orbital (corridas 4 y 5) y se observó que ya no se produjo la masa de carbón. En el recipiente se pudieron ver claramente las dos fases: los granos de carbón suspendidos en un líquido transparente (Figura A15.3).

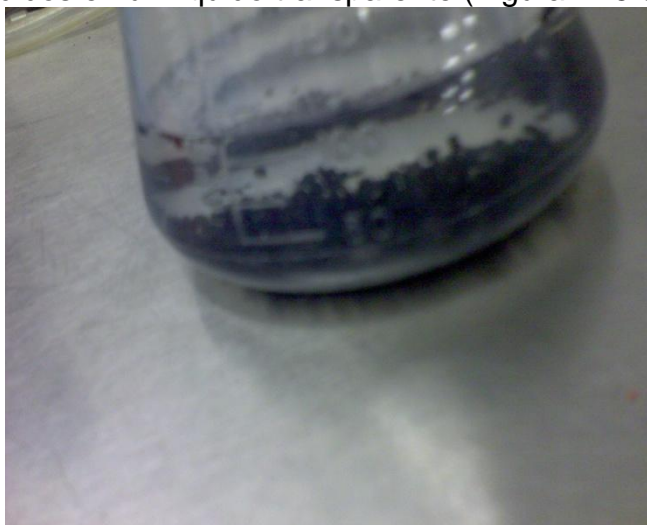


Figura A15.3 Solución después de 58 minutos de agitación.

Después de que se filtró la suspensión a través de una malla 150, el licor madre fue transparente lo cual nos da la premisa de haber hecho una separación exitosa de los granos de carbón (Figura A15.4).



Figura A15.4 Filtrado de la suspensión de la corrida 5 en malla 100

El licor madre obtenido se filtró en una membrana de 8 micras en la cual se retuvieron los huevos y un poco de polvos finos que se produjeron. Posteriormente se observó la membrana al microscopio con objetivos 10x y 40x. En el campo se visualizaron los huevos con pequeños remanentes de carbón pegados a ellos, sin embargo es posible visualizarlos para cuantificarlos y evaluar su viabilidad (Figura A15.5 y A15.6). El mejor resultado se obtuvo utilizando granos de carbón de tamaño entre [290 – 420]  $\mu\text{m}$ .

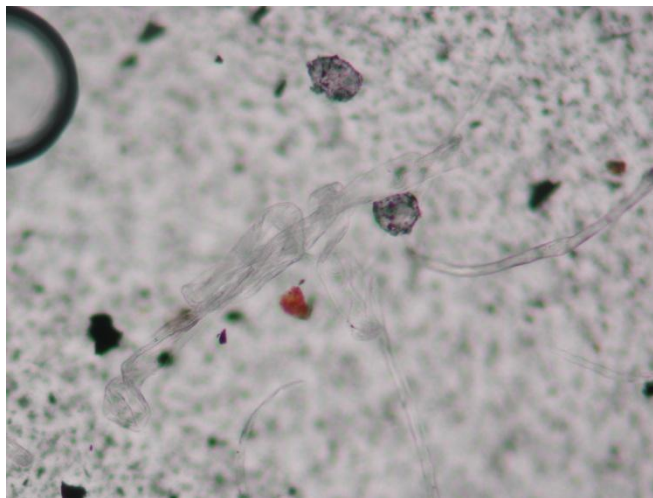


Figura A15.5 Foto de huevos de *Ascaris summi*



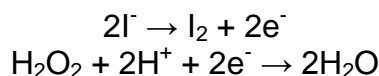
Figura A15.6 Foto de huevos de *Ascaris summi*

## ANEXO A16 Técnicas Analíticas

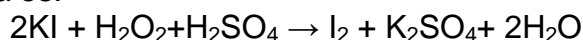
### Método iodométrico

En medio ácido, la reacción de oxidación del yoduro a yodo es catalizada por la presencia de molibdato de amonio.

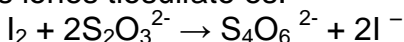
Los pasos intermedios son:



La reacción completa es:



La reacción de yodo con los iones tiosulfato es:



El yodo se forma a partir de una solución de tiosulfato de sodio 0.1N, en presencia de tiodeno o de una solución de almidón como indicador. Para la determinación, hay que titular con la solución de tiosulfato hasta que el color castaño de la mezcla contenida en el matraz cambie a color amarillo pálido. En ese momento hay que adicionar 1 mL del indicador de almidón; la mezcla tomará una coloración azul intenso y se continúa titulando hasta que el color azul desaparezca.

La concentración de peróxido se calcula de acuerdo a la siguiente fórmula:

$$[H_2O_2] \text{ (mg/L)} = (V_{Na_2S_2O_3} * N_{Na_2S_2O_3} * 34) / (VE * 2)$$

Donde:

$V_{Na_2S_2O_3}$  = Volumen de solución titulante (L)

$N_{Na_2S_2O_3}$  = Normalidad de la solución titulante (0.1 mol/L)

34 = Peso molecular del  $H_2O_2$

VE = Volumen total de muestra (L)

La oxidación del yoduro a yodo puede llevarse a cabo con otros oxidantes dependiendo de la concentración y del potencial químico de cada sustancia, como el bromuro, bromoaminas, iodaminas, ozono, cloruro, permanganato, iodato, bromato, cromato, dióxido de cloro, clorito, manganato oxidado, nitrito, iones de hierro (III), iones de cobre (II) y iones de manganeso (III) (PROY-NMX-AA-100-SCFI-2008).

