



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

## FACULTAD DE QUÍMICA

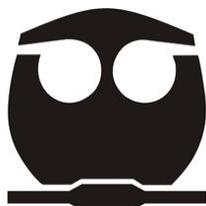
“APLICACIÓN DE NANOCATALIZADORES DE HIERRO  
SOPORTADOS EN ZEOLITA PARA LA INACTIVACIÓN DE  
HUEVOS DE *ASCARIS SUUM* PRESENTES EN AGUA”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERA QUÍMICA

P R E S E N T A:

CECILIA MEDINA NOLASCO



MÉXICO, D. F.

AÑO 2010



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

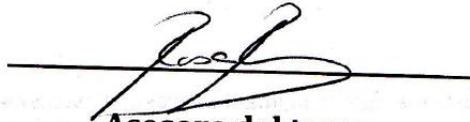
El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición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

## **Jurado Asignado:**

**Presidente:** Dr. Víctor Manuel Luna Pabello  
**Vocal:** Dr. Alfonso Durán Moreno  
**Secretario:** Dra. Rosa María Ramírez Zamora  
**1er. Suplente:** Dr. José Agustín García Reynoso  
**2° Suplente:** Dra. María Neftalí Rojas Valencia

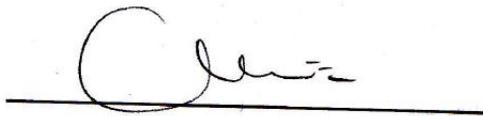
Sitio donde se desarrolló el tema:

**INSTITUTO DE INGENIERÍA, UNAM.**



**Asesora del tema:**

**Dra. Rosa María Ramírez Zamora**



**Sustentante:**

**Cecilia Medina Nolasco**

## *Agradecimientos*

*Agradezco la gran oportunidad que me brindó la Universidad Nacional Autónoma de México para ser parte de su familia, a la Facultad de Química que me forjó en el aspecto profesional y que apoyó en mi desarrollo personal, a los profesores que fueron parte esencial en el camino del aprendizaje. Siempre me sentiré orgullosa de tener sangre azul y piel dorada.*

*Al Instituto de Ingeniería por permitirme realizar este trabajo en sus instalaciones y por el apoyo económico que me brindó.*

*Al técnico académico Rafael Iván Puente Lee por su apoyo en la realización de los análisis de Microscopía Electrónica de Transmisión.*

*Al M. en C. Omar Novelo Peralta por su apoyo en la realización de las Microscopías Electrónicas de Barrido.*

*A la M. en C. Ariadna Morales y M. en I. Myriam Solís por su valioso ayuda en el desarrollo de mi tesis, por su confianza y orientación, gracias por compartir sus conocimientos.*

*Al Dr. Víctor Manuel Luna y al Dr. Alfonso Durán por el tiempo dedicado a la revisión y corrección del presente trabajo.*

*A la Dra. Rosa María Ramírez Zamora por su gran paciencia, apoyo, consejos y confianza, con aprecio y admiración GRACIAS.*

*“Por mi raza hablará el espíritu”*

## *Dedicatorias*

*A DIOS que siempre ha estado a mi lado, dándome fuerza y guiándome en el camino.*

*A mis padres, por forjarme como la persona que soy. A ti mami que siempre me has enseñado a ser fuerte y luchar por lo que me propongo conseguir. A ti papi por alentarme, muchas veces no con las palabras acertadas, pero siempre empujándome a ser mejor ser humano. Gracias por sus enseñanzas, su apoyo incondicional, confianza y sobre todo por su amor. Son mi inspiración, los amo.*

*A mis hermanitos, cada uno de ustedes ha aportado mucho en mi persona y en mi vida: Vicky-fortaleza y determinación, Vero-amor y tolerancia, Ara-dedicación y pasión por las cosas, Toño-humildad y confianza y, aunque no de sangre, Rox-independencia y seguridad. Gracias por su apoyo y su gran tolerancia para conmigo, los amo!*

*A Víctor, he aprendido mucho de ti, me has hecho mejor persona, me has apoyado cuando más lo he necesitado y me has tolerado en todo momento, te admiro. Gracias por toda tu comprensión, el ánimo que en todo momento me das y el cariño que me tienes, eres una gran persona y un excelente compañero y amigo, I'll stand by you. Te amo.*

*A Emy y Vale, que han sido para mí una alegría inmensa, los adoro chaparritos.*

*A mis abuelitos, primos y tíos, que siempre han estado junto a nosotros en momentos de dificultad apoyándonos y recordándome la hermosa familia de la que soy parte, gracias tía Juanita, tía Lety, tío Manuel, tío Bocho.*

*A mis amigos Víctor, Pany, Oscar, Yessy, Oscar, Almen, Dany y Julian por estar siempre conmigo, por brindarme un sinfín de momentos inolvidables, por permitirme aprender de ustedes y por disfrutar conmigo de las cosas buenas y no tan buenas de la vida.*

*A mis compañeros del IINGEN que me apoyaron a lo largo de mi estancia en estas instalaciones: Ale, Ariadna, Bertha, Dany, Fabricio, Julian, Ricardo, Myriam, Oscar, Susy y Yess.*



## Contenido

<b>Índice de Tablas.....</b>	<b>8</b>
<b>Índice de Figuras .....</b>	<b>10</b>
<b>Nomenclatura .....</b>	<b>12</b>
<b>Resumen .....</b>	<b>14</b>
<b>Introducción .....</b>	<b>16</b>
<b>Hipótesis .....</b>	<b>20</b>
<b>Objetivo general.....</b>	<b>20</b>
<b>Objetivos específicos .....</b>	<b>20</b>
<b>Capítulo I . Fundamentos teóricos.....</b>	<b>21</b>
<b>I.1. Generalidades de los huevos de <i>Ascaris</i> .....</b>	<b>21</b>
I.1.1. Helminetos y helmintiasis.....	22
I.1.2. Huevos de <i>Ascaris lumbricoides</i> .....	24
I.1.3. Procesos de inactivación y remoción de huevos de <i>Ascaris suum</i> .....	27
<b>I.2. Generalidades del proceso de Fenton .....</b>	<b>33</b>
I.2.2. Variantes del proceso de Fenton clásico .....	36
I.2.3. Factores que afectan el proceso de Fenton en fase heterogénea.....	40
<b>I.3. Nanocatalizador Fe – ZSM5.....</b>	<b>45</b>
I.3.1. Zeolitas MFI .....	46
I.3.2. Síntesis de los catalizadores Fe-ZSM5 .....	49
I.3.3. Factores que afectan el intercambio iónico en medio acuoso .....	50
<b>Capítulo II . Metodología experimental.....</b>	<b>55</b>
<b>II.1. Diseño experimental (Factorial Fraccional).....</b>	<b>55</b>
<b>II.2. Materiales y reactivos utilizados.....</b>	<b>59</b>
II.2.1. Síntesis de nanocatalizadores Fe-ZSM5 .....	60
II.2.2. Determinación de hierro total presente en los nanocatalizadores Fe-ZSM5 .....	60
II.2.3. Suspensión de huevos de <i>Ascaris suum</i> (HH) .....	61
II.2.4. Pruebas de inactivación de HH por el proceso de oxidación avanzada de tipo Fenton en fase heterogénea con el sistema Fe ZSM5-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (Fenton heterogéneo).....	62
<b>II.3. Técnicas experimentales.....</b>	<b>64</b>
II.3.1. Pruebas preliminares para la síntesis de los nanocatalizadores Fe-ZSM5 (cinéticas de intercambio) .....	64
II.3.2. Síntesis de los nanocatalizadores Fe-ZSM5 .....	66
II.3.4. Pruebas de inactivación de huevos de <i>Ascaris suum</i> .....	67
<b>II.4. Técnicas analíticas.....</b>	<b>68</b>



II.4.1. Recuperación, conteo y determinación de la viabilidad de los huevos de <i>A. suum</i> .....	68
<b>Capítulo III . Resultados y discusión.....</b>	<b>70</b>
<b>III.1. Resultados de pruebas preliminares para la síntesis de nanocatalizadores Fe-ZSM5.....</b>	<b>70</b>
<b>III.2. Contenido de hierro total en los nanocatalizadores Fe-ZSM5 preparados mediante intercambio iónico .....</b>	<b>71</b>
<b>III.3. Pruebas de oxidación avanzada para la inactivación de huevos de <i>Ascaris suum</i> aplicando el sistema Fe-ZSM5/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(reacción tipo Fenton en fase heterogénea).....</b>	<b>73</b>
<b>III.4. Caracterización de los nanocatalizadores Fe-ZSM5 .....</b>	<b>88</b>
<b>Capítulo IV . Conclusiones y recomendaciones.....</b>	<b>95</b>
<b>Referencias .....</b>	<b>97</b>
<b>Anexos .....</b>	<b>103</b>
<b>Anexo A. Modelo cinético del proceso de Fenton.....</b>	<b>103</b>
<b>Anexo B. Determinación de la concentración de la suspensión madre de huevos de <i>Ascaris suum</i> .....</b>	<b>106</b>
<b>Anexo C. Clasificación de huevos de <i>Ascaris</i> de acuerdo a su morfología. ....</b>	<b>108</b>
<b>Anexo D. Seguimiento de la viabilidad de la suspensión madre utilizada en las pruebas de oxidación y blancos de peróxido y zeolita realizados a la suspensión madre. ....</b>	<b>109</b>
<b>Anexo E. Técnicas analíticas. ....</b>	<b>113</b>
<b>Anexo F. Método de BET. ....</b>	<b>119</b>
<b>Anexo G. Isotermas de adsorción-desorción. ....</b>	<b>120</b>
<b>Anexo H. Micrografías obtenidas a partir de SEM.....</b>	<b>122</b>
<b>Anexo I. Micrografías obtenidas a partir de TEM.....</b>	<b>125</b>
<b>Anexo J. Desviaciones estándar de los resultados obtenidos en las pruebas de oxidación ...</b>	<b>127</b>
<b>Anexo K. Diseño experimental factorial fraccional .....</b>	<b>129</b>
<b>Anexo L. Intervalos de los factores de síntesis de los nanocatalizadores a analizar reportados en la literatura .....</b>	<b>130</b>



## Índice de Tablas

Tabla 1. Contenido de huevos de helminto en aguas residuales y lodos en diferentes países. ....	16
Tabla I.1. Descripción de la morfología de los huevos de <i>Ascaris</i> .....	26
Tabla I.2. Procesos de remoción e inactivación de huevos de helminto. ....	33
Tabla I.3. Poder de oxidación relativo de diferentes especies químicas. ....	35
Tabla I.4. Límites máximos permisibles de hierro en aguas de reuso. ....	40
Tabla I.5. Características generales de las zeolitas. ....	48
Tabla I.6. Ventajas y desventajas de la síntesis mediante intercambio iónico. ....	50
Tabla I.7. Especies de hierro presentes en los catalizadores Fe-ZSM5 en función de la relación molar Fe/Al. ....	54
Tabla II.1. Valores para los factores experimentales evaluados en las pruebas de síntesis de nanocatalizadores del sistema Fe-ZSM5 y de oxidación avanzada de huevos de <i>Ascaris suum</i> . ....	56
Tabla II.2. Matriz experimental con valores codificados de las variables evaluadas en las pruebas de síntesis de nanocatalizadores del sistema Fe-ZSM5 y de oxidación avanzada de huevos de <i>Ascaris suum</i> . ....	58
Tabla II.3. Matriz de experimentos con valores reales de las variables evaluadas en las pruebas de síntesis de nanocatalizadores del sistema Fe-ZSM5 y de oxidación avanzada de huevos de <i>Ascaris suum</i> ....	59
Tabla II.4. Características de la zeolita ZSM5 ZEOCHEM. ....	60
Tabla II.5. Condiciones de límite inferior y superior del diseño experimental para las cinéticas de intercambio. ....	65
Tabla II.6. Parámetros fisicoquímicos medidos en los sistemas de oxidación avanzada de HH. ....	68
Tabla III.1. Promedios del contenido de hierro en los nanocatalizadores Fe-ZSM5 cuantificado mediante AA y sus condiciones de síntesis para la relación molar $Fe^{2+}/Al = 0.279$ .....	71
Tabla III.2. Promedios del contenido de hierro en los nanocatalizadores Fe-ZSM5 cuantificado mediante AA y sus condiciones de síntesis para la relación molar $Fe^{2+}/Al = 0.821$ .....	72
Tabla III.3. Condiciones de reacción y porcentajes de inactivación de huevos de <i>A. suum</i> obtenidos mediante la aplicación del proceso de Fenton en fase heterogénea. ....	74
Tabla III.4. Porcentajes de inactivación en procesos Fenton homogéneo, heterogéneo y asistido con UV.....	75
Tabla III.5. Parámetros fisicoquímicos medidos en las pruebas de oxidación avanzada de huevos de <i>A. suum</i> mediante el proceso de Fenton heterogéneo. ....	76
Tabla III.6. Análisis de varianza para los resultados obtenidos en las pruebas de oxidación avanzada para los HH mediante el proceso de Fenton heterogéneo. ....	83
Tabla III.7. Comparación entre las pruebas de oxidación avanzada de HH que presentaron un porcentaje de inactivación superior a 80 %. ....	86
Tabla III.8. Estimación de costos para la síntesis de los nanocatalizadores Fe-ZSM5-29 y Fe-ZSM5-30. ....	87
Tabla III.9. Estimación de costos para el proceso de oxidación bajo las condiciones de los experimentos 29 y 30. ....	87
Tabla III.10. Área BET y volumen de poro de la zeolita previo intercambio iónico y de los nanocatalizadores Fe-ZSM5 29 y Fe-ZSM5 30. ....	90
Tabla IV.1. Condiciones y costos de síntesis y proceso para los catalizadores Fe-ZSM5-29 y Fe-ZSM5-30 ..... 96	96



<i>Tabla B.1. Ejemplo del conteo de HH utilizando la cámara Neubauer.....</i>	<i>107</i>
<i>Tabla D.1. Viabilidad inicial de la suspensión madre determinada mediante el método de tinción con azul de Tripán.....</i>	<i>109</i>
<i>Tabla D.2. Viabilidad final de la suspensión madre determinada mediante el método de tinción con azul de Tripán.....</i>	<i>109</i>
<i>Tabla D.3. Viabilidad de la suspensión madre determinada mediante el método de incubación.....</i>	<i>111</i>
<i>Tabla J.I. Desviaciones estándar de los parámetros fisicoquímicos medidos durante las pruebas de oxidación mediante el proceso Fenton heterogéneo.....</i>	<i>127</i>



## Índice de Figuras

Figura I.1. Distribución de los géneros de huevos de helminto en las aguas residuales (Jimenez, 2007).....	22
Figura I.2. Forma adulta de <i>Ascaris lumbricoides</i> macho y hembra.....	23
Figura I.3. Algunos tipos de huevos de <i>A. lumbricoides</i> : (A) huevo fecundado mamelonado, (B) huevo fértil decorticado, (C) huevo no fecundado, (D) eclosión del <i>A. lumbricoides</i> ( <a href="http://www.dpd.cdc.gov/DPDX/images/ParasiteImages/">http://www.dpd.cdc.gov/DPDX/images/ParasiteImages/</a> ).....	26
Figura I.4. Diagrama de zonas de predominio para el hierro en función del pH. ( <a href="http://www.uam.es/personal_pdi/ciencias/">http://www.uam.es/personal_pdi/ciencias/</a> ).....	44
Figura I.5. Unidades estructurales básicas de la zeolita. (a) Silicato y aluminato tetraédricos, (b) estructura tetraédrica básica de la zeolita sódica. ....	47
Figura I.6. Unidades secundarias de construcción.....	48
Figura I.7. Representación de las diferentes especies de hierro identificadas en los sistemas Fe-ZSM5 (Pérez-Ramírez et al., 2002).....	51
Figura II.1. Extremo posterior de un macho de <i>A. suum</i> .....	61
Figura II.2. Material utilizado para la recuperación de HH.....	64
Figura III.1. Cinéticas de intercambio de hierro con zeolita Na-ZSM5.....	70
Figura III.2. Variación de los valores iniciales y finales de ORP comparados con los porcentajes de inactivación de HH obtenidos en las pruebas de oxidación avanzada.....	78
Figura III.3. Variación de pH inicial y final en las pruebas de oxidación comparadas con los porcentajes de inactivación de HH obtenidos en las pruebas de oxidación avanzada. ....	78
Figura III.4. Hierro lixiviado por los nanocatalizadores Fe-ZSM5 utilizados durante las pruebas de inactivación de huevos de <i>A. suum</i> utilizando el proceso de Fenton heterogéneo.....	80
Figura III.5. Consumo de peróxido de hidrógeno durante las pruebas de oxidación de huevos de <i>A. suum</i> mediante el proceso de Fenton heterogéneo. ....	81
Figura III.6. Gráfica de Pareto del diseño experimental de tamizado de variables. ....	84
Figura III.7. Isotermas de adsorción de la zeolita sódica previo al intercambio iónico y de los catalizadores 29 y 30. ....	88
Figura III.8. Cuatro tipos de isotermas de adsorción usualmente encontradas en la adsorción de nitrógeno. 89	
Figura III.9. Micrografía obtenida mediante SEM del nanocatalizador Fe-ZSM5 29 sintetizado mediante intercambio iónico en medio acuoso y con un aumento de 2500x.....	91
Figura III.10. Micrografía obtenida mediante SEM del nanocatalizador Fe-ZSM5 30 sintetizado mediante intercambio iónico en medio acuoso y con un aumento de 2500x.....	91
Figura III.11. Histogramas de tamaños de partícula obtenidos de imágenes de TEM para el nanocatalizador Fe-ZSM5 29 sintetizado mediante intercambio iónico en medio acuoso. ....	92
Figura III.12. Histogramas de tamaños de partícula obtenidos de imágenes de TEM para el nanocatalizador Fe-ZSM5 29 sintetizado mediante intercambio iónico en medio acuoso. ....	93
Figura III.13. Micrografía obtenida mediante TEM correspondiente al catalizador Fe-ZSM5 29 sintetizado mediante intercambio iónico en medio acuoso.....	94
Figura III.14. Micrografía obtenida mediante TEM correspondiente al catalizador Fe-ZSM5 30 sintetizado mediante intercambio iónico en medio acuoso.....	94
Figura B.1. Acercamiento de la cuadrícula de la cámara Neubauer.....	106



Figura C.1. Clasificación de HH considerando su morfología.....	108
Figura G.1. Isoterma de adsorción-desorción para el soporte (Na-ZSM5) antes del intercambio iónico en medio acuoso.....	120
Figura G.2. Isoterma de adsorción-desorción para el nanocatalizador Fe-ZSM5 29 sintetizado mediante intercambio iónico en medio acuoso.....	120
Figura G.3. Isoterma de adsorción-desorción para el nanocatalizador Fe-ZSM5 30 sintetizado mediante intercambio iónico en medio acuoso.....	121
Figura H.1. Micrografía obtenida mediante SEM del nanocatalizador Fe-ZSM5 29 sintetizado mediante intercambio iónico en medio acuoso y con un aumento de 2500.....	122
Figura H.2. Micrografía obtenida mediante SEM del nanocatalizador Fe-ZSM5 29 sintetizado mediante intercambio iónico en medio acuoso y con un aumento de 10 000.....	122
Figura H.3. Micrografía obtenida mediante SEM del nanocatalizador Fe-ZSM5 30 sintetizado mediante intercambio iónico en medio acuoso y con un aumento de 2500.....	123
Figura H.4. Micrografía obtenida mediante SEM del nanocatalizador Fe-ZSM5 29 sintetizado mediante intercambio iónico en medio acuoso y con un aumento de 10 000.....	123
Figura H.5. Micrografía obtenida mediante SEM del soporte catalítico Na-ZSM5 previo intercambio iónico en medio acuoso y con un aumento de 2 500.....	124
Figura H.6. Micrografía obtenida mediante SEM del soporte catalítico Na-ZSM5 previo intercambio iónico en medio acuoso y con un aumento de 10 000.....	124
Figura I.1. Micrografías obtenidas mediante TEM correspondientes al catalizador Fe-ZSM5 29 sintetizado mediante intercambio iónico en medio acuoso.....	125
Figura I.2. Micrografías obtenidas mediante TEM correspondientes al catalizador Fe-ZSM5 30 sintetizado mediante intercambio iónico en medio acuoso.....	126



## Nomenclatura

<i>A.lumbricoides</i>	<i>Ascaris lumbricoides</i>
ANOVA	Análisis de varianza
APHA	Asociación Americana de la salud pública del inglés American Public Health Association
<i>A.suum</i>	<i>Ascaris suum</i>
BET	Brunauer-Emmett-Teller
CONAGUA	Comisión Nacional del Agua
COT	Carbono orgánico total
CVD	Deposición química de vapor del inglés Chemical Vapor Deposition
DBO	Demanda bioquímica de oxígeno
DE	Diseño experimental
$D_p$	Diámetro de poro
DQO	Demanda química de oxígeno
DRX	Difracción de rayos X
Fe	Hierro
g	Gramos
h	Horas
$H_2O_2$	Peróxido de hidrógeno
HH	Huevo de helminto
II	Intercambio iónico
IIA	Intercambio iónico en medio acuoso
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (del inglés del inglés International Union of Pure and Applied Chemistry)
l	Litros
m	Mili ( $10^{-3}$ )
$m^2$	Metros cuadrados
M	Molar
Máx.	Máximo
Mín.	Mínimo
$N_2$	Nitrógeno
nm	Nanómetro ( $10^{-9}$ metros)
$Na_2S_2O_3$	Tiosulfato de sodio
NP	No proporcionado
NOM	Norma Oficial Mexicana
ORP	Potencial de oxido-reducción del inglés Oxidation-Reduction Potential
$PbO_2$	Óxido de plomo
PMP	Polimetilpentano
POA	Proceso de oxidación avanzada
SEM	Microscopía electrónica de barrido del inglés Scanning Electron Microscope
SEMARNAT	Secretaria de medio ambiente y recursos naturales
TEM	Microscopía electrónica de transmisión del inglés Transmission electron microscopy
$TiO_2$	Óxido de titanio
$Ti(SO_4)_2$	Sulfato de titanio
TPA	Tratamiento primario avanzado



TPR	Reducción a temperatura programada
UASB	Upflow Anerobic Sludge Blanket
UV	Ultra violeta
UV-vis	Ultra violeta visible
WHO	Organización Mundial de la Salud (del inglés World Health Organization)
V	Volt
$V_p$	Volumen de poro
Å	Angstrom ( $10^{-10}$ m)
$\mu$ l	Microlitros ( $10^{-6}$ litros)



## Resumen

El uso de aguas contaminadas con huevos de helmintos en riego agrícola representa un riesgo a la población en general. Por ello se han desarrollado métodos de tratamiento de estos efluentes, dentro de los que destacan los procesos de oxidación avanzada (POA). Uno de los procesos que ha llamado mucho la atención dentro de estos procesos es el proceso Fenton heterogéneo para el tratamiento de contaminantes resistentes a los tratamientos comunes. El proceso Fenton en fase heterogénea consiste en la generación de radicales hidroxilo mediante la reacción de peróxido de hidrógeno con iones de hierro soportados en un material catalítico.

La metodología experimental desarrollada a lo largo del estudio consta de tres etapas: la etapa uno abarca el diseño experimental y la síntesis de los nanocatalizadores mediante intercambio iónico en medio acuoso. La segunda etapa involucra la evaluación de la actividad de los nanocatalizadores sintetizado y finalmente, la etapa tres abarca el análisis estadístico, la selección y caracterización del mejor nanocatalizador. El diseño experimental utilizado es un diseño factorial fraccional conocido como tamizado de variables (Variable Screening) que permite determinar las variables que presentan una influencia estadísticamente más significativa en el proceso de oxidación, considerando tanto la síntesis de los nanocatalizadores, como la aplicación de los mismo en la inactivación de los huevos de *Ascaris* mediante el proceso de Fenton heterogéneo.

Dentro de los resultados obtenidos se encuentran los contenidos de hierro total presente en los 64 nanocatalizadores sintetizados y los porcentajes de inactivación obtenidos en cada una de las pruebas de oxidación o inactivación. El contenido de hierro en los 64 nanocatalizadores sintetizados varió de 0.19 % peso a 1.27 % peso. Con base en los resultados de las pruebas de oxidación avanzada, las variables de influencia significativa para el proceso de Fenton heterogéneo son relación másica Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, tiempo de intercambio, tiempo de reacción y temperatura de calcinación. El porcentaje de inactivación más alto obtenido en las pruebas de



oxidación avanzada fue de 87 % bajo las condiciones del experimento 30, sin embargo, con base en consideraciones técnicas y económicas (selección de niveles inferiores de variables para aumentar el valor en la variable de respuesta y disminución de costos en los reactivos), se seleccionó el experimento 29 el más factible. La caracterización del nanocatalizador seleccionado indica que el método de síntesis seleccionado no disminuye considerablemente el área superficial inicial del soporte (área del soporte = 329.33 m<sup>2</sup>/g, área del nanocatalizador 324.27 m<sup>2</sup>/g), el tratamiento de calcinación realizado al nanocatalizador no afecta visiblemente la estructura del soporte (micrografías obtenidas mediante SEM) y el tamaño de partículas de hierro encontradas en los nanocatalizadores varía de 14.05 nm a 70.62 nm (obtenidos mediante TEM).

De manera general se concluye que la inactivación de huevos de *A. suum* con nanocatalizadores de hierro soportados en zeolita ZSM5 y peróxido de hidrógeno es factible debido a que se obtuvo un porcentaje similar al reportado para el reactivo de Fenton clásico en fase homogénea, pero con la ventaja de que la reacción se puede realizar a pH neutro y no ácido.



## Introducción

En México el 77 % del volumen de agua concesionado para uso consuntivo se destina al sector agrícola (CONAGUA, 2008), con una superficie cosechada que varía entre 18 y 22 millones de hectáreas anualmente. Debido a este gran volumen, el uso de aguas residuales tratadas para riego agrícola es una opción muy atractiva para paliar el problema de escasez de agua.

El reúso de aguas residuales para el riego de cultivos es una práctica común, especialmente en las zonas áridas y zonas semiáridas. Hoy en día, en México se generan 200 m<sup>3</sup>/s (6.3 km<sup>3</sup> por año) de aguas residuales pero únicamente 108 m<sup>3</sup>/s (3.4 km<sup>3</sup> por año) se utilizan para el riego agrícola (García, *et al.*, 2008). Debido al aprovechamiento de estas aguas en la agricultura, el rendimiento de los cultivos es más elevado ya que las aguas residuales contienen nutrientes y materia orgánica que favorecen su desarrollo (principalmente nitrógeno y fósforo) (WHO, 1996). Sin embargo, el riego de cultivos con agua residual sin tratamiento se asocia con infecciones por nematodos (gusanos redondos) intestinales como la helmintiasis, en consumidores de productos regados con este tipo de líquido y en trabajadores agrícolas (Tabla 1., Cifuentes *et al.*, 2004).

Tabla 1. Contenido de huevos de helminto en aguas residuales y lodos en diferentes países.

PAÍS / REGIÓN	HUEVOS DE HELMINTO EN AGUAS RESIDUALES (HH/I)	HUEVOS DE HELMINTO EN LODOS (HH/GTS)
<b>Países en desarrollo</b>	NP	70 – 735
<b>México</b>	6 – 98, hasta 330 en las zonas de escasos recursos económicos	73 – 177
<b>Brasil</b>	166 – 202	75
<b>Egipto</b>	NP	Mín. 67; máx. 735
<b>Ghana</b>	NP	76
<b>Marruecos</b>	840	NP
<b>Jordania</b>	300	NP
<b>Ucrania</b>	60	NP
<b>Estados Unidos</b>	1 – 8	2 – 13
<b>Francia</b>	9	5 – 7
<b>Alemania</b>	NP	< 1
<b>Gran Bretaña</b>	NP	< 6

NP: no proporcionado; (Jimenez, 2007)



La helmintiasis es una enfermedad causada por parásitos llamados helmintos (organismos multicelulares). La helmintiasis consiste en una infección ocasionada por la migración de las larvas de los helmintos a tejidos, órganos o cavidades del portador en donde sufre varias etapas de maduración, cuando llega al intestino, continúa su crecimiento y maduración hasta el estado adulto. Una de las helmintiasis más comunes es la ascariasis provocada por el nematodo *Ascaris lumbricoides*, parásito más difundido a nivel mundial debido a que tanto los alimentos como las aguas son contaminadas por los huevos de este helminto. La infección es adquirida por la ingesta de los huevos embrionados. Los *Ascaris suum* son una especie de parásitos morfológica y fisiológicamente idénticos a los *Ascaris lumbricoides* que infectan al cerdo y por razones de seguridad sanitaria para los experimentadores, se recomienda el empleo de *A. suum* como modelo en la experimentación. Los huevos de *Ascaris* son muy resistentes debido a las cuatro capas que los rodean y pueden permanecer vivos durante meses en las heces y en las aguas residuales (Murray, 2001).

La Secretaría de Salud (2005) reporta que en México se presentaron 173 414 casos de ascariasis, de los cuales se presentaron 44 610 casos en niños entre 1 y 4 años de edad y 2 520 casos en niños menores a un año; la prevalencia de estos parásitos intestinales en niños es de 49.1 % y 53 % en la población general. A causa de este elevado riesgo de salud pública se ha llegado a la necesidad de controlar la cantidad de huevos de helmintos (HH) presentes principalmente en aguas residuales utilizadas para el riego de cultivos, recomendando un valor  $\leq 1$  HH/l para reúso en servicios al público con contacto directo y  $\leq 5$  HH/l para contacto indirecto u ocasional (NOM-003-SEMARNAT-1997), así como un valor máximo hasta de 5 HH/l cuando el agua residual se usa en la siembra, cultivo y cosecha de productos agrícolas, excepto legumbre y verduras que se consumen crudas y un valor máximo de 1 HH/l cuando el agua se usa en la siembra, cultivo y cosecha en forma ilimitada (granos, frutas, legumbre y verduras; NOM-001-SEMARNAT-1996).



Una gran variedad de procesos físicos, químicos y biológicos se han aplicado para la eliminación de estos parásitos, cumpliendo así con las concentraciones recomendadas en la norma oficial vigente. Entre dichos procesos se encuentran:

- ☹ Lagunas de estabilización
- ☹ Humedales artificiales
- ☹ Coagulación Floculación
- ☹ Filtración rápida
- ☹ Reactor UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket)
- ☹ UV
- ☹ Ozonación
- ☹ Reactivo de Fenton

De los diversos procesos de tratamiento para aguas residuales con contaminantes recalcitrantes al ataque de cualquier mecanismo de degradación biológica o química, el reactivo clásico de Fenton se considera una opción viable tanto técnica como económicamente ya que sus reactivos son económicos y fáciles de obtener y sus condiciones de operación son a temperatura ambiente y presión atmosférica (Martínez y López, 2001).

El reactivo clásico de Fenton involucra los procesos de oxidación y coagulación-floculación en una sola etapa, adicionando un tratamiento extra al tratamiento del efluente para retirar los lodos generados al final de proceso. Por tal motivo la aplicación del proceso en fase homogénea ha sido desplazando. Con el fin de evitar la etapa de recuperación de lodos y aumentar la efectividad del proceso de oxidación, se han desarrollado catalizadores para realizar la reacción tipo Fenton en fase heterogénea, que consisten en especies de Fe soportadas en diversos materiales sólidos tales como sílica, alúmina, carbón, tinania y zeolitas.

Una aplicación del proceso de Fenton en fase heterogénea fue realizada por Chen, *et al.* en 2008 en donde se utilizó el reactivo tipo Fenton en fase heterogénea, con zeolita Y y ZSM-5 como soportes de las especies de hierro, debido a su alta área superficial y uniformidad en el tamaño de poro, así como por



su alta estabilidad hidrotérmica y resistencia mecánica comparada con otros materiales de soporte, para la decoloración de antraquinona KN-R; reportaron que el uso del reactivo de Fenton heterogéneo exhibe eficiencias catalíticas similares (probablemente debido a los problemas difusionales dentro de la zeolita) o mayores comparadas con el proceso de Fenton homogéneo, esto último debido a la casi nula pérdida de catalizador, siendo la zeolita ZSM-5 el soporte que brinda una mayor eficiencia en la reacción a  $\text{pH} < 3$ . En base a los resultados de microscopía electrónica de barrido (SEM) al catalizador obtenido (FeZSM-5), se determinó la presencia de iones de hierro distribuidos homogéneamente y principalmente en los microporos de la zeolita, considerando esto beneficioso para la estabilidad y actividad del catalizador ya que su ubicación en los microporos les brindan estabilidad debido a la fuerza del campo electrostático de la estructura sobre los iones hierro, evitando la lixiviación de los mismos en el proceso, es decir, casi nula pérdida del catalizador.



## **Hipótesis**

Si el proceso tipo Fenton en fase heterogénea con nanocatalizadores tipo Fenton soportados en zeolita ZSM5 y  $H_2O_2$  a pH neutro permite la oxidación de compuestos orgánicos recalcitrantes como los colorantes, entonces este sistema permitirá realizar la inactivación de huevos de helmintos (parásitos altamente recalcitrantes) presentes en aguas residuales, de tal forma que los efluentes tratados con estos catalizadores cumplan con los niveles requeridos en la normatividad vigente para contacto directo (NOM-003-SEMARNAT-1997).

## **Objetivo general**

Determinar en laboratorio la factibilidad de la aplicación de un nanocatalizador de especies de hierro soportadas en zeolita ZSM5 para la inactivación de huevos de *Ascaris suum* presentes en agua, a través del proceso tipo-Fenton en fase heterogénea.

## **Objetivos específicos**

- ☞ Seleccionar, en base a una revisión bibliográfica, el método de síntesis más conveniente para el nanocatalizador del sistema hierro - zeolita ZSM-5.
- ☞ Establecer la influencia de ocho variables cuantitativas (relación Fe/Al, pH de intercambio, tiempo de intercambio, temperatura de calcinación, tiempo de calcinación, dosis de oxidante, relación Fe/ $H_2O_2$  y tiempo de reacción) sobre el proceso de inactivación de huevos de *Ascaris suum*, a través de la reacción tipo Fenton en fase heterogénea.
- ☞ Determinar con base en pruebas de laboratorio el mejor nanocatalizador, de entre 32 sintetizados en este estudio, del sistema hierro - zeolita ZSM-5 para inactivación de huevos de *Ascaris suum*, a través de la reacción tipo Fenton en fase heterogénea.
- ☞ Estimar los costos de tratamiento para la reacción de Fenton heterogéneo para inactivar los huevos de *Ascaris suum* utilizando el nanocatalizador seleccionado.



## Capítulo I . Fundamentos teóricos

### ***1.1. Generalidades de los huevos de Ascaris***

Las aguas residuales crudas contienen una gran variedad de patógenos que afectan al ser humano, variando las concentraciones de región a región. Los tratamientos primarios, secundarios y terciarios de las aguas residuales pueden disminuir considerablemente la concentración de estos agentes, pero existen algunos patógenos resistentes a su acción, prevaleciendo en las aguas residuales y aumentando en gran medida el riesgo de transmisiones de enfermedades gastrointestinales.

Las principales rutas de exposición a estos agentes infecciosos relacionados con el uso de aguas residuales en la agricultura son: el contacto humano con aguas residuales (o con cultivos contaminados) antes, durante y después de la irrigación (vendedores, comunidad local, etc.), consumo de productos irrigados con aguas residuales y consumo de cárnicos o productos de origen animal (por ejemplo, leche) que han sido contaminados a través de la exposición a aguas residuales (Campos, 2008).

En las aguas residuales, el parásito con mayor prevalencia es *Ascaris lumbricoides* (Figura 1); se estima que 1.4 billones de personas en el mundo son infectadas, principalmente en áreas con condiciones sanitarias deficientes y cuando se emplean las heces humanas como fertilizantes (Crompton, 2001; Murray, 2001; Brownell y Nelson, 2006). La helmintiasis causada debido a este nematodo es una de las enfermedades parasitarias más importantes a nivel mundial. La infección es adquirida por la ingesta de huevos embrionados, que durante su migración pulmonar pasan por una fase de maduración hasta alcanzar el estado adulto y alojarse en el yeyuno, que es su hábitat normal (Khuroo, 1996). La helmintiasis con ascariasis conduce a una serie de discapacidades físicas y mentales, incluyendo el deterioro cognitivo y social, aumento en la susceptibilidad a infecciones, disminución en la respuesta a la vacunación, y la malnutrición, lo cual impide el sano desarrollo de niños en los países en desarrollo (Crompton,



2001; Brownell y Nelson, 2006). De los casos de infección por *Ascaris* presentes en el mundo, únicamente se estima que entre 1.2 y 2.0 millones de casos llegan a ser enfermedades clínicas debidas a la alta carga de *A. lumbricoides* presentes en el portador, generándose 20 000 muertes por año causadas por ascariasis.

