



*Universidad Autónoma del Estado de México*  
*Facultad de Química*

**Degradación de índigo carmín mediante procesos  
avanzados de oxidación empleando ozono  
catalizado con diferentes metales.**

**T E S I S**

*QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:*

**Doctora en Ciencias Ambientales**

Presenta:

*Teresa Torres Blancas*

Dirigida por:

*Dra. Gabriela Roa Morales*

*Dra. Reyna Natividad Rangel*

*Dr. Carlos Barrera Díaz*

Toluca, México, Agosto 2015



# RESUMEN

La industria textil es el mayor consumidor de agua dulce de alta calidad por kg de material manufacturado debido a ello, la naturaleza de sus procesos de producción contribuye significativamente a la contaminación de agua. Grandes cantidades de diferentes colorantes son empleados en las industrias textiles sin embargo, aproximadamente 15% de la producción mundial total de colorantes se pierde durante el proceso de teñido. Los contaminantes provenientes de la industria textil a menudo contienen productos químicos como el formaldehído, colorantes azoicos, dioxinas y metales pesados, que suponen un riesgo para los seres humanos y el medio ambiente. Los compuestos mencionados han sido encontrados en las aguas residuales después de haber lavado los textiles en casa, aun el lavado en seco contribuye a la incineración de estos contaminantes los cuales son arrojados y encontrados en la atmósfera después de la incineración.

El lanzamiento de estos efluentes industriales tóxicos, recalcitrantes y con contenido de color en los efluentes son una fuente dramática de la contaminación estética y contribuyen de la misma forma a la perturbación de la vida acuática. Ya que los colorantes textiles están diseñados y se caracterizan por ser resistentes a la acción microbiana, química, térmica y la degradación fotolítica son difíciles de degradar o remover de los efluentes. Para evitar la acumulación peligrosa de tintes y colorantes en el medio acuático, diversos esfuerzos de investigación han sido objeto de estudio en el desarrollo de Procesos Avanzados de Oxidación (POA) eficientes para lograr su eliminación en aguas residuales industriales y minimizar el impacto que han generado.

Es bien conocido que en condiciones experimentales los POA son efectivos debido a la formación de agentes oxidantes potentes tales como radicales hidroxilo ( $\text{HO}\cdot$ ) los cuales son capaces de oxidar materia orgánica contaminante. El objetivo de este trabajo fue evaluar el efecto de los sistemas metálicos de Fe y Cu soportados y no soportados en conjunto con el proceso de ozonación para la degradación de índigo carmín y su principal producto de degradación, ácido isatina-5-sulfónico hasta su mineralización parcial.

Mediante el método de reducción química se sintetizaron partículas metálicas a partir de Fe(II), Cu(II) y Fe/Cu. Los resultados para el sistema bimetálico Fe/Cu en conjunto con el proceso de ozonación fueron eficientes no sólo en términos de eliminación de índigo carmín, también fue promovida la degradación ácido isatina-5-sulfónico. En todos los casos, la generación de radicales oxidantes capaces de la degradación de índigo carmín es llevado a cabo a través de reacciones Fenton, Fenton-like y ozonación. El grado más alto de mineralización en términos de COT y reducción de DQO para la molécula de índigo carmín (94 y 95% respectivamente) se logró después de 10 minutos de ozonación a un valor de pH 3, con una dosis de ozono de 0.005 gL<sup>-1</sup>, 1000 mgL<sup>-1</sup> para el sistema bimetálico Fe/Cu.

En adición, partículas metálicas de hierro fueron evaluadas en un soporte de tipo orgánico usando residuos de Pimienta dioica L. Merrill, evaluando de igual manera, la remoción índigo carmín por ozonación. El material impregnado con partículas metálicas de hierro (MPS/Fe) también resulta eficiente en la degradación de índigo carmín y de los subproductos generados durante el proceso de ozonación. La ozonación catalizada mediante este material conduce a alcanzar una velocidad de reacción dos veces más rápido que empleando la ozonación sola. El uso de la MPS/Fe permite la eliminación de 76% de TOC después de sólo 20 min de ozonación. El uso de este material mejora las propiedades del mismo de tal manera que puede ser utilizado al menos tres veces sin con porcentajes de reuso similares en posteriores procesos bajo las mismas condiciones.

# ABSTRACT

The textile finishing industry is the greatest consumer of high quality fresh water per kg of treated material and with the natures of their production processes significantly contributing to pollution. Not only textile wastewater but also textile products often contain chemicals such as formaldehyde, azo-dyes, dioxins and heavy metals, that might pose a risk to humans and the environment.

The mentioned compounds have been found in wastewater after home washing, in organic solvent after dry-cleaning and also in the atmosphere after incineration. Large amounts of different dyes are used in the textile industries. However, about 15% of overall world production of dyes is lost during the dyeing process, being disposed out in the textile wastewaters.

Textile dyes are designed to be resistant to microbial, chemical, thermal and photolytic degradation, the release of such toxic, recalcitrant, and colored industrial effluents in the environment is a dramatic source of esthetic pollution and perturbation of the aquatic life. To avoid the dangerous accumulation of dyes in the aquatic environment, research efforts are underway to develop powerful oxidation techniques for their removal in industrial wastewaters.

Advanced Oxidation Processes (AOPs) in order to destroy the dye molecule and to decolourise the wastewater and reduce organic pollution. It is well-known that under the experimental conditions of such methods, which can be very useful because of the short-time of treatment, hazardous compounds can be formed due to very powerful oxidizing agents such as hydroxyl radicals ( $\text{OH}\cdot$ ).

The aim of this work was to assess the effect of the metallic systems Fe and Cu on the ozonation efficiency of indigo carmine and its main degradation product, isatin-5-sulfonic acid. By a chemical reduction method the synthesis of  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$  particles was possible. The effect of these materials on the IC degradation by ozonation was established. The bimetallic system Fe/Cu was the most efficient in terms not only of IC

removal but also regarding by-products oxidation. In the same sense, it can be stated that Fe is the less effective material.

At all cases, a catalytic effect cannot be neglected through fenton and fenton-like reactions. pH is a variable of paramount importance in the ozonation process. The highest mineralization degree (94%) and COD reduction (95%) of the IC solution was achieved after 10 minutes of ozonation under pH 3, ozone dose of  $0.005 \text{ gL}^{-1}$ ,  $1000 \text{ mgL}^{-1}$  of Fe/Cu. Also, unsupported and supported iron particles were synthesized via a relatively low cost method. Indigo carmine removal by ozonation and ozonation with unsupported and supported Fe on a biomaterial was studied. MPS/Fe substantially improves the degradation of indigo carmine and of the generated subproducts during the ozonation process. Catalyzed ozonation leads to attain a reaction rate twice faster than ozonation alone. The use of the MPS/Fe allows the removal of 76% of TOC after only 20 min of ozonation.



## Capítulo 1

<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>14</b>
<i>1. Generalidades del índigo carmín.</i>	16
1.1 Tratamientos físicos y químicos para remoción de índigo carmín (IC)	18
1.2 Los procesos de oxidación avanzada (POA).	20
<i>2. Reactividad del ozono.</i>	25
2.1 Reacciones en solución del ozono: formación de radicales libres oxidantes.	28
<i>3. Reacciones Fenton clásicas y modificados como POA's: Fenton-like.</i>	33
3.1 Óxidos metálicos empleados en reacciones tipo Fenton-like.	36
3.2 Reactivo de Fenton heterogéneo y POA's con O <sub>3</sub> : H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> -Sólido	37
<i>4. Catálisis heterogénea: empleo de partículas metálicas soportadas (NPS).</i>	40
4.1 Métodos de preparación de nanopartículas soportadas (NPS).	42

## Capítulo 2

<b>OBJETIVOS DEL PROYECTO</b>	<b>45</b>
<i>2.1 Hipótesis</i>	46
<i>2.2 Objetivo general</i>	46
<i>2.3 Objetivos particulares</i>	46
<i>2.4 Metodología</i>	47
<i>2.5 Infraestructura</i>	53

## **Capítulo 3**

### **RESULTADOS**

	<b>54</b>
<i>3.1 ARTICULO ACEPTADO</i>	
<i>Ozonation of indigo carmine enhanced by Fe/Pimenta dioica L. Merrill particles.</i>	56
<i>3.2 ARTICULO ENVIADO</i>	
<i>Enhancement of ozonation efficiency by using a bimetallic Fe-Cu system.</i>	69

## **Capítulo 4**

### **CONCLUSIONES**

	<b>90</b>	
<i>4.1 Discusión general.</i>	91	
<i>4.2 Conclusiones</i>	98	
	Referencias	99
	Anexo 1	103

## *Capítulo 1*

---

# ***INTRODUCCIÓN***

## **1. Introducción: generalidades del índigo carmín (IC)**

La industria textil tiene alto consumo de agua potable y subterránea en sus procesos de teñido en la manufactura de textiles. El volumen y la composición de sus efluentes de descarga estas, son de las más contaminantes en todos los sectores industriales. El tratamiento de aguas residuales de la industria textil representa un reto debido a la complejidad de las moléculas que involucran los contaminantes disueltos. La gran mayoría de los colorantes o tintes son moléculas estables y de gran peso molecular además de que pueden permanecer en el ambiente por largos períodos de tiempo. Algunos tintes y subproductos de estos colorantes son carcinógenos y mutágenos además de que deterioran estéticamente los cuerpos de agua impactando flora y la fauna (1–3).

La alteración de sus estructuras químicas pueden resultar en la formación de compuestos xenobióticos los cuales pueden ser más o menos tóxicos que los compuestos primarios (6); a esto se suman las fluctuaciones en parámetros como demanda química de oxígeno (DQO), demanda bioquímica de oxígeno (DBO), pH, color, salinidad y las composiciones de las aguas residuales que dependen de los compuestos de base orgánica y tintes usados en las etapas de la industria textil. En la coloración de fibras celulósicas los tintes tina (índigo) y tintes sulfurosos representan una gran parte del mercado mundial (alrededor del 31%) el índigo ocupa un 7%, representando cerca de las 120.000 ton. de tintes tina usadas anualmente (4). En el año 2002, se produjeron 17000 toneladas de índigo sintético (5). El proceso de telas para denim o mezclilla representa y ejemplifica este método de teñido.

La industria textil en México tiene una gran importancia en la economía, México es uno de los grandes productores de mezclilla en el mundo y un proveedor significativo para el mercado de los Estados Unidos. Esta actividad a nivel industrial y en maquiladoras pequeñas ha deteriorado la calidad del agua debido a que el marco normativo presenta deficiencias en cuanto a la regulación para el cumplimiento y manejo adecuado de los efluentes contaminados. El agua en México se encuentra amenazada por muchas presiones

ambientales, incluyendo la contaminación y el problema es de tal nivel, que la gente sufre de escasez del vital líquido. Más del 70 por ciento de los recursos de agua dulce en México están afectados por la contaminación y los efectos para la salud y calidad de vida derivados de esa contaminación han provocado conflictos en varias partes del país. Existen reportes que evidencian la contaminación de agua en México por la manufactura textil, estos estudios revelan que, aunque todos los tipos de contaminación del agua en México son un problema, se desconoce el alcance total de la contaminación por sustancias peligrosas generadas de los tintes usados en los procesos de teñido. La normativa (NOM-002-ECOL-1996) es limitada y hay muy poco cumplimiento al respecto. Mucha de la información sobre los permisos de las empresas para descargar aguas residuales y las inspecciones gubernamentales se clasifica como confidencial. También se consideran confidenciales los estudios exhaustivos encargados por el gobierno sobre la contaminación cuencas, ríos, lagos y lagunas.

Debido a estas problemáticas de contaminación al respecto de colorantes usados en la industria textil, ha sido objeto de estudio por décadas la remoción de color en efluentes. El color puede ser removido de aguas residuales por métodos físico-químicos absorción, coagulación-floculación, oxidación y métodos electroquímicos. Estos métodos son costosos, presentan problemas de operación y generan grandes cantidades de lodo (3,7–11). Los tratamientos biológicos son reconocidos por sus bajos costos, viabilidad para el tratamiento de efluentes y su capacidad para reducir DBO y DQO (12–14).

El índigo carmín es uno de los colorantes más antiguos y más importantes, su principal aplicación es en la industria de los blue jeans y otros productos del denim azul, también es usado como colorante en alimentos, como indicador en química analítica y como una líquido de contraste en biología (4,15). El índigo carmín (2,2'-bis-índigo), (CI Vat Blue I) o índigo tina, con fórmula química  $C_{12}H_{10}O_2N_2$ , es un polvo cristalino azul oscuro. La **Figura 1** muestra la estructura química de la molécula de índigo carmín t sus principales productos de degradación.

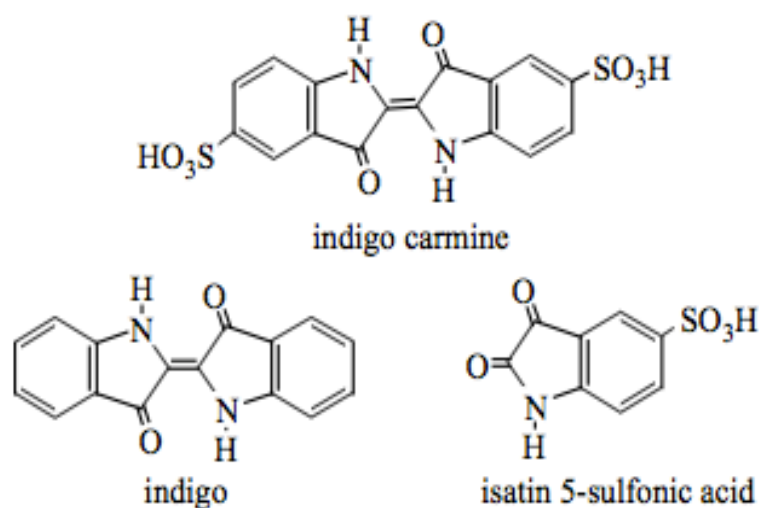


Figura 1. Estructura química del índigo carmín y sus principales productos.

Tiene un alto punto de fusión (390-392 °C), es insoluble en agua, alcohol o éter debido a las fuerzas intermoleculares fuertes causadas por los puentes de hidrógeno, soluble en cloroformo, nitrobenzono, o ácido sulfúrico concentrado.

En el estado sólido el índigo forma un polímero en el cual cada molécula de índigo se ha unido a cuatro moléculas a su alrededor. En los solventes no polares, el índigo es presentado como un monómero, mientras en solventes polares la asociación intermolecular ocurre y la solución es azul.

Su solubilidad en agua es  $<2 \text{ mgL}^{-1}$ , índigo se transforma en productos de mayor solubilidad después de su síntesis industrial. La reacción con ácido sulfúrico produce índigo carmín (Acid Blue 74, Fig. 1). La estructura del color producido es un sistema conjugado o grupo H-cromóforas que consisten de un simple enlace doble entre carbonos substituidos por dos donadores NH y dos aceptores CO (16,17). El índigo pertenece al grupo de los tintes tina, los cuales en el proceso de teñido permanecen sin fijarse entre el 5 y el 20% (4,15).

Este trabajo estudia el efecto de materiales sobre la remoción y degradación de índigo carmín (IC), usando a esta molécula como modelo de efectividad de reacciones catalizadas hasta su mineralización o conversión en agua y dióxido de carbono o moléculas más pequeñas usando ozono y metales de transición.

Para ello haremos un breve resumen de los tratamientos existentes para la remoción de color, las reacciones que involucran la degradación de compuestos orgánicos y una revisión breve de catálisis heterogénea para lograr este objetivo.

### *1.1 Tratamientos físicos y químicos para remoción de índigo carmín (IC).*

El agua residual con tintes debido a su dificultad para la remoción, actualmente es tratada por diversos procesos químicos, físicos, biológicos o combinados para reducir los problemas que ocasionan las altas descargas residuales tóxicas provenientes de este tipo de efluentes.

Generalmente este tipo de tintes o de tipo tina son insolubles en el agua y han sido removidos mediante pre-tratamientos o tratamientos primarios dentro del tren de tratamiento aplicados a efluentes residuales industriales, usando floculantes y coagulantes como cal, alumbre, sulfato ferroso y polielectrolitos (4,18).

Los métodos físicos probados en la remoción de efluentes contaminados con color, no logran la remoción total además de que después de su empleo presentan la problemática de generación de otros residuos (lodos residuales) que incrementan los costos del tratamiento de efluentes. La Tabla 1 presenta de manera resumida y esquemática la efectividad de aplicación de los principales tratamientos empleados para diferentes colorantes o tintes y su efectividad (8).

Debido a que los métodos físicos aplicados en el tratamiento de efluentes coloreados o con cargas orgánicas recalcitrantes son poco efectivos otros métodos fisicoquímicos (como la

floculación con flotación, electro flotación, floculación, filtración por membranas, coagulación, precipitación, ozonación y método Katox que involucra el uso de carbón activado y aire) (8,18) han sido estudiados y aplicados a esta problemática.

La **Tabla 2** presenta las principales las ventajas y desventajas de tratamientos físicos y químicos empleados para la eliminación de colorantes en solución. En la búsqueda de tecnologías más eficientes para la remoción de colorantes en efluentes han sido estudiadas y evaluadas nuevas técnicas para eliminación total de colorantes con gran estabilidad y alto contenido de carga orgánica.

Algunas de estas nuevas, eficientes y prometedoras tecnologías son los llamados procesos de oxidación avanzada o por sus siglas POA's, que se abordan en el siguiente punto.

Tabla 1. Resumen de técnicas de remoción para varios tipos tintes.

TIPO DE TINTE		COAGULACIÓN	ADSORCIÓN (carbón activado)	BIOLÓGICOS	FISICOQUÍMICO - BIOLÓGICOS	OZONO	LODO
<b>AZOICO</b>	N=N	×	+	×	+	+	
<b>REACTIVO</b>	Fijados al tejido mediante la formación de enlaces covalentes.	×	+	×	+	++	×
<b>ÁCIDO</b>	Aniónicos	×	+	×	+	+	×
<b>BÁSICO</b>	Catiónicos	×	++	+	+	+	+
<b>DISPERSO</b>	Adicionados dispersiones coloidales del colorante.	+	×	×	+	×	×
<b>TINA</b>	Adicionados en una forma inactiva e incolora leuco (forma reducida).	+	×	×	+	++	
<b>DIRECTO</b>	Aplicados por simple inmersión				+		+
					Recomendable ++	Bueno +	Insatisfactorio x

Tabla 2. Métodos físicos y químicos para remoción de color.

Método Físico-químicos	Descripción	Ventajas	Desventajas
<b>Reacción de Fenton</b>	Oxidación H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Fe(II)	Efectiva para tintes solubles e insolubles	Generación de lodos
<b>Ozonación</b>	Oxidación gas de ozono	Aplicación en edo. Gas. No altera volumen	Corta vida media (20 min)
<b>Fotoquímica</b>	Oxidación usando H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -UV	No produce lodo	Formación de subproductos
<b>Electroquímica</b>	Oxidación aplicando voltaje	Descompone compuestos recalcitrantes	Alto costo de electricidad
<b>Carbón activado</b>	Adsorción	Remueve otras especies presentes	Muy costoso y genera residuos.
<b>Filtración por membranas</b>	Separación física	Remoción de tintes optima	Muy costoso y producción de lodos
<b>Intercambio iónico</b>	Mediante resinas intercambio iónico	Regeneración de resinas	No efectiva para todos los colorantes
<b>Coagulación, electrocoagulación</b>	Sales de Al y Fe	Económicamente viable	Alta producción de lodos

### 1.2 Los procesos de oxidación avanzada (POA).

Los procesos de oxidación avanzada (POA) se definen como “aquellos procesos de oxidación que implican la generación de radicales hidroxilo en cantidad lo suficientemente eficiente para interactuar con los compuestos orgánicos del medio para lograr su destrucción”. Se trata de una familia de métodos que utilizan la elevada capacidad oxidante de los radicales hidroxilo (HO•) y se diferencian entre sí en la forma y medio en la que son generados.

La **Tabla 3** indica una relación de los principales POA hasta ahora objeto de estudio y algunos ya aplicados a procesos de degradación de compuestos orgánicos recalcitrantes en

aguas contaminadas. Cabe mencionar que solo son citados los POA que involucran ozono debido a que será parte y objeto de estudio para este trabajo el uso de ozono para la degradación de IC.