A continuación se presenta el diagrama de flujo para realizar este procedimiento:

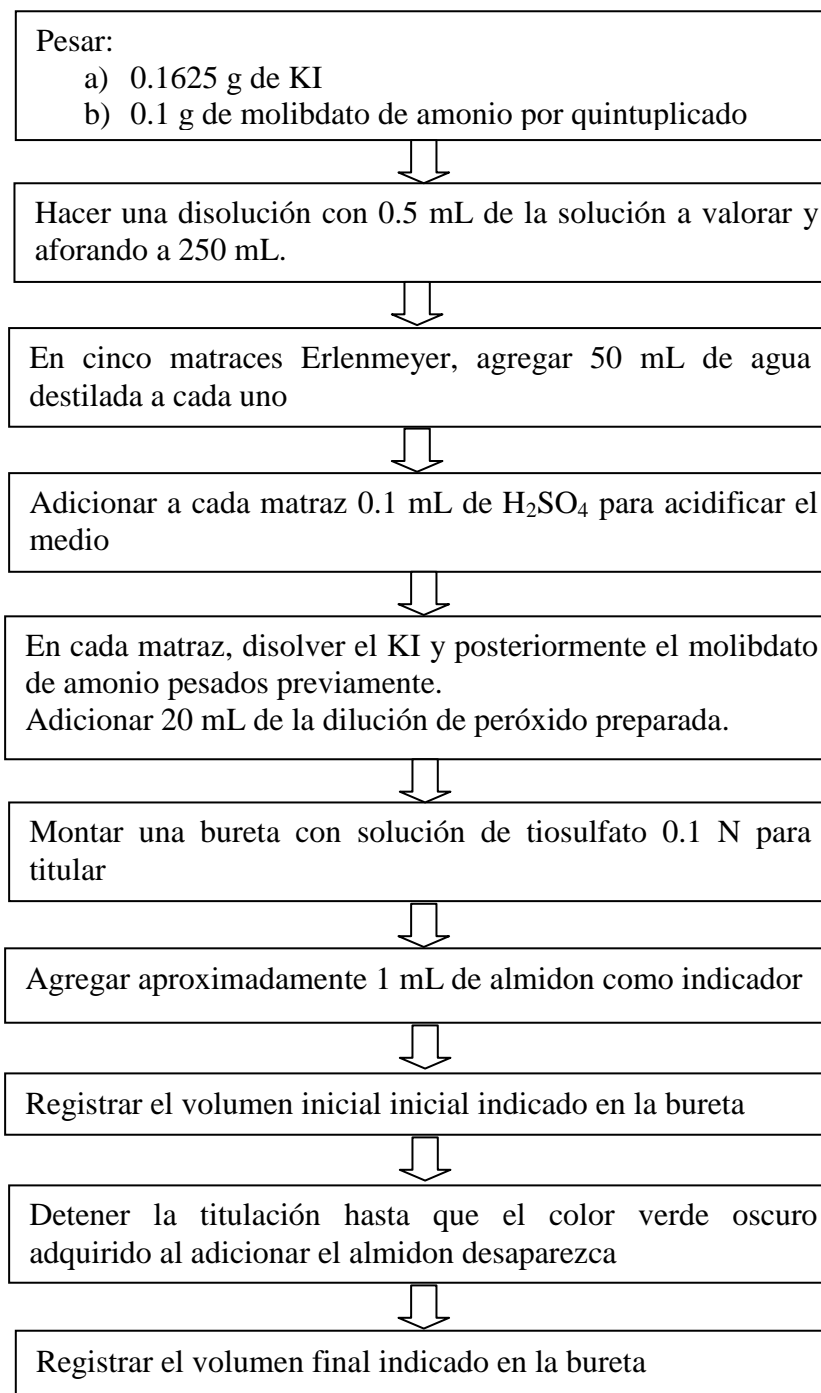


Figura A16.1 Diagrama de flujo para la determinación de la concentración de  $H_2O_2$

### **Método colorimétrico para la determinación de la concentración residual de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ( $6 \times 10^{-5}$ m < concentración < $10^{-3}$ m = 2.04 < concentración < 34 mg/L)**

El principio de este método es la medida espectrofotométrica de un complejo formado por la reacción selectiva de los iones Ti(IV) con el peróxido de hidrógeno en medio ácido (Eisenberg, 1943).