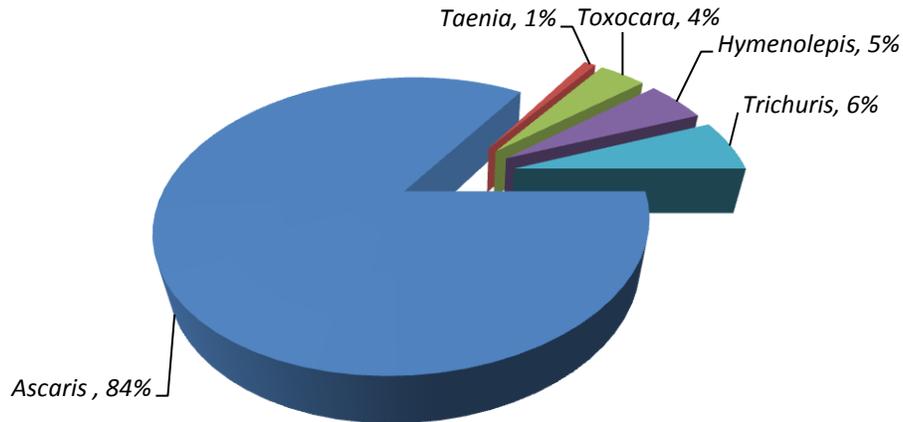


Figura I.1. Distribución de los géneros de huevos de helminto en las aguas residuales (Jimenez, 2007)

### I.1.1. Helmintos y helmintiasis

Los helmintos son gusanos parásitos que se alojan en el intestino humano siendo una causa importante de mortalidad en diversas regiones del planeta. Desarrollan un grupo de enfermedades parasitarias llamadas helmintiasis, que puede ser producida por nematodos (gusanos redondos) o por platelmintos (gusanos planos); invaden al hospedero mediante la ingestión en su etapa infectante (huevecillo).

Tiene un ciclo de vida complejo con migraciones en sus huéspedes, intermedios o definitivos, y según la especie pueden infectar en forma de huevecillos o larvas. En el ser humano (u otro huésped definitivo) alcanza la etapa adulta, pero la mayoría de las especies son incapaces de reproducirse en éste. La mayoría de los portadores presentan cargas patógenas bajas, pero el 20 % de la población general contiene una carga alta de parásitos, la cual corresponde a 80 % de la población de helmintos. La predisposición a sufrir infección leve o intensa se encuentra estrechamente relacionada con factores geográficos, sociales,



conductuales, nutricionales y, en menor grado, con aspectos genéticos (Ramiro, 2008).

En general, las helmintiasis, causan daños en la pared del intestino, hemorragias, deficiente coagulación de la sangre y desnutrición (Jimenez, 2007).

Uno de los nematodos intestinales que parasitan con mayor frecuencia al ser humano y con mayor difusión a nivel mundial es el *Ascaris lumbricoides*. El gusano adulto de *A. lumbricoides* (Figura I. 2.) es alargado, rosado, cilíndrico y disminuye su grosor en ambos extremos; se encuentra provisto de tres labios salientes con pequeños dientes (dentrículas) en ambos sexos. El gusano macho mide de 15 a 30 cm de longitud, de 2 a 4 mm de diámetro y está curvado en uno de sus extremos. La hembras miden de 20 a 49 cm de largo y de 3 a 6 mm de diámetro, no presenta la curvatura del macho. Las hembras pueden producir hasta 27 millones de huevos en sus 10 – 24 meses de vida y arrojan en promedio 200'000 huevos diariamente en las heces del individuo infectado y por lo tanto se presentan en las aguas residuales, suelos contaminados y, en algunos casos, contaminando fuentes de agua potable (Jimenez, 2007).

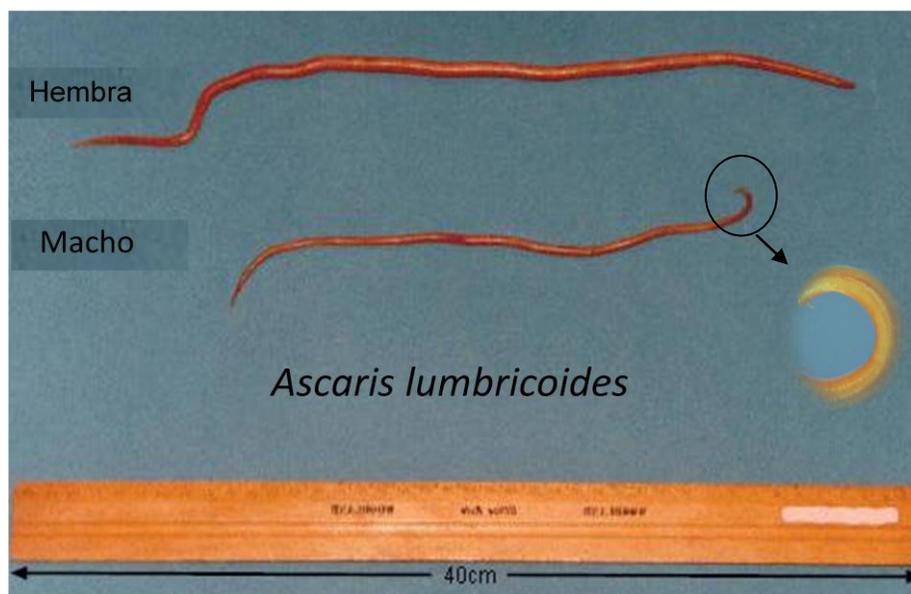


Figura I.2. Forma adulta de *Ascaris lumbricoides* macho y hembra.

(<http://www.emc.maricopa.edu/faculty/farabee/BIOBK/alumbmf.jpg>)



Los síntomas ocasionados por el *A. lumbricoides* se relacionan estrechamente con la cantidad de parásitos presentes en el individuo. Debido a que en la mayoría de la población infectada se tiene una carga baja de parásitos, no se presentan manifestaciones clínicas y es por esta razón que se tiene una alta morbilidad de este nematodo intestinal. En la población que llega a manifestar síntomas, se presenta vómito, diarrea, dolor abdominal y desnutrición (Jimenez, 2007).

### ***I.1.2. Huevos de Ascaris lumbricoides***

Los *Ascaris lumbricoides* expulsan aproximadamente 200'000 huevos diariamente, pero pueden también producir huevos no fecundados en ausencia del macho. Los huevos llegan al exterior en etapa inmadura, pero si las condiciones ambientales de temperatura, humedad y características del suelo son favorables, desarrollan en su interior una etapa larvaria con la capacidad de infectar (Murray, 2001). Bajo condiciones ambientales favorables y protegidos por las cuatro capas que los cubren, los huevos pueden permanecer viables por más de 15 años (Brownell y Nelson, 2005).

Los huevos fertilizados de *Ascaris* deben permanecer de 10 a 15 días en el suelo bajo condiciones requeridas de temperatura y humedad para efectuar su desarrollo embrionario antes de ser infecciosos. El huevo ingerido capaz de infectar (embrionado), libera una larva que atraviesa la pared del intestino delgado (duodeno), ingresa al torrente sanguíneo, es transportado hasta el hígado y el corazón, y después a la circulación pulmonar. Las larvas quedan libres en los alveolos del pulmón, donde crecen. Después de tres semanas son expulsadas del sistema respiratorio por medio de la tos y deglutidas, en este momento tiene más de 1 mm de longitud, para volver al intestino delgado (principalmente en el yeyuno) donde continúa su crecimiento y maduración hasta llegar al estado adulto. Esta migración tiene una duración de 3 a 4 semanas y durante ella se pueden presentar reacciones alérgicas (fiebre, urticaria y asma; Murray, 2001; Jimenez, 2007).

El parásito más estrechamente relacionado con el *Ascaris lumbricoides* es el *Ascaris suum*. Ambos parásitos son similares en su morfología y su principal



diferencia radica en el portador. El huésped natural del *A. lumbricoides* es el hombre, mientras que el del *A. suum* es el puerco (Khuroo, 1996). Por tanto es posible considerar a los huevos de ambas especies morfológica y fisiológicamente iguales.

Debido al riesgo sanitario presente al trabajar con huevos de *A. lumbricoides*, a las grandes similitudes morfológicas y fisiológicas ya mencionadas, y a los reportes del uso de *A. suum* como modelo en la realización de investigaciones, en este estudio se ha determinado tomar como modelo de trabajo los *Ascaris* de la especie del cerdo.

#### *Morfología de los huevos de Ascaris*

Existen diferencias en la morfología y tamaño de los huevos de *Ascaris* (Figura I.3.). Los huevos fecundados son ovalados, muestran evidencia de segmentación o desarrollo embrionario, miden entre 40 y 60  $\mu\text{m}$  de ancho por 50 a 70  $\mu\text{m}$  de largo, tienen una capa interna regular translúcida y una capa externa gruesa e irregular (mamelonada). Generalmente los huevos de *Ascaris* pierden esta capa externa dando como resultado huevos decorticados. Los huevos no fecundados son más alargados y estrechos, miden en promedio de 88 a 95  $\mu\text{m}$  de largo por 44  $\mu\text{m}$  de ancho, tiene una capa delgada e irregular (Capizzi *et al.*, 2006; Quilès *et al.*, 2006).

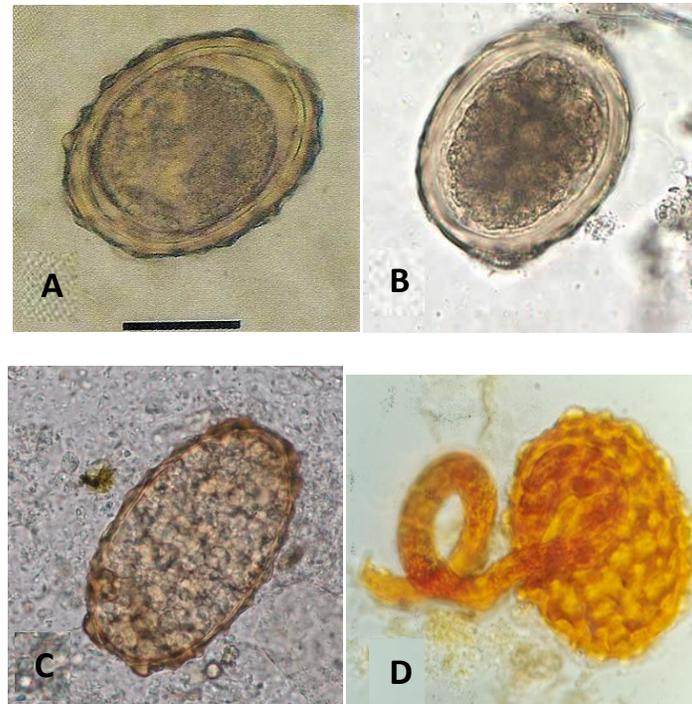


Figura 1.3. Algunos tipos de huevos de *A. lumbricoides*: (A) huevo fecundado mamelonado, (B) huevo fértil decorticado, (C) huevo no fecundado, (D) eclosión del *A. lumbricoides* (<http://www.dpd.cdc.gov/DPDX/images/ParasiteImages/>)

Los huevos de helminto poseen una coraza compuesta de tres o cuatro capas que en total tienen un grosor de 4.5  $\mu\text{m}$  descritas, de interna a externa, en la siguiente tabla (Tabla I.1):

Tabla I.1. Descripción de la morfología de los huevos de *Ascaris*

CAPA	DESCRIPCIÓN
Capa lipoidal	Compuesta de 25 % proteínas y 75 % lípidos ascarósidos. Resistente a la desecación. Responsable de la permeabilidad selectiva y la alta resistencia del huevo.
Capa rígida quitinosa	Se compone de microfibras de quitina dentro de una matriz proteica; provee de fuerza estructural.
Capa o membrana vitelina	Constituida de lipoproteínas, provee adhesión.
Capa externa preteínica	Consiste de proteínas y mucopolisacáridos que provee a la estructura una carga negativa y propiedades hidrófilas. Es de consistencia gelatinosa y se le refiere como la responsable de la adhesión a la superficie de las hortalizas contaminados por el riego con aguas residuales portadoras de los huevos de <i>Ascaris</i> .

(Quilès et al, 2006; Capizzi et al, 2001; Brownell y Nelson, 2006)



Las tres últimas capas pueden ser eliminadas sumergiendo los huevos en una solución de hipoclorito de sodio, dejando solamente la capa interna; este proceso se conoce como *decorticación* (Brownell y Nelson, 2006).

Debido a la composición de estas capas, la resistencia ofrecida por los huevos de helminto a las condiciones climáticas, así como a los tratamientos de las aguas que los contiene, son altas y vuelven complicados sus procesos de inactivación. Para poder llevar a cabo la inactivación de los huevos de helminto es necesario elevar la temperatura del medio por encima de 40 °C por varias horas o disminuir la humedad por debajo del 5 %. Estas condiciones no son comunes en los tratamientos de aguas residuales, pero sí en el tratamiento de lodos, es por ello que se opta por la remoción de los huevos mediante procesos de separación de partículas, como la filtración o la sedimentación (Jimenez, 2007).

### **1.1.3. Procesos de inactivación y remoción de huevos de *Ascaris suum***

Existen diversos tipos de tratamiento de aguas residuales para la remoción e inactivación de huevos de helminto basados en procesos físicos, químicos y biológicos. Dentro de estos procesos se encuentran las lagunas de estabilización, la filtración rápida, coagulación-floculación, los reactores UASB, humedales artificiales y la radiación con UV.

Como ya se mencionó, la inactivación de los huevos de helminto es muy complicada debido a la protección que proveen las capas que los recubren, es por ello que la mayoría de los procesos antes mencionados sólo remueven los huevos de una fase líquida (aguas residuales) a una fase sólida (lodos) conservando la capacidad de infectar a los portadores. Se han desarrollado procesos avanzados de oxidación, tales como el reactivo de Fenton o el ozono, capaces de inactivar los huevos de helminto pero con bajos porcentajes de inactivación debido a la protección otorgada por su coraza o con un alto costo del proceso de oxidación (Jimenez *et al.*, 2007; Orta, 2008. Ramírez *et al.*, 2006; Brownell y Nelson, 2006).

A continuación se mencionan los diversos procesos de tratamiento de aguas residuales aplicados a la inactivación y remoción de huevos de *Ascaris* y sus



principales características, junto con una tabla que contiene la información en forma sintetizada (Tabla I.2.).

## ***Tratamientos biológicos***

### *Lagunas de estabilización*

La principal ventaja de este tratamiento es la gran carga de remoción de patógenos comparado con otros procesos. Una laguna de estabilización es una estructura simple para embalsar aguas residuales con el fin de mejorar su calidad para contacto directo o indirecto. Se constituyen de depósitos de bajas profundidades de entre 2 - 4 m y se emplean periodos de retención relativamente largos (de varios días). En cuanto las aguas residuales son descargadas en las lagunas de estabilización ocurre un fenómeno conocido con autodepuración o estabilización natural, en el que ocurren diversos procesos físicos, químicos y biológicos debidos a las altas cargas de materia orgánica o putrescible (Jimenez, 2007).

Las lagunas de estabilización constituyen un proceso eficiente para la remoción de patógenos ya que remueven hasta 100 % de protozoarios y huevos de helminto en comparación con procesos convencionales de tratamiento de aguas que reportan remociones de 90 – 99 % de quistes de protozoarios y huevos de helminto. Aunque varios factores contribuyen a la remoción de HH en este proceso (sedimentación, temperatura, luz solar, pH, depredación de microorganismos, adsorción y absorción) la sedimentación es el más efectivo. Los tiempos de retención para la remoción de HH son mínimo de 5 a 20 días dependiendo de la concentración inicial.

Las lagunas de estabilización como tratamiento de aguas residuales para uso en la agricultura son recomendables para lugares con climas cálidos mientras las tierras para su establecimiento sean viables económicamente hablando. En climas áridos se debe tener cuidado ya que el uso de este proceso puede generar pérdidas significativas de agua por evaporación (Jimenez, 2007).



### *Humedales artificiales*

Generalmente consisten en depósitos o estanques en donde se cultivan plantas. Se construyen generalmente sobre superficies inclinadas para que el agua fluya por efecto de la gravedad y se permita una mejor remoción de contaminantes; son eficientes para la remoción de nitrógeno, fósforo y metales pesados. Las plantas utilizadas para este proceso son plantas pequeñas con pocas o sin raíces. La eliminación de patógenos depende del clima y el tipo de humedal y plantas utilizados.

Este proceso elimina entre 90 – 98 % de los coliformes termotolerantes, el 67 – 100% de colifagos MS2 y de 60 – 100 % de protozoarios. Los mejores resultados se obtienen al manejar tiempos de retención de 4 días en la superficie de los humedales. Para eliminar el 100 % de huevos de helminto es necesario conectar los humedales con un lecho de gravilla de flujo horizontal en donde la mayor parte de la remoción se logra en una longitud de 25 m (Jimenez, 2007).

### *Reactor UASB*

El reactor anaerobio de flujo ascendente y lecho de lodos (Upflow Anaerobic Sludge Blanket, UASB) puede remover huevos de helminto mediante la sedimentación, filtración de los lodos en el lecho y elevación de temperatura. Von Sperling *et. al.* (2002) en un reactor UASB con tiempo de retención de 5.5 h y agua residual con concentración de 64 y 320 HH/l produjeron un efluente con 1.3 – 45 HH/l, con valor medio de 16 HH/l y 96 % de eficiencia de remoción; recomendando el uso conjunto del reactor UASB con un sistema de lagunas de estabilización para la remoción completa de las fluctuaciones observadas en el efluente (Jimenez, 2007).

## **Tratamientos fisicoquímicos**

### *Coagulación-floculación*

Se entiende por coagulación la desestabilización de las partículas coloidales mediante procesos de naturaleza física y química, que permiten su precipitación, mientras que la floculación induce a la formación de flóculos sedimentables de



partículas coloidales al establecerse puentes químicos, propiciando la atracción eléctrica entre las partículas.

Debido a que el uso de coagulación-floculación proporciona elevadas tasas de depuración en una sola etapa de tratamiento, se recomienda su uso como tratamiento de agua para uso agrícola. Al utilizar bajas cargas de coagulante combinado con altas dosis de floculante de alto peso molecular y sedimentador de alta tasa, el tratamiento es llamado tratamiento primario avanzado (TPA). Los tratamientos primarios avanzados emplean una sal metálica (generalmente sulfato de aluminio o cloruro férrico) para promover la desestabilización del coloide y posteriormente la formación de flóculos que se separan por decantación (Campos, 2008). Los procesos mencionados son eficientes en la remoción de huevos de helminto permitiendo la permanencia de una fracción de materia orgánica, nitrógeno y fósforo disueltos en agua o como minúsculas partículas, lo que mejora la productividad de los suelos. Aunque el efluente del proceso tiene un bajo contenido de sólidos suspendidos y de huevos de helminto, es necesario un proceso adicional de desinfección para la desactivación de bacterias mediante luz UV o cloro.

La aplicación de dosis de 1000 mg/l de cal para aumentar el pH a 11, con tiempos de retención de 9 – 10 horas, remueven 99.99 % de huevos de helminto, el efluente es seguro para ser utilizado directamente en el riego no restringido, pero produce grandes cantidades de lodos (alrededor de  $0.14 \text{ m}^3/\text{m}^3$ ), lo cual representa una desventaja del proceso. La cantidad de coagulante disminuye considerablemente cuando se combina con los polímeros adecuados (generalmente aniónicos) al igual que los tiempos de retención, por ejemplo, al utilizar TPA el tiempo de retención es de 0.5 a 1 hora, remueve 90 % de coliformes fecales y de 90 a 99 % de huevos de helminto. El costo de este proceso es únicamente una tercera parte del costo de sistemas convencionales de lodos activados y realizando una adecuada optimización y con un concentración inicial de huevos de helminto de 20 – 100 HH/l, es posible producir un efluente constante con 0.5 – 3 HH/l (Jimenez, 2007).



### *Filtración rápida (> 2m/h)*

La filtración se emplea en el tratamiento del agua, con o sin pretratamiento de coagulación-floculación, para la eliminación de los sólidos presentes en las aguas superficiales, precipitados procedentes del ablandamiento de agua con cal y precipitados de hierro y manganeso presentes en muchos suministros de agua de pozo. En el tratamiento de aguas residuales, la filtración se usa para la remoción de protozoarios y huevos de helminto de los efluentes, ya sean fisicoquímicos o biológicos. La filtración rápida remueve 90 % de coliformes fecales, bacterias patógenas y enterovirus, 50 – 80 % de quistes de protozoario y 90 – 99 % de huevos de helminto. Es posible incrementar la remoción en 99 % – 99.99 % si es agregado un coagulante. (Jimenez, 2007)

### *Radiación con luz UV*

Uno de los métodos utilizados, cada vez con mayor frecuencia, para mejorar la calidad de aguas residuales para riego de hortalizas, es el tratamiento con radiación de luz UV. Brownell y Nelson (2006) reportaron que para efluentes típicos utilizados para el tratamiento de agua potable y aguas residuales, aplicando menos de 1'000 J/m<sup>2</sup>, se obtiene una inactivación menor al 90 %. Cuando los huevos se encuentran decorticados previamente a la exposición de los rayos UV, se logra la inactivación de  $1.80 \pm 0.32$  log (98.4 %) con un efluente de 500 J/m<sup>2</sup>, lo que sugiere la protección del huevo a la inactivación con radiación UV por las capas externas. Esta protección podría deberse a la absorción de luz UV por las proteínas presentes en las tres capas externas.

La contribución de los rayos UV para la remoción total e inactivación de huevos de *Ascaris* en un proceso de tratamiento de agua puede ser o no significativo, dependiendo de las concentraciones de los afluentes y la calidad deseada en el efluente (por ejemplo, las recomendaciones de la Organización Mundial de la Salud para la reutilización de aguas residuales para riego agrícola requieren menos de 0.1 a 1 huevo de nemátodo intestinal / litro, dependiendo de la aplicación (Brownell y Nelson, 2006).



### *Ozonación*

El ozono es un poderoso oxidante y se ha considerado como una excelente opción para la eliminación de organismos patógenos con alta resistencia a los tratamientos comunes de desinfección. Tiene un potencial de oxidación de  $E^{\circ}_{O_3}=+2.07$  V, mientras que la del cloro es  $E^{\circ}_{Cl_2}=+1.36$  V, mostrando una alta capacidad de desinfección. En un estudio reportado por Orta *et al.*, 2008 la aplicación de ozono en condiciones ácidas a una suspensión de huevos de *A. suum* con concentración de 4 HH/ $\mu$ l, presentó inactivación de 90 % para un tiempo de contacto de 1 h y 100 % para un tiempo de inactivación de 2 h. El efluente proveniente del tratamiento con ozono muestra concentraciones aceptables de nitrógeno, fósforo y potasio que favorecen el buen crecimiento de los cultivos.

El ozono favorece la nitrificación y asimilación de nutrientes por oxigenación del suelo, genera como ventaja el decremento del uso de gran parte de los fertilizantes utilizados en los campos de cosecha.

### *Proceso de Fenton clásico o Fenton heterogéneo*

En la mayoría de los casos, el proceso de Fenton se ha utilizado para eliminar compuestos orgánicos e inorgánicos presentes en las aguas residuales provenientes de la industria y municipios debido a su alta capacidad oxidativa asociada a la generación de radicales hidroxilo. En la actualidad se ha comenzado a aplicar el proceso en la eliminación de parásitos.

Debido a que la mayoría de estos procesos únicamente transfieren los huevos de helminto de una fase líquida (aguas a tratar) a una fase sólida (lodos) manteniendo su viabilidad intacta, es recomendable utilizar métodos de inactivación o destrucción de estos patógenos, como son los métodos de tratamiento con radiación de luz UV y las tecnologías avanzadas de oxidación (como el tratamiento con ozono o proceso de Fenton con las modificaciones de ambos con luz o ultrasonido) en fase homogénea y heterogénea.



Tabla I.2. Procesos de remoción e inactivación de huevos de helminto.

TIPO DE PROCESO	PROCESO	REMOCIÓN/ INACTIVACIÓN	% REMOCIÓN/ INACTIVACIÓN DE HH	OBSERVACIONES
<b>Fisicoquímico</b>	Tratamiento convencional de aguas residuales	Remoción	90 – 99	-
	Coagulación-floculación	Remoción	99.99	Tiempos de retención dependen del coagulante (Jimenez, 2007)
	Filtración rápida	Remoción	90 - 99	Los HH se adhieren con facilidad al sílice (Jimenez, 2007)
	UV	Inactivación	<90	Previa decorticación, 98.4 % con efluente de 500 J/ m <sup>2</sup> (Brownell y Nelson, 2006)
	Ozono	Inactivación	90 - 100	Depende de concentración y tiempo de contacto (Orta, 2008)
	Fenton	Inactivación	67	Fenton clásico a pH de reacción igual a 3 (Ramírez, <i>et al.</i> , 2006)
<b>Biológico</b>	Lagunas de estabilización	Remoción	100	Retención de 5 – 20 días (Jimenez, 2007)
	Humedales artificiales	Remoción	60 - 100	Retención de 4 días, difícil control del proceso (Jimenez, 2007)
	Reactor UASB	Remoción	96	Uso conjunto con lagunas de estabilización para mayor remoción

## I.2. Generalidades del proceso de Fenton

El proceso de Fenton clásico o en fase homogénea, como ya se mencionó, se considera un proceso de oxidación avanzada que descompone o mineraliza compuestos orgánicos a través de la generación de radicales oxidantes ( $\cdot\text{OH}$ ). Involucra el uso de metales reductores de transición ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ) y una solución de peróxido de hidrógenos para la formación de radicales hidroxilo que son los principales oxidantes involucrados. Comúnmente se utilizan sales de

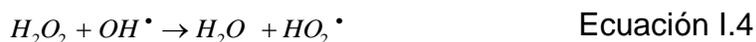
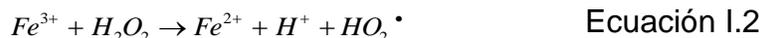


hierro, en especial sulfato ferroso, debido a su gran eficiencia, bajo costo y disponibilidad.

La reacción de oxidación utilizando el proceso de Fenton es conocida desde finales de 1800 (Fenton, H. J. H., 1894); H. J. H. Fenton reportó la oxidación de varias moléculas orgánicas en solución por la adición simultánea de una sal de hierro, soluble en agua, y peróxido de hidrógeno. La reacción se realizó sin necesidad de operar a altas temperaturas o presiones, lo cual implicó disminuciones importantes en los costos de los procesos de tratamiento utilizados hasta entonces. Cuarenta años más tarde el mecanismo de esta reacción fue postulado por Haber-Weiss (1934) quien reveló que el agente efectivo en la oxidación con el reactivo de Fenton es el radical hidroxilo.

Por tanto, es utilizado como proceso para el tratamiento de aguas residuales que contienen compuestos orgánicos, pero tiene el inconveniente de que los iones Fe remanentes permanecen en el efluente tratado y es necesario un tratamiento adicional para la eliminación de los mismos. Por esta razón, se han realizado esfuerzos para desarrollar catalizadores tipo Fenton heterogéneo que superen esta deficiencia, entre los cuales se encuentra el soportar las especies de hierro en tamices moleculares mesoporosos. Estos materiales han atraído la atención debido a su gran área superficial, alta uniformidad y su fácil control del tamaño de poro. (Chen *et al.*, 2008)

El peróxido de hidrógeno, utilizado en el proceso Fenton como fuente generadora de radicales hidroxilo, no es un buen oxidante, por sí sólo, para la mayoría de los compuestos orgánicos; es por ello que los iones hierro (ion ferroso  $\text{Fe}^{2+}$  o férrico  $\text{Fe}^{3+}$ ) catalizan la descomposición del peróxido de hidrógeno. La generación de los radicales hidroxilos inicia al entrar en contacto el peróxido de hidrógeno con el hierro; el radical libre hidroxilo ( $\text{OH}^{\bullet}$ ) se genera como intermediario en el proceso Fenton, es un oxidante fuerte (ver Tabla I. 3), no selectivo y reacciona con un amplio rango de compuestos orgánicos, se forma de acuerdo a las siguientes reacciones (Panizza y Cerisola, 2001; Kasiri *et al.*, 2008; Garrido-Ramírez *et al.*, 2010):



Los radicales hidroxilo oxidan a las sustancias orgánicas principalmente por la sustracción de hidrógeno; la reacción genera radicales orgánicos que, mediante la adición de oxígeno, producen radicales intermedios que terminan, por sucesivos pasos oxidativos, en dióxido de carbono, agua y sales orgánicas (Cerde, 2007). Es por ello que el proceso de Fenton ha sido ampliamente utilizado en el tratamiento de aguas residuales con contaminantes orgánicos.

Tabla I.3. Poder de oxidación relativo de diferentes especies químicas.

Especie	Poder de oxidación relativo (Cl <sub>2</sub> = 1.0)	Poder de oxidación (V)
Fluoruro	2.23	3.03
Radicales hidroxilo	2.06	2.80
Oxígeno atómico	1.78	2.42
Ozono	-	2.07
Peróxido de hidrógeno	1.31	1.77
Radicales perhidroxilo	1.25	-
Permanganato	1.24	1.67
Bióxido de cloro	1.15	1.50
Ácido hipocloroso	1.10	1.49
Ácido hipoyodoso	1.07	1.45
Cloruro	1.00	1.36
Bromuro	0.80	1.09
Yoduro	0.54	0.54

(González, 2001; Solís, 2009, Rodríguez, 2003)

La rapidez de la reacción se encuentra limitada por la generación de radicales  $^{\bullet}OH$ , relacionada con la concentración de catalizador (hierro). Típicamente las relaciones másicas Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> están en el intervalo de 1-10 ya que para cargas menores de catalizador, la velocidad de reacción es demasiado baja. El espectro de aplicabilidad eficiente del proceso de Fenton también se ve limitado por el pH requerido para realizar la reacción, con valores de aplicación situados entre 3-5,



los cuales son ácidos y es posible evitarlos soportando el catalizador. La pérdida de eficacia en medio básico se relaciona con la transición de hierro de la forma ferrosa hidratada a especies férricas coloidales, en las cuales el hierro descompone al peróxido de hidrógeno en oxígeno y agua sin la generación de radicales (Ramírez, 2006).

Al comenzar la reacción de oxidación se presenta un decremento de pH, primeramente debido a la agregación de hierro y posteriormente, un decremento más pronunciado, ocasionado por la adición del peróxido de hidrógeno que provoca la fragmentación de material orgánico. Estas variaciones en el pH indican que la reacción se está llevando a cabo de manera adecuada (Ramírez, 2006; Vargas, 2007).

Se ha reportado que la aplicación del proceso de Fenton en aguas residuales que contiene diversos tipos de colorantes, ha sido efectivo en la decoloración y reducción de la demanda química de oxígeno; sobre los compuestos orgánicos no biodegradables, el proceso de Fenton ofrece la producción de intermediarios y productos biodegradables, los cuales son fácilmente oxidados (Solís, 2009).

El uso del proceso de Fenton clásico involucra los procesos de oxidación avanzada y coagulación-floculación en una sola etapa; se ha comprobado que es una de las tecnologías más efectivas para la remoción de compuestos orgánicos de soluciones acuosas debido a las altas constantes de velocidad de reacción ( $10^7$ - $10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ), la naturaleza no contaminante del oxidante utilizado (peróxido de hidrógeno, considerado un reactivo limpio ya que los remanentes de la reacción de oxidación se descomponen rápidamente para formar  $\text{O}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ ) y, tanto los agentes reaccionantes, como los productos finales de la reacción (agua, oxígeno y sales orgánicas e inorgánicas), no introducen contaminantes adicionales al sistema.

### **1.2.2. Variantes del proceso de Fenton clásico**

Es posible aumentar el poder oxidante del proceso Fenton realizando algunas modificaciones como la presencia de luz UV durante la reacción, electrogeneración de uno o ambos reactivos *in situ*, presencia de los reactivos en



fase heterogénea o la combinación entre ellas. Se debe considerar que el tipo de variación del proceso Fenton clásico a aplicar debe tomar en cuenta varios aspectos, principalmente la composición del agua a tratar y las especificaciones requeridas del efluente

### *Foto-Fenton*

El proceso Foto-Fenton es un tratamiento homogéneo fotocatalítico en el cual, además de la presencia de la sal catalizadora y del oxidante (peróxido de hidrógeno) del proceso Fenton clásico, se emplea radiación ultravioleta o radiación visible (longitudes de onda mayores a 300 nm) para llevar a cabo la reducción de los iones hierro con el fin de obtener una mayor concentración de iones  $Fe^{2+}$  en el medio. Incrementa significativamente la tasa de degradación de compuestos orgánicos refractarios en comparación con el proceso de Fenton clásico. Con la irradiación electromagnética, el catalizador se regenera mediante la adición de fotones (López, 2004), produciéndose la fotólisis de complejos Fe (III) que permiten la regeneración de la forma reducida de hierro, y por lo tanto, acelerando la reacción de oxidación (Ramírez, 2006; Kasiri, *et al.*, 2008).

Las principales ventajas que proporciona este proceso son:

- ☹ Puede utilizarse la luz solar para la generación de los radicales  $OH^{\cdot}$ .
- ☹ Utiliza la radiación comprendida entre longitudes de onda de 300 – 600 nm para la generación de radicales  $OH^{\cdot}$ .
- ☹ Nula generación de lodos, debido a la regeneración del catalizador.

### *Electro-Fenton*

En este proceso se lleva a cabo la remoción de contaminantes orgánicos mediante la producción de peróxido de hidrógeno, iones hierro o ambos simultáneamente, *in situ*. La generación de peróxido de hidrógeno se efectúa a través de una reacción electroquímica de reducción del oxígeno disuelto en la solución. En solución ácida, el  $H_2O_2$  es continuamente generado por la reducción del oxígeno en la superficie del cátodo, el carbono es ampliamente utilizado en este sistema como material catódico debido a la alta actividad que presenta para la reducción electroquímica



del oxígeno y la baja actividad catalítica para la descomposición del peróxido de hidrógeno (Panizza y Cerisola, 2001).



La regeneración electroquímica de los iones  $Fe^{2+}$  en la superficie del cátodo aumenta la propagación de la reacción de Fenton (Panizza y Cerisola, 2001).



El ánodo suele ser de Pb/PbO<sub>2</sub> o de platino y es posible la generación de ambos reactivos simultáneamente o únicamente uno de ellos. Si es el caso de la generación simultánea de los reactivos del proceso Fenton, se utiliza un electrodo de grafito y un electrodo de hierro, en el último se lleva a cabo la siguiente reacción:



En comparación con los procesos químicos de tratamiento de aguas residuales, los procesos electroquímicos son más amigables con el medio ambiente. Entre las desventajas fundamentales que presenta este proceso son: su elevado costo en comparación con otros procesos de tratamiento, la posible competencia entre la electrólisis del agua con la reducción del oxígeno y la necesidad de que el efluente a tratar sea un conductor, por lo que es necesario añadirle sales (Ramírez, 2006).

Es importante controlar las condiciones de trabajo para la obtención electroquímica de los componentes del reactivo de Fenton, de manera tal que se logre la producción de ambas especies. Por un lado, el estado de oxidación del hierro es primordial, ya que la especie de importancia es el hierro (II); a diferencia del peróxido de hidrógeno, cuya formación se lleva a cabo prácticamente a cualquier pH (desde 0 hasta un pH próximo a 12).

### *Fotoelectro-Fenton*

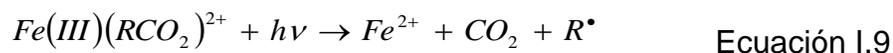
El proceso fotoelectro-Fenton, al igual que el proceso electro-Fenton, es un tratamiento amigable con el medio ambiente, en el cual se generan continuamente peróxido de hidrógeno, iones de hierro o ambos simultáneamente, en una solución



ácida contaminada, mediante la reducción de oxígeno que toma lugar en cátodos de grafito, carbón vítreo reticulado o fibra de carbón activado, entre otros (Wang, *et al.*, 2008). Al adicionar iones ferrosos a la solución se promueve la generación de radicales hidroxilo, agentes no selectivos y altamente oxidantes, que posibilitan la mineralización total de los contaminantes orgánicos obteniendo como productos finales iones inorgánicos, agua y CO<sub>2</sub>.

