



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**“PROCESO FENTON Y LA RADIACIÓN GAMMA COMO
HERRAMIENTAS PARA LA REUTILIZACIÓN DE
POLIESTIRENO DE DESECHO EN LA REMOCIÓN DE
CONTAMINANTES EN EL AGUA”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO EN

DOCTORA EN CIENCIAS DE MATERIALES

P R E S E N T A

CRISTINA ARELY DE LEÓN CONDÉS

DIRIGIDA POR:



**DR. GONZALO MARTÍNEZ BARRERA,
DRA. GABRIELA ROA MORALES,
DRA. ELSA CARMINA MENCHACA CAMPOS**

TOLUCA MÉXICO, JULIO 2019

DEDICATORIAS Y AGRADECIMIENTOS

A DIOS por la vida, por dármele y ayudarme a vivirla. Gracias por todo lo que me das, y darme motivos sorprendentemente maravillosos para reír y ser feliz.

A la memoria de mi mamá; María Trinidad Condés Fierro †, por su ejemplo, sacrificio y ser mi mayor inspiración, todo lo que hoy soy es gracias a ello.

A mi familia y amigos, que de forma especial, me quieren y los quiero. Gracias por darle brillo a mis momentos, son sol radiante que ilumina.

*Agradezco el apoyo brindado en la realización de este
trabajo de investigación a:*

*Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACyT
Posgrado en Materiales, Facultad de Química,
Universidad Autónoma del Estado de México.*

A mis asesores y profesores

Abstrac

Non-irradiated and irradiated waste expanded polystyrene was subjected to sulfonation process, then used as support of iron oxide nanoparticles; which were synthesized using green tea extracts (*Camellia sinensis*). The composite specimens were identified as: FeO-NPs+EPSS and non-irradiated expanded polystyrene, and FeO-NPs+IEPSS for irradiated ones; which having a sulfonation degree (DS) of 31 % and 46.6%, respectively.

The composite specimens were characterized by different techniques: infrared spectroscopy by Fourier transform (FT-IR), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), transmission electron microscopy (TEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and X-ray diffraction (DRX). The composite specimens were tested for removal of indigo carmine dye: in the case of non-irradiated specimens (FeO-NPs + EPSS), with an initial concentration of 0.000214M, the removal was of 86% at 60 minutes, for a dosage of 6 g/L of the composite. Additionally, such composites were used as an auxiliary in the coagulation-flocculation process, by using Polyaluminium Chloride (PAC) as a coagulating agent. In this case, the initial indigo carmine concentration in solution was 0.000643M, which the removal was of 98% using 20 mg/L of coagulant dose at 30 minutes and 5 g/L of non-irradiated composite (FeO-NPs + EPSS).

Moreover, irradiated composites (FeO-NPs + IEPSS) were used as a heterogeneous Fenton catalyst, in order to remove indigo carmine, according to the conditions: H_2O_2 dose = 0.32 mM/L, 2 g/L catalyst at 20 minutes. The removal of indigo carmine under such conditions was 99% as well as 83% lower values of COD in textile wastewater.

Resumen

Poliestireno expandido de desecho, sin irradiar e irradiado, fue sometido al proceso de sulfonación, para ser utilizados como soporte de nanopartículas de óxidos de hierro, obtenidas mediante síntesis verde con extractos de té verde (*Camellia sinensis*). Los materiales compuestos obtenidos fueron identificados como (FeO-NPs+EPSS), es decir nanopartículas de óxidos de hierro con poliestireno expandido sulfonado, y los segundos como (FeO-NPs+IEPSS), referidos a nanopartículas de óxidos de hierro con poliestireno expandido irradiado-sulfonado. El grado de sulfonación (DS) obtenido por cada uno de ellos fue de 31% y 46.6%, respectivamente.

Los materiales compuestos fueron caracterizados mediante las siguientes técnicas: espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopia de rayos X de dispersión de energía (EDS), microscopía electrónica de transmisión (TEM), espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) y difracción de rayos X (DRX). Después los materiales compuestos se utilizaron en remoción de índigo carmín (IC). El (FeO-NPs+EPSS), con concentración inicial de 0.000214M, obtuvo 86.7% de remoción de índigo carmín en 60 minutos, con una concentración del material compuesto de 6 g/L. Adicionalmente, el mismo material se empleó como auxiliar en el proceso de coagulación-floculación, utilizando como agente coagulante Cloruro de Polialuminio (PAC). La concentración inicial de índigo carmín en estas pruebas fue de 0.000643M, logrando una remoción del 98% con una dosis de coagulante de 20 mg/L, en 30 minutos de contacto y 5 g/L del material compuesto sin irradiar (FeO-NPs+EPSS).

Por otra parte, el material compuesto irradiado (FeO-NPs+IEPSS), fue utilizado como catalizador en un proceso Fenton heterogéneo, con la finalidad de remover el colorante índigo carmín, bajo las siguientes condiciones: dosis de H_2O_2 = 0.32 mM/L, a un pH de 3.2, catalizador 2 g/L. Con lo cual se obtuvo una remoción del 99% del índigo carmín y 83% en disminución de la DQO en agua residual textil.

Contenido

ABSTRAC.....	II
RESUMEN	III
INDICE DE TABLAS	VI
INDICE DE FIGURAS	VI
ABREVIATURAS	VII
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I: ANTECEDENTES.....	2
1.1 Generalidades del poliestireno expandido.....	3
1.1.1 Reciclaje del EPS.....	3
1.1.2 Sulfonación de EPS	4
1.1.2.1 Tipos de sulfonación.	5
1.2 Radiación gamma y EPS.....	5
1.2.1 Interacción de la radiación gamma con EPS.	6
1.2.2 Radiación gamma y el EPS sulfonado.....	7
1.3 Nanopartículas metálicas	7
1.3.1 Nanopartículas de óxidos metálicos	8
1.3.2 Nanocompuestos	9
1.3.4 Métodos de síntesis	10
1.3.4.1 Síntesis verde de NPs	11
1.3.4.2 Parámetros que afectan la síntesis de las NPs.....	12
1.4 Tratamiento de agua residual en la Industria Textil.....	13
1.4.1 Proceso de coagulación-floculación.....	15
1.4.1.1 Reactivos utilizados para coagulación – floculación	16
1.4.2 Proceso de adsorción	17
1.4.2.1 Modelos de adsorción	18
1.4.2.1.1 Cinéticas de adsorción	19
1.4.2.1.2 Isotermas de adsorción	19
1.4.3 Proceso Fenton	21
1.4.3.1 Tipos de procesos Fenton	22
1.4.3.2 Parámetros que influyen en el proceso Fenton.....	22
CAPÍTULO II: PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	24
2.1 Justificación.....	25
2.2 Hipótesis	26

2.3 Objetivo.....	26
2.4 Objetivos específicos.....	26
CAPÍTULO III: METODOLOGÍA.....	27
3.1 Preparación y proceso de sulfonación del EPS	29
3.2 Capacidad de intercambio iónico (IEC) y capacidad de retención de agua de EPSS	29
3.3 Grado de sulfonación EPSS	30
3.4 Incorporación de nanopartículas de óxidos de hierro al EPSS por el método verde.....	31
3.5 Caracterización de EPSS y FeO-NPs+EPSS	32
3.6 Análisis espectroscópico UV-Vis de la solución de índigo carmín.....	32
3.7 Análisis por voltamperometría cíclica	32
3.8 Proceso de coagulación y floculación.....	33
3.9 Radiación Gamma a EPS y sulfonación.....	34
3.10 Cinéticas e isothermas de adsorción	34
3.11 Proceso Fenton en agua residual textil.	35
CAPÍTULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN	36
4.1 Artículo (publicado). A novel sulfonated waste polystyrene / iron oxide nanoparticles composite: Green synthesis, characterization and applications	37
4.2 Capítulo de libro (publicado). Recycled polystyrene used as support of iron oxide nanoparticles elaborated by green synthesis, and its application in wastewater treatment	46
4.3 Artículo (enviado). Sulfonated and gamma-irradiated waste expanded Polystyrene with iron oxide nanoparticles, for removal of indigo carmine dye in textile wastewater.....	56
CAPÍTULO V: DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES GENERALES.....	82
5.1 Discusión general.....	83
5.2 Conclusiones	90
REFERENCIAS.....	91
ANEXOS	104

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Ejemplos de nanocompuestos poliméricos, método de síntesis y sus aplicaciones:.....	10
Tabla 2. Tratamientos probados en aguas residuales textiles.....	14
Tabla 3. Tipos de adsorción	18
Tabla 4. Modelos cinéticos de adsorción.	19
Tabla 5. Modelos empleados en la descripción de isotermas.....	20
Tabla 6. Parámetros que influyen en el proceso Fenton	23

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Reacción de sulfonación. Fuente: elaboración propia modificado de Fan et al., 2014 y Singh et al 2015 [15], [16]	4
Figura 2. Métodos utilizados en síntesis de nanopartículas.....	11
Figura 3. Tratamiento para la remoción de colorantes en aguas residuales.....	13
Figura 4. Proceso de coagulación y floculación para la agregación de las partículas en el agua Fuente: elaboración propia con información de Cassidy et al. 2016. [26].....	15
Figura 5. Metodología experimental utilizada para obtener material compuesto FeO+NPs/EPSS y FeO+NPs/IEPSS. Fuente: elaboración propia.	28
Figura 6. Sistema experimental utilizado para las pruebas de sulfonación de EPS. Fuente: elaboración propia.....	29
Figura 7. Sistema experimental utilizado para obtener NPs de óxidos de hierro soportadas en EPSS. Fuente: elaboración propia.	31
Figura 8. Sulfonación del anillo aromático con el catión sulfónico. Fuente: elaboración propia modificada de Kucera et al., 1998.[107]	83
Figura 9. Estructura de índigo carmín. Fuente elaboración propia, modificada de Pramodi et al., 2014.[111]	85
Figura 10. Mecanismo de oxidación de índigo carmín. Modificada de Torres Blancas et al., 2015 y Hui-Xing et al., 2015 y Subbulekshmi et al., 2017	89

Abreviaturas

AOP	Procesos de oxidación avanzada
DQO	Demanda química de oxígeno
DRX	Difracción de rayos X
DS	Grado de sulfonación
EA	Análisis elemental
EDS	Espectrometría de dispersión de energía de rayos X
EPS	Poliestireno expandido
EPSS	Poliestireno expandido sulfonado
FeO-NPs	Nanopartículas de óxido de hierro
FeO-NPs+EPSS	Nanopartículas de óxido de hierro con poliestireno expandido
FeO-NPs+IEPSS	Nanopartículas de óxido de hierro con poliestireno expandido irradiado.
FTIR	Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier
IC	Índigo carmín
IEC	Capacidad de intercambio iónico
IEPS	Poliestireno expandido irradiado
IEPSS	Poliestireno expandido irradiado sulfonado
POA	Procesos de oxidación avanzada
PAC	Cloruro de polialuminio
PS	Poliestireno
SEM	Microscopio electrónico de barrido
TEM	Microscopio electrónico de transmisión
T _g	Temperatura de transición vítrea
TGA	Análisis termogravimétrico
XPS	Espectroscopía foto electrónica de rayos X

Introducción

El poliestireno expandido es un polímero producido en grandes cantidades principalmente con fines de empaque y como contenedor de alimentos. Su permanencia en el ambiente se estima en más de 500 años, su tasa de reciclaje es baja por lo que es importante buscar alternativas de reutilización. En este trabajo se plantea aprovecharlo como parte de un material compuesto. Para lograr el objetivo el EPS fue sometido a radiación gamma en beneficio del proceso de sulfonación por medio del cual se introdujo el grupo sulfónico cambiando sus propiedades y ser utilizado como soporte de nanopartículas de óxidos de hierro sintetizadas por medio de extractos de té verde. Finalmente, el material compuesto FeO-NPs+IEPSS fue aplicado como auxiliar en el proceso de coagulación y como catalizador en la reacción Fenton.

La organización de los capítulos es la siguiente; el primero desarrolla antecedentes fundamentando la base teórica. El segundo capítulo presenta justificación, hipótesis y objetivo del proyecto. El tercer capítulo se describe la metodología, materiales y equipos empleados en los procesos de sulfonación, irradiación del EPS, síntesis verde, proceso de coagulación-floculación, proceso Fenton y caracterización de los materiales obtenidos. El cuarto capítulo contiene los resultados, mientras que el último capítulo lo conforman la discusión y conclusiones generales.

Capítulo I: Antecedentes



1.1 Generalidades del poliestireno expandido

El poliestireno expandido (EPS) es un producto termoplástico rígido, resistente y liviano. Es usado en embalajes, empaques, como soporte en almacenamiento apilable y transporte de artículos frágiles [1]. El EPS es uno de los plásticos más densos y cuando está expandido aproximadamente el 96%-98% de su composición es aire [2]. El poliestireno es altamente estable y resistente a descomponerse en el ambiente debido a la presencia de grupos fenilo y enlaces C-C. La persistencia del poliestireno causa varios impactos ambientales, con frecuencia termina como basura en rellenos sanitarios, incinerándose a cielo abierto o en cuerpos de agua. Por lo tanto, es un material que debe tener mayor atención para ser reciclado y reutilizado por diversos medios [3], [4]. Restringir la generación de más residuos de poliestireno (EPS) en todos sus tipos, es una prioridad para muchas organizaciones ambientales y de gestión de residuos sólidos que han realizado esfuerzos para reutilizar y reciclar el EPS [5], por esta razón en la sección siguiente se describen los procesos de reciclaje más utilizados del EPS.

1.1.1 Reciclaje del EPS

Después de ser utilizado el EPS tiende a ser reciclado. De acuerdo con la clasificación propuesta por Singh y colaboradores los procesos de reciclaje para este tipo de material podrían asignarse en cuatro categorías principales: i) Re-extrusión (primaria) frecuentemente realizada por el mismo fabricante es una reutilización directa en el ciclo de producción sin pérdida de propiedades. ii) Mecánica (secundaria) se relaciona con la transformación de material por medios mecánicos para obtener productos con menor calidad al producto original. iii) Química (terciaria) mediante reacciones químicas se induce a obtener los componentes básicos como el monómero para ser modificado o bien volver a ser utilizado. iv) Recuperación de energía (cuaternaria) en este punto el plástico ha perdido sus propiedades se procesa para recuperar energía mediante la incineración [6], [7].

Cuando el EPS se recicla la restricción es no volver a utilizarse con fines alimenticios, esto limita sus posibles usos como embalaje. Se consideran otras opciones viables como los procesos de reducción y recuperación, los cuales buscan modificarlo para desarrollar nuevos productos [8]. O bien el proceso de sulfonación que es considerado dentro del reciclaje químico, se ha utilizado para obtener resinas de intercambio iónico a partir de residuos con

aplicaciones en celdas de combustible, o remoción de iones metálicos en el agua [9]–[11] este proceso se aborda en este trabajo de investigación y es descrito en la siguiente sección.

1.1.2 Sulfonación de EPS

Por medio de la sulfonación es posible modificar las propiedades químicas del poliestireno expandido residual [12]. Los productos sulfonados muestran características diferentes a sus homólogos no sulfonados, debido al cambio en sus propiedades; como resultado de este proceso se obtiene un EPS hidrófilo, aumentado su solubilidad lo cual lo hace compatible para ser utilizado para tratamientos de agua [13], [14], tema de esta investigación.

La reacción de sulfonación es producida por medio de la sustitución electrofílica aromática, una de las formas de introducir grupos funcionales dentro del anillo aromático. Ocurre entre el benceno y el ácido sulfúrico. El ácido sulfúrico concentrado contiene trazas de SO_3 debido a la ligera disociación del ácido. El SO_3 es un electrófilo bueno debido a la importante polaridad positiva del azufre Ecuación (1) [11]



El anillo de benceno es un sistema rico en electrones lo que le permite reaccionar con reactivos deficientes de ellos. Los agentes sulfonantes se pueden definir como compuestos que reemplazan el hidrógeno unido a un átomo de carbono en una molécula de sustrato por el grupo sulfónico como se presenta en la Figura 1 realizada en base a lo informado por Zaidi y Fan [14], [15].

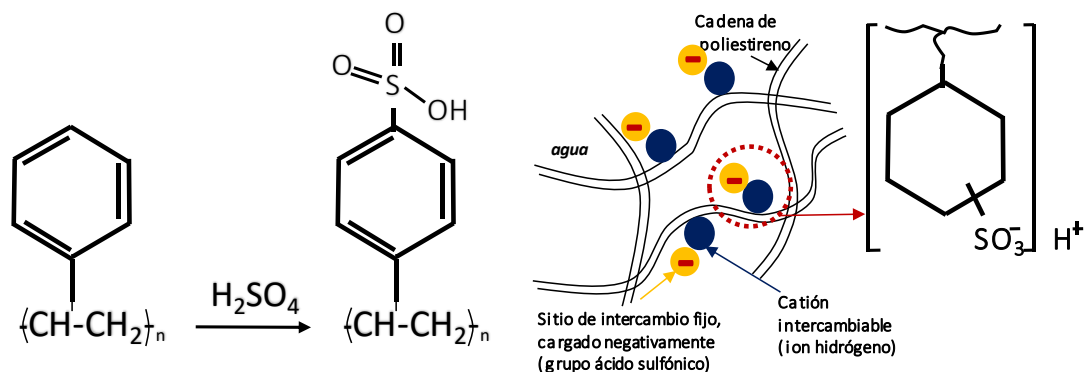


Figura 1. Reacción de sulfonación. Fuente: elaboración propia modificado de Fan et al., 2014 y Singh et al 2015 [15], [16]

Los agentes sulfonantes más utilizados son el trióxido de azufre (SO_3), óleum, ácido sulfúrico concentrado y el ácido clorosulfúrico. El grupo funcional de ácido sulfónico ($-\text{SO}_3$) como se muestra en la Figura 1. En la forma $\text{H} (-\text{SO}_3\text{H})$ es capaz de eliminar cationes del agua [17]. Adicionalmente el EPS sulfonado tiene otros usos por ejemplo en elaboración de membranas para celdas de combustible, aplicaciones industriales que incluyen productos farmacéuticos, detergentes, surfactantes, colorantes y pesticidas [18], [19]

1.1.2.1 Tipos de sulfonación.

La calidad del producto sulfonado depende del método de sulfonación. Hay básicamente dos tipos de sulfonación: heterogénea y homogénea.

Sulfonación Homogénea. – entre los principales agentes de sulfonación utilizados en la literatura ha sido el SO_3 y lo que difiere es el solvente utilizado. Diferentes disolventes tienen un efecto sobre el grado de sulfonación. Cuando se usa 1, 2 dicloroetano como disolvente en lugar de ciclohexano, el porcentaje de sulfonación alcanza más del 70%. Los agentes de sulfonación homogéneos que han sido utilizados con mayor frecuencia son; trióxido de azufre (SO_3), HSO_3H con cloroformo como disolvente o bien cloruro de metileno [20].

Sulfonación Heterogénea- es un proceso en el cual el agente sulfonante y el poliestireno se encuentran en diferentes estados físicos, es decir, sólido-líquido o sólido-gas. Los grupos sulfónicos activos se introducen en el poliestireno mediante agentes sulfonantes (SO_3 , HSO_3Cl o H_2SO_4) [20], [21]. La ausencia de un disolvente mantiene el EPSS insoluble en agua y une los grupos sulfónicos a la cadena del polímero [12].

1.2 Radiación gamma y EPS

La radiación gamma se ha utilizado desde hace varios años para proteger los productos contra la contaminación microbiana durante el almacenamiento y la extracción, para prolongar la vida útil de alimentos y medicamentos, modificar las propiedades físicas y químicas de algunos materiales poliméricos. Recientemente, para el cultivo celular y algunas aplicaciones electrónicas [22]. La tecnología de la radiación gamma se ha contemplado como

un método alternativo de reducción de costos y amigable con el ambiente, se ha aplicado ampliamente para producir materiales con polímeros modificados, entre los que destacan β -glucano, xiloglucano, glucomanano de konjac y quitosano[23]. Entre sus objetivos se encuentra el promover la ionización y excitación en el material irradiado para producir radicales libres. Éstos tienden a reaccionar con los átomos vecinos, produciendo finalmente el entrecruzamiento o bien degradación, en las cadenas poliméricas. La tendencia que predomine parece estar relacionada con la cantidad de oxígeno disponible en el material y la capacidad de reemplazar el oxígeno a medida que se consume por reacciones químicas con radicales producidos [24]. La influencia de la radiación sobre las propiedades y el rendimiento de un polímero difiere según el comportamiento de éste en términos de degradación o entrecruzamiento. Lo anterior depende finalmente de la sensibilidad específica del material a la radiación. Dosis superiores a 25 kGy han sido utilizadas con fines de investigación [25]. Así pues, los polímeros irradiados son de interés debido a su bajo costo de producción, tienen un papel sustentable y de reciclaje [26], [27].

1.2.1 Interacción de la radiación gamma con EPS.

Albano y colaboradores en 2003 reportaron que el poliestireno sometido a dosis entre 70 y 1300 kGy sufre deterioro en sus propiedades mecánicas. Lo anterior es el resultado de los procesos de escisión en la superficie de la muestra, también sugieren procesos de entrecruzamiento en su interior [28]. Vardhan en 2018 menciona que la radiación gamma tiene efectos en general en los polímeros en dos formas básicas: (a) escisión de la cadena, una ruptura aleatoria de los enlaces que reduce el peso molecular del polímero y (b) reticulación o entrecruzamiento de las moléculas del polímero que resulta en la formación de grandes redes moleculares tridimensionales. Sin embargo, en el PS muestra resistencia significativa al daño por radiación, debido a su naturaleza rica en electrones y a la presencia de grupos aromáticos. Es decir, una ionización inicial donde se expulsa un electrón no causa daño severo de la radiólisis durante la radiación previa. La exposición prolongada a la radiación gamma puede resultar en una mayor deposición de energía que conduce a escisiones en cadenas [5].

Martínez Pardo y colaboradores en 2010 realizaron un análisis sobre los efectos de la radiación en el PS, detectando cambios significativos en su estructura a causa de reacciones principales con liberación de H_2 , formación de radicales libres y enlaces dobles, así como

pérdida de cristalinidad. Los resultados fueron obtenidos utilizando técnicas analíticas como FTIR, UV-Vis, Raman y $^1\text{H-NMR}$, lo que les permitió proponer mecanismos de radiólisis vía radicales libres. El mecanismo sugerido para el PS resalta el entrecruzamiento no sólo a través de la cadena principal, sino también a través del anillo de benceno. El mecanismo de radiólisis del PS muestra la formación de estructuras tipo alcohol y cetona aromática, mediante reacciones de radicales tipo bencilo con O_2 del aire [29].

1.2.2 Radiación gamma y el EPS sulfonado

Frecuentemente la radiación ionizante se ha utilizado para producir entrecruzamiento en los polímeros mejorando las propiedades mecánicas[30]. Tabekh y colaboradores observaron que la radiación aplicada a residuos de poliestireno antes de la sulfonación tiene buen efecto debido a que la exposición del material, lo que podría mejorar la reacción indicando que grupos, tales como el hidroxilo introducido por irradiación al material, aumenta el rendimiento de la sulfonación del PS irradiado en comparación con PS que no lo están. La disminución en el rendimiento de sulfonación por encima de 300 kGy puede atribuirse al entrecruzamiento y la restricción adicional introducida en la estructura de PS para la difusión de moléculas de ácido sulfúrico [27].

En este trabajo de investigación el EPS de desecho fue sometido a radiación con la finalidad de obtener mejores resultados al ser sulfonado, la característica para poder lograr el objetivo sería por medio de la escisión en las cadenas basado en Abdul y colaboradores en 2012 quienes reportaron que al aumentar el entrecruzamiento disminuían las propiedades características de las películas sulfonadas, es decir que el entrecruzamiento alteró el alcance de la sulfonación restringiendo el desarrollo, la extensión y el tamaño de las regiones sulfonadas [31].

1.3 Nanopartículas metálicas

Las nanopartículas metálicas, han atraído interés en la última década debido a sus propiedades únicas que los hacen aplicables en diferentes campos de la ciencia y la tecnología. Debido a que puede ser obtenidas mediante métodos químicos, físicos y

biológicos se consideran adaptables. Este tipo de partículas exhiben propiedades ópticas, térmicas, químicas y físicas inusuales derivadas de una alta proporción de átomos con superficie de alta energía en comparación con el sólido en escala macro [32].

Los agregados metálicos con tamaños de 1 a 50 nm no pueden ser tratados como elementos pequeños de un bloque de metal, ya que la banda de conducción presente en un metal voluminoso está ausente en este tipo de sistemas, y en su lugar se darán estados discretos en la banda. Los electrones sufren una reclusión o confinamiento cuántico en pequeñas partículas de metal, mostrando así las propiedades de los "puntos cuánticos", este confinamiento se da en las tres dimensiones. En los coloides metálicos no se presenta un enlace metal-metal bien definido con una determinada nuclearidad, sino que son aglomerados de átomos rodeados de una corteza protectora o estabilizadora que evita la aglomeración. Además, poseen una gran área superficial, que conlleva a que un elevado número de átomos metálicos estén dispuestos en la superficie. Este tipo de partículas separadas a una distancia pequeña pueden ser atraídas entre sí por fuerzas de Van der Waals. En ausencia de fuerzas repulsivas que contrarresten a las anteriores, las nanopartículas coagulan y la dispersión es inestable. Así, las principales fuerzas que actúan en los sistemas coloidales son: las fuerzas atractivas de Van der Waals, y las fuerzas de repulsión electrostáticas y estéricas [33].

Se han desarrollado varios métodos para la síntesis de estos materiales buscando la capacidad de obtener e influir en sus propiedades. Debido a su tamaño y forma se ha llegado a la expansión de una variedad de nuevas posibilidades en la industrias y estudios científicos, como se describe en la siguiente sección.

1.3.1 Nanopartículas de óxidos metálicos

Los óxidos de hierro existen en muchas formas en la naturaleza. La magnetita (Fe_3O_4), la maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y la hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) son las formas más comunes. En los últimos años, la síntesis y utilización de óxido de hierro con nuevas propiedades y funciones se han estudiado ampliamente, debido a su tamaño nanométrico, altas relaciones de área superficial a volumen y superparamagnetismo [34]. Las nanopartículas de óxidos han sido utilizadas en aplicaciones medioambientales y de catálisis, por lo tanto, los óxidos metálicos sobresalen en la mayoría de las aplicaciones tecnológicas que se les da. En ocasiones su manejo y uso se complica por tamaño al grado de ser tóxicas, de no ser utilizadas de forma

adecuada debido a la separación posterior a tratamientos ya que su recuperación es difícil y costosa. Razón por la cual se buscan nuevas alternativas para soportar nanopartículas en una matriz obteniendo un nanocompuesto en el cual se lleve a cabo su efecto y después la separación sea más sencilla por métodos como filtración, decantación y/o deposición[35]. De esta forma se obtienen nanomateriales con propiedades especiales debido a su pequeño tamaño y a la alta densidad de esquinas o bordes de la superficie. En la siguiente sección trata acerca de algunos de ellos.

1.3.2 Nanocompuestos

Los nanocompuestos son materiales multifásicos donde al menos una de las fases que lo constituyen tiene dimensión menor a 100 nm. Las nanopartículas pueden ser soportadas o no, el soporte les proporciona estabilidad, además de que les puede conferir propiedades específicas [36]. Los materiales porosos como la tufita, piedra pómez, silica, arcillas, polímeros, compuestos orgánicos y carbón nanoestructurado han sido ampliamente utilizados como soporte para mejorar la dispersión de las nanopartículas de hierro. Las nanopartículas combinadas con otro material muestran una amplia distribución de tamaño y alta actividad catalítica que las que no lo están [37]–[39]

Ha crecido el interés por los nanocompuestos basados en polímeros por sus propiedades mecánicas y ser compatibles con otros, además de propiedades físicas y químicas únicas causadas por el área superficial con relación a su volumen y la alta reactividad interfacial; proporcionando un enfoque eficaz para la separación y la reutilización de los materiales a nano escala [40]. El EPSS ha sido utilizado para elaborar resinas de intercambio iónico, mismas que han demostrado eficiencia como soportes de catalizador en procesos multifásicos [41] por ejemplo, al remover iones metálicos en solución formando un complejo metálico entre la resina y el metal [42]. Por medio de este complejo formado con el metal, es posible soportar nanopartículas metálicas. En las cuales estos materiales compuestos se dispersan dentro de la fase del polímero de acuerdo con los procesos in situ y ex situ. Mientras que el metal y el óxido metálico permanecen siempre presentes como nanopartículas, la morfología o la configuración física de los materiales poliméricos pueden variar ampliamente, desde perlas esféricas a gránulos, a membranas, fibras y otros [43]. Algunas aplicaciones utilizando nanocompuestos poliméricos han sido reportadas, se resumen en la Tabla 1 ejemplos de estos y su método de síntesis:

Tabla 1. Ejemplos de nanocompuestos poliméricos, método de síntesis y sus aplicaciones:

NPs	Soporte	Método de síntesis	Aplicación	Autor
Ag	Polímero poroso (membrana de intercambio de aniones).	Coloidal	Nano reactor catalítico	[44]
Fe/Ni	Resina de poliestireno (resina de intercambio catiónico de poliestireno comercial, D072)	Borohidruro de potasio (KBH ₄)	Degradación de tricloroetileno	[40]
Fe ⁰	Alginato	Borohidruro de potasio (KBH ₄)	Remoción de nitrato	[45]
α -Fe ₂ O ₃	Copolímero de bloques EBS sulfonado	Precipitación	Utilizado como material magnético	[46]
γ -Fe ₂ O ₃	Poliestireno-bloque-poli (metacrilato de metilo)	Coloidal	Sensores para almacenar información magnética.	[47]

Fuente: elaboración propia con información obtenida de Patra et al., 2014, Zhou et al., 2016, Krajangpan et al., 2008, Peddini et al., 2015 y Cano et al., 2015.

En la Tabla 1 se observan varios métodos de síntesis por medio de los cuales es posible obtener los nanocompuestos, en la sección siguiente se detallan tipos de métodos más utilizados, su clasificación y características.

1.3.4 Métodos de síntesis

En los últimos años se desarrollaron distintas técnicas de preparación de nanopartículas con tendencia a controlar las características morfológicas; estas incluyen métodos de síntesis como se muestra en la Figura 2, entre los que se incluyen:

- Métodos físicos. - aplican presión mecánica, radiaciones de alta energía, energía térmica o energía eléctrica para causar abrasión del material, fusión, evaporación o condensación para generar NPs.
- Métodos químicos. - se obtienen NPs resultado de las reacciones químicas que pueden tener lugar o no bajo condiciones de síntesis especiales, dependientes del tipo de sal utilizada, presión, el pH, la fuerza iónica etc.

- c. Métodos biológicos. - por medio de especies naturales algunos de ellos con poder antioxidante son utilizados para la reducción de metales. Estas entidades biológicas hacen un método amigable con el ambiente.

Los anteriores son procesos empleados en síntesis de nanopartículas metálicas que han resultado exitosos, permitiendo sintetizar un sinnúmero de formas y diferentes tamaños [48], [49]

Físicos	Biológicos	Químicos
• Molienda con bolas de alta energía • Condensación en gas inerte • Deposición física en fase vapor • Método de ablación láser	• Mediante hongos • Mediante bacterias • Mediante algas • Mediante virus • Mediante extractos de plantas.	• Sol-Gel • Electrodeposición • Microemulsión • Hidrotermal • Co-precipitación • Método de reducción química de sales metálicas

Figura 2. Métodos utilizados en síntesis de nanopartículas

Fuente: elaboración propia con información obtenida de Blanco-Flores 2016; Dhand et al., 2015 [37], [49]

1.3.4.1 Síntesis verde de NPs

En los últimos años, se ha desarrollado un enfoque ecológico en la producción de nanopartículas. La síntesis de nanopartículas metálicas utilizando extractos de plantas, es una alternativa moderna considerada como tecnología verde para su producción, debido al uso de reactivos inocuos [50]. La biosíntesis de nanopartículas de hierro (FeNP) han sido reportadas por varios autores por ejemplo Gottimukkala y colaboradores en 2017; con extracto de té verde (*Camellia sinensis*) debido a la gran cantidad de polifenoles y otros grupos orgánicos. Se ha descubierto que hay alrededor de 4000 especies, de las cuales 1/3 del total son polifenoles que favorecen la reducción de los precursores de sal metálica a las nanopartículas, principalmente flavonoides y catequinas. Las catequinas (galato de epigallocatequina), es la catequina activa que participa en el proceso de reducción con un potencial estándar de 0.57 V capaz de reducir el Fe^{3+} a Fe^0 , ya que el potencial estándar del hierro es -0,036 V [51]. El mecanismo real de la síntesis de nanopartículas por biosíntesis aún no está claro, sin embargo, los compuestos fenólicos que participan son los flavonoides,

ácido tánico, terpenoides, ácidos ascórbicos, ácidos carboxílicos, aldehídos y amidas. Asu vez estos compuestos poseen propiedades redox ideales que permiten una reducción eficiente de los precursores metálicos para conversión a nanopartículas metálicas [52]. Una vez obtenidas las nanopartículas tienen tendencia a aglomerarse, reduciendo su efectividad. Este problema se puede superar incorporando nanopartículas en un soporte sólido como polímeros, zeolitas, sílice, etc. La literatura muestra que las nanopartículas de hierro sintetizadas con métodos verdes se han estabilizado con éxito en diferentes materiales y han sido utilizadas en remediación de aguas residuales, por ejemplo materiales como membranas, quitosano, arcillas, resinas de intercambio iónico entre otros [52], [53].