La medición se realiza en un matraz aforado de 10 mL con un contenido de 0.5 mL de una solución de Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> la cual se completa hasta la línea de aforo con la solución a medir. Después de la homogeneización de la mezcla se forma un complejo color amarillo que es estable por seis horas a la oscuridad. Para hacer la determinación se prepara un blanco con agua destilada. La medición de la densidad óptica a 410 nm se realiza en un espectrofotómetro con cubetas de 1 cm de trayectoria óptica. Las concentraciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> son calculadas como sigue:

$$[\text{H}_2\text{O}_2] \text{ (mg/L)} = (\Delta\text{D.O } 410\text{nm} \text{VT } 34) / \epsilon\text{VE}$$

Donde:

$\Delta\text{DO } 410\text{nm}$  = (densidad óptica de la muestra - densidad del banco) a 410 nm

VT = volumen total de mezcla (10 mL)

$\epsilon$  = coeficiente de extinción molar (790.32 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>)

VE = volumen de muestra dosificado

### **Método colorimétrico para la determinación de la concentración de hierro lixiviado en las reacciones de inactivación de hAs (0.01–5mg/L)**

El probable hierro lixiviado de los nanocatalizadores durante la reacción tipo Fenton para la inactivación de los hA, se determinó mediante un método colorimétrico. El método Ferrospectral® de Merck consiste en la adición de un reactivo que contiene tioglicolato amónico (Fe-AN), el cual mineraliza complejos de hierro débiles y reduce hierro (III), mostrando una coloración violeta azulado.

La reacción de color no muestra prácticamente ninguna influencia de la temperatura.

El procedimiento es el siguiente:

- Tomar 10 ml de muestra, por duplicado
- Adicionar 6 gotas de reactivo Fe-AN y mezclar. Permitir que se efectúe la reacción durante 3 minutos
- Tomar una alícuota y vaciar en una cubeta de cuarzo e introducirla en un espectrofotómetro Spectroquant NOVA-60, marca Merck, introduciendo la cubeta de acuerdo al esquema mostrado



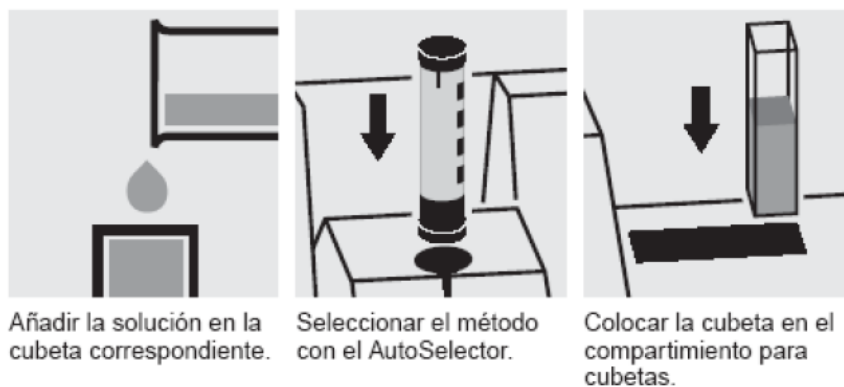


Figura A16.2 Diagrama de flujo para la medición en el espectrofotómetro

## ANEXO A17

### Cálculo de la trayectoria de los radicales $\cdot\text{OH}$ en agua

La trayectoria que recorren los radicales  $\cdot\text{OH}$  producidos en medio acuoso mediante la reacción de Fenton heterogéneo, puede calcularse con la ecuación A17.1.

$$x_{cm} = \sqrt{2Dt}$$

Ec. A17.1

Sustituyendo los datos reportados por Bensasson y Land (1993) y por Campo y Grigera (2004) para los radicales  $\cdot\text{OH}$ : tiempo de vida media ( $10^{-9}$  s) y difusividad molecular ( $5.273 * 10^{-5}$   $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ ), en la ecuación A17.1 se obtiene una trayectoria de 3.20515 nm.

## ANEXO A18

### Ácidos nucleicos

El DNA es una macromolécula que forma parte de todas las células. Contiene la información genética usada en el desarrollo y el funcionamiento de los organismos vivos conocidos y de algunos virus, siendo el responsable de su transmisión hereditaria (Murray *et al.*, 2004).

### Componentes del DNA

La estructura de soporte de una hebra de DNA está formada por unidades alternas de grupos fosfato y un azúcar. El azúcar en el DNA es una pentosa, concretamente, la desoxirribosa.

#### *Ácido fosfórico*

Su fórmula química es  $H_3PO_4$ . Cada nucleótido puede contener uno (monofosfato: AMP), dos (difosfato: ADP) o tres (trifosfato: ATP) grupos de ácido fosfórico, aunque como monómeros constituyentes de los ácidos nucleicos sólo aparecen en forma de nucleósidos monofosfato.

#### *Desoxirribosa*

Es un monosacárido de 5 átomos de carbono (una pentosa) derivado de la ribosa, que forma parte de la estructura de nucleótidos del DNA. Su fórmula es  $C_5H_{10}O_4$ . Una de las principales diferencias entre el DNA y el RNA es el tipo de azúcar, debido a que en el RNA la 2-desoxirribosa del DNA es reemplazada por una pentosa alternativa, la ribosa.