El poder oxidante del tratamiento se ve favorecido al introducir luz UV en el proceso, esta radiación acelera la mineralización de los compuestos orgánicos debido a (García, 2008; Wang *et al.*, 2008):

- ☛ Descomposición de complejos de iones férricos con ácidos carboxílicos generados, es decir, a pH ácidos, los ácidos carboxílicos en presencia de iones Fe<sup>3+</sup> se comportan como complejos foto activos los cuales presentan foto-reacción de descarboxilación:



- ☛ Aumento de la cantidad de iones ferrosos debido a la foto-reducción de Fe(OH)<sup>2+</sup>.



En 2008, Wang *et al.* realizaron una comparación entre el proceso Electro-Fenton y Fotoelectro-Fenton aplicados a la mineralización del colorante azo AR14 (Acid Red 14). Reportaron una mayor remoción del carbón orgánico total (TOC) utilizando fotoelectro-Fenton (mayor al 94%) en comparación con la mineralización producida utilizando el tratamiento electro-Fenton (rendimientos de 60-70%).

#### *Proceso de Fenton en fase heterogénea*

Ya que el proceso de Fenton clásico involucra la formación de lodos ácidos debido a la precipitación del exceso de catalizador al término del tratamiento, los catalizadores tipo Fenton (Fenton heterogéneo) surgen como una alternativa para evitar la formación de estos lodos. Consiste en la preparación de catalizadores



heterogéneos de hierro, es decir, la deposición de iones de hierro u óxidos de hierro en soportes catalíticos.

El uso de tamices moleculares mesoporosos como soportes para los iones de hierro brinda como principales ventajas su alta área superficial, alta uniformidad y fácil control de poro, en adición, el uso de tamices tipo zeolita brinda alta estabilidad hidrotérmica.

Entre las ventajas más importantes del uso del proceso Fenton en fase heterogénea, se encuentran:

- ☹️ Casi nula pérdida de reactivo, y por tanto, casi nula generación de lodos. Ya que el hierro se encuentra soportado en los materiales catalíticos, los efluentes generados no sobrepasan la concentración máxima permisible de hierro en aguas de reuso (Tabla I.4.)
- ☹️ Algunos autores han reportado la ampliación del rango de pH de trabajo de la reacción desde un pH de 3 hasta un valor de 9 (Kasiri, *et al.* 2008; Chen y Zhu, 2007).

Tabla I.4. Límites máximos permisibles de hierro en aguas de reuso.

Valor límite	WHO (1993)	EPA (2009)	NOM-127-SSA1- 1994
Hierro total (mg/l)	1 - 3	0.30	0.30

<http://www.epa.gov/safewater/contaminants/index.html>  
[http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/](http://www.who.int/water_sanitation_health/)

### 1.2.3. Factores que afectan el proceso de Fenton en fase heterogénea

Existen diversos factores que afectan significativamente la eficiencia del proceso de Fenton en fase heterogénea entre los que se encuentran: la temperatura, concentración de peróxido de hidrógeno, concentración de hierro, el pH inicial de la reacción y tiempo de reacción o contacto.

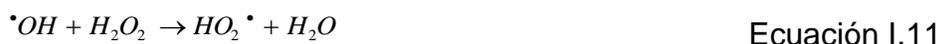


### Concentración de peróxido de hidrógeno

La concentración de peróxido de hidrógeno juega un rol fundamental en la decisión de la eficacia global del proceso de degradación. Un aumento, hasta cierto grado, en la dosis del peróxido de hidrógeno mejora significativamente la conversión de DQO e incrementa el porcentaje de degradación (Rivas *et al.*, 2001, Solís, 2009)

Sin embargo, para la dosificación de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, se debe tomar en cuenta que el peróxido de hidrógeno residual contribuye a la DQO y su presencia perjudica a gran número de microorganismos, afectando la eficiencia global del proceso cuando la oxidación con Fenton se utiliza como proceso previo a la oxidación biológica.

Por otro lado, se debe tomar en cuenta que los radicales hidroxilo reaccionan eficientemente con el peróxido de hidrógeno, por tanto, un exceso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> presenta un efecto negativo en la reacción ya que actúa como inhibidor de los radicales hidroxilo generados, reduciendo la eficiencia de la degradación de los contaminantes (Kasiri *et al.*, 2008; Garrido-Ramírez *et al.*, 2010)



El radical HO<sub>2</sub><sup>·</sup> es menos reactivo que HO<sup>·</sup>, con una constante de velocidad de reacción menor a 2x10<sup>4</sup> M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> en presencia de materia orgánica, llegando a ser insignificante la contribución a la degradación de la materia orgánica. Para bajas concentraciones de peróxido, la generación de radicales hidroxilo es insuficiente y la velocidad de oxidación, por ende, es lenta.

Chen y Zhu, en un estudio realizado en 2007 sobre la degradación de colorante ALYG (Acid Light Yellow G) utilizando Fenton heterogéneo y Foto-Fenton heterogéneo, reportaron que se obtuvo una máxima mineralización de colorante con una concentración de 10 mmol/l de peróxido de hidrógeno, más alta en comparación con la calculada teóricamente (6.3 mmol/l de peróxido). Se sugirió



que, por un lado, una pequeña cantidad de  $H_2O_2$  reaccionó con los radicales hidroxilo durante el proceso de Fenton, mientras que por otro lado, parte del oxidante se absorbe en la superficie del catalizador, ya que es ahí donde sucede la mayoría de la descomposición de  $H_2O_2$  y degradación del colorante.

Es por lo anterior, que sugieren que el exceso en cantidades adecuadas de peróxido de hidrógeno favorece la reacción de mineralización, ya que mantiene la cantidad necesaria de radicales hidroxilo para la degradación efectiva del colorante.

### *Concentración de hierro*

En ausencia de hierro, no existe reportes de la formación de radicales hidroxilo y aunque para la mayoría de las aplicaciones del reactivo de Fenton no importa el tipo de sal de hierro utilizada ( $Fe^{2+}$  o  $Fe^{3+}$ ) para catalizar la reacción, la literatura sugiere utilizar tanto sales de cloruro o sulfato de hierro (Chen, *et al.*, 2007; Wang, *et al.*, 2008; Rivas, *et al.*, 2001). En el presente trabajo se prefiere el uso de iones  $Fe^{2+}$  ya que los iones férricos son más propensos a formar hidróxidos insolubles que tienden a asentarse en la superficie del catalizador además de que el intercambio directo con los iones  $Fe^{3+}$  se torna difícil debido al insuficiente balance de carga local en la red.

Con el aumento de dosis del catalizador, generalmente, la capacidad de absorción y el número de sitios activos del catalizador aumenta, acelerando la degradación del colorante.

Una concentración de hierro comprendida en el rango de 3 – 15 mg/l permite la realización del proceso de Fenton en un tiempo razonable para la degradación de contaminantes orgánicos presentes. Un incremento en la cantidad de hierro ferroso, incrementa significativamente la velocidad de degradación (Rivas *et al.*, 2001), hasta el punto en el cual la adición de hierro comienza a ser ineficiente; por lo que se define un rango de dosis de hierro óptimo para la reacción de oxidación en el proceso de Fenton. Una relación constante entre el hierro y los sustratos



presentes en el agua residual por encima de mínimo (1:10-50, Fe:sustratos), genera los productos finales deseados.

La mejor dosis del reactivo de Fenton ( $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2$ ), es variable y se encuentra limitada por la formación de radicales  $\text{OH}^\bullet$  y por el tipo de agua residual a tratar, generalmente se reporta en un rango de 1 parte de hierro por 5-25 partes de peróxido de hidrogeno, peso/peso.

### *Temperatura*

La temperatura es una variable que incrementa la velocidad de degradación de los compuestos en el proceso Fenton. También juega un papel importante en la descomposición del peróxido de hidrógeno, así como en la formación de los radicales hidroxilo, ya que ambos procesos se ven favorecidos con el incremento de la temperatura, teniéndose el efecto más evidente a temperaturas entre 5 °C y 20 °C. Sin embargo, cuando la temperatura se encuentra por arriba de los 40 – 50 °C, la eficiencia al utilizar  $\text{H}_2\text{O}_2$  en el proceso de Fenton, se ve disminuida debido a la acelerada descomposición del  $\text{H}_2\text{O}_2$  en oxígeno y agua (González, 2001; Panizza y Cerisola, 2001; López, 2004).

Cuando la dosis de peróxido de hidrógeno es superior a los 10-20 g/l se debe moderar la temperatura, no sólo por razones económicas sino también por razones de seguridad, ya que pueden presentarse explosiones. (González, 2001).

### *pH*

Durante el tratamiento de oxidación con el proceso de Fenton heterogéneo, se lleva a cabo la fragmentación de materia orgánica en ácidos orgánicos, provocando una caída de pH. Kasiri y colaboradores (2008), observaron que para la degradación de ácido azul 74 usando FeZSM-5, las condiciones ácidas conducen a la aceleración de la cinética de la reacción de degradación del compuesto; alrededor del 57 % de la mineralización del colorante se logró después de 120 min de tratamiento a pH 5.

Debido a que se ha encontrado que las especies  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  son las más eficientes para el proceso de Fenton, es necesario estudiar las zonas de



predominio de las especies de este metal en función al pH de la solución para poder controlar la presencia de las mismas y favorecer la oxidación de los contaminantes (Fig. I. 4).

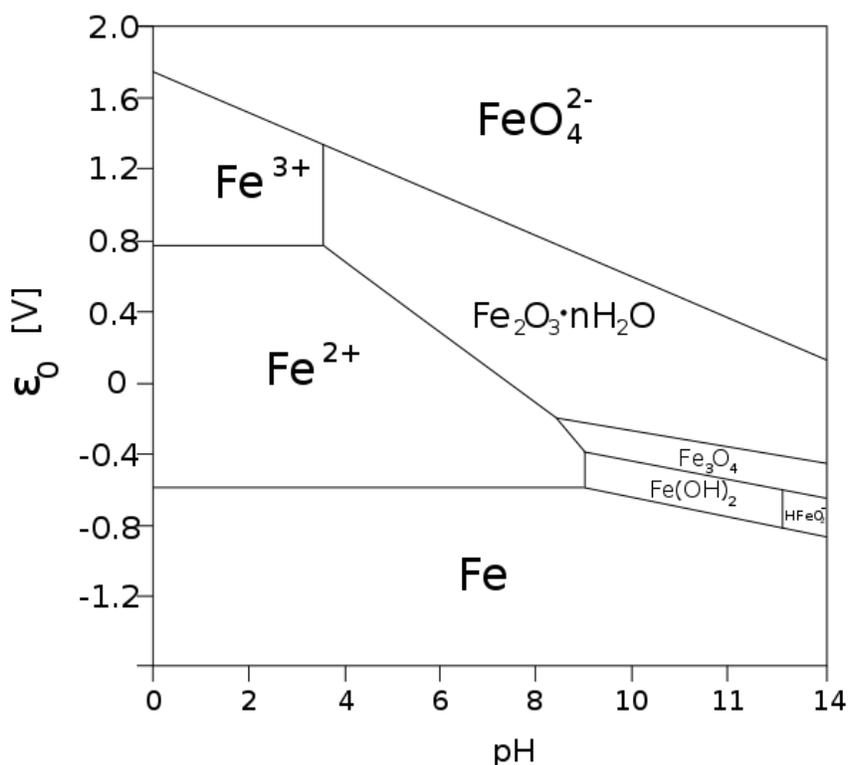


Figura I.4. Diagrama de zonas de predominio para el hierro en función del pH. ([http://www.uam.es/personal\\_pdi/ciencias](http://www.uam.es/personal_pdi/ciencias))

Al parecer la interacción de los iones  $\text{Fe}^{3+}$  con la carga negativa de la zeolita puede disminuir la precipitación de los hidróxidos de hierro, incluso a pH cercanos a la neutralidad, por tanto, una distribución adecuada de la carga negativa en la estructura de la zeolita parece ser el punto clave para controlar la actividad de las especies de hierro en la reacción de Fenton en función del pH del medio (Aleksic *et al.* 2010).

#### Tiempo de reacción

El tiempo necesario para llevar a cabo completamente el proceso de Fenton depende de varios factores, principalmente la dosis de catalizador de hierro y el efluente a tratar. Para aguas con alta concentración de contaminantes orgánicos, los tiempos de reacción pueden ser de varias horas. Para este tipo de aguas, es



posible disminuir la duración del proceso si se lleva a cabo la reacción en pasos, es decir, agregar continuamente el hierro y el peróxido de hidrógeno a lo largo del proceso en lugar de agregar la totalidad de los reactivos al inicio del proceso.

### **1.3. Nanocatalizador Fe – ZSM5**

Aunque se ha reportado que la actividad catalítica de los sistemas Fe-zeolita en el proceso de Fenton heterogéneo es ligeramente menor que la del hierro en el proceso homogéneo, quizá debido a los problemas de difusión dentro de las cavidades de la zeolita o por la estructura en particular de los sitios activos; se ha propuesto su uso para dar solución a las desventajas que tiene el proceso clásico (Kuznetsova, *et al*, 2004):

- a. Limitado rango de pH en el cual la reacción procede eficientemente.
- b. Obtención y recuperación de lodos al término de la reacción (exceso de catalizador precipitado al término del tratamiento)
- c. Desactivación del catalizador por algunos agentes complejantes del hierro como los aniones fosfatos.

Chen *et al.* (2008), reportaron eficiencias catalíticas similares o mayores en comparación con el reactivo de Fenton homogéneo, al utilizar zeolita ZSM-5 como soporte de las especies de hierro en la decoloración de reactivo Azul brillante KN-R, esto debido a la casi nula pérdida del catalizador estabilizado por el campo electrostático de la estructura de la zeolita.

Con el fin de mejorar la actividad catalítica de los sistemas Fe-ZSM5 y considerando el incremento de algunas propiedades de los materiales sólidos al disminuir su tamaño a escalas nanométricas, se plantea la síntesis de nanopartículas de óxidos de hierro soportadas en zeolita para su aplicación como catalizadores Fenton heterogéneos.

Las nanopartículas, nanoestructuras y nanoclusters se han convertido en un tema de creciente interés debido a las diferentes propiedades que presentan en comparación con su contraparte microscópica. En lo que respecta a las nanopartículas de metales, han demostrado tener utilidad como catalizadores



donde las dimensiones nanométricas de los metales afectan la actividad catalítica. Se consideran nanopartículas a estructuras con un tamaño  $< 100$  nm y menos de 900 átomos, dimensión que confiere a los materiales propiedades importantes en diferentes campos; en la rama de la catálisis las nanopartículas presentan una elevada superficie específica respecto a su volumen lo que eleva su reactividad debido a que los sitios catalíticamente activos son expuestos (una mayor área de contacto entre el catalizador y los sustratos).

Una ventaja adicional de los sistemas Fe-ZSM5 es que presenta alta estabilidad a largo plazo, ya que se ha reportado que su uso subsecuente en varios experimentos bajo las mismas condiciones de operación no afecta significativamente la eficiencia del proceso. Esto se debe a la nula pérdida de iones hierro durante el proceso (Kuznetsova, *et al.*, 2004; Kasiri, *et al.*, 2008).

### **1.3.1. Zeolitas MFI**

Las zeolitas constituyen un gran grupo de micro sólidos con estructuras bien definidas que contienen principalmente aluminio, silicio y oxígeno en su estructura regular, así como cationes y agua en los poros.

La primera descripción de un sistema con estructura ordenada fue realizada por Cronstedt en 1756, quien reportó la existencia de un mineral procedente de la mina de cobre, que designó zeolita (del griego *zeo*-hierve o *ebulle* y *lithos*-piedra), debido a la propiedad de desprender agua violentamente al ser calentado a la llama sin verse afectado visiblemente.

Las zeolitas pertenecen a la familia de los tectosilicatos (silicatos tridimensionales) y aluminosilicatos hidratados. Están constituidas por una red de tetraedros ( $\text{SiO}_4$  y  $\text{AlO}_4$ ) enlazados entre sí por los átomos de oxígeno de los vértices, sin posibilidad de enlazar dos átomos de aluminio contiguos por un oxígeno ( $\text{Al} - \text{O} - \text{Al}$ ). La configuración de esta red tetraédrica permite la formación de canales y cavidades con dimensiones moleculares de 3 – 10 Angstrom ( $\text{Å}$ ) con la capacidad de alojar moléculas de agua, otros adsorbatos o cationes metálicos alcalinos y



alcalinotérreos (Na, K, Ca, Mg) que compensen la deficiencia de carga provocada por la sustitución de  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  en la estructura tetraédrica (Figura I.5).

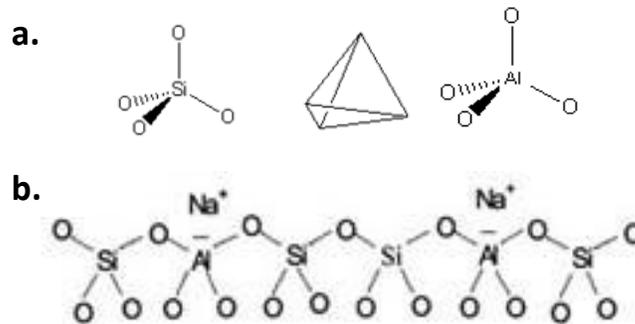


Figura I.5. Unidades estructurales básicas de la zeolita. (a) Silicato y aluminato tetraédricos, (b) estructura tetraédrica básica de la zeolita sódica.

Este tipo de estructura microscópica hace que las zeolitas presenten una gran superficie interna con respecto a su superficie externa. Sin embargo, la accesibilidad a esta superficie se restringe dependiendo el diámetro del poro. La microporosidad de las zeolitas es abierta, lo cual permite la transferencia de materia entre sus celdas y el medio circundante.

La fórmula química de la zeolita por celda unitaria es:

$$M_{x/n}[(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y] \cdot m \text{H}_2\text{O} \quad \text{Ecuación I.13}$$

Donde M es un catión de valencia n [(Na, K, Li) y/o (Ca, Mg, Ba, Sr)], m es el número de moléculas de agua y la suma  $-x + y-$  indica el número de tetraedros de aluminio y silicio por celda unitaria.

Como ya se mencionó, en las zeolitas, la unidad estructural básica o “unidad primaria de construcción” es la configuración tetraédrica de cuatro átomos de oxígeno alrededor de un átomo central (generalmente Al o Si), que al combinarse generan unidades secundarias de construcción (Figura I.6), las cuales a su vez, conducen a diferentes estructuras cristalinas de las zeolitas (Olguín, 2002).

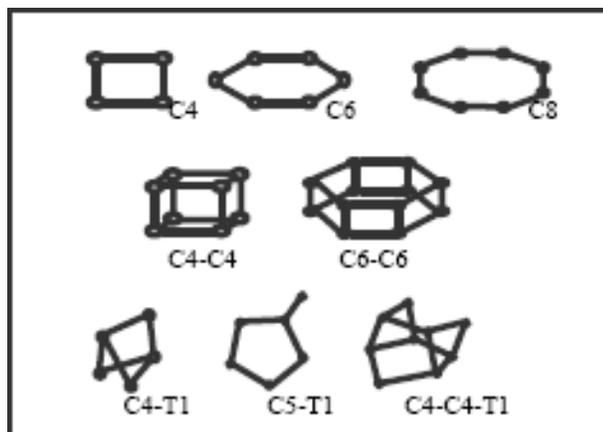


Figura I.6. Unidades secundarias de construcción.

Algunas de las propiedades importantes de las zeolitas se pueden observar en la Tabla I.5.

Tabla I.5. Características generales de las zeolitas.

<i>Propiedad</i>	<i>Valor</i>
<b>Diámetro de poro</b>	2 a 12 Å
<b>Diámetro de cavidades</b>	6 a 12 Å
<b>Superficie interna</b>	500 a 1000 m <sup>2</sup> /g
<b>Capacidad de intercambio catiónico</b>	0 a 850 meq/100 g
<b>Capacidad de adsorción</b>	< 0.35 cm <sup>3</sup> /g
<b>Estabilidad térmica</b>	Desde 200 °C hasta más de 1000 °C

Con base en las propiedades mencionadas, las zeolitas son capaces de realizar intercambio selectivo de iones, pueden adsorber una gran cantidad de moléculas gracias a su extensa área interna viéndose limitada únicamente por el tamaño de poro, pueden ser utilizadas como catalizadores ácidos sólidos, pueden ser usadas como tamices moleculares debido a que tienen un tamaño de poro uniforme y son estables siempre y cuando se mantengan a una temperatura y pH adecuados (metaestables).



El uso de zeolitas como soporte de los catalizadores tipo Fenton es muy prometedor, ya que reúne una serie de características, como su habilidad para adsorber pequeñas moléculas orgánicas que las colocan por encima de los demás materiales de soporte. Las zeolitas que poseen anillos de diez átomos de oxígeno en su estructura poseen características importantes, entre las cuales se destacan su alta actividad y alta estabilidad hidrotérmica. Dentro de la familia de las zeolitas que poseen un anillo con 10 átomos de oxígeno, se encuentran las zeolitas MFI (ZSM5) que son las más utilizadas (Chen *et al.*, 2009).

Kasiri *et al.* (2008), evaluaron la eficiencia de un catalizador Fe-ZSM5 recuperado de un proceso foto-Fenton heterogéneo previo. El catalizador utilizado se recuperó por filtración de la solución después del tratamiento, se lavó con agua ultra pura y se secó a 110 °C. Fue probado bajo las mismas condiciones de reacción sin observar variaciones significativas en el comportamiento del catalizador y, por tanto, en la eficiencia del proceso.

### **1.3.2. Síntesis de los catalizadores Fe-ZSM5**

Las zeolitas, brindan ventajas importantes en la preparación de nanocatalizadores de metales debido a la porosidad y tamaño de sus cavidades o poros (lo cual ayuda a controlar el tamaño de los nanoclusters de los metales) y su capacidad de intercambio iónico (que ayuda a controlar la cantidad, es decir, el porcentaje en peso, de metal en el material). Junto con las características de los materiales de soporte, los métodos de síntesis influyen de manera importante en la naturaleza de las especies de los metales a soportar (Chen *et al.*, 2008).

Se ha reportado una amplia variedad de métodos de síntesis para los sistemas hierro-zeolita, como son: coprecipitación (presenta una amplia distribución de tamaño en las partículas metálicas con relativamente baja estabilidad; García Ferreas *et al.*, 2005), hidrotérmico, impregnación (económico y rápido pero sin control del tamaño ni de la dispersión de partículas; Nagao *et al.*, 2007; Hao *et al.*, 2006), sustitución isomorfa (puede llegar a modificar las propiedades de la zeolita; García y Pérez, 2002) e intercambio iónico (en estado sólido, medio acuosos o por sublimación).



Entre estos métodos el más destacado es la síntesis mediante intercambio iónico debido a que permite tener un mayor control en la distribución de especies de hierro y a su actividad catalítica asociada, así como el aprovechamiento de las propiedades de las zeolitas en cuanto a intercambio iónico. Como se mencionó, el intercambio iónico puede ser llevado a cabo por sublimación (también conocido como CVD), en medio acuoso o en estado sólido presentando las siguientes ventajas y desventajas (Tabla I.6.):

Tabla I.6. Ventajas y desventajas de la síntesis mediante intercambio iónico.

Intercambio iónico					
Estado sólido		Medio acuoso		Sublimación (CVD)	
Ventajas:	Desventajas:	Ventajas:	Desventajas:	Ventajas:	Desventajas:
Fácil preparación	Bajo control en la distribución de las especies de hierro	Control en la distribución de especies	Bajo grado de intercambio	Deposición de grandes cantidades de iones y amplia especiación	Costoso

Hensen, *et al.*, 2003

En este trabajo se empleará la síntesis por intercambio iónico en medio acuoso para el sistema hierro – zeolita ZSM5, debido a que permite un adecuado control en la distribución de especies de hierro.

### 1.3.3. Factores que afectan el intercambio iónico en medio acuoso

La especiación de hierro en la zeolita depende en gran medida del método de síntesis de los catalizadores junto con los tratamientos posteriores. Han sido identificadas diferentes especies de hierro en los sistemas Fe-ZSM5: (a.) iones aislados formando parte de la estructura de la zeolita (sustitución isomórfica), (b.)



iones aislados en posiciones de intercambio catiónico en los canales de la zeolita, (c.) especies binucleares y, en general, complejos de hierro oligonucleares en posiciones extra-red como (d.) nanopartículas de óxidos de hierro ( $\text{FeO}_x$ ) de tamaños menores o iguales a 2 nm y (e.) partículas grandes de óxidos de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), en una amplia distribución de tamaños (por arriba de 25 nm), localizados en la superficie del cristal de la zeolita (Figura I.7.; Park *et al.* 2008).

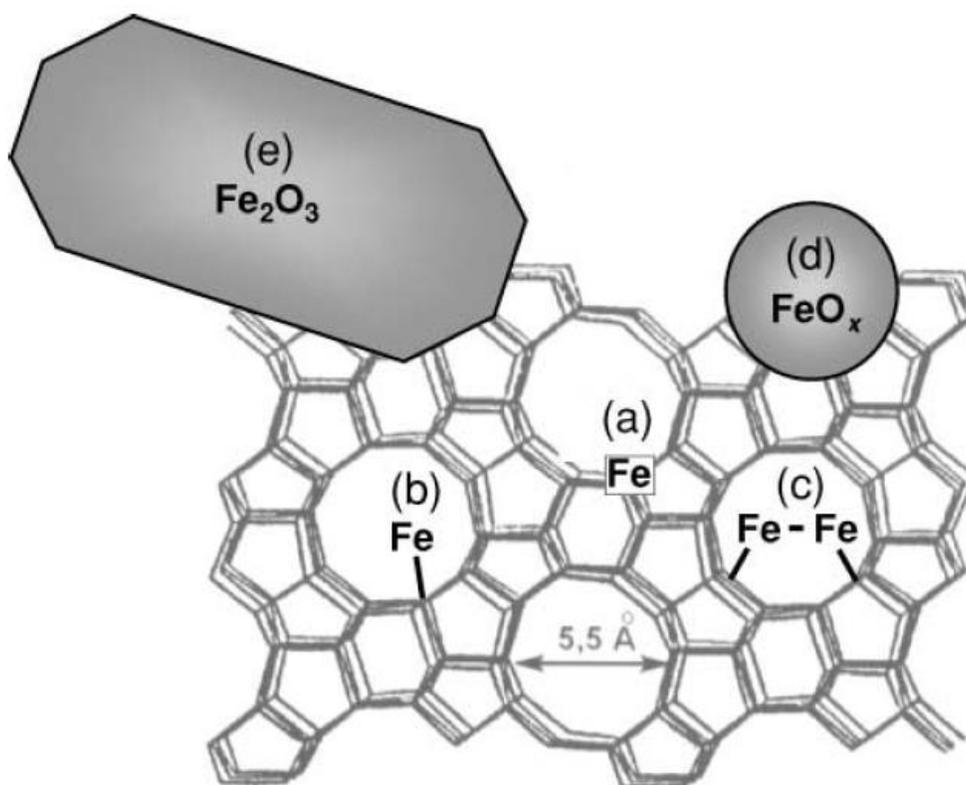


Figura I.7. Representación de las diferentes especies de hierro identificadas en los sistemas Fe-ZSM5 (Pérez-Ramírez *et al.*, 2002)

El grado de agrupamiento del hierro en la zeolita también afecta la actividad del catalizador. Dependiendo del sistema que se quiera ver beneficiado por el uso de catalizadores Fe-ZSM5, se va a optar por una especiación específica. Se ha reportado que la formación selectiva del fenol es catalizada por sitios aislados de Fe, mientras que la descomposición de óxido nitroso es catalizada por cúmulos de óxidos de hierro (Sun, *et al.*, 2006), así como el hierro sustituido isomorfamente en



la estructura de la zeolita ZSM-5 ha sido reconocido como eficaz para la oxidación parcial del benceno a fenol y del metano a metanol (Park *et al.* 2008).

El por qué de la distribución de las especies de hierro en los sistemas Fe – ZSM5 no es claro, pero se cree que depende fuertemente de varios factores:

#### *pH de intercambio*

Se cree que la distribución de especies en las zeolitas mediante intercambio iónico se encuentra fuertemente afectado por el pH del medio. Observando el diagrama de zonas de predominio del hierro mostrado anteriormente (Fig. 1.4.), a bajos valores de pH las especies de hierro que predominan son iones  $\text{Fe}^{2+}$ , mientras que a valores básicos, las especies predominantes son los iones  $\text{Fe}^{3+}$ . Una de las dificultades en el intercambio en medio acuoso de iones, es que los  $\text{Fe}^{3+}$  tienden a aglomerarse y precipitar, únicamente en un estrecho rango de pH son estables como iones cargados positivamente que pueden reaccionar con los sitios de intercambio de la zeolita. Los iones  $\text{Fe}^{2+}$ , por otra parte, son fácilmente oxidables a iones  $\text{Fe}^{3+}$ , sin embargo, estas especies pueden formar especies  $\text{Fe}[\text{OH}]^+$ , lo que permite el intercambio de una mayor cantidad de iones que los teóricamente necesarios para neutralizar las cargas de las zeolitas (sobre-intercambio).

Por otra parte, la saturación de los sitios de intercambio conducirá a la formación de especies oligoméricas, ya que después de tenerse el sobre-intercambio, las especies no intercambiadas permanecen remanentes en la zeolita produciendo óxidos de hierro después de ser calcinadas.

#### *Temperatura de calcinación*

Se ha encontrado que los tratamientos a alta temperatura modifican profundamente la naturaleza de las especies de hierro. Las altas temperaturas de calcinación resultan en la desaparición de cerca del 90 % de los puentes de grupos hidroxilo, explicado por la reacción de nanoclusters neutrales de óxidos de hierro con los sitios ácidos de Brönsted. La casi desaparición de los sitios ácidos por la calcinación, conduce a un incremento del número de especies catiónicas de



hierro, a su vez, los tratamientos con altas temperaturas pueden llevar a la migración de especies de hierro en los poros de la zeolita a la superficie externa; abriendo así el microporo (Hensen, *et al.*, 2003). Ramírez-Pérez *et al.* (2002), reportaron que la calcinación de catalizadores sintetizados por intercambio iónico, ya sea en medio acuoso o en estado sólido, favorece la formación de una fracción significativa de grandes partículas de óxidos de hierro.

### *Sal precursora*

Para el sistema estudiado (Fe-ZSM5), preferentemente se utilizan sales de  $\text{Fe}^{2+}$  que sales de  $\text{Fe}^{3+}$  para el intercambio en medio acuoso, debido a que los iones  $\text{Fe}^{3+}$  son propensos a formar hidróxidos insolubles que se depositan en la superficie externa de la zeolita obstruyendo los poros de la misma, disminuyendo así su capacidad de intercambio iónico. Otro motivo de la selección de las sales ferrosas en comparación con las sales férricas, es que el intercambio directo con estas últimas es complicado debido al inadecuado balance de cargas local en la red de la zeolita (Pirngruber *et al.*, 2004).

### *Relación molar Fe/Al*

La cantidad de hierro soportada en las zeolitas puede ajustarse por la selección de la relación molar Si/Al. La poca cantidad de Al en la estructura de la zeolita, presenta como consecuencia una baja cantidad de sitios de intercambio bastante separados entre sí. Texon (2005) propone que cuando el bajo número de sitios de intercambio, resultado de la baja cantidad de Al en la red de la zeolita (Si/Al = 37), se acerca o sobrepasa el intercambio total de iones, las especies de hierro pueden formar estructuras oligoméricas dentro de la red porosa en lugar de intercambiarse de manera monoatómica, lo que facilitaría la formación de núcleos de óxido durante el secado.

A continuación se presenta una relación de las especies encontradas en los sistemas Fe-ZSM5, sintetizados mediante intercambio iónico en medio acuoso, en función de la relación Fe/Al (Tabla I.7.)}



Tabla I.7. Especies de hierro presentes en los catalizadores Fe-ZSM5 en función de la relación molar Fe/Al.

Relación molar Fe/Al	Especies mayoritarias en Fe-ZSM5 IIA	Método de análisis
$\leq 0.2$	Especies mononucleares.	TPR, consumo teórico de H <sub>2</sub> , UV-vis.
$> 0.2$	Especies mononucleares y/o $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ó grandes óxidos de hierro o especies Fe binucleares.	TPR, XRD, consumo teórico de H <sub>2</sub> , XAFS, UV-vis.

Park *et al.*, 2008.

Una de las grandes ventajas que presenta el sistema Fe-ZSM5 es su alta estabilidad a largo plazo, ya que se ha reportado que su uso subsecuente en varios experimentos bajo las mismas condiciones de operación, no afecta significativamente la eficiencia del proceso. Esto se debe a la nula pérdida de iones hierro durante el proceso (Kariri, *et al.*, 2008)



## Capítulo II . Metodología experimental

El desarrollo experimental del presente trabajo se realizó en tres etapas:

### 1. Síntesis y caracterización de los nanocatalizadores de hierro

- Diseño experimental: Tamizado de variables.
- Cinéticas de intercambio y pruebas de síntesis de los nanocatalizadores.
- Determinación de hierro total en los nanocatalizadores.

### 2. Evaluación de la actividad catalítica de los nanocatalizadores sintetizados.

- Pruebas de inactivación de huevos de *Ascaris suum*.

### 3. Selección del mejor nanocatalizador.

- Análisis estadístico.
- Estimación de costos.
- Caracterización del nanocatalizador seleccionado.

Se desarrolló un diseño experimental de sondeo tipo factorial fraccional (Anexo K) para estudiar simultáneamente la influencia de ocho variables relevantes en el proceso de síntesis de los catalizadores y en el proceso de oxidación de los huevos de *Ascaris suum* (relación molar Fe/Al, dosis de peróxido de hidrógeno, relación másica Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pH de intercambio, temperatura de calcinación, tiempo de calcinación, tiempo de intercambio y tiempo de reacción). Con base en este análisis se seleccionaron las variables de mayor influencia en el proceso global.

#### **II.1. Diseño experimental (Factorial Fraccional)**

En el presente trabajo, se realizó un diseño experimental tipo factorial para seleccionar las variables que influyen de manera importante en el proceso de oxidación, incluyendo la síntesis de los catalizadores Fe-ZSM5 y las pruebas de inactivación de los huevos de *Ascaris suum*. Se seleccionó un diseño experimental de un octavo de fracción de un factorial 2<sup>8</sup>.



El número de experimentos se calculó de la siguiente manera:

$$N = n^{(k-p)} = 2^{(8-3)} = \frac{2^8}{2^3} = \frac{1}{8} 2^8 = 32 \text{ experimentos}$$

Donde:

N: número de experimentos a realizar

n: número de niveles

k: número de factores con los que se experimentará

p: indica el grado de fraccionamiento

Se consideraron ocho factores experimentales (5 factores de influencia en la síntesis y 3 factores de influencia en la reacción de oxidación) con dos niveles o valores en 32 corridas por duplicado. Los factores a analizar e intervalos de los mismos se muestran en la Tabla II.1.; estos valores se determinaron con base a revisión bibliográfica (ver Anexo L):

Tabla II.1. Valores para los factores experimentales evaluados en las pruebas de síntesis de nanocatalizadores del sistema Fe-ZSM5 y de oxidación avanzada de huevos de *Ascaris suum*.

Factor experimental		Niveles	
		-1	1
A	Relación Fe/Al	0.279	0.821
B	Dosis de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/l)	6.164	21.336
C	Relación Fe/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.067	0.335
D	pH de intercambio	5.8	2.2
E	Temperatura de calcineración (°C)	530.3	319.7
F	Tiempo de calcineración (h)	2.8	5.2
G	Tiempo de intercambio (min)	39.8	145.1
H	Tiempo de reacción (min)	79.5	160.5

La temperatura de síntesis fue 60 °C, y constante para fines del diseño, ya que se ha reportado que a dicha temperatura se reduce considerablemente la esfera de hidratación del ion ferroso incrementándose la difusividad dentro de las cavidades de la zeolita (Pieters *et al.*, 2004; Groen *et al.*, 2006). El pH de reacción se fijó en 7



ya que es una de las desventajas que presenta el proceso Fenton homogéneo y se ha demostrado en otros estudios que se puede operar a este valor sin disminución de la eficiencia en el proceso de oxidación.