1.3.4.2 Parámetros que afectan la síntesis de las NPs.

Existen factores importantes que afectan la síntesis de nanopartículas, como el pH de la solución, temperatura, concentración de los extractos utilizados, concentración de las materias primas utilizadas, tamaño y los protocolos que se siguen para tal proceso. Algunos factores dominantes que afectan la síntesis de nanopartículas se describen a continuación:

- a. Método particular o técnica.* Existen diferentes métodos para sintetizar nanopartículas, que van desde técnicas físicas utilizando procedimientos mecánicos hasta protocolos químicos o biológicos con diversos productos químicos orgánicos o inorgánicos y organismos vivos. Cada procedimiento posee características específicas dependiendo el objetivo.
- b. pH.* Es un factor importante que influye en la síntesis de nanopartículas mediante métodos de tecnología verde. Los investigadores han evaluado que el pH del medio de solución influye en el tamaño y la textura de la nanopartícula sintetizada. Por lo tanto, el tamaño de las nanopartículas se puede controlar alterando el pH de los medios en la solución.
- c. Temperatura.* Parámetro que afecta la síntesis de NPs. El método físico requiere la temperatura más alta ($> 350^{\circ}\text{C}$), mientras que los métodos químicos requieren una temperatura inferior a 350°C . En la mayoría de los casos, la síntesis de nanopartículas utilizando tecnología verde requiere temperaturas inferiores a 100°C o temperatura ambiente.
- d. Presión.* Se ha encontrado que la tasa de reducción de iones metálicos usando agentes biológicos es mucho más rápida en condiciones de presión ambiente [44].

1.4 Tratamiento de agua residual en la Industria Textil.

El agua es un recurso natural esencial e importante para mantener la vida. La industria textil es uno de los mayores consumidores de agua dulce, requiere alrededor de 3-308 L /kg de telas. La composición de las aguas residuales textiles depende principalmente del tipo de compuestos orgánicos e inorgánicos utilizados, tales como colorantes, ceras, aceites, grasas, surfactantes, sales, etc., utilizados para procesar diferentes tejidos a lo largo de varias operaciones (acabado, blanqueo, teñido y lavado de la tela) como parte de su producción [54]. El agua residual generada por la industria textil como lo menciona Holkar y colaboradores esta extremadamente contaminada por la presencia de colorantes, los cuales por medio de tratamientos convencionales como los biológicos no se remueven con facilidad. Antes de ser descargada a los efluentes debe ser tratada, razón por la cual han sido probados diversos métodos de tratamiento clasificados como se indica en la Figura 3 físicos, químicos y biológicos, estos han sido utilizados con la finalidad de tratar aguas residuales textiles removiendo colorantes de una forma económica y eficiente [55].

Métodos químicos	• Oxidación avanzada • Oxidación química
Métodos físicos	• Filtración • Coagulación y floculación • Adsorción
Métodos biológicos	• Microorganismos • Enzimas

Figura 3. Tratamiento para la remoción de colorantes en aguas residuales

Fuente: elaboración propia con información obtenida de Holkar et al., 2016 y Saratale et al., 2011.[55], [56]

Debido a la complejidad de compuestos, el efluente textil obligó a los investigadores a optar por técnicas combinadas para tratar los colorantes. La mayoría de los procesos mencionados en la Tabla 2, se han presentado en trenes de tratamiento que agrupan o combinan distintas operaciones, dado que los procesos convencionales como el biológico no han sido eficientes para el tratamiento de este tipo de aguas residuales [57]. Incluidos electro-oxidación, carbón activado, Fenton y filtración por membrana, muchos de ellos tienen como principal limitante el costo [54], [58], [59]. Para este tipo de agua residual proveniente de la industria textil se

presenta una gran variabilidad debido a los requerimientos de calidad específicos en cada caso. Otro método utilizado para tratamiento que ha sido probado es el uso de hierro metálico para eliminar contaminantes orgánicos e inorgánicos en aguas residuales, ha ganado un interés creciente y se ha aplicado con éxito [60]. Mejorando aún más si el óxido de hierro es a tamaño nanométrico lo cual ha atraído una atención significativa en el tratamiento de aguas; que contiene plaguicidas, colorantes y compuestos halogenados [53].

Tabla 2. Tratamientos probados en aguas residuales textiles.

Tratamiento	Resultados	Limitaciones	Referencia
UV/H ₂ O ₂	Decoloración completa en unos 20 min. De verde 19 (RG19). 63% de eliminación de carbono orgánico total (TOC) en 90 min.	Uso de altas concentraciones de H ₂ O ₂	[61]
Ozonación	Decoloración del 90% después de 15 min de reacción.	Acumulación de subproductos	[62]
Electro oxidación	Remoción de amarillo 3, y disminución del carbón orgánico total del 90%	Costo por electricidad	[63]
Biorreactores de membrana	Completa remoción de colorantes azo y disminución del COD al 97%.	Costoso	[64]
Carbón activado	Remoción de color del 93.08% y disminución del 73.98% del COD	Costoso	[65]
Fenton (ultrasónico / Fe ₃ O ₄ / H ₂ O ₂)	Remoción de colorante naranja 107 y reducción del COD al 80%	Genera lodos	[66]
Nanofiltración con membranas	Rojo 80,23 y Congo, reportan el rechazo por parte de la nanofiltración del 98.9% para todos los colorantes.	Muy costoso	[67]

Fuente: elaboración propia con información obtenida de Zorro et al., 2014, Cardoso et al., 2016, Salazar et al., 2017, Yurtsever 2015, Ahmad 2010, Jaafarzadeh 2017 y Lin 2016.

Como se indica en la Tabla 2, el inconveniente de utilizar el hierro es la formación de lodos, para ello se han probado diferentes materiales porosos como la tufita, piedra pómez, sílice, arcilla pilar, materiales poliméricos, compuestos orgánicos y carbono, para ser aplicados como soportes mecánicos de las partículas de hierro y mejoran su dispersión [37], [68]. En este contexto, el proceso Fenton se ha reportado con éxito para la degradación de compuestos orgánicos, produciendo el radical hidroxilo (HO•) con la incorporación de nanopartículas de hierro soportadas en diversos materiales [69]. El proceso Fenton, proceso de coagulación-floculación y proceso de adsorción son métodos utilizados en este trabajo de investigación, razón por la cual se describen brevemente a continuación:

1.4.1 Proceso de coagulación-floculación

El proceso de coagulación-floculación, es considerado uno de los procesos de tratamiento más importantes en agua residual en general debido a su simplicidad, efectividad y bajo consumo de energía [70]. En este proceso se incluyen a todas aquellas reacciones, mecanismos y productos involucrados en la desestabilización de las partículas en el agua. Esto contempla tanto la formación del coagulante in situ, la desestabilización de las partículas, así como el inicio del contacto físico entre ellas, para la formación de micro flóculos de partículas. La floculación, por otro lado, se refiere al proceso de contacto de los micro flóculos para formar conglomerados de mayor peso, tamaño y resistencia llamados flóculos, que precipitan con rapidez, ocurre generalmente durante un período de 20 a 45 minutos [71]. En una solución, la carga primaria de los coloides atrae iones de cargas opuestas, también conocidas como contraiones. Estos iones, sostenidos por fuerzas electrostáticas y de Van der Waals, formarán una capa compacta (capa de popa) alrededor de la carga primaria, como se muestra en la Figura 4. Los contraiones unidos a la superficie atraerán a su vez sus propios contraiones (los co-iones de carga primaria), formando una capa [72].

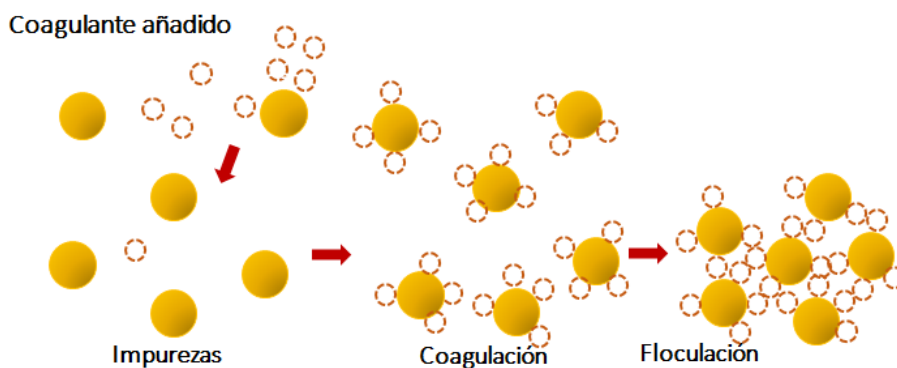


Figura 4. Proceso de coagulación y floculación para la agregación de las partículas en el agua *Fuente: elaboración propia con información de Cassidy et al. 2016. [26]*

El proceso de coagulación-floculación se ha utilizado ampliamente en las últimas décadas. Generalmente como un pretratamiento a otro proceso integrado, con la filtración de membrana, el tratamiento biológico y los procesos de oxidación avanzada con lo cual se obtienen mejores resultados. Las características del agua residual juegan un papel importante al elegir el coagulante más adecuado de acuerdo a los procesos [59].

En la coagulación, se han identificado varios mecanismos para desestabilizar contaminantes utilizando coagulantes químicos. Estos mecanismos incluyen la compresión de doble capa, la neutralización de la carga de adsorción, la coagulación de barrido y el puente entre partículas. El tipo de interacción entre el coagulante químico y los contaminantes determina el mecanismo de coagulación [73].

La compresión de la doble capa eléctrica. Ocurre cuando la concentración de los iones en el agua es tal, que estos comprimen la capa eléctrica en la superficie de las partículas, debido a fuerzas de atracción entre estos dos tipos de iones.

La desestabilización por atracción electrostática. Sucede cuando se encuentran dos partículas con superficies cargadas opuestamente, neutralizándose ambas cargas al hacer contacto.

El enlace entre las partículas. Se puede llevar a cabo utilizando polímeros, los cuales están formados por cadenas largas de moléculas cargadas eléctricamente. Estos polímeros pueden formar puentes o enlaces para desestabilizar las partículas en suspensión.

La coagulación por arrastre o barrido. Sucede cuando ciertos compuestos metálicos se hidrolizan para formar un precipitado amorfo e insoluble (correspondiente al hidróxido del metal). Este precipitado atrapa en su estructura amorfa a las partículas suspendidas en el agua a la vez que sedimenta, en una acción de barrido [74].

1.4.1.1 Reactivos utilizados para coagulación – floculación

Los reactivos utilizados como coagulantes son productos químicos que al adicionarse al agua producen una reacción química con los componentes de esta, especialmente con la alcalinidad formando un precipitado voluminoso. Entre las características que debe tener un reactivo para ser utilizado en la coagulación se encuentran: bajo costo, fácil manejo, disponible y estable durante el periodo de almacenamiento. La elección de la dosis dependerá en gran medida de las características del coagulante, la calidad del agua y las partículas en suspensión.

La desestabilización de un coloide se inicia mediante la adición de un electrolito de carga opuesta a la de las partículas coloidales y el efecto aumenta marcadamente con el número de cargas que lleva el electrolito. Entre mayor es la valencia mejor actúa el coagulante.

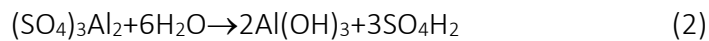
Entre los coagulantes más utilizados se encuentran:

- Sulfato de aluminio: $(\text{SO}_4)_3\text{Al}_2$; en el mercado se encuentra en forma granular o líquida.

- Cloruro férrico: $\text{Cl}_3 \text{Fe}$, usado en aguas residuales, pero menos en aguas potables porque da color. Se suele encontrar de forma líquida en concentraciones al 37% - 47%
- Sulfato ferroso y férrico: $\text{SO}_4\text{Fe} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y $(\text{SO}_4)\text{Fe}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; se suministran en forma sólida.
- Polímeros: en coagulación se usan poco individualmente. Su uso está muy extendido en la floculación.
- Policloruro de aluminio (PAC): muy utilizados actualmente, mejora las propiedades del sulfato de aluminio, $\text{Cl}_{3n-m}(\text{OH})_m\text{Al}_n$.

Una sal de aluminio o hierro se agrega al agua, se originan una serie de reacciones de hidrólisis, formándose un conjunto de sustancias de tipo complejo de cargas multivalentes, que son los responsables del proceso de coagulación. Los reactivos utilizados generalmente son sales metálicas de cationes con alta carga iónica, de tal forma que cuanto mayor sea la carga del catión y menor el radio iónico mejor será el rendimiento de la operación.

Cuando se añade Al^{+3} como coagulante en forma de sulfato, una pequeña parte de estos iones trivalentes se dirigen a neutralizar las cargas negativas del coloide, mientras que, simultáneamente, la mayor parte reacciona con agua formando hidróxido insoluble, según la Ecuación 2:



Por un mecanismo independiente, el hidróxido insoluble atrapa los coloides neutralizados y facilita su sedimentación. El ácido formado en la reacción anterior reacciona con la alcalinidad bicarbonatada, que normalmente está presente, sin llegar a requerir neutralización con cal. El sulfato férrico reacciona de forma similar. La selección del reactivo más conveniente dependerá de los resultados de los ensayos de coagulación que previamente se realicen. El pH es un factor crítico en el proceso de coagulación floculación. Siempre hay un intervalo de pH en que un coagulante específico trabaja mejor, Varios autores han sugerido que los parámetros más importantes para optimizar la coagulación son el pH y la concentración de iones metálicos aplicados [75].

1.4.2 Proceso de adsorción

El método de adsorción se considera eficaz para eliminar contaminantes orgánicos e inorgánicos del agua residual [58]. Al concluir con este tipo de tratamientos podría ser que el material sea incinerado, y transformarse nuevamente en material adsorbente [76].

La adsorción es considerada un fenómeno superficial que conlleva al aumento de la concentración de un determinado compuesto (que puede ser un contaminante) sobre la superficie de un sólido o del adsorbente [77]

Dependiendo de la energía en la interacción de la superficie con la molécula adsorbida se diferencia entre una adsorción física o química Tabla 3. Ambos tipos de adsorción se podrían dar al mismo tiempo [78].

Tabla 3. Tipos de adsorción

Adsorción física o fisisorción	Adsorción química o quimisorción
Interacciones entre la superficie del adsorbente y el adsorbato son de naturaleza física, principalmente fuerzas de Van der Waals (monocapa o multicapa). Sin compartir ni transferir electrones, manteniendo la individualidad del adsorbente y del adsorbato. Se trata de un proceso reversible, con calores de adsorción bajos $(-20) - 0 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Se forman enlaces químicos, perdiéndose la individualidad de las moléculas y resultando un fenómeno irreversible. Ocurriendo sobre los centros activos (monocapa). Los calores de adsorción son mayores que los intercambiados en la fisisorción: $(-400) - (-80) \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. [77]

Fuente: elaboración propia con información de Mestanza Mateos 2012

En los procesos donde el adsorbato es de origen orgánico, la adsorción se produce como resultado de interacciones específicas entre elementos estructurales identificables del adsorbato y del adsorbente, no siendo netamente física o química, se la conoce como adsorción específica[79].

1.4.2.1 Modelos de adsorción

Se han propuesto varios modelos para cuantificar, explicar e interpretar los datos experimentales en los procesos de adsorción. Un modelo de adsorción debe ser capaz de reproducir el comportamiento del proceso, ya sea para calcular la velocidad de adsorción en una cinética y/o para calcular la capacidad máxima de adsorción en una isoterma, existen diversos tipos de modelos los cuales se presentan a continuación:

1.4.2.1.1 Cinéticas de adsorción

La cinética de adsorción se analiza para determinar el tiempo en que el sistema alcanza el equilibrio [80]. En la Tabla 4 se describen los modelos utilizados con mayor frecuencia y que han probado ser útiles para describir la cinética de adsorción [81]

Tabla 4. Modelos cinéticos de adsorción.

Modelos cinéticos	Ecuación	Simbología	Descripción
Modelo de pseudo-primer orden	$q_t = q_e(1 - e^{-k_L t})$	K_L (min^{-1}) es la constante de Lagergren. q_e y q_t son las cantidades de colorante adsorbido (mg/g) en el equilibrio y en el tiempo t (min), respectivamente.	Comúnmente utilizado para adsorbentes homogéneos y adsorción física, la tasa de sorción es proporcional a la concentración de soluto.
Modelo de pseudo segundo orden.	$q_t = \frac{q_e^2 kt}{1 + q_e kt}$	donde q_t y q_e son las cantidades adsorbidas en el tiempo (t) y en el equilibrio (mg/g), respectivamente, y k = constante de velocidad de pseudo segundo orden para el proceso de sorción ($\text{g/mg}\cdot\text{min}$).	Basado en la suposición de que el paso limitante puede ser la quimisorción, que involucra fuerzas de valencia a través del intercambio o intercambio de electrones entre el adsorbente y el adsorbato.
Modelo de segundo orden (Elovich) [82]	$q_t = \frac{1}{b}(1 - abt)$	donde q_t es la cantidad de colorante adsorbido en el tiempo t , a = constante de sorción del colorante (mg/g), y b = constante de desorción (mg/g).	Este modelo se ha utilizado de forma adecuada en quimisorciones en materiales altamente heterogéneos.

Fuente: elaboración propia con información obtenida de Blanco Flores et al., 2014. [82]

Al obtener los datos experimentales es posible ajustarlos a alguno o algunos de estos modelos con la finalidad de obtener información sobre la forma o manera en la que sucede el proceso de adsorción.

1.4.2.1.2 Isotermas de adsorción

La isoterma de adsorción representa la relación entre la concentración del soluto en el adsorbente q_e (mg/g) y en la solución en equilibrio C_e (mg/L). Comúnmente se realizan ensayos con cantidades de adsorbente a una concentración definida de la muestra a adsorber a temperatura constante y la función resultante se denomina isoterma de adsorción. Existen diversos modelos matemáticos (Tabla 5) que, por medio de los datos experimentales obtenidos, permiten encontrar la relación de la cantidad adsorbida por peso

unitario de adsorbente. Para el análisis de los sistemas de adsorción suelen utilizarse diferentes modelos teóricos. Estos modelos informan sobre determinados parámetros que dan información acerca de la ocurrencia del proceso [83]

Tabla 5. Modelos empleados en la descripción de isotermas

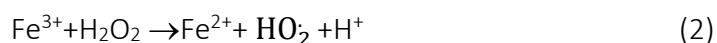
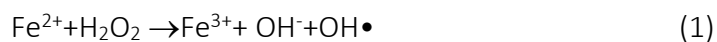
Modelo de isoterma	Ecuación	Simbología	Descripción
Langmuir	$q_e = \frac{q_{max} b C_e}{1 + b C_e}$	donde q_e = cantidad de colorante adsorbido por unidad de peso de adsorbente (mg / g), q_{max} = cantidad de colorante adsorbido por peso unitario del adsorbente en la formación de una monocapa completa en la superficie (mg / g), C_e = concentración del tinte en la solución en equilibrio (mg / L), y b = constante relacionado con la energía o entalpía neta de adsorción.	El modelo propone que existe un número fijo de partículas accesibles disponibles en la superficie adsorbente, las cuales poseen la misma energía y la adsorción es reversible.
Freundlich	$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n}$	donde q_e = cantidad de colorante adsorbido por unidad de peso de adsorbente (mg/g), C_e = concentración de equilibrio (mg/L), K_F =constante de equilibrio y n = adsorción constante de equilibrio.	Se adapta a las adsorciones donde el adsorbato forma una monocapa en el adsorbente.
Langmuir-Freundlich	$q_e = \frac{K C_e^{\frac{1}{n}}}{(1 + a C_e)^{1/n}}$	donde q_e = cantidad de color por unidad de peso de adsorbente (mg / g), C_e = concentración de equilibrio de colorante en solución (mg/L), y K y a = constantes empíricas	Plantea que la superficie del sólido tiene un número finito de sitios activos de adsorción. Con esta ecuación combinación se puede conocer la capacidad máxima de adsorción.
Temkin [82]	$q_e = B \ln(A C_e)$	A = constante de enlace (L/g), B es la constante de Temkin. C_e concentración en equilibrio (mg/L).	Asume que debido a las interacciones adsorbato-adsorbente, el calor de adsorción de todas las moléculas dentro de la capa puede disminuir linealmente con el cubrimiento de esta.

Fuente: elaboración propia con información de Blanco Flores et al., 2014. [82]

Los isotermas de adsorción presentan diversas formas de análisis, dependerá del sistema con el cual se experimente que se dé un buen ajuste con alguno, de esta forma se proporciona una información cualitativa sobre el proceso de adsorción y de la extensión de la superficie cubierta por el adsorbato.

1.4.3 Proceso Fenton

Los procesos de oxidación avanzada (POA) han sido reconocidos como una tecnología efectiva para obtener una degradación completa de compuestos orgánicos y sus intermediarios. Estos procesos se apoyan en la acción activa de poderosas especies oxidantes, como el radical hidroxilo ($\text{OH}\bullet$). Las moléculas de color frente a estos radicales pueden degradarse fácilmente y alcanzar la mineralización completa [54]. La reacción de Fenton como los Proceso de Oxidación Avanzada su objetivo es la formación de radicales hidroxilos $\text{OH}\bullet$, la cual consiste en adicionar una especie química catalítica y un oxidante químico. El catalizador es el Fe (II) y el agente oxidante comúnmente usado es peróxido de hidrógeno [84], [85]. Las siguientes especies químicas son producidas (Reacciones 1-5) [85], [86]:



Además de formarse radicales $\text{OH}\bullet$, se generan radicales perhidroxilo $\text{HO}_2\bullet$, los cuales inician una reacción de oxidación en cadena para eliminar la materia oxidable, estos últimos tienen menor poder oxidante, ocasionando recombinación de radicales reacción 4 [87].



A una dosis alta de H_2O_2 , disminuye la eficiencia debido al efecto de eliminación de radicales hidroxilo de H_2O_2 (reacciones 5 y 6) y la recombinación del radical hidroxilo [88]



Las reacciones 7 y 8, muestran el proceso de oxidación de la materia orgánica por medio del proceso Fenton a través de la generación de radicales hidroxilo [88].



RH representa colorante



1.4.3.1 Tipos de procesos Fenton

La reacción de Fenton utilizando soluciones de Fe (II, III) como catalizador, se define como un proceso de Fenton homogéneo. En los sistemas de oxidación de Fenton homogéneos, las limitaciones de transferencia de masa son insignificantes y el ion de hierro fácilmente disponible en el medio, reacciona eficazmente en el proceso de degradación [84].

Para el proceso Fenton heterogéneo los catalizadores utilizados están compuestos generalmente por la fase activa catalítica que puede ya estar presente en un material natural o introducirse artificialmente o fijarse en un sólido preexistente mediante un proceso, que depende intrínsecamente de la superficie de soporte [89].

Numerosos materiales de soporte han sido investigados tales como zeolitas, resina de intercambio iónico, arcilla, alúminas, sílices, y carbón activado, aplicado para fijar iones de hierro preparando materiales reactivos heterogéneos para el proceso Fenton [90]. Se han desarrollado catalizadores sólidos, estos sistemas catalíticos sólidos suelen ser eficientes en un rango de pH más amplio y son fáciles de separar de la fase líquida [91].

1.4.3.2 Parámetros que influyen en el proceso Fenton

Las condiciones de operación en las que el proceso se lleva a cabo y el agua residual afectan sustancialmente la eficacia y velocidad del proceso de oxidación. Los principales parámetros que influyen se desglosan en la Tabla 6.

Tabla 6. Parámetros que influyen en el proceso Fenton

Parámetro	Descripción
<i>pH</i>	El agua residual con color tiene una amplia gama de valores iniciales de pH y es éste un parámetro operativo importante que afecta la eficiencia de la remoción en los procesos Fenton. El rango más adecuado para el proceso Fenton Homogéneo es entre 2-3 [53], [88], [92]
<i>Concentración de agente oxidante y del catalizador</i>	La cantidad de H ₂ O ₂ y de sales de hierro a utilizar depende del tipo de contaminante a tratar. Cabe destacar que el H ₂ O ₂ , requiere de grandes cantidades de Fe ²⁺ para su descomposición en radicales OH•. Es de esperar que la velocidad de degradación de las moléculas orgánicas sea mayor a medida que aumenta la concentración del oxidante y del catalizador; sin embargo, grandes cantidades de H ₂ O ₂ y de Fe ²⁺ limitan el porcentaje de degradación del contaminante, favoreciendo las reacciones secundarias (Reacciones 4-6) [87]
<i>Velocidad de agitación.</i>	Mohajeri y colaboradores observaron que al incrementar la velocidad de agitación fue mejor el efecto al disminuir la DQO y eliminar el color. Las altas tasas de agitación llevaron a un proceso más rápido y eficiente. Sin embargo, arriba de 400 rpm, no existe cambio significativo. Reportando que es necesario agitar la mezcla mecánicamente para lograr el máximo efecto de oxidación [93].
<i>Temperatura</i>	Temperaturas altas favorecen la remoción de colorantes debido al incremento en la velocidad de reacción en la formación del radical OH•. El aumento constante de velocidad es atribuible a mayor corrosión y colisiones entre el colorante y los radicales hidroxilos. Cabe la posibilidad que arriba de temperaturas ambiente, la eliminación de colorantes por los procesos de Fenton disminuya por descomposición térmica del peróxido de hidrógeno [94]

Fuente: elaboración propia con información obtenida de Jardim 2004; V. Nidheesh et al., 2013; Tai et al. 2017, Rubio-clemente et al., 2014, Mohajeri et al. 2010 y Nidheesh et al., 2012.

Capítulo II: Planteamiento del problema



2.1 Justificación

Se estima que la producción en México de poliestireno asciende a 350 mil toneladas anuales; su tasa de recuperación se encuentra en menos del 1%, el resto es confinado en rellenos sanitarios alcanzando un 15% del volumen, otra parte terminara en cuerpos de agua y ríos llegando a los mares contribuyendo a que alrededor de 100 mil animales marinos mueran a causa del consumo de plástico al año, aunado a ello puede tardar entre 500-800 años en degradarse. En varios países existen campañas que prohíben su uso, debido a la problemática que genera su disposición final. Además, muchas compañías desarrollan tecnologías y estrategias para el reciclaje de este tipo de plásticos. Al mismo tiempo, se están llevando a cabo investigaciones para producir materiales biodegradables a partir de materiales vegetales que pueden ser el reemplazo.

Este trabajo de tesis buscó una alternativa de reutilización de poliestireno expandido de desecho como tema principal. Una forma es a través del reciclaje químico, considerando que es posible cambiar las propiedades químicas originales, utilizando residuos EPS por la vía del proceso de sulfonación, contribuyendo a la posibilidad de reintroducir residuos, evitando su eliminación al ambiente. Aunado a esto y de acuerdo con datos de Naciones Unidas en el año 2050, la falta de agua afectará a 7000 millones de personas. Razón por la cual se busca desarrollar técnicas innovadoras, mejoradas y la incorporación de nuevos materiales, que sean efectivos en eliminar contaminantes en el agua.

Este proyecto llevó a cabo una investigación acerca del EPS en el cual se planteó el desarrollo de un material compuesto; poliestireno expandido de desecho con efectos de radiación gamma, sometido a un proceso de reciclaje químico por medio de la sulfonación para utilizarlo como material soporte de nanopartículas de óxidos de hierro mediante un método verde, y ser probado como auxiliar en proceso de coagulación-floculación y catalizador del proceso Fenton en remoción de contaminantes en el agua.

2.2 Hipótesis

Poliestireno expandido de desecho modificado con efectos de radiación gamma y sulfonación puede ser utilizado como material soporte de nanopartículas de óxidos de hierro por medio de síntesis verde. Aplicado como auxiliar en proceso de coagulación-floculación y como catalizador acoplado a proceso Fenton para la remoción de índigo carmín en medio acuoso.

2.3 Objetivo

Obtener material compuesto (poliestireno expandido de desecho/nanopartículas de óxidos de Fe) con efectos de radiación gamma, mediante método verde, evaluando su eficiencia solo y acoplado a un proceso de coagulación-floculación y Fenton para remoción de índigo carmín en medio acuoso.

2.4 Objetivos específicos

- Modificar EPS por medio de sulfonación (sin radiación gamma) (EPSS).
- Modificar EPS mediante radiación gamma, y someterlo a proceso de sulfonación (IEPSS).
- Soportar NPs de óxidos de hierro por medio de extractos de hojas de té verde (*Camellia sinensis*) sobre EPSS / IEPSS para obtener FeO-NPs+EPSS y FeO-NPs+IEPSS
- Caracterizar los materiales obtenidos antes y después de proceso de sulfonación, de radiación gamma y de adicionar NPs.
- Aplicar el material FeO+NPs/EPSS en remoción de índigo carmín
- Aplicar material FeO+NPs/EPSS en proceso de Coagulación/Floculación.
- Aplicar material FeO+NPs/IEPSS en proceso Fenton.
- Remoción de índigo carmín en agua residual textil.

Capítulo III: Metodología



La metodología experimental para obtener un material compuesto (poliestireno expandido de desecho + nanopartículas de óxidos de Fe) con efectos de radiación gamma, mediante método verde, y evaluar su eficiencia solo y acoplado a un proceso de coagulación-floculación y Fenton para remoción de índigo carmín en medio acuoso, fue realizada conforme al diagrama de bloques de la Figura 5.

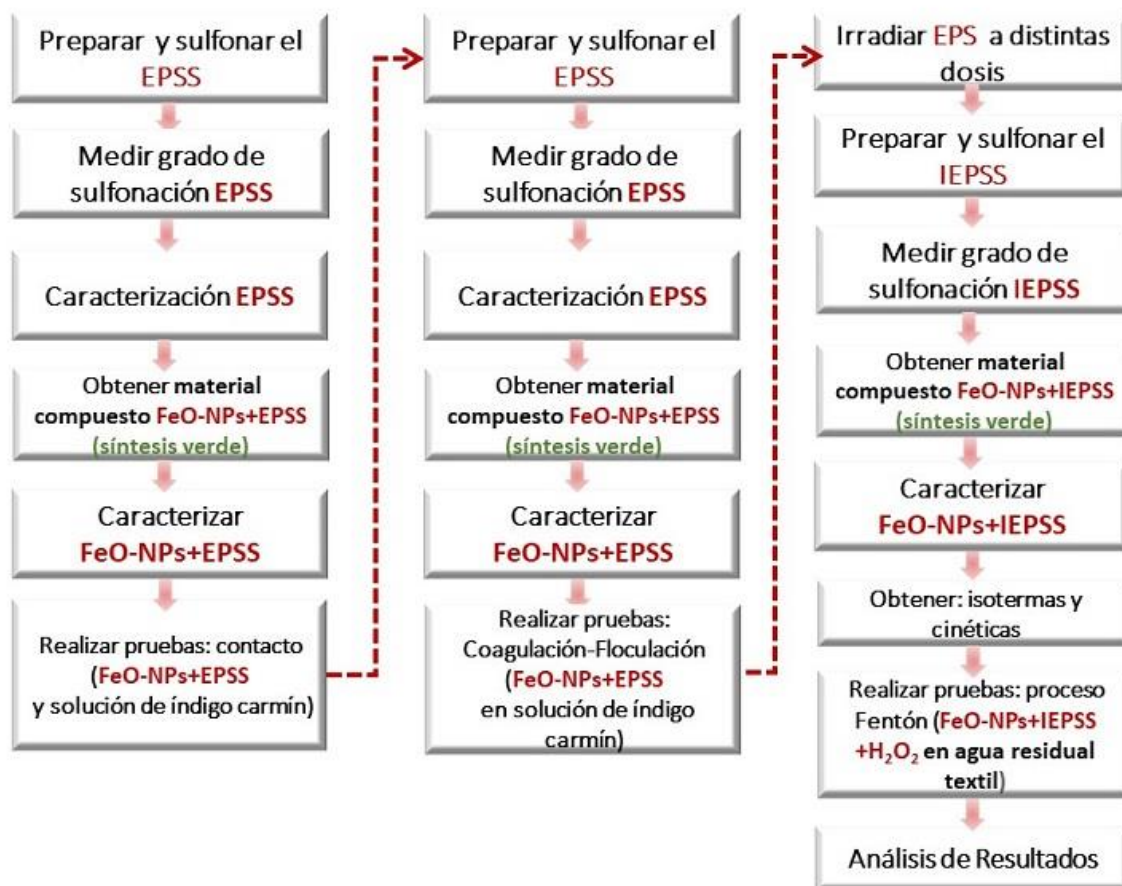


Figura 5. Metodología experimental utilizada para obtener material compuesto FeO+NPs/EPSS y FeO+NPs/IEPSS. Fuente: elaboración propia.

El procedimiento detallado del diagrama se describe a continuación en las siguientes secciones:

3.1 Preparación y proceso de sulfonación del EPS

El poliestireno expandido de desecho (EPS) utilizado en embalaje fue recolectado, lavado y secado a temperatura ambiente. La sulfonación de poliestireno se llevó a cabo con un método similar al de Ruziwa y colaboradores 2015 [42], utilizando ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) como agente sulfonante. El poliestireno expandido residual fue reducido a un tamaño de partícula entre 0.1 a 0.5 cm^2 por medio de un molino de maíz. La Figura 6 muestra el sistema experimental utilizado.



Figura 6. Sistema experimental utilizado para las pruebas de sulfonación de EPS. *Fuente: elaboración propia.*

Fueron colocados 5g de los residuos en un matraz con 80 ml de H_2SO_4 , se realizaron pruebas a distintas temperaturas (85°C 95°C y 105°C), en agitación constante durante 90 minutos con el objetivo de hallar las condiciones óptimas. Después, las partículas se separaron de la solución ácida por filtración y se lavaron con agua destilada para eliminar el exceso de ácido, fueron secadas en estufa a 30°C por 30 minutos; obteniendo de este modo EPSS como es mostrado en la Figura 6.

3.2 Capacidad de intercambio iónico (IEC) y capacidad de retención de agua de EPSS

La capacidad de retención de agua se obtuvo colocando el EPSS en contacto con agua desionizada a temperatura ambiente durante 24hrs. La absorción de agua del EPSS se informa en % peso de acuerdo con la Ecuación 3:

$$\text{Absorción de agua} = \frac{W_w - W_d}{W_d} \times 100 \quad (3)$$

Donde W_w y W_d = peso del EPSS con agua y seco respectivamente [95].