Tabla 3. Procesos Avanzados de Oxidación (POA)

A) Sin aporte externo de energía:	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ozonación en medio alcalino (<math>O_3/HO\bullet</math>)</li> <li>• Ozonación con peróxido de hidrogeno (<math>O_3/H_2O_2</math>) y (<math>O_3,H_2O_2/HO\cdot</math>)</li> <li>• Peróxido de hidrogeno y catalizador (<math>H_2O_2/Fe^{2+}</math>)</li> </ul>
B) Con aporte externo de energía:	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ozonación y radiación ultravioleta (<math>O_3/UV</math>)</li> <li>• Peróxido de hidrogeno y radiación ultravioleta (<math>H_2O_2/UV</math>)</li> <li>• Ozono, peróxido de hidrogeno y radiación ultravioleta (<math>O_3/H_2O_2/UV</math>)</li> <li>• Foto-Fenton (<math>Fe^{2+}/H_2O_2/UV</math>)</li> </ul>
C) Ozonación catalítica	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>O_3</math>/Catalizador</li> </ul>
D) Ozonación fotocatalítica	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>O_3/TiO_2/UV</math></li> </ul>
E) Fotocatálisis heterogénea	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>H_2O_2//TiO_2/UV</math></li> </ul>

Estudios recientes han demostrado que el índigo carmín reacciona con oxidantes químicos como el peróxido de hidrogeno ( $H_2O_2$ ) catalizados con iones de metales de transición y el ozono.

La ozonación directa de índigo carmín provoca la ruptura del doble enlace C=C y produce la formación de dos moléculas de isatin ácido 5-sulfónico (Figura 1) (16,19,20). En estas condiciones, es casi completamente mineralizada hasta CO<sub>2</sub>, con la liberación de iones SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> y NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (4,13) de acuerdo a la **Figura 2**.

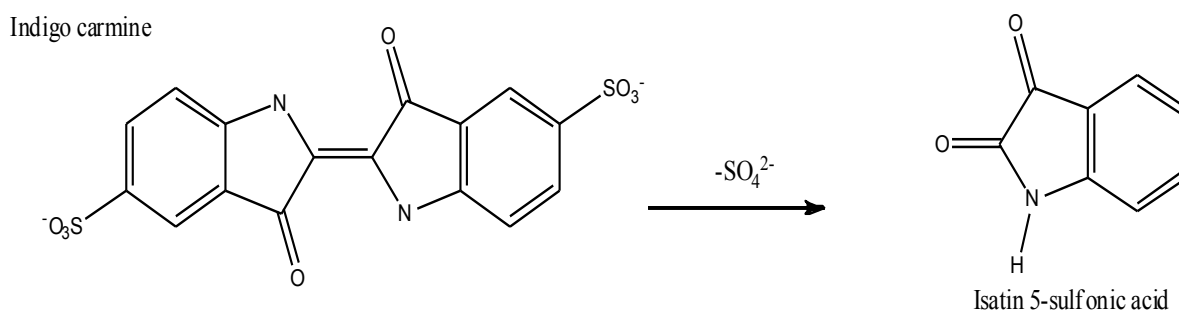


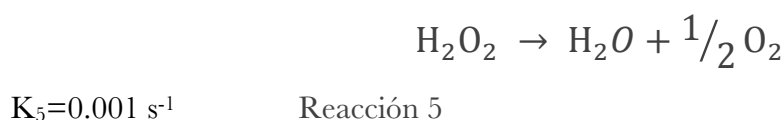
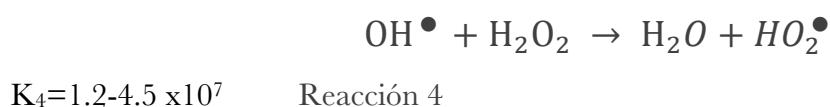
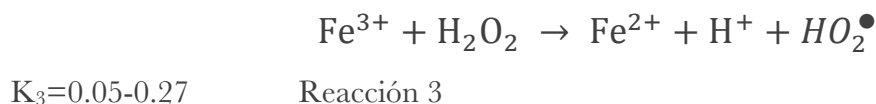
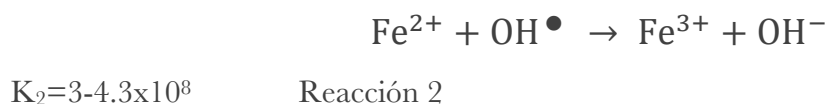
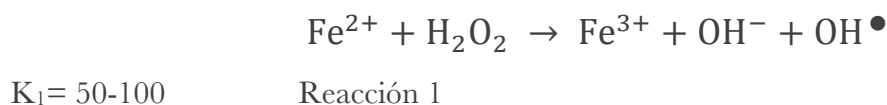
Figura 2. Rompimiento de la molécula de índigo carmín.

Existen obviamente otros procesos de oxidación avanzada como los procesos tipo Fenton han sido estudiados para la degradación de colorantes recalcitrantes, entre ellos el índigo carmín.

El catalizador Fenton (Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>) ya por décadas estudiado y comprobado, provoca la disociación del peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>) a valores de pH ácidos (pH 2-3) y la formación de radicales hidroxilo (HO•) que atacan y destruyen los compuestos orgánicos.

Esta reacción es un proceso catalítico ampliamente usado a partir de una transferencia de electrones entre H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y un metal (generalmente metal de transición) que actúa como un catalizador (13,21-24).

El mecanismo de la oxidación de Fenton implica básicamente las siguientes reacciones 1-6, en el que las constantes cinéticas se dan en M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> (con la excepción de reacción 5) (25):



Las especies radicalarias ( $\text{HO}^\bullet$ ) producidas a través de la reacción 1, atacarán a la materia orgánica presente en el medio de reacción, debido a que el radical hidroxilo es un oxidante potente (Tabla 3) que reacciona de manera no selectiva con numerosos compuestos (constantes de velocidad en el rango de  $10^7$  a  $1.010 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) (26).

Debido a que los métodos fisicoquímicos (Tabla 1) y los POA (Tabla 2) no eliminan los colorantes en su totalidad, ni tampoco mineralizan los compuestos orgánicos recalcitrantes debido a su gran estabilidad molecular de los efluentes residuales; en los últimos años, se ha incrementado el interés en el desarrollo de nuevos métodos basados en el alto poder oxidante de algunos agentes oxidantes.

El alto potencial de reducción estándar de 2.80 V de los radicales hidroxilo en medio ácido (véase la **Tabla 4**), son capaces de oxidar casi todos los compuestos orgánicos a dióxido de

carbono y agua (mineralización), excepto para algunos de los compuestos orgánicos más simples, tales como ácido acético, maleico y los ácidos oxálico, acetona o derivados de cloruro simples como cloroformo (4).

Muchas combinaciones de POA son capaces de producir radicales libres con alto poder oxidante, sin embargo hasta ahora solo son comprendidas algunos de estos POA bajo el empleo o adición de peróxido de hidrogeno para la generación de especies radicalarias tipo HO•. Debido al uso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> el coste de esta tecnología de remoción de colorantes o compuestos de tipo orgánico es cara y además genera lodos en el proceso de aplicación por citar algunos de los inconvenientes de aplicación del Fenton clásico.

Tabla 4. Potenciales redox de algunos agentes oxidantes.

<i>Especie</i>	<i>E° (V, 25 °C)</i>	<i>Especie</i>	<i>E° (V, 25 °C)</i>
Flúor	3.03	Permanganato	1.68
Radical hidroxilo	2.80	Dióxido de cloro	1.57
Oxigeno atómico	2.42	Acido hipocloroso	1.49
Ozono	2.07	Cloro	1.36
Peróxido de hidrogeno	1.78	Bromo	1.09
Radical perhidroxilo	1.70	Yodo	0.54

## 2. Reactividad del ozono.

El proceso de ozonación de compuestos orgánicos disueltos en agua puede constituir una técnica de oxidación avanzada (POA) (ver **Tabla 3**) en la que interviene el radical hidroxilo procedente de la descomposición del ozono catalizada por el ion hidroxilo, o bien iniciada por la presencia de trazas de sustancias como cationes de metales de transición. De tal manera es imperioso conocer sus propiedades químicas para lograr un entendimiento de reacción bajo el papel de remoción de índigo carmín en solución.

El ozono es un alótropo del oxígeno el cual se obtiene a través de descargas eléctricas a la molécula de  $O_2$ . Posee una geometría de tipo angular con un ángulo de enlace de  $116^{\circ}49' \pm 30'$  y unas distancias O-O de  $1.278 \pm 0.003\text{\AA}$ . Esta incertidumbre es debida a la dificultad de preparar muestras de ozono libres de oxígeno (**Figura 3**).

La existencia de enlaces  $p$  deslocalizados justifica unas distancias O-O con carácter claro de doble enlace. La resonancia no permite la posibilidad de electrones desapareados, por lo tanto a diferencia del oxígeno el ozono no es paramagnético.

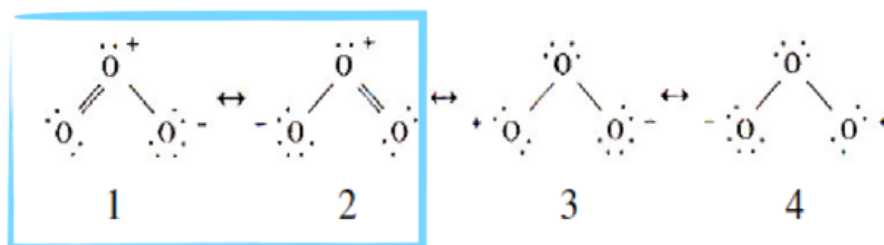


Figura 3. Formas resonantes del ozono.

Ya que el radical hidroxilo es un excelente agente oxidante (ver **Tabla 4**), especies reactivas del oxígeno (provenientes de la descomposición de ozono en solución), también son excelentes agentes oxidantes y pudieran ser empleados para la degradación de materia orgánica recalcitrante, o en este trabajo la degradación de la molécula de IC.

La alta reactividad del ozono es atribuida al gran poder oxidante tres radicales libres generados de su descomposición en solución los cuales son: los radicales hidroperoxil, hidroxil y superóxido (ver **Tabla 5**).

El ozono disuelto en agua puede reaccionar con el contaminante mediante dos mecanismos diferentes (ver Figura 9) para la generación de especies radicalarias. Donde la velocidad de la reacción y los productos formados dependerán del mecanismo predominante (Figura 4):

Tabla 5. Especies reactivas del oxígeno y sus radicales libres.

<i>Clasificación</i>	<i>Radical libre</i>	<i>Abreviatura</i>
Especies reactivas del oxígeno	Oxígeno singulete	$^1\text{O}_2$
	Ion superóxido	$\text{O}_2^-$
	Radical hidroxilo	$\text{HO}\cdot$
	Peróxido de hidrogeno	$\text{H}_2\text{O}_2$
	Radicales alcoxi y peroxi	$\text{HO}\cdot$ y $\text{ROO}\cdot$
	Radical hidroperoxilo	$\text{ROOH}\cdot$

*a. Por reacción directa del ozono molecular.*

El ozono molecular puede reaccionar de forma directa con los contaminantes disueltos, actuando como electrófilo y reaccionando en las posiciones de la molécula de mayor densidad electrónica. Este mecanismo predominará cuando el contaminante sea muy reactivo ante electrófilos, por ejemplo, fenoles, fenolatos o tiocompuestos.

*b. Reacción indirecta: Por reacción de las especies formadas por la descomposición del ozono en el agua (radicales libres).*

Consiste en la descomposición del ozono en oxidantes secundarios, principalmente radicales hidroxilo ( $\text{HO}\cdot$ ), que reaccionan rápidamente con los contaminantes. Este mecanismo es predominante con moléculas menos reactivas tales como hidrocarburos alifáticos, ácidos carboxílicos, benceno ó clorobencenos.

La reacción directa del ozono molecular es altamente selectiva, mucho más que la indirecta, aunque esta segunda es mucho más rápida.

En una reacción que siga la vía de radicales, el mecanismo se basa principalmente en la formación de radicales hidróxilo ( $\text{HO}\bullet$ ). Existen tres clases de sustancias que pueden afectar el proceso de reacción por radicales libres: iniciadores, promotores e inhibidores.

Los iniciadores son compuestos capaces de inducir la formación de un ión súper óxido ( $\text{O}_2^-$ ) a partir de una molécula de ozono. Dichos compuestos pueden ser inorgánicos (iones hidroxilo, iones hidroperóxido y algunos cationes) u orgánicos (ácido glioxálico, ácido fórmico o sustancias húmicas).

Los promotores de reacciones por radicales libres son todas las moléculas orgánicas e inorgánicas capaces de regenerar el anión súper óxido ( $\text{O}_2^-$ ) a partir de un radical hidroxilo. Los promotores orgánicos más comunes son los compuestos que incluyen grupos arilo, ácido fórmico, ácido glioxálico, alcoholes primarios y ácidos húmicos. Entre los inorgánicos los principales son las especies de fosfatos y sulfatos.

Los inhibidores son compuestos capaces de consumir radicales  $\text{HO}\bullet$ , sin regenerar el anión súper óxido. Los inhibidores más comunes son los iones carbonato y bicarbonato, los grupos alquilo y alcoholes terciarios. Un proceso de radicales libres es menos selectivo que uno de reacción directa. Sin embargo, se realiza a mayor velocidad lo cual es más importante en un proceso de tratamiento de aguas residuales. Por lo tanto, la eliminación de inhibidores es un factor importante.

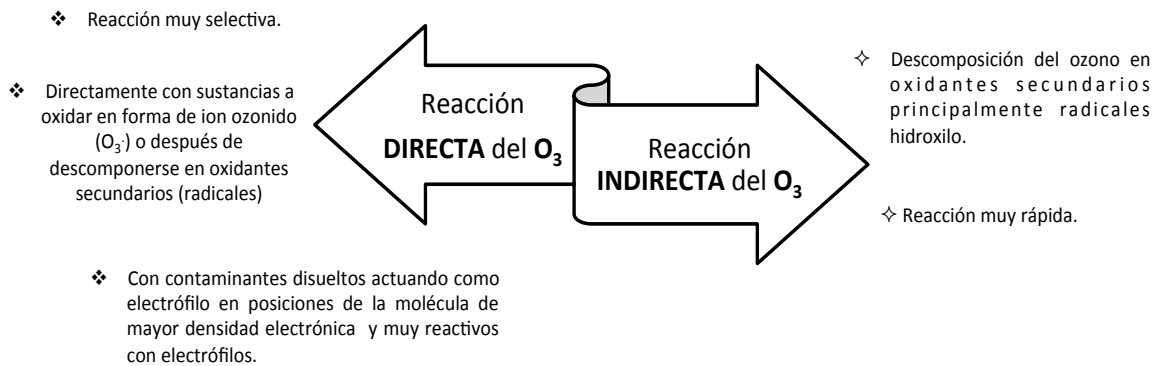


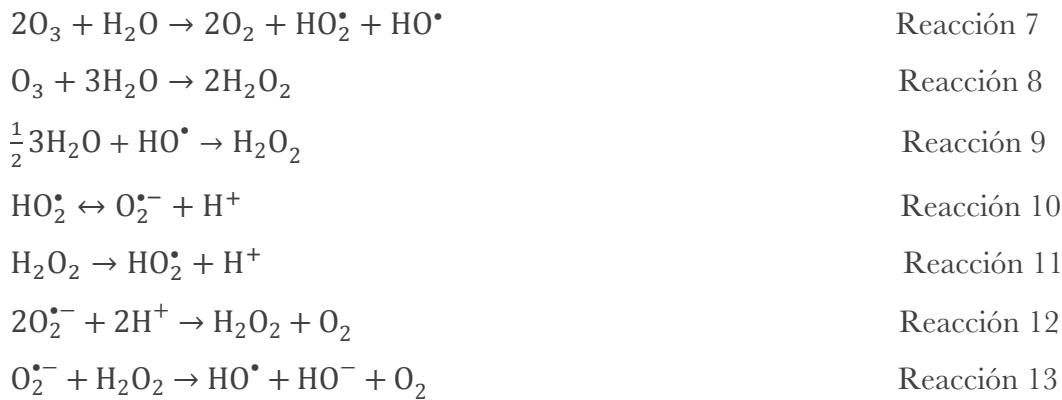
Figura 4. Rx directa e indirecta del ozono.

Este trabajo aplica la efectividad del ozono como agente oxidante en solución aplicando un sistema catalizado mediante metales de transición para proporcionar la degradación eficiente de IC un colorante estable molecularmente para lograr su mineralización, sin la obtención de lodos residuales y con la posibilidad de regeneración del material en tiempos cortos. Es importante hacer notar el mecanismo por el cual el ozono es un gas capaz de generar especies oxidantes para tal finalidad, y se detallaran a continuación.

### 2.1 Reacciones en solución del ozono: formación de radicales libres oxidantes.

Los procesos de oxidación avanzada donde el ozono se ve implicado como un agente oxidante de materia orgánica son citados a continuación:

**a) Ozonación:** como se mencionó anteriormente, el ozono tiende a reaccionar en solución vía oxidación directa, generando especies radicalarias libres en solución, capaces de la degradación de compuestos de tipo orgánico e inorgánico presentes en el agua como contaminantes. El mecanismo de oxidación directa del ozono en agua se detallada a continuación (reacciones 7-13).

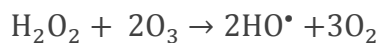


Sin embargo cabe resaltar que el ozono como agente en POA también han sido empleados bajo las reacciones de fotólisis y adición de peróxido de hidrogeno las cuales se detallan a continuación.

**b) PROCESO UV/O<sub>3</sub>:** es la reacción de fotólisis del ozono que representa una fuente suplementaria de radicales HO• permitiendo que el ataque de los productos de oxidación pueda seguir hasta su completa mineralización. Posteriormente, el peróxido de hidrógeno formado produce mediante una nueva reacción fotoquímica el radical hidroxilo (Reacción 14).



**c) PROCESO O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:** también, el peróxido de hidrógeno reacciona con ozono para producir los radicales. El sistema combinado de oxidación O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> produce mayores rendimientos de conversión que la ozonación simple, es decir, se observa un efecto sinérgico entre el ozono y el peróxido de hidrógeno. Las moléculas de ozono participan directamente en la producción de radicales hidroxilo. En este sistema los radicales hidroxilo se generan mediante un mecanismo en cadena radicalaria por interacción entre el ozono y el peróxido de hidrógeno; el mecanismo consta de una serie de reacciones que involucran varios iones e intermedios como H<sup>+</sup>, HO<sub>2</sub><sup>+</sup>, O<sub>3</sub><sup>+</sup>, O<sub>2</sub><sup>+</sup>, HO<sub>3</sub><sup>-</sup>, etc. En general la reacción global es la reacción 15.



Reacción 15

Estudios relevan las condiciones óptimas para la aplicación del proceso  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  en la oxidación del ácido oxálico, así mismo la aplicación de este proceso a otros compuestos organoclorados. También se ha estudiado la descontaminación del ácido fórmico mediante este proceso combinado observando que existe una concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  que maximiza el rendimiento de la descomposición.

**d) PROCESO UV/ $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ :** Otra alternativa posible para la generación de radicales  $\text{HO}^\bullet$  es combinar los dos sistemas binarios anteriores. Las moléculas de ozono participan directamente en la producción de radicales hidroxilo. En este sistema los radicales  $\text{HO}^\bullet$  se generan mediante un mecanismo en cadena radicalaria por interacción entre el ozono y el peróxido de hidrógeno (o fotocatalizados mediante UV).

En la búsqueda por lograr métodos combinados más eficientes, simples, baratos y fáciles de aplicar y de reutilizar, se ha investigado una gran diversidad de métodos conjuntos físicos, químicos, biológicos, catalíticos y de POA para lograr la remoción total y la mineralización de los compuestos de difícil remoción como lo son los colorantes provenientes de aguas residuales de la industria textil.

Hoy en día, la búsqueda de nuevos catalizadores para la degradación (oxidación) de contaminantes orgánicos en medio acuoso impone la necesidad de explorar la actividad catalítica de nuevas especies, capaces de mejorar los niveles de oxidación y alcanzar los requerimientos ambientales impuestos por la legislación mundial.