Se utilizó el programa estadístico Statgraphics Centurion versión XV para la elaboración de la matriz codificada de experimentos (Tabla II.2.).



Tabla II.2. Matriz experimental con valores codificados de las variables evaluadas en las pruebas de síntesis de nanocatalizadores del sistema Fe-ZSM5 y de oxidación avanzada de huevos de *Ascaris suum*.

NÚMERO	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>	X <sub>7</sub>	X <sub>8</sub>
1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1
2	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1
3	1	-1	1	-1	-1	-1	1	-1
4	-1	1	-1	-1	-1	1	1	-1
5	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1
6	1	1	1	1	-1	1	1	-1
7	1	-1	1	1	-1	-1	-1	1
8	1	1	-1	1	-1	-1	1	1
9	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1
10	-1	1	-1	-1	1	1	1	1
11	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1
12	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1
13	-1	-1	1	1	1	1	1	-1
14	-1	1	1	-1	-1	-1	1	1
15	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1
16	-1	1	1	1	1	-1	-1	1
17	-1	1	1	-1	1	-1	1	-1
18	-1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1
19	-1	1	-1	1	1	1	-1	-1
20	1	1	1	-1	-1	1	-1	1
21	-1	-1	1	-1	1	1	-1	1
22	-1	-1	1	1	-1	1	1	1
23	1	1	1	-1	1	1	-1	-1
24	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
25	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1
26	-1	-1	-1	1	1	-1	1	1
27	1	-1	-1	1	1	1	-1	1
28	1	-1	1	-1	1	-1	1	1
29	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1
30	1	1	1	1	1	1	1	1
31	-1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
32	-1	-1	-1	-1	1	-1	-1	-1

Los experimentos realizados se muestran en la siguiente tabla con los valores reales de los factores de influencia.



Tabla II.3. Matriz de experimentos con valores reales de las variables evaluadas en las pruebas de síntesis de nanocatalizadores del sistema Fe-ZSM5 y de oxidación avanzada de huevos de *Ascaris suum*

NÚMERO	Fe/Al (mol/mol)	Dosis H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/l)	Fe/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (p/p)	pH <sub>int</sub>	T <sub>calc</sub> (°C)	t <sub>calc</sub> (h)	t <sub>int</sub> (min)	t <sub>reacc</sub> (min)
1	0.82	21.34	0.07	5.81	530.29	2.80	145.15	79.50
2	0.28	6.16	0.34	2.19	319.70	5.20	39.85	79.50
3	0.82	6.16	0.34	2.19	319.70	2.80	145.15	79.50
4	0.28	21.34	0.07	2.19	319.70	5.20	145.15	79.50
5	0.82	21.34	0.07	2.19	530.29	2.80	39.85	160.50
6	0.82	21.34	0.34	5.81	319.70	5.20	145.15	79.50
7	0.82	6.16	0.34	5.81	319.70	2.80	39.85	160.50
8	0.82	21.34	0.07	5.81	319.70	2.80	145.15	160.50
9	0.82	6.16	0.34	5.81	530.29	2.80	39.85	79.50
10	0.28	21.34	0.07	2.19	530.29	5.20	145.15	160.50
11	0.82	6.16	0.07	2.19	319.70	5.20	145.15	160.50
12	0.82	6.16	0.07	2.19	530.29	5.20	145.15	79.50
13	0.28	6.16	0.34	5.81	530.29	5.20	145.15	79.50
14	0.28	21.34	0.34	2.19	319.70	2.80	145.15	160.50
15	0.82	6.16	0.07	5.81	319.70	5.20	39.85	79.50
16	0.28	21.34	0.34	5.81	530.29	2.80	39.85	160.50
17	0.28	21.34	0.34	2.19	530.29	2.80	145.15	79.50
18	0.28	6.16	0.07	5.81	319.70	2.80	145.15	79.50
19	0.28	21.34	0.07	5.81	530.29	5.20	39.85	79.50
20	0.82	21.34	0.34	2.19	319.70	5.20	39.85	160.50
21	0.28	6.16	0.34	2.19	530.29	5.20	39.85	160.50
22	0.28	6.16	0.34	5.81	319.70	5.20	145.15	160.50
23	0.82	21.34	0.34	2.19	530.29	5.20	39.85	79.50
24	0.82	21.34	0.07	2.19	319.70	2.80	39.85	79.50
25	0.28	21.34	0.07	5.81	319.70	5.20	39.85	160.50
26	0.28	6.16	0.07	5.81	530.29	2.80	145.15	160.50
27	0.82	6.16	0.07	5.81	530.29	5.20	39.85	160.50
28	0.82	6.16	0.34	2.19	530.29	2.80	145.15	160.50
29	0.28	6.16	0.07	2.19	319.70	2.80	39.85	160.50
30	0.82	21.34	0.34	5.81	530.29	5.20	145.15	160.50
31	0.28	21.34	0.34	5.81	319.70	2.80	39.85	79.50
32	0.28	6.16	0.07	2.19	530.29	2.80	39.85	79.50

## II.2. Materiales y reactivos utilizados

En el siguiente apartado se describen brevemente los materiales y reactivos utilizados para llevar a cabo las pruebas de oxidación avanzada, desde la síntesis



de los nanocatalizadores Fe-ZSM5 hasta la obtención de los nemátodos, fuente de los huevos de helminto.

### II.2.1. Síntesis de nanocatalizadores Fe-ZSM5

Para la síntesis de los nanocatalizadores mediante el método de intercambio iónico en medio acuoso se empleó una zeolita sódica comercial ZEOcat PZ-2/25 de la marca ZEOCHEM (Tabla II.4) y cristales de cloruro de hierro tetra hidratado grado analítico de J.T. Baker. Para ajustar el pH de los sistemas se utilizó ácido clorhídrico 2 N e hidróxido de sodio. La agitación se realizó en un termo orbital Lab-Line Barnstead Max Q 4000. Los catalizadores fueron activados mediante calcinación en atmósfera de aire a las temperaturas establecidas en el diseño experimental en una mufla eléctrica digital marca Lindberg.

Todo el material, tanto para cinéticas de intercambio como para la síntesis de catalizadores fue previamente descontaminado.

Tabla II.4. Características de la zeolita ZSM5 ZEOCHEM.

Producto	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol/mol)	Tamaño de cristal (µm)	Tamaño de partícula (d <sub>50</sub> )	Tamaño de poro (Å)	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	Na <sub>2</sub> O (% w)
PZ-2/25	24	< 1	< 3	5.3 x 5.6 / 5.1 x 5.5	400	1.8

Catálogo ZEOCHEM

### II.2.2. Determinación de hierro total presente en los nanocatalizadores Fe-ZSM5

La cuantificación de hierro total contenido en los catalizadores sintetizados mediante intercambio iónico se realizó por absorción atómica (AA). Previo al análisis se realizó la digestión de los catalizadores en base al método descrito por Texon, 2005 utilizando ácido fluorhídrico al 20% (preparado a partir de HF al 40 % marca Merck) y matraces aforado de polimetilpentano con capacidad de 100 ml.



### II.2.3. Suspensión de huevos de *Ascaris suum* (HH)

La obtención de los nemátodos se realizó en el rancho los Arcos ubicado en la carretera México- Texcoco; mediante la recolección de las mismas provenientes de los intestinos de cerdos sacrificados. Las lombrices extraídas se colocaron en una solución de cloruro de sodio al 0.85 % (p/v) para evitar su deshidratación.



Figura II.1. Extremo posterior de un macho de *A. suum*

Para la extracción de los huevos de *A. suum* de los nemátodos colectados se emplearon una tabla de unicel, alfileres, equipo de disección, mortero, manta cielo y embudo, procurando el uso de materiales de plástico ya que los huevos de helminto cuentan con una capa externa de mucopolisacáridos que se adhiere con facilidad al vidrio.

Como primer paso para la extracción de los huevos de *A. suum* se apartaron las hembras de los machos considerando que en la parte extrema de su estructura, el macho presenta una curvatura ventral (Fig. II.1.) y la hembra es totalmente recta.

Posteriormente se realizó la disección de las hembras, para lo cual se colocaron los ejemplares de la lombriz de forma recta sobre la lámina de unicel y se fijaron (de la cola y la cabeza) con alfileres. Se realizó un corte longitudinal, iniciando de la cola hasta la cabeza, fijando el cuerpo abierto sobre la tablilla de unicel.

Una vez abierto el nemátodo, se extrajeron los órganos reproductores y se colocaron en un mortero con solución salina isotónica (NaCl al 0.85 %). Esta mezcla se trituró hasta formar una suspensión espesa blanquecina, se filtró por un trozo de tela de cielo. Al término de la filtración se enjuagó el mortero un par de veces con solución salina isotónica, juntando los filtrados en el mismo recipiente. A esta suspensión se le denominó suspensión madre o stock.



Con el fin de asegurar que los huevos quedaran lo más libre posible de materia adherida, se empleó un homogeneizador de tejidos marca Ten Broeck Pirex (15 ml de capacidad) para liberar a los huevos sin que sufran daños significativos.

Para retirar materia adherida, la suspensión se colocó en tubos para centrifuga y se centrifugaron a 2 000 rpm por un lapso de 5 minutos; se separaron las fases por decantación y el sedimento se resuspendió en solución de Tritón X-100 al 0.1 %; se repitió el procedimiento de centrifugación y el sedimento se suspendió nuevamente en solución salina isotónica. Este último lavado con solución salina se repite dos veces más. El sedimento final se suspende en una solución de formaldehído al 2 % (preparada a partir de formaldehído al 37.2 %, marca J. T. Baker), se guardó en un frasco de plástico y se conservó a 5 °C para evitar daños en su viabilidad; únicamente permaneció a temperatura ambiente para su uso inmediato.

Para fines de la experimentación, se utilizaron muestras preparadas en el laboratorio con agua destilada y una suspensión intermedia de huevos de *Ascaris*, obtenida a partir de la suspensión madre obtenida anteriormente.

La determinación de la concentración de la suspensión madre se realizó con una cámara Neubauer con capacidad de 0.1  $\mu$ l y un microscopio óptico Olympus modelo CX 31 de acuerdo al procedimiento descrito en el Anexo B.

#### **II.2.4. Pruebas de inactivación de HH por el proceso de oxidación avanzada de tipo Fenton en fase heterogénea con el sistema Fe ZSM5-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Fenton heterogéneo)**

Para realizar las pruebas de oxidación avanzada mediante el proceso de Fenton heterogéneo se utilizaron muestras de agua preparadas en el laboratorio, los nanocatalizadores sintetizados en la primera etapa del diseño experimental y peróxido de hidrógeno al 30.8 % marca J. T. Baker.

Debido a que la alta concentración de HH en la suspensión madre imposibilita la toma de volúmenes que satisficieran la concentración de huevos requerida en el sistema reaccionante (200 HH en 150 ml), se preparó una suspensión intermedia para facilitar la preparación de las muestras experimentales. Se tomó 1 ml de



suspensión madre de HH y se aforó con solución de NaCl (0.85 %) a 100 ml, obteniendo con esto una suspensión intermedia con una concentración de 800 HH/ml.

La cuantificación de la viabilidad de la suspensión intermedia se realizó mediante dos métodos:

- a. Tinción con azul de tripán al 0.1 % (p/v) J. T. Baker, glicerol y soluciones de alcohol etílico grado absoluto y alcohol etílico al 80 % (v/v) marca Reproquifin.
- b. Incubación, ver Anexo D utilizando agar agar (granular, grado bacteriológico marca HYCEL reactivos químicos, CAS 9002-18-0), cajas petri de 15 cm de diámetro y mechero bunsen.

La reacción de oxidación mediante el proceso de Fenton heterogéneo se llevó a cabo a pH neutro. Para detener la reacción de oxidación se empleó una solución de tiosulfato de sodio al 10 %, preparado a partir de tiosulfato de sodio 0.1 N marca HYCEL; la reacción se llevó a cabo en matraces Erlenmeyer de polimetilpentano de 250 ml de capacidad agitados mecánicamente en un orbital Barnstead, Lab-Line E-Class y bajo atmósfera de aire.

Por último, para determinar la concentración final de peróxido residual se utilizó sulfato de titanio (preparado a partir de óxido de titanio y ácido sulfúrico concentrado, Anexo E) y un kit de hierro, Reagenz Fe-1, Spectroquant Merck (1,14761.0001), para la medición de hierro lixiviado por los nanocatalizadores en el sistema de reacción. El principio del kit de hierro utilizado, se basa en la reducción de todos los iones hierro a iones  $Fe^{2+}$ ; éstos, en medio amortiguado con tioglicolato, forman con un derivado de triazina un complejo violeta rojiza que se determina fotométricamente.



Figura II.2. Material utilizado para la recuperación de HH

### II.3. Técnicas experimentales

#### II.3.1. Pruebas preliminares para la síntesis de los nanocatalizadores Fe-ZSM5 (cinéticas de intercambio)

Las cinéticas de intercambio se realizaron de acuerdo a lo reportado por Long y Yang (2001), efectuando mediciones de hierro cada 30 minutos. Se preparó una solución de cloruro ferroso 0.2 M (concentración de iones  $\text{Fe}^{2+}$ ) denominada solución madre. Se prepararon dos muestras con 200 ml de agua bidestilada en matraces Erlenmeyer de vidrio de 250 ml de capacidad con dos valores diferentes de pH (2.2 y 5.8). Se adicionaron 2 g de zeolita sódica a cada matraz y se ajustó nuevamente el pH a los valores correspondientes, se colocaron en agitación a 250 rpm y en calentamiento a 60 °C. Alcanzado el equilibrio térmico, a ambas muestras se les adicionaron los volúmenes adecuados de solución madre de hierro para satisfacer la relación molar  $\text{Fe}^{2+}/\text{Al}$  de 0.279. A estas muestras se les denominaron 1A y 1B (pH 2.2 y 5,8 respectivamente) y ambas se mantuvieron al pH indicado durante toda la cinética.

Se consideró como punto inicial de la cinética el momento de la adición de la solución de hierro. Para realizar el seguimiento de la concentración de hierro durante el tiempo de intercambio, se tomaron alícuotas de 100  $\mu\text{l}$  por duplicado a cada sistema de Fe-zeolita, al minuto 0, 30, 60, 90, 120, 150 y 390. La cinética se



dejó correr hasta el minuto 390, instante en el que se tomó la última alícuota. Al término de las cinéticas, los nanocatalizadores se filtraron al vacío en papel filtro Whatman número 4 Qualitative (125 mm Ø), midiendo el volumen del líquido filtrado y tomando una muestra para cuantificar la cantidad de hierro residual. Posteriormente, el sólido se suspendió en 500 ml de agua desionizada (Texon, 2001), se agitó durante una hora para retirar cualquier exceso de iones no intercambiados y 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. Las cuantificaciones de hierro en los filtrados se realizaron para, mediante un balance de masa, estimar la cantidad de hierro intercambiado.

El procedimiento anterior se realizó nuevamente para una relación molar  $Fe^{2+}/Al$  de 0.821, a pH de 2.2 y 5.8 nombradas 1 C y 1 D respectivamente. Las concentraciones de 1.08 mM y 3.19 mM corresponden a las relaciones molares Fe/Al de 0.279 y 0.821 respectivamente. La tabla II.5. muestra las condiciones a las que se efectuaron las cinéticas de intercambio.

Tabla II.5. Condiciones de límite inferior y superior del diseño experimental para las cinéticas de intercambio.

Muestra	1 A	1 B	1 C	1 D
Fe / Al	0.28	0.28	0.82	0.82
[Fe] (mM)	1.08	1.08	3.19	3.19
pH int	2.20	5.80	5.80	2.20

La cuantificación de hierro se realizó mediante análisis colorimétrica con el uso de un *kit* de hierro Reagenz Fe-1, Merck, y midiendo en un espectrofotómetro Spectroquant NOVA 60, marca Merck. La técnica se describe en su totalidad en el Anexo E (Solís, 2009).

Con los datos obtenidos del tiempo de contacto y las concentraciones de hierro, se determinó el tiempo necesario para realizar el intercambio iónico en su totalidad.



### II.3.2. 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).

- ☞ En 200 ml de agua bidestilada a pH 2.2 ó 5.8, según las condiciones del diseño experimental, se adicionaron 2 g de zeolita sódica (Na - ZSM5, Si/Al (mol/mol) = 12) y se colocaron en matraces Erlenmeyer de 250 ml. Se ajustó nuevamente el pH al valor inicial utilizando HCl 2 N y NaOH 0.1 N. Estos matraces fueron forrados con aluminio debido a que el hierro es un compuesto fotosensible.
- ☞ Se colocaron en agitación a 250 rpm y en calentamiento a 60 °C a presión atmosférica. La temperatura de intercambio se fijó en 60 °C debido a que se reporta la reducción de la esfera de hidratación del hierro a esta temperatura (Pieterse *et al.*, 2004).
- ☞ Por separado, se preparó una solución de cloruro de hierro ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) a concentración de 0.2 M [ $\text{Fe}^{2+}$ ] utilizando agua bidestilada (solución madre), de la cual se tomaron los volúmenes necesarios a adicionar a los matraces para satisfacer la relación molar  $\text{Fe}^{2+}/\text{Al}$  (0.279 ó 0.821) determinada en el diseño experimental.
- ☞ La adición de la solución de hierro se realizó sin detener la agitación, a temperatura y pH constantes. El momento de adición de la solución a los matraces fue considerado como el tiempo cero de contacto.
- ☞ Al haber transcurrido el tiempo de contacto determinado en el diseño experimental (39.9 ó 145.1 minutos), se recuperó el material sólido producido mediante filtración al vacío. La torta resultante se resuspendió en 500 ml de agua destilada 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 (nanocatalizadores Fe-ZSM5) se calcinó a la temperatura y durante el tiempo especificado en el diseño experimental.



Los nanocatalizadores fueron almacenados en frascos de polietileno para su posterior uso. Cada una de las síntesis se realizó por duplicado.

La caracterización de los nanocatalizadores sintetizados se describe en el Anexo E.

#### II.3.4. Pruebas de inactivación de huevos de *Ascaris suum*

Las pruebas de oxidación de los huevos de *A. suum* se realizaron de la siguiente manera:

- ☹ Se colocaron 150 ml de agua destilada a pH neutro en un matraz Erlenmeyer de polimetilpentano (PMP) de 250 ml. Se midió ORP y se colocó en agitación oscilatoria a 300 rpm.
- ☹ Se adicionaron 250  $\mu$ l de suspensión intermedia de huevos de *Ascaris* para obtener un promedio de 200 HH en el sistema de reacción. Se homogenizó la mezcla.
- ☹ Se pesó la cantidad necesaria de nanocatalizador para cumplir con la dosis de hierro requerida en el sistema de reacción. Posteriormente se adicionó el catalizador y se dejó 5 minutos en agitación para homogenizar la mezcla.
- ☹ Se adicionó, a cada uno de los matraces, la dosis de peróxido de hidrógeno establecida en el diseño experimental. Se permitió el tiempo de reacción de acuerdo al diseño.
- ☹ Al finalizar la reacción, la mezcla se filtró a través de un tamiz de malla no. 150 con el fin de recuperar el catalizador.
- ☹ Se tomaron tres muestras de 50 ml para determinar la viabilidad final de los huevos de *Ascaris suum* mediante filtrado en *swinnex* y tinción con azul de tripán.
- ☹ Del líquido filtrado se tomaron, lo más rápido posible, alícuotas de 9.5 ml por triplicado y de 5 ml por duplicado para la determinación de  $H_2O_2$  residual y hierro lixiviado, respectivamente.
- ☹ Finalmente se midieron los parámetros finales de ORP y pH al líquido filtrante. Se detuvo la reacción adicionando 500  $\mu$ l de  $Na_2S_2O_3$ .



## II.4. Técnicas analíticas

Durante la experimentación, tanto al influente como al efluente tratado se les determinaron:

Tabla II.6. Parámetros fisicoquímicos medidos en los sistemas de oxidación avanzada.de HH.

		Inicial	Final
<b>Parámetros fisicoquímicos</b>	pH	✓	✓
	Potencial de óxido-reducción	✓	✓
	Hierro residual		✓
	Peróxido de hidrógeno residual		✓

Los parámetros fisicoquímicos pH y potencial de óxido-reducción se realizaron con base en las técnicas propuestas por el *Standard Methods for the examination of water and wastewater* (APHA *et al.*, 1998, Anexo E)

### II.4.1. Recuperación, conteo y determinación de la viabilidad de los huevos de *A. suum*

A las muestras colectadas después de efectuada la reacción de oxidación, se le realizó el siguiente tratamiento:

- ☹ Cada muestra de 50 ml se filtró a través de membrana de nitrocelulosa con un diámetro de poro de 8.0  $\mu\text{m}$  soportada en *swinnex* de 2.5 cm de diámetro. La filtración de cada muestra, al igual que la adición del colorante, se realizó de manera lenta y por goteo para garantizar una buena recuperación de los huevos y una buena tinción de los mismos.
- ☹ A cada membrana se le realizó un enjuague con 30 ml de agua destilada con el fin de recuperar los huevos adheridos a las paredes del *swinnex*.
- ☹ Se hicieron pasar 5 ml de azul de tripán al 0.1 % a través de cada membrana y se dejaron en contacto durante 5 minutos. Se repitió este último paso ya que la zeolita remanente en la membrana puede llegar a absorber una cantidad considerable de colorante ocasionando la tinción inadecuada de los huevos de *Ascaris*.



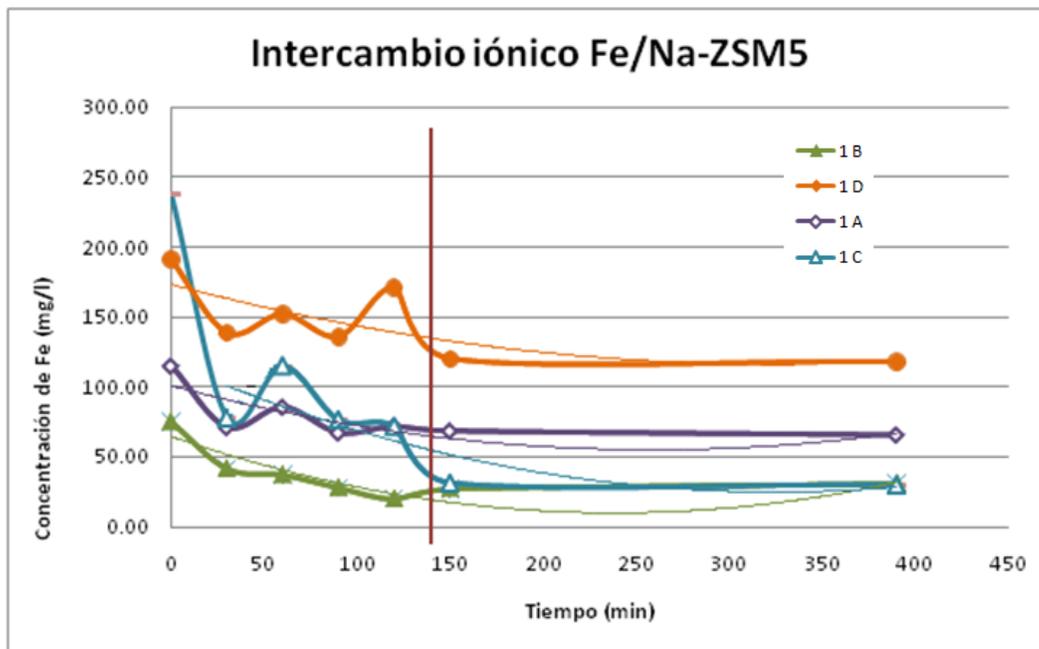
- ☹ Se filtraron 3 ml de alcohol etílico al 80 % por cada una de las membranas y posteriormente 3 ml de alcohol etílico grado absoluto con el fin retirar el exceso de colorante y deshidratar las membranas.
- ☹ Se sacaron las membranas de los *swinnex* y se colocaron en portaobjetos, colocando previamente una gota de glicerina para mantener hidratada la membrana durante su observación al microscopio.
- ☹ Finalmente, se cuantificaron los huevos de *Ascaris* en cada membrana, tanto viables (no teñidos) como no viables (teñidos o no fecundados), mediante microscopía óptica con el fin de determinar el porcentaje de viabilidad al finalizar el proceso Fenton Heterogéneo (ver Anexo C y D).



## Capítulo III . Resultados y discusión

### III.1. Resultados de pruebas preliminares para la síntesis de nanocatalizadores Fe-ZSM5

En cuanto a la síntesis de los nanocatalizadores, se propuso la realización de cinéticas de intercambio con el fin de estudiar el comportamiento del intercambio iónico del hierro con la zeolita sódica ZSM5 en función del tiempo y asegurar intercambio iónico en los tiempos establecidos en el diseño experimental, se realizaron cinéticas de intercambio con base al método reportado por Long y Yang (2001). En la Figura III.1. se muestran las gráficas correspondientes a la variación de la concentración de hierro en la solución en función del tiempo.



Muestra	1 A	1 B	1 C	1 D
Fe / Al	0.28	0.28	0.82	0.82
[Fe] (mM)	1.08	1.08	3.19	3.19
pH int	2.20	5.80	5.80	2.20

Figura III.1. Cinéticas de intercambio de hierro con zeolita Na-ZSM5

Es posible observar que para el minuto 145 (línea vertical roja), la concentración de hierro en la solución se mantiene constante, es decir, el sistema llega al equilibrio. Es por ello que  $t = 145$  minutos, se toma como nivel superior para el tiempo de intercambio en el diseño experimental.



### III.2. Contenido de hierro total en los nanocatalizadores Fe-ZSM5 preparados mediante intercambio iónico

Como se mencionó previamente, el diseño experimental se realizó en tres etapas; en la primera etapa se sintetizaron 32 nanocatalizadores por duplicado (64 nanocatalizadores en total) considerando las cinco variables reportadas en el diseño experimental para la síntesis de los nanocatalizadores: relación molar  $\text{Fe}^{2+}/\text{Al}$ , pH de intercambio, tiempo de intercambio, temperatura de calcinación y tiempo de calcinación. Posterior a la síntesis se realizó la cuantificación de hierro total presente en los nanocatalizadores mediante AA. Debido a los niveles seleccionados para la relación molar  $\text{Fe}/\text{Al}$ , el contenido teórico de hierro presente en los catalizadores es 0.60 % para una relación  $\text{Fe}^{2+}/\text{Al}$  de 0.279 y 1.78 % para una relación molar  $\text{Fe}^{2+}/\text{Al}$  de 0.821. En la Tabla III.1. y III.2. se presentan los promedios de los resultados del contenido de hierro medido en los nanocatalizadores, reportado como porcentaje en peso y para cada uno de los niveles de la relación molar  $\text{Fe}^{2+}/\text{Al}$ .

Tabla III.1. Promedios del contenido de hierro en los nanocatalizadores Fe-ZSM5 cuantificado mediante AA y sus condiciones de síntesis para la relación molar  $\text{Fe}^{2+}/\text{Al} = 0.279$ .

EXP	A Fe/Al	D pH int	E T calc	F t calc	G t int	%Fe (N=4)	
						Bloque 1	Bloque 2
2	0.279	2.195	319.705	5.203	39.853	0.21 ± 0.045	0.23 ± 0.006
4	0.279	2.195	319.705	5.203	145.147	0.36 ± 0.032	0.51 ± 0.018
10	0.279	2.195	530.295	5.203	145.147	0.19 ± 0.001	0.44 ± 0.032
13	0.279	5.805	530.295	5.203	145.147	0.68 ± 0.0	0.73 ± 0.022
14	0.279	2.195	319.705	2.797	145.147	0.36 ± 0.008	0.38 ± 0.034
16	0.279	5.805	530.295	2.797	39.853	0.57 ± 0.004	0.53 ± 0.066
17	0.279	2.195	530.295	2.797	145.147	0.35 ± 0.0	0.32 ± 0.025
18	0.279	5.805	319.705	2.797	145.147	0.64 ± 0.008	0.77 ± 0.109
19	0.279	5.805	530.295	5.203	39.853	0.34 ± 0.021	0.31 ± 0.011
21	0.279	2.195	530.295	5.203	39.853	0.26 ± 0.050	0.25 ± 0.049
22	0.279	5.805	319.705	5.203	145.147	0.68 ± 0.025	0.79 ± 0.025
25	0.279	5.805	319.705	5.203	39.853	0.57 ± 0.0	0.56 ± 0.026
26	0.279	5.805	530.295	2.797	145.147	0.61 ± 0.087	0.65 ± 0.011
29	0.279	2.195	319.705	2.797	39.853	0.19 ± 0.025	0.15 ± 0.005
31	0.279	5.805	319.705	2.797	39.853	0.47 ± 0.021	0.56 ± 0.014
32	0.279	2.195	530.295	2.797	39.853	0.22 ± 0.025	0.19 ± 0.019
Mínimo						0.19	0.15
Máximo						0.68	0.79



Tabla III.2. Promedios del contenido de hierro en los nanocatalizadores Fe-ZSM5 cuantificado mediante AA y sus condiciones de síntesis para la relación molar  $Fe^{2+}/Al = 0.821$ .

EXP	A Fe/Al	D pH int	E T calc	F t calc	G t int	%Fe (N=4)	
						Bloque 1	Bloque 2
1	0.821	5.805	530.295	2.797	145.147	1.10 ± 0.052	1.20 ± 0.028
3	0.821	2.195	319.705	2.797	145.147	0.67 ± 0.015	0.78 ± 0.041
5	0.821	2.195	530.295	2.797	39.853	0.76 ± 0.295	0.71 ± 0.057
6	0.821	5.805	319.705	5.203	145.147	1.06 ± 0.011	1.27 ± 0.006
7	0.821	5.805	319.705	2.797	39.853	0.42 ± 0.034	0.52 ± 0.014
8	0.821	5.805	319.705	2.797	145.147	0.67 ± 0.115	1.12 ± 0.030
9	0.821	5.805	530.295	2.797	39.853	0.27 ± 0.022	0.61 ± 0.013
11	0.821	2.195	319.705	5.203	145.147	0.40 ± 0.140	0.62 ± 0.012
12	0.821	2.195	530.295	5.203	145.147	0.22 ± 0.022	0.59 ± 0.022
15	0.821	5.805	319.705	5.203	39.853	0.55 ± 0.066	0.56 ± 0.0
20	0.821	2.195	319.705	5.203	39.853	0.34 ± 0.046	0.31 ± 0.034
23	0.821	2.195	530.295	5.203	39.853	0.48 ± 0.265	0.28 ± 0.007
24	0.821	2.195	319.705	2.797	39.853	0.30 ± 0.041	0.23 ± 0.0
27	0.821	5.805	530.295	5.203	39.853	0.45 ± 0.017	0.52 ± 0.006
28	0.821	2.195	530.295	2.797	145.147	0.62 ± 0.004	0.60 ± 0.025
30	0.821	5.805	530.295	5.203	145.147	0.94 ± 0.137	1.19 ± 0.009
<b>Promedio</b>						0.58	0.69
<b>Mínimo</b>						0.22	0.23
<b>Máximo</b>						1.1	1.27

Analizando ambas tablas, es posible observar que el contenido de hierro (% Fe m/m) varió en un amplio rango (0.19 – 1.27%). Para el nivel bajo de la relación  $Fe^{2+}/Al$ , en algunos casos se alcanzó el 100 % de intercambio teórico (valor teórico = 0.60 % peso), obteniendo un promedio de 0.44 % m/m para ambos bloques; en cuanto a la reproducibilidad en el contenido de hierro, los experimentos 4, 10, 18, 29 y 31 presentaron variaciones significativas entre el bloque 1 y el bloque 2. En el caso de los nanocatalizadores sintetizados utilizando el valor del nivel superior de relación molar  $Fe^{2+}/Al$ , el promedio del contenido de hierro es de 0.64 %, valor muy por debajo del contenido teórico (valor teórico de hierro intercambiado = 1.78 % peso). En ninguna de las síntesis se alcanzó ese valor teórico de contenido de hierro y el 50 % de los experimentos presentó variaciones significativas entre el contenido de hierro presente en el bloque 1 y en



el bloque 2. La baja reproducibilidad en la cantidad de hierro intercambiado en la síntesis de los nanocatalizadores se ajusta a lo reportado por varios autores realizando la síntesis de catalizadores de hierro por el método de intercambio iónico en medio acuoso (Pérez-Ramírez *et al.*, 2002; Texon, 2001; Kumar *et al.*, 2004). Kumar *et al.*, (2004) establecieron que esto puede ser debido a que probablemente se involucran cationes de hierro oxo- o hidroxio- que pueden sufrir una transformación química compleja durante la calcinación posterior, produciendo materiales con alta variabilidad de contenido de hierro.

### **III.3. Pruebas de oxidación avanzada para la inactivación de huevos de *Ascaris suum* aplicando el sistema Fe-ZSM5/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(reacción tipo Fenton en fase heterogénea)**

#### *Parámetros fisicoquímicos*

En la Tabla III.3. se reportan los porcentajes de inactivación obtenidos en las pruebas de oxidación avanzada de huevos de *A. suum* aplicando el proceso tipo Fenton en fase heterogénea, en donde se aprecia que se tiene un amplio intervalo de inactivación en las 32 pruebas que varían entre 45.55 % y 86.97 %; en el 50 % de las pruebas del diseño (16 experimentos) se produjeron porcentajes de inactivación  $\geq 70$  % a 7 condiciones de reacción diferentes.



Tabla III.3. Condiciones de reacción y porcentajes de inactivación de huevos de *A. suum* obtenidos mediante la aplicación del proceso de Fenton en fase heterogénea.

Exp.	Fe / Al (mol/mol)	Dosis H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/l)	Fe / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (masa / masa)	pH intercambio	Temperatura calcinación (°C)	Tiempo de calcinación (h)	Tiempo de intercambio (min)	Tiempo de reacción (min)	Variable de respuesta (% inactivación)
1	0.821	21.34	0.067	5.8	530.3	2.8	145.1	79.5	47.9
2	0.279	6.16	0.335	2.2	319.7	5.2	39.9	79.5	64.4
3	0.821	6.16	0.335	2.2	319.7	2.8	145.1	79.5	51.3
4	0.279	21.34	0.067	2.2	319.7	5.2	145.1	79.5	67.5
5	0.821	21.34	0.067	2.2	530.3	2.8	39.9	160.5	45.6
6	0.821	21.34	0.335	5.8	319.7	5.2	145.1	79.5	68.3
7	0.821	6.16	0.335	5.8	319.7	2.8	39.9	160.5	54.2
8	0.821	21.34	0.067	5.8	319.7	2.8	145.1	160.5	54.6
9	0.821	6.16	0.335	5.8	530.3	2.8	39.9	79.5	67.0
10	0.279	21.34	0.067	2.2	530.3	5.2	145.1	160.5	66.2
11	0.821	6.16	0.067	2.2	319.7	5.2	145.1	160.5	68.0
12	0.821	6.16	0.067	2.2	530.3	5.2	145.1	79.5	56.4
13	0.279	6.16	0.335	5.8	530.3	5.2	145.1	79.5	63.7
14	0.279	21.34	0.335	2.2	319.7	2.8	145.1	160.5	80.0
15	0.821	6.16	0.067	5.8	319.7	5.2	39.9	79.5	47.9
16	0.279	21.34	0.335	5.8	530.3	2.8	39.8	160.5	71.6
17	0.279	21.34	0.335	2.2	530.3	2.8	145.1	79.5	76.0
18	0.279	6.16	0.067	5.8	319.7	2.8	145.1	79.5	46.1
19	0.279	21.34	0.067	5.8	530.3	5.2	39.9	79.5	73.8
20	0.821	21.34	0.335	2.2	319.7	5.2	39.9	160.5	78.0
21	0.279	6.16	0.335	2.2	530.3	5.2	39.9	160.5	79.1
22	0.279	6.16	0.335	5.8	319.7	5.2	145.1	160.5	69.8
23	0.821	21.34	0.335	2.2	530.3	5.2	39.9	79.5	78.5
24	0.821	21.34	0.067	2.2	319.7	2.8	39.9	79.5	75.0
25	0.279	21.34	0.067	5.8	319.7	5.2	39.9	160.5	74.4
26	0.279	6.16	0.067	5.8	530.3	2.8	145.1	160.5	65.2
27	0.821	6.16	0.067	5.8	530.3	5.2	39.9	160.5	74.0
28	0.821	6.16	0.335	2.2	530.3	2.8	145.1	160.5	77.9
29	0.279	6.16	0.067	2.2	319.7	2.8	39.9	160.5	81.0
30	0.821	21.34	0.335	5.8	530.3	5.2	145.1	160.5	87.0
31	0.279	21.34	0.335	5.8	319.7	2.8	39.9	79.5	84.3
32	0.279	6.16	0.067	2.2	530.3	2.8	39.9	79.5	79.1

En el experimento 30 de este diseño se obtuvo la mayor inactivación donde se alcanzó un porcentaje de inactivación de 86.97 % con una dosis de peróxido de



21.3 mg/l, una relación másica Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 0.335 y un tiempo de reacción de 160.5 minutos en un medio a pH neutro y utilizando el nanocatalizador sintetizado con una relación molar Fe/Al de 0.821, pH de intercambio igual a 5.8, tiempo de contacto de 145.1 minutos, 530.3 °C y 5.2 h de temperatura y tiempo de calcinación respectivamente. Comparando este resultado con los encontrados en la literatura para el proceso tipo Fenton en fase heterogéneo y Fenton clásico (Tabla III.4.), el porcentaje obtenido es superior en comparación con el reportado por Ramírez *et al.* (2006, 48.70 %) mediante Fenton clásico asistido con UV y para el reportado por Redondo (2010, 5.53 %) mediante una combinación de Fenton homogéneo y heterogéneo; no es el caso de Solís (2009) quién reportó 87.93 % para Fenton en fase homogénea, 0.96 % superior al obtenido en el presente trabajo. Este porcentaje no es significativo tomando en cuenta que el proceso clásico se llevó a cabo a pH = 3, con una dosis de peróxido 5.15 % superior, una relación Fe/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 18 veces más alta que la utilizada en el presente estudio y con la asistencia de luz UV; sin embargo requirió menor tiempo de reacción (32.5 min. contra 160.5 min.), esto posiblemente debido a que la transferencia del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> hasta los sitios activos dentro de la zeolita y la posterior transferencia de los radicales <sup>•</sup>OH formados fuera de la zeolita y hasta los huevos de *Ascaris*, son el paso limitante en este proceso.