La capacidad de intercambio iónico (IEC) fue determinada por valoración, expresada en meq⁻¹. Se colocó 0.1 g de EPSS en solución de HCl 1M durante 24 horas, para obtener la forma protónica, después fue lavado con agua destilada para eliminar el exceso de ácido.

Posteriormente, el EPSS se colocó en una solución de NaCl 1M durante 24 horas, y luego la solución se valoró con NaOH 0.1M. La capacidad de intercambio iónico se calculó usando Ecuación 4.

$$IEC \left(\frac{\text{meq}}{\text{g}} \text{ EPS} \right) = \frac{(V_{\text{NaOH}})(\text{NaOH})}{m} \quad (4)$$

donde V_{NaOH} es el volumen (L) de NaOH utilizado para la titulación, NaOH es la concentración de Na^+ y m es la masa (g) de EPSS. La capacidad de intercambio iónico proporciona información sobre la densidad de los grupos funcionales ionizables presentes en la matriz del material sulfonado [95].

3.3 Grado de sulfonación EPSS

El grado de sulfonación (DS) fue determinado por dos vías de acuerdo con los métodos:

1).- Con los datos del análisis elemental (EA), obtenidos en un equipo manual de Flash. Los elementos C, H, N y S debido a la alta temperatura se transformaron en CO_2 , H_2O , N_2 y SO a 900°C , sobre una columna que contenía un agente oxidante separados por una columna GC con tamices moleculares, fueron detectados mediante conductividad térmica. Los porcentajes C, H, N y S se determinaron después de la elaboración de las curvas de calibración respectivas para diferentes estándares.

2).- Por el método de titulación utilizando el valor de la capacidad de intercambio iónico, el grado de sulfonación. Teniendo en cuenta el peso molecular de la unidad de repetición de los polímeros y el peso molecular del grupo sulfónico. La relación entre el grado de sulfonación (GS) con el IEC se obtiene con la Ecuación 5 [95].

$$DS_{IEC} = \frac{IEC/1000}{\left(1 - \left(\left(\frac{IEC}{1000}\right) * \text{MSO}_3\text{H}\right) * \left(\frac{1}{MW_{PS}}\right)\right)} \quad (5)$$

Donde, $\text{MSO}_3\text{H} = 80 \text{ g/mol}$ (peso molecular del grupo $-\text{SO}_3\text{H}$), $\text{MW}_{\text{PS}} = \text{peso molecular}$ [95].

3.4 Incorporación de nanopartículas de óxidos de hierro al EPSS por el método verde

Una vez obtenido el EPSS, se procedió a soportar las nanopartículas de óxidos de hierro la metodología se estableció combinando lo reportado por Tai et al., 2015 con una resina de intercambio iónico comercial soportando NPs de hierro por medio de un método de reducción química [53] y la obtención de nanopartículas de hierro por medio de extractos de té verde propuesta por Truskewycz et al., 2016 [96]. Fueron colocados 9 gramos de EPSS en contacto con una solución ferrosa ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 0.1M; bajo una atmósfera inerte de N_2 , agitado durante 1h. Previamente, los extractos de té se obtuvieron colocando 13g de té verde de grado comercial (Herbacil) en 225 ml de agua desionizada y agitando a 80°C . El extracto fue agregado al EPSS que había estado en contacto con la solución de hierro en proporción de 2:3 té verde: solución respectivamente; se agitó durante 60 minutos bajo atmósfera de nitrógeno, (la reducción de las nanopartículas ocurrió in situ), como se muestra en la Figura 7.



Figura 7. Sistema experimental utilizado para obtener NPs de óxidos de hierro soportadas en EPSS. *Fuente: elaboración propia.*

Finalmente, el material fue lavado, filtrado para eliminar los extractos residuales y secado a temperatura ambiente. Obteniendo de esta forma el material compuesto Fe-NPs+EPSS.

3.5 Caracterización de EPSS y FeO-NPs+EPSS

El grupo sulfónico en EPSS fue estudiado mediante espectrometría infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) en un equipo Bruker Tensor 27 con accesorio Platinum ATR. La morfología de la superficie de EPSS, y FeO-NPs+EPSS fue analizada mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) acoplada con Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS) utilizando un microscopio JEOL-5900-LV a 137 20 keV. El análisis de la bio reducción en solución del hierro fue seguido mediante espectros UV-Vis (200 a 900 nm). La estabilidad térmica y la degradación de FeO-NPs+EPSS fueron determinados mediante análisis termogravimétrico, equipo Netzsch STA 449 F3 Júpiter. Realizado entre 25 y 500°C con una velocidad de calentamiento: 10°C/min, en una atmósfera de nitrógeno 99.999%, usando un crisol de aluminio. El análisis en la superficie del material se llevó a cabo utilizando espectroscopía foto electrónica de rayos X para determinar los grados de oxidación del hierro en nanopartículas SPIO y muestras de referencia usando un Multilab ESCA 3000, con una fuente de rayos X Al K α (1486,6 eV). El tamaño de nanopartículas se determinó usando microscopía electrónica de transmisión (TEM). Las observaciones de TEM se realizaron en un microscopio JEOL 2100 operado a un voltaje de aceleración de 200 kV, equipado con una fuente de hexaboruro de lantano LaB₆. Los diámetros medios se estimaron contando al menos 1000 partículas de micrografías diferentes. El software ImageJ se usó para medir el tamaño de las nanopartículas.

3.6 Análisis espectroscópico UV-Vis de la solución de índigo carmín.

La concentración de índigo carmín se determinó mediante la técnica de espectrofotometría UV-Vis, utilizando un espectrofotómetro Perkin-Elmer Modelo Lambda 25 UV-Vis. Se registraron los espectros completos (200-900 nm) de cada muestra y se registró la absorbancia en las longitudes de onda seleccionadas, con pruebas de repetición para garantizar la reproducibilidad.

3.7 Análisis por voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica del colorante índigo carmín (IC) se realizó usando una celda estándar con tres electrodos. El electrodo de trabajo fue un electrodo circular de pasta de carbono (CPE) preparado en una mezcla 1: 1 de grafito (Alfa Aesar) y aceite de nujol (Aldrich). Se utilizó un electrodo de Ag / AgCl como electrodo de referencia y un electrodo de carbono vítreo como contraelectrodo. Como soporte se utilizó una celda electroquímica Basi EpsilonTM C-3 controlado por el software BAS a una velocidad de escaneo de 100 mV s⁻¹.

3.8 Proceso de coagulación y floculación.

Solución de Índigo Carmín. – Para las pruebas de realizadas con coagulación y floculación fue preparada una solución sin diluir de índigo carmín (marca Sigma Aldrich BSC CODE ACL-18 peso molecular 466 g/mol) con concentración de 0.000643M en agua destilada. La concentración del colorante fue establecida de acuerdo con la curva de calibración obtenida previamente mediante el espectrofotómetro Perkin-Elmer modelo Lambda 25. Esto permitió establecer la curva de calibración correspondiente con una mínima concentración de 0.000020M y máxima de 0.00016M.

Floculación y coagulación. - En los tratamientos de coagulación-floculación, se utilizaron los siguientes reactivos: Cloruro de polialuminio (PAC) (20 mg/L) como agente coagulante, se eligió esta concentración, considerando lo informado en la literatura como el óptimo en la eliminación de compuestos orgánicos [97], [98] el ajuste del pH se llevó a cabo con NaOH 0.1 M. Los experimentos de coagulación-floculación y sedimentación se llevaron a cabo en un vaso de precipitados de 200 ml. La solución de índigo carmín (100 ml) fue puesta en contacto con EPSS (0.5 gr) y FeO-NPs+EPSS (0.5 gr) durante 15 minutos, luego el pH fue elevado a 9, considerando el rango de pH óptimo de rendimiento informado en otras investigaciones [99]. Se agregaron muestras de Cloruro de polialuminio (PAC) después de 30 minutos [72], [100]. La eliminación del colorante fue seguida por mediciones de absorbancia mediante espectrofotometría UV-Visible (UV-vis). Comparando la absorbancia con la curva de calibración, obteniendo concentraciones antes y después del tratamiento.

3.9 Radiación Gamma a EPS y sulfonación.

El poliestireno residual fue lavado, secado y triturado para obtener un área entre 0.3-0.5 cm² aproximadamente. Las muestras se expusieron a diferentes dosis de radiación gamma (100, 200, 400, 600, 800 y 1000 kGy) usando una fuente de ⁶⁰Co y permanecieron en el aire a temperatura ambiente a la tasa de dosis de 3.5 kGy/h. mediante el uso de un irradiador Transelektro LGI01 fabricado por IZOTOP Institute of Isotopes Co., Ltd. (Budapest, Hungría) y ubicado en el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ, México). Después las muestras de cada dosis de radiación gamma fueron sometidas al proceso de sulfonación, observando comportamiento diferente con respecto a lo ocurrido en la sulfonación con poliestireno sin sulfonar descrito en la sección 3.1. Debido a que el material fue irradiado se observó una optimización de este proceso en el cual fueron colocados 7.5 g del IEPSS en 100 ml de H₂SO₄ concentrado al 96%, dicha mezcla se mantuvo bajo agitación durante 30 minutos a 95°C. El poliestireno expandido irradiado sulfonado (IEPSS), fue separado de la solución ácida por filtración, lavado con agua destilada y secado en estufa a 30°C por media hora. El grado de sulfonación (DS) se calculó a partir de los valores experimentales de IEC utilizando la ecuación 5 por cada dosis al que fue sometido el poliestireno.

3.10 Cinéticas e isothermas de adsorción

Cinéticas de adsorción. – Dado que las cinéticas sirven para encontrar el tiempo de equilibrio, fueron realizadas antes de los isothermas de adsorción para esto se preparó una solución de colorante índigo carmín a una concentración de 0.000107M. Fueron puestos 100 mg de material FeO-NPs+IEPSS en contacto con 50 ml de solución, las muestras acuosas se tomaron a intervalos de tiempo preestablecidos, cada 5 minutos hasta 50 minutos. Más tarde, las muestras se centrifugaron y decantaron. Los cálculos para estudiar el proceso incluyeron el modelo de pseudo primer orden, de pseudo segundo orden y Elovich. En este tipo de tratamiento, la cantidad retenida en el sólido se puede cuantificar a través de la Ecuación 6:

$$q_e = \frac{C_o - C_e}{m} \cdot V \quad (6)$$

Donde q_e la capacidad de equilibrio (mg/g), que da información sobre la concentración de adsorbato en fase sólida, C_o es la concentración inicial de adsorbato o contaminante en fase líquida (mg/L), C_e es la concentración de adsorbato en fase líquida en el equilibrio (mg/L), V es el volumen de disolución donde está presente el adsorbato (mL) y m es la masa de adsorbente (g) utilizada en el proceso de adsorción [78].

Isotermas de adsorción. – las pruebas se llevaron a cabo colocando en contacto 25mL de solución del colorante índigo carmín (IC) a distintas concentraciones entre .00002145M a 0.000171M con 50mg del material FeO-NPs+IEPSS, a pH 3.2 (debido al contacto con FeO-NPs IEPSS, el pH original disminuyo a 3.2). Los tubos sellados se agitaron durante 30 minutos a temperatura ambiente. Al detener la agitación y separar el líquido, la concentración final de IC en la solución se obtuvo mediante la técnica de espectrofotometría UV-Vis, usando un espectrofotómetro Perkin-Elmer Modelo Lambda 25 UV-Vis. Las longitudes de onda de absorción máxima de IC se encontraron a 610 nm. Los modelos de Langmuir, Freundlich y Langmuir-Freundlich se utilizan para el estudio de la isoterma de adsorción [78]. Los cálculos de los modelos se evaluaron utilizando el software Origin 8.0. Todas las pruebas fueron realizadas por triplicado.

3.11 Proceso Fenton en agua residual textil.

Se recolectó una muestra de aguas residuales que contenía índigo carmín en un taller textil ubicado en el Estado de México, México, de acuerdo con las metodologías estándar descritas por el autor Eaton et al., 2005 [101]. Las mediciones de pH se llevaron a cabo en un medidor de pH estándar pH M210. El análisis de la demanda química de oxígeno (DQO) (mg/L) se analizó por el método de reflujo abierto de acuerdo con la Asociación Estadounidense de Salud Pública (APHA) y la concentración del colorante orgánico se calculó por medio del espectrofotómetro UV-vis. Cuando el material FeO-NPs IEPSS fue puesto en contacto a las aguas residuales textiles con índigo, el pH disminuyo de 6.5 a 3.2, debido a la naturaleza ácida del material. Las pruebas con el colorante y el agua residual textil se llevaron a cabo alrededor de pH 3, teniendo en cuenta que este pH ha sido favorable en otros trabajos en remoción de índigo carmín aplicados al proceso Fenton [102]–[104].

Capítulo IV: Resultados y discusión



En base al artículo 60 del Reglamento de Estudios Avanzados de la Universidad Autónoma del Estado de México, se presentan resultados de este trabajo de investigación en: un artículo publicado, un capítulo del libro y un artículo enviado en revisión.

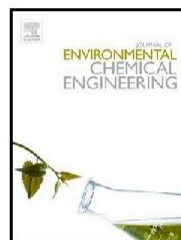
4.1 Artículo (publicado). A novel sulfonated waste polystyrene / iron oxide nanoparticles composite: Green synthesis, characterization and applications

2

Accepted Manuscript

Title: A novel sulfonated waste polystyrene / iron oxide nanoparticles composite: green synthesis, characterization and applications

Authors: Cristina A. De León-Condés, Gabriela Roa-Morales, Gonzalo Martínez-Barrera, Patricia Balderas-Hernández, Carmina Menchaca-Campos, Fernando Ureña-Núñez



PII: S2213-3437(18)30764-4
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.102841>
102841
Reference: JECE 102841

To appear in:

Received date: 15 July 2018
Revised date: 5 December 2018
Accepted date: 15 December 2018

Please cite this article as: De León-Condés CA, Roa-Morales G, Martínez-Barrera G, Balderas-Hernández P, Menchaca-Campos C, Ureña-Núñez F, A novel sulfonated waste polystyrene / iron oxide nanoparticles composite: green synthesis, characterization and applications, *Journal of Environmental Chemical Engineering* (2018), <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.102841>



A novel sulfonated waste polystyrene / iron oxide nanoparticles composite: Green synthesis, characterization and applications



Cristina A. De León-Condés^a, Gabriela Roa-Morales^b, Gonzalo Martínez-Barrera^{c,*},
Patricia Balderas-Hernández^b, Carmina Menchaca-Campos^d, Fernando Ureña-Núñez^e

^a Posgrado en Materiales, Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Paseo Colon esquina Paseo Toluca S/N, 50180 Toluca, Mexico

^b Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable, Universidad Autónoma del Estado de México, Universidad Nacional Autónoma de México (UAEM-UNAM), Carretera Toluca-Atacomulco, km 14.5, Unidad El Rosedal, C.P. 50200, Mexico

^c Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Materiales Avanzados (LIDMA), Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Km.12 de la carretera Toluca-Atacomulco, San Cayetano 50200, Mexico

^d Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas (CIIAp), Universidad Autónoma del Estado de Morelos (UAEM), Av. Universidad 1001, Col. Chamilpa, C.P. 62209 Cuernavaca Morelos, Mexico

^e Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Carretera México-Toluca S/N, 52750, La Marquesa Ocoyoacac, Mexico

ARTICLE INFO

Keywords:

Polystyrene waste
Iron oxides nanoparticles
Composites
Sulfonation
Green synthesis
Polyphenols

ABSTRACT

A composite of sulfonated waste expanded polystyrene (SWPS) and iron(II) oxide nanoparticles (FeO-NPs) was created through sulfonation of the polymer followed by synthesis of the nanoparticles by extracts of green tea leaves (*Camellia sinensis*). The SWPS was characterized by Fourier Transform Infrared spectroscopy (FT-IR), while the degree of sulfonation (DS) was determined through elemental analysis. The bioreduction of the nanoparticles was monitored in the solutions by UV-vis spectroscopy. The FeO-NPs + SWPS composite was characterized using scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive x-ray spectroscopy (EDS), transmission electron microscopy (TEM), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Moreover, FeO-NPs + SWPS composites were used to degrade the organic pollutant indigo carmine dye. The results show the degree of sulfonation of the composite is 23.5% and its ion exchange capacity is 1.2 meq g⁻¹. TEM analysis revealed that the FeO-NPs are predominantly quasi-spherical with average diameters of 25 nm. The FeO-NPs + SWPS composite achieved 86.7% destruction of indigo carmine dye in a 100 mg/L solution with 60 min of contact time at an initial pH of 3.2 and a 6 g/L catalyst dose.

1. Introduction

Expanded polystyrene (EPS) is a common material for cups and packaging. It is lightweight with a content of 5% of polystyrene and 95% of air [1], which can be chemically modified through various processes like sulfonation [1–4]. Sulfonation of polymers generally increases hydrophilicity, proton conductivity and water-solubility [4–6]. Sulfonated waste polystyrene has a wide variety of applications in chromatography, fuel cells, wastewater treatment, remediation of contaminated soils [1,3–5], industrial water treatment [6], as well as in modified mortars [7].

Porous materials (tuffite, pumice, silica and pillared clay), polymers, organic compounds and nanostructured carbon, have been widely used as mechanical supports to enhance dispersibility of iron nanoparticles. Nanoparticles synthesized on a support substrate exhibit a narrower size distribution as well as higher activity compared to non-

supported ones [8–10]. Materials such as zeolites have been used to remove contaminants in water, but they show some disadvantages, for example limited diffusion. Ion exchange resins have been made from sulfonated polystyrene and have been proved to be good catalysts [11].

The use of iron to remove organic and inorganic pollutants has gained increasing interest [12]. Moreover, iron(II) oxide nanoparticles (FeO-NPs) have drawn significant attention for wastewater treatments, especially for the removal of pesticides, dyes and halogenated compounds present in wastewater [13].

One of the most common methods to obtain the zero valent iron nanoparticles is based on the reduction of Fe²⁺ or Fe³⁺ by using sodium borohydride or ethylene glycol. The disadvantages of the chemical methods used in the reduction of nanoparticles are the complicated management of reducing agents or precursors, as well as nanoparticle agglomeration due to van der Waals interactions [14]. Green tea leaves are rich in polyphenols such as flavonoids and their

* Corresponding author.

E-mail address: gonzomartinez02@yahoo.com.mx (G. Martínez-Barrera).

<https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.102841>

Received 15 July 2018; Received in revised form 5 December 2018; Accepted 15 December 2018

Available online 21 December 2018

2213-3437/ © 2018 Elsevier Ltd. All rights reserved.

glycosides show antioxidant potential, such characteristics favor green synthesis. Additionally, the content of proteins, lipids and amino acids contribute to stabilize the growth of nanoparticles [15,16].

In this work, a composite of sulfonated waste polystyrene and iron (II) oxide nanoparticles was synthesized and characterized. Moreover, the organic pollutant indigo carmine dye was degraded by the nano-composite.

2. Materials and methods

2.1. Sulfonation

Waste EPS packaging material was collected, washed, and air dried. It was ground in a seed mill until the pieces were from 3 to 7 mm wide with a thickness of 1 mm. Polystyrene sulfonation was carried out following the same method as Ruziwa [3], by using sulfuric acid as sulfonating agent. In the first experimental stage, 5 g of particles were placed into a flask with 80 mL of H_2SO_4 and mixed for 90 min at 95 °C. Afterwards, the particles were separated from the solution by filtration and washed with distilled water to remove excess acid.

2.2. Synthesis of FeO-NPs + SWPS composites by using green tea extracts

Since SWPS has good ion exchange properties, the nanoparticles can be synthesized on the surface by reducing iron ions bound to it. 9 g of SWPS was added to 150 mL of 0.1 M $FeCl_2$, degassed with N_2 , and stirred for 1 h. Green tea extracts were obtained by heating 225 mL of deionized water and 13 g of commercial grade green tea (Herbaci) and stirring at 80 °C. After, the extract was vacuum-filtered, added to the ferrous/green tea solution and stirred for 60 min in a nitrogen atmosphere. The nanoparticles were synthesized *in situ*. After the reaction was over, the slurry was filtered through a Buchner funnel to separate the particles from the residual reagents and green tea extracts. The particles were washed with distilled water and dried at room temperature.

2.3. Water uptake, Ionic exchange capacity and degree of sulfonation

2.3.1. Water uptake and ionic exchange capacity

Water uptake was determined by weighing the material before and after immersion in deionized water at room temperature for 24 h. The water uptake of the SWPS is reported in wt% according to Eq. (1):

$$\text{Water uptake} = \frac{W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}}{W_{\text{dry}}} \times 100\% \quad (1)$$

Where w = weight of the SWPS [17].

The ion exchange capacity (IEC) was determined by titration, expressed in meq g^{-1} . Dry polymer (0.1 g), was placed into 1 M HCl solution for 24 h, to protonate the active sites, then it washed with distilled water to remove excess acid. Afterward, the material was placed in a 1 M NaCl solution for 24 h, and then titrated with 0.01 M NaOH. The ion exchange capacity was calculated using Eq. (2).

$$\text{IEC} \left(\frac{\text{meq}}{\text{g dry SWPS}} \right) = \frac{(V_{\text{NaOH}})(\text{NaOH})}{m} \quad (2)$$

where V_{NaOH} is the volume (L) of NaOH used for titration, NaOH is the concentration of Na^+ and m is the mass (g) of dry membrane [18,19]. The ion exchange capacity provides information on the density of ionizable functional groups in the matrix, responsible for the charge.

2.3.2. Degree of sulfonation

The degree of sulfonation (DS) has been determined from the sulfur to carbon ratio by elemental analysis data, by using Flash EA equipment. C, H, N and S elements were converted to CO_2 , H_2O , N_2 and SO at 900 °C in a column containing an oxidizing agent, and separated in a

GC column containing molecular sieves and detected by a thermal conductivity detector (TCD). C, H, N and S percentages were determined by calibration curves of different standards [19,20].

2.4. Characterization of SWPS and FeO-NPs + SWPS composites

Sulfonic groups in SWPS were analyzed by using Fourier transform infrared spectrometer (FT-IR), model Bruker Tensor 27 with Platinum ATR accessory. Surface morphology of both SWPS and FeO-NPs + SWPS composite were analyzed by scanning electron microscopy (SEM) with EDS, by using a Phillips XL-30 SEM. Bioreduction of iron particles in solution was monitored by UV-vis spectra (200 to 900 nm). Surface chemistry analyses were carried out using X-ray photoelectron spectroscopy to discriminate the iron oxidation states in the nanoparticles and reference samples using an ESCA 3000 Multilab, with an Al $K\alpha$ X-ray source (1486.6 eV). The nanoparticle sizes were determined using transmission electron microscopy (TEM), on evaporated drops from reaction mixture, placed over carbon-coated grids. TEM observations were performed on a JEOL 2100 TEM operated at a 200 kV accelerating voltage, with a LaB_6 source.

2.5. UV-vis spectroscopic analysis

The concentration of indigo carmine was determined by UV-vis spectrophotometry, using a Perkin-Elmer Model Lambda 25 UV-vis spectrophotometer. Full spectra (200–900 nm) of each sample was recorded and absorbances at selected wavelengths registered, with repetition tests to ensure reproducibility. Also, dye concentrations in aqueous solution were monitored using UV-vis spectrophotometry.

2.6. Cyclic voltammetry analysis

Cyclic voltammetry of dye indigo carmine (IC) was performed using a standard three-electrode cell. The working electrode was a circular carbon paste electrode (CPE) prepared in a 1:1 mixture of graphite (Alfa Aesar) and nujol oil (Aldrich). An Ag/AgCl electrode was used as reference electrode and a glassy carbon electrode as counter electrode. Scans were done with a Basi Electrochemistry Cell Stand Epsilon TM C-3 controlled by Bas software at a scan rate of 100 mV s^{-1} .

3. Results and discussion

3.1. Characterization of SWPS

3.1.1. FT-IR spectroscopy of SWPS

Polystyrene infrared spectrum shows absorption bands at 3400 cm^{-1} , characteristic of OH groups and at 3025 and 2921 cm^{-1} corresponding to aromatic and aliphatic C–H stretching. The bands at 1492 cm^{-1} , 1451 cm^{-1} are assigned to aromatic C=C stretchings, while at 905, 837 and 754 cm^{-1} substitutions of benzene ring are observed (Fig. 1a). In the SWPS spectrum (Fig. 1b), absorption bands at 3340 cm^{-1} are assigned to –OH stretching of the – SO_3H group and those at 1129, 1108 and 1035 cm^{-1} to in-plane skeletal vibrations of substituted benzene rings, and to symmetric and asymmetric stretching of O = S=O group, which confirms sulphonation of EPS. Similar results have been reported for sulfonated polymers [1,4,20].

3.1.2. Water uptake capacity and SWPS degree of sulphonation (DS)

The SWPS had a 52.7% water uptake capacity, which is attributed to the introduction of sulfonic groups in the polystyrene. Such – SO_3H groups have a polar nature which stimulates water uptake [21]. The catalytic activity increases with the number of acid sites and water absorption capacity [22]. Sulfonation increases polymer hydrophilicity and water uptake increases with degree of sulfonation [23]. Calculated IEC values show that – SO_3H is the most reactive sulfonic group. The ion exchange capacity value for SWPS was 1.2 meq g^{-1} , which is lower

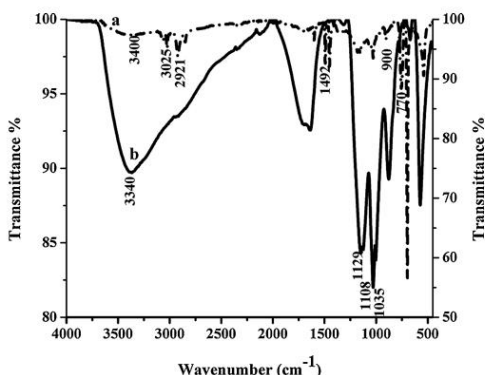


Fig. 1. FT-IR spectra of polystyrene (a), and sulfonated waste polystyrene (b).

than that for a commercial resin (Amberlite IR), namely 3.5 meq g⁻¹ [24].

The degree of sulfonation was confirmed by CHNS elemental analysis. The result was calculated using Eq. (3).

$$DS_{EA} = \frac{\left(\frac{\%S}{100}\right) * M_{polymer} - M_S}{M_S - \left(\frac{\%S}{100}\right) * M_{SO_3H}} \quad (3)$$

Where $M_{polymer} = 230 \text{ g mol}^{-1}$ (molecular weight of polystyrene); $M_{SO_3H} = 80 \text{ g mol}^{-1}$ (molecular weight of the $-\text{SO}_3\text{H}$ group); M_S (molecular weight of styrene), and $\%S = 15.89$, obtained by elemental analysis [19].

The degree of sulfonation (DS) indicates the number of sulfonated groups per repeating unit, which is controlled by adjusting the monomer to monomer ratio [25]. This is also observed by FT-IR analysis. It has been reported that increasing the treatment time increase the degree of sulfonation [4,26]. However, in this work, experiments were conducted with optimal shortest feasible time (1.5 h) to reduce costs. The degree of sulfonation calculated by DS_{EA} was 23.5%.

3.1.3. Electron microscopy of waste polystyrene and sulfonated waste polystyrene

Surfaces of waste polystyrene (Fig. 2a) and sulfonated waste

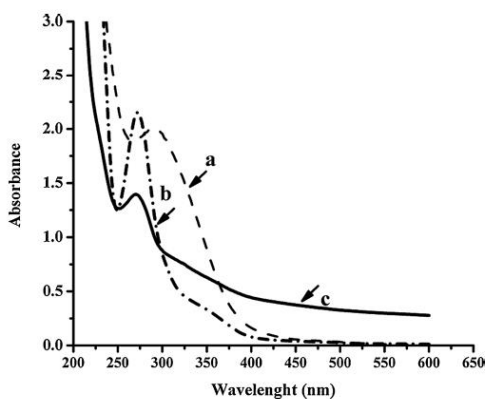


Fig. 2. SEM images of waste polystyrene (a) and sulfonated waste polystyrene (SWPS) (b).

polystyrene (SWPS) (Fig. 2b) are shown. Waste polystyrene has a smooth and poreless surface, but after sulphonation, smoother and homogeneous surface is produced with presence of some voids, which is due to more concentration of SO_3H . Some unreacted polystyrene particles smaller than $10 \mu\text{m}$ are observed [5].

3.2. Characterization of FeO-NPs-SWPS composites

3.2.1. UV-vis characterization of FeO-NPs + SWPS composites

Synthesis of iron nanoparticles using green tea extracts (*Camellia sinensis*), through bioreduction of Fe^{2+} in aqueous solution was monitored and verified by UV-vis. FeO-NPs, green tea and FeCl_2 are shown in Fig. 3. Spectra of samples in the visible range displayed continuous absorption. The precursors, iron(II) chloride and green tea, exhibit absorption peaks at 295 and 271 nm, as shown in Fig. 3a and b respectively. The absorption peak at 270 nm in Fig. 3c is due to surface plasmon excitation of iron nanoparticle, which is associated with the formation of a complex between iron ions and polyphenols (green tea extract), just after mixing the compounds. The emphasis on UV-vis characterization is based on ensuring that the reaction time of 60 min is enough to form the complex, between iron ions and polyphenols in the presence of SWPS. Complex formation was monitored through the analysis of UV-vis bands. Progressive changes in the complex are according to reaction time. Moreover, the reduction reaction continues as long as components are in contact [14,27].

3.2.2. Spectroscopy FT-IR of FeO-NPs + SWPS composites

The FT-IR spectrum in Fig. 4a shows the characteristic bands of SWPS before incorporation of nanoparticles. While spectrum in Fig. 4b, corresponding to FeO-NPs + SWPS composite, shows diminution on the SWPS bands, which is attributed to the ion exchange and metallic complexation happening during sorption of Fe^{2+} from aqueous phase [28].

3.2.3. X-ray photoelectron spectroscopy of FeO-NPs + SWPS composites

The wide scan XPS spectrum of the FeO-NPs + SWPS composite shown in Fig. 5a, confirms the presence of sulfur, carbon and oxygen, as well as iron oxides. The lines at binding energies of 163.6–168, 285, 532 and 711.6–723 eV, correspond to S 2p, C 1s, O 1s and Fe 2p, respectively [29,30]. Furthermore, a small shoulder at 706, 706.3 and 706.9 eV suggests 2p_{3/2} peaks of zero-valent iron, Fe^0 (Fig. 5b) [31–33].

Fig. 6a and 6b show two binding energy peaks at 711.5 and 723.5 eV which correspond to the presence of Fe^{2+} [10,34]. The binding energies relating to Fe 2p_{3/2} and Fe 2p_{1/2} are 710 and 724 eV, respectively, which are consistent with the Fe_3O_4 standard spectrum; thus revealing formation of Fe(II) and Fe(III) mixed oxide, namely Fe_3O_4 [30,35–37]. The binding energies relating to S 2p_{3/2} peaks located at 168.5 eV corresponding to sulfonic group (SO_3H) [38].

The peaks located at 168.3, 168.8, 169.6 eV shown in Fig. 7a are related with a sulfonate environment [39]. For the oxygen atoms, the O 1s peak shown in Fig. 7b shows different signals through deconvolution, which confirms iron-sulfur bonds; moreover peaks related to binding energies of 528.5, 529.2, 530.2, 531.3, 532.4, 533.3, and 534 eV correspond to bonds in SO_2 , FeO, Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , $-\text{OH}$, H_2O and S–O, respectively [32,35,40–45]. Peak at 534 eV of the FeO-NPs + SWPS composite corresponds to the adsorbed water in the SWPS [23,45].

3.2.4. TEM of FeO-NPs and FeO-NPs + SWPS composites

TEM images of FeO-NPs + SWPS composite are shown in Fig. 8a and b. Size distribution histogram of FeO-NPs shows quasi-spherical iron nanoparticles with sizes lower than 80 nm. During synthesis, segregation of NPs and growth of crystalline grains were observed, as shown in a circle on Fig. 8a. Diameter sizes from 3 to 80 nm, with a $25.5 \pm 0.6 \text{ nm}$ mean, Gaussian diameter, $\sigma = 0.44$ (Fig. 8b) were

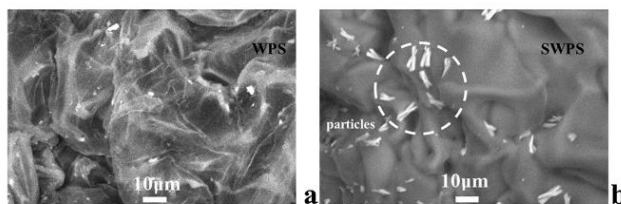


Fig. 3. UV-vis spectra of FeCl_2 solution (a), green tea extract (b), and FeO-NPs (c) (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article).

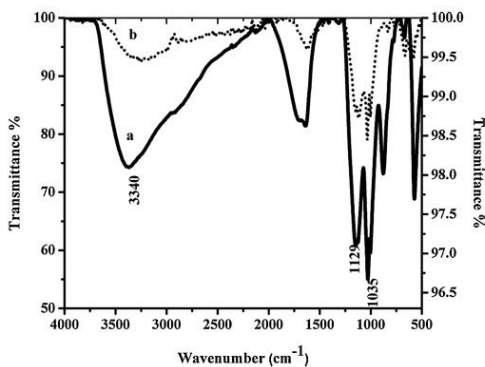


Fig. 4. Comparison FT-IR spectra of the SWPS (a), and FeO-NPs + SWPS composite (b).

obtained. These are similar to previous studies on reductions carried out by polyphenols [15,46,47].

Crystal structure of the nanoparticles was analyzed by HRTEM and selected area electron diffraction (SAED) patterns were obtained. Digital Micrograph software (GATAN) was used to obtain the interplanar distances: 0.209 nm, 0.197 nm, 0.216 nm and 0.202 nm corresponding to crystal planes (400), (133), (200) and (110), respectively. These correspond to crystal planes of Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , FeO and FeO respectively, as shown in Fig. 9a–c.