Las moléculas de azúcar se unen entre sí a través de grupos fosfato, que forman enlaces fosfodiéster entre los átomos de carbono tercero (3') y quinto (5') de dos anillos adyacentes de azúcar. La formación de enlaces asimétricos implica que cada hebra de DNA tiene una dirección. En una doble hélice, la dirección de los nucleótidos en una hebra (3' → 5') es opuesta a la dirección en la otra hebra (5' → 3'). Esta organización de las hebras de DNA se denomina antiparalela; son cadenas paralelas, pero con direcciones opuestas. De la misma manera, los extremos asimétricos de las hebras de DNA se denominan extremo 5' y extremo 3' respectivamente.

#### *Bases nitrogenadas*

Las cuatro bases nitrogenadas mayoritarias que se encuentran en el DNA son la adenina (A), citosina (C), guanina (G) y timina (T) (Figura A18.1). Cada una de estas cuatro bases está unida al armazón de azúcar-fosfato a través del azúcar para formar el nucleótido completo (base-azúcar-fosfato). Las bases son compuestos heterocíclicos y aromáticos con dos o más átomos de nitrógeno, y, dentro de las bases mayoritarias, se clasifican en dos grupos: las bases púricas o purinas (adenina y guanina), derivadas de la purina y formadas por dos anillos unidos entre sí, y las bases pirimidínicas o pirimidinas (citosina y timina), derivadas

de la pirimidina y con un solo anillo. En los ácidos nucleicos existe una quinta base pirimidínica, denominada uracilo (U), que normalmente ocupa el lugar de la timina en el RNA y difiere de ésta en que carece de un grupo metilo en su anillo. El uracilo no se encuentra habitualmente en el DNA, sólo aparece raramente como un producto residual de la degradación de la citosina por procesos de desaminación oxidativa.

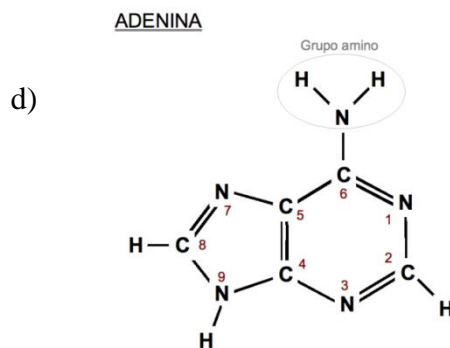
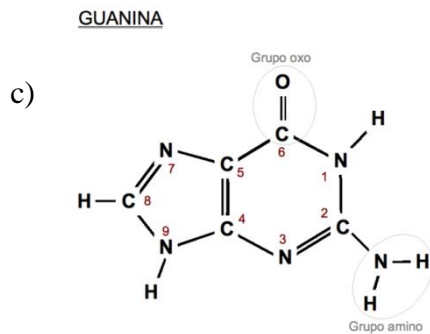
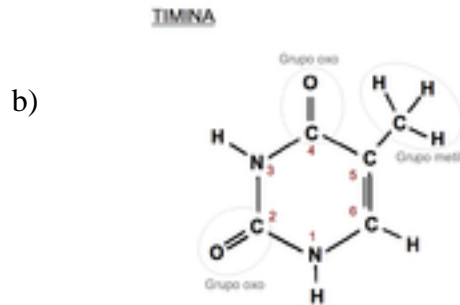
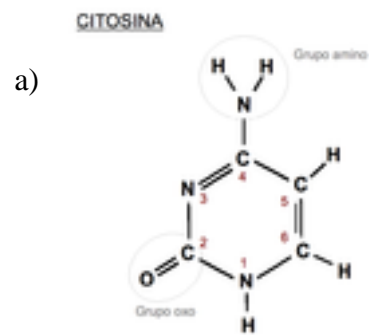


Figura A18.1 Nucleobases identificadas en el DNA a) citosina, b) timina, c) guanina y d) adenina (imágenes tomadas de Wikipedia, 2010)

- Timina

En el código genético se representa con la letra T. Es un derivado pirimidínico con un grupo oxo en las posiciones 2 y 4, y un grupo metil en la posición 5. Forma el nucleósido timidina (siempre desoxitimidina ya que sólo aparece en el DNA) y el nucleótido timidilato o timidina monofosfato (dTMP). En el DNA, la timina siempre se empareja con la adenina de la cadena complementaria mediante 2 puentes de hidrógeno, T=A. Su fórmula química es  $C_5H_6N_2O_2$  y su nomenclatura 2, 4-dioxo, 5-metilpirimidina.

- Citosina:

En el código genético se representa con la letra C. Es un derivado pirimidínico, con un grupo amino en posición 4 y un grupo oxo en posición 2. Forma el nucleósido citidina (desoxicitidina en el DNA) y el nucleótido citidilato o (desoxi) citidina monofosfato (dCMP en el DNA, CMP en el RNA). La citosina siempre se empareja en el DNA con la guanina de la cadena complementaria mediante un triple enlace, C≡G. Su fórmula química es  $C_4H_5N_3O$  y su nomenclatura 2-oxo, 4-aminopirimidina. Su masa molecular es de 111,10 unidades de masa atómica.