Tabla III.4. Porcentajes de inactivación en procesos Fenton homogéneo, heterogéneo y asistido con UV.

Autor	Tipo de proceso de Fenton	pH de reacción	Dosis de peróxido (mg/l)	Dosis de catalizador (g/l)	Tiempo de contacto (min.)	% de inactivación
Ramírez <i>et al.</i> , (2006)	Clásico	4.5	22.5	0.135	33	48.7
Solís, (2009)	Clásico asistido con UV	3	22.5	0.135	32.5	87.93
Redondo, (2010)	Heterogéneo	6	1000	1	180	5.53
Este trabajo	Heterogéneo	7	21.34	0.076	160.5	86.97

En cada una de las pruebas de oxidación, además de cuantificar la inactivación de huevos de helmintos, se realizaron mediciones de pH y ORP, al inicio y al final de



la reacción, y cantidad residual de peróxido de hidrógeno y hierro lixiviado por los catalizadores (Tabla III.5.)

Tabla III.5. Parámetros fisicoquímicos medidos en las pruebas de oxidación avanzada de huevos de *A. suum* mediante el proceso de Fenton heterogéneo.

Exp.	Parámetros fisicoquímicos iniciales		Parámetros fisicoquímicos finales					Variable de respuesta (% inactivación)
	pH	ORP (mV)	pH	ORP (mV)	Fe lixiviado (mg/l)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> residual (mg/l)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> consumido (%)	
1	7.0	206.00	6.5	341.50	0.03	17.89	19.20	47.9
2	7.0	212.70	4.8	342.25	0.07	5.98	23.46	64.4
3	6.9	222.05	5.8	331.30	0.20	5.80	25.79	51.3
4	7.0	210.75	5.2	407.25	0.17	18.71	15.51	67.5
5	7.1	206.90	6.5	345.80	0.05	17.95	18.97	45.6
6	7.0	193.55	6.3	377.95	0.10	19.71	10.98	68.3
7	7.1	205.30	6.6	334.60	0.04	5.18	33.73	54.2
8	7.0	197.15	6.4	292.30	0.04	17.05	23.02	54.6
9	7.0	202.45	6.6	338.30	0.08	6.70	14.30	67.0
10	7.1	203.35	6.0	298.75	0.03	18.46	16.64	66.2
11	7.0	162.05	6.2	317.60	0.02	4.72	22.61	67.9
12	7.0	176.70	6.2	230.15	0.02	5.21	5.33	56.4
13	7.0	187.10	6.5	236.50	0.02	4.87	11.45	63.7
14	7.1	158.75	4.4	416.85	0.05	18.25	20.75	80.0
15	7.0	174.90	6.8	255.75	0.02	5.25	14.06	47.9
16	7.1	176.90	6.6	272.75	0.04	15.78	20.43	71.6
17	7.0	183.95	6.7	295.50	0.06	18.59	19.27	76.0
18	7.0	197.25	6.6	240.65	0.01	6.65	22.49	46.1
19	7.0	179.70	6.7	273.35	0.03	24.28	10.57	73.8
20	6.9	170.95	4.7	277.40	0.06	16.18	18.39	78.0
21	7.0	176.30	6.1	255.40	0.05	5.85	8.54	79.1
22	7.0	172.10	6.4	310.25	0.05	7.08	20.80	69.8
23	7.0	178.80	5.7	270.35	0.08	23.79	7.51	78.5
24	7.1	200.35	5.0	248.55	0.01	22.37	13.04	75.0
25	7.1	101.50	6.2	336.70	0.06	23.07	8.32	74.5
26	7.0	193.95	6.5	340.05	0.09	6.86	21.59	65.2
27	7.1	166.95	6.4	327.85	0.03	4.18	22.77	74.0
28	7.1	157.45	6.1	335.05	0.03	3.98	26.46	77.9
29	7.1	179.00	5.7	334.50	0.03	4.41	18.63	81.0
30	7.1	178.35	6.4	362.70	0.04	18.31	13.92	87.0
31	7.0	117.30	6.6	333.80	0.04	18.46	12.95	84.3
32	7.0	121.60	6.3	289.50	0.02	4.30	27.64	79.1



En cuanto al ORP, es un parámetro de utilidad ya que es posible correlacionar el valor de potencial redox con la eficiencia del proceso de oxidación. Al inicio de la reacción el valor medido de ORP se encuentra relacionado con el tipo de agua a tratar y el tipo y concentración del contaminante presente, indicando valores en el rango de 150 a 250 mV. Como es posible observar en la Figura III.2. los valores iniciales de potencial redox se encuentran dentro del rango reportado por Martínez (2001) y colaboradores para aguas con contaminantes presentes.

En una operación por lotes, al tener valores de ORP estables entre 350 – 400 mV por varios minutos (Martínez *et al.*, 2001), puede interrumpirse la adición de peróxido de hidrógeno y considerarse finalizada la reacción de oxidación. En cuanto a los valores finales de ORP, la mayoría de los resultados se encuentran en el rango reportado para una reacción de oxidación, es decir, en todas las pruebas de oxidación se tienen valores de ORP superiores a los iniciales, lo cual es un indicio de que la reacción de oxidación se está llevando a cabo. Para la prueba en la cual se obtuvo el mayor porcentaje de inactivación (experimento 30), el valor del potencial redox es de 362.7 mV, valor dentro del rango propuesto para una reacción de oxidación.



## Variación del ORP en las pruebas de inactivación

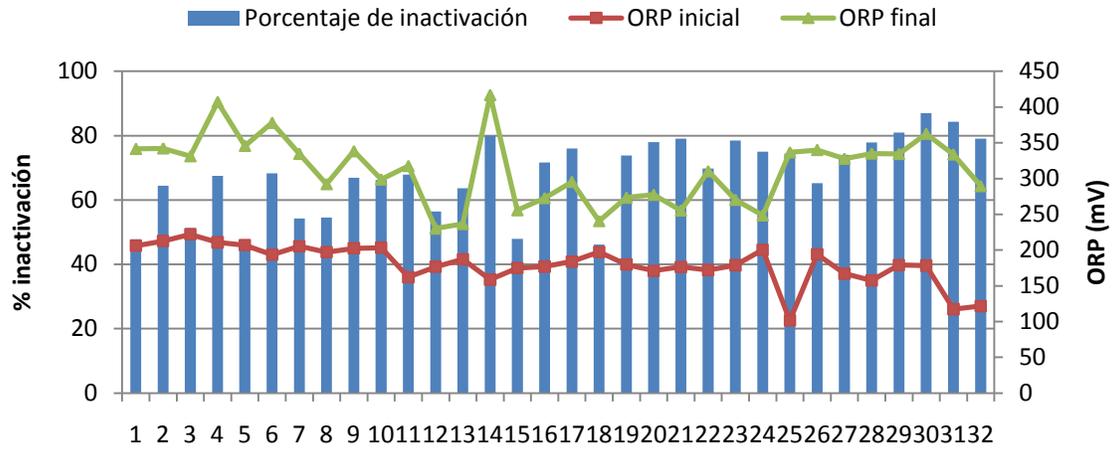


Figura III.2. Variación de los valores iniciales y finales de ORP comparados con los porcentajes de inactivación de HH obtenidos en las pruebas de oxidación avanzada.

## Variación del pH en las pruebas de inactivación

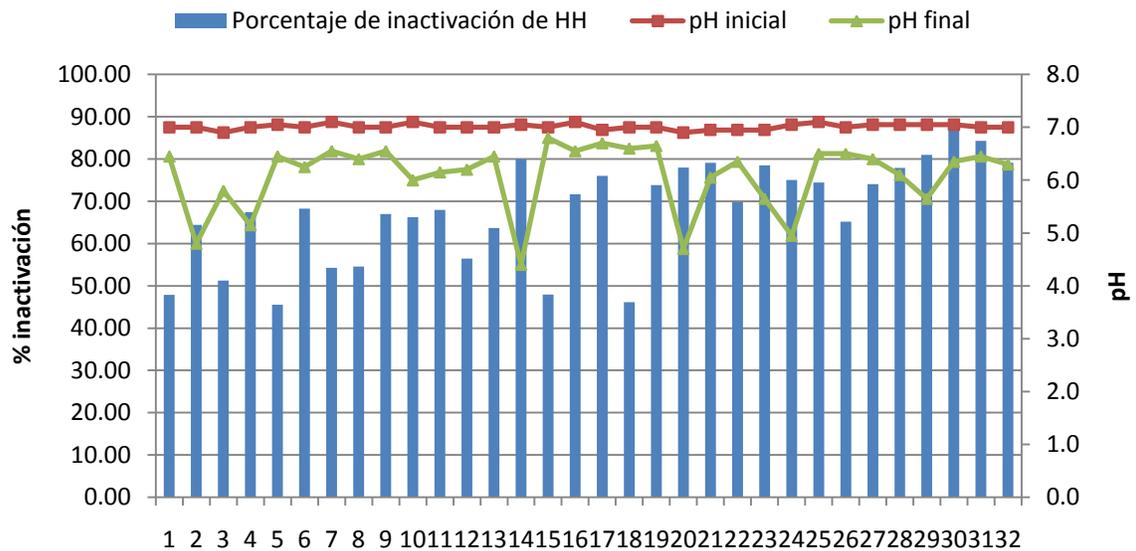


Figura III.3. Variación de pH inicial y final en las pruebas de oxidación comparadas con los porcentajes de inactivación de HH obtenidos en las pruebas de oxidación avanzada.



En cuanto a los resultados de pH (Figura III.3.), los valores iniciales se fijaron en un valor de  $7 \pm 0.1$ , valor en el cual se pretendía llevar a cabo satisfactoriamente el proceso de Fenton en fase heterogénea. Al finalizar la reacción, el 90 % de los resultados mantuvieron un pH mayor o igual a 5, la caída de pH es resultado de la fragmentación de materia orgánica en ácidos orgánicos. Para el experimento de mayor porcentaje de inactivación (prueba 30), partiendo de un pH inicial de 7.1 unidades el pH disminuyó únicamente 0.7 unidades, es decir, el pH final del sistema es de 6.4, valor aceptable para el efluente proveniente del proceso de oxidación vía Fenton heterogéneo en comparación con el efluente proveniente de un proceso de Fenton clásico (pH final entre 3 y 4).

Es posible observar en los resultados de la variable de respuesta y pH final del sistema reaccionante, que no existe una correlación directa entre ambos ya que podemos encontrar altos porcentajes de inactivación a valores de pH ácidos (experimento 14 y 20) o a valores de pH cercanos a la neutralidad (experimento 30 y 31, por ejemplo) al igual que bajos porcentajes de inactivación a pH ácidos o cercanos a la neutralidad (ej. experimento 2 y 5 respectivamente).

Este parámetro es de gran importancia en el proceso de Fenton clásico (en fase homogénea), ya que de él depende la eficiencia del proceso. Para el proceso en fase heterogénea, este parámetro parece no influir de manera significativa al trabajar en valores de pH cercanos a la neutralidad y ligeramente ácidos, relacionando este hecho con la estructura de la zeolita donde los iones de hierro se encuentran bajo la influencia de la fuerza del campo electrostático de la misma; la interacción entre los iones de hierro cargados positivamente y la estructura de la zeolita cargada negativamente puede posponer o prevenir la formación de iones hidro-complejos de hierro en este rango de pH. Por otra parte, Aleksic *et al.* (2010), sugieren que a valores de pH fuertemente ácidos, el campo electrostático de la zeolita se debilita favoreciendo así la lixiviación de iones hierro.

En cuanto al hierro lixiviado por los catalizadores utilizados en el proceso de oxidación (Figura III.4.), en la totalidad de las pruebas se obtuvo una mínima



lixiviación de hierro, es decir, el proceso dominante en la oxidación de materia orgánica presente es el proceso de Fenton heterogéneo; Chen *et al.* (2001) proponen que a valores mayores de 2 mg de hierro /l, el proceso de oxidación avanzada que domina la degradación de materia orgánica, es el proceso de Fenton en fase homogénea. Debido a que los valores de hierro lixiviado se encuentran en el rango de 0.01 mg/l (valor mínimo) y 0.20 mg/l (valor máximo), valores por debajo del valor estipulado por la NOM-127-SSA1-1994 (0.3 mg/l) para agua de uso y consumo humano, no es necesario aplicar un tratamiento adicional en lo que respecta al contenido de hierro en el efluente.

### Hierro lixiviado por los nanocatalizadores Fe-ZSM5 en la pruebas de oxidación

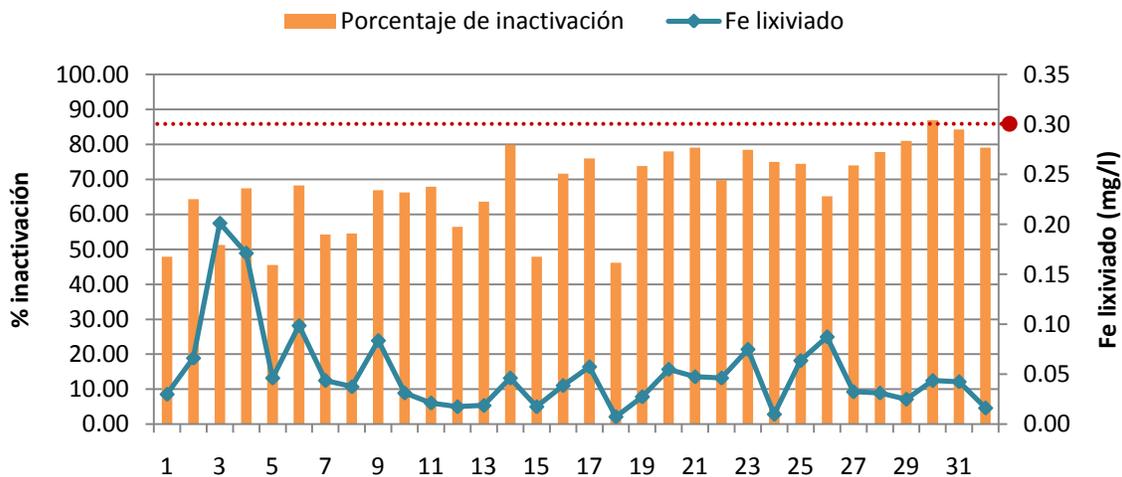


Figura III.4. Hierro lixiviado por los nanocatalizadores Fe-ZSM5 utilizados durante las pruebas de inactivación de huevos de *A. suum* utilizando el proceso de Fenton heterogéneo.

El consumo de peróxido de hidrógeno se encuentra indirectamente relacionado con la inactivación de los huevos de helmintos, ya que la cantidad de oxidante determina la cantidad de radicales hidroxilo formados en el medio de reacción, no por ello una gran cantidad de peróxido garantizará un alto porcentaje de inactivación (como se puede observar en la Figura III.5. experimento no. 8). Esto último se debe a que durante el proceso Fenton existen reacciones que entran en competencia con las reacciones de oxidación del contaminante.



## Consumo de peróxido de hidrógeno en las pruebas de oxidación avanzada

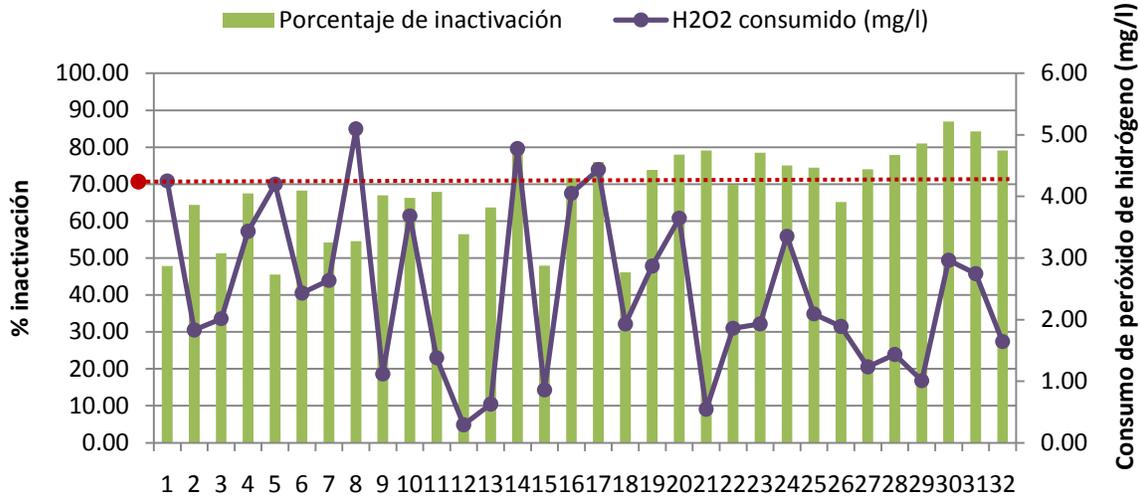


Figura III.5. Consumo de peróxido de hidrógeno durante las pruebas de oxidación de huevos de *A. suum* mediante el proceso de Fenton heterogéneo.

Al analizar el porcentaje de inactivación en función del consumo de peróxido de hidrógeno, en la totalidad de las pruebas realizadas, el consumo de peróxido no superó los 5.10 mg/l, lo cual indica que en todas las pruebas se sobre dosificó el oxidante. En la prueba que presentó mayor porcentaje de inactivación, el consumo de peróxido fue de 13.92 % de una dosis inicial de 21.34 mg/l, es decir un consumo de 2.96 mg/l de peróxido para una inactivación de 86.97 %, indicando que la eficiencia de la reacción es baja. Una posible solución a este inconveniente es la disminución de la dosis inicial de peróxido de hidrógeno y la dosificación gradual del mismo durante el proceso de tratamiento, esto con el fin de favorecer el consumo total del oxidante esperando favorecer también el porcentaje de inactivación de huevos de helminto.

### Análisis estadístico

Con el fin de determinar si el conjunto de datos obtenidos de la experimentación realizada es válido y preciso, así como para determinar qué factores individuales afectan significativamente en el proceso estudiado y los efectos generados de las combinaciones de los factores, se realizó un análisis de varianza (ANOVA).



Con fines de ahorro en tiempo para la obtención de resultados, el análisis de varianza se realizó con ayuda del programa estadístico computacional Statgraphics versión XV. El uso de este tipo de programas, permite obtener de manera sencilla, rápida y confiable diversos parámetros de utilidad en la interpretación de resultados.

Es un hecho común que en análisis estadísticos se fije un nivel de significancia de  $\alpha=0.05$ , es decir, un nivel de confianza de 95 %. El valor P, en la estadística, es ampliamente utilizado en la toma de decisiones, puede definirse como el nivel de significancia menor en el que el valor observado de la estadística de prueba es significativo. Para el presente trabajo, el paquete estadístico Statgraphics presenta el cálculo para el valor P.

A continuación se presenta la tabla ANOVA para los resultados obtenidos durante las pruebas de oxidación avanzada para la inactivación de huevos de helminto mediante proceso de Fenton heterogéneo.



Tabla III.6. Análisis de varianza para los resultados obtenidos en las pruebas de oxidación avanzada para los HH mediante el proceso de Fenton heterogéneo.

Factor	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media de cuadrados	Cociente F	Valor P
<b>A: Fe/Al</b>	767.775	1	767.775	70.450	0.000
<b>B: Dosis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	436.967	1	436.967	40.100	0.000
<b>C: Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	1025.520	1	1025.520	94.100	0.000
<b>D: pH intercambio</b>	343.037	1	343.037	31.480	0.000
<b>E: Temperatura de calcinación</b>	122.185	1	122.185	11.210	0.002
<b>F: Tiempo de calcinación</b>	227.746	1	227.746	20.900	0.000
<b>G: Tiempo de intercambio</b>	423.279	1	423.279	38.840	0.000
<b>H: Tiempo de reacción</b>	393.675	1	393.675	36.120	0.000
<b>AB+CF+DG</b>	3.427	1	3.427	0.310	0.579
<b>AC+BF</b>	205.600	1	205.600	18.870	0.000
<b>AD+BG</b>	13.313	1	13.313	1.220	0.277
<b>AE</b>	54.890	1	54.890	5.040	0.031
<b>AF+BC</b>	743.448	1	743.448	68.220	0.000
<b>AG+BD</b>	258.767	1	258.767	23.740	0.000
<b>AH</b>	13.041	1	13.041	1.200	0.282
<b>BE</b>	827.641	1	827.641	75.940	0.000
<b>BH</b>	718.843	1	718.843	65.960	0.000
<b>CD+FG</b>	78.699	1	78.699	7.220	0.011
<b>CE</b>	200.541	1	200.541	18.400	0.000
<b>CG+DF</b>	360.003	1	360.003	33.030	0.000
<b>CH</b>	5.034	1	5.034	0.460	0.501
<b>DE</b>	200.683	1	200.683	18.410	0.000
<b>CH</b>	37.623	1	37.623	3.450	0.072
<b>EF</b>	84.617	1	84.617	7.760	0.009
<b>EG</b>	40.116	1	40.116	3.680	0.063
<b>EH</b>	60.004	1	60.004	5.510	0.025
<b>FH</b>	330.013	1	330.013	30.280	0.000
<b>GH</b>	669.580	1	669.580	61.440	0.000
<b>Error total</b>	381.439	35	10.898		
<b>Total</b>	9027.510	63			

El realizar la comparación del valor P general con el valor P de cada factor y de la interacción de los factores, nos permite tener conciencia del efecto que pueden



tener los factores individuales o sus interacciones sobre la variable de respuesta, en este caso, el porcentaje de inactivación de HH. Por tanto, todos los valores P de los factores que se encuentren por debajo del valor P general, tendrán un efecto significativamente diferente de cero sobre la variable de respuesta. Un valor P considerado estadísticamente significativo, es aquel menor a 0.05 con un nivel de confianza de 95 %, establecido por el programa Statgraphics para este estudio.

En la Tabla III.6. se observa que existen 22 efectos con un valor P menor al valor P general (0.05), indicando que son significativos para la variable de respuesta con un nivel de confianza de 95.775 %.

Gráfica de Pareto estandarizada para el porcentaje de inactivación de HH

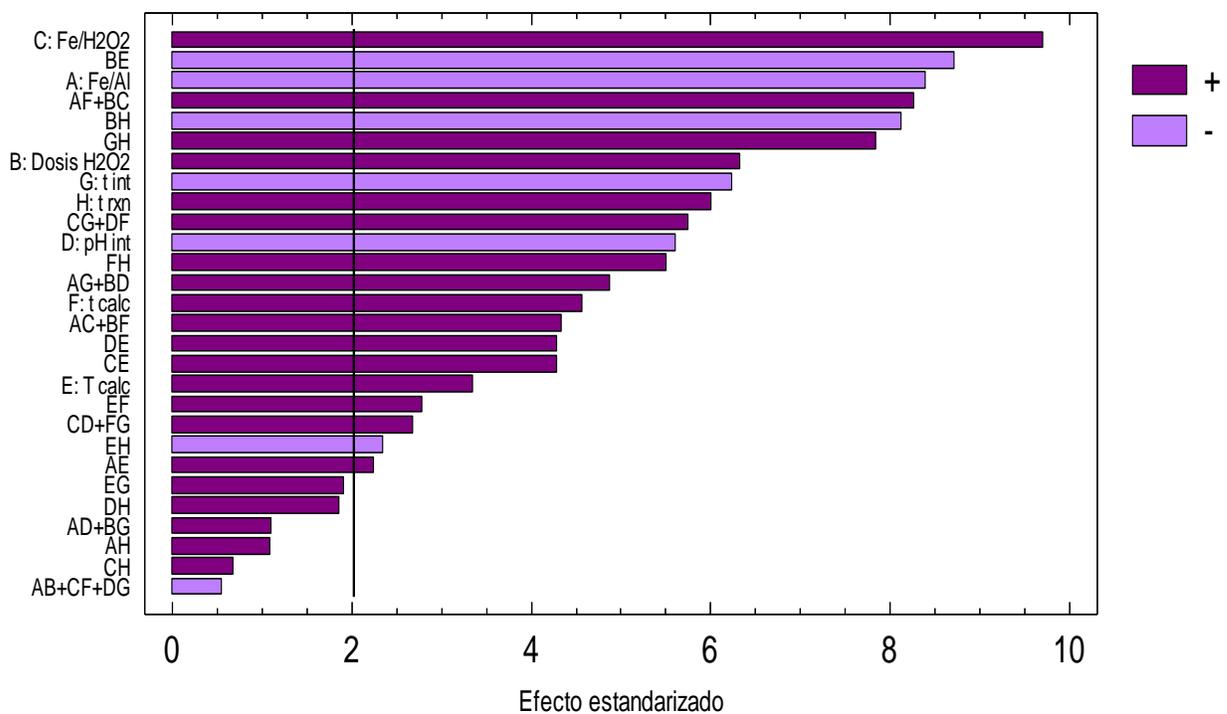


Figura III.6. Gráfica de Pareto del diseño experimental de tamizado de variables.

La gráfica de Pareto (Figura III.6.) nos muestra la influencia (positiva o negativa) de cada variable individual y las interacciones de las mismas sobre el porcentaje de inactivación de HH. Las variables con efecto positivo en la respuesta, es decir,



un incremento en estas variables genera un incremento en el porcentaje de inactivación, de mayor a menor influencia son:

- ☹ *Variables individuales:* C: relación másica  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ , B: dosis de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , H: tiempo de reacción, F: tiempo de calcinación y E: temperatura de calcinación.
- ☹ *Interacción y suma de interacciones:* AF+BC, GH, CG+DF, FH, AG+BD, AC+BF, DE, CE, EF, CD+FG y AE.

Los efectos negativos de las variables e interacciones hacia la respuesta son aquellos que al disminuir su valor producen un aumento en la variable de respuesta. De acuerdo a la gráfica de Pareto las variables significativas en orden decreciente son:

- ☹ *Variables individuales:* A: relación molar Fe/Al, G: tiempo de intercambio y D: pH de intercambio.
- ☹ *Interacción y suma de interacciones:* BE, BH, y EH.

A causa de que todos los factores individuales influyen de manera significativa en la variable de respuesta, se realiza el tamizado de variables considerando criterios técnicos y económicos. Como primer paso se analizaron los factores que afectan negativamente la variable de respuesta. El primer factor a considerar es el factor A, factor involucrado en la síntesis de los nanocatalizadores y que corresponde a la relación molar Fe/Al y es proporcional al contenido de hierro en los nanocatalizadores. Debido a que este factor influye de manera negativa en la respuesta, se decidió fijarlo en el nivel bajo del diseño que corresponde a una relación 0.279 mol/mol con el fin de favorecer la inactivación de HH.

El pH de intercambio, factor D involucrado en la síntesis por II, es un factor que igualmente influye de manera negativa en el porcentaje de inactivación. Con el fin de aumentar el valor de la variable respuesta, se decidió fijar el pH de intercambio a un valor de 2.2 (nivel bajo en el diseño experimental). Un aspecto adicional que se consideró en la toma de esta decisión fue el diagrama de zonas de predominio



del hierro correspondiente a la Figura I.4., en el cual se observa que al valor de pH 2.2 existen mayoritariamente las especies de hierro en forma de iones  $Fe^{2+}$  que se intercambian en los sitios de la zeolita ZSM-5. Si comparamos con el valor del nivel superior de este factor, pH = 5.8, las especies predominantes en este valor son especies  $Fe(OH)_2$  que no son especies de intercambio.

Un factor considerado debido a la importancia en los costos del proceso fue la dosis de peróxido de hidrógeno alimentada al proceso de inactivación de huevos de *Ascaris*. Considerando que en la totalidad de las pruebas de inactivación no se superó el consumo de peróxido de 5.10 mg/l, se decidió suministrar pequeñas dosis del reactivo (nivel inferior del DE, dosis de peróxido = 6.16 mg/l) con el fin de disminuir los costos del proceso de inactivación. En adición, es posible observar que en la tabla de resultados (Tabla III.3.) el experimento 29 presenta un 81% de inactivación suministrando la mínima dosis de  $H_2O_2$  propuesta en el diseño experimental, lo cual sugiere que es factible operar con bajas dosis de peróxido y obtener porcentajes de inactivación aceptables.

Otro factor que tiene impacto en los costos del proceso de producción de los nanocatalizadores es el tiempo de calcinación, por lo que es recomendable fijar este factor en el nivel bajo del diseño, es decir, un tiempo de 2.8 horas. El experimento 29, antes mencionado, también opera con el valor de este factor. Considerando los puntos anteriores, se presenta la siguiente tabla comparando las cuatro pruebas que obtuvieron un porcentaje de de inactivación superior a 80 %.

Tabla III.7. Comparación entre las pruebas de oxidación avanzada de HH que presentaron un porcentaje de inactivación superior a 80 %.

Exp	Fe / Al (mol/mol)	Dosis $H_2O_2$ (mg/l)	Fe / $H_2O_2$ (masa/masa)	pH int.	Temp. Cal. (°C)	Tiem. de calc. (h)	Tiem. de int. (min)	Tiem. de reac. (min)	Consumo de $H_2O_2$ (mg/l)	Dosis de nanocatalizador (g/l)	% inactivación
14	0.279	21.34	0.335	2.2	319.7	2.8	145.1	160.5	4.45	0.197	80.0
29	0.279	6.16	0.067	2.2	319.7	2.8	39.9	160.5	1.03	0.021	81.0
30	0.821	21.34	0.335	5.8	530.3	5.2	145.1	160.5	2.68	0.076	87.0
31	0.279	21.34	0.335	5.8	319.7	2.8	39.9	79.5	2.81	0.153	84.3



Se observa que la prueba 29 es la que cumple con los cuatro factores fijados a partir de las consideraciones técnicas y económicas (relación molar Fe/Al=0.279, tiempo de calcinación=2.8 h, pH de intercambio=2.2 y dosis de peróxido=6.16 mg/l); además de esto, es la prueba con el menor consumo de peróxido de hidrógeno (1.03 mg/l, 43 % del consumo en el experimento 30), igualmente el tiempo de intercambio y tiempo de calcinación son menores (2.8 h y 319.7 °C respectivamente), en comparación con la prueba de mayor porcentaje de inactivación. Bajo todas estas condiciones, el porcentaje de inactivación del experimento 29 es de 80 %, únicamente 6 % inferior al porcentaje de inactivación del experimento 30. En adición, realizando una estimación de costos para los experimentos 29 y 30 y comparándolos (Tabla III.8. y Tabla III.9.), es posible determinar que el experimento 29 es preferible sobre el 30, ya que cumple con las consideraciones realizadas y tiene un menor costo aplicarlo.

Tabla III.8. Estimación de costos para la síntesis de los nanocatalizadores Fe-ZSM5-29 y Fe-ZSM5-30.

Exp.	Tiempo intercambio (h)	Tiempo de calcinación (h)	Fe teórico en ZSM5 (mg/g)	Costo de zeolita (\$/g)	Costo por calentamiento (\$ kW/h)	Costo sal precursora (\$/g)	Costo de producción (\$/g)
29	0.7	2.8	6.06	\$ 13.1	\$ 0.98	\$ 4.5	\$ 23.1
30	2.4	5.2	17.83	\$ 13.1	\$ 0.98	\$ 4.5	\$ 32.6

Tabla III.9. Estimación de costos para el proceso de oxidación bajo las condiciones de los experimentos 29 y 30.

Exp.	Tiempo reacción (h)	Dosis H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/l)	Dosis H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (µl/l)	Dosis Fe-ZSM5 (g/l)	Costo por agitación (\$ kW/h)	Costo de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (\$/ml)	Costo de Fe-ZSM5 (\$/g)	Costo de proceso (\$/l)
29	2.7	6.16	1.4	0.21	0.98	\$ 0.34	\$ 23.1	\$ 5.1
30	2.7	21.34	4.9	0.76	0.98	\$ 0.34	\$ 32.6	\$ 24.9



### III.4. Caracterización de los nanocatalizadores Fe-ZSM5

Con el fin de conocer un poco sobre las características del material sintetizado que presentó el mayor porcentaje de inactivación (Fe-ZSM5 30) y el material elegido considerando costos y eficiencia (Fe-ZSM5 29), así como la zeolita sin intercambiar (Na-ZSM5) se determinó área superficial y se realizaron microscopías electrónicas de barrido y de transmisión.

#### Área superficial

Se determinó el área superficial de los catalizadores 29 y 30, y de la zeolita antes del proceso de intercambio, mediante la técnica de adsorción de nitrógeno a 77 K utilizando el método BET (Anexo F). Como primer paso se determinaron las isotermas de adsorción de las tres muestras (Figura III.7.) del volumen de nitrógeno adsorbido en función de la presión relativa. La construcción de las isotermas es de importancia ya que su forma depende de la textura de los sólidos porosos (Leofanti *et al.*, 1998).

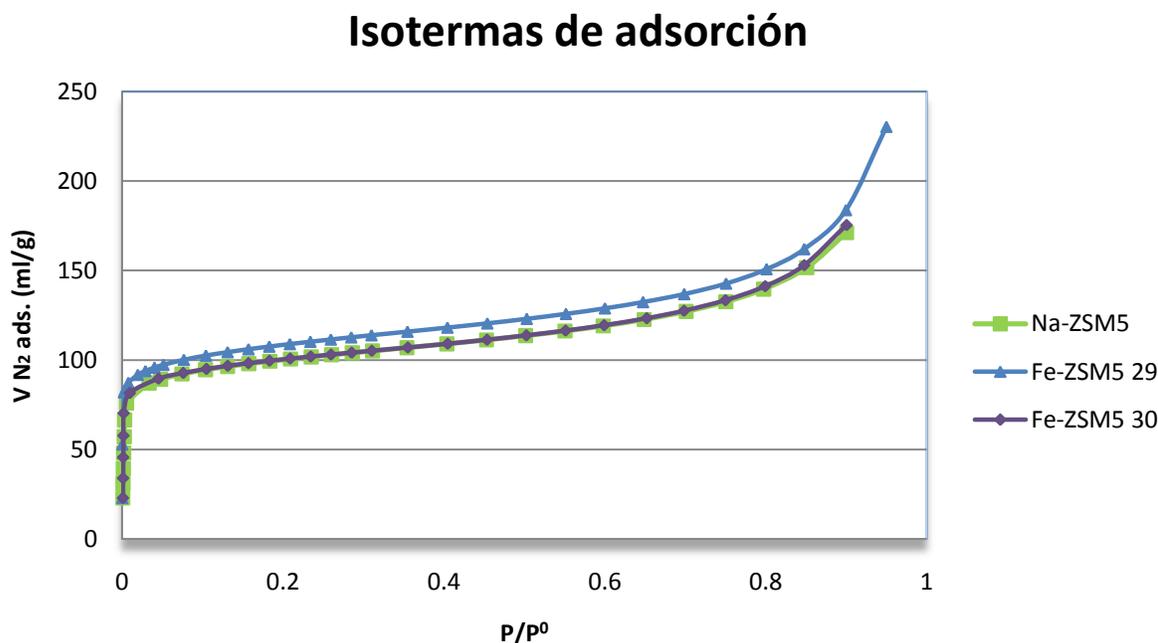


Figura III.7. Isotermas de adsorción de la zeolita sódica previo al intercambio iónico y de los catalizadores 29 y 30.