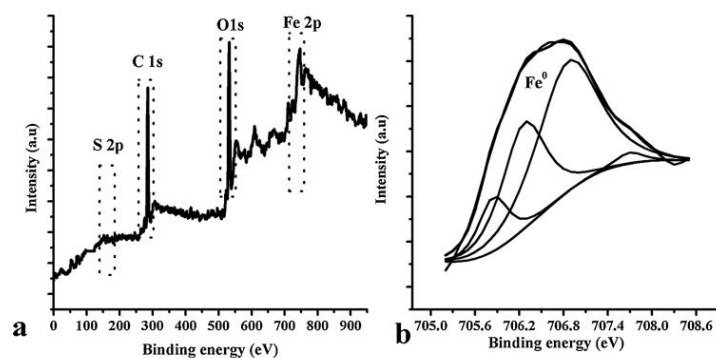


Fig. 5. Wide-scan XPS spectrum of FeO-NPs + SWPS composite (a), and Fe 2p 3/2 zero-valent iron (b).

3.3. Degradation of dye indigo carmine

The degradation of indigo carmine (IC) dye was performed in a 1 L beaker, with 0.3 g of FeO-NPs + SWPS added to 50 mL of IC aqueous solution (pH = 3.1), under constant stirring at room temperature. UV-vis spectra before and after treating are shown in Fig. 10. The results show chemical modifications of the indigo carmine dye.

3.3.1. UV-vis spectroscopic analysis

Since indigo carmine is a dye, UV-vis spectroscopy was used to monitor the changes in concentration in time during the treatment with FeO-NPs + SWPS, as shown in Fig. 10. The initial absorbance shows a peak at 610 nm corresponding to a visible region [48]. Additionally, three peaks correspond to structural features: 290 nm is related to amino group, 250 nm to carbonyl group, and 205 nm to aromatic ring resonance [49].

The highest degradation percentage (about 50%) occurs within first 6 min. As the time increases to 60 min, 86% is achieved, as shown in Fig. 11. The UV absorption peak at 610 nm decreases with increasing time, suggesting effectiveness in IC degradation. The absorption band at 300 nm corresponding to π bonds implies only partial degradation of the molecule. Breaking of the IC molecule produces isatin sulphonic acid, whose detection is observed at 304 nm by UV-vis analysis [50].

3.3.2. Mechanism of decoloration of indigo carmine with FeO-NPs + SWPS

Sulfonated FeO-NPs + SWPS composite is a strong acid ion exchange resin. After binding with IC dye, the initial pH drops from 6.5 to 3.2 due to its acidic nature. Thus, tests were carried out at this pH and were consistent with previously reported studies on IC dye removal at low pH [51,52]. The iron and iron(II) oxide nanoparticles, are good reducing agents; they produce electrons for reduction of organic bonds in the dye. The relevant oxidation reactions are shown in Eqs. (4–8):

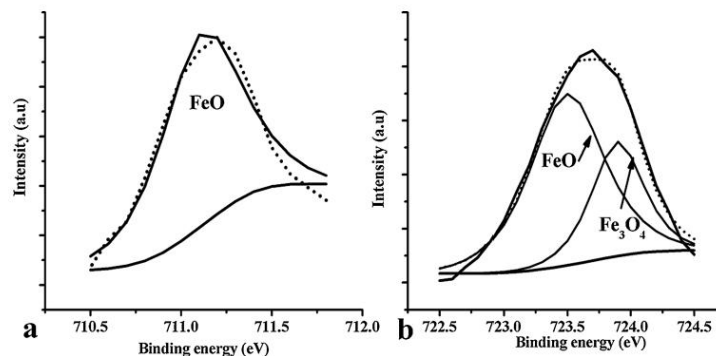


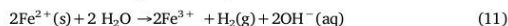
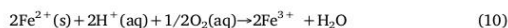
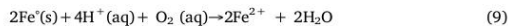
Fig. 6. XPS Fe 2p narrow scan spectra for iron oxide, binding energy peaks at 711.5 eV (a) and 723.5 eV (b) correspond to the presence of iron in the form of Fe^{2+} .



The oxidation of iron and iron(II) produces electrons for reduction of bonds within the IC structure, leading molecule degradation. The chemical structure of IC is shown in Fig. 12 [12,53,54].

A target dye is adsorbed by the long chains of dispersant on the iron particle surface. Oxidation of Fe^+ and Fe^{2+} is capable of decoloring and removing dyes through breaking of the chromophore group, as shown in Fig. 12 [54].

Ferrous iron (Fe^{2+}) is a primary product from these reactions and, in turn, can undergo further oxidative transformation (Eq. (10) and (11)).



Similarly, due to the highly reactive Fe^+ NPs, reducing conditions can be quickly achieved through H_2 production (Eq. (5) and (11)). Moreover, it is well known that organic pollutants can be chemically

reduced by Fe^+ and Fe^{2+} , but they need to be adsorbed on the active surface for electron exchange [55]. Furthermore, trivalent iron produces gelatinous flocs, which settle out the pollutants of the solutions [12].

3.3.3. Cyclic voltammetry

The consecutive cyclic voltammograms of 100 mg L^{-1} indigo carmine dye solution, before and after treatment with FeO-NPs + SWPS composite are shown in Fig. 13. The working electrode was glassy carbon and the reference Ag/AgCl , Cl^- . The working potential ranged from +1200 mV to -900 mV, with 100 mV s^{-1} scan rate. The electrochemical behavior of the transitions is shown in Fig. 13 [56]. Three voltammograms are shown: IC dye solution before treatment (a), after treatment with FeO-NPs + SWPS (b), and a final solution with removed leftovers from FeO-NPs + SWPS composite (c). The IC dye shows oxidation peaks at $E_{\text{ox}} = 0.55 \text{ V}$ and 0.45 V short range. These peaks change after treatment: $E_{\text{ox}} = 0.75 \text{ V}$ and 0.3 V , which are consistent with previous work [57,58] and correspond to the ferric/ferrous redox couple. The results suggest that after dye treatment with the composition, iron residues remain in the solution.

The cyclic voltammogram curve of the initial IC dye solution is shown in Fig. 13a and the curve of the solution after treatment is shown in Fig. 13b. The peak corresponding to the IC dye disappears after treatment, which suggests oxidation of the compound and removal of the chromophore group. The final solution after treatment and removal of the FeO-NPs + SWPS composite is shown in Fig. 13c. The cyclic

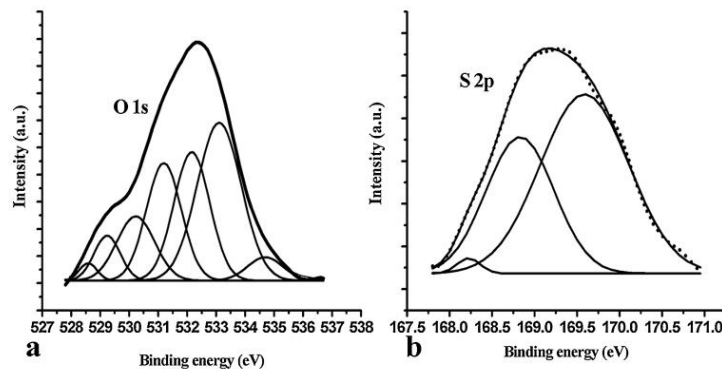


Fig. 7. Wide-scan of O 1s spectra (a), and Sulfur 2p spectra (b).

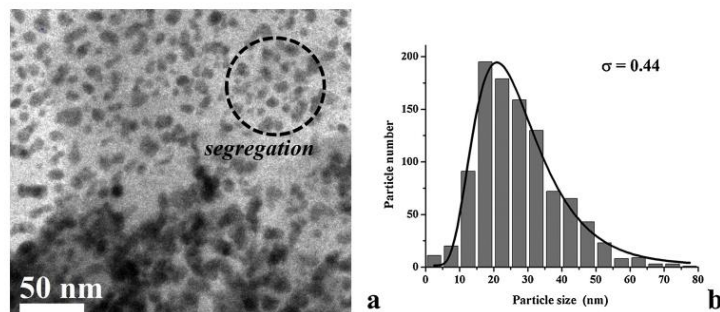


Fig. 8. Transmission electron microscopy image of FeO-NPs + SWPS composite (a), and FeO-NPs sizes distribution (b).

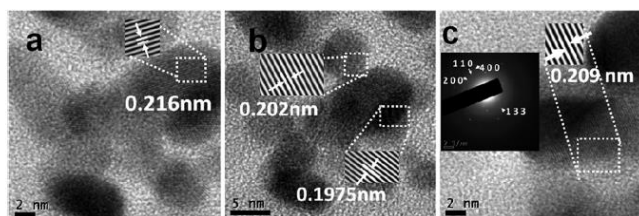


Fig. 9. HRTEM images of FeO-NPs + SWPS and SAED pattern.

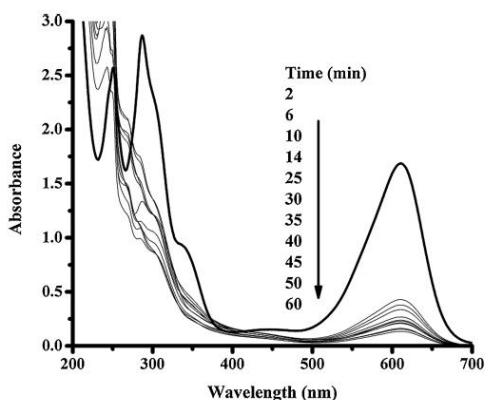


Fig. 10. UV-vis spectra of degradation of indigo carmine using FeO-NPs + SWPS composite.

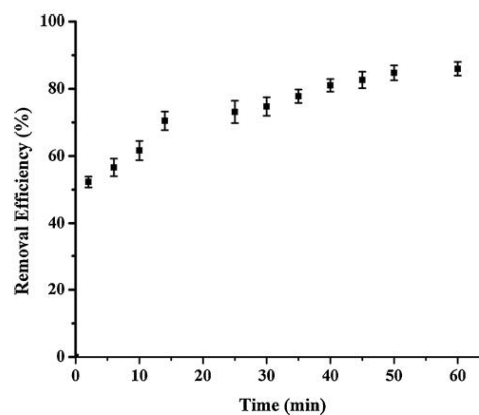


Fig. 11. Dye degradation efficiency by FeO-NPs + SWPS composite.

voltammetry experiments before and after treatment show reduction and destruction of organic dye in the solution [59]

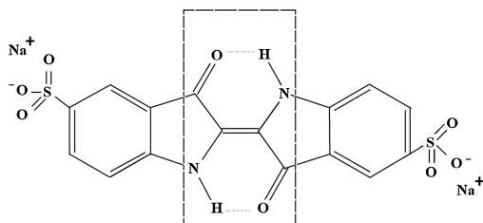
4. Conclusions

Composites of iron(II) oxide nanoparticles and sulfonated waste polystyrene (FeO-NPs + SWPS) were synthesized. Through reactions sulfonated polystyrene with a water retention capacity of 52.7%, ion exchange capacity of 1.2 meq g^{-1} and sulphonation degree of 23.5% was obtained. Which allowed support nanoparticles, effective for degrading of IC dye. Green tea extract led a mix of Fe^+ , Fe^{2+} and Fe^{3+} nanoparticles, with quasi-spherical particles with an average diameter

of 25.5 nm. FT-IR, SEM, EDS, XPS and TEM analysis confirmed the nanostructure nature of the composites. The FeO-NPs + SWPS composites were efficient catalysts for removal of IC dye in aqueous solution. Cyclic voltammetry and UV-vis spectroscopy results confirmed the removal of pollutants by the composite. Moreover, degradation occurred through reduction by the iron species. In addition, natural acidic pH favored formation of oxidizing species and subsequent degradation of the pollutant; achieved an 86.7% elimination of the IC dye after contact with FeO-NPs + SWPS composite.

Conflict of interest

The authors declare that none of them has a direct financial



Chromophore group

Fig. 12. Chemical structure of indigo carmine.

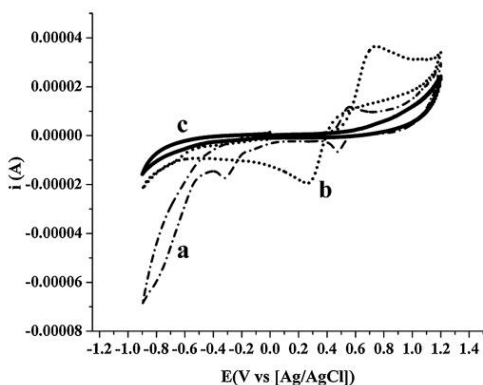


Fig. 13. Cyclic voltammogram of the indigo carmine dye: initial solution (a), final solution (b), and final solution without residue from the FeO-NPs + SWPS composite (c).

relationship with the commercial trademarks mentioned in this paper that might lead to a conflict of interests for any of the authors.

Acknowledgments

Authors acknowledge academic support of the Facultad de Química-UAEM, and the CCIQS UAEM-UNAM institutions. To M. Alejandra Nuñez, M. Lizbeth Triana, and Dr. Uvaldo Hernández Balderas, Dr. Alfredo Rafael Vilchis Néstor for technical support. One of the authors, De León-Condés acknowledges to Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) Mexico, for the fellowship of Graduate Studies.

References

- [1] M.E. Mahmoud, A.E.H. Abdou, S.B. Ahmed, Conversion of waste styrofoam into engineered adsorbents for efficient removal of cadmium, lead and mercury from water, *ACS sustain. Chem. Eng.* (2015), <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b01149>.
- [2] W.W. Sulkowski, K. Nowak, A. Sulkowska, A. Wolińska, W.M. Bajdur, D. Pentak, B. Mikula, Study of the sulfonation of expanded polystyrene waste and of properties of the products obtained, *Pure Appl. Chem.* (2009), <https://doi.org/10.1351/PAC-CON-08-11-20>.
- [3] D. Ruziwa, N. Chaukura, W. Gwenzli, I. Pumure, Removal of Zn^{2+} and Pb^{2+} ions from aqueous solution using sulfonated waste polystyrene, *J. Environ. Chem. Eng.* (2015), <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.08.006>.
- [4] H. Tabek, M. Hassan, A. Kurdi, Z. Ajji, Sulphonation of expanded polystyrene waste with commercial sulphuric acid for potential use in removal of heavy metals from contaminated waters, *36 (2015) 1–211*.
- [5] S. Mulijani, K. Dahlan, A. Wulanawati, Sulfonated polystyrene copolymer: synthesis, characterization and its application of membrane for direct methanol fuel cell (DMFC), *Int. J. Mater. Mech. Manuf.* (2014), <https://doi.org/10.7763/IJMMM.2014.V2.95>.
- [6] H. Sun, Z. Zhang, L. Song, Study on production of an auxiliary agent of coagulation using waste polystyrene foam and its application to remove phenol from coking plant effluent, *Environ. Prog. Sustain. Energy* (2010), <https://doi.org/10.1002/ep.10430>.
- [7] L.A.C. Motta, L. Br. J.G. Vieira, T.H. Omena, F.A.C. Faria, G.R. Filho, R.M.N. Assunção, Mortar modified with sulfonated polystyrene produced from waste plastic cups Argamassa modificada com poliestireno sulfonado produzido a partir de copos plásticos descartados, *9 (2016) 754–764*. doi:10.1590/S1983-41952016000500007.
- [8] E. Petala, K. Dimos, A. Douvalis, T. Bakas, J. Tucek, R. Zbořil, M.A. Karakassides, Nanoscale zero-valent iron supported on mesoporous silica: characterization and reactivity for Cr(VI) removal from aqueous solution, *J. Hazard. Mater.* (2013), <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.07.046>.
- [9] A. Blanco-Flores, V. Sánchez-Mendieta, E. Gutiérrez-Segura, A.R. Vilchis-Néstor, R.A. Morales-Luckie, Novel tuffite/Fe-Cu oxides nanocomposite with functionality for dye removal in aqueous solution, *J. Environ. Chem. Eng.* 4 (2016) 4472–4484, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.10.007>.
- [10] T. Liu, Z.L. Wang, X. Yan, B. Zhang, Removal of mercury (II) and chromium (VI) from wastewater using a new and effective composite: pumice-supported nanoscale zero-valent iron, *Chem. Eng. J.* (2014), <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.02.011>.
- [11] V.V. Ordonsky, J.C. Schouten, J. van der Schaaf, T.A. Nijhuis, Foam supported sulfonated polystyrene as a new acidic material for catalytic reactions, *Chem. Eng. J.* (2012), <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.06.068>.
- [12] M.R. Samarghandi, M. Zarrabi, A. Amrane, M.N. Sepehr, M. Noroozi, S. Namdari, A. Zarei, Kinetic of degradation of two azo dyes from aqueous solutions by zero iron powder: determination of the optimal conditions, *Desalin. Water Treat.* (2012), <https://doi.org/10.1080/19443994.2012.671157>.
- [13] C. Tai, J. She, Y. Yin, T. Zhao, L. Wu, Degradation of 2,4,6-Trichlorophenol using hydrogen peroxide catalyzed by nanoscale zero-valent Iron Supported on ion exchange resin, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 1858 (2017) 5850–5855, <https://doi.org/10.1166/jnn.2016.12415>.
- [14] Z. Markova, P. Novak, J. Kaslik, P. Plachtova, M. Brazdova, D. Jancula, K.M. Siskova, L. Machala, B. Marsalek, R. Zboril, R. Varma, Iron(II,III)-polyphenol complex nanoparticles derived from green tea with remarkable ecotoxicological impact, in: *ACS Sustain. Chem. Eng.* (2014), <https://doi.org/10.1021/sc501435>.
- [15] T. Wang, X. Jin, Z. Chen, M. Megharaj, R. Naidu, Green synthesis of Fe nanoparticles using eucalyptus leaf extracts for treatment of eutrophic wastewater, *Sci. Total Environ.* (2014), <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.07.022>.
- [16] S.R. Senhilkumar, T. Sivakumar, Green tea (Camellia sinensis) mediated synthesis of zinc oxide (ZnO) nanoparticles and studies on their antimicrobial activities, *Int. J. Pharm. Pharm. Sci.* (2014) doi:10.1016/j.ijpps.2014.06.006.
- [17] D.J. Kim, D.H. Choi, C.H. Park, S.Y. Nam, Characterization of the sulfonated PEEK/sulfonated nanoparticles composite membrane for the fuel cell application, *Int. J. Hydrogen Energy* 41 (2016) 5793–5802, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.02.056>.
- [18] A. Realpe, N. Mendez, M. Acevedo, Proton Exchange Membrane from the Blend of Copolymers of Vinyl Acetate- Acrylic Ester and Styrene-Acrylic Ester for Power Generation Using Fuel Cell, (n.d.).
- [19] A.M. Martos, J.Y. Sanchez, A. Várez, B. Levenfeld, Electrochemical and structural characterization of sulfonated polysulfone, *Polym. Test.* (2015), <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2015.06.004>.
- [20] I. Bekri-Abbes, S. Bayouh, M. Baklouti, Converting waste polystyrene into adsorbent: potential use in the removal of lead and cadmium ions from aqueous solution, *J. Polym. Environ.* (2006), <https://doi.org/10.1007/s10924-006-0018-3>.
- [21] Á. Realpe-Jiménez, Y. Maza-Puerta, M.T. Acevedo-Morantes, A. Herrera-Barros, Efecto de la sulfonación del estireno-éster acrílico sobre las propiedades de las membranas de intercambio protónico, *Ing. Investig. y Tecnol.* 17 (2016) 99–107, <https://doi.org/10.1016/j.riit.2016.01.009>.
- [22] C. Vieira Grossi, E. de Oliveira Jardim, M.H. de Araújo, R.M. Lago, M.J. da Silva, Sulfonated polystyrene: a catalyst with acid and superabsorbent properties for the esterification of fatty acids, *Fuel* (2010), <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.05.029>.
- [23] Z. Bai, M.F. Durstock, T.D. Dang, Proton conductivity and properties of sulfonated polyaryleneethioether sulfones as proton exchange membranes in fuel cells, *J. Memb. Sci.* (2006), <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.04.021>.
- [24] I. Bekri-Abbes, S. Bayouh, M. Baklouti, The removal of hardness of water using sulfonated waste plastic, *Desalination* (2008), <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.01.121>.
- [25] X. Li, C. Zhao, H. Lu, Z. Wang, H. Na, Direct synthesis of sulfonated poly(ether ether ketone ketone)s (SPEEKs) proton exchange membranes for fuel cell application, *Polymer (Guildf)* (2005), <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.04.067>.
- [26] R. Goslawit, S. Chirachanchai, S. Shishatskiy, S.P. Nunes, Sulfonated montmorillonite/sulfonated poly(ether ether ketone) (SMMT/SPEEK) nanocomposite membrane for direct methanol fuel cells (DMFCs), *J. Memb. Sci.* (2008), <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.06.038>.
- [27] M.V. YadavAnu, Camellia sinensis-mediated synthesis of Iron nanoparticles and its encapsulation for decolorization of dyes, *Biochemistry* 10 (2016) 0974–7427.
- [28] S. Edebal, E. Pehlivan, Evaluation of chelate and cation exchange resins to remove copper ions, *Powder Technol.* (2016), <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2016.06.011>.
- [29] L. Wang, B. Wu, W. Li, Z. Li, J. Zhan, B. Geng, S. Wang, D. Pan, M. Wu, Industrial production of ultra-stable sulfonated graphene quantum dots for Golgi apparatus imaging, *J. Mater. Chem. B Mater. Biol. Med.* (2017), <https://doi.org/10.1039/C7TB01348E>.
- [30] M.X. Liu, X.X. Deng, D.Z. Zhu, H. Duan, W. Xiong, Z.J. Xu, L.H. Gan, Magnetically

- separated and N, S co-doped mesoporous carbon microspheres for the removal of mercury ions, *Chinese Chem. Lett.* (2016), <https://doi.org/10.1016/j.ccl.2016.01.038>.
- [31] Wright and barron, catalyst residue and oxygen species inhibition of the formation of hexahapto-metal complexes of group 6 metals on single-walled carbon nanotubes, *J. Carbon* (2017) 3–17.
- [32] Y.-C. Huo, W.-W. Li, D. Min, D.-D. Wang, H.-Q. Liu, Q. Kong, T.-C. Lau, R.J. Zeng, Zero-valent iron nanoparticles with sustained high reductive activity for carbon tetrachloride dechlorination, *RSC Adv.* (2015), <https://doi.org/10.1039/C5RA07052J>.
- [33] V.V. Thekkai Padil, J. Filip, K.I. Suresh, S. Wacławek, M. Černík, Electrospun membrane composed of poly[acrylonitrile-co-(methyl acrylate)-co-(itaconic acid)] terpolymer and ZVI nanoparticles and its application for the removal of arsenic from water, *RSC Adv.* (2016), <https://doi.org/10.1039/C6RA24036D>.
- [34] T. Zhou, Z. Cao, P. Zhang, H. Ma, Z. Gao, H. Wang, Y. Lu, J. He, Y. Zhao, Transition metal ions regulated oxygen evolution reaction performance of Ni-based hydroxides hierarchical nanoarrays, *Sci. Rep.* (2017), <https://doi.org/10.1038/srep46154>.
- [35] N.A. Zubir, C. Yacou, J. Motuzas, X. Zhang, J.C. Diniz Da Costa, Structural and functional investigation of graphene oxide-Fe₃O₄ nanocomposites for the heterogeneous Fenton-like reaction, *Sci. Rep.* (2014), <https://doi.org/10.1038/srep04594>.
- [36] G. Li, R. Li, W. Zhou, A wire-shaped supercapacitor in micrometer size based on Fe₃O₄ nanosheet arrays on Fe wire, *Nano-Micro Lett.* (2017), <https://doi.org/10.1007/s40820-017-0147-3>.
- [37] L. Minati, V. Micheli, B. Rossi, C. Migliaresi, L. Dalbosco, G. Bao, S. Hou, G. Speranza, Author's personal copy Application of factor analysis to XPS valence band of superparamagnetic iron oxide nanoparticles, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 10863–10868 <http://www.elsevier.com/copyright>.
- [38] C.B. Rodella, D.H. Barrett, S.F. Moya, S.J.A. Figueroa, M.T.B. Pimenta, A.A.S. Curvelo, V. Teixeira da Silva, Physical and chemical studies of tungsten carbide catalysts: effects of Ni promotion and sulphonated carbon, *RSC Adv.* (2015), <https://doi.org/10.1039/C5RA03252K>.
- [39] S. Fleutot, H. Martínez, J.C. Dupin, I. Baraille, C. Forano, G. Renaudin, D. Gonbeau, Experimental (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) and theoretical studies of benzene based organics intercalated into layered double hydroxide, *Solid State Sci.* (2011), <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2011.05.007>.
- [40] M.M. Nasef, H. Saidi, H.M. Nor, M.A. Yarmo, XPS studies of radiation grafted PTFE-g-polystyrene sulfonic acid membranes, *J. Appl. Polym. Sci.* (2000), [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(20000418\)76:3<336::AID-APP3>3.0.CO;2-E](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(20000418)76:3<336::AID-APP3>3.0.CO;2-E).
- [41] V. Zabarskas, S. Tamulevičius, I. Prosyčevs, J. Puišo, Analysis of Fe₃O₄ Protective Coatings Thermally Grown on Color Picture TV Tube Structural Steel Components, *ISSN Mater. Sci. (MEDŽIAGOTYRA)* 10 (2004) 1392–1320.
- [42] K. Djebaili, Z. Mekhalif, A. Boumaza, A. Djelloul, F.T.I.R. XPS, EDX, and XRD analysis of Al₂O₃ scales grown on PM2000 alloy, *J. Spectrosc.* (2015), <https://doi.org/10.1155/2015/868109>.
- [43] H.S. Casalongue, S. Kaya, V. Viswanathan, D.J. Miller, D. Friebe, H.A. Hansen, J.K. Nørskov, A. Nilsson, H. Ogawara, Direct observation of the oxygenated species during oxygen reduction on a platinum fuel cell cathode, *Nat. Commun.* (2013), <https://doi.org/10.1038/ncomms3817>.
- [44] M. Li, D. Gao, S. Li, Z. Zhou, J. Zou, H. Tao, L. Wang, M. Xu, J. Peng, Realization of highly-dense Al₂O₃ gas barrier for top-emitting organic light-emitting diodes by atomic layer deposition, *RSC Adv.* (2015), <https://doi.org/10.1039/C5RA21424F>.
- [45] N.F. Atta, A. Galal, E.H. El-Ads, Perovskite Nanomaterials – Synthesis, Characterization, and Applications vol.3, (2016) <http://www.intechopen.com/books/perovskite-materials-synthesis-characterisation-properties-and-applications>.
- [46] L. Huang, X. Weng, Z. Chen, M. Megharaj, R. Naidu, Green synthesis of iron nanoparticles by various tea extracts: comparative study of the reactivity, *Spectrochim. Acta - A Mol. Biomol. Spectrosc.* (2014), <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.04.037>.
- [47] I. Hussain, N.B. Singh, A. Singh, H. Singh, S.C. Singh, Green synthesis of nanoparticles and its potential application, *Biotechnol. Lett.* (2016), <https://doi.org/10.1007/s10529-015-2026-7>.
- [48] E.M. Saggiaro, A.S.O. And, J.C. Moreira, Heterogeneous Photocatalysis Remediation of Wastewater Polluted by Indigoid Dyes, *INTECH*, 2016, pp. 92–113.
- [49] E. Ortiz, V. Gómez-Chávez, C.M. Cortés-Romero, H. Solís, R. Ruiz-Ramos, S. Loera-Serna, Degradation of indigo carmine using advanced oxidation processes: synergy effects and toxicological study, *J. Environ. Prot. (Irvine Calif)* (2016), <https://doi.org/10.4236/jep.2016.712137>.
- [50] T. Torres-Blancas, G. Roa-Morales, C. Barrera-Díaz, F. Ureña-Núñez, J. Cruz-Olivares, P. Balderas-Hernandez, R. Natividad, Ozonation of indigo carmine enhanced by Fe/Pimenta dioica L. Merrill particles, *Int. J. Photoenergy* (2015), <https://doi.org/10.1155/2015/608412>.
- [51] E. Gutiérrez-Segura, M. Solache-Ríos, A. Colín-Cruz, Sorption of indigo carmine by a Fe-zeolitic tuff and carbonaceous material from pyrolyzed sewage sludge, *J. Hazard. Mater.* (2009), <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.102>.
- [52] M. Zaid, E. Chutet, S. Peulon, N. Bellakhal, B. Desmazières, M. Dachraoui, A. Chaussé, Spontaneous oxidative degradation of indigo carmine by thin films of bismessite electrodeposited onto SnO₂, *Appl. Catal. B Environ.* (2011), <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.06.035>.
- [53] S. Pramodini, P. Poornesh, Third-order nonlinear optical response of indigo carmine under 633 nm excitation for nonlinear optical applications, *Opt. Laser Technol.* (2014), <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2014.04.007>.
- [54] X. Wang, P. Wang, J. Ma, H. Liu, P. Ning, Synthesis, characterization, and reactivity of cellulose modified nano zero-valent iron for dye discoloration, *Appl. Surf. Sci.* (2015), <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.03.131>.
- [55] R.A. Crane, T.B. Scott, Nanoscale zero-valent iron: future prospects for an emerging water treatment technology, *J. Hazard. Mater.* 211–212 (2011) 112–125, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.11.073>.
- [56] M.A. García-Morales, G. Roa-Morales, C. Barrera-Díaz, V.M. Miranda, P.B. Hernández, T.B.P. Silva, Integrated advanced oxidation process (Ozonation) and electrocoagulation treatments for dye removal in denim effluents, *Int. J. Electrochem. Sci.* (2013).
- [57] K.L. Hawthorne, J.S. Wainright, R.F. Savinell, Studies of iron-ligand complexes for an all-iron flow battery application, *J. Electrochem. Soc.* (2014), <https://doi.org/10.1149/2.0761410jes>.
- [58] G. Riveros, S. Meneses, S. Escobar, C. Garín, B. Chornik, Electron transfer rates of alkyl-ferrocene molecules forming incomplete monolayer on silicon electrodes, *J. Chil. Chem. Soc.* 55 (2010).
- [59] I. Linares-Hernández, C. Barrera-Díaz, G. Roa-Morales, B. Bilyeu, F. Ureña-Núñez, A combined electrocoagulation-sorption process applied to mixed industrial wastewater, *J. Hazard. Mater.* 144 (2007) 240–248.

4.2 Capítulo de libro (publicado). Recycled polystyrene used as support of iron oxide nanoparticles elaborated by green synthesis, and its application in wastewater treatment

Polymer Research: Communicating Current Advances, Contributions, Applications and Educational Aspects Polymer Science Book Series #2 – 2018 Edition

Badajoz (Spain), 1 August 2018

Dear Gonzalo Martinez-Barrera (and co-authors),

We are pleased to inform you that your chapter titled *"Recycled polystyrene used as support of iron oxide nanoparticles elaborated by green synthesis, and its application in wastewater treatment"* (code: 6) has been accepted for publication in the second number of the Polymer Science Book Series titled *"Polymer Research: Communicating Current Advances, Contributions, Applications and Educational Aspects"*

As active members of the research community, we appreciate the time you spent preparing this chapter based on your research and/or knowledge for this education-oriented publication.

Publication Agreement

Please note that before the publisher can proceed with the publication of your chapter, you must send a signed copy of the Publication Agreement to book@polymerscience2.org or to the fax number +34 924 26 30 53 **no later than 22 August 2018**.

You can download this form from <http://www.polymerscience2.org/files/pubagreement.doc>

For any tables, models, graphs, or other materials directly extracted from previously published materials, you must have written permission from the publisher of that material for reprint use. A copy of that permission should also be sent together with the Publication Agreement.

Publication Charges Form

This book will be an open access publication. The publisher applies a fee of EUR 250 per chapter to cover the publication costs and to allow permanently unrestricted online access to the publication.

The publication fee will have to be paid **no later than 22 August 2018**. It can be paid by bank transfer or credit card and by any of these ways:

- Fill out the online publication charges form at <http://www.polymerscience2.org/chargesform.php>
- If you are unable to complete the online publication charges form or prefer to send it by fax, email or post, please download and fill out the publication charges form from <http://www.polymerscience2.org/files/publicationCharges.docx>. Please follow the submission instructions that you will find in it.

Proof of your chapter

The proof of your chapter can be downloaded from the following link:

<http://www.polymerscience2.org/proofs/6.pdf>

Please use this proof for checking the editing, completeness and correctness of the text, figures and tables (if any). The headings (with the title of the book) and footers (with the page number) will be added just before the publication is released in November 2018.

If the proof is correct, it is not necessary to do anything (if no response is received, we will proceed with the publication of chapter as it is in the proof)

If you would like to make minor changes in your chapter, please let us know those changes by email **no later than 22 August 2018**.

Please keep in mind the deadlines indicated above. If you could not submit the documents in due time for whatever reasons, please let us know to take this into account.

Polymer Research: Communicating Current Advances, Contributions, Applications and Educational Aspects

Polymer Science Book Series #2 – 2018 Edition

The book is expected to be released in November 2018. It will be published in paperback and ebook formats. After release, a copy of the volume where the chapter is published will be posted to you, the ebook will be made freely available to readers on the book website, and the book will be submitted to be indexed by the major citation indexes.

Thank you very much for your contribution to this book.

Best regards,



A. Méndez-Vilas

Editor for "Polymer Research: Communicating Current Advances, Contributions, Applications and Educational Aspects"

Web: <http://www.polymerscience2.org> | e-mail: book@polymerscience2.org

Recycled polystyrene used as support of iron oxide nanoparticles elaborated by green synthesis, and its application in wastewater treatment

C. De León-Condés¹, G. Roa-Morales¹, G. Martínez-Barrera², P. Balderas-Hernández¹, C. Menchaca-Campos³ and F. Ureña-Núñez⁴

¹ Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, Universidad Autónoma del Estado de México Campus El Rosedal, Autopista Ixtlahuaca-Atlaconulco, Km 14.5, 50200 San Cayetano, México.

² Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Materiales Avanzados (LIDMA), Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Km. 12 de la carretera Toluca-Atlaconulco, San Cayetano 50200, México.

³ Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas (CIICAp), Universidad Autónoma del Estado de Morelos (UAEM), Av. Universidad 1001, Col. Chamilpa, C.P. 62209, Cuernavaca, Morelos, México.

⁴ Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Carretera México-Toluca s/n, 52750, La Marquesa Ocoyoacac, Estado de México.

The expanded polystyrene waste (EPSW) was sulphonated to attach sulfonic group to polymer chain and modify it chemically. The sulfonation was characterized by FT-IR technique and the degree of sulfonation (DS) was determined using titration method. Iron oxide nanoparticles were elaborated by Green synthesis (Gt-FeNPs), using green tea (*Camellia sinensis*) polyphenols and supported on the expanded polystyrene sulphonated (EPSWS-Gt-FeNPs). The nanocomposite was characterized using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectrometer (EDS), transmission electron microscopy (TEM) and thermogravimetric analysis (TGA). Nanocomposite was used as an auxiliary agent in the coagulation-flocculation process for removal of indigo carmine dye, using as coagulant aluminum chlorohydroxide (PAC). The concentration of indigo carmine dye in aqueous solution was monitored using UV-vis spectroscopy. The results show 98% of removal of dye using a coagulant dose of 20 mg/L.

Keywords: expanded polystyrene, recycled polystyrene, iron nanoparticles, green synthesis, coagulation, indigo carmine dye

1. General remarks

The expanded polystyrene waste (EPSW) has alternative uses in the production of highly useful composite materials, whose economic and environmental importance lies in the reuse of it in new production cycles, preventing environmental disposal. Proposed researches for EPSW have been grouped into two areas: the first encompasses studies for its use as a concrete aggregate, while the second comprise its recycling through mechanical, thermal and chemical methods [1]; both proposals are on track to reduce environmental impact.

Expanded Polystyrene (EPS), is one of the polymers produced in large quantities, whose applications cover packaging processes (for example, food), fragile products, or insulating of electrical appliances. Nowadays, more than 2 annual million tons of EPS are produced around the world, whereby, the industry is looking for ways to reuse and reprocess plastics for economic and environmental reasons. Moreover, some researches are focused to the development of recycling technologies for to produce new polymers, as the so-called biodegradables. Unfortunately, final disposal of larger quantities of EPSW are sent to landfills or they are incinerated in open sites; their recovery rate is low, because in most cases it is not economically viable [2].

Through chemical recycling of EPSW it is possible its physicochemical modification as well as production of ion exchange resins [3]. This chapter describes the conventional waste polystyrene treatments as well as application areas after its recycling. Moreover, experimental results of an alternative method for chemical modification of expanded polystyrene are showed. Such recycled polymer was used as a support for iron oxide nanoparticles to be tested in removal of water contaminants.

2. Expanded polystyrene

The expanded polystyrene (EPS) is an extremely light product made up of small spherical polystyrene balls. It is mainly used in packaging because of its rigid support feature, making it ideal for stackable storage and transportation of fragile items, among which we find food, electronics, wines, chemical products and pharmaceuticals [4]. After use, the EPS often ends up as garbage in sanitary landfills, incinerating in the open air, contaminating bodies of water, causing serious environmental problems. Therefore, greater attention is paid for its recycling and reuse by using different methodologies.

2.1 Treatment of expanded polystyrene waste (EPSW)

The total amount and the quality of recyclable materials depend on the degree of its separation. Nevertheless, recycling of EPSW is not economically viable because particles contain higher volume of air (> 98%), thus final disposal are landfills [5]. Due to the costs for their elimination, alternative methods have been proposed for recovery, reuse and recycling of EPSW. Some options include mechanical or chemical recycling, while EPSW has been reused as aggregate into concrete mixture for improvement of mechanical properties.

2.1.1 Landfill

Landfill is the conventional final disposal method for waste management, usually occupies large tracts of land, and can cause the release of hazardous chemicals when leachates are escaping. In addition, despite the fact that the waste material is well managed, sometimes long-term risks of contamination of soil and groundwater by additives and degradation byproducts of plastics can persist [6]. In the medium and long term, it is not considered a sustainable waste management solution.

2.1.2 Recycling of EPSW

One of the most important problem for recycling polymers are the costs, when comparing these for those for virgin plastics, which are manufactured at a comparatively low prices. Moreover, there are polymers more complex in terms of their recycling, for example, compounds, low weight products or contaminated products. Several recycling processes are assigned according to main categories, namely: reextrusion (primary), mechanical (secondary), chemistry (tertiary) and recovery energy (quaternary), for example, recycling of polystyrene (PS) includes as primary recycling category where uncontaminated polystyrene has properties close to those for virgin material; in the secondary category, mechanical processes are applied for to obtain modified polystyrene; in the third category recovery of monomers are obtained, and finally in the last category recovery energy [7].

Primary mechanical recycling implies the direct reuse of uncontaminated polymer and to obtain a new product without loss of their properties, while in the secondary mechanical recycling, solid plastic wastes are recovered for their reuse in the manufacture of plastic products through mechanical techniques. For example, after mechanical grinding of EPS, this is reused for to obtain lightweight cement mortars according to the technical standards; such mortars had up to 60% of EPSW and are suitable for applications in masonry and plaster [8].

Tertiary recycling involves different recycling methods that include pyrolysis, cracking, gasification and chemolysis. It is known that aromatic electrophilic substitution includes reactions such as nitration, halogenation, sulfonation and Friedel-Crafts reactions. It is possible that substitutional functional groups, such as nitro, bromine or chloromethyl, be obtained, resulting in many functional polymers. The EPSW is used as raw material in the chemical reaction; and it is more valuable by its chemical modification. Some modified materials act as flocculants, adhesives, adsorbents as well as surface active agents. Conversion of EPSW to functional polymer products is higher when comparing with thermal recycling.

The sulfonation process consists in the functionalization of the benzene ring, which increasing the hydrophilicity of the polymer proton by binding sulfonic groups to the polymer chain. These groups are responsible for the exchange properties of the modified plastic in a water-soluble polymer [9]. The degree of sulfonation (DS) is defined as the percentage of repeated EPS units that have been sulphonated. The greater the degree of sulfonation the greater bound sulfonic groups. For the sulfonation process carried out in a beaker, 1g of EPS was added in 20 mL of concentrated sulfuric acid, and under stirring.

Tests include different temperatures (85°C, 95°C, 105°C), and an experimental time of 60 min. The results of the optimum sulfonation degree was obtained by the titration method reported by [10], the values were 17%, 23% and 31% when using 85°C, 105°C, and 95°C respectively. The reaction was monitored by FT-IR spectroscopy, and their characterization is as follow. Figure 1 shows unmodified EPS (labeled as letter "a" in Figure), where vibrational C-H bonds and the aromatic ring are located at 3026 cm⁻¹, while vibrational stretch of CH₂ molecules are at 2918 and 2842 cm⁻¹. The presence of a benzene ring is confirmed by the vibratory modes at 1492 and 1451 cm⁻¹ for EPSW sulphonated, at 85°C, 95°C and 105°C. Changes in the EPS structures are observed from the spectra labeled as "b", "c" and "d" in Figure 1. The -SO₃H group in the aromatic ring is observed. Higher intensities are observed at 3340, 1250, and 1078 cm⁻¹ assigned to vibrational stretching of -OH in the -SO₃H group [11]; the S-OH bond appears between 650 and 700 cm⁻¹. In Figure 1, spectrum "d" shows the optimal conditions for higher degree of sulfonation corresponding to sample elaborated at 95°C; higher intensities in the FT-IR suggest higher modifications.

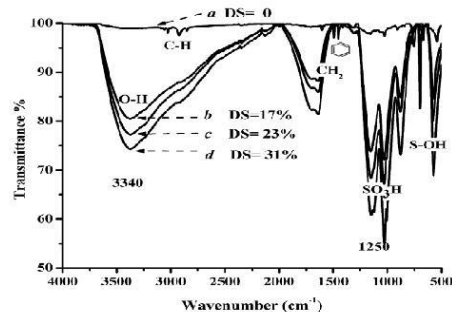


Fig. 1 FT-IR spectra of: a) EPSW, b) EPSW-S at 85°C, c) EPSW-S at 105°C, and d) EPSW-S at 95°C.

SEM images of EPSW and sulfonated specimens are shown in Figure 2. Unmodified EPSW shows some cavities and amorphous character related with an amorphous phase. Morphologies of EPSW sulfonated are shown in Figs. 2b, 2c and 2d. Which correspond to thermal treatment at 85°C, 95°C and 105°C respectively. Increment on the number of cavities are observed, which are attributed to the sulfonation reaction of EPSW. Moreover, unreacted amounts of EPSW are showed as white particles (located inside of circle). SEM image with less white particles corresponding to samples with bigger adhesion of sulphonic groups, as it was revealed by FT-IR analysis. Temperature is the most influential parameter in the sulfonation process. According to the literature, the sulphonation reactions using concentrated sulfuric acid like sulfonating agent and they are carried out in a wide range of temperatures, ranging from 40°C to 110°C [12].

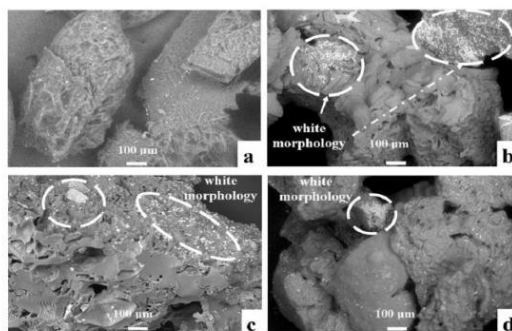


Fig. 2 SEM images of: a) EPSW, b) EPSW-S at 85°C, c) EPSW-S at 105°C, and d) EPSW-S at 95°C.

It has been reported that higher temperatures cause excessive swelling and deterioration of the specimen when it comes in contact with water; while sulphonation process at lower temperatures result in low ion exchange.

In the quaternary recycling category, referred to incineration process, there are detrimental values on the properties. Waste material is processed to recover energy by incineration, it leads volume reduction of waste. This alternative is often used when plastic waste is highly contaminated or it belongs to a difficult recycling mixture [13].

2.1.3 Applications of recycled EPSW

Recycled expanded polystyrene waste (rEPSW) can be used in the elaboration of toys, office items, wood substitutes and containers. Through grinding process, composites elaborated with EPSW can be used in different application areas, as it is shown in the Table 1, in addition to: flocculation processes, compounds with natural fibers or with nanoparticles.

Table 1 Applications of recycled EPSW.

Area	Application	Result	Ref
Construction industry	Used to replace virgin construction materials in mortars and concrete	Improvement on the average density, thermal conductivity and compressive strength	[14]

Construction industry	In combination with wood sawdust as filling materials to reduce thermal conductivity in perforated bricks	Higher thermal resistance of bricks	[15]
Wood materials	It is combined with plant residues (date palms) into the wood	Composite with similar density to the wood	[16]
Wood materials	The residual styrene is mixed with sawdust by mechanical agitation	Composite with similar density to urea formaldehyde resins	[17]
Sulphonated EPS	Sulphonated polystyrene and magnetic nanoparticles are ground	Adsorption capacity of 75% mg/g	[18]
Sulphonated EPS	EPS as precursor in the synthesis of proton exchange membrane	Thermal stability for precursor and the sulfonated membrane (SM)	[19]

2.2 Polymers as supports of nanoparticles

Polymers are used as supports due to their physicochemical properties, in which it is possible to control pore size, surface and mechanical strength. Polymeric support provides greater stability and to enhance the dispersion of the nanoparticles. The most used nanoparticles are metals, bimetal and metal oxides. Table 2 shows some examples of nanoparticles supported on polymer materials, their synthesis method and applications.

Table 2 Nanoparticles supported on polymer materials.

Metal	Polymer based	Synthesis method	Application	Ref
Fe/Ni	Polystyrene resin (Cation exchange resin)	Potassium borohydride	Trichloroethylene degradation	[21]
γ -Fe ₂ O ₃	Polystyrene-block-poly (methyl methacrylate)	Colloidal technique	Good candidate as sensors to magnetic information storage	[24]
α -Fe ₂ O ₃	Sulfonated SEBS block copolymer	Precipitation	Used as magnetic material	[23]
Ti	Ion-Exchange (fabrication of ethylenediaminetetra acetic acid)	Sol - Gel	Removal of metal ions of wastewater	[22]
Ag	Porous polymer (Anion exchange membrane)	Colloidal	Active catalytic nanoreactor	[20]

Another method used for to obtain nanoparticles is the environmentally friendly so-called "green" process, which use extracts of plants, such as green tea (*Camellia Sinensis*). Higher contents of polyphenols are used as chelating / reducing agents in the production of metal nanoparticles. Production of nanoparticles through green synthesis could be taken on a large scale. Moreover, the use of natural resources is ecological, economical and sustainable; mainly for do not use chemical contaminants. Nowadays, such green nanoparticles have applications in different areas.

Recycled EPSW has been proposed as polymer support for nanoparticles, for example, iron oxide nanoparticles. Synthesis of iron oxide nanoparticles (Gt-FeNPs) is carried out using extracts of green tea and FeCl₂4H₂O, according to the following process: green tea (50g L⁻¹) are magnetically stirred to 80°C for one hour. After, the extract is filtered under vacuum. Simultaneously a 0.1 M FeCl₂4H₂O solution is prepared by adding 19.9g of solid FeCl₂4H₂O in 1.0 L of deionized water. To this solution green tea 1 L is added, with a volume ratio of 2:3 respect to the initial iron solution. The solution colour changed to black, which indicates NPs presence. Then they are placed in contact with 36g of EPSW sulfonated in constant agitation for 30 min. The material was filtered and dried in an oven at 39°C for one hour [25]. Physicochemical characterization of the iron oxides nanoparticles (Gt-FeNPs) supported on EPSW sulfonate, are as follow.

The morphological analysis was carried out by scanning and transmission electron microscopy techniques (SEM and TEM). Figure 3a shows SEM image, and 3b EDS spectra of (EPSWS-Gt-FeNPs). The elemental composition indicates the presence of Fe, S and C in 14.3%, 23.2% and 14.9%, respectively. Surfaces of the nanocomposite (EPSWS-Gt-FeNPs) are more homogeneous and compact due to iron oxide NPs supported, instead of those SEM images for EPSW sulfonated (see Fig 2) where cavities are present. TEM image shows presence of iron oxide NPs of semi-spherical shape (Fig. 3d), with an average particle size of 42 nm (Fig. 3c), which is according to the shapes and sizes reported in the literature for synthesized nanoparticles by using green tea (*Camellia sinensis*) as reducing agent [26].

The XRD spectrum (Fig. 4) shows the crystallinity of the (EPSWS-Gt-FeNPs) nanocomposite. The presence of iron oxides is confirmed by the β -Fe₂O₃, ϵ -Fe₂O₃, β' -Fe₂O₃, Fe₂O₃ and Fe₃O₄ phases, corresponding to (110), (002), (200), (220), (012), (120), (121), (211) and (400) planes. The highest intensity located at $2\theta = 9.996$ is attributed to the hydrophilic nature of the material that corresponds to FeO(OH).

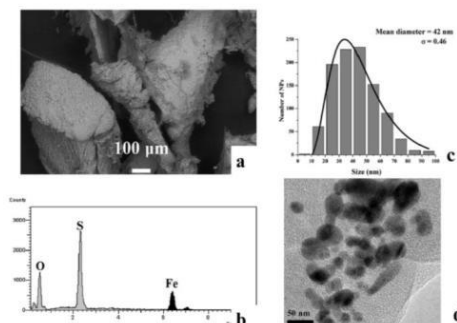


Fig. 3 a) SEM image, b) EDX analysis, c) Size distribution of Gt-FeNPs, and d) TEM image.

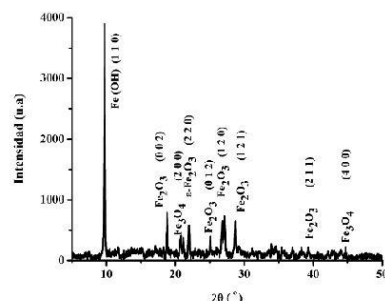


Fig. 4 XRD spectrum of EPSW and iron oxide nanoparticles (EPSW+Gt-FeNPs).

Thermogravimetric analysis of the EPSW sulfonated and (EPSWS-Gt-FeNPs) nanocomposite is shown in Figure 5. Thermal stability up to 200°C is similar for both kind of samples; for higher temperatures EPSW sulfonated shows lower stability (Fig. 5a), than that for (EPSWS-Gt-FeNPs) nanocomposite (Fig. 5b). Both samples, have an initial loss of weight around 100°C, which confirms its hydrophilic nature attributed to evaporation of absorbed water. At this temperature for greater degree of sulfonation the greater the weight loss, which is more significant for samples with higher content of sulfonic groups. The best stability of the nanocomposite (EPSWS-Gt-FeNPs) is due to separation of the polymer chains as well as decrease per unit volume of the SO₃ groups in the polymer. The second stage, for weight loss is located from 200°C to 400°C, which is related to the loss of the -SO₃H group in the form of SO₂ and SO vapors; this confirms the introduction of sulfonic groups obtained through sulfonation reaction. At 400°C total degradation of the polymer occurs [22, 27]. In the case of (EPSWS-Gt-FeNPs) nanocomposite, weight loss gradually decrease from 90°C to 400°C; for higher temperatures weight loss corresponds to polymer degradation. The weight loss of the nanocomposite is lower than that for EPSW sulfonated, due to the presence of inorganic material, which tends to remain in the sample.

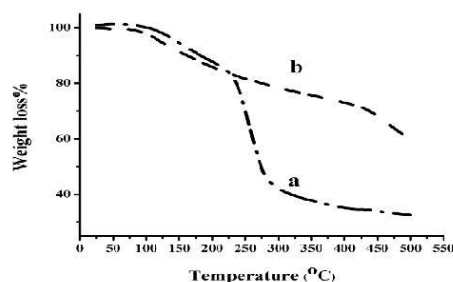


Fig. 5 Thermogravimetric analysis of: a) EPSW sulfonated, and b) EPSWS-Gt-FeNPs nanocomposite.

3. Coagulation-flocculation process

As we know, most of the suspended particles on the water are stable because they are negatively charged. The coagulation process neutralizes the electric charge of the particle by canceling the repulsive electrostatic forces. Among the most commonly used coagulants are: bentonite clay, aluminum, aluminum chlorohydroxide (PAC), aluminum chlorohydrate, aluminum chloride, aluminum chlorohydrate, aluminum sulfates, ferric chloride, ferrous sulfate monohydrate, hypochlorite, H₂O₂ / Fe²⁺ catalyzed, ammonium sulfate and FeCl₃. The most used are sulfate, iron and aluminum chloride. After coagulation occurs, flocculation continues; for such processes is necessary to have slow agitation of the coagulated mass that allows higher agglomeration of newly formed flocs, increasing its size and weight.

Early experiments with the conditions: mixing at 180-190 rpm by 2-3 min and after slow mixing at 30 rpm by 10 min, were performed. Afterward, samples were filtered by paper to obtain optimal concentration [28]. Tests were carried out using the material as an auxiliary agent in the coagulation-flocculation process for the removal of indigo carmine dye (310 mg/L), moreover, aluminum chlorohydroxide (PAC), was used as a coagulating agent. The pH was 9 according to similar reported processes [29], and contact time for the material was 30 min. The material was tested with different experimental conditions (Fig. 6a). Beakers with 1L of indigo carmine dye were used: for the first experiment 20 mg L⁻¹ of PAC was added, labeled by (1); for the second experiment 5g of EPSW was added (2); for the third: 5g of EPSW + 20 mg L⁻¹ of PAC was added (3); 5g of (EPSWS-Gt-FeNPs) added (4), and 5g of (EPSWS-Gt-FeNPs) + PAC 20 mg L⁻¹ added (5). The concentration of indigo carmine dye in aqueous solution was monitored using UV-vis spectroscopy. Percentage of removal are showed in Fig. 6b. Higher values were obtained when coupling EPSW and (EPSWS-Gt-FeNPs).

The maximum removal of dye was 98% by using a coagulant dose of 20 mg L⁻¹, and 5g/L of (EPSWS-Gt-FeNPs). Aluminum chlorohydroxide (PAC), gave good results for the coagulation process, because it contains preformed hydrolysis species of Al (III), which are stable to obtain higher hydrolysis. The process is favored because these polymer coagulants bind to flocs through the bridge mechanism and produce larger, denser, stronger flocs and faster settling. The higher the molecular weight of the polymer coagulants the larger and denser the flocules; favoring bridges between particles and generating more adsorption sites [30]. In this study, expanded polystyrene sulphonated (EPSWS) is used, and the flocs could be captured with sulfonic groups to the polymer chain to accelerate sedimentation. In addition, the trivalent iron, present in the material facilitates the formation of flocs which sediment the contaminants present in aqueous solution. The best result was obtained combining Al³⁺ and Fe³⁺, due to the destabilization of the colloidal solution caused by neutralization of the negative charges through a cationic salt with higher valence.

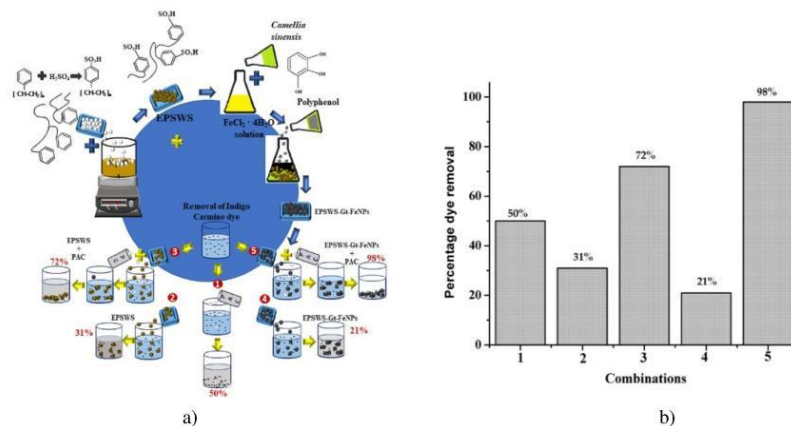


Fig. 6 Processes for removal of indigo carmine dye: a) Diagram, b) Percentage of removal by using PAC (1), EPSW-S (2), EPSWS+PAC (3), EPSWS-Gt-FeNPs (4), and EPSWS-Gt-FeNPs + PAC (5).

3. Conclusion

The chemical recycling of expanded Polystyrene (EPS) by sulphonation process show a degree of sulfonation of 31%, which allowed to use this as a support for iron oxide nanoparticles. Whose synthesis was through use green tea (*Camellia sinensis*) as a reducing agent. Structural characterization was analyzed by FT-IR, SEM and EDS techniques. It was confirmed the incorporation of SO₃H group to expanded polystyrene, as well as iron oxide NPs with a semi-spherical shape and average size of 45 nm. Thermogravimetric analysis shows higher thermal stability of the (EPSWS-Gt-FeNPs) nanocomposite. Moreover, during the coagulation-flocculation process the removal tests of indigo carmine were carried out. 98% of removal was obtained when using aluminum chlorohydroxide as coagulating agent and EPSWS-Gt-FeNPs as auxiliary agent.

Acknowledgements. Authors acknowledge academic support of the Facultad de Química-UAEM, and the CCIQS UAEM-UNAM institutions. To M. Alejandra Nuñez, Dr. Uvaldo Hernández Balderas, Dr. Alfredo Rafael Vilchis Néstor for technical support. One of the authors, De León-Condés, acknowledges to Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología México (CONACYT), for the fellowship of Graduate Studies.

References

- [1] A. Kaya, F. Kar, Properties of concrete containing waste expanded polystyrene and natural resin, *Constr. Build. Mater.* 105 (2016) 572–578. doi:10.1016/j.conbuildmat.2015.12.177.
- [2] N. Chaukura, W. Gwenzi, T. Bunhu, D.T. Ruziwa, I. Pumure, Potential uses and value-added products derived from waste polystyrene in developing countries: A review, *Resour. Conserv. Recycl.* 107 (2016) 157–165. doi:10.1016/j.resconrec.2015.10.031
- [3] W. Sułkowska, K. Nowak, A. Sułkowska, A. Wolińska, W.M. Bajdur, D. Pentak, B. Mikula, Study of the sulfonation of expanded polystyrene waste and of properties of the products obtained, *Pure Appl. Chem.* (2009). doi:10.1351/PAC-CON-08-11-20.
- [4] Š. Varnagiris, J. Donėlienė, S. Tučkutė, T. Vonžodas, M. Lelis, D. Milčius, Incorporation of particles into the bulk of expanded polystyrene foam using physical vapour deposition technologies, *Energetika* 62 (2016) 28–36.
- [5] M.A. Rajaeifar, R. Abdi, M. Tabatabaei, Expanded polystyrene waste application for improving biodiesel environmental performance parameters from life cycle assessment point of view, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 74 (2017) 278–298. doi:10.1016/j.rser.2017.02.032
- [6] J. Hopewell, R. Dvorak, E. Kosior, Plastics recycling: challenges and opportunities, *Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci.* 364 (2009) 2115–2126. doi:10.1098/rstb.2008.0311.
- [7] N. Singh, D. Hui, R. Singh, I.P.S. Ahuja, L. Feo, F. Fraternali, Recycling of plastic solid waste: A state of art review and future applications, *Compos. Part B Eng.* 115 (2017) 409–422. doi:10.1016/j.compositesb.2016.09.013.
- [8] V. Ferrándiz-Mas, L.A. Sarabia, M.C. Ortiz, C.R. Cheeseman, E. García-Alcocel, Design of bespoke lightweight cement mortars containing waste expanded polystyrene by experimental statistical methods, *Mater. Des.* 89 (2016) 901–912. doi:10.1016/j.matdes.2015.10.044.
- [9] H. Tabekh, M. Hassan, A. Kurdi, Z. Ajji, Sulphonation of expanded polystyrene waste with commercial sulphuric acid for potential use in removal of heavy metals from contaminated waters, 36 (2015) 1–211.
- [10] A.M. Martos, J.Y. Sanchez, A. Várez, B. Levenfeld, Electrochemical and structural characterization of sulfonated polysulfone, *Polym. Test.* (2015). doi:10.1016/j.polymertesting.2015.06.004.
- [11] I. Bekri-Abbes, S. Bayoudh, M. Baklouti, Converting waste polystyrene into adsorbent: Potential use in the removal of lead and cadmium ions from aqueous solution, *J. Polym. Environ.* (2006). doi:10.1007/s10924-006-0018-3.
- [12] I. Bekri-Abbes, S. Bayoudh, M. Baklouti, The removal of hardness of water using sulfonated waste plastic, *Desalination.* (2008). doi:10.1016/j.desal.2007.01.121.
- [13] B. Ignatyev, I. A., Thielemans, W., & Vander Beke, Recycling of polymers: a review, *ChemSusChem.* 7(6) (2014) 1579–1593.
- [14] K. Ragaert, L. Delva, K. Van Geem, Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste, *Waste Manag.* (2017). doi:10.1016/j.wasman.2017.07.044.
- [15] M.K. Lai, A.S.B. Maged, Study of Sawdust and Expanded Polystyrene as Cavity Filler Material on the Effect of Thermal Conductivity in Perforated Clay Brick, *Mater. Sci. Forum.* 890 (2017) 411–414. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.890.411.
- [16] T. Masri, H. Ounis, L. Sedira, A. Kaci, A. Benhabane, Characterization of new composite material based on date palm leaflets and expanded polystyrene wastes, *Constr. Build. Mater.* 164 (2018) 410–418. doi:10.1016/j.conbuildmat.2017.12.197.
- [17] S.A. Abdulkareem, S.A. Raji, A.G. Adeniyi, Development of Particleboard from Waste Styrofoam and Sawdust, (2010) 18–22.
- [18] A.M. Al-Sabagh, Y.M. Moustafa, A. Hamdy, H.M. Killa, R.T.M. Ghanem, R.E. Morsi, Preparation and characterization of sulfonated polystyrene/magnetite nanocomposites for organic dye adsorption, *Egypt. J. Pet.* (2017). doi:10.1016/j.ejpe.2017.07.004.
- [19] S.N.K. Mei, Y.L. Kang, A.N. Rosdi, S. Pichiah, S. Ibrahim, Synthesis and characterization of proton exchange membrane employing waste polystyrene as precursor, *Nat. Resour. Eng.* 1 (2016) 35–42. doi:10.1080/23802693.2016.1242226.
- [20] S. Patra, A.N. Naik, A.K. Pandey, D. Sen, S. Mazumder, A. Goswami, Silver nanoparticles stabilized in porous polymer support: A highly active catalytic nanoreactor, *Appl. Catal. A Gen.* 524 (2016) 214–222. doi:10.1016/j.apcata.2016.07.001.
- [21] Z. Zhou, W. Ruan, H. Huang, C. Shen, B. Yuan, C.H. Huang, Fabrication and characterization of Fe/Ni nanoparticles supported by polystyrene resin for trichloroethylene degradation, *Chem. Eng. J.* 283 (2016) 730–739. doi:10.1016/j.cej.2015.07.076.
- [22] A.S. Raieisi, M. Shahadat, R. Bushra, S.A. Nabi, Development of Titanium-Supported Ion-Exchange Adsorbent for Removal of Metal Pollutants, *Arab. J. Sci. Eng.* (2018). doi:10.1007/s13369-018-3125-2
- [23] S.K. Peddini, H.N. Pham, L. Spinu, J.L. Weston, D.E. Nikles, K.A. Mauritz, Morphology and magnetic properties of sulfonated poly[styrene-(ethylene/butylene)-styrene]/iron oxide composites, *Eur. Polym. J.* 69 (2015) 85–95. doi:10.1016/j.eurpolymj.2015.04.020
- [24] L. Cano, A.E. Di Mauro, F. Petronella, E. Fanizza, M. Striccoli, M.L. Curri, A. Tercjak, Effect of iron oxide

- nanocrystal content on the morphology and magnetic properties of polystyrene- block -poly(methyl methacrylate) diblock copolymer based nanocomposites, *J. Phys. Chem. C*. 119 (2015) 6435–6445. doi:10.1021/acs.jpcc.5b00634.
- [25] A. Truskewycz, R. Shukla, A.S. Ball, Iron nanoparticles synthesized using green tea extracts for the fenton-like degradation of concentrated dye mixtures at elevated temperatures, *J. Environ. Chem. Eng.* (2016). doi:10.1016/j.jece.2016.10.008.
- [26] G. Asghar, M. A., Zahir, E., Shahid, S. M., Khan, M. N., Asghar, M. A., Iqbal, J., & Walker, Iron, copper and silver nanoparticles: Green synthesis using green and black tea leaves extracts and evaluation of antibacterial, antifungal and aflatoxin B 1 adsorption activity, *LWT*. 90 (2018) 98–107.
- [27] A.A.M. Furtado Filho, A.S. Gomes, Sulfonated bisphenol-A-polysulfone based composite PEMs containing tungstophosphoric acid and modified by electron beam irradiation, *Int. J. Hydrogen Energy*. 37 (2012) 6228–6235. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.10.056.
- [28] G. Roa-morales, C. Barrera-díaz, P. Balderas-hernández, F. Zaldumbide-, H.R. Perez, B. Bilyeu, Removal of Color and Chemical Oxygen Demand Using a Coupled Coagulation-Electrocoagulation-Ozone Treatment of Industrial Wastewater that Contains Offset Printing Dyes, 58 (2014) 362–368.
- [29] C.Y. Teh, P.M. Budiman, K.P.Y. Shak, T.Y. Wu, Recent Advancement of Coagulation-Flocculation and Its Application in Wastewater Treatment, *Ind. Eng. Chem. Res.* 55 (2016) 4363–4389. doi:10.1021/acs.iecr.5b04703.
- [30] A.Y. Zahrim, Z.D. Dexter, C.G. Joseph, N. Hilal, Effective coagulation-flocculation treatment of highly polluted palm oil mill biogas plant wastewater using dual coagulants: Decolourisation, kinetics and phytotoxicity studies, *J. Water Process Eng.* 16 (2017) 258–269. doi:10.1016/j.jwpe.2017.02.005.

4.3 Artículo (enviado). Sulfonated and gamma-irradiated waste expanded Polystyrene with iron oxide nanoparticles, for removal of indigo carmine dye in textile wastewater.

19/4/2019

Yahoo Mail - Track your recent Co-Authored submission to JEMA

Track your recent Co-Authored submission to JEMA

De: Journal of Environmental Management (eesserver@eesmail.elsevier.com)

Para: deleoncondes@yahoo.com

Fecha: martes, 12 de marzo de 2019 21:31 GMT-6

*** Automated email sent by the system ***

Dear Dr. Cristina A. De León-Condés,

You have been listed as a Co-Author of the following submission:

Journal: Journal of Environmental Management

Title: Sulfonated and gamma-irradiated waste expanded Polystyrene with iron oxide nanoparticles, for removal of indigo carmine dye in textile wastewater

Corresponding Author: Gonzalo Martínez-Barrera

Co-Authors: Cristina A. De León-Condés; Gabriela Roa-Morales; Carmina Menchaca-Campos; Patricia Balderas-Hernández; Fernando Ureña-Núñez; Helen P Toledo-Jaldin; Bryan Bilyeu

To be kept informed of the status of your submission, register or log in (if you already have an Elsevier profile).

Register here: <https://ees.elsevier.com/jema/default.asp?acw=&pg=preRegistration.asp&user=coauthor&fname=Cristina A.&lname=De León-Condés&email=deleoncondes@yahoo.com>

Or log in: <https://ees.elsevier.com/jema/default.asp?acw=&pg=login.asp&email=deleoncondes@yahoo.com>

If you did not co-author this submission, please do not follow the above link but instead contact the Corresponding Author of this submission at gonzomartinez02@yahoo.com.mx.