- Adenina:

En el código genético se representa con la letra A. Es un derivado de la purina con un grupo amino en la posición 6. Forma el nucleósido adenosina (desoxiadenosina en el DNA) y el nucleótido adenilato o (desoxi) adenosina monofosfato (dAMP, AMP). En el DNA siempre se empareja con la timina de la cadena complementaria mediante 2 puentes de hidrógeno, A=T. Su fórmula química es  $C_5H_5N_5$  y su nomenclatura 6-aminopurina.

- Guanina

En el código genético se representa con la letra G. Es un derivado púrico con un grupo oxo en la posición 6 y un grupo amino en la posición 2. Forma el nucleósido (desoxi)guanosina y el nucleótido guanilato o (desoxi)guanosina monofosfato (dGMP, GMP). La guanina siempre se empareja en el DNA con la citosina de la cadena complementaria mediante tres enlaces de hidrógeno, G≡C. Su fórmula química es  $C_5H_5N_5O$  y su nomenclatura 6-oxo, 2-aminopurina.

En el DNA y RNA estas bases forman puentes de hidrógeno con sus purinas complementarias (Figura A18.2).

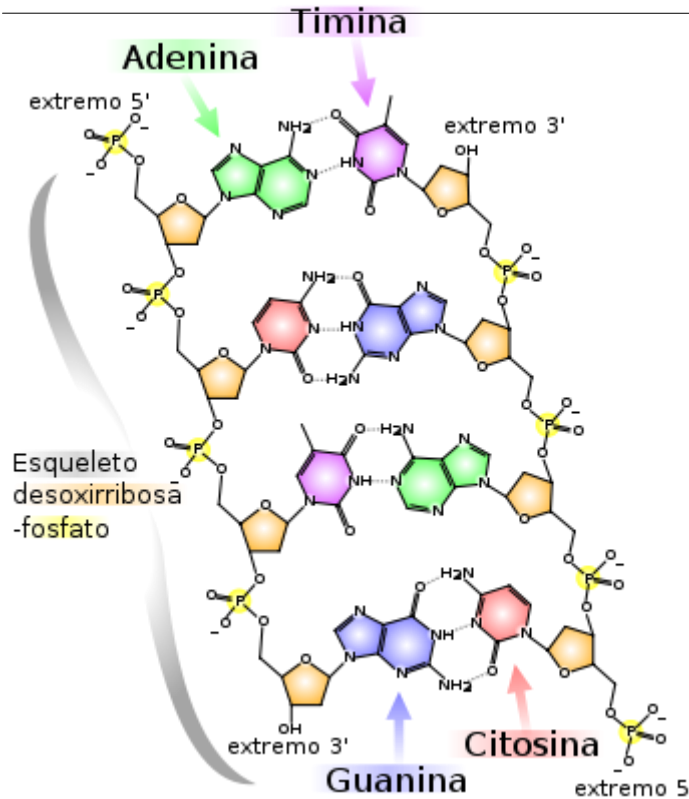


Figura A18.2 Estructura química del DNA: dos cadenas de nucleótidos conectadas mediante puentes de hidrógeno, que aparecen como líneas punteadas (imágenes tomadas de Wikipedia, 2010)

Una característica importante de estas bases nitrogenadas es su carácter aromático, consecuencia de la presencia en el anillo bencénico de dobles enlaces en posición conjugada. Ello les confiere la capacidad de absorber luz en la zona ultravioleta del espectro alrededor de los 260 nm, lo cual puede ser aprovechado para determinar el coeficiente de extinción del DNA y hallar la concentración existente de los ácidos nucleicos.

Tabla A18.1 Comparación entre el RNA y DNA

Comparación entre el RNA y el DNA		
	RNA	DNA
<u>Pentosa</u>	Ribosa	Desoxirribosa
<u>Purinas</u>	Adenina y Guanina	Adenina y Guanina
<u>Pirimidinas</u>	Citosina y Uracilo	Citosina y Timina



Tabla A18.2 Tipos de mutaciones en el genóma

<b>Variaciones de:</b>	<b>Mutaciones</b>	<b>Grupos</b>
# de cromosomas	Genómicas	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Euploidía</li> <li>✓ Aneuploidía</li> </ul>
Estructura de los cromosomas	Cromosómicas	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Delecciones</li> <li>✓ Duplicaciones</li> <li>✓ Inversiones</li> <li>✓ translocaciones</li> </ul>
Estructura de los genes	Génicas	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ sustitución de bases</li> <li>✓ transiciones</li> <li>✓ transversiones</li> <li>✓ inserción o delección de una o más bases</li> </ul>

## ANEXO A19

### Análisis Financiero

Con el propósito de desarrollar una tecnología pertinente, factible y económicamente viable, se hizo el cálculo preliminar de costos y precios tanto para la producción del catalizador propuesto FeOx/C así como para el tratamiento de agua contaminada con hAs utilizando los datos obtenidos para las pruebas preliminares presentadas en el Anexo A8.

Este resultado también es útil para conocer el potencial de beneficio económico para la UNAM, a través de la transferencia de tecnología.

#### Metodología empleada:

Se recabó toda la información de los métodos, sustancias, equipos, aparatos y condiciones de operación en una hoja de cálculo de Excell.