De acuerdo a la clasificación de la IUPAC para las isothermas de adsorción, existen 6 tipos de isothermas, de las cuales solo cuatro son usualmente encontrados en la caracterización de catalizadores (Figura III.8.).

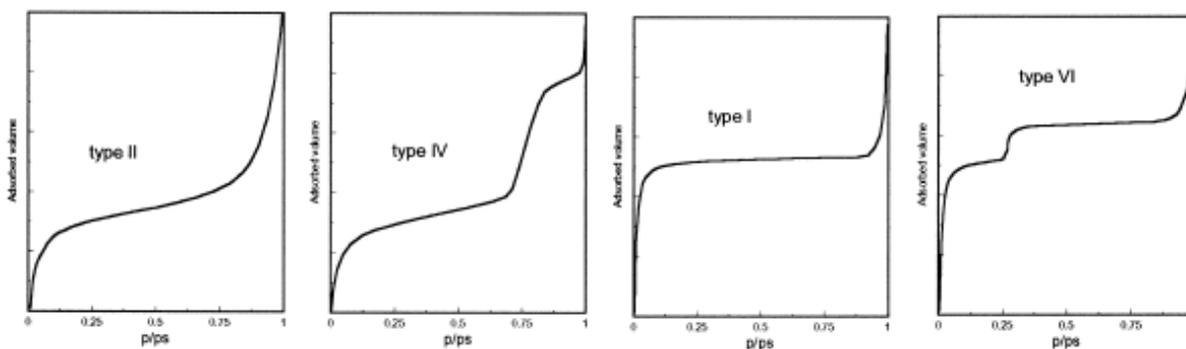


Figura III.8. Cuatro tipos de isothermas de adsorción usualmente encontradas en la adsorción de nitrógeno.

De acuerdo a los tipos de isothermas mostrados y a la información conocida acerca del material estudiado, las isothermas construidas en este trabajo son parecidas al tipo I, correspondientes a sólidos microporosos en los cuales la adsorción se lleva a cabo a presiones relativas muy bajas debido a la interacción fuerte entre las paredes de los poros y el adsorbato; en este caso, el llenado de los poros se lleva a cabo sin condensación capilar en la región de baja presión relativa ( $<0.3$ ). De esta manera el proceso se confunde con el proceso de formación de la monocapa. Una vez que los microporos se llenan, la adsorción sigue en la superficie externa, siguiendo la adsorción en multicapas. En cuanto a la histéresis en el proceso, se tiene una histéresis del tipo H3 de acuerdo a la clasificación de la IUPAC. Esta histéresis se encuentra generalmente en los sólidos conformados de agregados o aglomerados de partículas que forman poros en forma de rendijas (placas o partículas con aristas como cubos) con tamaño y/o forma no uniforme. La histéresis es generalmente debido a un comportamiento diferente entre la adsorción y la desorción. Los resultados del área superficial y volumen de poro se encuentran en la Tabla III.10.



Tabla III.10. Área BET y volumen de poro de la zeolita previo intercambio iónico y de los nanocatalizadores Fe-ZSM5 29 y Fe-ZSM5 30.

Muestra	Área (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	D <sub>p</sub> (Å)	Contenido de hierro total (%)
Na-ZSM5	329.33	0.265	3.21	0
Fe- ZSM5 29	324.27	0.357	4.39	0.17
Fe-ZSM5 30	297.18	0.271	4.67	1.08

Comparando los datos de los nanocatalizadores con el material de soporte, se aprecia que el área superficial no disminuye de manera considerable, sugiriendo que el método de síntesis utilizado no bloquea las bocas de los poros. Se observa también que el experimento elegido como el mejor del diseño experimental (Fe-ZSM5 29) presenta un área superficial ligeramente mayor que el nanocatalizador que presentó la mayor inactivación (Fe-ZSM5 30) relacionado, tal vez, a las cantidades de hierro presentes en cada uno de los nanocatalizadores. El área superficial del nanocatalizador 29 disminuye únicamente 1.5 % del área del soporte sin intercambiar. En cuanto al volumen y diámetro de poro, se tienen valores superiores en comparación con el soporte, esto debido quizá al tratamiento de calcinación al que fueron sometidos (Chen *et al.*, 2008).

### SEM

Las micrografías obtenidas a partir de la microscopía electrónica de barrido realizada, no muestra diferencias morfológicas visibles entre los nanocatalizadores sintetizados y el soporte (Na-ZSM5). El uso de detectores de electrones retrodispersados en el análisis, nos brinda una idea de la composición en cada uno de los nanocatalizadores ya que estos electrones se encuentran relacionados con el número atómico del material soportado, hierro en este caso. Las zonas con menor número atómico aparecen oscuras, mientras que las zonas con mayor número atómico aparecen brillantes, por tanto, las zonas que contiene hierro se verán brillantes en las micrografías. La comparación de las micrografías de los nanocatalizadores sintetizados, muestran diferencias en la composición



presentando un mayor brillo el nanocatalizador 30 debido a una mayor cantidad de hierro. La totalidad de las micrografías se encuentran adjuntadas en el Anexo H.

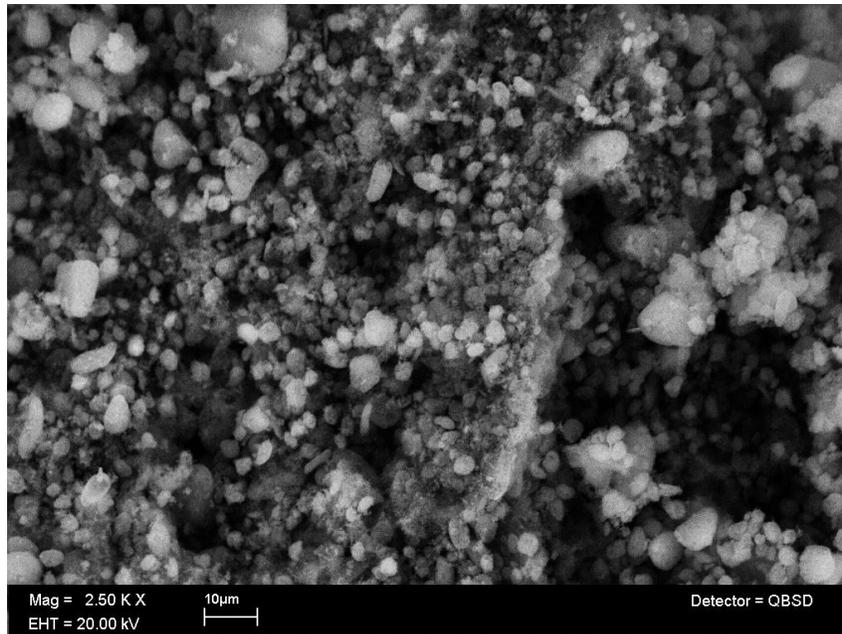


Figura III.9. Micrografía obtenida mediante SEM del nanocatalizador Fe-ZSM5 29 sintetizado mediante intercambio iónico en medio acuoso y con un aumento de 2500x.

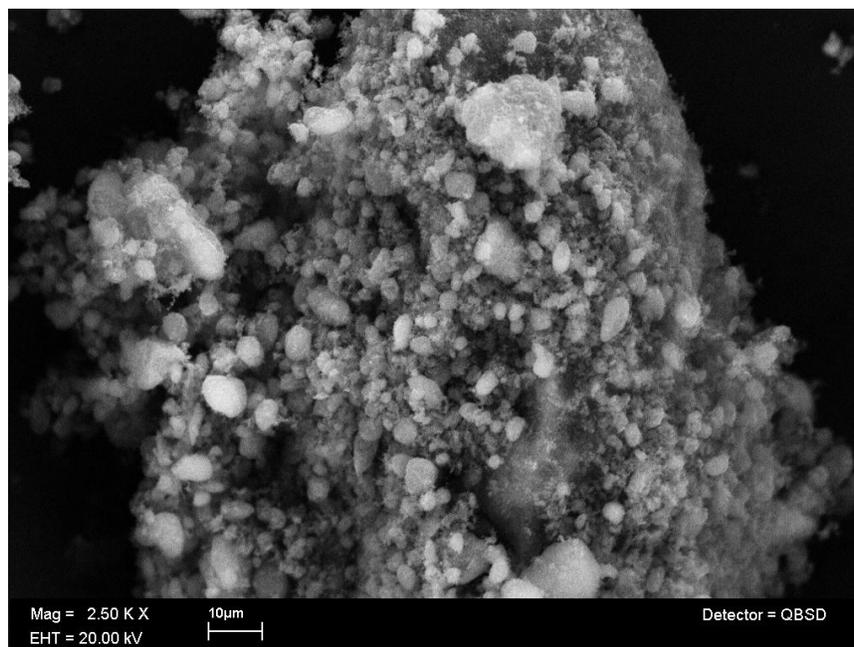


Figura III.10. Micrografía obtenida mediante SEM del nanocatalizador Fe-ZSM5 30 sintetizado mediante intercambio iónico en medio acuoso y con un aumento de 2500x.



## TEM

Los histogramas del tamaño de las nanopartículas soportadas en la zeolita, obtenidas a partir de las micrografías provenientes de la microscopía electrónica de transmisión, se muestran en las siguientes figuras:

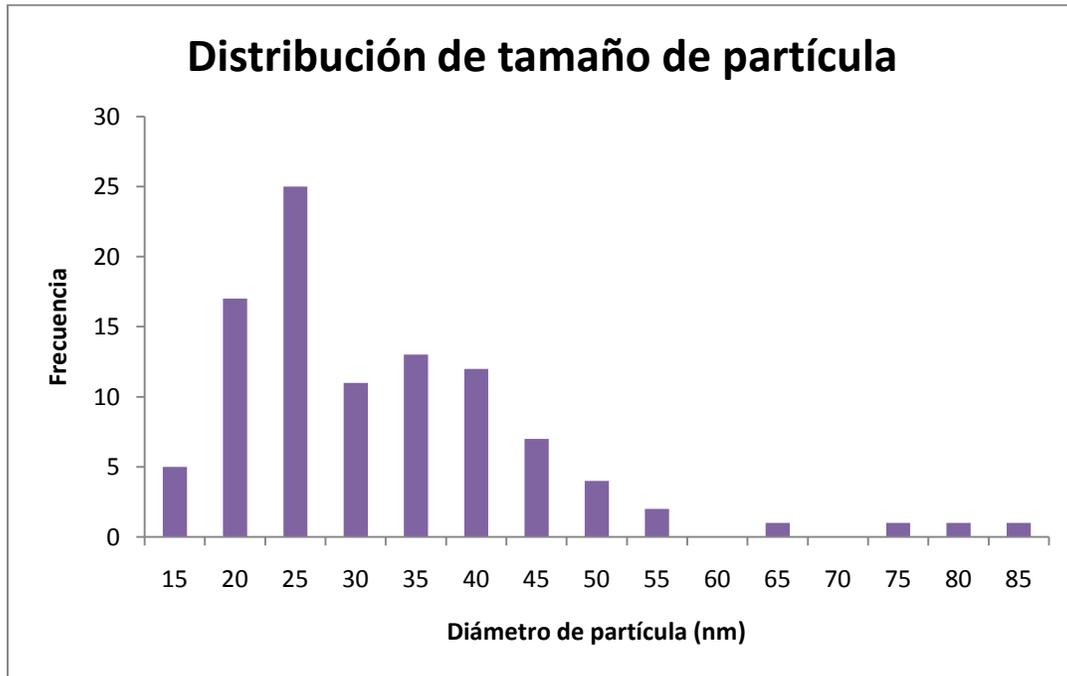


Figura III.11. Histogramas de tamaños de partícula obtenidos de imágenes de TEM para el nanocatalizador Fe-ZSM5 29 sintetizado mediante intercambio iónico en medio acuoso.

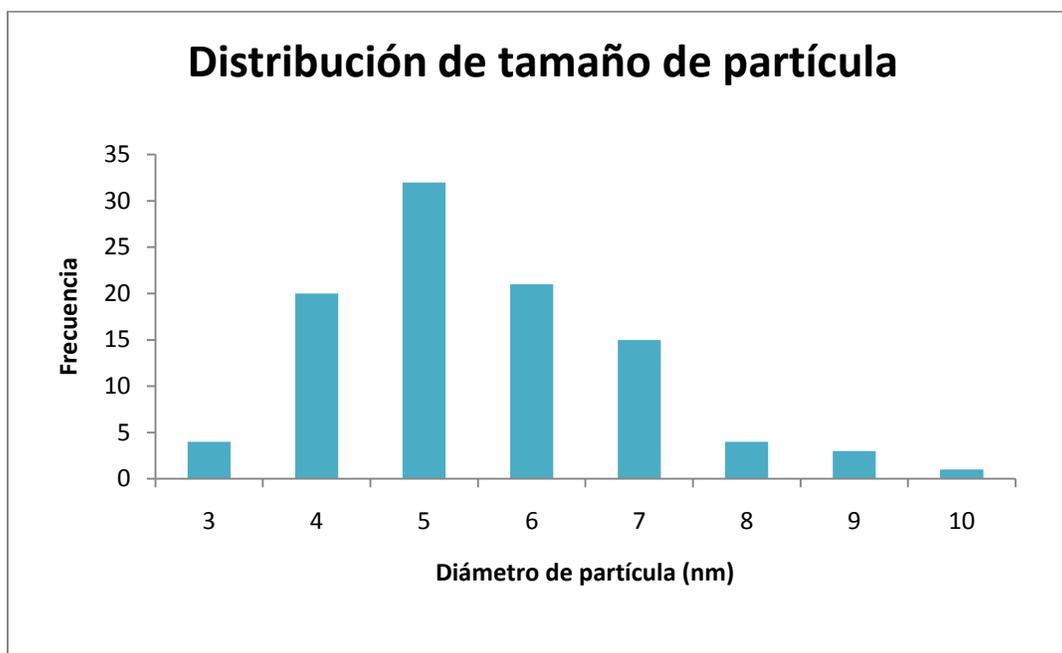


Figura III.12. Histogramas de tamaños de partícula obtenidos de imágenes de TEM para el nanocatalizador Fe-ZSM5 29 sintetizado mediante intercambio iónico en medio acuoso.

La medición del diámetro de partícula se realizó con la ayuda del software ImageJ. Se seleccionaron 100 nanopartículas y se efectuó la medición de su diámetro, con base en estos resultados se construyeron los histogramas obteniendo un rango de tamaño de partícula de hierro entre 14.02 nm – 81.12 nm, con una frecuencia mayor para tamaños entre 25 y 30 nm para el nanocatalizador Fe-ZSM5 29. Para el caso del nanocatalizador Fe-ZSM5 30, la distribución de tamaño de partículas de hierro se encontró en el rango de 3 a 10 nm, teniendo la mayor frecuencia para tamaños entre 5-6 nm. Observando las micrografías adjuntas a continuación (se muestran en su totalidad en el Anexo I) y considerando las distribuciones de tamaño de partícula reportadas, es posible sugerir que el catalizador Fe.ZSM5 30 contiene nanopartículas de hierro (señaladas con flechas) homogéneamente distribuidas y de tamaños similares, no es el caso del catalizador Fe-ZSM5 29, que presenta nanopartículas de diversos tamaños y más grandes con respecto al catalizador 30.

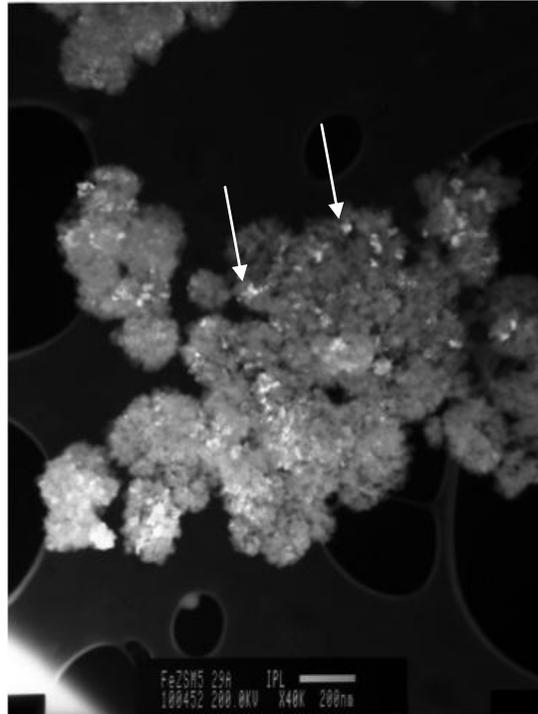


Figura III.13. Micrografía obtenida mediante TEM correspondiente al catalizador Fe-ZSM5 29 sintetizado mediante intercambio iónico en medio acuoso.

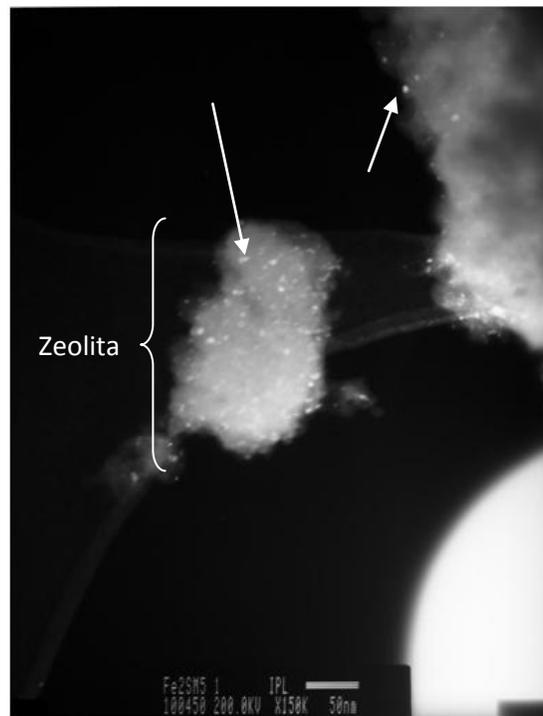


Figura III.14. Micrografía obtenida mediante TEM correspondiente al catalizador Fe-ZSM5 30 sintetizado mediante intercambio iónico en medio acuoso.



## Capítulo IV . *Conclusiones y recomendaciones*

Con base en los resultados obtenidos en este trabajo, es posible concluir de manera general que es factible la aplicación de nanocatalizadores de hierro soportados en zeolita ZSM5 para la inactivación de huevos de *Ascaris suum* presentes en agua. Todos los nanocatalizadores Fe-ZSM5 presentaron actividad catalítica para la inactivación de huevos de helminto, vía reacción tipo Fenton, logrando un porcentaje de inactivación entre 45.5 % y 87 %; evaluados a pH neutro.

Con base en el análisis de la información bibliográfica, se seleccionó el proceso de intercambio iónico en medio acuoso como el mejor método de síntesis para el catalizador Fe-ZSM5, ya que permite tener un mayor control en la distribución de especies de hierro y es uno de los menos costosos en cuanto a producción.

El análisis estadístico (ANOVA y gráfica de Pareto) de los resultados para las pruebas de inactivación de huevos de *A. suum* mediante el proceso de Fenton en fase heterogénea, permitió establecer que todos los factores involucrados (relación molar Fe/Al, dosis de peróxido de hidrógeno, relación másica Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pH de intercambio, temperatura de calcinación, tiempo de calcinación, tiempo de intercambio y tiempo de reacción) presentan una influencia significativa sobre la variable de respuesta (porcentaje de inactivación de huevos de *A. suum*), para un nivel de confianza de 95%.

El nanocatalizador que obtuvo la máxima actividad catalítica fue el Fe-ZSM5 30 (87 % de inactivación). Sin embargo por consideraciones económicas y técnicas, el mejor nanocatalizador seleccionado fue el Fe-ZSM5 29 con un porcentaje de inactivación de 81 % (6 % inferior al nanocatalizador 30), un consumo de peróxido menor al 50 % que el consumido en la prueba 30, menores tiempos de intercambio y calcinación, así como menor temperatura de calcinación en comparación con la prueba 30. Por consecuencia, el costo también fue menor para el nanocatalizador 29 comparado con el nanocatalizador 30.



Tabla IV.1. Condiciones y costos de síntesis y proceso para los catalizadores Fe-ZSM5-29 y Fe-ZSM5-30

# Exp.	Fe / Al (mol)	DOSIS H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/l)	Fe / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (masa)	pH INT	TEMP. DE CAL. (°C)	TIEMPO DE CAL. (h)	TIEMPO DE INT. (min)	TIEMPO DE REAC- CIÓN (min)	CONSUMO DE H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/l)	% INACTI- VACIÓN	COSTO	
											SÍNTESIS (\$/g)	PROCESO (\$/l)
29	0.27	6.16	0.067	2.2	319.7	2.8	39.9	160.5	1.03	81.0	18.10	7.28
30	0.82	21.34	0.335	5.8	530.3	5.2	145.1	160.5	2.68	87.0	24.40	21.00

### Recomendaciones

-  Continuar con la optimización del proceso de inactivación de huevos de *Ascaris suum* aplicando catalizadores de hierro soportados en zeolita ZSM5 y considerando como variables del proceso a la relación másica Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, tiempo de intercambio, tiempo de reacción y temperatura de calcinación así como fijando la dosis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pH de intercambio, tiempo de calcinación y relación molar Fe/Al en los valores propuestos en este estudio (6.16 mg/l, 2.2, 2.8 h y 0.279, respectivamente).
-  Determinar las especies de hierro activas presentes en los nanocatalizadores utilizados durante el proceso de inactivación de huevos de *A. suum*.
-  Evaluar el proceso Fenton heterogéneo para la inactivación de huevos de *A. suum* en aguas residuales reales.
-  Determinar la influencia de otros contaminantes sobre el proceso de inactivación de huevos de *A. suum* mediante su aplicación en aguas residuales, ya que en este estudio se realizaron las pruebas de oxidación con agua preparada sintéticamente.
-  Estudiar la posible eliminación de operaciones unitarias durante la síntesis de los catalizadores pensando en la aplicación a escala industrial del proceso.



## Referencias

- Aleksić, M., Kušić, H. y Koprivanac, N. (2010). Heterogeneous Fenton type processes for the degradation of organic dye pollutant in water — The application of zeolite assisted AOPs. *Desalination* 257 , 22-29.
- Al-Qodah, Z., Lafi, W. K., Al-Anber, Z., Al-Shannag, M. y Harahsheh, A. (2007). Adsorption of methylene blue by acid and heat treated diatomaceous silica. *Desalination* 217 , 212-224.
- Arslan, I. y Teksoy, S. (2007). Acid dyebath effluent pretreatment using Fenton's reagent: Process optimization, reaction kinetics and effects on acute toxicity. *Dyes and Pigments* 73 , 31-39.
- Beltran, J., Torregrosa, J., Dominguez, J. R. y Peres, J. A. (2001). Kinetic model for phenolic compound oxidation by Fenton's reagent. *Chemosphere* 45 , 85-90.
- Bligaard, T., Norskov, J. K. y Lundqvist, B. I. (2008). *Handbook of Surface Science*. Volumen 3.
- Brillas, E., Flox, C., Ammar, S., Arias, C., Vargas-Zavala, A. y Abdelhedi, R. (2006). Electro-Fenton and photoelectro-Fenton degradation of indigo carmine in Acidic Aqueous medium. *Applied Catalysis B: Environmental* 67 , 93-104.
- Brownell, S. A. y Nelson, K. L. (2006). Inactivation of single celled *Ascaris Suum* eggs by low pressure UV radiation. *Applied and Environmental Microbiology* 72 , 2178-2184.
- Caicedo-Realpe, R. y Pérez- Ramírez, J. (2010). Mesoporous ZSM-5 zeolites prepared by a two-step route comprising sodium aluminate and acid treatments. *Microporous and Mesoporous Materials* 128 , 91-100.
- Campor-Reales-Pineda, A. E., Orta de Velásquez, M. T. y Rojas-Valencia, M. N. (2008). The use of Ozone during advanced primary treatment of wastewater for its reuse in agriculture: An approach to enhance coagulation, disinfection and crop productivities. *Water Science and Technology* 57 , 955-962.
- Campos, C. (2008). New perspectives on microbiological water control for wastewater reuse. *Desalination* 218 , 34-42.
- Capizzi, S. y Schwartzbrod, J. (2001). Surface properties of *Ascaris suum* eggs: Hydrophobic potencial and Lewis acid-base interactions. *Colloids and surfaces B: Biointerfaces* 22 , 99-105.
- Cerda-Sandoval, I. (2007). *Aplicación de Foto-Fenton a lixiviados de rellenos sanitarios*. México: Tesis de Maestría, Facultad de Ingeniería, UNAM.



- Chen, A., Ma, X. y Sun, H. (2008). Decolorization of KN-R catalyzed by Fe-containing Y and ZSM-5 zeolites. *Journal of Hazardous Materials* 156 , 568-575.
- Chen, H., Chen, J. y Wang, R. (2009). A structural study of the Fe/ZSM5 catalyst by through-focus exit-wavefunction reconstruction in HRTEM. *Microporous and Mesoporous Materials* 120 , 472-476.
- Chen, J. y Zhu, L. (2007). Heterogeneous UV-Fenton catalytic degradation of duestuff in water with Hydroxyl-Fe pillared bentonite. *Catalysis Today* 126 , 463-470.
- Cropton, D. W. (2001). Ascaris and Ascariasis. *Advances in Parasitology* 48 , 285-375.
- Dükkanci, M., Gündüz, G., Yilmaz, S. y Prihod'ko, R. V. (2010). Heterogeneous Fenton-like degradation of Rhodamine 6G in water using CuFeZSM-5 zeolite catalyst prepared by hydrothermal synthesis. *Journal of Hazardous Materials* 181 , 343-350.
- Durán-Moreno, A., Hernández-Parra, J. A., Roth-Carranza, C. E., Durán-de-Bazúa, C., Frontana-Uribe, b. A. y Ramírez-Zamora, R. M. (2003). Tratamiento de aguas residuales imxtas e industriales utilizando el reactivo de Fenton electrogenerado. *Tecnol. Ciencia Ed. (IMIQ)* 18(1) , 10-15.
- Feng, J., Hu, X., Zhu, P. L. y Lu, G. Q. (2003). A nobel laponite clay based Fe nanocomposite and its photo-catalytic activity in photo assisted degradation of Orange II. *Chemical Engineering Science* 58 , 379-685.
- Fenton, H. J. (1894). Oxidation of tartaric acid in presence or iron. *Journal of Chemical Society* 65 , 899-910.
- García Martínez, J. y Pérez-Pariente, J. (2002). *Materiales zeolíticos: síntesis, propiedades y aplicaciones*. Universidad de Alicante.
- García, J. (2008). *Estudio cinético de ozonación de aguas residuales de una refinería: aguas desflemdas*. México, D.F.: Tesis de licenciatura, Facultad de Química, UNAM.
- García, J. L., Mejía, L., Bandala, E. y Corona, B. (2008). Inactivación de huevos de helminto mediante fotocatalisis homogénea. *Aquaforum* , No. 49.
- Garrido-Ramírez, E. G., Theng, B. K. y Mora, M. L. (2010). Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalusts in Fenton-like reactions - A review. *Applied Clay Science* 47 , 182-192.
- Hensen, E. J., Zhu, Q., Magusin, P. C. y Van Santen, R. A. (2003). Iron Clusters occluded in zeolite ZSM5 micropores. *Chemistry for Sustainable Development* 11 , 31-35.
- Jimenez. (2007). Helminth ova removal from wastewater for agriculture and aquaculture reuse. *Water Science & Technology* 55 , 485-493.



- Kasiri, M. B., Aleboyeh, H. y Aleboyeh, A. (2008). Degradation of Acid Blue 74 using Fe-ZSM5 zeolite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst. *Applied catalysis B: Environmental* 84 , 9-15.
- Khuroo, M. S. (1996). *Ascaris*. *Gastroenterology clinics of North America* 25 , 553-577.
- Kumar, M. S., Schwidder, M., Grünert, W. y Brückner, A. (2004). On the nature of different iron sites and their catalytic role in Fe-ZSM5 DeNO<sub>x</sub> catalysts: new insights by a combined EPR and UV/VIS spectroscopic approach. *Journal of Catalysis* 227, 384-397.
- Kuznetsova, E. V., Savinov, E. N., Vostrikova, L. A. y Parmon, Z. N. (2004). Heterogeneous catalysis in the Fenton-type system FeZSM-5/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> . *Applied Catalysis B: Environmental* 51 , 165 - 170.
- Leofanti, G., Padovan, M., Tozzola, G. y Venturelli, B. (1998). Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis Today* 41 , 207-219.
- Long, R. Q. y Yang, R. T. (2001). Fe-ZSM-5 for selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub>: a comparative study of different preparation techniques. *Catalysis Letters* 74 , 201 - 205.
- López-Matamoros, L. G. (2001). *Degradación de dodecilsulfonato de sodio en agua usando reactivo de Fenton foto asistido: obtención de las mejores condiciones de operación*. México: Tesis de Maestría, UNAM.
- Makhotkina, O. A., Kuznetsova, E. V. y Preis, S. V. (2006). Catalytic detoxification of 1,1-dimethylhydrazine aqueous solutions in heterogeneous Fenton system. *Applied Catalysis B: Environmental* 68 , 85-91.
- Makhotkina, O. A., Preis, S. V. y 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. *Applied Catalysis B: Environmental* 84 , 821-826.
- Martínez, E. C. y López, G. D. (2001). Tratamiento químico de contaminantes orgánicos-el proceso de Fenton. *Revista de Ingeniería Química, Universidad Nacional, Argentina*, 375 , 149-153.
- Millán Hernández, S. E. (2005). *Oxidación de tensoactivos aniónicos en agua residuales utilizando el reactivo de Fenton*. México: Tesis de Maestría, Facultad de Química.
- Murray, P. (2001). *Microbiología Médica*. España: Harcourt.
- Neamtu, C., Catrinescu, C. y Kettrup, A. (2004). Effect of dealumination of iron (III)-exchanged Y zeolites on oxidation of Reactive Yellow 84 azo dye in the presence of hydrogen peroxide. *Applied Catalysis B: Environmental* 51 , 149-157.



- Olguín, M. T. (2001). *Zeolitas, caracterización y propiedades*. México: Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares.
- Organización Panamericana de la Salud, O. M. (2003). *Helmintiasis intestinales*. Uruguay.
- Orta de Velásquez, M. T., Martínez, J. L. Monje-Ramírez, I., y Rojas-Valencia, M. N. (2004). Destruction of Helminth (*Ascaris suum*) eggs by Ozone. *Ozone: Science and Engineering* 26 , 359-366.
- Orta de Velásquez, M. T., Rojas-Valencia, M. N. y Relaes-Pineda, A. C. (2006). Evaluation of phytotoxic elements, trace elements and nutrients in a standardized crop plant, irrigated with raw wastewater treated by APT and Ozone. *Water Science and Technology* 54 , 165-173.
- Orta, T., Rojas-Valencia, M. N. y Campos-Reales-Pineda, A. E. (2008). The use of ozone during advanced primary treatment of wastewater for its reuse in agriculture: an approach to enhance coagulation, disinfection and crop productivities. *Water Science and Technology* 57.6 , 955-962.
- Panizza, M. y Cerisola, G. (2001). Renoval of organic pollutants from industrial wastewater by electrogenerated Fenton's reagent. *Water Research* 35 , 3987-3992.
- Park, J. H., Choung, J. H., Nam, I. S. y Ham, S. W. (2008). N<sub>2</sub>O decomposition over wet- and solid-exchanged Fe-ZSM5 catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 78 , 342-354.
- Pérez-Ramírez, J., Mul, G., Kapteijn, F., Moulijn, J. A., Overweg, A. R., Domènech, A. y otros. (2002). Physicochemical Characterization of Isomorphously Substituted FeZSM-5 during Activation. *Journal of Catalysis* 207 , 113-126.
- Pieterse, J. A., Booneveld, S. y Van Den Brink, R. W. (2004). Evaluation of Fe-zeolite catalysts prepared by different methods fot the decomposition of N<sub>2</sub>O. *Applied Catlysis B: Environmental* 51 , 215-228.
- Pirngruber, G. D., Luechinger, M., Roy, P. K., Cecchetto, A. y Smirniotis, P. (2004). N<sub>2</sub>O decomposition over iron-containing zeolites prepared by different methods: a comparison of the reaction mechanism. *Journal of Catalysis* 224, 429-440.
- Prat, A., Tort-Martorell, X., Grima, P. y Pozueta, L. (1990). *Control y mejora de la calidad*. Edicions UPC.
- 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-Chemistry* 386 , 249-255.



- Ramírez-Zamora, R. M., Galván, M., Rodríguez, A., Espejel, F. y Retama, I. *Evaluación del reactivo de Fenton para reducir el porcentaje de viabilidad de huevos de helminto (Ascaris suum) en medio acuoso*. México: Instituto de Ingeniería UNAM.
- Ramírez-Zamora, R. M., Galván-García, M., Retama-Gallardo, I., Rigas, F. y Durán-Moreno, A. (s.f.). Viability reduction of parasites (*Ascaris* spp.) in water with photo-Fenton reaction via response surface methodology. *Water Practice & Technology* .
- Ramiro, M. (2008). *El internista: Medicina Interna para internistas*. México: Mc-Graw Hill Interamericana.
- Redondo, V. E. (2010). *Inactivación de huevos de Ascaris suum presentes en agua utilizando escoria de cobre como catalizador en la reacción de Fenton*. México: Tesis de Licenciatura, Instituto de Ingeniería, UNAM.
- Rivas, F. J., Beltrán, F. J., Gimeno, O. y Frades, J. (2001). Treatment of olive oil mill wastewater by Fenton's reagent. *Journal Agriculture Food Chemistry* 49 , 1873-1880.
- Rodríguez, F., Letón, P., Rosal, R., Dorado, M., Villar, S. y Sanz, J. (2006). *Tratamientos avanzados de aguas residuales industriales*. Madrid: Dirección General de Universidades de ozonización.
- Rodríguez, M. (2003). *Fenton and UV-Vis based advanced oxidation process in wastewater treatment degradation, mineralization and biodegradability enhancement*. Barcelona, España: Universidad de Barcelona.
- Sánchez, J. M. (2002). Etiología y epidemiología de la ascariosis porcina. *Mundo Ganadero* 145 , 42-48.
- Solís, M. (2009). *Inactivación de huevos de Ascaris suum presentes en agua mediante el proceso de Fenton y con luz UV*. México: Tesis de Maestría, Instituto de Ingeniería, UNAM.
- Sun, K., Xia, H., Hensen, E., Van Santen, R. y Li, C. (2006). Chemistry of N<sub>2</sub>O decomposition on active sites with different nature effect of high temperature treatment of Fe/ZSM5. *Journal of Catalysis* 238 , 186-195.
- Suo, Z.-h., Kou, Y., Niu, J.-z., Zhang, W.-z. y Wang, H.-l. (1997). Characterization of TiO<sub>2</sub>-, ZrO<sub>2</sub>- and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- supported iron catalysts as used for CO<sub>2</sub> hydrogenation. *Applied Catalysis A: General* 148 , 301 - 313.
- Tay Zavala, J., Sánchez Vega, J. T. y Ruíz Sánchez, D. (s.f.). Helminthiasis y cisticercosis.
- Texon-Baez, N. I. (2001). *Spintesis y caracterización de catalizadores Fe-ZSM5 para la reducción selectiva de NO con propano en presencia de agua*. México: Tesis de Maestría, UAM.