El peróxido de hidrógeno ha recibido atención creciente como un agente oxidante de gran interés para la eliminación de moléculas orgánicas en medio acuoso, debido a su potencial de óxido-reducción y a que los productos de su descomposición son totalmente inocuos (oxígeno y agua).

Desde esta perspectiva, el empleo de especies de metales de transición, en forma de cationes, óxidos u óxidos soportados, constituye un campo de investigación que ofrece posibles soluciones en el diseño de nuevos catalizadores para la oxidación de compuestos orgánicos en medio acuoso.

El estudio actual del desarrollo de sistemas catalíticos para la degradación de contaminantes en medio acuoso, hasta lograr la implantación o soporte de metales de transición en la estructura molecular de sólidos naturales o sintéticos, con el objeto de consolidar catalizadores heterogéneos eficientes ha sido objeto de prometedor interés.

Con el empleo de especies de  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$ , soportados en minerales de arcilla y otros soportes catalíticos, en la reacción de oxidación total de compuestos orgánicos en medio acuoso, se ha evidenciado la mayor actividad del hierro en presencia de peróxido de hidrógeno como molécula oxidante, pero una mayor selectividad del cobre hacia la formación de  $\text{CO}_2$  frente al mismo oxidante.

La aplicabilidad de hierro en zeolitas sintética (ZSM5) como catalizador heterogéneo y de diversos materiales para procesos heterocatalíticos como: foto-Fenton en presencia de UV y  $\text{H}_2\text{O}_2$  para la degradación de tintes y colorantes, ha sido también objeto de estudio con resultados efectivos y reproducibles, encontrando que usando este tipo de catalizador es posible expandir el rango de pH en el cual la oxidación tipo Fenton (vía reacciones Fenton) pueden ocurrir y no generar lodo de hidróxido de hierro (27), uno de los principales problemas de aplicación de esta tecnología avanzada de oxidación.

Especies reactivas para la generación de radicales libres mediante reacciones Fenton-like han sido estudiadas.

La catálisis llevada a cabo entre el sistema  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  es motivo estudio para la generación de radicales libres mediante el empleo de trazas de cationes de metales de transición.

Hay indicios de buena actividad catalítica para especies metálicas (por ejemplo, Pt, Ru, Co, Mn, Cr, Ni) en reacciones Fenton clásicas, ya sea como constituyentes de estructuras sólidas o como iones en solución; sin embargo, no es claro el mecanismo de reacción de la actividad de diversos metales en estos sistemas de oxidación con peróxido de hidrógeno. Es innegable que la actividad catalítica es fuertemente influenciada por la naturaleza de las especies metálicas (potencial de reducción), el pH y por el soporte catalítico empleado, entre otros.

### 3. Reacciones Fenton clásicas y modificados como POA's: Fenton-like.

La reacción de Fenton clásica describe la activación de peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) por (Fe<sup>2+</sup>) iones ferrosos para generar radicales hidroxilo (HO•) a través de una secuencia de reacción compleja (Reacción 16-17):



En la presencia de un sustrato orgánico (R-H), el radical hidroxilo abstrae un átomo de hidrógeno de R-H y generar un radical orgánico (R•), que posteriormente se somete a una serie de transformación química para formar diversos productos de oxidación.

En ausencia de cualquier eliminador competitivo de HO• o •R, el uso de un exceso de concentración de Fe<sup>2+</sup> y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> debería, en principio, convertir completamente todos los compuestos orgánicos en CO<sub>2</sub> y agua. Sin embargo, la reactividad no específica del radical HO• hacia ambos sustratos orgánicos e inorgánicos resulta en diversos procesos competitivos que negativamente afectar el proceso de oxidación orgánica.



Iones Fe<sup>3+</sup> generados a través de las ecuaciones 1 y 3, también reaccionan con los iones hidróxido para formar hidróxido férrico insoluble que precipita en condiciones de pH neutro y casi neutro. Esto reduce la eficiencia global de oxidación y requiere la adición continua de Fe<sup>2+</sup>. Para evitar este efecto de pH limitado en los POA basados en sistemas Fenton homogéneos, catalizadores heterogéneos que contienen especies de hierro

(principalmente  $\text{Fe}^{3+}$ ) han sido estabilizados en una matriz anfitrión y se utilizado para generar  $\text{HO}\cdot$  en condiciones de pH no controlados.

La reacción de Fenton clásica utilizando sales solubles de hierro ( $\text{Fe}^{2+}$  o  $\text{Fe}^{3+}$ ) ofrecen la más alta eficiencia de los procesos ya la limitación transferencia de masa entre reactivos activos es insignificante. Sin embargo, aunque  $\text{Fe}^{2+}$  permanece en forma disuelta incluso a valores de pH neutro,  $\text{Fe}^{3+}$  desaparece a valores de  $\text{pH} \geq 4$  y forma de lodos de hidróxido férrico. Por lo tanto, se requieren condiciones estrictamente acidas (valores de pH menores a 4) para aplicaciones prácticas, lo cual induce a altos costos de los productos químicos necesarios para la acidificación de los efluentes antes del tratamiento y posteriormente para neutralizar las descargas.

Debido a la formación de hidróxidos de hierro y a la formación de lodos las aplicaciones clásicas de la reacción de Fenton para tratamiento de aguas residuales y en búsqueda inminente de mayor eficiencia en la oxidación de especies de tipo orgánico e inorgánico, diversas modificaciones de la reacción de Fenton clásica han sido investigadas y se han clasificado colectivamente como "reacciones Fenton-like".

Las desventajas de los POA's, basados en reactivo tradicional Fenton (peróxido de hidrogeno y hierro) (generación de lodos, formación de especies  $\text{Fe}^{3+}$ ) empleados ampliamente debido a su sencillez de aplicación y a que el hierro es un metal abundante, los procesos tipo Fenton-like buscan resolver estas desventajas y poner énfasis especial a la química redox (aplicando varios metales capaces de catalizar la generación de especies radicalarias) con aplicación importante en la eliminación de compuestos orgánicos recalcitrantes en la remediación del agua

El desarrollo de procesos tipo Fenton-like a centrado la atención en la búsqueda de nuevos catalizadores económicos, viables, amigables con el medio ambiente, reusables y prácticamente eficientes para la producción de radicales libres ( $\text{HO}\cdot$ ) desde  $\text{H}_2\text{O}_2$ . En este sentido, se han sumado esfuerzos para el estudio, síntesis y comprensión de la transferencia

de electrones eficiente de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , empleando catalizadores Fenton-like (libres de hierro), los cuales deben exhibir múltiples estados de oxidación debido a que las especies catalíticamente activas con un estado de oxidación específico pueden ser fácilmente regeneradas a partir de una forma inactiva a través de un ciclo redox simple (**Figura 5**).

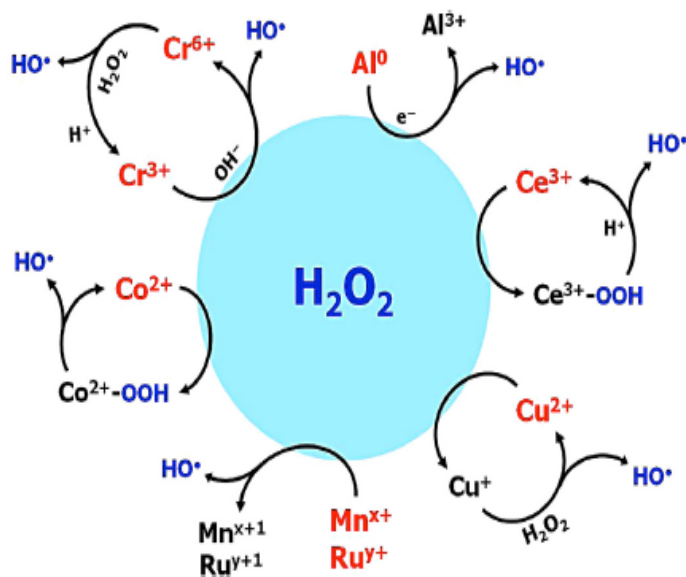


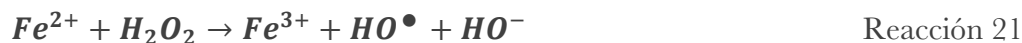
Figura 5. Ilustración esquemática de los mecanismos de activación de  $\text{H}_2\text{O}_2$  utilizando diferentes catalizadores de tipo Fenton no ferrosos. Las especies resaltados en rojo indican el catalizador activos en reacción Fenton (25).

Para lograr el objetivo de una reacción Fenton-like eficiente, ambos estados activos e inactivos redox deben ser estables durante un amplio intervalo de pH para prevenir la precipitación de las especies catalíticas generalmente metálicas. Actualmente materiales catalíticos con múltiples estados de oxidación han sobresalido notablemente por lograr descomponer de manera eficiente  $\text{H}_2\text{O}_2$  para generar  $\text{HO}^\bullet$  incluso en condiciones alcalinas y neutras, tanto en condiciones homogéneas y heterogéneas.

El desarrollo de complejos metálicos heterogéneos ultra-estables con una mayor reactividad de  $H_2O_2$  y lixiviación de metales cero sigue siendo el punto focal para establecer sistemas de libres de hierro, viable y ambientalmente sostenible. El uso de especies de aluminio, rutenio, cobalto, cerio, manganeso, cobre, cromo, Polyoxometalatos, entre otras han sido estudiadas en procesos tipo Fenton-like para la generación de especies oxidantes radicalarias provenientes de peróxido de hidrogeno.

### 3.1 Óxidos metálicos empleados en reacciones tipo Fenton-like.

Ciertos nano-compuestos o compuestos de óxidos metálicos poseen y mejoran dramáticamente las propiedades de transporte de carga, lo que permite gran variedad de aplicaciones en PAO's. Algunos de ellos son: los compuestos nanoporosos, óxidos de titanio nanotubular los cuales presentan propiedades excepcionales en fotocatalisis en fase acuosa, de detección de gas de hidrógeno, entre otras (42). La clásica reacción de Fenton (ver reacción 6), ofrece un limitado rango de pH, debido a ello, especies de cobre, como se ilustra en la reacción 7 [15], es menos dependiente del pH, de manera que puedan mantener la actividad en un amplio rango de pH. La incorporación de cobre en soportes sólidos que contiene hierro para fabricar un catalizadores de óxidos bimetálicos se ha convertido en un punto de acceso en el campo de la química de Fenton, Fenton-like (43).



Las reacciones en de oxidación de los metales de transición en disolución incluyen pasos en donde se requieren protones, los cuales se unen a la superficie de los óxidos metálicos liberando iones férricos en la solución a granel. La disolución de óxidos de hierro aumenta con una disminución de pH de la solución. La alta afinidad de protones a  $O_2^-$  estructural, ayuda a liberar el átomo de hierro de la superficie a la solución de manera controlada pero

constante. Así, la separación de ion férrico a la solución inicia una cadena de reacciones, llamado reactivos Fenton-like, como se muestra en la **Figura 6** (44).

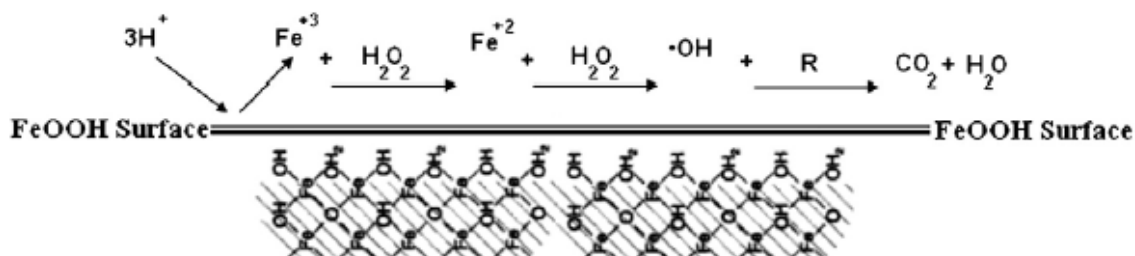


Figura 6. Generación de radicales hidroxilo a partir de un catalizador de hierro soportado.

Las carga en la superficie de los óxidos metálicos empleados como agentes catalíticos tienen un efecto donante-aceptor, mejorando las propiedades de los centros activos del catalizador en la reacción de ozonación en solución acuosa. Esta importante propiedad les confiere la auto-regeneración en su estado de oxidación, para poder secuenciar la generación de radicales libres.

### 3.2 Reactivo de Fenton heterogéneo y POA's con $\text{O}_3$ : $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ -Sólido

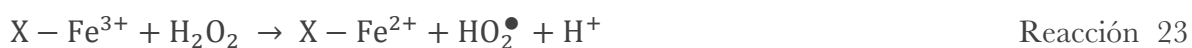
El proceso de Fenton puede llevarse a cabo de forma homogénea, cuando se disuelve hierro en la solución de reacción, o heterogéneamente. Sin embargo, las reacciones catalizadas homogéneamente necesitan hasta  $50\text{-}80 \text{ mgL}^{-1}$  de iones de  $\text{Fe}^{2+}$  en solución, que está muy por encima de las directivas de la Unión Europea que permiten sólo  $2 \text{ mgL}^{-1}$  de iones de hierro en el agua tratada para reuso directamente en el medio ambiente.

Para superar las desventajas del proceso de Fenton en fase homogénea y considerando también la posibilidad de recuperar el catalizador, se han hecho algunos intentos para desarrollar catalizadores heterogéneos, preparadas mediante la incorporación de iones metálicos o los óxidos metálicos en soportes porosos o NPS. Otros complejos de metales de

transición soportados sobre varias superficies, tales como óxidos metálicos, resinas y arcillas pilareadas también se han utilizado como catalizadores potencialmente activos para la descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , para la degradación oxidativa de compuestos orgánicos [94].

Entre los sólidos porosos utilizados como soportes para los iones metálicos se puede citar: el uso de sílice, alúmina, sílice-alúmina y resinas de cationes intercambiados, que han sido utilizados en la degradación y mineralización de colorantes.

El mecanismo de la descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  por oxidación homogénea Fenton sugiere varios agentes oxidantes involucrados en las reacciones de oxidación y especies como los radicales  $\text{HO}\bullet$ , principalmente. Para los sistemas heterogéneos esto es aún menos claro, siendo un tema de controversia. Algunos autores sugieren una etapa inicial de adsorción rápida de la molécula de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en los sitios activos de depósito de los iones metálicos ( $\equiv\text{M}^+(\text{III})$ ) y otros procesos de generación de especies menos oxidantes como los radicales superóxido  $\text{HO}_2\bullet$ , seguido regeneración de  $\text{Fe}^{3+}$  y la formación de los radicales hidroxilo de acuerdo a las reacciones 23 y 23.



Dónde: X representa la superficie del catalizador.

Una consecuencia de la elevada reactividad del agente oxidante es que los procesos avanzados de oxidación se caracterizan también por su baja selectividad, como se ha mencionado anteriormente; pudiendo ser una desventaja, sin embargo la alta reactividad de los agentes radicalarios puede ser una característica deseable en el caso de la eliminación de contaminantes de aguas residuales.

En vista de que se han sido probado soportes de tipo inorgánico para ser utilizados como catalizadores heterogéneos de tipo metálicos en la degradación y mineralización de colorantes, este trabajo propone también el uso de un soporte orgánico en el cual óxidos de

hierro y cobre fueron soportados y usados como material catalítico para la degradación de IC. El soporte orgánico usado fueron residuos de pimienta de Jamaica (*Pimenta dioca* L. Merrill) pertenece a la familia Myrtaceae. México exporta alrededor de 4.500 toneladas por año y la mitad de la producción se procesa en el país.

Durante el proceso de extracción de aceite a través de la destilación al vapor, hidrodestilación o extracción supercrítica los niveles el rendimiento del aceite de bayas obtenido varia de 3.0% a 4.5%. Los residuos de este proceso industrial en peso al año 1500 toneladas en México. Pimienta de Jamaica después de la extracción del aceite esencial es un material fibroso que contiene 23.1% de celulosa, 8.5% hemicelulosa y un 26.8% de lignina. La **Figura 7** muestra el aspecto de la baya empleada (45).



Figura 7. Pimienta de Jamaica (*Pimenta dioca* L. Merrill).

Es importante, ahondar sobre algunos conceptos básicos que involucran el soporte de partículas metálicas en materiales porosos usados en la catálisis heterogénea, los cuales se abordan en el próximo apartado número 4 de este documento.

## 4. Catálisis heterogénea: empleo de partículas metálicas soportadas (NPS).

Las nanopartículas metálicas (NP) y óxidos metálicos han sido objeto de numerosos estudios en las últimas décadas, debido a su alta actividad y especificidad de interacción. Las principales ventajas de las NP radica en su tamaño a escala nanométrico y a la existencia de una serie de estados degenerados discretos de energía en comparación con el estado convencional de energía (36). Éste fenómeno conlleva una disminución de la densidad de los estados electrónicos que puede facilitar la movilidad de las nanopartículas entre estados de oxidación.

Sin embargo, el pequeño tamaño y elevadas áreas superficiales les confiere una gran inestabilidad de tal forma que tienden a agregarse minimizando su energía con el objeto de estabilizarse.

Se han descrito diversos métodos con el objeto de estabilizar nanopartículas, incluyendo la adición de ligandos orgánicos, agentes de recubrimiento (“capping”) inorgánicos, el uso de líquidos iónicos, así como coloides y polímeros solubles (28,29,34,37–39).

Actualmente estudios acerca de tipos de nanomateriales en aplicaciones tecnológicas, como por ejemplo catálisis, biomedicina, electroquímica, sensores, entre otros, se ha incrementado todo ello fundamentado en las propiedades que los materiales a nanoescala proporcionan. Muchos de los trabajos se han focalizado en la investigación de métodos de síntesis, análisis estructural y aplicaciones catalíticas. La síntesis de nanomateriales se lleva a cabo principalmente, mediante dos estrategias:

**a) *Técnicas descendentes*** (llamadas top-down y basadas en métodos físicos): basada en la reducción del tamaño de una o más de las dimensiones físicas de los materiales másicos hasta límites nanométricos.

**b) Técnicas ascendentes** (llamadas bottom-up y desarrolladas a partir de técnicas sintéticas químicas): permiten la síntesis de nanomateriales mediante unidades de construcción más pequeñas, como moléculas o agregados de moléculas (28).

Como ejemplos de nanomateriales preparados mediante estas técnicas sintéticas se pueden citar, la síntesis de zeolitas (basada en el uso de agentes directores de la estructura, figura 8a) la síntesis de materiales mesoporosos (basada en el auto ensamblaje molecular, (figura 8b) y determinadas síntesis de nanopartículas y nanohilos (basada en el uso de moldes, (figura 8c) (20,29–31).

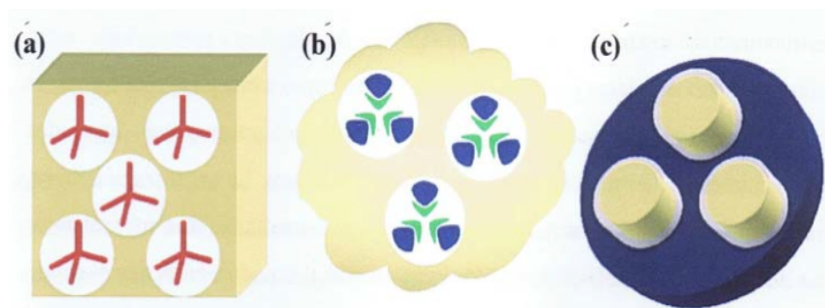


Figura 8. Representación esquemática de las tres técnicas empleadas en la construcción de nanomateriales : a) utilización de plantillas en rojo, que inducen a la formación del sólido (amarillo) a su alrededor y que mantiene su forma original durante la síntesis, b) auto ensamblaje de componentes individuales (azules y verdes) con estructuras supramoleculares en torno a las cuales crece el sólido (amarillo) y c) mediante el uso de moldes (Azul oscuro) es posible preparar sólidos (amarillo) que replican sus huecos mediante el crecimiento restringido en el espacio.