Se propusieron los diagramas de flujo y proceso de producción para la explotación industrial del catalizador y para el tratamiento de desinfección.

Se plantearon ambas listas de equipos y materiales.

Se empleó el mapeo funcional de los 10 puntos clave de las empresas de base tecnológica para ordenar, registrar y procesar la información.

Se elaboraron los respectivos planes de negocios preliminares.

Los planes de negocios cuentan con un simulador financiero que permite apreciar automáticamente los resultados.

Las bases generales para desarrollar los planes de negocios mencionados son:

El estudio de mercado se fundó en que la demanda puede ser únicamente del gobierno y está perfectamente identificada.

Se colocó una cantidad para publicar una página en la red WWW como recurso de presencia en el mercado.

Se consideraron regalías de 3% para la UNAM.

No se realizaron prevenciones sobre el costo de la continuación de la investigación, del desarrollo tecnológico o del escalamiento.

Se destinó una cantidad para documentar la tecnología.

Se supuso una infraestructura con base en los equipos propuestos en los diagramas de proceso preliminares.

Se propuso arrendar un local para fabricar y administrar la EBT productora de FeOx/C.

Se propuso que el tratamiento de desinfección se realizara en instalaciones de los clientes del catalizador.

Se realizaron los cálculos con el costo de reactivos de investigación, excepto el N<sub>2</sub>, que fue cotizado con un proveedor nacional.

Se estimó el costo del equipamiento para cada caso.

**Resultados obtenidos:**

Se analizaron cuatro casos de flujo de la PTAR: 23, 1, 0.5 y 0.1 m<sup>3</sup>/s. Para cada uno de ellos se dimensionaron los equipos y ajustaron los requerimientos operativos de las operaciones.

En todos los casos se estimó un 4% de tasa de inflación, 100% de apalancamiento financiero con el 20% de interés, sin periodo de gracia, para la Empresa de Base Tecnológica (EBT) productora de FeOx/C y con el 6% de interés, sin periodo de gracia, para el tratamiento de desinfección. Además, se consideró que el apalancamiento financiero cubría la inversión inicial y el capital de trabajo de 2 meses.

En todos los casos se incluyó personal para ventas por considerar que hay varios compradores potenciales. Excepto en el caso del flujo a tratar de 23 m<sup>3</sup>/s no se incluyó este rubro por considerar que hay un sólo comprador potencial para este volumen.

En todos los casos, el pago del crédito y los intereses al 20% se logra en dos años.

Además se buscó que el tratamiento de desinfección fuera autofinanciable (con tasa interna de retorno de cero) a los 5 años, en todos los casos.

Para el caso de estudio de un flujo a tratar de **23 m<sup>3</sup>/s** (como es el caso de la PTAR Atotonilco), en la estimación del cálculo, se supuso que en cada corrida únicamente el 0.25% del catalizador se agota por lo que hay que reponerlo cada 58 minutos.

Para satisfacer la necesidad y desinfectar 23 m<sup>3</sup>/s de agua contaminada con hH se obtuvo un precio de \$ **2,293.86** pesos MN / Kg de catalizador. En el tercer año se alcanza el 6% de rentabilidad. La recuperación de la inversión y el capital de trabajo se realiza en 2 años y 10 meses.

Con este precio del catalizador, el costo del tratamiento de desinfección es de \$ **1.58** MN/m<sup>3</sup> de agua desinfectada.

Para el caso de estudio de un flujo a tratar de **1 m<sup>3</sup>/s** (caso de referencia), en la estimación del cálculo, se supuso que en cada corrida el 20% del catalizador se agota por lo que hay que reponerlo cada 58 minutos. En este caso,

Para satisfacer la necesidad y desinfectar 1 m<sup>3</sup>/s de agua contaminada con hH se obtuvo un precio de \$ **717.77** MN / Kg de catalizador. En el tercer año se alcanza el 6% de rentabilidad. La recuperación de la inversión y el capital de trabajo se realiza en 2 años y 9 meses.

Con este precio del catalizador, el costo del tratamiento de desinfección es de \$ **144.01** MN/m<sup>3</sup> de agua desinfectada.

Para el caso de estudio de un flujo a tratar de **0.5 m<sup>3</sup>/s**, en la estimación del cálculo, se supuso que en cada corrida el 20% del catalizador se agota por lo que hay que reponerlo cada 58 minutos.

Para satisfacer la necesidad y desinfectar 1 m<sup>3</sup>/s de agua contaminada con hH se obtuvo un precio de \$ **1,580.92** MN / Kg de catalizador. En el tercer año se

alcanza el 6% de rentabilidad. La recuperación de la inversión y el capital de trabajo se realiza en 2 años y 9 meses.

Con este precio del catalizador, el costo del tratamiento de desinfección es de \$ 89.23 MN/m<sup>3</sup> de agua desinfectada.

Para el caso de estudio de un flujo a tratar de **0.1 m<sup>3</sup>/s**, en la estimación del cálculo, se supuso que en cada corrida el 20% del catalizador se agota por lo que hay que reponerlo cada 58 minutos.