- Vargas-Zavala, A. V. (2007). *Electrogeneración del reactivo de Febton para el tratamiento de aguas residuales*. México: Tesis de Maestría, Facultad de Química, UNAM.
- Victorica, J. d. y Galván, M. (2003). Preliminary testing of a rapid coupled methodology for quantitation/viability determination of helminth eggs in raw and treated wastewater. *Water Research* 37 , 1278-1287.
- Wang, A., Qu, J., Liu, H. y Ru, J. (2008). Mineralization of an Azo Dye Acid Red 14 by photoelectro-Fenton process using an activated carbon fiber cathode. *Applied Catalysis B: Environmental* 84 , 393-399.
- WHO. (1996). *Organización Mundial de la Salud (World Health Organization)*.
- Yu, C. H., Oduro, W., Tam, K. y Tsang, S. C. (2008). *Handbook of Metal Phys.* Volumen 5.
- Yub-Hwang, K. y Whan-Kang, Y. (2000). Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process. *Water Research* 34 , 2786-2790.

Páginas web:

- <http://ejournal.unam.mx> (3 de Junio de 2010)
- <http://dgepi.salud.gob.mx> (15 de Julio de 2010)
- [http:// depa.pquim.unam.mx/amyd/](http://depa.pquim.unam.mx/amyd/) 5 de Agosto de 2010)



## Anexos

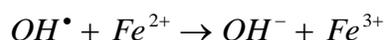
### Anexo A. Modelo cinético del proceso de Fenton.

Debido a la complejidad de las reacciones químicas involucradas en la oxidación Fenton y tomando en cuenta la composición de los huevos de helminto, es una tarea difícil el establecimiento de una secuencia de reacciones como modelo de este proceso. Por tanto, es posible basarse en el mecanismo de reacción de Fenton clásico.

El ion  $Fe^{2+}$  cataliza la descomposición del peróxido de hidrógeno, iniciando la generación de radicales hidroxilo:

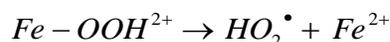


Es posible que los radicales hidroxilo reaccionen con otro ion ferroso:



(2)

Los iones férricos también descomponen catalíticamente al peróxido de hidrógeno siguiendo un mecanismo complejo de radicales libres que involucra radicales hidroxilo y radicales hidroperoxilo (Chamarro, *et al.*, 2001; Solís, 2009; Rivas, *et al.*, 2001):



(4)





En base a las ecuaciones (1) y (7), es posible observar que los radicales hidroxilo pueden comportarse como iniciadores o inhibidores, respectivamente, de la reacción de oxidación en el sistema Fenton.

En presencia de compuestos orgánicos, el radical hidroxilo puede tomar un átomo de hidrógeno iniciando así una reacción de oxidación en cadena vía radical:



Los radicales orgánicos producidos durante el proceso pueden ser reducidos por el ión ferroso, oxidados por el ión férrico o dimerizarse como se muestra en las siguientes ecuaciones:



Debido a que la reacción de oxidación (12), la reacción de generación de radicales libres orgánicos (8) y la reacción (2) compiten por el radical hidroxilo, es necesario establecer una relación estequiométrica entre el  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  y RH que maximice el proceso de degradación.

Si los reactivos no se encuentran en cantidades limitadas, es posible eliminar completamente la toxicidad de los compuestos orgánicos convirtiéndose en dióxido de carbono y agua. En el caso de compuestos orgánicos sustituidos, los productos de la oxidación llegan a ser sales inorgánicas si el tratamiento es continuo.

Para el proceso Fenton heterogéneo, se propone un modelo cinético similar, con la única diferencia que la producción de radicales hidroxilo se genera en los sitios activos de la zeolita que contiene las especies de hierro. Esto implica como primer



paso la adsorción de las moléculas de peróxido de hidrógeno hasta los sitios activos de la zeolita, la generación de los radicales hidroxilo debido a la reacción con especies de hierro presentes en la zeolita, la desorción de los radicales  $\text{OH}^\bullet$  y la difusión de los mismo hasta el contaminante.



## Anexo B. Determinación de la concentración de la suspensión madre de huevos de *Ascaris suum*.

El conteo de huevos para la determinación de la concentración de la suspensión madre se realiza en una cámara 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 realiza 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.

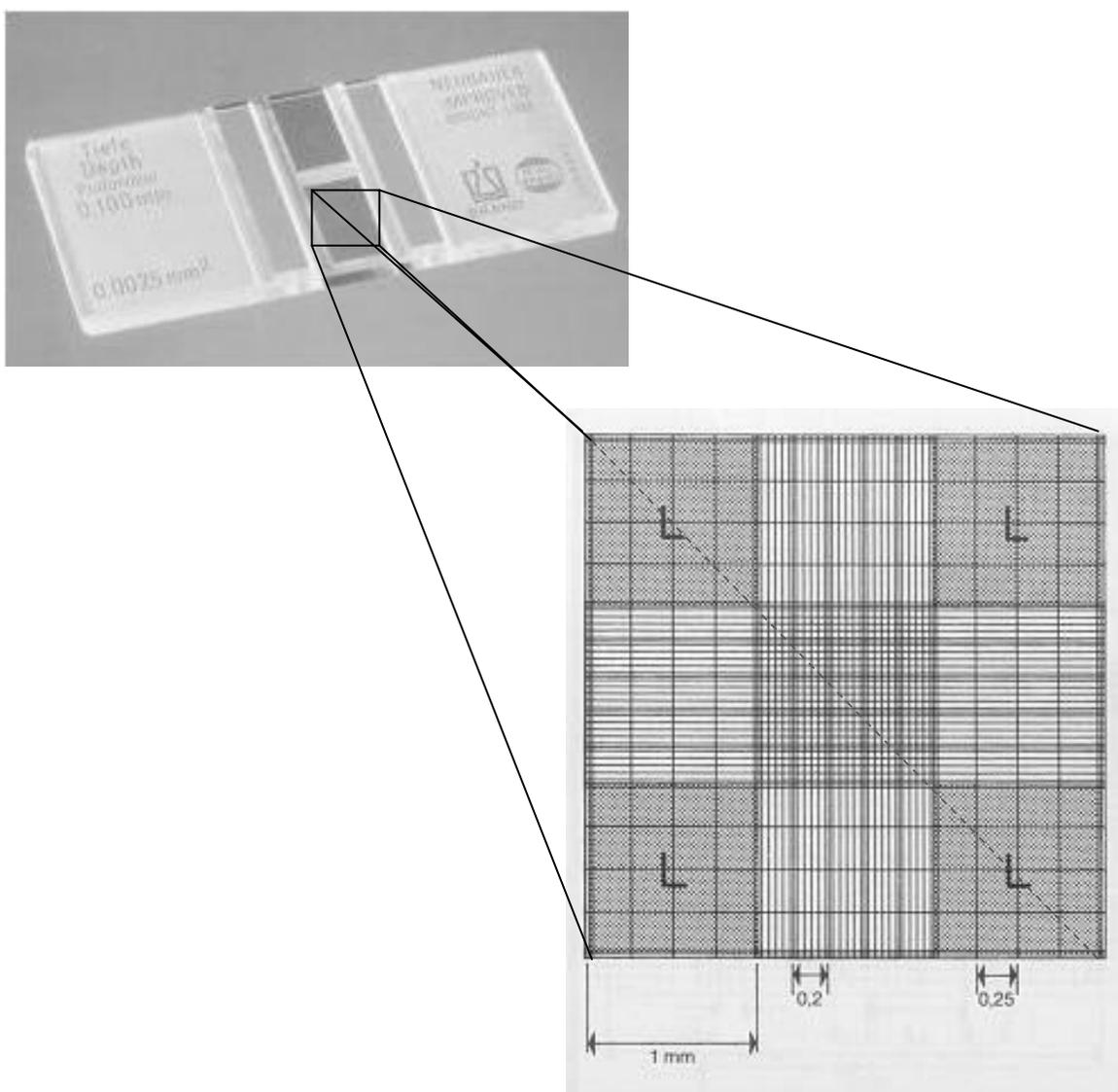


Figura B.1. Acercamiento de la cuadrícula de la cámara Neubauer.



La concentración se determina de la siguiente manera:

- i. Se cuenta el total de huevos observados en cada una de las cámaras (cada cámara se compone de 4 áreas sombreadas,L).
- ii. Con la ecuación que se presenta a continuación, se obtiene el número de huevos de helminto presentes en 1 ml.

$$\frac{HH \text{ contados en la cámara}}{4} \times 10\,000 = \frac{HH}{ml}$$

- iii. Se realiza el conteo para un mínimo de cinco cámaras y se obtiene el promedio de la concentración de HH/ml en la solución madre.

Ejemplo:

Tabla B.1. Ejemplo del conteo de HH utilizando la cámara Neubauer.

Cámara	A	B	C	D
Cuadrante L <sub>1</sub>	24	23	18	21
Cuadrante L <sub>2</sub>	21	12	30	15
Cuadrante L <sub>3</sub>	18	15	11	17
Cuadrante L <sub>4</sub>	18	27	25	23
<b>Total</b>	81	77	84	76
<b>HH/ml</b>	202 500	192 500	210 000	190 000

La concentración promedio de la suspensión madre es: 198 750 HH/ml



### Anexo C. Clasificación de huevos de *Ascaris* de acuerdo a su morfología.

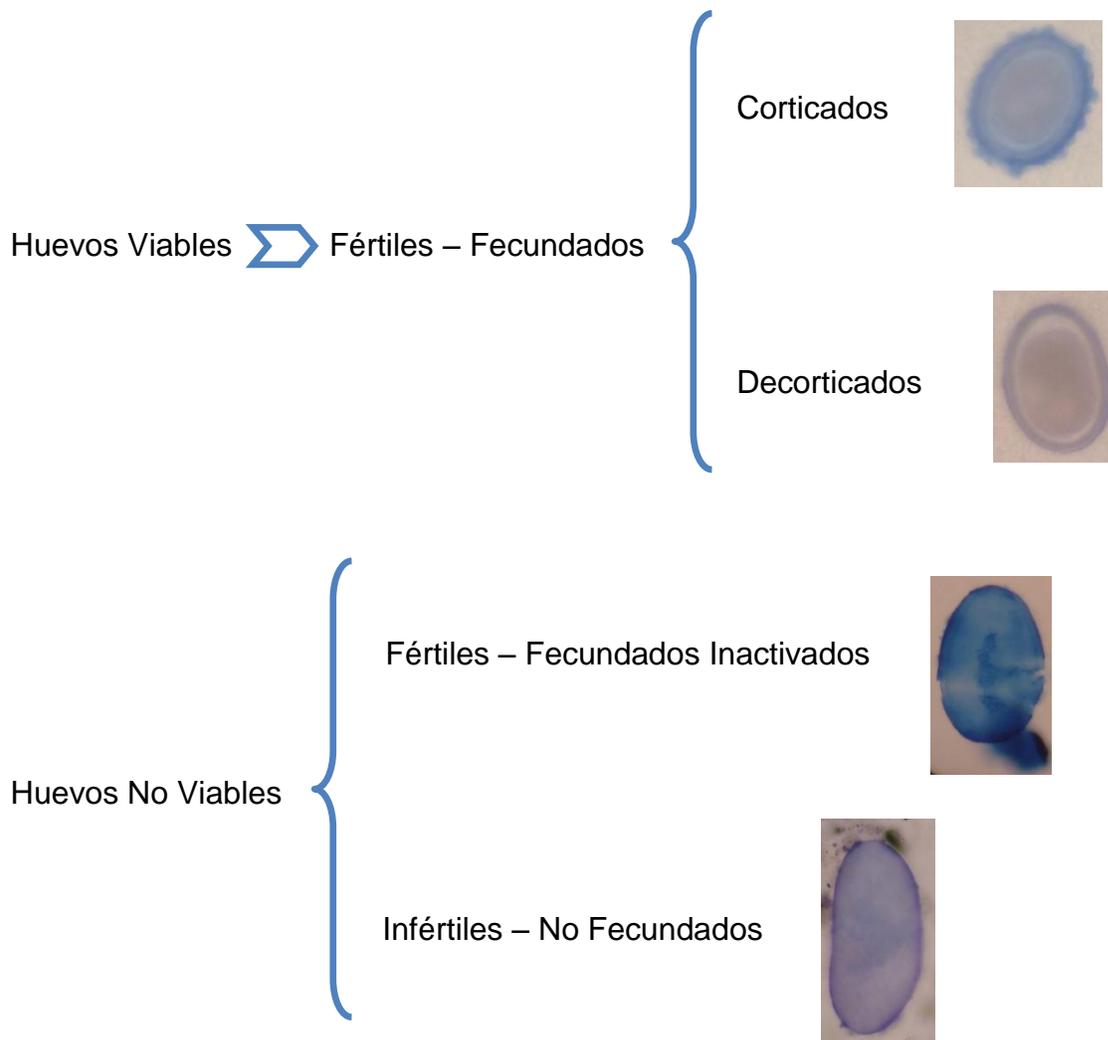


Figura C.1. Clasificación de HH considerando su morfología.

NOTA: Las imágenes mostradas se obtuvieron durante el desarrollo experimental y todos los huevos se encuentran teñidos con azul de tripán.



## Anexo D. Seguimiento de la viabilidad de la suspensión madre utilizada en las pruebas de oxidación y blancos de peróxido y zeolita realizados a la suspensión madre.

*Método de Tinción con Azul de Tripán (de Victorica y Galván, 2003).*

Se realiza el conteo de huevos en cada una de las membranas, reportándolas de la siguiente manera (HH V=HH viables, HH NV=HH no viables, HH T=HH totales):

Tabla D.1. Viabilidad inicial de la suspensión madre determinada mediante el método de tinción con azul de Tripán.

<i>HH V</i>	<i>HH NV</i>	<i>HH T</i>	<i>% viabilidad</i>	<i>HH V</i>	<i>HH NV</i>	<i>HH 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>				<i>Promedio</i>
			<b>83.36</b>				<b>85.98</b>

Viabilidad promedio de la suspensión madre: 84.7 %

Tabla D.2. Viabilidad final de la suspensión madre determinada mediante el método de tinción con azul de Tripán.

<i>HH V</i>	<i>HH NV</i>	<i>HH T</i>	<i>% viabilidad</i>	<i>HH V</i>	<i>HH NV</i>	<i>HH T</i>	<i>% viabilidad</i>
41	10	51	80.39	71	11	82	86.58
66	14	80	82.50	43	9	52	82.69
46	14	60	76.67	51	13	64	79.69
			<i>Promedio</i>				<i>Promedio</i>
			<b>79.85</b>				<b>82.99</b>

Viabilidad promedio de la suspensión madre: 81.4 %

La viabilidad e inactivación se determinan con las siguientes ecuaciones:

$$\% \text{ viabilidad} = \frac{\text{Huevos viables}}{\text{Total de huevos}} \times 100$$

$$\% \text{ inactivación} = \frac{(\% \text{ viabilidad})_{\text{inicial}} - (\% \text{ viabilidad})_{\text{final}}}{(\% \text{ viabilidad})_{\text{inicial}}} \times 100$$

### *Incubación*

Esta técnica se ha utilizado para *Ascaris lumbricoides*, *Ascaris suum*, *Trichuris spp.*, *Toxocara spp.*, *E. Hymenolepis diminuta* obteniéndose buenos resultados (Redondo, 2010).



- i. Consiste en la preparación de agar bacteriológico al 1 ó 2 % y su posterior vaciado en cajas petri permitiendo la solidificación del mismo (todo se realiza en condiciones asépticas).
- ii. La muestra, de volumen conocido, se esparce en la superficie del agar ya solidificado.
- 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, solo se toman en cuenta como viables los huevos que hayan eclosionado. La viabilidad se reporta en por ciento.

Se prepararon 5 cajas petri con agar y muestras de la suspensión madre, de las cuales los resultados obtenidos fueron los siguientes:



CAJA 1	PRIMERA SEMANA		SEGUNDA SEMANA		TERCERA SEMANA		CUARTA SEMANA		PROMEDIO
	<i>Viables</i>	<i>No viables</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>
CAJA 2	PRIMERA SEMANA		SEGUNDA SEMANA		TERCERA SEMANA		CUARTA SEMANA		PROMEDIO
	<i>Viables</i>	<i>No viables</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>
CAJA 3	PRIMERA SEMANA		SEGUNDA SEMANA		TERCERA SEMANA		CUARTA SEMANA		PROMEDIO
	<i>Viables</i>	<i>No viables</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>
CAJA 4	PRIMERA SEMANA		SEGUNDA SEMANA		TERCERA SEMANA		CUARTA SEMANA		PROMEDIO
	<i>Viables</i>	<i>No viables</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>
CAJA 5	PRIMERA SEMANA		SEGUNDA SEMANA		TERCERA SEMANA		CUARTA SEMANA		PROMEDIO
	<i>Viables</i>	<i>No viables</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>86.0388402</b>

Tabla D.3. Viabilidad de la suspensión madre determinada mediante el método de incubación.



### Blancos con peróxido de hidrógeno

Dosis de peróxido: 6.16 mg/l.

Tiempo de reacción: 160.5 min.

Viabilidad inicial de la suspensión: 86.06 %.

<b>A</b>				
<i>HH V</i>	<i>HH NV</i>	<i>HH T</i>	<i>% viabilidad</i>	<i>% inactivación</i>
98	18	116	84.483	3.619
72	13	85	84.706	3.364
49	22	71	69.014	21.266
<i>Promedio</i>			79.401	9.417

<b>A'</b>				
<i>HH V</i>	<i>HH NV</i>	<i>HH T</i>	<i>% viabilidad</i>	<i>% inactivación</i>
86	16	102	84.314	3.812
96	19	115	83.478	4.765
58	8	66	87.879	-0.255
<i>Promedio</i>			85.224	2.774

### Blancos con zeolita

Dosis de zeolita: 0.21 g/l.

Tiempo de reacción: 160.5 min.

Viabilidad inicial de la suspensión: 84.67 %.

<b>A</b>				
<i>HH V</i>	<i>HH NV</i>	<i>HH T</i>	<i>% viabilidad</i>	<i>% inactivación</i>
38	5	43	88.372	-4.372
40	18	58	68.966	18.548
33	6	39	84.615	0.064
<i>Promedio</i>			80.651	4.747

<b>A'</b>				
<i>HH V</i>	<i>HH NV</i>	<i>HH T</i>	<i>% viabilidad</i>	<i>% inactivación</i>
39	14	53	73.585	13.092
34	12	46	73.913	12.705
47	12	59	79.661	5.916
<i>Promedio</i>			75.720	10.571



## **Anexo E. Técnicas analíticas.**

### ***Caracterización fisicoquímica de los nanocatalizadores sintetizados***

La caracterización de los nanocatalizadores sintetizados se realizó mediante las siguientes pruebas (Anexo E):

- ☹ Contenido de hierro total mediante absorción atómica (AA)
- ☹ Determinación de área superficial mediante adsorción física de N<sub>2</sub>
- ☹ Microscopía electrónica de barrido (SEM)
- ☹ Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

#### *Contenido de hierro total en los nanocatalizadores*

La determinación del contenido de hierro total en los nanocatalizadores se cuantificó mediante absorción atómica (AA) previa digestión con ácido fluorhídrico.

La digestión de los catalizadores se realizó en base al procedimiento descrito por Texon (2005).

- ☹ Se pesaron 50 mg del catalizador de Fe-ZSM5 y se dejaron en contacto con 10 ml de HF al 20 % durante 24 horas con el fin de liberar los iones de hierro presenten en la estructura de la zeolita.
- ☹ Transcurrido el tiempo de digestión, las muestras se aforaron a 100 ml con agua bidestilada y se almacenaron en envases de polietileno para su posterior análisis. La digestión se realizó una vez para cada catalizador sintetizado. La medición de AA se realizó por duplicado para cada muestra obtenida.

La cuantificación mediante AA se realizó en los laboratorios de la Universidad Autónoma Metropolitana plantel Iztapalapa.

#### *Determinación de área superficial*

La determinación del área superficial del nanocatalizador seleccionado se realizó mediante adsorción física de N<sub>2</sub> sobre la muestra en un equipo BELsorp II mini



marca BEL Japan, inc. El análisis se realizó previa desgasificación de las muestras con nitrógeno a presión atmosférica durante toda la noche.

#### *Microscopía electrónica de barrido (SEM)*

Para realizar el análisis estructural del nanocatalizador seleccionado, se realizó microscopía electrónica de barrido en un microscopio electrónico de barrido marca Leica-Cambridge con detector EDS y WDX para análisis químico y con presentación de imágenes bajo ambiente windows y OIM para textura.

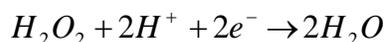
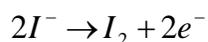
#### *Microscopía electrónica de transmisión (TEM)*

Con la finalidad de conocer la ubicación y dimensión de las especies de hierro en la zeolita, se realizó microscopía electrónica de transmisión en un microscopio electrónico de alto vacío marca Jeol, modelo LEM 2010 con microanálisis EDS a 200 kW y 40 K.

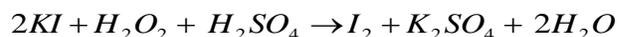
### ***Valoración de la solución madre de peróxido de hidrógeno***

#### **Método iodométrico (concentración > 10<sup>-3</sup> m)(34 mg/l)**

La cuantificación de soluciones de peróxido de hidrógeno puede realizarse mediante este método, basado en la reacción de oxidación de yoduro a yodo, en medio ácido, catalizada por la presencia de molibdato de amonio. Las reacciones que se llevan a cabo son:



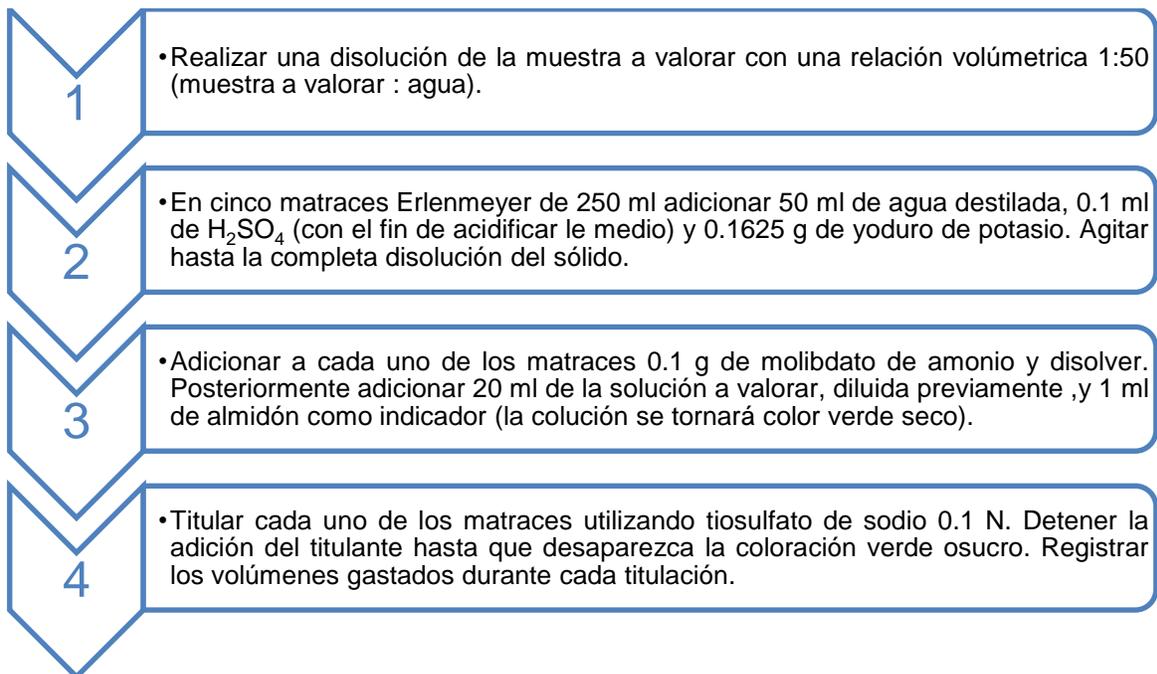
La combinación de las reacciones anteriores resulta en:



Primeramente se realiza la rectificación de la concentración de la solución madre de peróxido de hidrógeno. La solución madre se preparó a partir de una solución de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 30 % mediante la dilución 1:100 v/v.



Para la determinación de la concentración se realiza lo siguiente:



La concentración de peróxido en la solución se calcula mediante:

$$[H_2O_2](mg/l) = \frac{(V_{Na_2S_2O_3} \cdot N_{Na_2S_2O_3} \cdot 34)}{2V_T}$$

$V_{Na_2S_2O_3}$  es el volumen de solución titulante en litros,

$N_{Na_2S_2O_3}$  es la normalidad de la solución titulante (0.1 N),

$V_T$  es el volumen total de la muestra en litros y

34 es el peso molecular del peróxido de hidrógeno (g/mol)

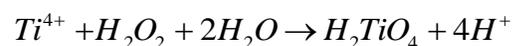
### ***Determinación de la concentración inicial y residual de solución de peróxido de hidrógeno en el sistema de reacción***

**Método colorimétrico ( $6 \cdot 10^{-5}$  m < concentración <  $10^{-3}$  m = 2.04 < concentración < 34 mg/l), curva de calibración.**

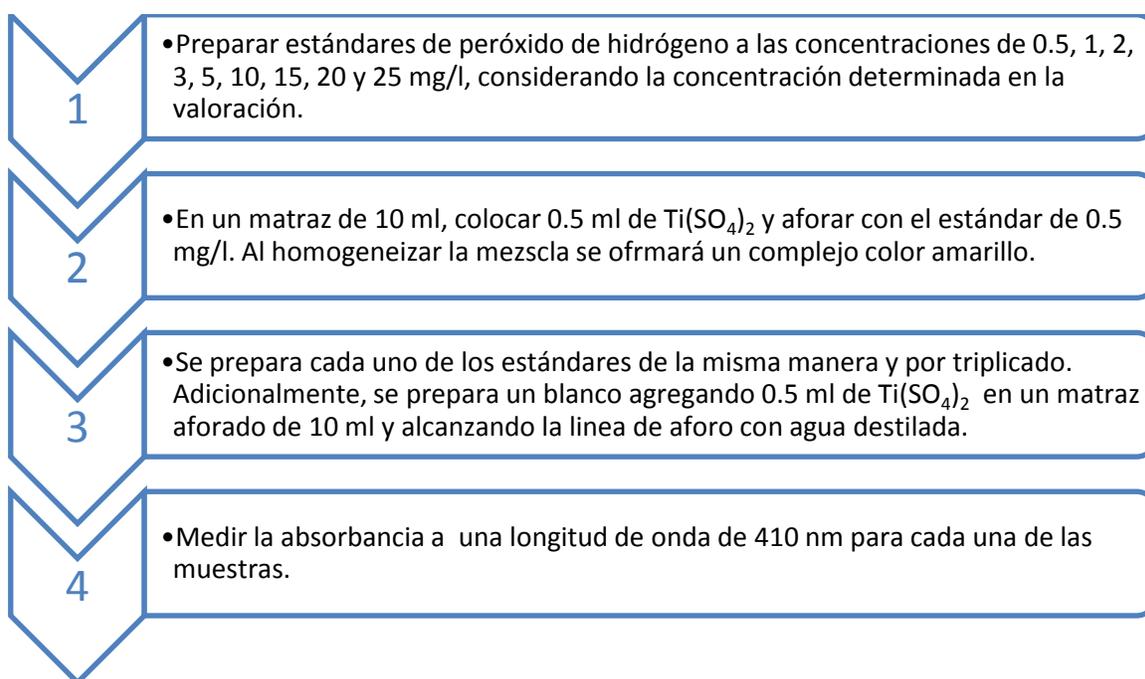


Este método es utilizado para determinar la concentración de peróxido inicial en el sistema de reacción, así como para determinar la concentración residual de peróxido al finalizar la reacción.

Este método se basa en la medida espectrofotométrica de un complejo formado por la reacción de los iones  $Ti^{4+}$  con el peróxido de hidrógeno en medio ácido.



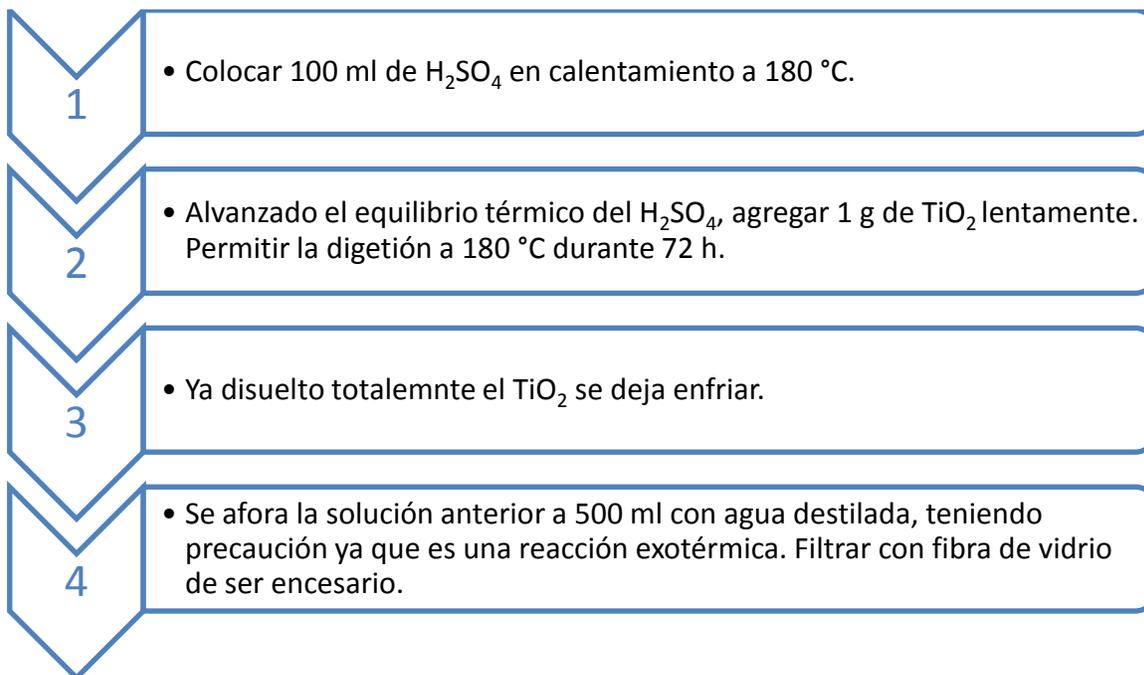
La técnica consiste en:



Se recomienda realizar la valoración y la curva de calibración el mismo día para evitar la degradación del peróxido de hidrógeno.



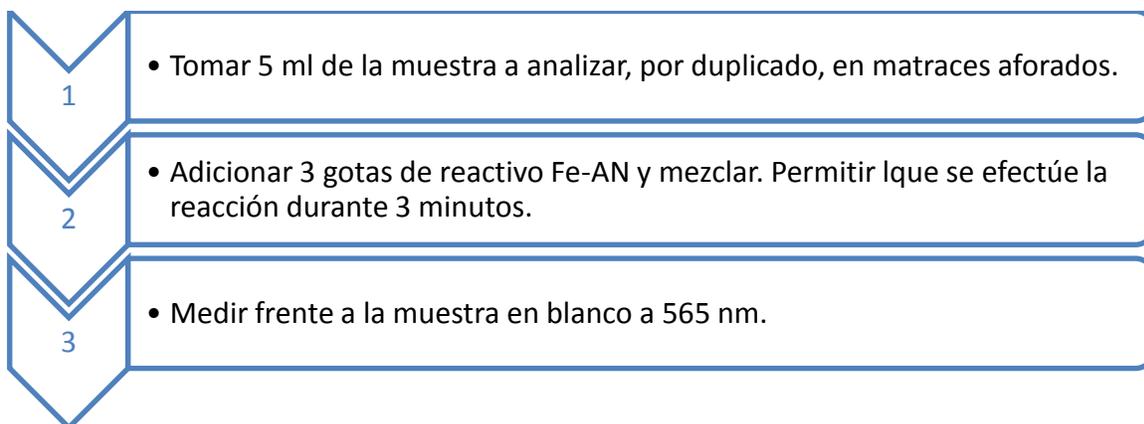
### Preparación de la solución de sulfato de titanio $Ti(SO_4)_2$



### Determinaci3n de la concentraci3n de hierro lixiviado (0.01 - 5.0mg/l)

Para la determinaci3n de la concentraci3n de hierro lixiviado por los nanocatalizadores se utiliz3 un m3todo colorim3trico Ferrospectral® de Merek, en el cual el hierro reacciona s3lo en forma i3nica divalente. Se adiciona un reactivo que contiene tioglicolato am3nico (Fe-AN), el cual mineraliza complejos de hierro d3biles y reduce el hierro (III) presentando una coloraci3n violeta.

El procedimiento realizado es el siguiente:

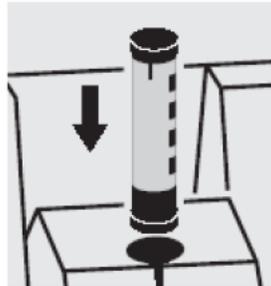




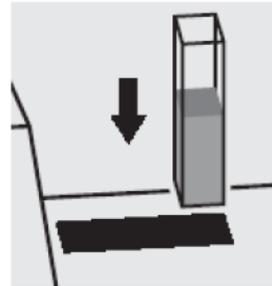
La medición se realiza en cubetas rectangulares de cuarzo de 10 mm mediante un espectrofotómetro NOVA-60, introduciendo la cubeta de acuerdo al esquema mostrado. La lectura de concentración de hierro en la solución es directa y se reporta en mg/l.



Añadir la solución en la cubeta correspondiente.



Seleccionar el método con el AutoSelector.



Colocar la cubeta en el compartimiento para cubetas.



## Anexo F. Método de BET.

El modelo desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller es una herramienta ampliamente utilizada para determinar el volumen de la monocapa del adsorbato ( $V_m$ ), y posteriormente el área superficial del sólido ( $A_s$ ). la ecuación utilizada es la siguiente:

$$A_s = \left( \frac{V_m}{22414} \right) \sigma^0 N_A$$

Donde  $N_A$  se refiera al número de Avogadro y  $\sigma^0$  al área que cubre una molécula de nitrógeno (comúnmente es aceptado el valor de  $0.162 \text{ nm}^2$ ).

Para la estimación de  $V_m$  mediante el modelo de BET, es necesario asumir que:

- ☹ el calor de adsorción de la primera monocapa es constantes, es decir, la adsorción en la superficie es uniforme,
- ☹ la interacción lateral de las moléculas de adsorbente es despreciable,
- ☹ las moléculas adsorbidas pueden actuar como una nueva superficie de adsorción y el proceso puede repetirse,
- ☹ el calor de adsorción de las monocapas, excepto la primera, es igual al calor de condensación.

La ecuación linealizada correspondiente al modelo de BET es:

$$\frac{P}{V_{ads}(P^0 - P)} = \frac{1}{V_{max} C} + \frac{P}{P^0} \frac{(C-1)}{V_{max} C}$$

Donde:

$$y = \frac{P}{V_{ads}(P^0 - P)}$$

$$x = \frac{P}{P^0}$$

$$m = \frac{(C-1)}{V_{max} C}$$

$$b = \frac{1}{V_{max} C}$$



## Anexo G. Isotermas de adsorción-desorción.

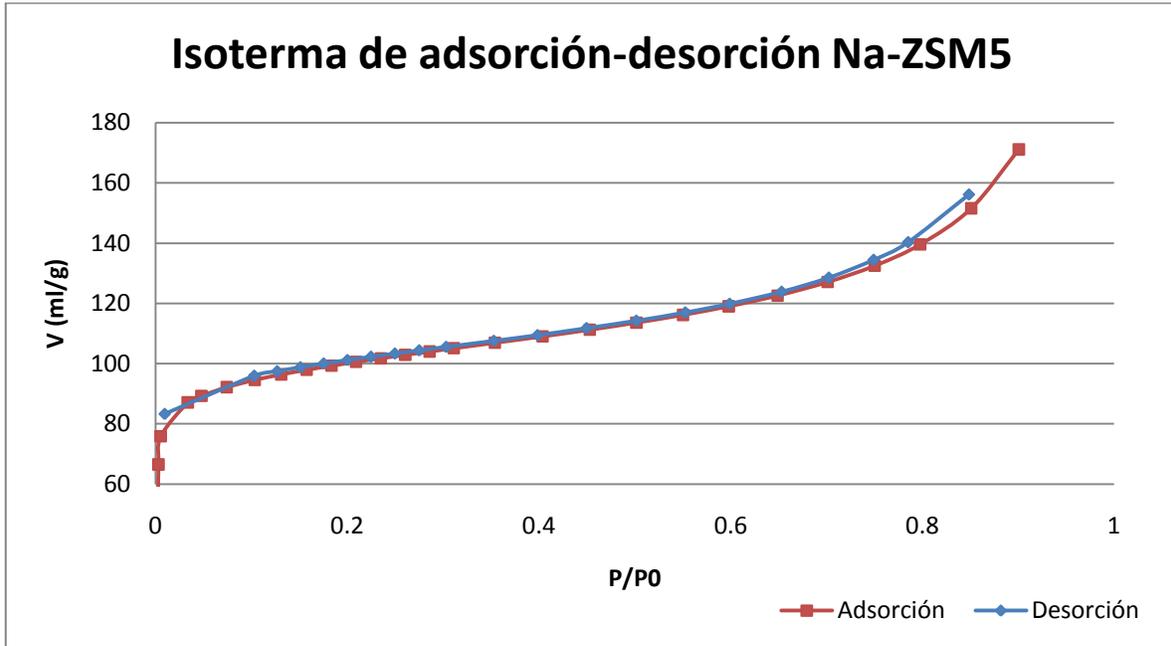


Figura G.1. Isoterma de adsorción-desorción para el soporte (Na-ZSM5) antes del intercambio iónico en medio acuoso.