Los métodos tradicionales más empleados para incorporar grupos catalíticamente activos en matrices porosas o mesoporosas, han sido esencialmente métodos de síntesis *in situ* y post-síntesis, mediante los cuales se han insertado grupos funcionales en las paredes de las matrices con el objeto de limitar la movilidad de los centros catalíticamente activos (nanopartículas metálicas y complejos) y en consecuencia limitar la lixiviación y/o la aglomeración de las nanopartículas metálicas proporcionando estabilidad (35). Entre estas con las arcillas pilaradas (PILC's) han mostrado propiedades notables en la aplicación de

una gran variedad de reacciones catalíticas, por ejemplo, en reacciones tipo Friedel–Crafts para refinación de petróleo, descomposición fotocatalítica de contaminantes orgánicos, entre otras.

El uso de soportes/materiales porosos y mesoporosos como alternativa interesante para controlar la estabilización, la dispersión homogénea y el tamaño de dichas nanopartículas. Las propiedades específicas de las NPS están directamente relacionadas con su morfología, tamaño, la dispersión del metal o del óxido metálico sobre el soporte, la carga de metal y las propiedades electrónicas.

De esta forma, el uso de materiales porosos con propiedades texturales definidas presentan múltiples ventajas en la estabilización de las nanopartículas y óxidos metálicos nanométricos dando lugar a la generación de centros específicos de adsorción/interacción de interés en múltiples aplicaciones, así como la posibilidad de controlar el crecimiento y/o reducir la agregación de las nanopartículas además del aumento de su área superficial.

#### *4.1 Métodos de preparación de nanopartículas soportadas (NPS).*

Existen diversos métodos de preparación de nanopartículas soportadas, entre los que se incluyen: las metodologías físico-químicas convencionales de impregnación/reducción y coprecipitación, la precipitación/deposición, así como otros protocolos físicos y/o químicos más novedosos entre los que se incluyen la deposición fotoquímica, la deposición por ultrasonidos, láser, fluidos supercríticos, plasma, irradiación por microondas, y más recientemente por molienda mecánica.

Tradicionalmente las NPS son sintetizadas por el método de deposición/reducción convencional que consiste en la impregnación del soporte con la sal del precursor metálico en el primer paso, seguido de la reducción en corriente de H<sub>2</sub>, o con agentes reductores como: boro hidruro de sodio, hidracina, etc. (Figura 9) (40,41).

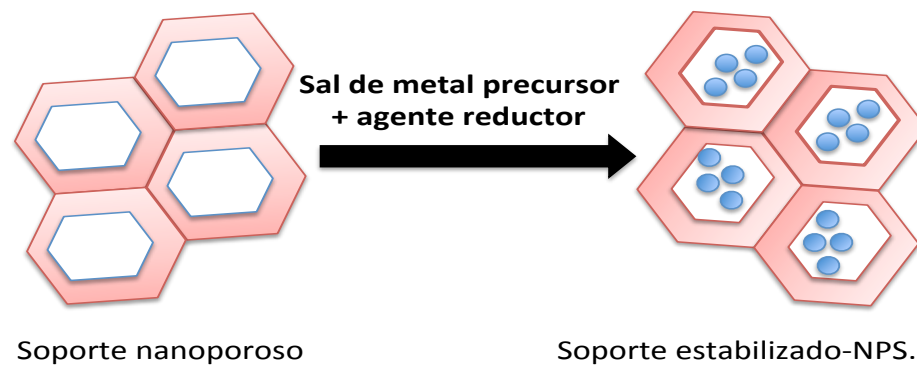


Figura 9. Preparación de nanopartículas soportadas sobre materiales porosos.

Debido a que la síntesis de nano partículas por método de reducción química es eficiente y fácil de llevar a cabo, este trabajo lo emplea para sintetizar la nanopartículas de Fe, Cu y Fe/Cu y  $M^+$ /soporte con el objeto de producir partículas estables y con suficientes sitios activos los cuales aseguren la remoción y mineralización (conversión de  $CO_2$  y  $H_2O$ ) de índigo carmín.

Ya que los PAO's han mostrado efectividad parcial en la degradación (mineralización) de estos compuestos orgánicos complejos, el empleo de peróxido de hidrogeno como generador de radicales libres oxidantes y hierro limitan el proceso de aplicación procesos Fenton clásicos debido los inconvenientes de aplicación en el proceso como: tiempos de minerazación largos, rangos de pH ácidos, obtención de lodos residuales, dosis controladas de peróxido de hidrogeno, costos en empleo de reactantes y de disposición de residuos.

En base a las propiedades que los materiales a escala nanométrica les son conferidas y a las ventajas de los procesos Fenton-like en contraste con los Fenton clásicos, este trabajo de investigación evalúa metales de transición con capacidad de actuar como agentes catalíticos en procesos de ozonación para generar especies radicalarias reactivas in situ para la degradación de índigo carmín, probando así, procesos sinérgicos Fenton, Fenton-like y ozonación en la degradación de moléculas estables como lo es el índigo carmín.

Diversas arcillas, zeolitas (naturales y sintéticas) intercaladas con pilares de hierro principalmente, películas de Nafion, resinas poliméricas, carbones activados, cenizas y aluminosilicatos han sido empleadas como materiales de soporte y estos, han sido probados en la oxidación Fenton (34,35) para incrementar su eficiencia catalítica entre el peróxido de hidrogeno y hierro (II).

Se han descrito diversos métodos con el objeto de estabilizar partículas a tamaño nanométrico para mejorar sus propiedades catalíticas y área superficial, de tal manera, este trabajo también estudio el efecto de partículas de carácter nanométrico soportadas en un material de orgánico lignocelulosico producir partículas estables y con suficientes sitios activos que aseguren la remoción y mineralización (conversión de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ ) de índigo carmín.

El soporte usado fue Pimenta dioca L. Merrill residual del procesos de extracción de sus aceites esenciales. El metal soportado sobre este material también fue sometido a procesos Fenton y ozonación.

## *Capítulo 2*

---

### ***OBJETIVOS DEL PROYECTO***

### 2.1 Hipótesis

Los procesos de oxidación avanzada/ozono, catalizados por sistemas metálicos (óxidos metálicos de Fe y Cu), son eficientes en la remoción de índigo carmín en tiempos cortos logando la parcial mineralización de la molécula.

### 2.2 Objetivo general

Emplear materiales (óxidos metálicos de Fe y Cu), capaces de catalizar procesos avanzados de oxidación/ozono para promover la degradación del índigo carmín hasta parcial mineralización en tiempos cortos de manera eficiente.

### 2.3 Objetivos particulares

- ❖ Sintetizar materiales de tipo metálico de cobre, hierro, hierro/cobre y materiales soportados en un sustrato de tipo orgánico (*Pimenta dioca* L. Merrill) mediante el método de reducción química.
- ❖ Caracterizar sistemas metálicos de cobre, hierro, hierro/cobre y materiales soportados en un sustrato de tipo orgánico (*Pimenta dioca* L. Merrill), mediante técnicas espectroscópicas resonancia paramagnética electrónica, análisis de área superficial, microscopia electrónica de barrido y análisis de dispersión de energía, para comprobar y conocer los materiales sintetizados.
- ❖ Probar los materiales sintetizados en un reactor de flujo ascendente con usando como molécula modelo al índigo carmín.
- ❖ Determinar las condiciones de aplicación en procesos individuales y conjuntos.
- ❖ Evaluar los materiales sintetizados usando como respuesta la degradación de índigo carmín usando técnicas analíticas tales como espectroscopia ultravioleta visible, carbono orgánico total y demanda química de oxígeno.

## 2.4 Metodología

La figura 10, describe las etapas principales para el desarrollo experimental de este proyecto de investigación, la cual fue clasificada en cuatro etapas principales y es descrita a detalle en la parte posterior.

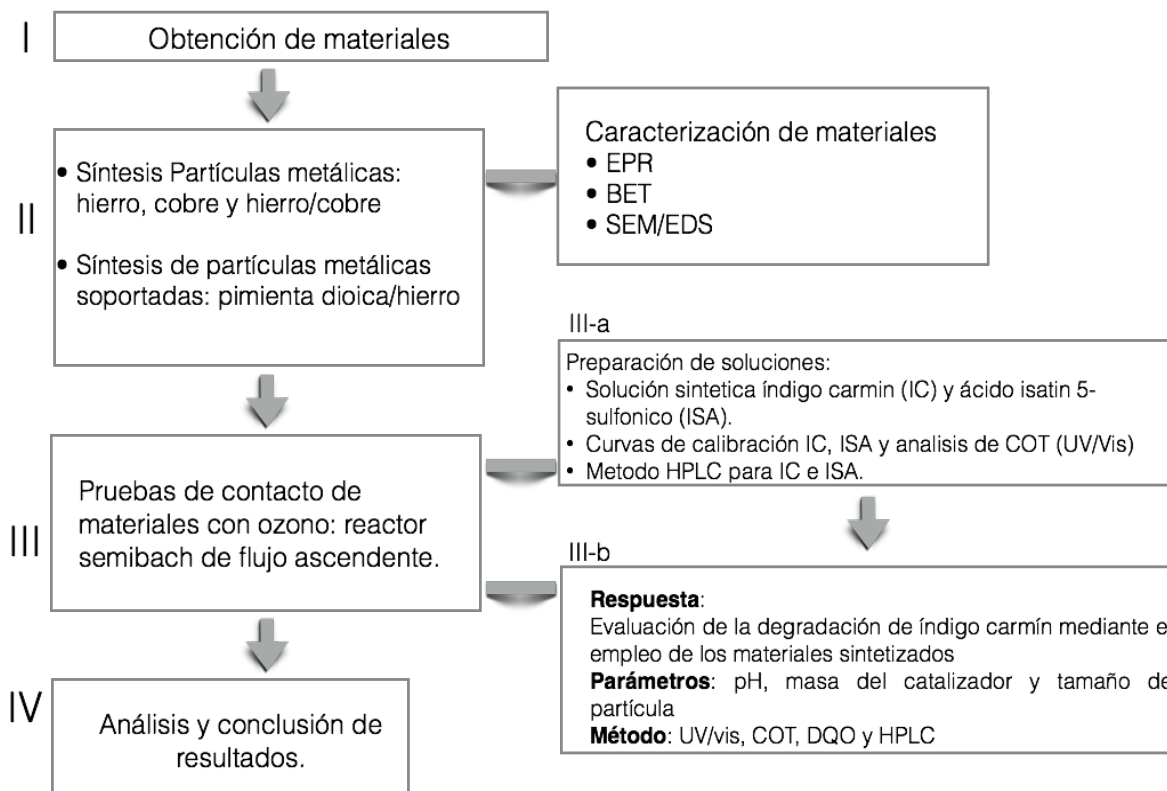


Figura 10. Diagrama de bloques de metodología empleada.

### I. Obtención de materiales y reactivos.

La primera etapa consistió en la adquisición de reactivos y el material de tipo orgánico (Pimienta dioica L. Merrill). Cabe resaltar que este material es obtenido como un producto de residuo proveniente de un proceso de hidro-destilación en el cual los aceites esenciales fueron removidos. El material fue lavado con una solución etanol-agua (40-60% v / v), con el fin de eliminar las sustancias de color, posteriormente fue secado a 70 °C durante 24 h. Como parte final del acondicionamiento de este material se tamizo a través de mallas tamaño no. 10, 80 y 170 para la obtención de partículas tamaño 2.00, 0.177 y 0.088 mm,

respectivamente. Después se almacenó en un desecador y posteriormente fue caracterizado encontrando un contenido de 23.1% de celulosa, 8.5% hemi-celulosa y el 26.8% de lignina.

II. *Síntesis Partículas metálicas: hierro, cobre y hierro/cobre y partículas metálicas soportadas: pimienta dioica/hierro.*

Partículas metálicas: hierro, cobre y hierro/cobre: Partículas de hierro fueron sintetizadas mediante 250 ml de solución de  $\text{FeSO}_4$  0.01M, solución la cual fue mezclada con 15 ml de 0.1M solución de NaOH y 60 ml de 0.25M  $\text{NaBH}_4$ . La suspensión resultante se filtró a vacío y el sólido se lavó con acetona de grado reactivo. Las partículas de Cu se sintetizaron de una manera similar por separado usando sulfato de cobre (II). El sistema metálico binario Fe/Cu, fue sintetizado con 250 ml de 0.01M de sulfato de hierro (II) y 250 ml de 0.01M de sulfato de cobre, los cuales fueron mezclados en un vaso de precipitado a 300 rpm usando agitadores de vidrio. El pH de la solución se ajustó por la adición gota a gota de una solución de NaOH 0.5M a 7 y se controló con un potenciómetro (15 Conductronic Digital pH-mV-pH-Meter °C). Posteriormente, la reducción química del sistema metálico binario fue llevada a cabo mediante la adición de un exceso (1.1M, 60 ml) de solución de borohidruro de sodio en una atmosfera de nitrógeno. El precipitado de color negro se agitó 15 minutos y fue filtrado al vacío a través de un filtro acetato de celulosa de 0.2 mm. El borohidruro en exceso se eliminó con etanol y acetona.

Partículas metálicas soportadas: pimienta dioica/hierro: En este trabajo también fueron empleados residuos de pimienta de Jamaica como material poroso para el soporte de hierro. El procedimiento se describe a continuación: 10 g de catalizador soportado en el material de tipo orgánico (Pimienta dioica L. Merrill) (etiquetado en este proyecto como MPS) fueron colocados en un matraz Erlenmeyer de 500 ml y mezclados con 250 ml de una solución 0.01M de  $\text{FeSO}_4$  24 h bajo agitación continua a temperatura ambiente y atmósfera de  $\text{N}_2$ . A continuación se añadieron 10 ml de solución de NaOH 0.1M y la suspensión resultante se mantuvo bajo agitación durante más de media hora. Después de este tiempo, 60 ml de solución de  $\text{NaBH}_4$  0.25M se añadieron gradualmente a fin de

obtener las partículas metálicas a través de la reacción de reducción química. Después el sólido fue filtrado a vacío y lavado con acetona de grado reactivo y etiquetado y etiquetado como MPS/Fe. Los materiales sintetizados soportados y no soportados fueron caracterizados mediante las técnicas a continuación mencionadas:

- Microscopio electrónico de barrido (SEM) y microanálisis por dispersión de energía (EDS).

Se utilizó microscopía electrónica de barrido de alto vacío y microanálisis elemental por espectroscopia de rayos X de energía dispersa para determinar la composición elemental y observar los cambios estructurales de los materiales metálicos y soportados antes y después de cada tratamiento. Las imágenes fueron obtenidas en un instrumento JEOL JSM 6510LV a 15 kV.

- Espectrometría de resonancia paramagnética de electrones (EPR).

La determinación del estado de oxidación del metal en los materiales metálicos, bimetálicos y soportados fue realizado mediante la información de electrones desapareados mediante el análisis EPR para los materiales antes y después del tratamiento respuesta de degradación de índigo carmín (IC). Las mediciones se llevaron a cabo en un tubo de cuarzo a 77K con un espectrómetro JEOL JES-TE300. La calibración externa del campo magnético se hizo con una precisión gaussmeter JEOL ES-FC5. Adquisición y manipulaciones de los espectros fueron realizadas utilizando el programa ES-IPRITS/TE.

- Análisis de superficie específica BET.

Las áreas superficiales los materiales metálicos, bimetálicos y metálicos soportados antes y después del tratamiento de ozonación fueron determinadas por la técnica estándar multipunto de adsorción de nitrógeno, utilizando un aparato Micromeritics Gemini 2360.

### III. Pruebas de contacto de materiales con ozono: reactor semibach de flujo ascendente.

III-a: Preparación de soluciones estándar: Muestras provenientes del reactor tomadas a intervalos de tiempo específicos fueron analizadas empleando como respuesta la degradación y/o remoción del colorante índigo carmín y su principal producto de degradación el ácido isatin sulfónico empleando estándares grado reactivo. Para ello se utilizó un espectrofotómetro Lambda 25 UV-Vis espectrofotómetro Perkin Elmer Modelo

con un rango de longitud de onda de 190 a 1000 nm. Los estándares y las muestras se escanearon a una velocidad de  $960 \text{ nms}^{-1}$  en una celda de cuarzo con 1 cm de trayectoria óptica en un rango de longitud de onda de 200-900 nm. Las curvas de calibración para la cuantificación de las muestras son expuestas en la **Figura 11** y **Figura 12** y evidencian un claro ajuste al modelo de la recta. La absorbancia máxima para IC se encontró en 610 nm y para el ácido isatin 5-sulfónico se determinó a 303 nm.

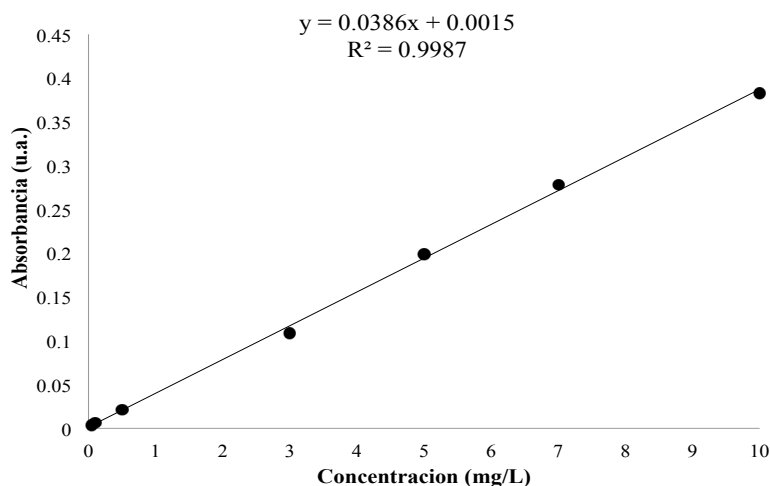


Figura 11. Curva de calibración para índigo carmin.

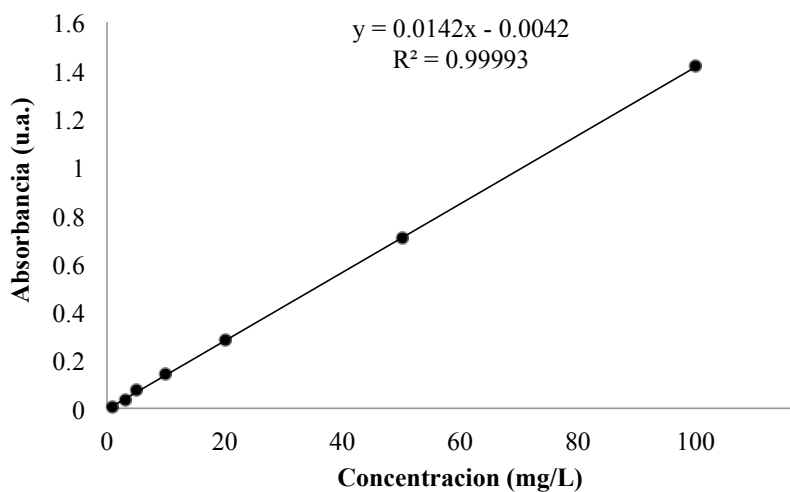


Figura 12. Curva de calibración para el ácido isatin 5-sulfónico.

Con el objeto de determinar cualitativamente la degradación total del IC mediante el proceso de aplicación para las partículas MPS/Fe-Ozono y con base a la naturaleza del

soporte de tipo orgánico lo cual podría suponer más compuestos no provenientes del IC durante el proceso, se procedió a evaluar la degradación mediante cromatografía de líquidos de alto rendimiento (HPCL). Estándares grado reactivo de índigo carmin (IC), ácido Isatin 5-sulfónico (ISA) y ácido oxálico (AO) fueron usados para determinar el tiempo de retención los cuales son indicados en la **Tabla 6**.

Tabla 6. Tiempos de retención para estándares en HPCL.

TR (min)		
Estándar IC	Estándar ISA	Estándar AO
7.911±5	6.465±5	2.449±5

Las muestras de los tratamientos, obtenidas a diferentes tiempos del proceso (MPS/Fe-Ozono) y los estándares fueron inyectados a un sistema isocrático en un volumen de 0.5 ul a una temperatura de 20 °C, empleando una fase móvil acetonitrilo-metanol (v/v: 95/5), una columna Phenomenex Luna 5 µm C18, 250Å~4.6 mm, a una longitud de onda de 290 nm, en un equipo Waters 600 utilizando el software Empower 2. Los cromatogramas obtenidos para el estándar de índigo carmin (IC), ácido Isatin 5- sulfónico (ISA) y ácido oxámico (AO), son mostrados en la **Figura 13** y **Figura 14** respectivamente.