Para satisfacer la necesidad y desinfectar 0.1 m<sup>3</sup>/s de agua contaminada con hH se obtuvo un precio de \$ **7,177.96** MN/Kg de catalizador. En el tercer año se alcanza el 6% de rentabilidad. La recuperación de la inversión y el capital de trabajo se realiza en 2 años y 9 meses.

Con este precio del catalizador, el costo del tratamiento de desinfección es de \$**40.61** MN/m<sup>3</sup> de agua desinfectada.

Tabla A19.1 Resultados comparativos del costo del catalizador FeOx/C para cuatro flujos a tratar (23, 1, 0.5, 0.1 m<sup>3</sup>/s)

Requerimiento de FeOx /C (= capacidad de producción) Vs Desinfección de agua tratada							
Dosis de FeOx/C (lab) (mg/L)			Tiempo de desinfección (Segundos) 3,480				
195.17							
	Volume n de agua tratada con HH	m <sup>3</sup> de Agua tratada por desinfectar en cada 58 min	FeO <sub>x</sub> /C requerid o cada 58 min	FeO <sub>x</sub> /C de repositi ón	FeO <sub>x</sub> /Crequeri do para repositi ón	Capacidad de producción de FeO <sub>x</sub> /C TON/AÑO	Costo deFeOx (\$/Ton)
	m <sup>3</sup> /s	m <sup>3</sup>	Ton	%	Ton/h		
PTAR Atot.	23	80,040	15.621	0.25%	0.03905	342	\$ 2,293,861
PTAR 1	1.00	3,480	0.679	20%	0.13584	1,190	\$ 717,765
PTAR 2	0.50	1,740	0.340	20%	0.06792	595	\$ 1,580,924
PTAR 3	0.1	348	0.068	20%	0.01358	119	\$ 7,177,957

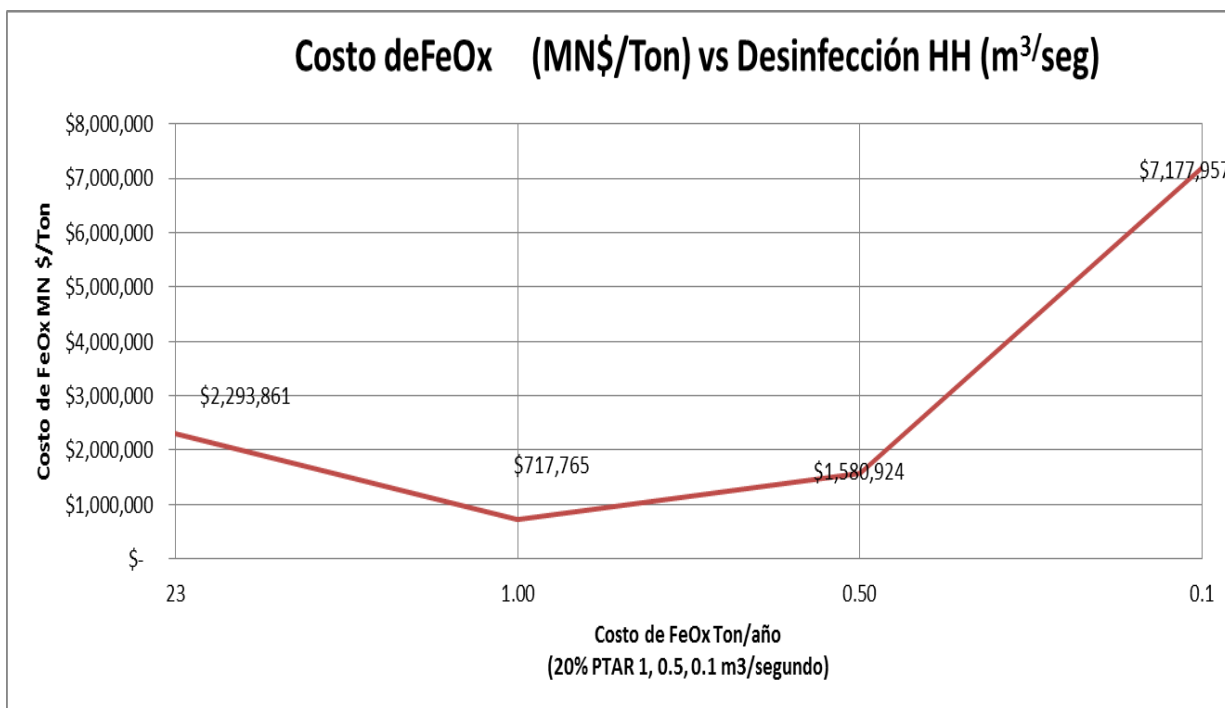


Figura A19.1 Costo del catalizador FeOx/C en función del flujo a tratar

Tabla A19.2 Resultados comparativos del costo del agua desinfectada para cuatro flujos a tratar (23, 1, 0.5, 0.1 m³/s)