Thank you,

Journal of Environmental Management

Sulfonated and gamma-irradiated waste expanded Polystyrene with iron oxide nanoparticles, for removal of indigo carmine dye in textile wastewater

Cristina A. De León-Condés ^a, Gabriela Roa-Morales ^b, Gonzalo Martínez-Barrera ^{c *},
Carmina Menchaca-Campos ^d, Bryan Bilyeu ^e, Patricia Balderas-Hernández ^b, Fernando
Ureña-Núñez ^f, Helen Paola Toledo-Jaldin ^a

^a Posgrado en Materiales, Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Paseo Colon esquina Paseo Tolloca S/N, 50180 Toluca, México.

^b Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable, Universidad Autónoma del Estado de México - Universidad Nacional Autónoma de México (UAEM-UNAM), Carretera Toluca-Atacomulco, km 14.5, Unidad El Rosedal, C.P. 50200, México.

^c Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Materiales Avanzados (LIDMA), Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Km.12 de la carretera Toluca-Atacomulco, San Cayetano 50200, México.

^d Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas (CIICAp), Universidad Autónoma del Estado de Morelos (UAEM), Av. Universidad 1001, Col. Chamilpa, C.P. 62209, Cuernavaca Morelos, México.

^e Department of Chemistry, Xavier University of Louisiana, Drexel Drive, Box 22, New Orleans, LA 70125, USA.

^f Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Carretera México-Toluca S/N, 52750 La Marquesa Ocoyoacac, México.

Abstract

In this work, waste expanded polystyrene (WEPS) was subjected to gamma irradiation, at doses from 100 kGy to 1,000 kGy, which showed decrease on the glass transition temperature (T_g), which indicate scissions on its polymer chains. The irradiated WEPS was sulfonated, and its degree of sulfonation was measured. The highest value, 46.6%, was obtained for an irradiation dose of 200 kGy. The sulfonated and irradiated polystyrene (denominated as iS-WEPS), was tested as a support of iron oxide nanoparticles. Such composite system was denominated as (FeO-NPs + iS-WEPS). The results show nanoparticle sizes of 31.5 nm with 21.97% of iron oxide. The composites followed a pseudo-second order model, with an equilibrium time at 30 min and maximum adsorption capacity of 20 mg/g, according to Langmuir model. Moreover, the optimal conditions for the Fenton process were: pH 3.2, H_2O_2 dose = 0.32 mM/L, (FeO-NPs+iS-WEPS) = 2 g/L, and reaction time 20 min. Finally, 99% removal of indigo carmine dye was achieved, and a reduction of 83% of COD in textile wastewater.

Keywords: Waste expanded polystyrene; gamma radiation, sulfonation; textile wastewater; indigo carmine dye; Fenton process.

1. Introduction

The wastewater produced daily from the textile industry are among the most polluting. These contain organic toxic compounds, which affect living beings (Aljeboree et al., 2017; Sanmuga and Senthamil, 2017). Textile wastewater treatment does not follow a generalized process for all kind of effluents, because this depends on the type of pollutants; whereby combination of different methods is necessary; the physical, chemical, biochemical, and hybrid processes are the most used, but taking care not to have high costs (Holkar et al., 2016). One alternative is the Fenton chemistry process, which has been widely proved on the degradation of hazardous organic compounds, dyes and industrial waste (Grisales et al., 2019). Such process is based on the Fe^{2+} - H_2O_2 reaction, which produces hydroxyl radicals through oxidation of organic and inorganic compounds (Babuponnusami and Muthukumar,

2012; Hartmann et al., 2010). Moreover, in the heterogeneous Fenton process, iron reacts through to solid support, such as zeolites, ion exchange resins or clay and carbon, and no sludge is produced (Liu et al., 2017).

Supported or unsupported metal or metal oxide nanoparticles are employed as heterogeneous Fenton catalysts (Espinosa et al., 2018). The nanoparticles are produced by green methods, which is safe, eco-friendly, low cost, and mainly do not use harmful compounds (Fahmy et al., 2018). In recent works, high degree of sulfonation has been obtained for waste expanded polystyrene (WEPS), after submitting to ionizing radiation. Such improvement is due to the cross-linking of their polymer chains. Moreover, WEPS was used for removal of contaminants in wastewater (Haryono and Harmami, 2012; Tabekh et al., 2015).

In the present work, iron oxides nanoparticles were produced using green tea extracts; then they supported irradiated and sulfonated waste expanded polystyrene (iS-WEPS). Such composites (denominated as FeO-NPs+iS-WEPS), were used as a heterogeneous Fenton catalyst for removal of indigo carmine dye in textile wastewater. Moreover, the adsorption isotherms and kinetics, as well as chemical oxygen demand (COD), were studied.

2. Material and methods

2.1 Reagents

For the calculation of the degree of sulfonation were employed: sulfuric acid (96.8 g/dl), HCl, NaCl and NaOH in analytical grade (Sigma-Aldrich Chemicals). For the green synthesis, commercial grade green tea (Herbacil), and ferrous salt ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (analytical grade, Sigma-Aldrich Chemicals) were used. In the Fenton process, H_2O_2 30% solution, analytical grade of Fermont, was used. Finally, indigo carmine dye (Sigma Aldrich BSC Code ACL-18, Mw=466 g/mol) was used for tests of isotherms and kinetics of adsorption.

2.2 Gamma irradiation of waste expanded polystyrene (iWEPS)

Waste expanded polystyrene (WEPS) was washed, dried and crushed at pieces of 0.3 - 0.5 cm^2 ; then these were exposed at different gamma irradiation doses (100, 200, 400, 600, 800

and 1,000 kGy), at a dose rate of 3.5 kGy/h, remained in air at room temperature. The samples were denominated as iWEPS. Irradiation process was carried out in a Transelektro Irradiator LGI01 with a ^{60}Co source; manufactured by IZOTOP Institute of Isotopes Co. Ltd. (Budapest, Hungary), and located at the National Institute of Nuclear Research (ININ, México).

2.3 Sulfonation of irradiated waste expanded polystyrene (iS-WEPS).

The iWEPS samples were sulfonated following the optimized method reported by De-León et al., 2019 (De León-Condés et al., 2019). Thus, 7.5g of irradiated waste expanded polystyrene were mixed with 100 mL of H_2SO_4 (96%), then this was kept under agitation for 30 min at 95°C (Figure 1). Finally, the iS-WEPS, was separated from solution by filtration and then washed.

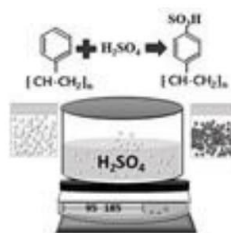


Figure 1. Schematic illustration of the sulfonation process of irradiated waste expanded polystyrene.

2.4 Preparation of FeO-NPs + iS-WEPS composite

The elaboration of the composites consisted firstly obtain the iron nanoparticles (a mix of ferrous solution ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 0.1M and 150 mL of deionized water; under a nitrogen atmosphere with ferrous solution ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 0.1M and 150 mL of deionized water), previously was obtained a mix of 13g of green tea commercial grade (Herbacil TM) and 500 mL of deionized water, which was stirred at 80°C and then vacuum-filtered and added (Shahwan et al., 2011), after adding 9g of the iS-WEPS stirred for 1h at 24°C , in this way obtained (FeO-NPs + iS-WEPS) composite stirred for 1h at 24°C .

Green tea extracts were obtained by preparing a mix of 13g of green tea commercial grade (Herbacil TM) and 500 mL of deionized water, which was stirred at 80°C and then vacuum-filtered. The elaboration of the composites consisted of a mix of ferrous solution (FeCl₂·4H₂O) 0.1M and 150 mL of deionized water; under a nitrogen atmosphere. The extract had a 2:3 ratio of ferrous solution: green tea, and was stirred for 60 min (Shahwan et al., 2011). Finally, 9g of the (FeO-NPs + iS-WEPS) composite was added, and the final mix was stirred for 1h at 24°C.

2.5 Characterization of the materials

The glass transition temperature of WEPS and iWEPS were measured in a TGA-DSC equipment (Netzsch STA 449 F3 Jupiter), with a heating speed of 10°C/min, in nitrogen atmosphere. While, that iWEPS was analyzed by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) in an equipment with a Platinum ATR accessory. After the sulfonation process, the degree of sulfonation of the irradiated and sulfonated polystyrene (iS-WEPS) was calculated, according to (De León-Condés et al., 2019; Zaidi, 2003).

The sizes of the iron oxide nanoparticles were determined by transmission electron microscopy (TEM), from carbon-coated evaporated drops, using a JEOL 2100 microscope at 200 kV, with a LaB₆ source. The nanoparticle sizes were measured using ImageJ software by counting at least 1000 particles on each TEM image. Finally, the (FeO-NPs + iS-WEPS) composites were characterized by: a) X-ray powder diffraction (XRD) using a XRD Rigaku/Ultima-IV equipment with Cu-K α radiation (1.5406 Å) at 45 kV and scanning speed of 2°/min, and b) scanning electron microscopy (SEM), using a JEOL-5900-LV microscope, at 20 keV in high-vac mode (with gold sputtering). Such equipment includes an energy dispersive X-ray probe for semi-quantitative elemental analysis.

2.6 Adsorption isotherms and Kinetics

The kinetic experiments were performed for determination of the equilibrium time. For this, 100 mg of the (FeO-NPs+iS-WEPS) composite was mixed with 50 mL of indigo carmine dye solution (50 mg/L, as initial concentration); such aqueous samples were measured every 5 minutes until 50 minutes. Then, the samples were centrifuged and decanted. The kinetics

adsorption process was studied by three methods: pseudo-first order, pseudo-second order, and Elovich.

The adsorption isotherm experiments were carried out with an indigo carmine dye solution. For this, were prepared beakers with 50 mg of adsorbent and 25 mL of indigo carmine solution (10-80 mg/L) at pH 3.2. The beakers were sealed and stirred for 30 min, at room temperature. After stirring, the indigo carmine concentration in the solution was measured by UV-Vis spectrophotometry, using a Perkin-Elmer Model Lambda 25 UV-Vis. Moreover, Langmuir, Freundlich and Langmuir-Freundlich models, as well as Origin 8.0 software were used for the analysis of the adsorption isotherms. The concentration of indigo carmine at equilibrium, q_e (mg/g), in the adsorbent samples, was calculated by the equation (1):

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{W} \quad (1)$$

where C_0 and C_e (mg/L) are the liquid phase concentrations of indigo carmine at initial and equilibrium, respectively; V is the volume of the solution (L), and W is the mass of the adsorbent (g).

2.7 Textile wastewater with the (FeO-NPs+iS-WEPS) composites

Textile wastewater samples were collected from a textile workshop located in México, in plastic containers and cooled down to 4°C, then they were transported to the laboratory for treatment and analysis. The samples were subjected to sedimentation for 5 h, in order to separate the solids, such as cotton threads. The removal was performed in a beaker under magnetic stirring at 60 rpm and room temperature.

The pH of wastewater samples was 6.7 (measured using a pH M210 Meter), with a concentration of indigo carmine dye of 64.6 mg/L (measured using a UV-vis spectrophotometer), a COD value of 2,422 mg/L, measured according to the open reflux method of the American Public Health Association (APHA).

The mixtures of textile wastewater (100 mL) and the (FeO-NPs+iS-WEPS) composites (0.1g), were tested at different concentrations of hydrogen peroxide. The pH decrease (from 6.7 to 3.2) after adding the composites, due to its acid nature. The pH of 3.2 is according to that reported for textile wastewater after removing indigo carmine dye, by using a Fenton process (Al-Sabagh et al., 2018; Babuponnusami and Muthukumar, 2012; Gutiérrez-Segura et al., 2009; Zaied et al., 2011).

3. Results and discussion

3.1 FT-IR spectroscopy of (WEPS) and (iWEPS)

The FT-IR spectrum of WEPS is shown in Figure 2. The main absorption bands are located at 3025 cm^{-1} corresponding to aromatic C-H stretching; at 2921 cm^{-1} attributed to symmetrical and asymmetrical stretching vibration of CH_2 ; at 1600, 1499 and 1442 cm^{-1} corresponding to the C=C stretching bands for aromatic ring, however, the band at 1442 cm^{-1} may result from the ring breathing or deformation vibration of CH_2 ; and finally at 1018, 757 and 700 cm^{-1} , corresponding to the =C-H stretching for aromatic ring (Olmos et al., 2014; Yabagi et al., 2018). The FT-IR spectra of irradiated WEPS are shown in Figure 2. They do not show different peaks respect to non-irradiated ones. Thus, no new chemical bonds were produced after irradiation.

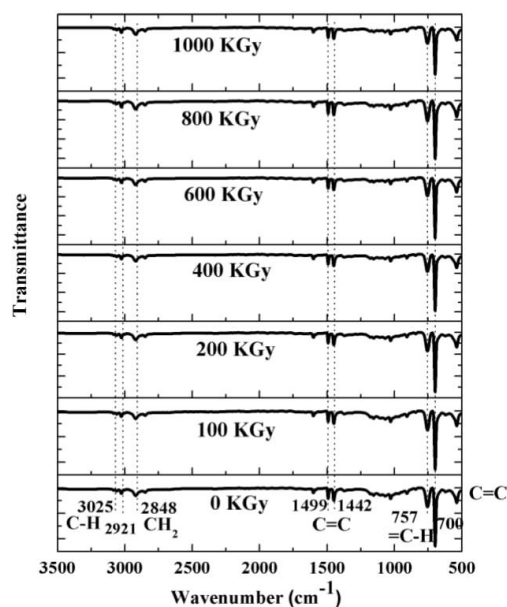


Figure 2. FT-IR spectra of non-irradiated WEPS, and irradiated WEPS.

3.2 Glass transition temperature of (WEPS) and (iWEPS)

The differential scanning calorimetry (DSC) analysis was carried out, in order to obtain the glass transition temperature (T_g) (Figure 3). The results show the T_g at 103°C for non-irradiated WEPS, and at 98.1°C for WEPS irradiated at 200 kGy. Such decrease on the temperature is result of the decrease in molecular weight due to the degradation caused by the scissions of the polymer chains (Spadaro et al., 2017; Yousif and Haddad, 2013). For a given volume, short chains have more ends of chains than in a polymer with long chains (high molecular weight) (Coreño-Alonso and Mendez-Bautista, 2010).

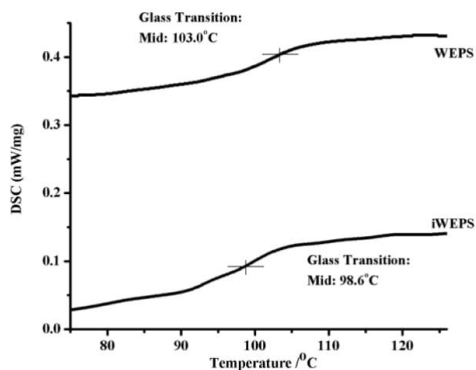


Figure 3. DSC curves of (WEPS) and (iWEPS).

3.3 Degree of sulfonation of iWEPS

The degree of sulfonation of non-irradiated (WEPS), and irradiated waste expanded polystyrene (iWEPS), is shown in Figure 4. Two well-defined behaviors are obtained: a) The degree of sulfonation increase when the radiation dose increase, up to 200 kGy. This can be attributed to the scission of the polymer chains that favored the sulfonation process. The value for non-irradiated WEPS was 23.5%, while that for irradiated at 200 kGy was 46.6%. This means an improvement of 50%; b) At doses higher than 200 kG, the degree of sulfonation gradually decrease, up to 8.8%, which could be related to a greater scission of polymer chains.

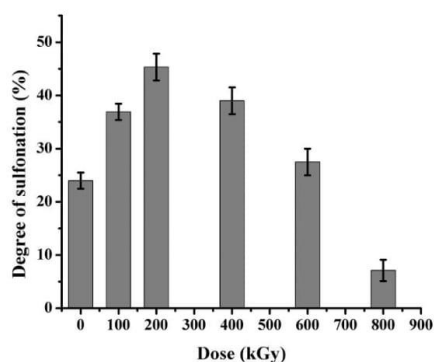


Figure 4. Degree of sulfonation of non-irradiated and irradiated WEPS.

3.4 Crystallinity of iron oxide nanoparticles FeO-NPs

The crystallinity of iron oxide nanoparticles is shown in Figure 5. The crystalline phases are: i) α Fe_2O_3 , ii) β Fe_2O_3 , iii) γ Fe_2O_3 , iv) ε Fe_2O_3 , v) Fe_3O_4 and vi) FeO . Their respective crystalline planes are shown in the same Figure (Crane and Scott, 2012; Cui et al., 2013; Guivar et al., 2014; Liu et al., 2016; Pandey et al., 2014).

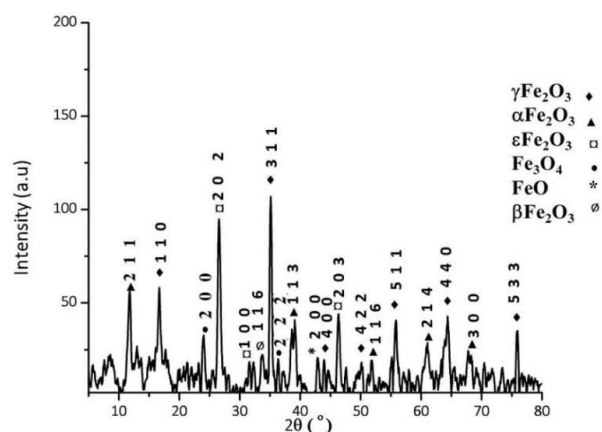


Figure 5. X-ray diffraction spectrum of iron oxide nanoparticles.

3.5 Morphological characterization of the (FeO-NPs+iS-WEPS) composites

The TEM image of the (FeO-NPs+iS-WEPS) composite is shown in Figure 6a, where quasi spherical iron nanoparticles are observed. They had an uniform distribution of diameter sizes, ranging from 5 to 80 nm (Figure 6b), with an average diameter of 31.5 nm, and standard deviation, $\sigma = 0.30$. Such average diameters are higher than those for non-irradiated and sulfonated WEPS, reported in a previous work by the authors, namely 25.5 nm, with $\sigma = 0.44$ (De León-Condés et al., 2019). Thus, gamma irradiation generates agglomeration of NPs and growth of crystalline grains. These irradiated NPs, have similar diameter sizes than those obtained using polyphenols (Fahmy et al., 2018).

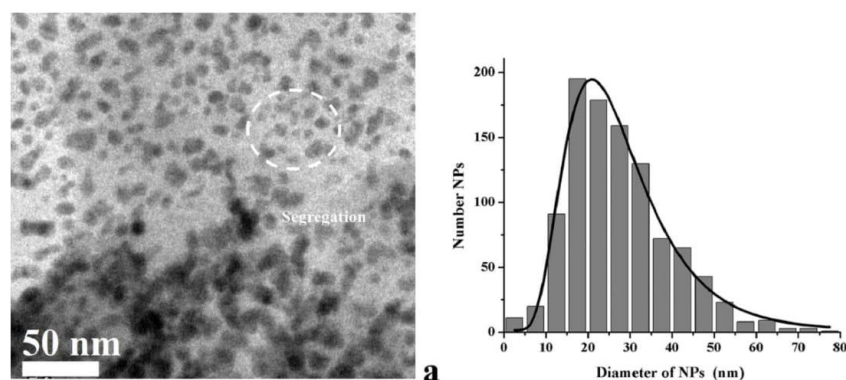


Figure 6. TEM image of the (FeO-NPs+iS-WEPS) composite (a), and their sizes distribution (b).

Figure 7a shows a SEM image of the (FeO-NPs+iS-WEPS) composite. There is a roughness surface with detached particles and channels (shown inside the circle). The presence of channels increase the superficial area, which promote the adsorption process (Tai et al., 2016). The surface morphology after irradiation is very different to that reported for non-irradiated and sulfonated WEPS, in a previous work by the authors, where a smooth and homogeneous surface with some voids was obtained (De León-Condés et al., 2019). Thus, gamma irradiation produces modifications on the surface of the composite, mainly those due to the scission of polymer chains. The composition of the composite was analyzed by EDS (Figure 7b). The elements detected were: O (36.77%), C (27.9%), Fe (21.97%), and S (12.56%). They are part of the green tea molecules, as well as of the FeO nanoparticles, corroborate by oxygen presence (Wang et al., 2014).

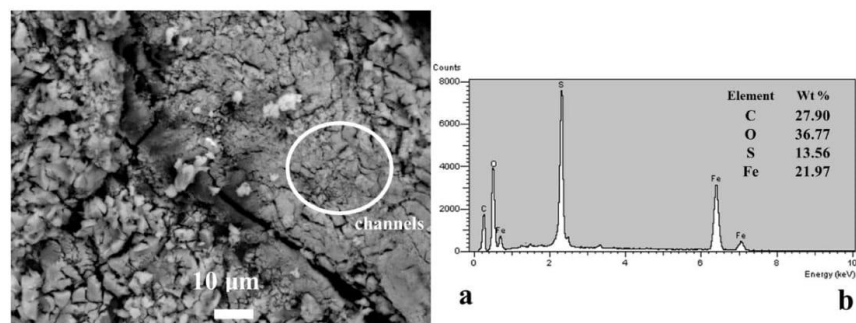


Figure 7. SEM image of the (FeO-NPs+iS-WEPS) composite (a); and its chemical elements, obtained by EDS (b).

3.6 Kinetics and adsorption isotherms

The samples were measured by concentration using Perkin-Elmer Model Lambda 25 UV-Vis. The equilibrium time was obtained at 30 min (Figure 8a), with 60% removal of indigo carmine dye (Figure 8b). The parameters for each model are shown in the Table 1. The experimental data are agreeing with those for the pseudo-first or pseudo-second order models, as it is shown in Figure 8a. Moreover, the correlation coefficients are higher for the pseudo-second order model than those for the first-order. According to the models, the adsorption occurs by chemisorption, with exchange of electrons between the (FeO-NPs+iS-WEPS) composite and indigo carmine dye (Blanco-Flores et al., 2014). Thus, the adsorption process is carried out by chemical bonds between the adsorbent and adsorbate. Unfortunately, the Elovich model did not provided a good fit, thus the data are not shown.

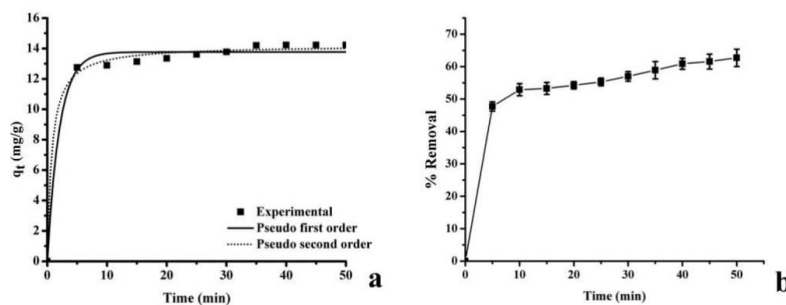


Figure 8. Adsorption kinetics for removal of indigo carmine dye: pseudo-first and pseudo second order models (a); Removal percentage (b). Adsorbent dose = 2 g/L, volume of sample = 50 mL.

Table 1. Kinetic parameters for removal of indigo carmine dye.

Adsorption kinetic model	Equation	Parameter	Irradited WEPS
Pseudo-first-order	$q_t = q_e(1 - e^{-kt})$	q_e (mg/g)	13.76
		k_1 (min^{-1})	9.494
		R^2	0.986
		X^2	0.226
		RSS	2.041
Pseudo-second-order	$q_t = \frac{q_e^2 kt}{1 + q_e kt}$	q_e (mg/g)	14.21
		k_2 (g/min·mg)	0.094
		R^2	0.994
		X^2	0.095
		RSS	0.860

Data for Freundlich and Langmuir models are shown in Figure 9a and 9b and in the Table 2. Based on the regression coefficient, the Freundlich model is better for describing the adsorption process of the (FeO-NPs+iS-WEPS) composite; this has a monosurface of adsorption with a heterogeneous distribution of energy points, and interactions between adsorbed molecules (Liu et al., 2016). In addition, the maximum adsorption capacity of the composite was 20 mg/g, with $R^2 = 0.955$, obtained by the Langmuir model.

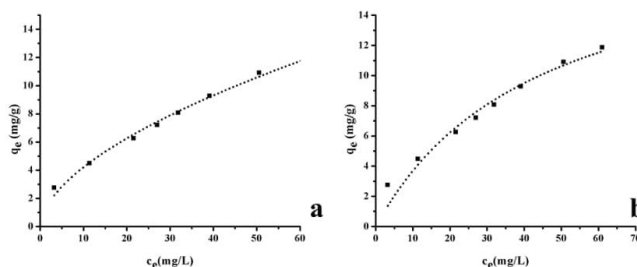


Figure 9. Adsorption isotherms models: Freundlich (a), and Langmuir (b); adsorbent dose = 2 g/L, sample volume = 100 mL, and equilibrium time = 30 min.

Table 2. Adsorption isotherms parameters for removal of indigo carmine dye.

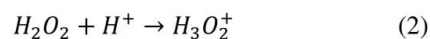
Adsorption isotherm models	Equation	Parameters	Irradiated SEPS
Langmuir	$q_e = \frac{q_{max}bC_e}{1 + bC_e}$	q_m (mg/g)	20.01
		b (L/g)	0.022
		R^2	0.955
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	k_F (mg/g) (L/mg)	1.127
		$1/n$	0.475
		R^2	0.990
Langmuir-Freundlich	$q_e = \frac{KC_e^{1/n}}{1 + aC_e^{1/n}}$	K (mg/g)	16181.7
		a (L/g)	0.000069
		$1/n$	0.57
		R^2	0.989

Lower values than 1.0 for the $1/n$ parameter, indicate acceptable adsorption; such parameter shows the relative distribution of the energy sites, which depend directly on the nature and strength of adsorption process (Blanco-Flores et al., 2016). The interaction mechanism between the (FeO-NPs+iS-WEPS) composite and the indigo carmine dye, is based on the -SO₃H groups, which generate strong electrostatic interactions with dye molecules; while functional groups of the dyes create positive dipoles (Yu et al., 2017).

3.7 Heterogeneous Fenton process

Wastewater with color has a wide range of initial pH values and this is an important operational parameter that affects the efficiency of the removal in Fenton processes. It has been reported adequate range for the homogeneous Fenton process in contaminant removal between 2-3, since the H₂O₂ and the ferrous ions are more stable at a low pH (Domenech et al., 2004; Nidheesh et al., 2013; Tai et al., 2016). At a pH = 3.5 or higher, the solubility equilibrium is controlled by Fe (OH)₃, at this time the elimination of the contaminant will be

mainly due to a coagulation process and not to a Fenton process. On the other hand, Fe^{3+} controls the balance and the Fenton process is responsible for the elimination of the contaminant at $\text{pH} < 3.5$. At pH less than 2.0, the reaction between H_2O_2 and Fe^{2+} could be slowed down, because the H_2O_2 can probably remain stable by solvating a proton to form an oxonium ion (equation 2) (Nidheesh et al., 2013).



An advantage of the present work, is the decrease of the pH , from 6.7 (corresponding to the textile wastewater) to 3.2, when the composite is added. Which is due to the acid nature of the sulfonated polystyrene. Therefore, $\text{pH}=3.2$ was taken as base, and no tests were carried out at different pH .

The effects of the H_2O_2 concentrations on the decolorization efficiency of textile wastewater, are shown in Figure 10. The H_2O_2 concentrations were 0.08, 0.16, 0.32 mM/L. As it is shown, the indigo carmine dye degradation rate increase when increase H_2O_2 concentrations. Moreover, maximum removal, namely 99%, was obtained for a concentration of 0.32 mM/L.

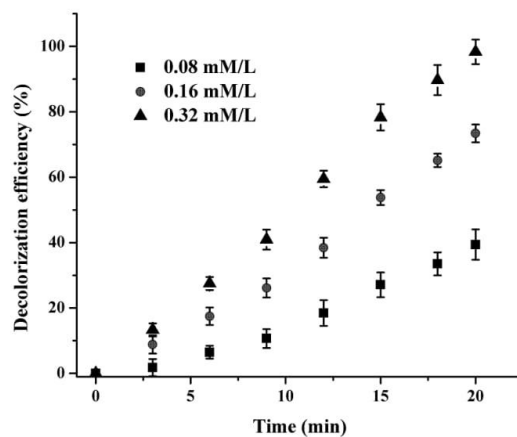
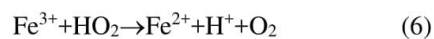
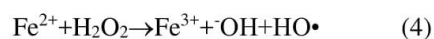
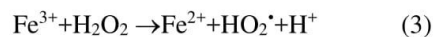


Figure 10. Effect of the H_2O_2 concentrations on the decolorization of indigo carmine; ($\text{FeO-NPs}+\text{iS-WEPS} = 2 \text{ g/L}$, $\text{pH}=3.2$, $t=20 \text{ min}$).

Removal of indigo carmine dye occurs on the surface of the (FeO-NPs+iS-WEPS) composite (the catalyst), after reacting with H₂O₂. The removal follows the equations 3 to 6 (Araujo et al., 2011). The heterogeneous Fenton process shows several reactions on the surface of the catalyst, producing HO• and HO₂• radicals. High concentration of catalyst provoke that more H₂O₂ molecules reach the surface of the (FeO-NPs+iS-WEPS) composite, and react with Fe²⁺, resulting in a higher reaction rate. Thus, low H₂O₂ concentration means low oxidation rate. These results are agree with reported works (Babaei et al., 2017; Tai et al., 2016), for studies of Fenton oxidation.



The hydroxyl radicals were formed from primary oxidant hydrogen peroxide, in this case this can react with organic matter present in water through direct and indirect pathways and could be react with organic compounds via addition to double bond, hydrogen abstraction or electron-transfer reactions (Khan et al., 2017).

The current mechanism involves hydroxyl radicals production, through the (H₂O₂ + oxides iron) reactions, resulting in the destruction of organics up to their mineralization (Guivarch et al., 2003).

Removal of indigo carmine dye in textile wastewater

The removal obtained for the indigo carmine dye in the textile wastewater by the (FeO-NPs+iS-WEPS) composite was 6% and for the H_2O_2 of 14%. Nevertheless, the combination of both under Fenton process, generated 99% of removal (Figure 11a). The results showed that chemical oxygen demand (COD) was reduced from 2,422 mg/L to 411 mg/L with a reaction time of 20 min (Fig. 11b), is to say a reduction of 83%. The high dye degradation was due to the reactive radicals produced in the Fenton process. Moreover, the complete dye removal does not always mean complete mineralization, because the textile wastewater is always a complex mixture of chemicals.

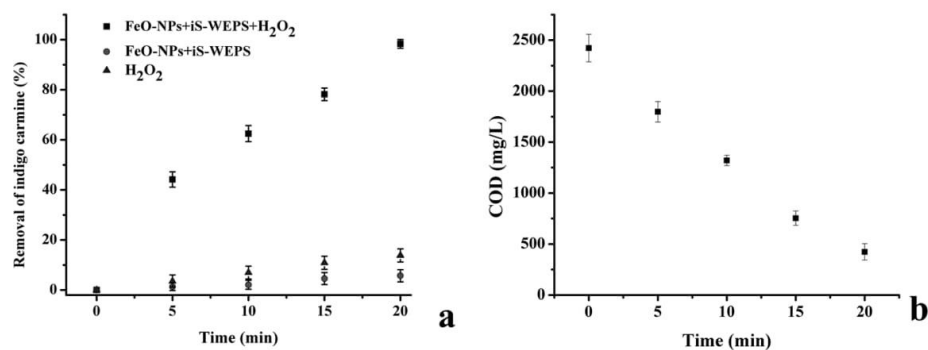


Figure 11. Removal of indigo carmine dye in the textile wastewater (a), and COD produced through Fenton process (b); $H_2O_2=0.32\text{mM/L}$, (FeO-NPs+iS-WEPS) = 2 g/L, pH=3.2

The results depend on the textile wastewater characteristics. Some studies concerning to dyes removal show lower values than those obtained in this work. For example: a) Almazan et al., 2015, obtained 90% removal of indigo blue in more than 1 h, through a Fenton process (Almazán-Sánchez et al., 2016), b) Subbulekshmi et al., 2107 developed the system CuO+zeolite and H_2O_2 ; removal of indigo carmine dye was obtained in 1h, and COD reduction of 80% (Subbulekshmi and Subramanian, 2017), c) in other study, Fe_2O_3

supported-zeolite was synthesized as a heterogeneous catalyst, for the degradation of indigo carmine, through Photo-Fenton process, the results show almost discoloration after 10 min (Moumni et al., 2018). These studies used prepared solutions. Unfortunately, there are few studies which using textile effluents or wastewater, because in such systems there are many variables to control.

Similar results for COD reduction have been obtained, but by using combined processes. For example: a) the textile effluent was treated with electro-Fenton and the COD reduction was 86% (Roshini et al., 2017), b) textile wastewater through photo-Fenton had a COD reduction of 84% (Negueroles et al., 2017), c) Ultrasonic- Fenton used for degradation of azo dye in textile wastewater, obtained COD reduction of 79.25%. Similar initial COD value (2360 mg/L) to this work was obtained (Jaafarzadeh et al., 2018). The main advantage of this work respect to these studies is related to the pH, because it is not necessary to adjust the pH for the Fenton process, because the sulfonation process gives the acid nature.

4. Conclusions

In this work, gamma radiation and sulfonated treatment applied to waste expanded polystyrene (WEPS), improved the removal of indigo carmine dye in textile wastewater. According to the thermal characterization, Tg decrease for irradiated WEPS is evidenced by decrease of its molecular weight, caused by the scissions of the polymer chains. Moreover, there are not evidence for changes in its chemical structure according to the FT-IR characterization. Nevertheless, improvement of 50% was obtained on the degree of sulfonation for WEPS irradiated at 200 kGy, respect to non-irradiated ones.