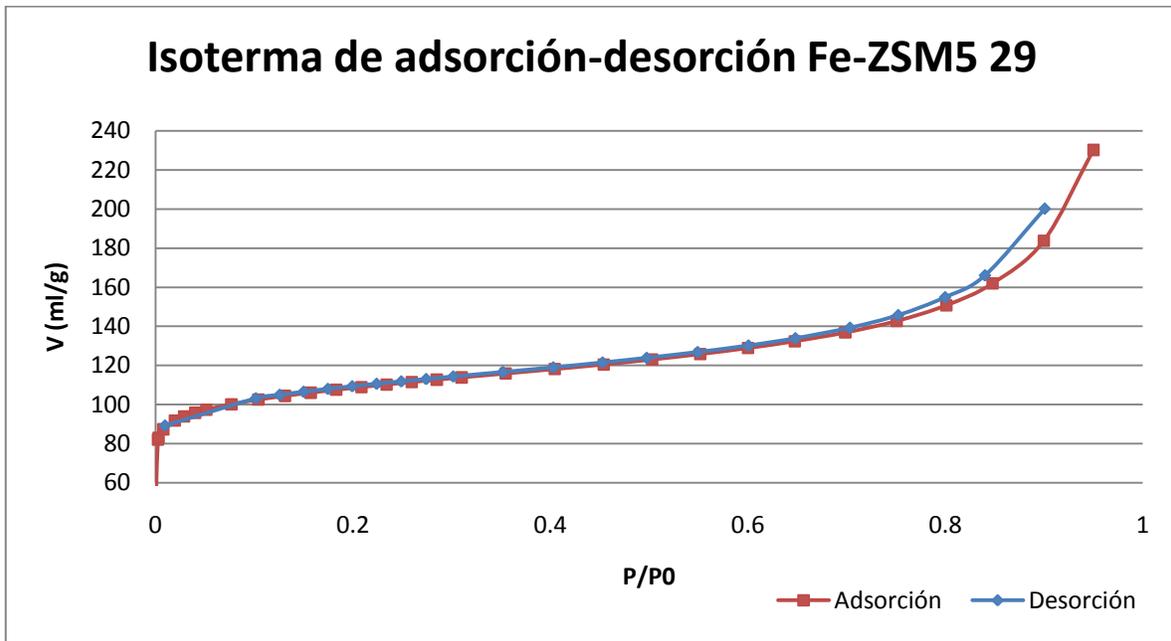


Figura G.2. Isoterma de adsorción-desorción para el nanocatalizador Fe-ZSM5 29 sintetizado mediante intercambio iónico en medio acuoso.

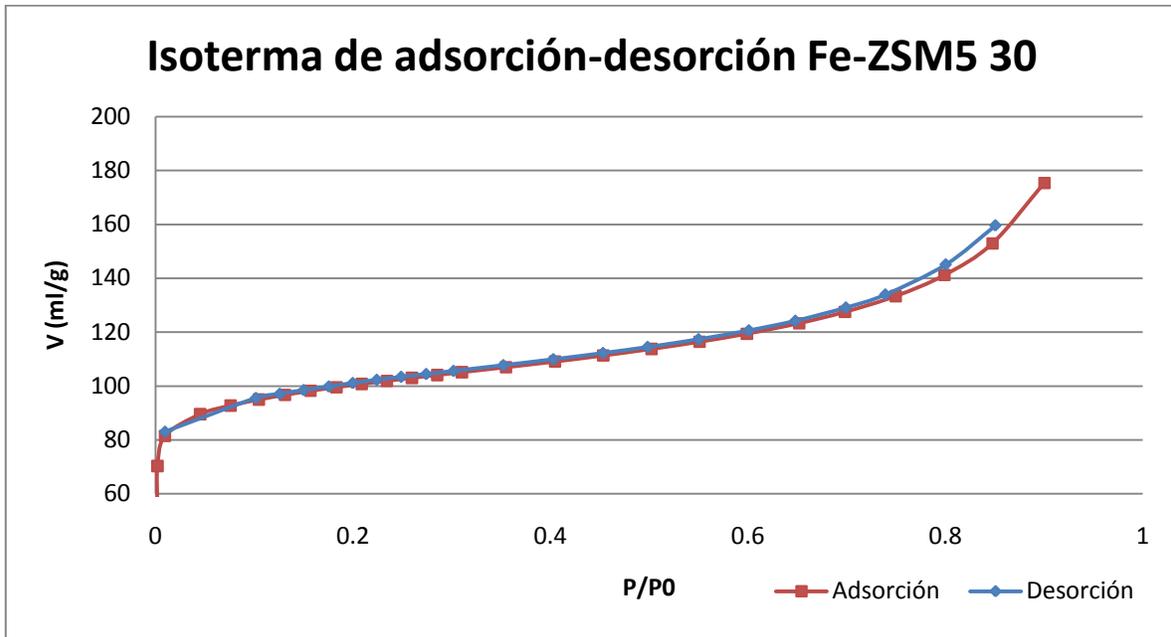


Figura G.3. Isoterma de adsorción-desorción para el nanocatalizador Fe-ZSM5 30 sintetizado mediante intercambio iónico en medio acuoso.



## Anexo H. Micrografías obtenidas a partir de SEM.

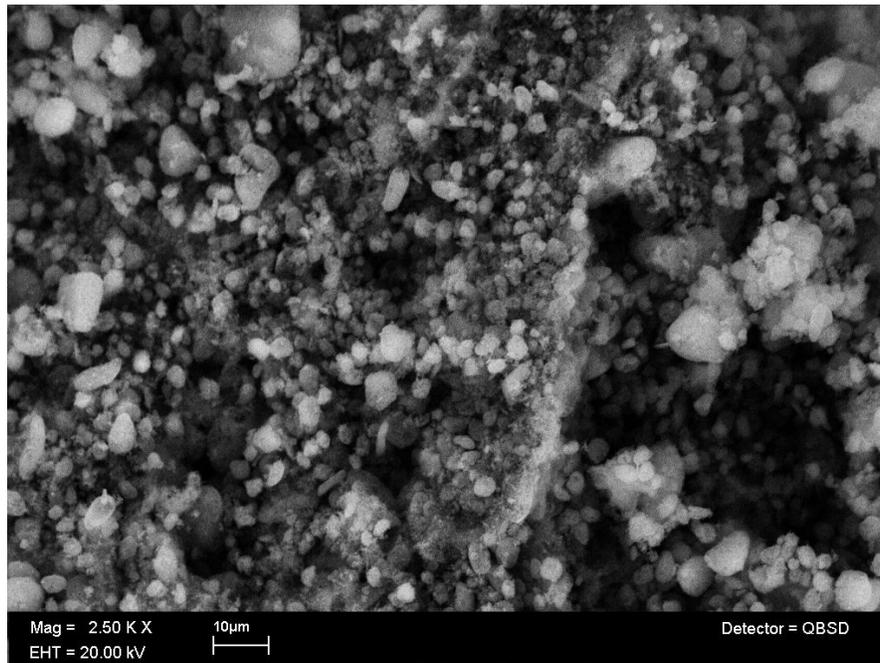


Figura H.1. Micrografía obtenida mediante SEM del nanocatalizador Fe-ZSM5 29 sintetizado mediante intercambio iónico en medio acuoso y con un aumento de 2500.

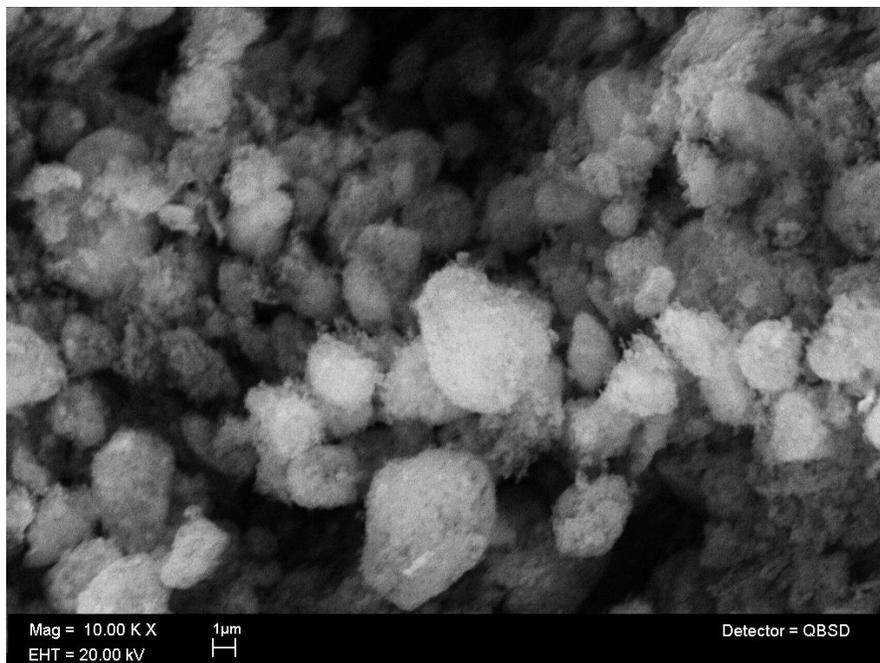


Figura H.2. Micrografía obtenida mediante SEM del nanocatalizador Fe-ZSM5 29 sintetizado mediante intercambio iónico en medio acuoso y con un aumento de 10 000.

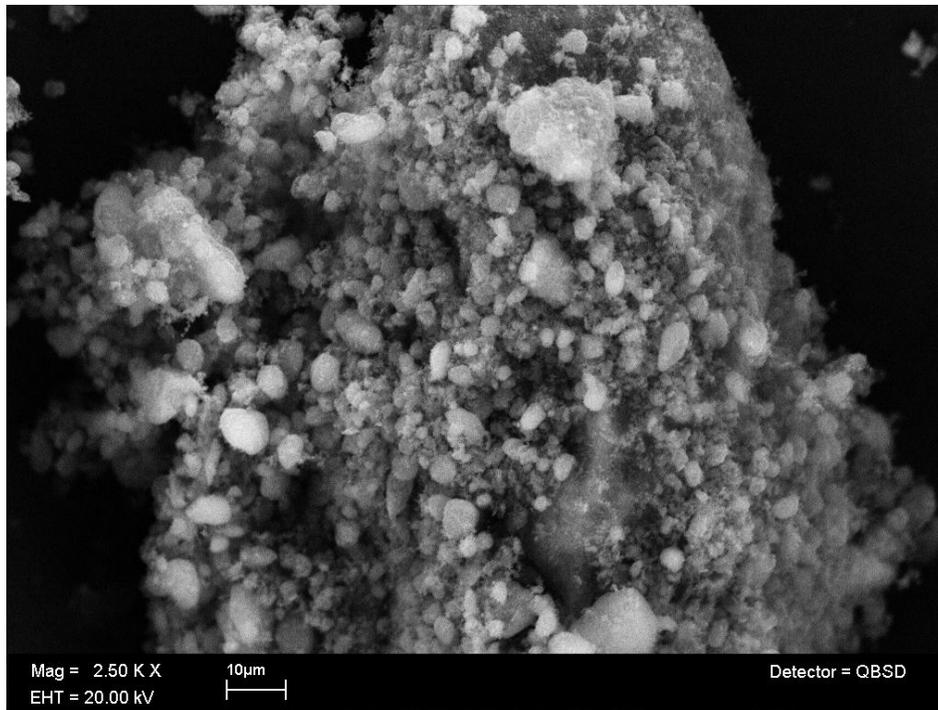


Figura H.3. Micrografía obtenida mediante SEM del nanocatalizador Fe-ZSM5 30 sintetizado mediante intercambio iónico en medio acuoso y con un aumento de 2500.

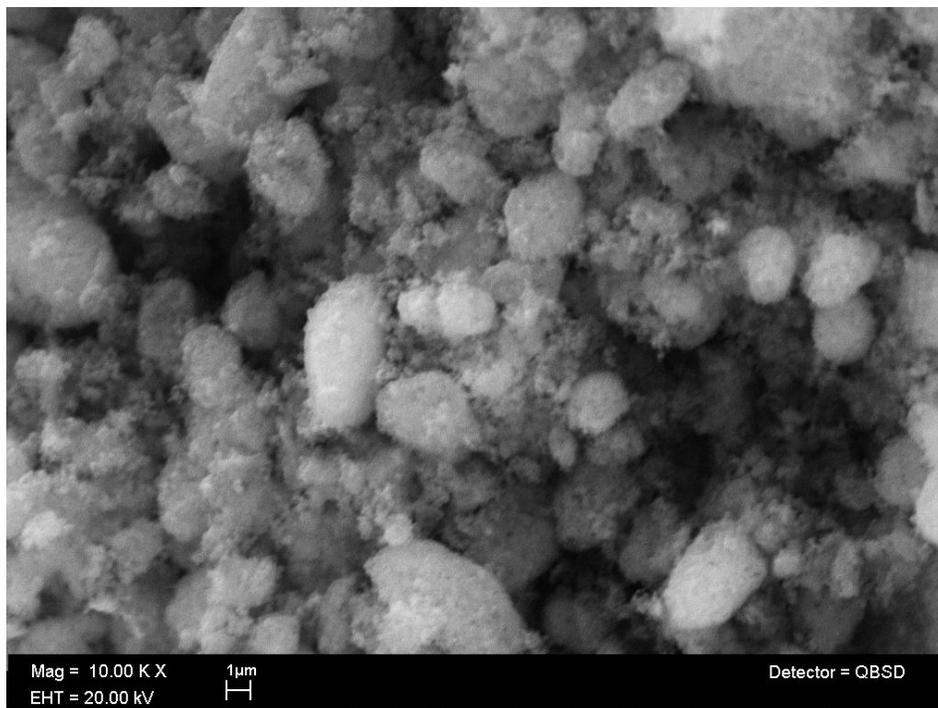


Figura H.4. Micrografía obtenida mediante SEM del nanocatalizador Fe-ZSM5 29 sintetizado mediante intercambio iónico en medio acuoso y con un aumento de 10 000.

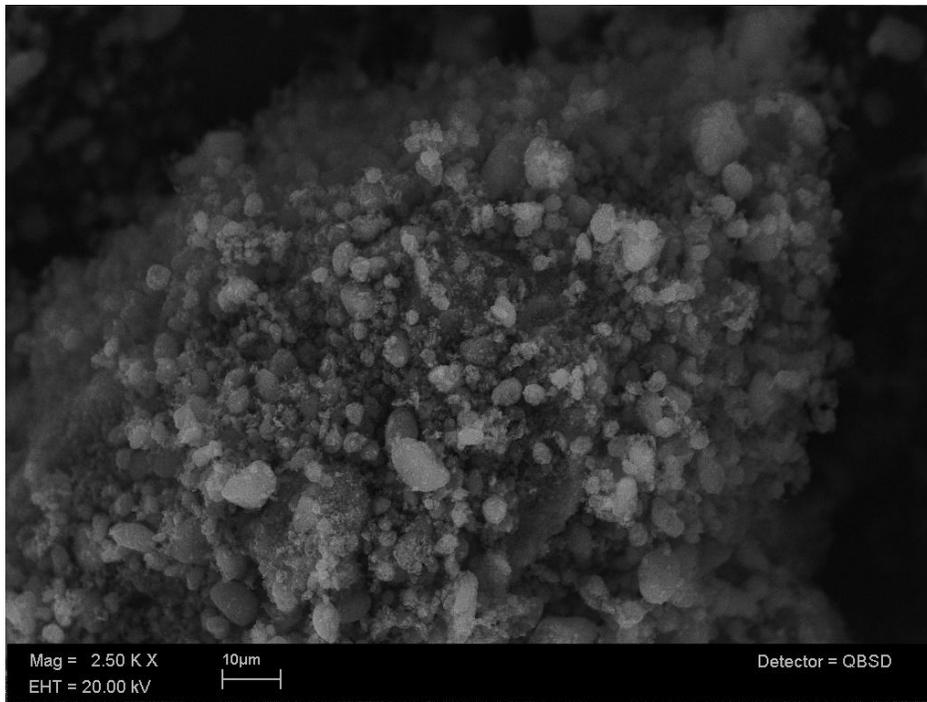


Figura H.5. Micrografía obtenida mediante SEM del soporte catalítico Na-ZSM5 previo intercambio iónico en medio acuoso y con un aumento de 2 500.

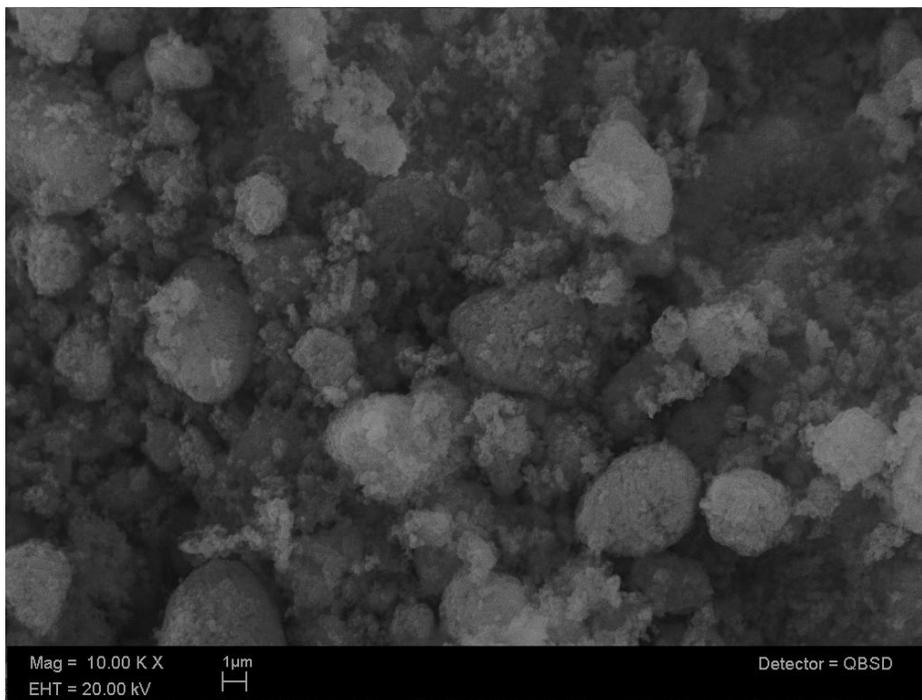


Figura H.6. Micrografía obtenida mediante SEM del soporte catalítico Na-ZSM5 previo intercambio iónico en medio acuoso y con un aumento de 10 000.



## Anexo I. Micrografías obtenidas a partir de TEM.

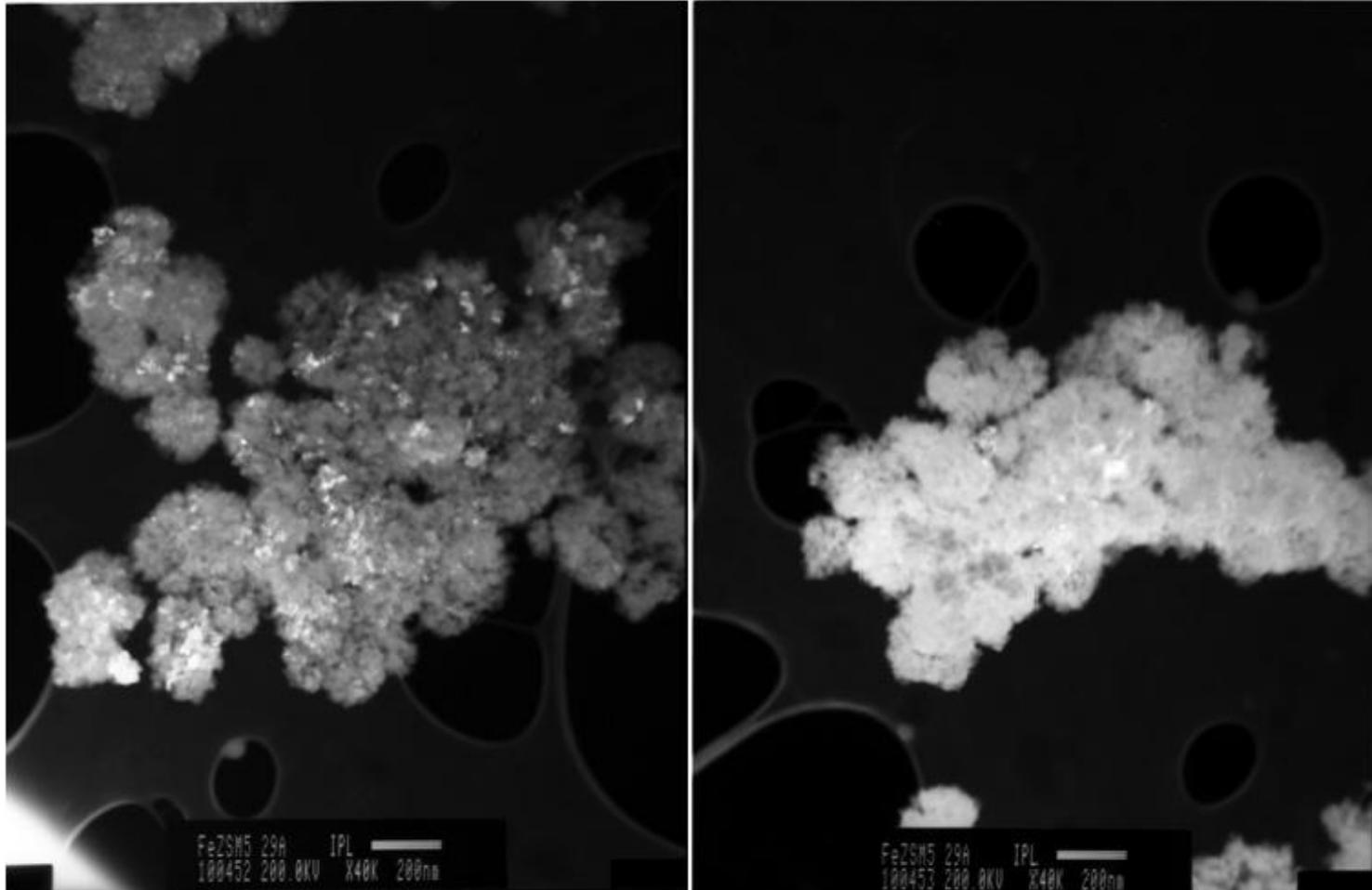


Figura I.1. Micrografías obtenidas mediante TEM correspondientes al catalizador Fe-ZSM5 29 sintetizado mediante intercambio iónico en medio acuoso.

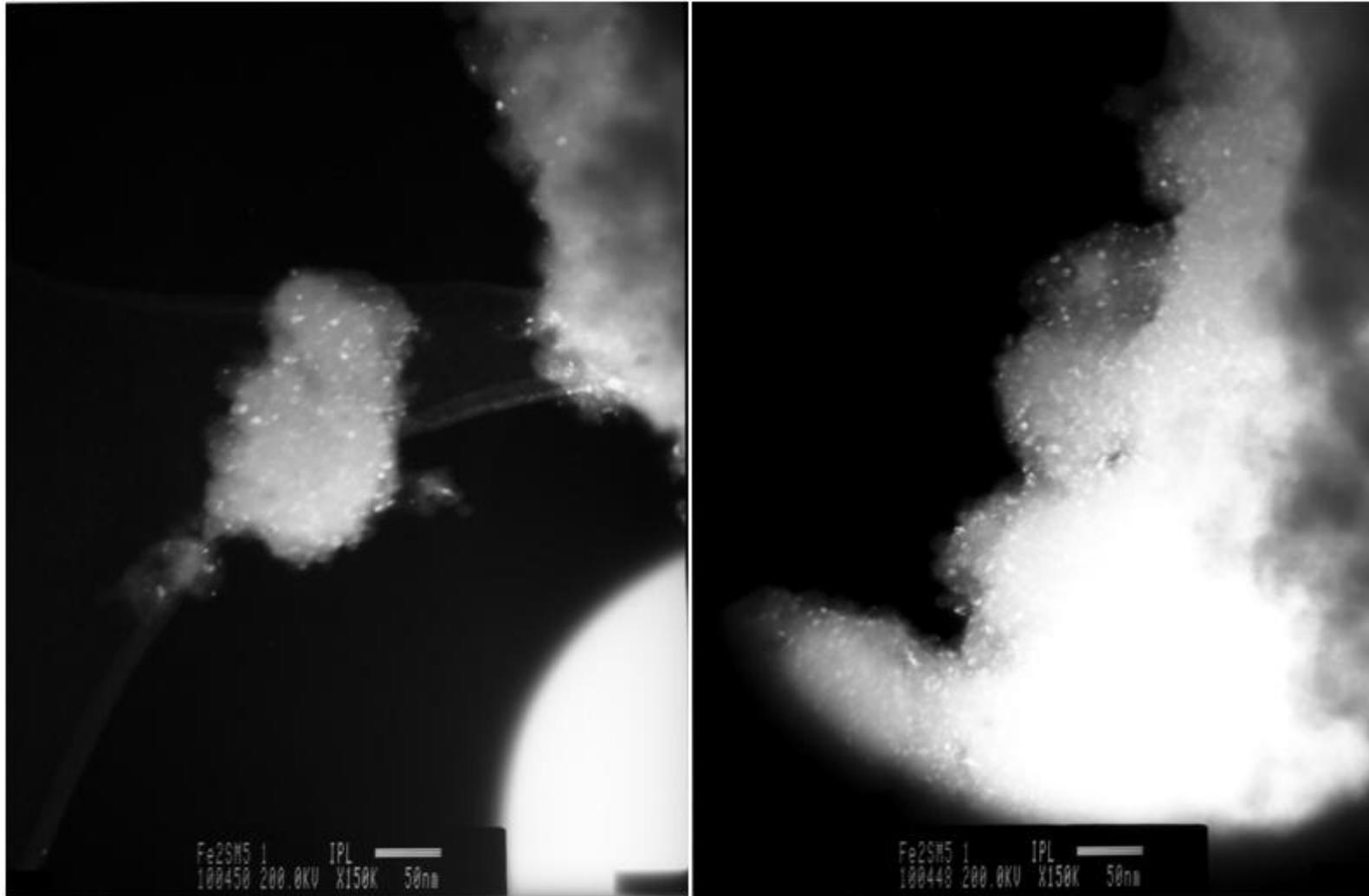


Figura 1.2. Micrografías obtenidas mediante TEM correspondientes al catalizador Fe-ZSM5 30 sintetizado mediante intercambio iónico en medio acuoso.



## Anexo J. Desviaciones estándar de los resultados obtenidos en las pruebas de oxidación

Tabla J.I. Desviaciones estándar de los parámetros fisicoquímicos medidos durante las pruebas de oxidación mediante el proceso Fenton heterogéneo.

Exp.	Parámetros fisicoquímicos iniciales		Parámetros fisicoquímicos finales				Variable de respuesta (% inactivación)	
	pH	ORP (mV)	pH	ORP (mV)	Fe lixiviado (mg/l)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> residual (mg/l)		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> consumido (%)
1	7.0±0.1	206.00±7.78	6.5±0.1	341.50±2.40	0.03±0.01	17.89±1.10	19.20±4.97	47.9±6.04
2	7.0±0.1	212.70±17.68	4.8±0.1	342.25±5.02	0.07±0.01	5.98±0.08	23.46±1.01	64.4±3.13
3	6.9±0.0	222.05±16.33	5.8±0.0	331.30±4.67	0.20±0.03	5.80±0.53	25.79±6.76	51.3±3.36
4	7.0±0.0	210.75±0.07	5.2±0.1	407.25±0.21	0.17±0.01	18.71±0.7	15.51±3.17	67.5±3.01
5	7.1±0.1	206.90±3.11	6.5±0.1	345.80±2.97	0.05±0.02	17.95±0.15	18.97±0.69	45.6±1.72
6	7.0±0.0	193.55±0.21	6.3±0.1	377.95±24.40	0.10±0.06	19.71±1.14	10.98±5.16	68.3±0.23
7	7.1±0.1	205.30±3.11	6.6±0.1	334.60±1.13	0.04±0.01	5.18±0.58	33.73±7.49	54.2±3.74
8	7.0±0.0	197.15±1.63	6.4±0.0	292.30±1.56	0.04±0.01	17.05±0.00	23.02±0.00	54.6±4.83
9	7.0±0.0	202.45±4.31	6.6±0.1	338.30±5.37	0.08±0.00	6.70±0.09	14.30±1.12	67.0±1.78
10	7.1±0.1	203.35±0.92	6.0±0.1	298.75±2.33	0.03±0.00	18.46±0.01	16.64±0.04	66.2±2.35
11	7.0±0.0	162.05±6.29	6.2±0.1	317.60±2.55	0.02±0.01	4.72±0.11	22.61±1.79	67.9±2.91
12	7.0±0.0	176.70±1.13	6.2±0.0	230.15±0.49	0.02±0.01	5.21±0.08	5.33±1.51	56.4±4.89
13	7.0±0.1	187.10±3.39	6.5±0.1	236.50±0.34	0.02±0.00	4.87±0.31	11.45±5.56	63.7±3.31
14	7.1±0.1	158.75±3.75	4.4±0.0	416.85±2.90	0.05±0.01	18.25±0.46	20.75±2.01	80.0±0.72
15	7.0±0.0	174.90±2.83	6.8±0.1	255.75±7.99	0.02±0.00	5.25±0.44	14.06±7.15	47.9±1.83
16	7.1±0.0	176.90±17.39	6.6±0.1	272.75±3.04	0.04±0.00	15.78±0.10	20.43±0.51	71.6±1.14
17	7.0±0.1	183.95±3.45	6.7±0.0	295.50±1.98	0.06±0.00	18.59±0.52	19.27±2.27	76.0±1.10
18	7.0±0.1	197.25±0.35	6.6±0.1	240.65±2.62	0.01±0.00	6.65±0.46	22.49±5.42	46.1±4.83
19	7.0±0.0	179.70±1.84	6.7±0.1	273.35±2.19	0.03±0.00	24.28±0.46	10.57±1.68	73.8±1.30
20	6.9±0.0	170.95±22.56	4.7±0.1	277.40±0.85	0.06±0.01	16.18±0.48	18.39±2.42	78.0±4.34



21	7.0±0.1	176.30±16.83	6.1±0.1	255.40±4.81	0.05±0.01	5.85±0.05	8.54±0.75	79.1±2.77
22	7.0±0.1	172.10±11.45	6.4±0.1	310.25±10.82	0.05±0.02	7.08±0.49	20.80±5.50	69.8±0.46
23	7.0±0.1	178.80±6.22	5.7±0.1	270.35±58.48	0.08±0.09	23.79±1.78	7.51±6.94	78.5±4.84
24	7.1±0.1	200.35±13.93	5.0±0.1	248.55±3.28	0.01±0.00	22.37±2.98	13.04±11.60	75.0±6.19
25	7.1±0.0	101.50±0.34	6.2±0.0	336.70±0.35	0.06±0.00	23.07±0.18	8.32±0.71	74.5±4.02
26	7.0±0.0	193.95±13.79	6.5±0.1	340.05±4.03	0.09±0.02	6.86±0.05	21.59±0.53	65.2±2.93
27	7.1±0.1	166.95±0.35	6.4±0.0	327.85±1.63	0.03±0.01	4.18±0.20	22.77±3.72	74.0±3.19
28	7.1±0.1	157.45±1.77	6.1±0.0	335.05±0.49	0.03±0.00	3.98±0.07	26.46±1.36	77.9±2.29
29	7.1±0.1	179.00±1.41	5.7±0.1	334.50±1.70	0.03±0.01	4.41±0.02	18.63±0.43	81.0±0.04
30	7.1±0.1	178.35±1.91	6.4±0.1	362.70±5.52	0.04±0.01	18.31±0.39	13.92±1.86	87.0±1.13
31	7.0±0.1	117.30±1.41	6.6±0.5	333.80±7.21	0.04±0.00	18.46±0.09	12.95±0.42	84.3±0.98
32	7.0±0.0	121.60±1.41	6.3±0.1	289.50±3.25	0.02±0.01	4.30±0.05	27.64±0.91	79.1±1.97



## Anexo K. Diseño experimental factorial fraccional

Un diseño experimental fraccional proporciona la estimación de los efectos de las variables con la varianza reducida, permitiendo experimentar con todas las combinaciones de variables y niveles. Presentan como ventaja la fácil construcción y análisis; su principal inconveniente es que requieren un gran número de experimentos.

La notación para referirse a un diseño factorial es  $n^k$ , donde  $n$  significa que cada factor tomará  $n$  niveles ( $n$  valores distintos) y  $k$  es el número total de factores que intervendrán en la experimentación. El resultado de elevar  $n^k$  proporciona el número de experimentos elementales que se deben realizar.

Los diseños factoriales a dos niveles ( $2^k$ ), son los más utilizados en la industria debido a 3 principales motivos:

1. Proporcionan una excelente relación entre el esfuerzo experimental y la información obtenida.
2. Son sencillos de construir, realizar, analizar e interpretar.
3. Son fáciles de combinar entre ellos para obtener otros diseños más complejos.

Debido a que al utilizar este tipo de diseños se requiere un gran número de experimentos, se recomienda el uso de diseños factoriales fraccionales. Para los diseños factoriales fraccionales se utiliza la notación  $2^{(k-p)}$ , donde 2 es el número de niveles,  $k$  es el número de factores con los que se experimentará y la letra  $p$  indica el grado de fraccionamiento.

Otra justificación para la realización de diseños factoriales fraccionales es que en la significación de los efectos se cumple, en general, el principio de Pareto. Cuando, sobre todo en las fases iniciales de una experimentación, se incluye un elevado número de factores se suele cumplir que unos pocos son responsables de la mayor parte de variaciones en la respuesta (escasos efectos significativos), mientras que la mayoría de los factores producen cambios en la respuesta de menos importancia (indistinguibles del ruido experimental). Cuando eso ocurre los diseños factoriales permiten estudiar de manera completa los efectos de las variables activas.



## Anexo L. Intervalos de los factores de síntesis de los nanocatalizadores a analizar reportados en la literatura

Factores	Intervalos	Autor
Relación molar Fe/Al	0.04 – 1.04	Park <i>et al.</i> 2008.
pH de la solución	2.5-4.5 y 5.3-2.56	Rivallan <i>et al.</i> 2008.
	5 - 6	Park <i>et al.</i> 2008.
	1.8 - 3	Li <i>et al.</i> 2008.
Tiempo de Intercambio (h)	18	Kondratenko <i>et al.</i> 2008.
	12	Park <i>et al.</i> 2008.
	24	Rivallan <i>et al.</i> 2009.
	48	Li <i>et al.</i> 2008.
Temperatura de Calcinación	550 °C	Kasiri <i>et al.</i> , 2008, Park <i>et al.</i> 2008.
	873 K	Kondratenko <i>et al.</i> 2008, Schwidder <i>et al.</i> 2008, Li <i>et al.</i> 2008.
	250-550 °C	Chen <i>et al.</i> 2008.
Tiempo de Calcinación	2 h	Schwidder <i>et al.</i> 2008, Chen <i>et al.</i> 2008, Schwidder <i>et al.</i> 2008.
	4 h	Li <i>et al.</i> 2008.
	5 h	Kondratenko <i>et al.</i> 2008, Park <i>et al.</i> 2008.