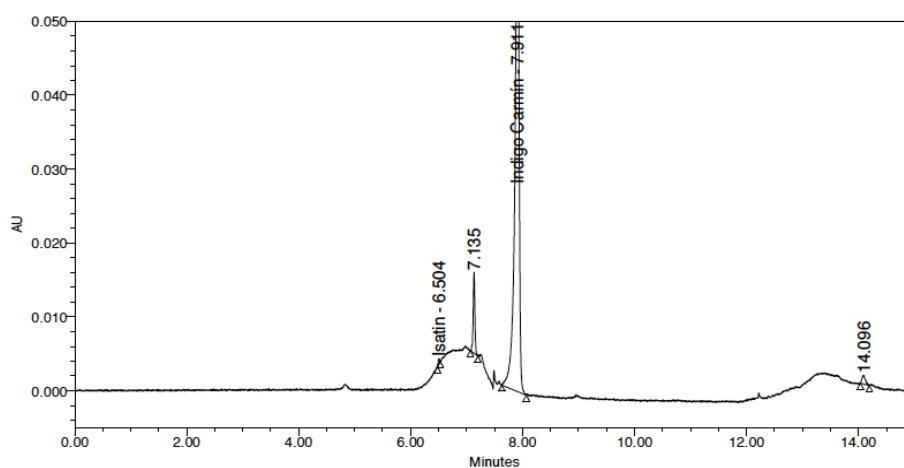


Figura 13. Cromatograma HPCL para estándar de índigo carmin, [IC]= 0.5 mgL<sup>-1</sup>.

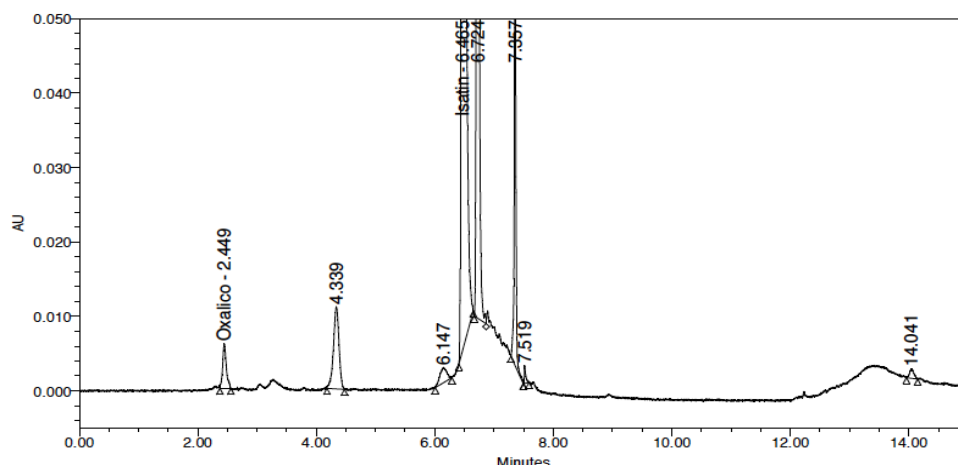


Figura 14. Cromatograma para estándares de ácido Isatin 5-sulfónico [ISA]= 10 mgL<sup>-1</sup> y ácido oxálico [AO]=0.5 mg/L

III-b: Parámetros de evaluación para los materiales probados: materiales fueron probados mediante diferentes tratamientos de ozonación, llevados a cabo en un reactor de columna de burbujas de flujo ascendente de un volumen de 1L. El ozono se alimentó a través de un difusor de gas con un tamaño de poro de 2 micras y fue generado in situ a partir de aire seco por un generador de ozono (Tecnología de Ozono del Pacífico), con una producción media de ozono de 0.005 gdm<sup>-3</sup>. Un destructor de ozono catalítico (d41202 Tecnología Pacífico) fue empleado para destruir el exceso de ozono en la salida del reactor de columna de burbujas, para no ser descargado a la atmósfera. Las variables evaluadas para todos los tratamientos fueron el tamaño de partícula (para Pimienta dioica L. Merrill (MPS)) y la concentración de sólidos (para Fe(II), Cu(II), Fe/Cu y MPS/Fe) y el efecto de el pH. Todos los experimentos se llevaron a cabo a temperatura ambiente (19°C ± 2).

Para determinar el grado de mineralización de índigo carmín, análisis de carbono orgánico total (TOC) se realizaron en un analizador Shimadzu TOC-LCPH/CPN, así como la demanda química de oxígeno (DQO) de las muestras después de los tratamientos siguiendo los procedimientos estándar. A fin de establecer la capacidad de adsorción índigo carmín (IC) sobre de los materiales sintetizados, se llevaron a cabo pruebas de adsorción sin el suministro de ozono.

## 2.5 Infraestructura

### Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable (CCIQS)

- ❖ Espectroscopia UV-vis  
Perkin Elmer Modelo Lambda 25 UV-vis (rango de longitud de onda de 190-1100 nm).
- ❖ Análisis de Carbono orgánico total (TOC).  
TOC-LCPH/CPN Marca Shimadzu.
- ❖ El ozono fue generado in-situ a partir de aire seco por un generador de ozono (Ozone Technology Pacífico), con una producción media de ozono de 0,005 gdm<sup>-3</sup> y un destructor de ozono marca Pacific Technology d41202 conectado a la salida del reactor.
- ❖ Digestor de DQO

### Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ)

- ❖ Microscopía electrónica de barrido (SEM)  
JEOL JSM 6510LV a 15 kV con 10 mm WD usando ambas señales de electrones secundarios y retrodispersados. Las muestras fueron recubiertas con una delgada película de 20 nm de oro usando Denton Vacuum DESK equipo de pulverización catódica IV con un objetivo de oro.
- ❖ Microanálisis por dispersión de energía (EDS)  
Instrumento usado PentaFetx5 Oxford.

### Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM)

- ❖ Sistemas de espectrometría de resonancia paramagnética de electrones (EPR).

### Industria privada

- ❖ Cromatografía de líquidos de alto rendimiento (HPLC)

## *Capítulo 3*

---

### *Resultados*

De este trabajo de investigación se derivaron dos publicaciones en revistas indizadas, las cuales llevan por título y se pueden encontrar en este documento:

- T. Torres-Blancas, G. Roa-Morales, C. Barrera-Díaz, F. Ureña-Nuñez, J. Cruz-Olivares, P. Balderas-Hernández, and R. Natividad. Ozonation of Indigo Carmine Enhanced by Fe/Pimenta dioica L. Merrill Particles. *International Journal of Photoenergy*, Volume 2015 (2015), Article ID 608412.

Publicado en *International Journal of Photoenergy*, editorial Hundawi con un factor de impacto de 1.563.

- T. Torres-Blancas; G. Roa-Morales, R. Natividad, A. Dorazco-Gonzalez , F. Ureña-Nuñez, C. Barrera-Diaz, Enhancement of ozonation efficiency by using a bimetallic Fe-Cu system. *Chemical Engineering Journal*.

La cual se encuentra en un estatus de revisión por el editor del *Journal Chemosphere*, editorial Elsevier ISSN: 0045-6535 y con un factor de impacto de 3.340.

Las cuales son presentadas a continuación.

3.1 Ozonation of indigo carmine enhanced by Fe/Pimenta dioica L. Merrill particles

18/2/2015

thereza\_btt - Yahoo Mail

groam@uaemex.mx

Hoy a las 5:10 A.M.

Para

CC chemsam50@gmail.com Yo reynanr@gmail.com patbh2003@yahoo.com.mx  
cbd0044@yahoo.com y 2 más...

Dear Dr. Roa-Morales,

The review of the Research Article 608412 titled "OZONATION OF INDIGO CARMINE ENHANCED BY Fe/PIMENTA DIOICA PARTICLES," by Gabriela Roa-Morales, Teresa Torres-Blancas, Reyna Natividad, Patricia Balderas Hernández, Carlos E. Barrera-Díaz, Julian Cruz Olivarez and Fernando Ureña-Nuñez submitted to International Journal of Photoenergy, has been completed, and I am pleased to inform you that your manuscript has now been accepted for publication in the journal.

The special issue for which the paper is being processed is  
"Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment 2014"

The publication process of your manuscript will be initiated upon the receipt of the electronic files. Please login to the Manuscript Tracking System at the link below using your username and password, and upload the electronic files of your final accepted version within the next 2-3 days.

<http://mts.hindawi.com/author/608412/upload.files/>

The electronic files should include the following:

- 1- Source file of the final accepted manuscript (Word or TeX/LaTeX).
- 2- PDF file of the final accepted manuscript.
- 3- Editable Figure files (each figure in a separate eps/postscript/word file) if any, taking into consideration that tiff, jpg, jpeg, bmp formats are not editable.

Thank you again for submitting your manuscript to International Journal of Photoenergy.

Best regards,

Meenakshisundaram Swaminathan  
[chemsam50@gmail.com](mailto:chemsam50@gmail.com)

## Research Article

# Ozonation of Indigo Carmine Enhanced by Fe/*Pimenta dioica* L. Merrill Particles

Teresa Torres-Blancas,<sup>1</sup> Gabriela Roa-Morales,<sup>1</sup> Carlos Barrera-Díaz,<sup>1</sup> Fernando Ureña-Núñez,<sup>2</sup> Julian Cruz-Olivares,<sup>1</sup> Patricia Balderas-Hernandez,<sup>1</sup> and Reyna Natividad<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidad Autónoma del Estado de México, (UAEMex), Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable (CCIQS), UAEM-UNAM, Carretera Toluca-Atlaconulco, Km 14.5, 50200 Toluca, MEX, Mexico

<sup>2</sup> Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ), Carretera México-Toluca s/n, 52750 La Marquesa Ocoyoacac, MEX, Mexico

Correspondence should be addressed to Gabriela Roa-Morales; groam@uaemex.mx and Reyna Natividad; reynanr@gmail.com

Received 2 October 2014; Accepted 17 February 2015

Academic Editor: Meenakshisundaram Swaminathan

Copyright © Teresa Torres-Blancas et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Green synthesis of metallic particles has become an economic way to improve and protect the environment by decreasing the use of toxic chemicals and eliminating dyes. The synthesis of metal particles is gaining more importance due to its simplicity, rapid rate of synthesis of particles, and environmentally friendly. The present work aims to report a novel and environmentally friendly method for the synthesis of iron particles using deoiled *Pimenta dioica* L. Merrill husk as support. The indigo carmine removal efficiency by ozonation and catalyzed ozonation is also presented. Synthesized materials were characterized by N<sub>2</sub> physisorption and scanning electron microscopy (SEM/EDS). By UV-Vis spectrophotometry the removal efficiency of indigo carmine was found to be nearly 100% after only 20 minutes of treatment under pH 3 and with a catalyst loading of 1000 mgL<sup>-1</sup>. Analytical techniques such as determination of the total organic carbon content (TOC) and chemical oxygen demand (COD) showed that iron particles supported on deoiled *Pimenta dioica* L. Merrill husk can be efficiently employed to degrade indigo carmine and achieved a partial mineralization (conversion to CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O) of the molecule. From the results can be inferred that the prepared biocomposite increases the hydroxyl radicals generation.

## 1. Introduction

1  
2  
3  
Textile industry is the greatest consumer of high quality fresh water per kg of treated material. Its production processes, due to their nature, significantly contribute to pollution, since the wastewater is a source of persistent organic pollutants. This is reflected on high chemical oxygen demand (COD) values. Textile wastewater also contains chemicals such as formaldehyde, azo dyes, dioxins, and heavy metals [1–3]. These contaminants are mostly toxic, carcinogenic, and persistent. Dyes are mostly complex molecules and are naturally degraded under high temperature, alkaline conditions, ultraviolet (UV) radiation, and other radical initiators generating the formation of by-products many times more toxic to the environment than the original dye [4]. The generated by-products are known to cause perturbations in the aquatic life and food. In addition, textile dyes are

designed to be resistant to microbial, chemical, thermal, and photolytic degradation and thus producing recalcitrant compounds [5]. Thus, an effective and economical technique for removing dyes from textile wastewaters is needed. In this sense, several conventional methods for treating textile industry effluents have been studied, such as photodegradation, adsorption, filtration, coagulation, and biological treatments [6, 7]. However, due to the stability of the molecules of dyes some of these methods are not completely effective and/or viable. In this sense, advanced oxidation processes (AOPs) have been studied in order to destroy the dye molecules, decolorize the wastewater, and reduce organic pollution. Among these advanced oxidation processes (AOPs), ozonation has drawn attention. Ozonation is an effective, versatile, and environmentally sound technique that has been proven as a good method for color removal [8, 9]. It oxidizes organic pollutants via two pathways: direct

TABLE 1: Effect of solid material on the final total organic carbon content.

	MPS-O <sub>3</sub>	MPS/Fe-O <sub>3</sub>	NP-Fe	O <sub>3</sub>
Total organic carbon (mgL <sup>-1</sup> ) 20 min	272 ± 5	48 ± 5	80 ± 5	202 ± 5
Total carbon (mgL <sup>-1</sup> ) 20 min	274 ± 5	50 ± 5	82 ± 5	205 ± 5
Inorganic carbon (mgL <sup>-1</sup> ) 20 min	3 ± 5	1 ± 5	3 ± 5	3 ± 5

Initial total organic carbon = 202 ± 5 mgL<sup>-1</sup>.

oxidation with ozone molecules and/or the generation of free-radical intermediates, such as the HO<sup>•</sup> radical, which is a powerful, effective and non-selective oxidizing agent [10,11]. However, the oxidation rate by ozonation is limited by the chemical and molecular stability of the pollutant [2,12,13,14]. In order to enhance the ozone oxidation capabilities the addition of metallic particles as catalysts has been suggested [12]. In this context, transition metals are preferred since they exhibit properties that promote free radicals production during the ozonation process. Colloidal particles, either alloyed or core-shelled, have attracted significant attention due to new properties that emerge from the combination of different metals (synergistic effect) in the nanoscale and to the consequent enhancement of the physical and chemical properties of the resulting material [15,16]. The application of metallic particles supported on solid surfaces has been previously reported [17,18]. It was found that the substrates containing immobilized particles have several functions in analytical chemistry. In general terms, the immobilization of particles or nanoparticles on a solid substrate shows several advantages for analytical applications [19]. Regarding Advanced Oxidation Processes, metal-catalyzed ozonations have particularly drawn

TABLE 2: Characteristics of catalytic materials.

	MPS	MPS/Fe
Specific surface area (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	2.40	4.58
Cumulative pore volume (cm <sup>3</sup> (STP) g <sup>-1</sup> )	0.55	1.05
Mean pore diameter (nm)	4.45	6.61
Total pore volume ( $p/p_o = 0.990$ ) (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	2.67E - 03	7.58E - 3
Carbon	54.61%	17.29%
Oxygen	42.84%	59.65%
Sodium	0.57%	20.76%
Calcium	1.99%	0.58%
Iron	0%	1.72%

attention for water decontamination and therefore the use of metallic particles is being extensively investigated [20,21]. In this context, the main aim of this study is to test a new biocomposite material, which consists of stable iron particles using de-oiled *Pimenta dioca* L. Merrill husk as support. The evaluation of the removal efficiency using ozonation and catalyzed ozonation of indigo carmine is presented. Allspice (*Pimenta dioca* L. Merrill) belongs to the Myrtaceae family. Mexico exports around 4500 tons per year and half the production is processed in the country. During the oil extraction processes either through steam distillation, hydro-distillation or supercritical extraction the berry oil yield ranges from 3.0 to 4.5%. The residue of the oil extraction processes is at least 95.5% in weight, reaching annually 1500 tons in Mexico. Exhausted allspice is a fibrous material that contains 23.1% cellulose, 8.5% hemi-cellulose, 26.8% lignin and is the essayed bio-support in this work [22].

## 2. Materials and methods

### 2.1 Reagents

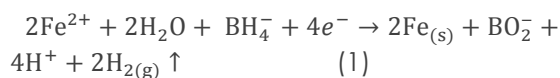
The crushed de-oiled residue of allspice was obtained as a product of a hydro-distillation process. This waste was first washed with an ethanol-water solution (40-60% v/v), in order to eliminate colored and remaining substances, later on, it was dried at 70 °C for 24 h. Once the adsorbent was cooled down, it was sieved through no. 10, 80 and 170

meshes, obtaining particles sized 2.00, 0.177 and 0.088 mm, respectively. It was then stored in a desiccator. Sodium hydroxide, sulfuric acid, sodium borohydride, iron sulfate and indigo carmine (IC) dye analytical grade were purchased from Sigma-Aldrich Chemicals. Ozone was generated *in-situ* from dry air by an ozone generator (Pacific Ozone Technology), with an average ozone production of  $0.005 \text{ gdm}^{-3}$ .

### 2.2 Synthesis of iron particles and iron supported on de-oiled allspice husk

Using porous materials is an interesting alternative to control the stability of zero-valent particles [16]. It has been previously reported that the employment of porous materials improve the stability and catalytic properties of supported metal particles and nanoparticles [6]. In this work de-oiled allspice husk was employed as porous material for the synthesis and stabilization of metal particles. The synthesis and support of iron particles on de-oiled allspice husk was as follows: approximately 10 g of de-oiled allspice husk (MPS) were placed in a 500 mL Erlenmeyer flask and mixed with 250 mL of a 0.01 M  $\text{FeSO}_4$  solution for 24 h under continuous stirring at room temperature and  $\text{N}_2$  atmosphere. Then 10 ml of 0.1 NaOH solution were added and the resulting slurry was kept under stirring for further half an hour. After this time, 60 mL of 0.25 M  $\text{NaBH}_4$  solution were gradually added in order to obtain the metallic particles via reaction 1 [16]. After vacuum filtration, the solid was washed with reagent grade acetone and labelled as MPS/Fe. To synthesize the unsupported iron particles (Fe-NP), 250 mL of 0.01 M  $\text{FeSO}_4$  solution were mixed with 15 mol of 0.1 NaOH solution and 60 mL of 0.25 M  $\text{NaBH}_4$ . The resulting slurry was also filtered under vacuum and the solid was

washed with reagent grade acetone and labelled as Fe-NP.



### 2.3 Ozonation

The different ozonation treatments were conducted in a 1L upflow bubble column reactor (see figure 1). Ozone was fed through a gas diffuser with a pore size of 2  $\mu\text{m}$ . A heated catalytic ozone destructor (Pacific Technology d41202) was employed in order to destroy the excess of ozone in the outlet of the glass bubble column reactor so there was not ozone being discharged to atmosphere. Samples were taken at specific time intervals to be analyzed. All experiments were carried out at room temperature ( $19^\circ\text{C} \pm 2$ ), pH was adjusted at 3.0 with analytical grade sulfuric acid and sodium hydroxide, the initial IC concentration was  $1000 \text{ mgL}^{-1}$ . The assessed variables were particle size and solid concentration. In order to establish the IC adsorption capacity of the synthesized materials, every one of them was placed into an IC solution without feeding ozone. In these experiments the IC concentration at specific time intervals was established by UV-Vis spectrophotometry.

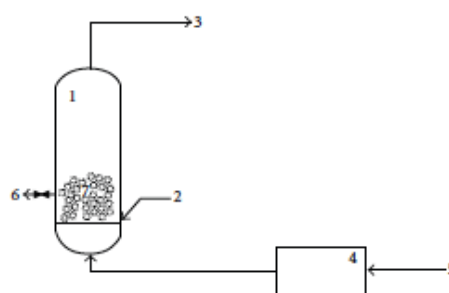


FIGURE 1: Schematic of the apparatus for the ozonation reaction. (1) Upflow glass bubble column reactor. (2) Porous glass (gas diffuser). (3) Pacific Technology D412 ozone destructor. (4) Ozone generator. (5) Dry air inlet. (6) Sample valve. (7) Reaction solution.