After irradiation, the composites elaborated with iS-WEPS (used as support), and iron oxide nanoparticle (obtained by green synthesis), denominated as (FeO-NPs+ iS-WEPS): a) shown morphological changes, which increased their superficial area and degree of hydrophilicity, which promoted the adsorption process; b) had better fitting with the pseudo-second order model for description of the adsorption kinetics; c) the adsorption occurred by chemisorption, with exchange of electrons between the composite and indigo carmine dye; and d) they were

used as a heterogeneous Fenton catalyst, shown that the degradation rate of indigo carmine dye in textile wastewater increase when the H_2O_2 concentration increase. Finally, it was obtained 99% removal of indigo carmine as well as 83% of COD reduction; according to the experimental conditions: $\text{H}_2\text{O}_2=0.32$ mM/L, composite=2 g/L, pH=3.2, and reaction time of 20 min.

Conflict of interest

The authors declare that none of them has a direct financial relationship with the commercial trademarks, mentioned in this paper that might lead to a conflict of interests; moreover, they declare that there is not conflict of interest in order to publish this paper.

Acknowledgements

Authors acknowledge academic support of the Facultad de Química-UAEM, and the CCIQS UAEM-UNAM institutions. To M. Alejandra Nuñez Pineda (CCIQS UAEM-UNAM) for running DSC analysis of the composites, Dr. Uvaldo Hernández Balderas, Dr. Alfredo Rafael Vilchis Néstor, and Dr. Fernando Romero Romero for technical support. One of the authors, De León-Condés acknowledges to Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología de México (CONACYT), for the fellowships of Graduate Studies and Beca Mixta.

References

- Al-Sabagh, A.M., Moustafa, Y.M., Hamdy, A., Killa, H.M., Ghanem, R.T.M., Morsi, R.E., 2018. Preparation and characterization of sulfonated polystyrene/magnetite nanocomposites for organic dye adsorption. *Egyptian Journal of Petroleum* 27, 403–413. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2017.07.004>
- Aljeboree, A.M., Alshirifi, A.N., Alkaim, A.F., 2017. Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon. *Arabian Journal of*

- Chemistry 10, S3381–S3393. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.01.020>
- Almazán-Sánchez, P.T., Solache-Ríos, M.J., Linares-Hernández, I., Martínez-Miranda, V., 2016. Adsorption-regeneration by heterogeneous Fenton process using modified carbon and clay materials for removal of indigo blue. *Environmental Technology (United Kingdom)* 37, 1843–1856. <https://doi.org/10.1080/09593330.2015.1133718>
- Araujo, F.V.F., Yokoyama, L., Teixeira, L.A.C., Campos, J.C., 2011. Heterogeneous Fenton process using the mineral hematite for the discolouration of a reactive dye solution. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 28, 605–616. <https://doi.org/https://www.itson.mx/publicaciones/rln/Documents/v12-n1-1-removal-of-malachite-green-dye-from-aqueous-solution-through-inexpensive-and-easily-available-tuffite-bentonite.pdf>
- Babaei, A.A., Kakavandi, B., Rafiee, M., Kalantarhormizi, F., Purkaram, I., Ahmadi, E., Esmaeili, S., 2017. Comparative treatment of textile wastewater by adsorption, Fenton, UV-Fenton and US-Fenton using magnetic nanoparticles-functionalized carbon (MNPs@C). *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 56, 163–174. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.07.009>
- Babuponnusami, A., Muthukumar, K., 2012. Advanced oxidation of phenol: A comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes. *Chemical Engineering Journal* 183, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.12.010>
- Blanco-Flores, A., Colín-Cruz, A., Gutiérrez-Segura, E., Sánchez-Mendieta, V., Solís-Casados, D.A., Garrudo-Guirado, M.A., Batista-González, R., 2014. Efficient removal of crystal violet dye from aqueous solutions by vitreous tuff mineral. *Environmental Technology (United Kingdom)* 35, 1508–1519. <https://doi.org/10.1080/09593330.2013.871352>
- Blanco-Flores, A., Colín-Cruz, A., Gutiérrez-Segura, E., Vilchis-Nestor, A., 2016. Removal of malachite green dye from aqueous solution through inexpensive and easily available tuffite, bentonite and vitreous tuff minerals. *Revista Latinoamericana de Recursos Naturales* 12, 1–17. <https://doi.org/https://www.itson.mx/publicaciones/rln/Paginas/vol11.aspx>
- Coreño-Alonso, J., Mendez-Bautista, T., 2010. Relationship between structure and

- properties of polymers. *Educación química* 21, 291–299. [https://doi.org/DOI:10.1016/S0187-893X\(18\)30098-3](https://doi.org/DOI:10.1016/S0187-893X(18)30098-3)
- Crane, R.A., Scott, T.B., 2012. Nanoscale zero-valent iron: Future prospects for an emerging water treatment technology. *Journal of Hazardous Materials* 211–212, 112–125. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.11.073>
- Cui, H., Liu, Y., Ren, W., 2013. Structure switch between α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃ and Fe₃O₄ during the large scale and low temperature sol-gel synthesis of nearly monodispersed iron oxide nanoparticles. *Advanced Powder Technology* 24, 93–97. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2012.03.001>
- De León-Condés, C.A., Roa-Morales, G., Martínez-Barrera, G., Balderas-Hernández, P., Menchaca-Campos, C., Ureña-Núñez, F., 2019. A novel sulfonated waste polystyrene / iron oxide nanoparticles composite: Green synthesis, characterization and applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 7, 102841. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.102841>
- Domenech, X., Jardim, W.F., Litter, M.I., 2004. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes, in: CIEMAT, 2004 (Ed.), *Eliminación de Contaminantes Por Fotocatálisis Heterogénea*, Madrid, p. 388. <https://doi.org/https://www.researchgate.net/publication/237764122> Procesos
- Espinosa, J.C., Catalá, C., Navalón, S., Ferrer, B., Álvaro, M., García, H., 2018. Iron oxide nanoparticles supported on diamond nanoparticles as efficient and stable catalyst for the visible light assisted Fenton reaction. *Applied Catalysis B: Environmental* 226, 242–251. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.12.060>
- Fahmy, H.M., Mohamed, F.M., Marzouq, M.H., Mustafa, A.B.E.D., Alsoudi, A.M., Ali, O.A., Mohamed, M.A., Mahmoud, F.A., 2018. Review of Green Methods of Iron Nanoparticles Synthesis and Applications. *BioNanoScience* 8, 491–503. <https://doi.org/10.1007/s12668-018-0516-5>
- Grisales, C.M., Salazar, L.M., Garcia, D.P., 2019. Treatment of synthetic dye baths by Fenton processes: evaluation of their environmental footprint through life cycle assessment. *Environmental Science and Pollution Research* 26, 4300–4311. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2757-9>
- Guivar, J.A.R., Martínez, A.I., Anaya, A.O., Valladares, L.D.L.S., Félix, L.L., Dominguez,

- A.B., 2014. Structural and Magnetic Properties of Monophasic Maghemite (γ -Fe₂O₃) Nanocrystalline Powder. *Advances in Nanoparticles* 03, 114–121.
<https://doi.org/10.4236/anp.2014.33016>
- Guivarch, E., Trevin, S., Lahitte, C., Oturan, M.A., 2003. Degradation of azo dyes in water by Electro-Fenton process. *Environmental Chemistry Letters* 1, 38–44.
<https://doi.org/10.1007/s10311-002-0017-0>
- Gutiérrez-Segura, E., Solache-Ríos, M., Colín-Cruz, A., 2009. Sorption of indigo carmine by a Fe-zeolitic tuff and carbonaceous material from pyrolyzed sewage sludge. *Journal of Hazardous Materials* 170, 1227–1235.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.102>
- Hartmann, M., Kullmann, S., Keller, H., 2010. Wastewater treatment with heterogeneous Fenton-type catalysts based on porous materials. *Journal of Materials Chemistry* 20, 9002–9017. <https://doi.org/10.1039/c0jm00577k>
- Haryono, A., Harmami, S.B., 2012. Sulfonation of Waste High Impact Polystyrene from Food Packaging as a Polymeric Flocculant. *Advanced Materials Research* 486, 426–431. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.486.426>
- Holkar, C.R., Jadhav, A.J., Pinjari, D. V, Mahamuni, N.M., Pandit, A.B., 2016. A critical review on textile wastewater treatments : Possible approaches. *Journal of Environmental Management* 182, 351–366.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.07.090>
- Jaafarzadeh, N., Takdastan, A., Jorfi, S., Ghanbari, F., Ahmadi, M., Barzegar, G., 2018. The performance study on ultrasonic/Fe₃O₄/H₂O₂ for degradation of azo dye and real textile wastewater treatment. *Journal of Molecular Liquids* 256, 462–470.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.02.047>
- Khan, S., He, X., Khan, J.A., Khan, H.M., Boccelli, D.L., Dionysiou, D.D., 2017. Kinetics and mechanism of sulfate radical- and hydroxyl radical-induced degradation of highly chlorinated pesticide lindane in UV/peroxymonosulfate system. *Chemical Engineering Journal* 318, 135–142. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.05.150>
- Liu, J., Wong, L.M., Gurudayal, Wong, L.H., Chiam, S.Y., Yau Li, S.F., Ren, Y., 2016. Immobilization of dye pollutants on iron hydroxide coated substrates: Kinetics, efficiency and the adsorption mechanism. *Journal of Materials Chemistry A* 4, 13280–

13288. <https://doi.org/10.1039/c6ta03088b>

- Liu, X., Yin, H., Lin, A., Guo, Z., 2017. Effective removal of phenol by using activated carbon supported iron prepared under microwave irradiation as a reusable heterogeneous Fenton-like catalyst. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 5, 870–876. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.01.010>
- Moumni, C., Fakhfakh, N., Hadjltaief, H.B., Benzina, M., 2018. Response Surface Methodology Optimization of Heterogeneous Catalyst Fe₂O₃-Zeolite Synthesis for the Discoloration of Indigo Carmine Dye by Photo-Fenton Process, in: Khélifi, A.K.K.B.D. (Ed.), *Advances in Science, Technology & Innovation (IEREK Interdisciplinary Series for Sustainable Development)*. Springer, Cham, pp. 1109–1111. https://doi.org/https://doi.org/10.1007/978-3-319-70548-4_321
- Negueroles, P., Bou Belda, E., Santos Juanes, L., Amat, A., Vercher, R., Monllor, P., Vicente, R., 2017. Treatment and reuse of textile wastewaters by mild solar photo-Fenton in the presence of humic-like substances. *Environmental Science and Pollution Research*. 24, 12664–12672. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1590/S0104-66322011000400006>
- Nidheesh, V., Gandhimathi, R., Ramesh, T., 2013. Degradation of dyes from aqueous solution by Fenton processes : a review. *Environmental Science and Pollution Research* 20, 2099–2132. <https://doi.org/10.1007/s11356-012-1385-z>
- Olmos, D., Martín, E. V., González-Benito, J., 2014. New molecular-scale information on polystyrene dynamics in PS and PS-BaTiO₃ composites from FTIR spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics* 16, 24339–24349. <https://doi.org/10.1039/c4cp03516j>
- Pandey, B.K., Shahi, A.K., Shah, J., Kotnala, R.K., Gopal, R., 2014. Optical and magnetic properties of Fe₂O₃ nanoparticles synthesized by laser ablation/fragmentation technique in different liquid media. *Applied Surface Science* 289, 462–471. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.11.009>
- Roshini, P.S., Gandhimathi, R., Ramesh, S.T., Nidheesh, P. V., 2017. Combined Electro-Fenton and Biological Processes for the Treatment of Industrial Textile Effluent: Mineralization and Toxicity Analysis. *Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste* 21, 04017016. [https://doi.org/10.1061/\(asce\)hz.2153-5515.0000370](https://doi.org/10.1061/(asce)hz.2153-5515.0000370)

- Sanmuga, P.E., Senthamil, S.P., 2017. Water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) – An efficient and economic adsorbent for textile effluent treatment – A review. *Arabian Journal of Chemistry* 10, S3548–S3558. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.03.002>
- Shahwan, T., Abu Sirriah, S., Nairat, M., Boyaci, E., Eroğlu, A.E., Scott, T.B., Hallam, K.R., 2011. Green synthesis of iron nanoparticles and their application as a Fenton-like catalyst for the degradation of aqueous cationic and anionic dyes. *Chemical Engineering Journal* 172, 258–266. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.103>
- Spadaro, G., Alessi, S., Dispenza, C., 2017. Ionizing Radiation-Induced Crosslinking and Degradation of Polymers, in: Sun, Y., Andrzej G. Chmielewski (Eds.), *Applications of Ionizing Radiation in Materials Processing*. INTECH, Italy, pp. 167–182. <https://doi.org/http://www.ichtj.waw.pl/ichtj/publ/monogr/sun2017/sun-chapter7.pdf>
- Subbulekshmi, N.L., Subramanian, E., 2017. High degree Fenton-like catalytic activity of CuO/zeolite X catalyst from coal fly ash in mineralization of Indigo Carmine dye. *Journal of Environment & Biotechnology Research* 6, 228–237. <https://doi.org/http://www.vinanie.com/jebr/articles/v6n2p228.html>
- Tabekh, H., Hassan, M., Kurdi, A., Ajji, Z., 2015. Sulphonation of expanded polystyrene waste with commercial sulphuric acid for potential use in removal of heavy metals from contaminated waters. *Polimeri: časopis za plastiku i gumu*, 36, 1-2:11-14. <https://doi.org/https://hrcak.srce.hr/161318>
- Tai, C., She, J., Yin, Y., Zhao, T., Wu, L., 2016. Degradation of 2,4,6-Trichlorophenol Using Hydrogen Peroxide Catalyzed by Nanoscale Zero-Valent Iron Supported on Ion Exchange Resin. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 16, 5850–5855. <https://doi.org/10.1166/jnn.2016.12415>
- Wang, T., Lin, J., Chen, Z., Megharaj, M., Naidu, R., 2014. Green synthesized iron nanoparticles by green tea and eucalyptus leaves extracts used for removal of nitrate in aqueous solution. *Journal of Cleaner Production* 83, 413–419. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.07.006>
- Yabagi, J.A., Kimpa, M.I., Muhammad, M.N., Rashid, S. Bin, Zaidi, E., Agam, M.A., 2018. The effect of gamma irradiation on chemical, morphology and optical properties of polystyrene nanosphere at various exposure time. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 298. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/298/1/012004>

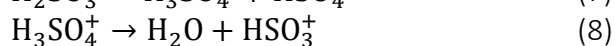
- Yousif, E., Haddad, R., 2013. Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene: Review. *SpringerPlus* 2, 1–32. <https://doi.org/10.1186/2193-1801-2-398>
- Yu, B., Li, Z., Cong, H., Li, G., Peng, Q., Yang, C., 2017. Synthesis and application of sulfonated polystyrene/ferrosoferric oxide/diazo resin nanocomposite microspheres for highly selective removal of dyes. *Materials and Design* 135, 333–342. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.09.039>
- Zaidi, S.M.J., 2003. Polymer sulfonation – a versatile route to prepare proton-conducting membrane material for advanced technologies. *The Arabian Journal for Science and Engineering* 28, 183–194. <https://doi.org/doi=10.1.1.569.1411&rep=rep1&type=pdf>.
- Zaied, M., Chutet, E., Peulon, S., Bellakhal, N., Desmazières, B., Dachraoui, M., Chaussé, A., 2011. Spontaneous oxidative degradation of indigo carmine by thin films of birnessite electrodeposited onto SnO₂. *Applied Catalysis B: Environmental* 107, 42–51. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.06.035>

Capítulo V: Discusión y conclusiones generales



5.1 Discusión general

Para el proceso de sulfonación fue utilizado como agente sulfonante ácido sulfúrico concentrado, considerado un agente oxidante débil en comparación al óleum utilizado con mayor frecuencia, pero su costo es mayor. Se realizaron pruebas para hallar la temperatura óptima del proceso, debido a que es el parámetro más influyente en el proceso [42], [105]. La temperatura óptima fue de 95°C, temperaturas reportadas por arriba de un punto óptimo ocasionan hinchazón excesiva y deterioro del material cuando este se pone en contacto con el agua; mientras que temperaturas por debajo dan como resultado baja unión de grupos SO₃H [106]. Cuando se utiliza ácido sulfúrico concentrado, el electrófilo se genera por deshidratación. El anillo aromático puede sulfonarse en una reacción con un catión sulfónico SO₃H⁺, que surge del ácido sulfúrico concentrado (Ecuación 7-8) [107].



La reacción responsable en la sulfonación aromática utilizando SO₃H⁺ como agente de sulfonación se muestra en la Figura 8. En la cual, por medio de la sustitución electrofílica aromática, se introduce el grupo funcional dentro del anillo aromático.

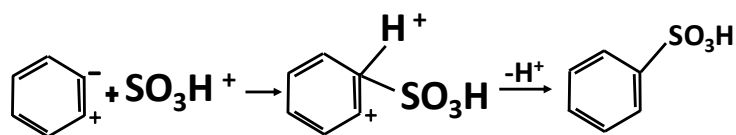


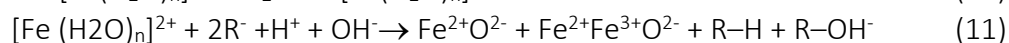
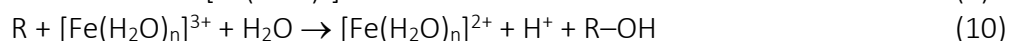
Figura 8. Sulfonación del anillo aromático con el catión sulfónico. *Fuente: elaboración propia modificada de Kucera et al., 1998.[107]*

El grado de sulfonación alcanzado fue de 23% cuando el poliestireno no fue irradiado y mejoro cuando fue sometido a una dosis de 200KGy de radiación gamma alcanzando el 46.6%, la disminución en la temperatura de transición vítrea (Tg) sugiere que prevaleció la escisión de la cadena misma que favoreció la sulfonación.

El EPSS en la literatura ha sido utilizado como resina de intercambio iónico para remover iones metálicos en medio acuoso, por su acción quelante, capaz de formar complejos con metales. El material EPSS fue puesto en contacto con la solución de FeCl₂ · 4H₂O 0.1M, agregando extractos de té verde (*Camellia sinensis*) y así obtener la síntesis de nanopartículas de óxidos de hierro y el material compuesto FeO-NPs+EPSS.

La síntesis verde de FeO-NPs en solución acuosa fue monitoreada por UV-vis, para observar el tiempo de reacción en la formación de complejos entre iones de hierro y polifenoles (extracto de té verde) en presencia de EPSS. A través del UV-vis se observa que al mezclar las soluciones las bandas características cambian. Este complejo cambia a medida que el tiempo de reacción avanza ya que la reacción de reducción continúa mientras los componentes continúen juntos durante horas de acuerdo con lo informado en la literatura, el pico que se desplaza se cree que es debido a los remanentes de oscilación colectiva del plasmon superficial de las FeO-NPs [108]–[110].

La reducción con extractos de té verde (*Camellia sinensis*) se debe a los polifenoles (principalmente flavonoides y catequinas) con capacidad para reducir los cationes férricos, Saif y colaboradores sugieren un posible proceso de bio-reducción inducido de la siguiente manera con las Ecuaciones de 9-11 [52].

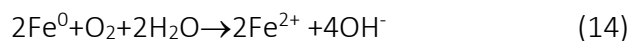


Donde R representa el polifenol.

La caracterización de EPSS con FT-IR demuestra presencia del grupo sulfónico, para el material compuesto FeO-NPs+EPSS, mediante el SEM acoplado con EDS se confirma la modificación y contenido superficial de hierro aproximadamente de 21.97%. El análisis TEM proporciona información acerca diámetro promedio de NPs encontrando entre (25.5-42nm), de forma cuasi esférica. La estructura cristalina de las nanopartículas se analizó mediante HRTEM por medio de patrones de difracción al igual que el análisis DRX confirman presencia de Fe₃O₄, Fe₂O₃, FeO y Fe⁰. Este tipo de material reciclado algunos autores lo han utilizado como resinas de intercambio iónico para aplicaciones en celdas de combustible, o remoción de iones metálicos en el agua [21]. Sin embargo, considerando el uso potencial del hierro en la eliminación de contaminantes orgánicos e inorgánicos en aguas residuales a tamaño nanométrico, se evaluó el efecto de FeO-NPs+EPSS en tres procesos:

- i) *Degradación de IC en solución únicamente en contacto con FeO-NPs+EPSS. Obteniendo una remoción del 86.7% del IC en 60 minutos de tiempo, pH inicial de 3.2 y dosis de catalizador de 6 g/L.*

La remoción de colorante en soluciones acuosas ocurre mediante reducción química; el colorante al contacto con la superficie de las NPs activa el intercambio electrónico. Las NPs FeO y Fe^0 son agentes reductores; se oxidan en contacto con el agua y producen los electrones libres quienes participan en la reducción de enlaces orgánicos del colorante. Las reacciones de oxidación se muestran en las Ecuaciones 12-15:



Los electrones libres reaccionan con los átomos de colorante índigo carmín, rompiendo el grupo cromóforo, mostrado en la Figura 9 [111].

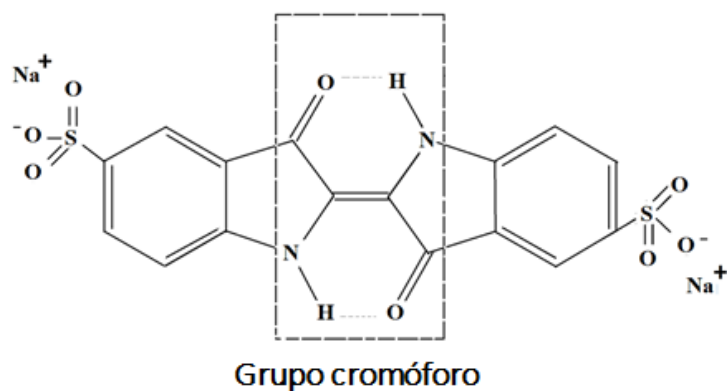
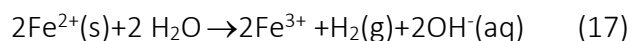
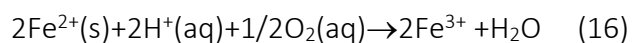


Figura 9. Estructura de índigo carmín. *Fuente elaboración propia, modificada de Pramodi et al., 2014.*[111]

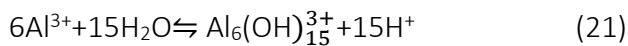
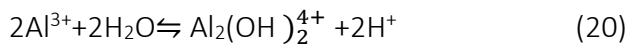
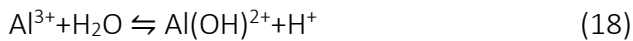
El hierro ferroso (Fe^{2+}) es un producto primario de estas reacciones y, a su vez, puede sufrir una transformación oxidativa adicional (Ecuaciones 16,17) [112]



ii) *Degradación de IC en solución utilizando FeO-NPs+EPSS como agente auxiliar en el proceso de coagulación y floculación.*

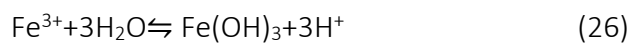
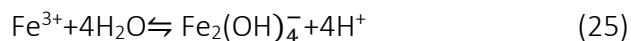
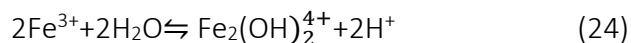
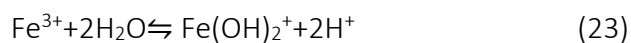
La remoción del color mediante el método de coagulación y floculación resulto con un 98% de remoción de IC con una dosis de PAC de 20 mg/L, 5 g / L de FeO-NPs+EPSS en 45min.

Una vez que el PAC se agrega al agua de colorante, una serie de especies de aluminio se formará in situ a través de la hidrólisis progresiva (Ecuaciones 18-21). Las especies poliméricas y coloidales, una vez preformadas, son relativamente estables [113].



Al ser agregado el PAC, especies (Al_b y Al_c) son adsorbidas rápidamente en la superficie de IC. Las especies preformadas adsorbidas en partículas pueden considerarse como parches cargados positivamente en las superficies de partículas cargadas negativamente. Las fuerzas de atracción electrostática entre los parches en una partícula y las superficies de las partículas orgánicas las unen, de esta forma, posteriormente se forman grandes flóculos. El pH de 9 utilizado en el contacto favoreció el llamado parche electrostático [114].

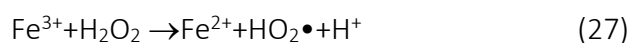
Adicional en cuanto a los iones de hierro, fueron formadas especies férricas en la solución (Ecuaciones 22-26), por medio de la hidrólisis en la solución favorece el sistema progresivo que puede ser definido como hidrólisis-polimerización-precipitación. Un mecanismo que se describe en tres pasos: (a) hidrólisis primaria que da lugar a complejos de bajo peso molecular (mono y dímero) $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$, (b) formación y envejecimiento de polímeros polinucleares, $\text{Fe}_n(\text{OH})_m(\text{H}_2\text{O})_x^{(3n-m)+}$ o $\text{Fe}_n\text{O}_m(\text{OH})_x^{(3n-2m-x)+}$ (c) precipitación de óxidos e hidróxidos férricos $\text{Fe}(\text{OH})_3$, FeOOH , y Fe_2O_3 .



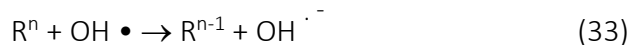
Se postula de esta manera la presencia de algunos coloides en equilibrio con monómeros (Fe_3^+ , $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_4^+$) como responsables del favorecer el proceso de coagulación de compuestos orgánicos en solución. La materia coloidal queda atrapada en el precipitado de hidróxido (coagulación/floculación de barrido) [115].

- iii) Degradación de IC en agua residual textil y disminución de DQO utilizando FeO-NPs+iEPSS como catalizador en el proceso Fenton. Pruebas en agua residual textil empleando FeO-NPs+iEPSS a pH=3.2 en 20 minutos de reacción, muestra la degradación del 99% del índigo carmín y una disminución de la DQO del 83%.

La eliminación del colorante se produce en la superficie del catalizador FeO-NPs+iEPSS que reacciona con H_2O_2 , siguiendo las ecuaciones 27- 30 [116].



Los compuestos orgánicos (R), en las aguas residuales textiles, son atacados por radicales hidroxilos (Ecuación 31), seguidos por la extracción de hidrógeno (Ecuación 32), y luego ocurre la transferencia de electrones (Ecuación 33) [117]



El mecanismo actual involucra la producción de radicales hidroxilos, a través de las reacciones (H_2O_2 + óxidos de hierro), lo que resulta en la destrucción de compuestos orgánicos.

Subbulekshmi y colaboradores[118] proponen un posible mecanismo de degradación del colorante IC sobre la base de la formación de radicales hidroxilos a través de la reacción entre el catalizador y el H_2O_2 , atacando a la molécula de colorante para generar especies intermedias reactivas que se descomponen en los productos de oxidación. El análisis sugiere una secuencia de mecanismo de oxidación (Figura 10), en la que el radical hidroxilo ataca de inicio el centro cromóforo de la molécula. Al abrirse el anillo de isatin los intermedios conducen a la formación de ácidos orgánicos (ácido fórmico) convertidos en CO_2 y H_2O .

La degradación del índigo carmín en el agua residual textil se confirmó mediante el espectro UV-vis observando la banda característica del subproducto isatin alrededor de 304nm va disminuyendo conforme avanza el tiempo de tratamiento.

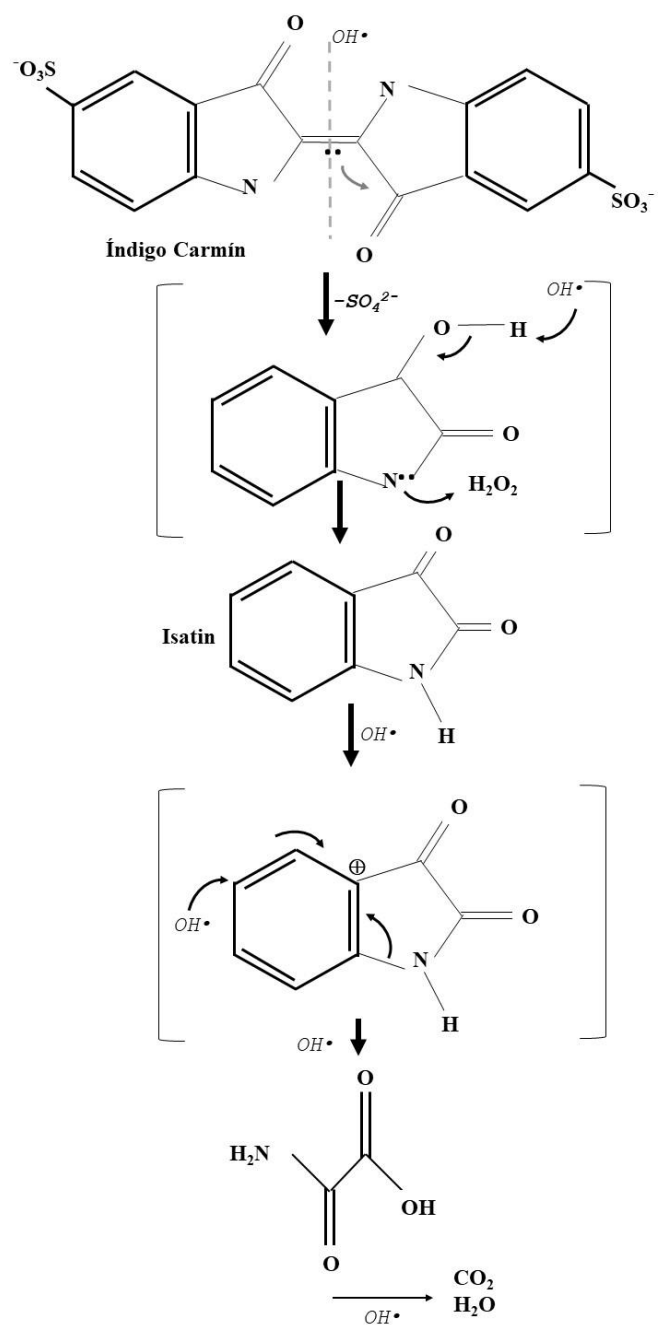


Figura 10. Mecanismo de oxidación de índigo carmín. Modificada de Torres Blancas et al., 2015 y Hui-Xing et al., 2015 y Subbulekshmi et al., 2017.

Las propiedades de adsorción del material FeO-NPs+iEPSS fueron evaluadas hallando que no presentan propiedades significativas de adsorción para el índigo carmín, el proceso de oxidación avanzada proporciono mejor contribución.

5.2 Conclusiones

- Se obtiene material compuesto (poliestireno expandido de desecho/nanopartículas de óxidos de Fe) con efectos de radiación gamma, mediante método verde, evaluando su eficiencia solo y acoplado a un proceso de coagulación-floculación y Fenton para remoción de índigo carmín en agua residual.
- Se comprobó que el (DS) del poliestireno irradiado fue mejor que el poliestireno sin irradiar, obteniendo un 46% y 23% respectivamente.
- Las nanopartículas de Fe en forma de óxidos fueron sintetizadas mediante método verde obteniendo materiales compuestos: FeO-NPs+EPSS y FeO-NPs+IEPSS con un tamaño de NPs de 25.5 y 46.6nm respectivamente.
- De acuerdo con la caracterización en los materiales FeO-NPs+EPSS y FeO-NPs+IEPSS se confirmó presencia del grupo sulfónico, cambio en morfología, estructura cristalina propia de óxidos de hierro y Fe⁰.
- Fueron evaluados:
- El efecto del material compuesto FeO+NPs/EPSS en solución de IC obtuvo degradación del 86.7%.
- El efecto del material compuesto FeO+NPs/EPSS en solución de IC mediante el proceso de Coagulación/Floculación, obtuvo degradación del 98%
- El efecto del material compuesto FeO+NPs/iEPSS en agua residual textil por medio del proceso Fenton se obtuvo degradación del índigo carmín del 99% y reducción de la DQO del 83%.

Referencias

- [1] Š. Varnagiris, J. Donėlienė, S. Tučkutė, T. Vonžodas, M. Lelis, and D. Milčius, "Incorporation of particles into the bulk of expanded polystyrene foam using physical vapour deposition technologies," *Energetika*, vol. 62, no. 1–2, pp. 28–36, 2016.
- [2] A. Kaya and F. Kar, "Properties of concrete containing waste expanded polystyrene and natural resin," *Construction and Building Materials*, vol. 105, pp. 572–578, 2016.
- [3] T. Davis, "Fate of polycyclic aromatic hydrocarbons in polystyrene foam in the marine environment. TESIS," Faculty of San Diego State University, 2012.
- [4] M. Poletto, J. Dettenborn, M. Zeni, and A. J. Zattera, "Characterization of composites based on expanded polystyrene wastes and wood flour," *Waste Management*, vol. 31, no. 4, pp. 779–784, 2011.
- [5] P. V. Vardhan and L. Israni, "FT-IR investigations on effect of high doses of gamma radiation- induced damage to polystyrene and mechanism of formation of radiolysis products," *Radiation and Environmental Biophysics*, vol. 57, no. 3, pp. 301–310, 2018.
- [6] B. Ignatyev, I. A., Thielemans, W., & Vander Beke, "Recycling of polymers: a review," *ChemSusChem*, vol. 7(6), pp. 1579–1593, 2014.
- [7] N. Singh, D. Hui, R. Singh, I. P. S. Ahuja, L. Feo, and F. Fraternali, "Recycling of plastic solid waste: A state of art review and future applications," *Composites Part B: Engineering*, vol. 115, pp. 409–422, 2017.
- [8] N. Chaukura, W. Gwenzi, T. Bunhu, D. T. Ruziwa, and I. Pumure, "Potential uses and value-added products derived from waste polystyrene in developing countries: A review," *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 107, pp. 157–165, 2016.
- [9] D. Liu and J. Liu, "Converting waste expanded polystyrene into polymeric azo dyes containing the sulfonamide group," *Journal of Material Cycles and Waste*

Management, vol. 16, no. 3, pp. 557–565, 2014.