Costo de desinfección de agua tratada							
Dosis de FeO <sub>x</sub> /C (lab)		195.17 mg/L HH		Dosis de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (lab)		61.64 mg/L HH	
	Desinfección de agua tratada	Tiempo de desinfección	m <sup>3</sup> de Agua tratada por desinfectar en cada 58 min	FeO <sub>x</sub> requerido por cada 58 min	% FeO <sub>x</sub> de reposición por agotamiento	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> requerido por cada 58 min	Costo de AGUA DESINFECTADA (\$/M3)
	m <sup>3</sup> /s	s	m <sup>3</sup>	Ton	%	Ton	
PTAR Atoto.	23	3,480	80,040	15.621	0.25%	0.21266	\$ 1.58
PTAR 1	1.00	3,480	3,480	0.679	20.00%	9.24600	\$ 144.01
PTAR 2	0.50	3,480	1,740	0.340	20.00%	4.62300	\$ 89.23
PTAR 3	0.1	3,480	348	0.068	20.00%	0.92460	\$ 40.61

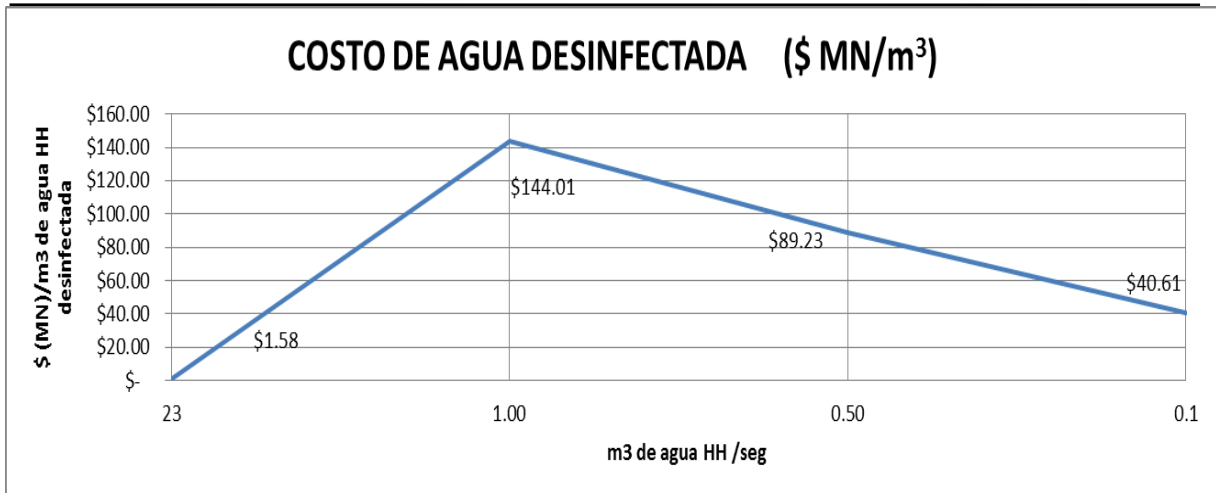


Figura A19.2 Costo del agua desinfectada en función del flujo a tratar

**Recomendaciones:**

Para integrar la información básica de un paquete tecnológico se recomienda:

- Revisar cuidadosamente la especificación del nitrato férrico, pues contribuye significativamente al costo de los reactivos.
- Revisar la cantidad de N<sub>2</sub> necesaria para crear la atmosfera inerte requerida, relacionándola con equipos industriales existentes.
- Caracterizar el decaimiento de la actividad del catalizador.
- Realizar investigación sobre la disposición de desechos de catalizador.
- Profundizar la investigación sobre la dosis mínima de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.
- Averiguar costos de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> industriales.
- Investigar los efectos de empleo de materias primas grado industrial sobre la síntesis de las nanopartículas.

## ANEXO A20

### Producción Científica

Tabla A20.1 Artículos científicos, patentes y congresos asistidos

ARTÍCULOS CIENTÍFICOS
Inactivation of <i>Ascaris</i> eggs in water using hydrogen peroxide and a Fenton type nanocatalyst (FeOx/C) synthesized by a novel hybrid production process. Aceptado para publicación en Journal Water and Health, IWA.
Inactivation of <i>Ascaris</i> eggs by using an iron catalyst supported on zeolite in the heterogeneous Fenton like reaction. Por enviar al Journal Advanced and Technologies
Inactivation of <i>Ascaris</i> eggs by using an iron catalyst supported on carbon in the heterogeneous Fenton like reaction. En elaboración
PATENTES
Proceso de producción de un nanocatalizador tipo Fenton de nanopartículas de óxidos de hierro soportadas en materiales porosos para la oxidación de contaminantes presentes en agua. solicitud de patente ante el IMPI: MX/a/2012/000450
CONGRESOS
Inactivation of <i>Ascaris</i> eggs by using an iron catalyst supported on zeolite in the heterogeneous Fenton-like reaction Trabajo presentado en el Advanced Oxidation Technologies 17th conference en 2011, San Diego, C.A.
Production of a nanocatalyst Fenton type (FeOx/C) applied to the inactivation of <i>Ascaris</i> eggs in water. Trabajo presentado en el 6 <sup>th</sup> European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications, 2010 Praga, República Checa