#### 2.4 Chemical analysis

To determine the concentration of indigo carmine at specific time intervals a spectrophotometric technique was employed. For such a purpose an UV-Vis Perkin Elmer Lambda 25 model spectrophotometer was used. Samples were analyzed in the range of 200 to 900 nm with a scan rate of  $960 \text{ nm s}^{-1}$ . A maximum absorbance of 610 nm was found and ascribed to the indigo carmine (IC) dye. The degree of mineralization of indigo carmine was determined by measuring the total organic carbon with a TOC-LCPH/CPN Shimadzu total organic carbon analyzer. The chemical oxygen demand of the samples was determined by using the American Public Health Association (APHA) standard procedures [23].

#### 2.5 Characterization

##### 2.5.1 Scanning Electron Microscopy (SEM/EDS)

Images were obtained in a JEOL JSM 6510LV instrument at 15 kV with 10 mm WD using both secondary and backscattered electron signals. Samples were coated with a 20 nm thin film of gold using Denton Vacuum DESK IV sputtering equipment with a gold target. X-ray energy dispersive spectroscopy analyses were performed in an Oxford PentaFetx5 that was calibrated prior all analyses with a copper standard

##### 2.5.2 BET analysis

Surface area and pore characteristics of de-oiled allspice husk original (MPS) and de-oiled allspice husk original with iron particles (MPS/Fe) were determined by  $\text{N}_2$  gas BET analysis (GEMINI 2360 instrument) obtained from nitrogen adsorption at 77 K. The nitrogen adsorption isotherms were recorded up to a relative pressure to assess the total pore volume. Porosity was determined using the pore volume and density.

### 3. Results and discussion

#### 3.1 Ozonation

##### 3.1.1 Effect of adding unsupported and supported iron particles on IC concentration

The ozonation of IC was performed in the bubble column reactor with unsupported iron particles (NP-Fe), original de-oiled allspice husk (MPS) and supported iron particles on de-oiled allspice husk (MPS/Fe). All experiments were conducted with an initial IC concentration of  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ . The initial absorption spectrum shows IC absorption band with a maximum at 610 nm (see figure 2). This band was monitored in the ozonation experiments conducted with each material (NP-Fe, MPS and MPS/Fe). Figure 2 shows that the band at 610 nm decreases significantly for MPS/Fe at 20 minutes in compared to others, suggesting greater effectiveness in the degradation of IC. The absorption band with a maximum at 300 nm is associated with  $\pi$  bonds and these are decreased by 20% with the application of ozone ( $\text{O}_3$ ), ozone/MPS ( $\text{O}_3/\text{MPS}$ ), Ozone/iron ( $\text{O}_3/\text{iron particles NP-Fe}$ ), indicating that the molecule has not been completely degraded. These  $\pi$  bonds are the result of breakingdown the IC molecule by the action of free radicals generated during the ozonation process.

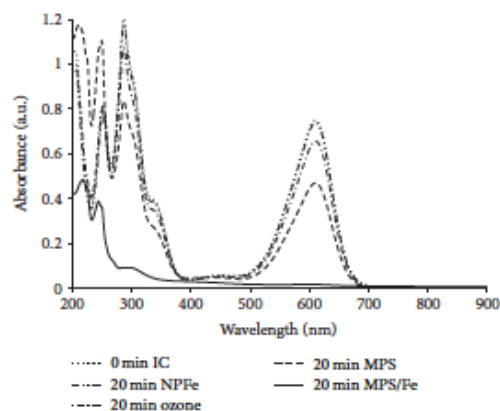


FIGURE 2: Effect of the addition of unsupported and supported iron particles on UV-Vis spectra of indigo carmine solution after 20 minutes of ozonation.

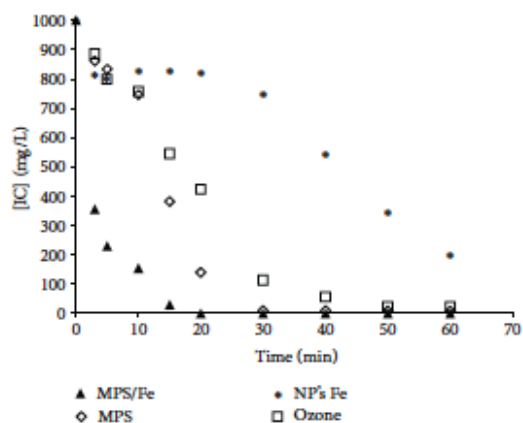


FIGURE 3: Effect of the material and time on IC concentration [▲] supported on deoiled allspice husk (MPS/Fe), [◇] deoiled allspice husk (MPS), [•] iron metal particles (NP-Fe), and [□] indigo carmine (IC) only ozone.

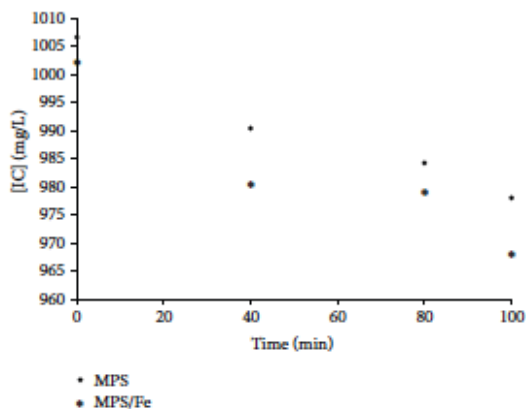


FIGURE 4: Effect of type of added material and time on IC concentration without ozone.

Figure 3 shows the IC concentration profile as function of time. It can be observed that the degradation of IC is fastest when the material with the supported iron particles (MPS/Fe) is employed. MPS/Fe leads to nearly complete degradation of the dye after only 20 min of ozonation. In heterogeneous catalysis the positive effect of the support textural properties on the active sites dispersion and availability is well known. In this context, hydroxo (OH) or oxo (=O) groups in the synthesis stage provide of a greater surface area for the synthesis of metal particles onto the material [22].

The adsorption capacity of the MPS and MPS/Fe materials was tested in the absence of bubbling ozone. Figure 4 shows the results for the two types of materials. None of the two materials (MPS or MPS/Fe) shows an important capacity of adsorption during the contact time.

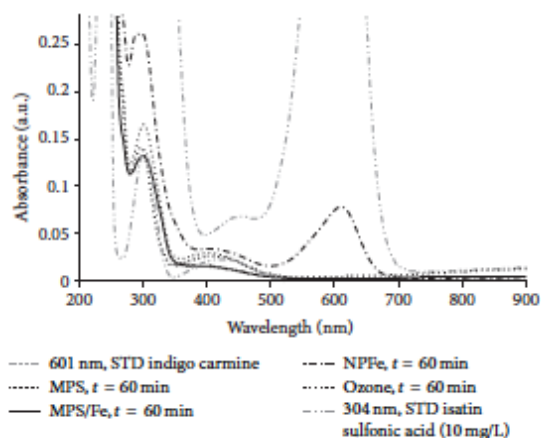


FIGURE 5: Effect of added material type on the ozonation process on UV-Vis spectra. Reaction time: 60 minutes.

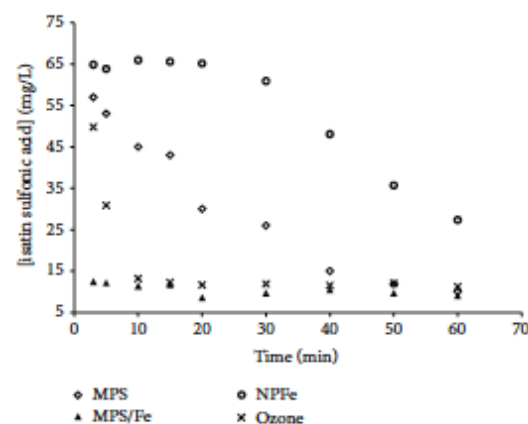


FIGURE 6: Effect of the tested materials on Isatin sulfonic acid concentration.

To elucidate the produced compounds reluctant to further degradation during each treatment, the UV-Vis spectra of the reacting solution as function of time were analyzed (figure 5). It can be seen from this figure that the spectrum corresponding to the IC has two absorption bands with maxima at 610 and 340 nm. The first band is characteristic of IC and the latter can be ascribed to auxochromes (N, SO<sub>3</sub>) attached

to the benzene ring. One of the main products when the IC is degraded by ozonation is isatin sulfonic acid, which exhibits a maximum of absorption of 304 nm radiation. The presence of this by-product was detected by analysis of a standard reagent grade in UV-Vis. When only ozone is applied to the IC solution, it was observed that the maximum absorbance at 610 nm decreases and this indicates the characteristic blue color is also decreasing. This may be due to the lost of sulphonate group since this works as auxochrome and therefore increases color intensity. From figure 6, it is evident that the addition of MPS/Fe to the ozonation process decreases the concentration of isatin sulfonic acid generated by the degradation of IC in greater proportion than the other types of solids. It is worth observing that the support does also have a positive effect on isatin degradation. This, however, is considerably slower than when MPS/Fe is employed. Thus, the use of MPS/Fe not only enhances the IC degradation but also markedly reduces the concentration of the main subproduct (Isatin sulfonic acid) generated during the ozonation process.

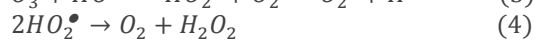
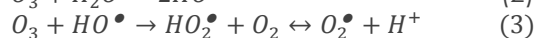
*3.1.2 Effect of adding unsupported and supported iron particles on total organic carbon and chemical oxygen demand.*

Table 1 shows that the use of MPS increases the total carbon (TOC) during the degradation of IC. This can be ascribed to the degradation of the de-oiled crushed material during the ozonation process. Nonetheless, the addition of supported iron particles to the ozonation process substantially enhances total organic carbon removal. Table 1 shows that the use of MPS/Fe not only makes IC degradation faster but also inhibits degradation of the support. According to the analysis of total organic carbon the addition of MPS/Fe

leads to a 76% removal of TOC after only 20 minutes of treatment. At the same reaction time, ozone alone does not reduce TOC at all. This can be ascribed to the ozone incapacity to further degrade the isatin molecule.

Figure 7 confirms that the IC oxidation degree strongly depends on the type of added material during the ozonation process and this is given in terms of chemical oxygen demand (COD). These results are in concordance with TOC measurements. The effect of the addition of MPS/Fe on the removal of indigo carmine by ozonation offers a synergistic action that increases the rate of degradation of indigo carmine (Figure 7). The formation of reactive oxidizing species, i.e. free radicals (HO•) during the ozonation process, concomitantly generate other radicals and hydrogen peroxide. Hence, the use of MPS/Fe introduces new reactions, mainly fenton type, that positively impact the mineralization and oxidation degree of the IC solution.

The effect of the addition of MPS/Fe to the ozonation process generate a production of free radicals is not governed by the reaction (2-4). The ozone reacts in solution to generate the hydroxyl radical (HO•) and radicals superoxide (2), which are consumed in the production of hydrogen peroxide (2-3).



The synthesized zero-valent particles (Fe0) are expected to be readily oxidized. However, the IC degradation results suggest that the support allows the iron particles to exhibit a catalytic effect on the generation

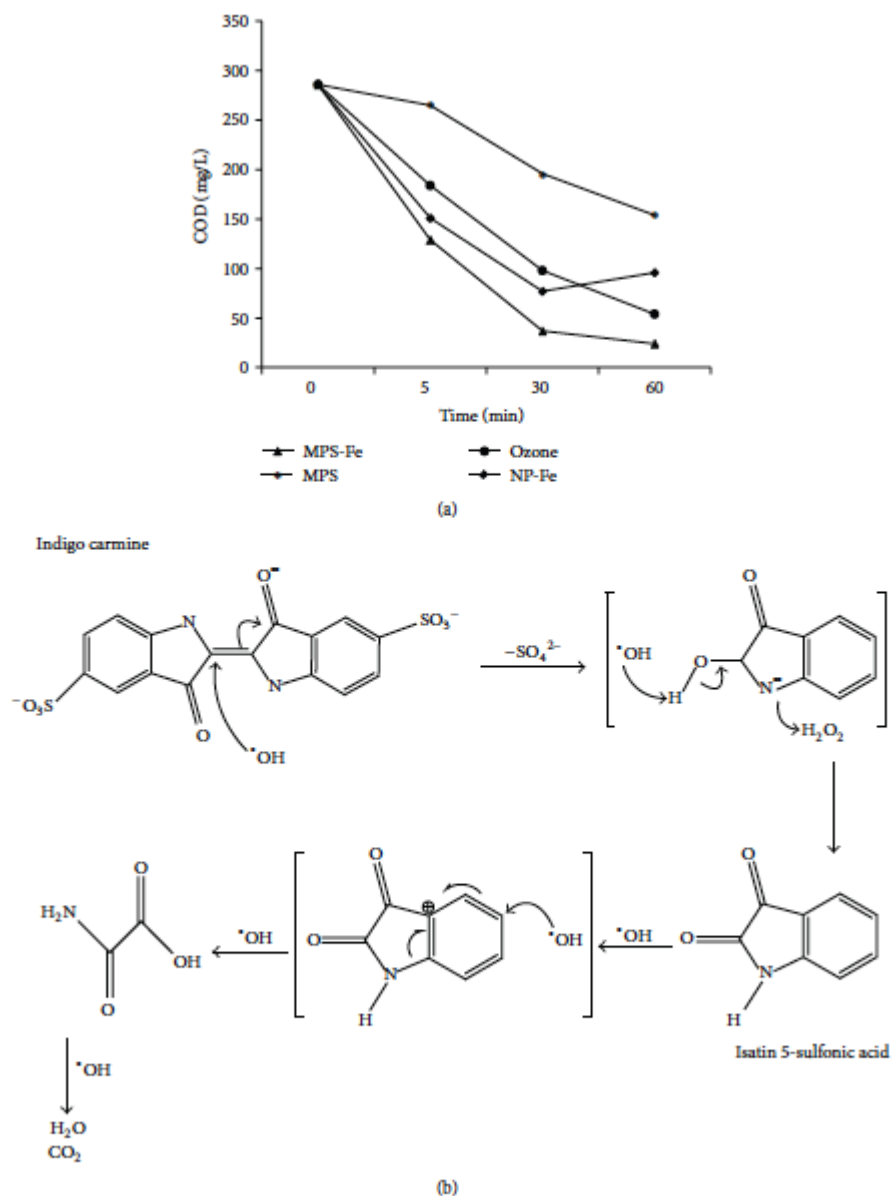
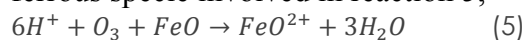


FIGURE 7: (a) Effect of catalyst type on chemical oxygen demand (COD); (b) proposed indigo carmine degradation mechanism.

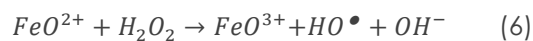
of free radicals (HO•). This effect may be related to the interaction of the iron particles with the support surface [24,25]. As consequence, this catalytic capability is rather diminished when the iron particles are not supported.

Actually, because of previous reports [24,27,28], when the ozone is combined with MPS/Fe, the intensification of HO• production was expected. The ferrous specie in the composite MPS/Fe by means

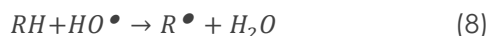
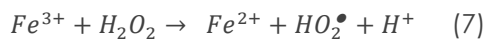
of the following reactions may produce the ferrous specie involved in reaction 5,



So that FeO<sup>2+</sup> reacts with hydrogen peroxide (traces of oxygen peroxide generated from ozone reactions 2-4) to generate free radicals. Then the degradation of organic matter via free radicals as shown in reaction 6 becomes plausible [12,26,29].



Fe<sup>3+</sup> species may be going back to Fe<sup>2+</sup> by means of the following reaction [28].



Therefore, when adding the MPS/Fe to the ozonation process this is catalyzed. This catalytic effect of Fe<sup>2+</sup> on ozonation has been previously recognized [9,12]. Therefore, the synergistic effect for the generation of free radicals (HO<sup>•</sup>, HO<sub>2</sub><sup>•</sup>) via ozonation reactions (2-4) and catalyzed ozonation reactions with supported iron (5-7) cannot be neglected.

Under this scheme the degradation of IC towards isatin and its products has been suggested [18] to occur according to the mechanism depicted in figure 7.

### 3.1.3 Effect of particle size

Also the effect of particle size of the MPS/Fe material was evaluated. Three different particle sizes were tested 2.00, 0.177 and 0.088 mm. The initial concentration of IC was 1000 mgL<sup>-1</sup> and the reaction time was 60 min. The results are shown in figure 8 and suggest the presence of liquid-solid and intraparticle mass transport resistances that are presumably minimized when the particle size is 0.177 mm (80 mesh) as a result of the best and faster degradation of the dye used over the others conditions tested. It is worth noticing that the effect of adsorption was evaluated for all tested materials without the presence of ozone. The results indicated that this phenomenon is negligible for all materials. The unsupported iron particles (NP-Fe) did not exhibit good efficiency in contrast to the supported MPS/Fe.

### 3.1.4 Effect of catalyst concentration

In order to study the effect of this variable three experiments with their corresponding repetitions were conducted. At all

experiments the initial concentration of IC was 1000 mgL<sup>-1</sup> and the reaction time was 60 min. Figure 9 shows the positive effect on IC removal when using a [MPS/Fe]=1000 mgL<sup>-1</sup>. The presence of the MPS/Fe enhances the ozonation process, and its concentration has a strong influence over the dye degradation. The IC degradation rate increases when mass of MPS/Fe increases and this is also an indicative of the liquid-solid mass transfer resistance being negligible. It is worth pointing out that the

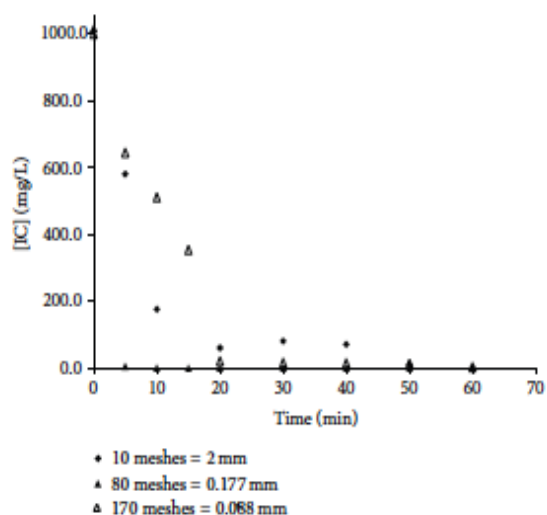


FIGURE 8: Effect of particle size of supported iron particles on indigo carmine concentration profile.

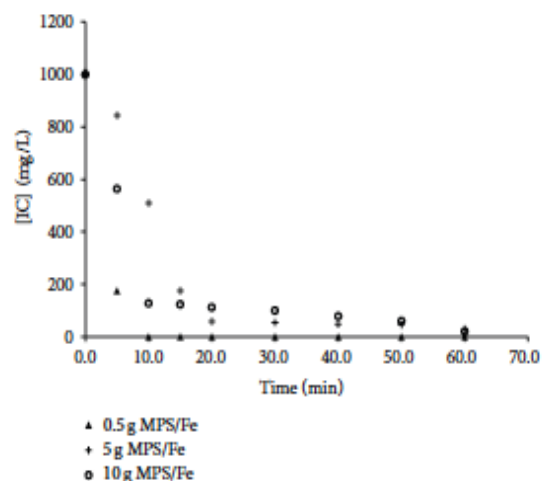


FIGURE 9: Effect catalyst loading on indigo carmine concentration profile.