- [10] W. W. Sułkowski *et al.*, “Chemical recycling of polystyrene. Sulfonation with different sulfonation agents,” *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 523, pp. 218–227, 2010.
- [11] S. Mulijani, K. Dahlan, and A. Wulanawati, “Sulfonated Polystyrene Copolymer: Synthesis, Characterization and Its Application of Membrane for Direct Methanol Fuel Cell (DMFC),” *International Journal of Materials, Mechanics and Manufacturing*, vol. 2, no. 1, pp. 36–40, 2014.
- [12] I. Bekri-Abbes, S. Bayoudh, and M. Baklouti, “Converting waste polystyrene into adsorbent: Potential use in the removal of lead and cadmium ions from aqueous solution,” *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 14, no. 3, pp. 249–256, 2006.
- [13] A. Haryono and S. B. Harmami, “Sulfonation of Waste High Impact Polystyrene from Food Packaging as a Polymeric Flocculant,” *Advanced Materials Research*, vol. 486, pp. 426–431, 2012.
- [14] S. M. J. Zaidi, “Polymer sulfonation – a versatile route to prepare proton-conducting membrane material for advanced technologies,” *The Arabian Journal for Science and Engineering*, vol. 28, no. 2, pp. 183–194, 2003.
- [15] X. Fan, L. Niu, and Z. Xia, “Preparation of raspberry-like silica microcapsules via sulfonated polystyrene template and aniline medium assembly method,” *Colloid and Polymer Science*, vol. 292, no. 12, pp. 3251–3259, 2014.
- [16] R. Singh and M. Twain, “Water and Membrane Treatment “,” in *Membrane Technology and Engineering for Water Purification*, 2nd ed., Singh, Ed. Asia, South-east Africa, Northern Africa, North-east, 2015, pp. 81–178.
- [17] M. Twain, “CHAPTER 2. Water and Membrane Treatment,” in *Membrane Technology and Engineering for Water Purification*, Second., S. direct S, Ed. Membrane Ventures, LLC, Colorado Springs, CO, USA, 2015, pp. 81–171.
- [18] M. Meyer, “Sulfonated polymers : Simple chemistry for high-tech materials & applications,” *Speciality Chemicals*, vol. 5, pp. 1–6, 2013.
- [19] M. Samuel, X. Deraet, G. Van Assche, P. Geerlings, and F. De Proft, “Aromatic Sulfonation with Sulfur Trioxide: Mechanism and Kinetic Model,” *Chemical Science*, vol. 6, no. 1, pp. 1–20, 2016.

- [20] F. Ku and J. Janc, "Preliminary Study of Sulfonation of Polystyrene by Homogeneous and Heterogeneous Reaction," *Institute of Materials Chemistry, Faculty of Chemistry, Technical University*, vol. 50, no. 4, pp. 224–227, 1996.
- [21] W. Sułkowski *et al.*, "Study of the sulfonation of expanded polystyrene waste and of properties of the products obtained," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 81, no. 12, pp. 2417–2424, 2009.
- [22] J. A. Yabagi, M. I. Kimpa, M. N. Muhammad, S. Bin Rashid, E. Zaidi, and M. A. Agam, "The effect of gamma irradiation on chemical, morphology and optical properties of polystyrene nanosphere at various exposure time," *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 298, no. 1, 2018.
- [23] T. Liu, M. Ying, X. Sophia, and J. Shi, "LWT - Food Science and Technology Modifications of structure and physicochemical properties of maize starch by γ - irradiation treatments," *LWT - Food Science and Technology*, vol. 46, no. 1, pp. 156–163, 2012.
- [24] S. S. Cota, V. Vasconcelos, M. S. Jr, L. L. Carvalho, D. B. Rezende, and R. F. Côrrea, "Changes in mechanical properties due to gamma irradiation of high-density polyethylene (HDPE)," *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, vol. 24, no. 02, pp. 259–265, 2007.
- [25] R. Dorati *et al.*, " γ -Irradiation of PEGd , IPLA and PEG-PLGA multiblock copolymers : I . effect of irradiation doses Research Article γ -Irradiation of PEGd , IPLA and PEG-PLGA Multiblock Copolymers : I . Effect of Irradiation Doses," *AAPS PharmSciTech*, vol. 9, no. February 2008, pp. 717–725, 2008.
- [26] J. Cassidy, S. Nesaei, R. McTaggart, and F. Delfanian, "Mechanical response of high density polyethylene to gamma radiation from a Cobalt-60 irradiator," *Polymer Testing*, vol. 52, pp. 111–116, 2016.
- [27] H. Tabekkh, M. Hassan, A. Kurdi, and Z. Ajji, "Sulphonation of expanded polystyrene waste with commercial sulphuric acid for potential use in removal of heavy metals from contaminated waters," *Polimeri: časopis za plastiku i gumu*, vol. 36, pp. 1-2:11-14, 2015.
- [28] C. Albano, J. Reyes, and M. Rodr, "Effects of the high doses of irradiation on the mechanical properties of PS / PP blends," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, vol. 208, pp. 485–488, 2003.
- [29] M. E. Martínez, R. Benavides, and H. Carrasco, *Capítulo 27. Efecto de la radiación ionizante en polímeros*, Edición co. México: INNIN, 2010.

- [30] R. Benavides, R. Urbano, D. Morales-Acosta, M. . Martinez.Pardo, and H. Carrasco, "ScienceDirect Gamma irradiation of polystyrene-co-acrylic acid copolymers to use them as membranes in fuel cells," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 51, pp. 30417–30422, 2017.
- [31] A. G. Al Lafi and J. N. Hay, "State of the Water in Crosslinked Sulfonated Poly (ether ether ketone)," *Applied Polymer Science*, vol. 128, no. 5, pp. 3000–3009, 2012.
- [32] N. Kulkarni and U. Muddapur, "Biosynthesis of Metal Nanoparticles : A Review," *Journal of Nanotechnology, Hindawi Publishing Corporation*, vol. 2014, pp. 1–8, 2014.
- [33] A. Roucoux and H. Patin, "Reduced Transition Metal Colloids : A Novel Family of Reusable Catalysts ?," *Chemical reviews*, vol. 102, no. 33, pp. 3757–3778, 2002.
- [34] P. Xu, G. Ming, D. Lian, C. Ling, S. Hu, and M. Hua, "Science of the Total Environment Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment : A review," *Science of the Total Environment*, vol. 424, pp. 1–10, 2012.
- [35] A. Blanco Flores, "Modificación de una toba vítrea, tufita, bentonita y escoria metalúrgica con nanopartículas de Fe-Cu para la remoción de verde malaquita en solución acuosa. TESIS," Universidad Autónoma del Estado de México, 2016.
- [36] R. Zanella, "Metodologías para la síntesis de nanopartículas : controlando forma y tamaño," *Mundo nano UNAM*, vol. 5, no. 1, pp. 69–81, 2012.
- [37] A. Blanco-Flores, V. Sánchez-Mendieta, E. Gutiérrez-Segura, and Vilchis-Néstor, "Novel tuffite/Fe-Cu oxides nanocomposite with functionality for dye removal in aqueous solution," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 4, no. 4, pp. 4472–4484, 2016.
- [38] L. Tingyi, Z. Wang, L. Zhao, and X. Yang, "Enhanced chitosan / Fe 0 - nanoparticles beads for hexavalent chromium removal from wastewater," *Chemical Engineering Journal*, vol. 189, pp. 196–202, 2012.
- [39] E. Petala *et al.*, "Nanoscale zero-valent iron supported on mesoporous silica: Characterization and reactivity for Cr(VI) removal from aqueous solution," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 261, pp. 295–306, 2013.
- [40] X. Zhao, L. Lv, B. Pan, W. Zhang, S. Zhang, and Q. Zhang, "Polymer-supported

nanocomposites for environmental application: A review," *Chemical Engineering Journal*, vol. 170, no. 2–3, pp. 381–394, 2011.

- [41] V. V. Ordonsky, J. C. Schouten, J. van der Schaaf, and T. A. Nijhuis, "Foam supported sulfonated polystyrene as a new acidic material for catalytic reactions," *Chemical Engineering Journal*, vol. 207–208, no. 1, pp. 218–225, 2012.
- [42] D. Ruziwa, N. Chaukura, W. Gwenzi, and I. Pumure, "Removal of Zn²⁺ and Pb²⁺ ions from aqueous solution using sulphonated waste polystyrene," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 3, no. 4, pp. 2528–2537, 2015.
- [43] S. Sarkar, E. Guibal, F. Quignard, and A. K. Sengupta, "Polymer-supported metals and metal oxide nanoparticles : synthesis , characterization , and applications," vol. 14, no. 2, pp. 1–24, 2012.
- [44] J. K. Patra and K. Baek, "Green Nanobiotechnology : Factors Affecting Synthesis and Characterization Techniques," *Journal of Nanomaterials*, vol. 2014, pp. 1–12, 2014.
- [45] S. Krajangpan, J. J. E. Bermudez, A. N. Bezbaruah, B. J. Chisholm, and E. Khan, "Nitrate removal by entrapped zero-valent iron nanoparticles in calcium alginate," *Water Science and Technology*, vol. 58, no. 11, pp. 2215–2223, 2008.
- [46] S. K. Peddini, H. N. Pham, L. Spinu, J. L. Weston, D. E. Nikles, and K. A. Mauritz, "Morphology and magnetic properties of sulfonated poly[styrene-(ethylene/butylene)-styrene]/iron oxide composites," *European Polymer Journal*, vol. 69, pp. 85–95, 2015.
- [47] L. Cano *et al.*, "Effect of iron oxide nanocrystal content on the morphology and magnetic properties of polystyrene- block -poly(methyl methacrylate) diblock copolymer based nanocomposites," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, no. 11, pp. 6435–6445, 2015.
- [48] A. Blanco-Flores, V. Sánchez-Mendieta, E. Gutiérrez-Segura, A. R. Vilchis-Néstor, and R. A. Morales-Luckie, "Novel tuffite/Fe-Cu oxides nanocomposite with functionality for dye removal in aqueous solution," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 4, no. 4, pp. 4472–4484, 2016.
- [49] C. Dhand, N. Dwivedi, J. Loh, and N. Jie, "Methods and strategies for the synthesis of diverse nanoparticles and their applications :," *RSC Advances*, vol.

5, pp. 105003–105037, 2015.

- [50] M. Mahdavi, F. Namvar, M. Bin Ahmad, and R. Mohamad, “Green Biosynthesis and Characterization of Magnetic Iron Oxide (Fe_3O_4) Nanoparticles Using Seaweed (*Sargassum muticum*) Aqueous Extract,” *Molecules*, vol. 18, pp. 5954–5964, 2013.
- [51] K. Gottimukkala, H. Reddy, and D. Zamare, “Green Synthesis of Iron Nanoparticles Using Green Tea leaves Extract,” *Journal of Nanomedicine & Biotherapeutic Discovery*, vol. 7, no. 1, pp. 1–4, 2017.
- [52] S. Saif, A. Tahir, and Y. Chen, “Green Synthesis of Iron Nanoparticles and Their Environmental Applications and Implications,” *Nanomaterials*, vol. 6, pp. 1–26, 2016.
- [53] C. Tai, J. She, Y. Yin, T. Zhao, and L. Wu, “Degradation of 2,4,6-Trichlorophenol Using Hydrogen Peroxide Catalyzed by Nanoscale Zero-Valent Iron Supported on Ion Exchange Resin,” *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 16, no. 6, pp. 5850–5855, 2016.
- [54] D. R. Manenti *et al.*, “Performance evaluation of different solar advanced oxidation processes applied to the treatment of a real textile dyeing wastewater,” *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 22, no. 2, pp. 833–845, 2015.
- [55] C. R. Holkar, A. J. Jadhav, D. V. Pinjari, N. M. Mahamuni, and A. B. Pandit, “A critical review on textile wastewater treatments : Possible approaches,” *Journal of Environmental Management*, vol. 182, pp. 351–366, 2016.
- [56] R. G. Saratale, G. D. Saratale, J. S. Chang, and S. P. Govindwar, “Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers Bacterial decolorization and degradation of azo dyes : A review,” *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 42, no. 1, pp. 138–157, 2011.
- [57] S. Khamparia and D. K. Jaspal, “Adsorption in combination with ozonation for the treatment of textile waste water : a critical review,” *Frontiers of Environmental Science*, vol. 11, no. 1, pp. 1–18, 2017.
- [58] P. E. Sanmuga and S. P. Senthamil, “Water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) – An efficient and economic adsorbent for textile effluent treatment – A review,” *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 10, pp. S3548–S3558, 2017.
- [59] A. Y. Zahrim, Z. D. Dexter, C. G. Joseph, and N. Hilal, “Effective coagulation-

flocculation treatment of highly polluted palm oil mill biogas plant wastewater using dual coagulants: Decolourisation, kinetics and phytotoxicity studies,” *Journal of Water Process Engineering*, vol. 16, pp. 258–269, 2017.

- [60] M. R. Samarghandi *et al.*, “Kinetic of degradation of two azo dyes from aqueous solutions by zero iron powder: Determination of the optimal conditions,” *Desalination and Water Treatment*, vol. 40, pp. 137–143, 2012.
- [61] A. Zuorro and R. Lavecchia, “Desalination and Water Treatment Evaluation of UV / H₂O₂ advanced oxidation process (AOP) for the degradation of diazo dye Reactive Green 19 in aqueous solution degradation of diazo dye Reactive Green 19 in aqueous solution,” *Desalination and Water Treatment*, vol. 52, no. January 2015, pp. 37–41, 2014.
- [62] J. C. Cardoso, G. G. Bessegato, M. Valnice, and B. Zanoni, “Efficiency comparison of ozonation , photolysis , photocatalysis and photoelectrocatalysis methods in real textile wastewater decolorization Ef fi ciency comparison of ozonation , photolysis , photocatalysis and photoelectrocatalysis methods in real texti,” *Water Research*, vol. 98, no. April, pp. 39–46, 2016.
- [63] R. Salazar, M. S. Ureta-zañartu, C. González-vargas, C. Nascimento, and C. A. Martinez-huitle, “Electrochemical Degradation of Industrial Textile Dye Disperse Yellow 3 : Role of electrocatalytic material and experimental conditions on the catalytic production of oxidants and oxidation pathway,” *Chemosphere*, vol. 198, pp. 21–29, 2017.
- [64] A. Yurtsever, E. Sahinkaya, and Ö. Aktas, “Aerobik Membran Biyoreaktörlerin Tekstil Endüstrisi At ı ksu Ar ı t ı m ve Filtrasyon Performanslar ı n ı n Kar ş ı la ş t ı r ı lmas ı Bioresource Technology Performances of anaerobic and aerobic membrane bioreactors for the treatment of synthetic textile,” *Bioresource Technology*, vol. 192, no. October, pp. 564–573, 2015.
- [65] A. A. Ahmad and B. H. Hameed, “Effect of preparation conditions of activated carbon from bamboo waste for real textile wastewater,” vol. 173, pp. 487–493, 2010.
- [66] N. Jaafarzadeh, A. Takdastan, S. Jorfi, F. Ghanbari, M. Ahmadi, and G. Barzegar, “The performance study on ultrasonic/Fe₃O₄/H₂O₂ for degradation of azo dye and real textile wastewater treatment,” *Journal of Molecular Liquids*, vol. 256, pp. 462–470, 2018.

- [67] J. Lin *et al.*, "Tight ultrafiltration membranes for enhanced separation of dyes and Na₂SO₄ during textile wastewater treatment," *Journal of Membrane Science*, vol. 514, pp. 217–228, 2016.
- [68] M. X. Liu *et al.*, "Magnetically separated and N, S co-doped mesoporous carbon microspheres for the removal of mercury ions," *Chinese Chemical Letters*, vol. 27, pp. 795–800, 2016.
- [69] A. A. Babaei *et al.*, "Comparative treatment of textile wastewater by adsorption, Fenton, UV-Fenton and US-Fenton using magnetic nanoparticles-functionalized carbon (MNPs@C)," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 56, pp. 163–174, 2017.
- [70] M. Asghar *et al.*, "LWT - Food Science and Technology Iron , copper and silver nanoparticles : Green synthesis using green and black tea leaves extracts and evaluation of antibacterial , antifungal and aflatoxin B₁ adsorption activity," *LWT - Food Science and Technology*, vol. 90, no. December 2017, pp. 98–107, 2018.
- [71] N. D. Tzoupanos and A. I. Zouboulis, "Coagulation-flocculation processes in water / wastewater treatment : the application of new generation of chemical reagents," *Thermal engineering and environment*, vol. 11, pp. 309–317, 2008.
- [72] C. Y. Teh, P. M. Budiman, K. P. Y. Shak, and T. Y. Wu, "Recent Advancement of Coagulation-Flocculation and Its Application in Wastewater Treatment," *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 55, no. 16, pp. 4363–4389, 2016.
- [73] O. P. Sahu and P. K. Chaudhari, "Review on Chemical treatment of Industrial Waste Water Review on Chemical treatment," *Journal of Applied Sciences and Environmental Management*, vol. 17, pp. 241–257, 2013.
- [74] B. Geng, Z. Jin, T. Li, and X. Qi, "Chemosphere Kinetics of hexavalent chromium removal from water by chitosan-Fe₃O₄ nanoparticles," *Chemosphere*, vol. 75, no. 6, pp. 825–830, 2009.
- [75] J. Suárez López, A. Jácome Burgos, and P. Ures Rodriguez, "Fichas técnicas de e tapas de proceso de PTR de agua industrial textil. Coagulación Floculación," La Coruña, España, 2014.
- [76] M. I. Garrudo-Guirado, A. Blanco-Flores, and H. P. Toledo-Jaldin, "Reuse of sustainable materials for xylenol orange dye and copper (II) ion ammoniacal removal," *Environmental management*, vol. 206, pp. 920–928, 2018.

- [77] M. Mestanza Mateos, "Estudio de materiales adsorbentes para el tratamiento de aguas contaminadas con colorantes. Tesis,," Universidad Complutense de Madrid, 2012.
- [78] P. Martínez de la Cuesta and E. Martínez, *Operaciones de separación en Ingeniería Química. Métodos Matemáticos. Libro*, P. p 317-32. Madrid: Prentice Hall, 2005.
- [79] Y. Martinez Stagnaro, "Evaluación sobre el uso de arcillas para la adsorción de colorantes utilizados en la industria textil (Tesis)," Universidad Nacional de la Plata, 2017.
- [80] N. García Asenjo, "Una Nueva Generación De Carbones Activados De Altas Prestaciones Para Aplicaciones Medioambientales. Tesis," Universidad de Oviedo, 2014.
- [81] R. Cortes, "Efecto de la modificación de una zeolita natural mexicana en la sorción de cadmio y 4-clorofenol T . TESIS," Universidad Autonoma del Estado de México, 2017.
- [82] A. Blanco-Flores *et al.*, "Efficient removal of crystal violet dye from aqueous solutions by vitreous tuff mineral," *Environmental Technology (United Kingdom)*, vol. 35, no. 12, pp. 1508–1519, 2014.
- [83] R. D. Andrade, R. M. Lemus, and C. C. Perez, "Models of Sorption Isotherms for Food : Uses and Limitations," *Vitae, Revista De La Facultad De Química Farmacéutica*, vol. 18, no. 3, pp. 325–334, 2011.
- [84] S. R. Pouran, A. Aziz, A. Raman, W. Mohd, and A. Wan, "Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions," *Journal of Cleaner Production*, vol. 64, pp. 24–35, 2014.
- [85] Z. Nuñez and J. Vergara, "Tratamiento de agua residual textil con colorante negro ácido 52 (na52) empleando procesos avanzados de oxidación: fenton y foto-fenton," *Jovenes en la Ciencia*, vol. 52, no. 1, pp. 30–34, 2015.
- [86] J. He, X. Yang, B. Men, and D. Wang, "Interfacial mechanisms of heterogeneous Fenton reactions catalyzed by iron-based materials: A review," *Journal of Environmental Sciences (China)*, vol. 39, pp. 97–109, 2016.
- [87] A. Rubio-Clemente, E. L. Chica, and G. A. Peñuela, "Aplicación del proceso Fenton en el tratamiento de aguas residuales de origen petroquímico Application of Fenton process for treating petrochemical wastewater,"

Ingeniería y Competitividad, vol. 16, no. 2, pp. 211–223, 2014.

- [88] V. Nidheesh, R. Gandhimathi, and T. Ramesh, “Degradation of dyes from aqueous solution by Fenton processes : a review,” *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 20, pp. 2099–2132, 2013.
- [89] V. Poza-Nogueiras, E. Rosales, M. Pazos, and M. Á. Sanromán, “Current advances and trends in electro-Fenton process using heterogeneous catalysts – A review,” *Chemosphere*, vol. 201, pp. 399–416, 2018.
- [90] X. Liu, H. Yin, A. Lin, and Z. Guo, “Effective removal of phenol by using activated carbon supported iron prepared under microwave irradiation as a reusable heterogeneous Fenton-like catalyst,” *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 5, no. 1, pp. 870–876, 2017.
- [91] A. N. Soon and B. H. Hameed, “Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process,” *Desalination*, vol. 269, no. 1–3, pp. 1–16, 2011.
- [92] X. Domenech, W. F. Jardim, and M. I. Litter, “Capítulo 1. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes,” in *Eliminación de contaminantes por fotocatálisis heterogénea*, no. January, 2004 CIEMAT, Ed. Madrid, 2004, p. 388.
- [93] S. Mohajeri, H. A. Aziz, M. H. Isa, M. J. K. Bashir, L. Mohajeri, and M. N. Adlan, “Influence of Fenton reagent oxidation on mineralization and decolorization of municipal landfill leachate,” *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, vol. 45, no. 6, pp. 692–698, 2010.
- [94] P. V. Nidheesh and R. Gandhimathi, “Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: An overview,” *Desalination*, vol. 299, pp. 1–15, Aug. 2012.
- [95] A. M. Martos, J. Y. Sanchez, A. Várez, and B. Levenfeld, “Electrochemical and structural characterization of sulfonated polysulfone,” *Polymer Testing*, vol. 45, pp. 185–193, 2015.
- [96] A. Truskewycz, R. Shukla, and A. S. Ball, “Iron nanoparticles synthesized using green tea extracts for the fenton-like degradation of concentrated dye mixtures at elevated temperatures,” *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 4, no. 4, pp. 4409–4417, 2016.

- [97] H. Sun, Z. Zhang, and L. Song, "Study on Production of an Auxiliary Agent of Coagulation Using Waste Polystyrene Foam and Its Application to Remove Phenol from Coking Plant Effluent," *Environmental Progress & Sustainable Energy*, vol. 29, no. 4, pp. 494–498, 2010.
- [98] A. D. Zand and H. Hoveidi, "Comparing Aluminium Sulfate and Poly-Aluminium Chloride (PAC) Performance in Turbidity Removal from Synthetic Water," *Journal of Applied Biotechnology Reports*, vol. 2, no. 3, pp. 287–292, 2015.
- [99] S. Ghafari, H. A. Aziz, M. H. Isa, and A. A. Zinatizadeh, "Application of response surface methodology (RSM) to optimize coagulation-flocculation treatment of leachate using poly-aluminum chloride (PAC) and alum," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 163, no. 2–3, pp. 650–656, 2009.
- [100] R. S. Lodhi and N. Lal, "Treatment Methodology With Ammonia Recovery of Dyes and Pigment Manufacturing Industrial Waste-Water- a Review," *International Research Journal of Engineering and Technology*, vol. 04, no. 11, pp. 1790–1797, 2017.
- [101] A. Eaton and L. Clesceri, "Standard methods for the examination of water and wastewater," American Public Health Association, 1998.
- [102] A. Babuponnusami and K. Muthukumar, "Advanced oxidation of phenol: A comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes," *Chemical Engineering Journal*, vol. 183, pp. 1–9, 2012.
- [103] E. Gutiérrez-Segura, M. Solache-Ríos, and A. Colín-Cruz, "Sorption of indigo carmine by a Fe-zeolitic tuff and carbonaceous material from pyrolyzed sewage sludge," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 170, no. 2–3, pp. 1227–1235, 2009.
- [104] M. Zaied *et al.*, "Spontaneous oxidative degradation of indigo carmine by thin films of birnessite electrodeposited onto SnO₂," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 107, no. 1–2, pp. 42–51, 2011.
- [105] I. Bekri-Abbes, S. Bayoudh, and M. Baklouti, "The removal of hardness of water using sulfonated waste plastic," *Desalination*, vol. 222, pp. 81–86, 2008.
- [106] R. Yee, K. Zhang, and B. Ladewig, "The Effects of Sulfonated Poly(ether ether ketone) Ion Exchange Preparation Conditions on Membrane Properties," *Membranes*, vol. 3, no. 3, pp. 182–195, 2013.

- [107] Kucera. F. and Jancar. J, "Homogeneous and Heterogeneous Sulfonation of Polymers: A Review F.," *Polymer Engineering and science*, vol. 3, no. 5, pp. 783–792, 1998.
- [108] A. Yadav and D. Vijay, "Bio Chemistry Lab2," *Biochemistry An Indian journal*, vol. 10, no. January, pp. 1–29, 2016.
- [109] Z. Markova *et al.*, "Iron(II,III)-polyphenol complex nanoparticles derived from green tea with remarkable ecotoxicological impact," *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, vol. 2, no. 7, pp. 1674–1680, 2014.
- [110] K. Klacanova, P. Fodran, P. Simon, R. P, R. Boca, and V. Jorik, "Formation of Fe (0) -Nanoparticles via Reduction of Fe (II) Compounds by Amino Acids and Their Subsequent Oxidation to," *Hindawi*, vol. 2013, no. April, pp. 1–10, 2013.
- [111] S. Pramodini and P. Poornesh, "Third-order nonlinear optical response of indigo carmine under 633 nm excitation for nonlinear optical applications," *Optics and Laser Technology*, vol. 63, pp. 114–119, 2014.
- [112] M. Samarghandi, M. Zarrabi, A. Amrane, M. Noori Sepehr, M. Noroozi, and S. N. Namdari, "Kinetic of degradation of two azo dyes from aqueous solutions by zero iron powder : Determination of the optimal conditions," *Desalination and Water Treatment*, vol. 40, no. March 2012, pp. 137–143, 2012.
- [113] Y. Wang, B. Y. Gao, X. M. Xu, W. Y. Xu, and G. Y. Xu, "Characterization of floc size, strength and structure in various aluminum coagulants treatment," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 332, no. 2, pp. 354–359, 2009.
- [114] C. Ye *et al.*, "Alkalinity effect of coagulation with polyaluminum chlorides : Role of electrostatic patch," *Colloids and Surfaces*, vol. 294, pp. 163–173, 2007.
- [115] F. Valero, J. . Bisbal, and J. F. Tous, "Policloruro de aluminio en el proceso de pot abi l i zaci ó n de aguas superficiales," *Tecnología Del Agua*, vol. 2, no. 2, pp. 58–67, 1998.
- [116] F. V. F. Araujo, L. Yokoyama, L. A. C. Teixeira, and J. C. Campos, "Heterogeneous Fenton process using the mineral hematite for the discolouration of a reactive dye solution," *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, vol. 28, no. 4, pp. 605–616, 2011.
- [117] M. A. Hassaan and A. El Nemr, "Advanced Oxidation Processes for Textile

Wastewater Treatment," *International Journal of Photochemistry and Photobiology*, vol. 2, no. 3, pp. 85–93, 2017.

- [118] N. L. Subbulekshmi and E. Subramanian, "High degree Fenton-like catalytic activity of CuO/zeolite X catalyst from coal fly ash in mineralization of Indigo Carmine dye," *Journal of Environment & Biotechnology Research*, vol. 6, no. 2, pp. 228–237, 2017.

Anexos

Estancia de investigación



XAVIER UNIVERSITY OF LOUISIANA
Department of Chemistry

1 Drexel Drive • Box 114B
New Orleans, Louisiana 70125-1098
(504) 520-5082 • FAX (504) 520-7942

March 19th, 2018.

Letter of Acceptance for Cristina De León

Dear Ms. Cristina Arely De León Condes

I understand from you Ph. D. graduate advisor Prof. Gonzalo Martínez-Barrera at Universidad Autónoma del Estado de México (UAEM), that you are interested in a research stay in our research labs in The Department of Chemistry at Xavier University of Louisiana on August 1st to November 30th, 2018, developing chemical characterization of the materials involved in the project "Reuse of waste polystyrene for removing contaminants in water". I would be happy to host you for your research in our Laboratory. I have visited the Faculty of Chemistry of UAEM several times, and have been impressed by the quality of research performed in your institution. I believe that your visit can open many opportunities for expanded collaborations between our two institutions. Looking forward to seeing you in New Orleans.

Sincerely,

A handwritten signature in blue ink, appearing to read "B. Bilyeu", with a long, sweeping horizontal stroke extending to the right.

Bryan Bilyeu, Ph. D.
Assistant Professor



VIII Congreso Nacional en Ciencia e Ingeniería de Materiales

Cuernavaca, Mor. a 10 de marzo del 2017

A quien corresponda

P R E S E N T E

El Comité Organizador del VIII Congreso Nacional de Ciencia e Ingeniería en Materiales otorga la presente

CONSTANCIA

INSTITUTO DE CIENCIAS FÍSICAS

Cristina Arely De León Condés, Gonzalo Martínez Barrera, Gabriel Iloa Morales, Elsa Carmina Menchaca Campos

Por la contribución "*Proceso fenton y la radiación gamma como herramientas para la reutilización de poliestireno de desecho en la remoción de contaminantes del agua*" presentada en el VIII Congreso Nacional de Ciencia e Ingeniería en Materiales, celebrado en la ciudad de Cuernavaca Morelos del 8 al 10 de Marzo de 2017.

A T E N T A M E N T E

"Por mi raza hablará el espíritu"

Dra. Socorro Valdez Rodríguez.

Investigador

Instituto de Ciencias Físicas,

UNAM-Campus Morelos.

Instituto de Ciencias Físicas-Universidad Nacional Autónoma de México. |Av. Universidad S/N.
Colonia Chamizal, Cuernavaca Morelos México. <http://www.fis.unam.mx>



El Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM



Otorga la presente constancia a:

Cristina Arely De león Condés

Por su asistencia al curso:

"Manejo seguro de residuos peligrosos y su cumplimiento normativo"

que se llevó a cabo del día 30 de enero de 2017, con 5 horas de duración del curso

Dr. Raúl Alberto Morales Luckie



U.A.E.M.
FACULTAD DE QUÍMICA
CENTRO CONJUNTO DE
INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA
SUSTENTABLE

Coordinador de Centro Conjunto de
Investigación en Química Sustentable
UAEM-UNAM

Toluca, Estado de México a 30 de enero de 2017.

Carretera Toluca-Atlacomulco Km 14.5, Unidad San Cayetano, Toluca, Estado de México, 50200. Tel. (722) 2766610.
E-mail: cciq@unam.mx



El Centro Conjunto de Investigación en Química
Sustentable CCIQS UAEM-UNAM



Otorga la presente

CONSTANCIA

a

Cristina Arely De León Condes

Por asistir al

“2º Taller de Análisis Termogravimétrico (TGA) y Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC): fundamentos, aplicaciones y análisis de resultados”

Realizado del 19 al 21 de Junio de 2017, con duración de 12 horas
en las instalaciones del CCIQS UAEM-UNAM

Toluca, Estado de México a 21 de Junio de 2017

Dr. Raúl A. Morales Luckie
Coordinador
CCIQS UAEM-UNAM



U.A.E.M.
FACULTAD DE QUÍMICA
CENTRO CONJUNTO DE
INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA
SUSTENTABLE

M. en C. Alejandra Núñez Pineda
Instructora del taller
y académica del CCIQS UAEM-UNAM



El Centro Conjunto de Investigación en Química
Sustentable CCIQS UAEM-UNAM



Otorga la presente

CONSTANCIA

A

Cristina Arely De León Condes

Por su asistencia al:

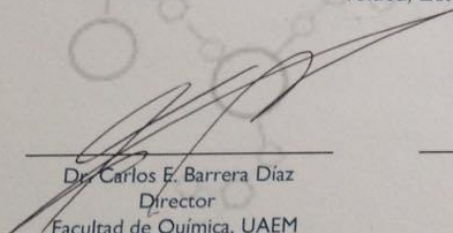
**"9° Taller de Introducción a las Técnicas Analíticas y
Herramientas Computacionales Aplicadas a la Química"**

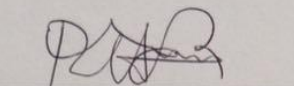
Realizado en el CCIQS, del 16 al 26 de enero de 2017, con 60 horas de duración del taller

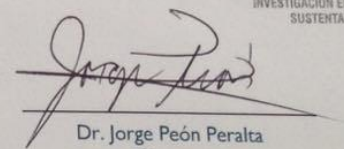
Toluca, Estado de México a 26 de enero de 2017



U.A.E.M.
FACULTAD DE QUÍMICA
CENTRO CONJUNTO DE
INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA
SUSTENTABLE


Dr. Carlos E. Barrera Díaz
Director
Facultad de Química, UAEM


Dr. Raúl A. Morales Luckie
Coordinador
CCIQS UAEM-UNAM


Dr. Jorge Peón Peralta
Director
Instituto de Química, UNAM



Centro Conjunto de Investigación en Química
Sustentable UAEM-UNAM

Otorga la presente

Constancia

a

Cristina Arely De León Condés, Gonzalo Martínez Barrera, Gabriela Roa
Morales, Elsa Carmina Menchaca Campos.

Por su participación en el Simposio Interno 2017 con el cartel:

*"Proceso Fenton y la radiación gamma como herramientas para la reutilización
de poliestireno de desecho en la remoción de contaminantes en el agua".*

que se llevó a cabo el día 30 de enero de 2018.



Dr. Raúl Alberto Morales Luckie
COORDINADOR

U.A.E.M.
FACULTAD DE QUÍMICA
CENTRO CONJUNTO DE
INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA
SUSTENTABLE

Toluca, Estado de México a 30 de enero de 2018