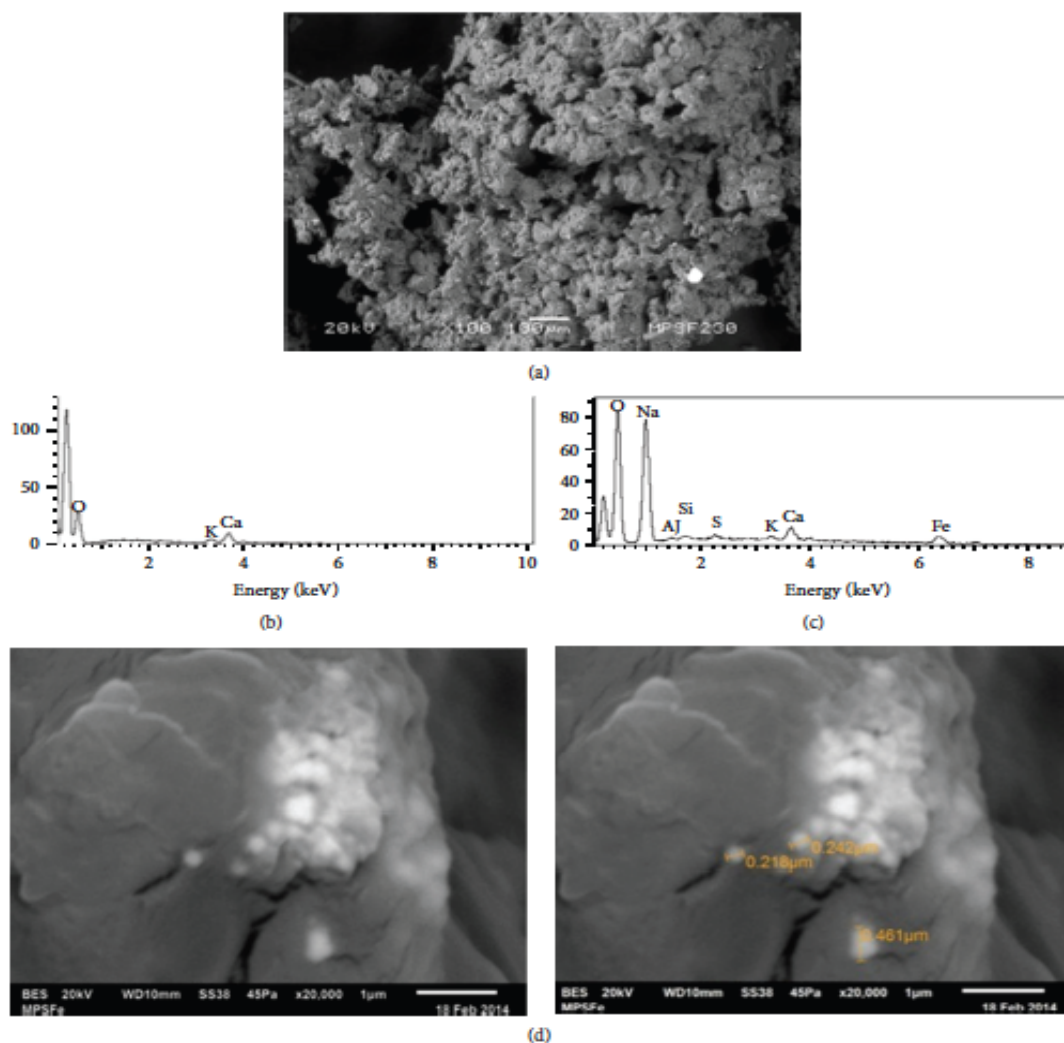


FIGURE 10: SEM/EDS images for the synthesized materials.

removal of IC by adsorption onto the MPS/Fe particles was found to be negligible. Only 1.8% of IC was removed by this phenomenon.

### 3.2 Materials characterization

#### 3.2.1 SEM/EDS and elemental analysis

SEM micrographs of MPS and MPS/Fe materials in figure 10a) show the parent supports as amorphous. These remained

unchanged after the deposition of iron. In the elemental analysis it was found that the material elements of the MPS might be acting as natural material (peaks of C, O, K and Ca, which are typical elements of the natural materials) as shown in figure 10b). As expected, iron was detected on the MPS/Fe sample (see figure 10c). The SEM/EDS analysis allows identifying iron particles of approximately 250 nm in size (figure 10d). It is important to note that the increase in oxygen observed in the MPS/Fe sample suggests the presence of  $\text{FeO}^{2+}$

species in contrast with the support alone (MPS). The decrease in weight percent of Carbon observed in the MPS/Fe sample (see table 2) may be due to the coating of the surface by iron particles.

### 3.2.2 $N_2$ physisorption

The results in Table 2 show that MPS/Fe has a greater specific surface area. This increase may be the consequence of the chemical treatment conducted on the husk during the catalytic system preparation.

### Conclusions

Unsupported and supported iron particles were synthesized via a relatively low cost method. Indigo carmine removal by ozonation and ozonation with unsupported and supported Fe on a biomaterial was studied. MPS/Fe substantially improves the degradation of indigo carmine and of the generated subproducts during the ozonation process. Catalyzed ozonation leads to attain a reaction rate twice faster than ozonation alone. The use of the MPS/Fe allows the removal of 76% of TOC after only 20 min of ozonation. It was found that the synthesized materials did not exhibit significant adsorption properties.

### Acknowledgments

The first author acknowledges the scholarship 248402 from CONACyT to pursue her postgraduate studies. PRODEP is also acknowledged for financial support through project 103.5/13/5257.

### References

- [1] Tang C, Chen V. Nanofiltration of textile wastewater for water reuse. *Desalination*. 2002;143(1):11–20.
- [2] Bes-Piá A, Mendoza-Roca JA, Alcaina-Miranda MI, Iborra-Clar A, Iborra-Clar MI. Reuse of wastewater of the textile industry after its treatment with a combination of physico-chemical treatment and membrane technologies. *Desalination*. 2002;149(1-3):169–74.
- [3] Vandevivere PC, Bianchi R, Verstraete W. Treatment and Reuse of Wastewater from the Textile Wet-Processing Industry: Review of Emerging Technologies. *J Chem Technol Biotechnol*. 1998;72:289–302.
- [4] Santhy K, Selvapathy P. Removal of reactive dyes from wastewater by adsorption on coir pith activated carbon. *Bioresour Technol*. 2006;97(11):1329–36.
- [5] Bokare AD, Chikate RC, Rode C V., Paknikar KM. Iron-nickel bimetallic nanoparticles for reductive degradation of azo dye Orange G in aqueous solution. *Appl Catal B Environ*. 2008;79(3):270–8.
- [6] Pena-pereira F, Duarte RMBO, Duarte AC. Immobilization strategies and analytical applications for metallic and metal-oxide nanomaterials on surfaces. *Trends Anal Chem* [Internet]. Elsevier Ltd; 2012;40:90–105.
- [7] Majcen A, Marechal L, Križanec B. Textile Finishing Industry as an Important Source of Organic Pollutants.
- [8] Cañizares P, Paz R, Sáez C, Rodrigo MA. Costs of the electrochemical oxidation of wastewaters: A comparison with ozonation and Fenton oxidation processes. *J*

- Environ Manage. 2009;90(1):410–20.
- [9] Quiroz AC, Barrera-Díaz C, Roa-Morales G, Hern PB, Romero R, Natividad R. Wastewater Ozonation Catalyzed by Iron. *Ind Eng Chem Res.* 2011;2488–94.
- [10] Kwan WP, Voelker BM. Rates of hydroxyl radical generation and organic compound oxidation in mineral-catalyzed Fenton-like systems. *Environ Sci Technol.* 2003;37(6):1150–8.
- [11] Gemeay AH, Mansour IA, El-Sharkawy RG, Zaki AB. Kinetics and mechanism of the heterogeneous catalyzed oxidative degradation of indigo carmine. *J Mol Catal A Chem.* 2003;193(1-2):109–20.
- [12] Miriam Bernal, Rubí Romero, Gabriela Roa, Carlos Barrera-Díaz Teresa Torres-Blancas and Reyna Natividad-R. Ozonation of indigo carmine catalyzed with Fe-pillared clay. *Int J Photoenergy.* 2013;2013(Article ID 918025):7 pages.
- [13] Faouzi M, Cañizares P, Gadri A, Lobato J, Nasr B, Paz R, et al. Advanced oxidation processes for the treatment of wastes polluted with azoic dyes. *Electrochim Acta.* 2006;52(1):325–31.
- [14] Gandra N, Frank AT, Le Gendre O, Sawwan N, Aebisher D, Liebman JF, et al. Possible singlet oxygen generation from the photolysis of indigo dyes in methanol, DMSO, water, and ionic liquid, 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate. *Tetrahedron* [Internet]. 2006 Nov [cited 2014 Apr 30];62(46):10771–6.
- [15] Sankar R, Manikandan P, Malarvizhi V, Fathima T, Shivashangari KS, Ravikumar V. Green synthesis of colloidal copper oxide nanoparticles using *Carica papaya* and its application in photocatalytic dye degradation. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc.*;121(75):746–50.
- [16] Vidhu VK, Philip D. Catalytic degradation of organic dyes using biosynthesized silver nanoparticles. *Micron* [Internet]. Elsevier Ltd; 2014 Jan [cited 2014 Mar 24];56:54–62.
- [17] Carja G, Husanu E, Gherasim C, Iovu H. Layered double hydroxides reconstructed in NiSO<sub>4</sub> aqueous solution as highly efficient photocatalysts for degrading two industrial dyes. *Appl Catal B Environ* [Internet]. Elsevier B.V.; 2011 Sep [cited 2014 Mar 24];107(3-4):253–9.
- [18] Cristina Flox, Salah Ammar , Conchita Arias, Enric Brillas , Aida Viridiana Vargas-Zavala RA. Electro-Fenton and photoelectro-Fenton degradation of indigo carmine in acidic aqueous medium. *Appl Catal B Environ.* 2006;67 (2006) 93–104.
- [19] Weng X, Chen Z, Chen Z, Megharaj M, Naidu R. Clay supported bimetallic Fe/Ni nanoparticles used for reductive degradation of amoxicillin in aqueous solution: Characterization and kinetics. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp* [Internet]. Elsevier B.V.; 2014 Feb [cited 2014 Jul 3];443:404–9. A
- [20] Vasileva P, Donkova B, Karadjova I, Dushkin C. Synthesis of starch-stabilized silver nanoparticles and their application as a surface plasmon resonance-based sensor of hydrogen peroxide. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp* [Internet]. Elsevier B.V.; 2011 Jun [cited 2014 Mar 24];382(1-3):203–10.

- [21] Khataee AR, Vatanpour V, Amani Ghadim AR. Decolorization of C.I. Acid Blue 9 solution by UV/Nano-TiO<sub>2</sub>, Fenton, Fenton-like, electro-Fenton and electrocoagulation processes: A comparative study. *J Hazard Mater.* 2009;161(2-3):1225–33.
- [22] Torres-Blancas T, Roa-Morales G, Fall C, Barrera-Díaz C, Ureña-Nuñez F, Pavón Silva TB. Improving lead sorption through chemical modification of de-oiled allspice husk by xanthate. *Fuel.* 2013;110:4–11.
- [23] Wastewater APHA AWWA EFSM for the E of W and. American Public Health Association American Water Works Association/Water Environment Federation. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20th ed. DC APHA AWWA EFW, editor. 1998.
- [24] Kwan WP, Voelker BM. Influence of electrostatics on the oxidation rates of organic compounds in heterogeneous Fenton systems. *Environ Sci Technol.* 2004;38(12):3425–31.
- [25] Cañizares P, Hernández-Ortega M, Rodrigo MA, Barrera-Díaz CE, Roa-Morales G, Sáez C. A comparison between Conductive-Diamond Electrochemical Oxidation and other Advanced Oxidation Processes for the treatment of synthetic melanoidins. *J Hazard Mater.* 2009;164(1):120–5.
- [26] García-Morales MA, Roa-Morales G, Barrera-Díaz C, Bilyeu B, Rodrigo MA. Synergy of electrochemical oxidation using boron-doped diamond (BDD) electrodes and ozone (O<sub>3</sub>) in industrial wastewater treatment. *Electrochemistry Communications.* 2012.
- [27] Al-shamsi MA, Thomson NR, Forsey SP. Iron based bimetallic nanoparticles to activate peroxygens. *Chem Eng J. Elsevier B.V.;* 2013;232:555–63.
- [28] Laat JDE, Gallard H, Ancelin S, Legube B. Comparative study of the oxidation of atrazine and acetone. 1999;39(15):2693–706.
- [29] Chandrasekara Pillai, Tae Ouk Kwon K., Shik Moon I, Degradation of wastewater from terephthalic acid manufacturing process by ozonation catalyzed with Fe<sup>2+</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV light: Direct versus indirect ozonation reactions, *Applied Catalysis B: Environmental* 91 (2009) 319–328.

### 3.2 Enhancement of ozonation efficiency by using a bimetallic Fe-Cu system.

<b>Asunto:</b>	Submission Confirmation
<b>De:</b>	Chemical Engineering Journal (ees.cej.0.2fbc85.02122ce9@eesmail.elsevier.com)
<b>Para:</b>	thereza_btt@yahoo.com.mx;
<b>Fecha:</b>	Viernes, 6 de marzo, 2015 20:38:57

Dear Dr. torresblancas,

Your submission entitled "ENHANCEMENT OF OZONATION EFFICIENCY BY USING A BIMETALLIC Fe-Cu SYSTEM", article type "Research Paper" has been received by Chemical Engineering Journal. You may check on the progress of your paper by logging on to the Elsevier Editorial System as an author. The URL is <http://ees.elsevier.com/cej/>.

Your username is: [thereza\\_btt@yahoo.com.mx](mailto:thereza_btt@yahoo.com.mx)

If you need to retrieve password details, please go to: [http://ees.elsevier.com/CEJ/automail\\_query.asp](http://ees.elsevier.com/CEJ/automail_query.asp)

Your manuscript will be given a reference number once an Editor has been assigned.

Thank you for submitting your work to this journal.

For further assistance, please visit our customer support site at <http://help.elsevier.com/app/answers/list/p/7923>. Here you can search for solutions on a range of topics, find answers to frequently asked questions and learn more about EES via interactive tutorials. You will also find our 24/7 support contact details should you need any further assistance from one of our customer support representatives.

Kind regards,  
Elsevier Editorial System  
Chemical Engineering Journal

## ENHANCEMENT OF OZONATION EFFICIENCY BY USING A BIMETALLIC Fe-Cu SYSTEM

**Teresa Torres-Blancas<sup>1</sup>, Gabriela Roa-Morales<sup>1\*</sup>, Fernando Ureña-Nuñez<sup>2</sup>, Carlos Barrera-Díaz<sup>1</sup>, Alejandro Dorazco-Gonzalez<sup>3</sup>, Reyna Natividad<sup>1\*</sup>**

<sup>1</sup> *Universidad Autónoma del Estado de México, UAEMex, Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable CCIQS UAEM-UNAM, Facultad de Química, Carretera Toluca-Atlacomulco, km 14.5, C.P. 50200, Toluca, México, e-mail: reynanr@gmail.com\*, groam@uaemex.mx\**

<sup>2</sup> *Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, ININ, Carretera México-Toluca s/n, La Marquesa Ocoyoacac, México C.P. 52750.*

<sup>3</sup> *Instituto de Química, CCIQS UAEM-UNAM, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, Coyoacán 04510, México*

### ABSTRACT

The aim of this work was to assess the effect of the bimetallic system Fe-Cu on the ozonation efficiency of indigo carmine and its main degradation product, isatin-5-sulfonic acid. As reference, experiments with single metal particles were also conducted. The metallic systems were synthesized by a chemical reduction method and characterized by EPR and HR-SEM/EDS. Cu and Fe oxidation states were found to be 2<sup>+</sup>. The ozonation process was carried out in an up-flow bubble column. The organic compounds concentration was determined by UV-Vis Spectroscopy. The degree of oxidation and mineralization was determined by COD and TOC measurements, respectively. The effect of pH was also studied. It was found that the use of the bimetallic system not only considerably (by three times) improves the ozonation rate but also the mineralization degree of indigo carmine. The best results (97% indigo carmine removal and 92% of TOC removal) were obtained at pH 3 and with 1000 mgL<sup>-1</sup> of Fe/Cu particles.

*Keywords: AOPs, Bimetallic particles, Dye, indigo carmine, fenton, fenton-like*

## 1. INTRODUCTION

A vast amount of water is employed by the textile industry. In the dyeing process, the produced wastewater contains strong color, which is reflected in a high chemical oxygen demand (COD). It has been estimated that 1–15% of the dye is lost during dyeing and finishing processes and it is released in the wastewater (1–3). The discharge of effluents into the environment containing reactive dyes can interfere with sunlight transmission into flowing streams (4–7). Available techniques for removing dyes have been studied as photodegradation (8), adsorption filtration (9), coagulation and biological treatments (10). However, the stability of the organic molecules present in the dyes is high, and some of these methods are not completely effective. Therefore, recent progress on water treatment based on the chemical oxidation of organic compounds by advanced oxidation processes (AOPs) like ozonation have drawn attention (11). Ozonation, which is effective, versatile, and environmentally sound, has been proved to be in recent years a good method for color removal. Ozone is a strong oxidant ( $E^{\circ} = 2.07 \text{ V}$ ) and reacts rapidly with most organic compounds degrading them (12,13). In AOPs hydroxyl radicals ( $\bullet\text{OH}$ ) are used as oxidant, which is capable of oxidizing almost any organic substance. The fundamental feature of the radical is the existence of a single electron, instead of a free electron pair. This electron makes the  $\bullet\text{OH}$  radical highly reactive.

The oxidation of organic substances takes place in stages, with formation of intermediates, due to the high stability of organic molecules present in the dye-products. In the case of organics' complete oxidation, these are transformed into inorganic end products, water and carbon dioxide or mineralization of the molecule (14,15). In spite of more efficient processes, the catalyzed ozonation has been successfully studied. In this sense, bimetallic systems have emerged as promising catalysts for environmental remediation. Their strong reducing ability can be used to remove numerous environmental pollutants (e.g., heavy metals, halogenated organic compounds, nitro and azo compounds, and oxyanions) (16–19). As a new class of materials comprising two different metals, bimetallic particles or metal oxides exhibit new functionalities because of synergy rather than merely additive effects of the metals (20–22). In this work, the effect of adding metallic (Fe and Cu) and bimetallic particles (Fe-Cu) on the ozonation process efficiency is assessed. Indigo carmine

and its main degradation product isatine-5-sulfonic acid, were elected as model molecules. The indigo carmine dye is widely and mainly used in the textile industry for denim dyeing.

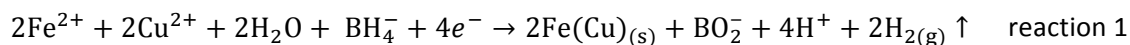
## 2. MATERIALS AND METHODS

### 2.1 Reagents

Sulfuric acid, sodium hydroxide, iron sulfate (II), copper sulphate (II), indigo carmine dye (IC), Isatin 5-sulfonic acid (ISA) and sodium borohydride analytical grade were purchased from Sigma-Aldrich Chemicals. 0.1 M solutions of the acid and the base were used without further purification to adjust the solutions pH to 3, 5 and 7. Ozone was generated *in situ* from dry air by an ozone generator (Pacific Ozone Technology), with an average production of 0.005 gL<sup>-1</sup>.

### 2.2 Synthesis of Fe, Cu and Fe/Cu particles

In order to synthesize the binary Fe/Cu system, 250 mL of 0.01 M iron sulfate (II) solution and 250 ml of 0.01 M copper sulfate were mixed in a beaker at 300 rpm using glass stirrers. The solution pH was adjusted by the drop wise addition of 0.5 M NaOH solution. The pH was monitored with a potentiometer (15 Conductronic Digital pH-mV-pH-Meter °C). Subsequently and in concordance with reaction 1 (23) the chemical reduction of the particles was conducted by adding an excess (1.1 M, 100 mL) of sodium borohydride solution under a nitrogen atmosphere. The black colored precipitate was further stirred 15 minutes and this was followed by vacuum filtration through a 0.2 mm cellulose acetate filter paper. The borohydride in excess was removed with ethanol and acetone. The Fe and Cu particles were synthesized in a similar manner albeit separately under similar conditions.



### 2.3 Ozonation Experiments

The ozonation experiments were conducted in a 1L up-flow glass bubble column reactor. Ozone was continuously produced by an ozone generator and was fed through a 2 µm pore

size gas diffuser at the lower part of the reactor. The effect of three materials (Cu, Fe and Fe/Cu particles) on the ozonation process efficiency was assessed. The effect of pH was also studied in the range of 3-7. At all experiments the indigo carmine (IC) initial concentration was  $500 \text{ mgL}^{-1}$ . As control experiments, IC concentration profiles were established by adsorption and by ozonation alone. For the adsorption experiment, only particles without any ozone supply were employed in order to discard the removal of IC by physical means. To avoid discharging ozone to the atmosphere, the unreacted ozone was trapped and destroyed in a heated catalytic ozone destroyer (Pacific Technology d41202). Samples were taken at specific time intervals to be analyzed by different techniques (UV-Vis spectrophotometry, TOC and COD). All experiments were carried out at 288 K.

#### *2.4 Characterization of Fe, Cu and Fe/Cu particles*

##### *2.4.1 High resolution scanning electron microscopy (HR-SEM/EDS)*

Micrographs were obtained in a JEOL JSM 6510LV instrument at 15 kV with 10 mm WD using both secondary and backscattered electron signals. The metallic particles samples were coated with a 20 nm gold thin film using a Denton Vacuum DESK IV sputtering equipment with a gold target.

##### *2.4.2 Electron paramagnetic resonance (EPR)*

EPR measurements were conducted in a quartz tube at 77K with a JES-TE300 JEOL spectrometer operating at X- band fashions at 100 KHz modulation frequencies and a cylindrical cavity in the  $TE_{011}$  mode. The external calibration of the magnetic field was made with a precision gaussmeter JEOL ES-FC5. Spectral acquisition and manipulations were performed using the program ES-IPRITS/TE. The EPR spectrum was recorded as a first derivation and the main parameter such as g-factor values were calculated according to Wertz et al. (24)

#### *2.5 Chemical analysis*

The concentration of indigo carmine was determined by UV-Vis spectrophotometry by using a Perkin Elmer Model Lambda 25 UV-Vis spectrophotometer with a wavelength range of 190-1000 nm. The samples were scanned at a rate of  $960 \text{ nms}^{-1}$  in a quartz cell with 1 cm optical path. The samples absorbance was scanned at wavelengths from 200 to

900 nm. A maximum absorbance of IC at 610 nm was observed and for Isatin 5-sulfonic acid a maximum absorbance at 303 nm was determined. This was corroborated with the corresponding standards. All experiments were carried out at room temperature ( $19\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2$ ). In addition, to determine the degree of mineralization of indigo carmine, total organic carbon (TOC) analyses were performed in a Shimadzu analyzer TOC-LCPH/CPN and chemical oxygen demand (COD) of the samples was determined using the American Public Health Association (APHA) standard procedures (25).

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

#### 3.1 Characterization

##### 3.1.1 HR-SEM/EDS of Fe, Cu and Fe/Cu particles

Figure 1 presents a SEM/EDS image of prepared Fe, Cu and Fe/Cu particles, before reaction with IC. It can be observed that Fe and Cu particles are spherical in nature (size  $50\text{--}90 \times 10^{-3} \mu\text{m}$ ) and connected together forming cumulus, as shown in Fig 2a and Fig 2b. The SEM/EDS image of Fe/Cu (Fig. 2c) shows particles also forming a chain most probably due to the magnetic interaction between particles (26), which causes the rapid reduction rate of metal ions, in all cases.

##### 3.1.2 Electron paramagnetic resonance (EPR)

In order to determine the oxidation state of Cu and Fe in the synthesized materials before and after their use in the ozonation process, X-band EPR spectra of Cu, Fe and bimetallic Cu/Fe particles were recorded at 77 K. The presence and oxidation state of Cu(II) atoms could be easily identified because only Cu(II) (electronic configuration  $3d^9$ ,  $S= 1/2$ ) is active at this spectroscopy. The EPR spectra of Cu particles before and after their use in the ozonation process are almost symmetrical singlets (Figure 2a) with isotropic g values of 2.394025 and 2.39001, respectively, which are typical of Cu(II) [27,28]. The absence of the superfine lines and a broad shape signal is explained by the fast rotation of particles in water and interparticle interactions, which results in an isotropic g tensor [28]. On the other hand, samples containing fresh Fe particles (before being used in the ozonation process) are EPR silent indicating a oxidation state +2. Interestingly, after degradation, these samples show a typical broad signal of Fe(III) with isotropic g = 3.11152 (electronic configuration  $3d^5$ ,  $S= 3/2$ ).

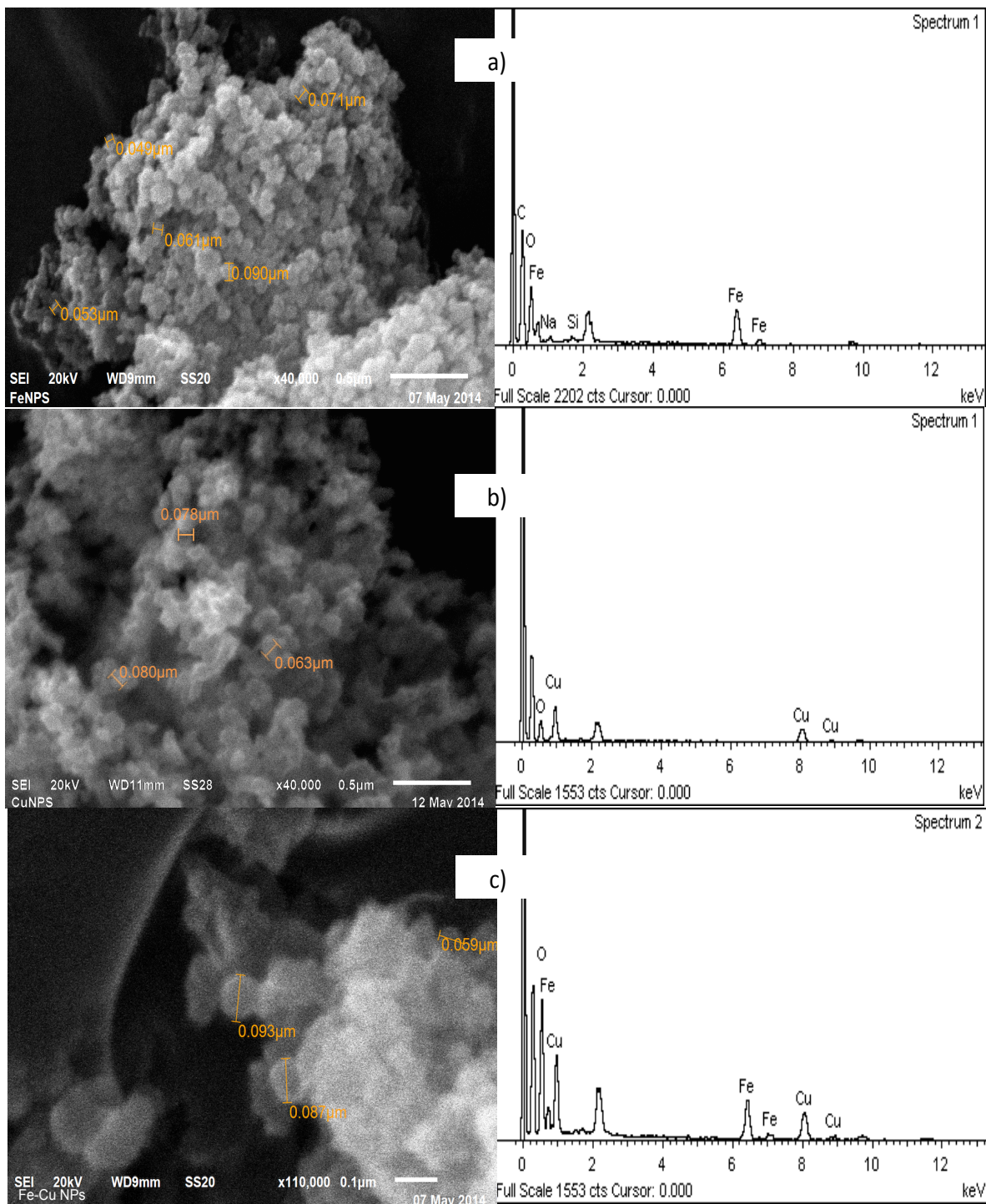


Figure 1. SEM/EDS images of (a) Fe, (b) Cu and (c) Fe/Cu particles.

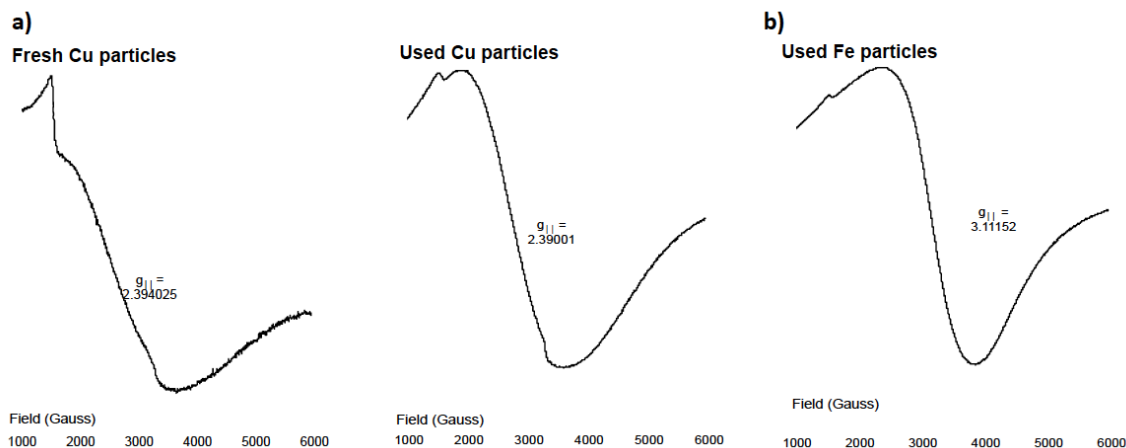


Figure 2. EPR spectra of fresh and used Cu and Fe particles.

Figure 3 shows the EPR spectra of bimetallic Fe/Cu samples. The spectrum of these particles prior their use in the ozonation process shows a signal with axial symmetry with two  $g$  values, the first high intensity band around  $g = 2.18023$  and a less intense one at  $g = 2.2034$ . There are not observed signals that correspond to Fe(III) atoms in this spectrum. The  $g$  values follow the order  $g_{\perp} > g_{\parallel} > 2.1823$  (27). These values are rather characteristic of Cu(II) ions forming CuO clusters located in octahedral sites [38]. In contrast, the EPR spectrum of the used Fe/Cu particles, shows two broad overlapping bands. The first signal with isotopic value of  $g = 2.08196$  indicates the presence of Cu(II) atoms and the second less intense signal with  $g = 3.3398$  can be attributed to Fe(III) ions with intermediate spin state  $S = 3/2$ . From this spectrum is difficult to determine whether there is an interaction Fe(III)/Cu(II), the only clear conclusion is the presence of Cu(II) and Fe(III) in the already used material [38]. It is also worth pointing out that by this technique the presence of Fe(II) is acknowledged prior use and cannot be disregarded in the spent material.

### 3.2 UV-Vis spectra of IC and Isatin 5-sulfonic acid

Figure shows the characteristic UV-Vis spectra of IC and ISA standards at  $10 \text{ mgL}^{-1}$ . In this figure, the observed maximum absorption band at 610 nm is characteristic of IC and is ascribed to auxochromes (N,  $\text{SO}_3$ ) together with the benzene ring (12). It can also be observed that the characteristic ISA UV-Vis spectrum exhibits a maximum of absorbance at

304 nm.

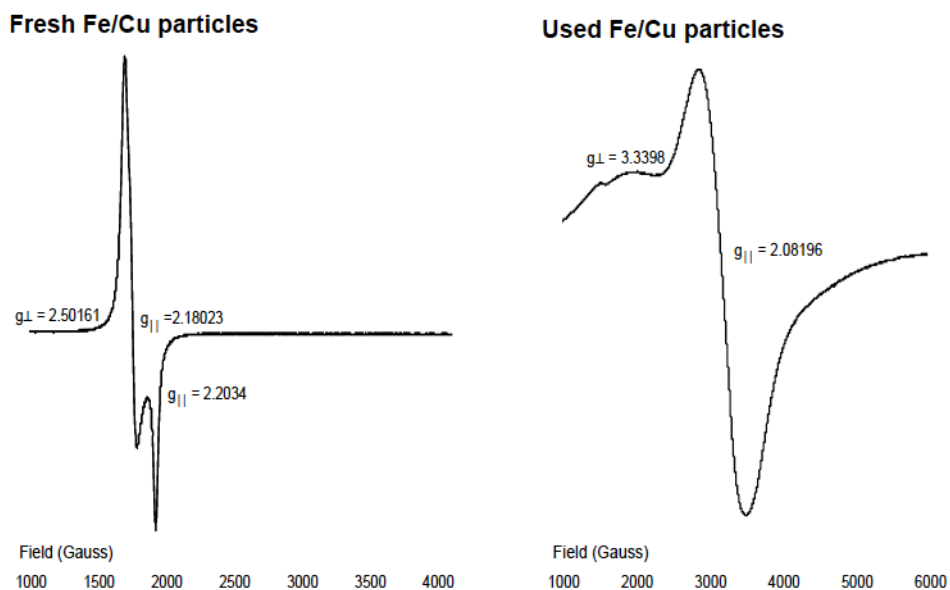


Figure 3. EPR spectra of fresh and used Fe/Cu particles.

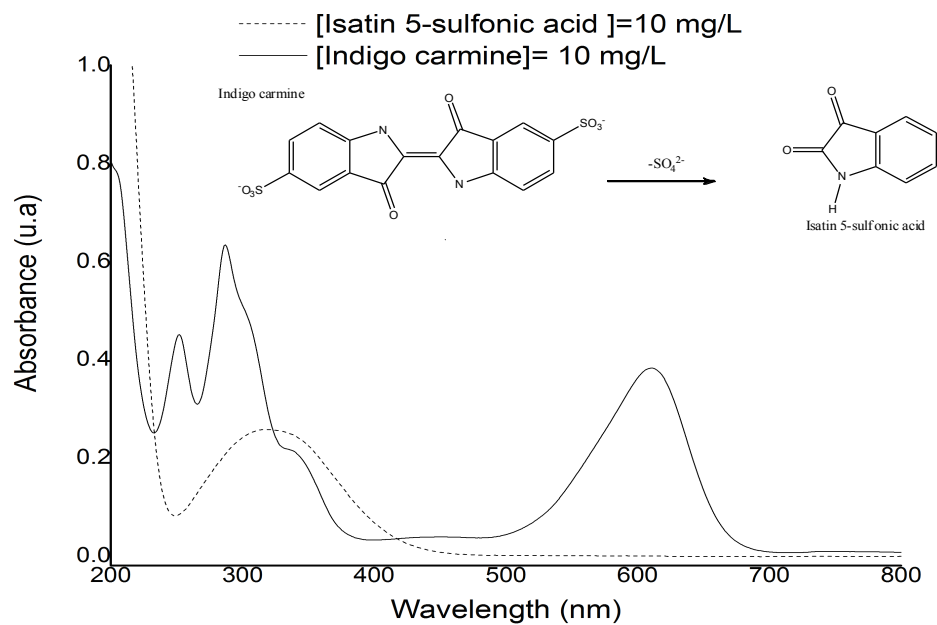


Figure 4. UV-Vis spectra of [IC]=10 mgL<sup>-1</sup> and [Isatin 5-sulfonic acid]=10 mgL<sup>-1</sup> standards.

### 3.3 Ozonation

#### 3.3.1 Effect of Fe, Cu or Fe/Cu addition

The effect of adding Fe, Cu or Fe/Cu particles on the removal of IC by ozonation was studied and followed by UV-Vis spectrophotometry. For this purpose, two types of experiments were performed. One set of experiments was conducted only with the metallic system (without adding ozone) and another type of experiments was conducted with ozone plus metallic particles. The former was performed in order to verify the amount of IC removed by adsorption with each metallic system. It was found that the maximum removal of IC by adsorption was 5.2% by the Fe particles. Therefore, it can be concluded that the effect of adding a metallic system alone on the removal of IC is not significant.

Regarding the ozonation process, 5 shows the samples UV-Vis spectra after 60 min of ozonation under pH=3 when Fe, Cu or Fe/Cu particles are added ( $1000 \text{ mgL}^{-1}$ ) to the process. By comparing the absorbance at 610 nm, it can be observed that within 60 minutes of reaction, ozonation alone does not fully remove the IC, since only 58% removal is achieved. However, when Fe, Cu or Fe/Cu particles are added to the reaction system, the absorbance at 610 nm is substantially diminished. Actually, according to the UV-Vis spectra depicted in figure 5 when adding Fe or Cu particles, the IC removal efficiency was 60 and 70%, respectively. Also, it is worth noticing that the use of the bimetallic system implies a substantial enhancement of the IC removal (97%).

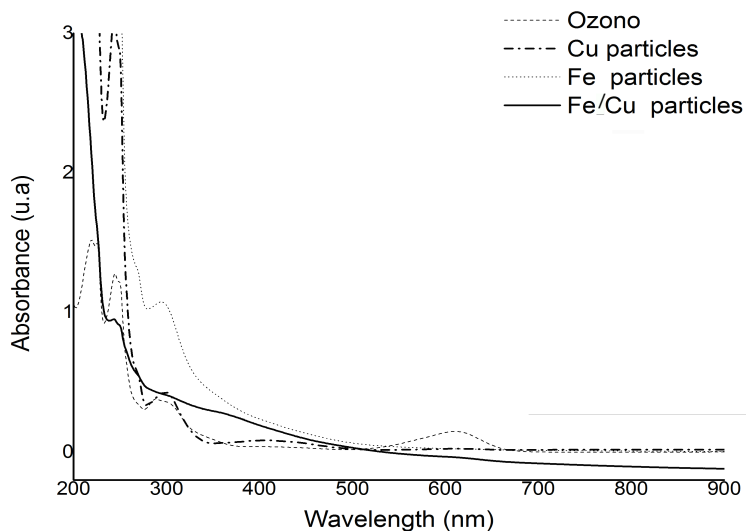


Figure 5. Effect of catalyst on samples UV-Vis spectra treated under ozonation at a reaction time of 60 minutes, pH=3 and catalyst loading (W)= $1000 \text{ mgL}^{-1}$ .

The positive effect of the addition of metallic particles to the ozonation system can be ascribed to the improvement of the ozone decomposition. When the removal of IC is by ozonation only, the generation of free oxidant radicals and hydrogen peroxide is expected through reactions 2, 3 and 6 (28). Therefore, the oxidation of the IC molecule is likely to occur via direct oxidation by the ozone molecule and by the free hydroxyl ( $\bullet\text{OH}$ ) and hydroperoxyl ( $\text{HO}_2^\bullet$ ) radicals generated in reactions 2 and 6 [32]. Concomitantly, these radicals are either consumed by the oxidation of IC or in the production of hydrogen peroxide and superoxide anion (reactions 4-5) (15,29). This anion leads to the further production of both hydrogen peroxide and hydroxyl radicals (reactions 7 and 8).



Once the hydrogen peroxide is formed then the peroxonation process may be also occurring [31]. During this process the anion ( $\text{HO}_2^-$ ) is formed in reaction 9 and reacts with ozone to either produce the hydroperoxyl radical (reaction 10) or an adduct (reaction 11) that has been reported [31] to be vital for the formation of the anion  $\text{O}_3^{\bullet-}$  (reaction 12). The presence of this anion is important since further participates in the production of hydroxyl radicals via reaction 13.



When  $\text{Fe}^{2+}$  is introduced, it enhances ozone decomposition to produce additional  $\bullet\text{OH}$  radicals either through the reaction with  $\text{O}_3^{\bullet-}$  anion (reactions 13-15) or through the formation of  $(\text{FeO})^{2+}$  (reaction 15) (30). Regarding Cu, there is an intermediate reaction to promote the generation of free radicals via reaction 17 (31). It is worth pointing out that reaction 17 has been recently reported [34] and only theoretically demonstrated.



In addition to the aforementioned reactions, the production of oxidant radicals,  $\bullet\text{OH}$  and  $\text{HO}_2^\bullet$  (reaction 24), via Fenton (18-21) and Fenton-like reactions (22-23) cannot be neglected since a substantial improvement of IC degradation is observed when metallic particles are added to the ozonation process (32). Therefore, the catalytic effect of these materials should be acknowledged.





In the above reactions, the kinetic constants as previously reported [33, 35, 36 and 37] were also included. It can be observed that the production of oxidant radicals is about three orders of magnitude higher through Fenton like than through the Fenton process. This can explain the differences observed in the concentration profiles of both, the IC and the ISA, shown in Figure .

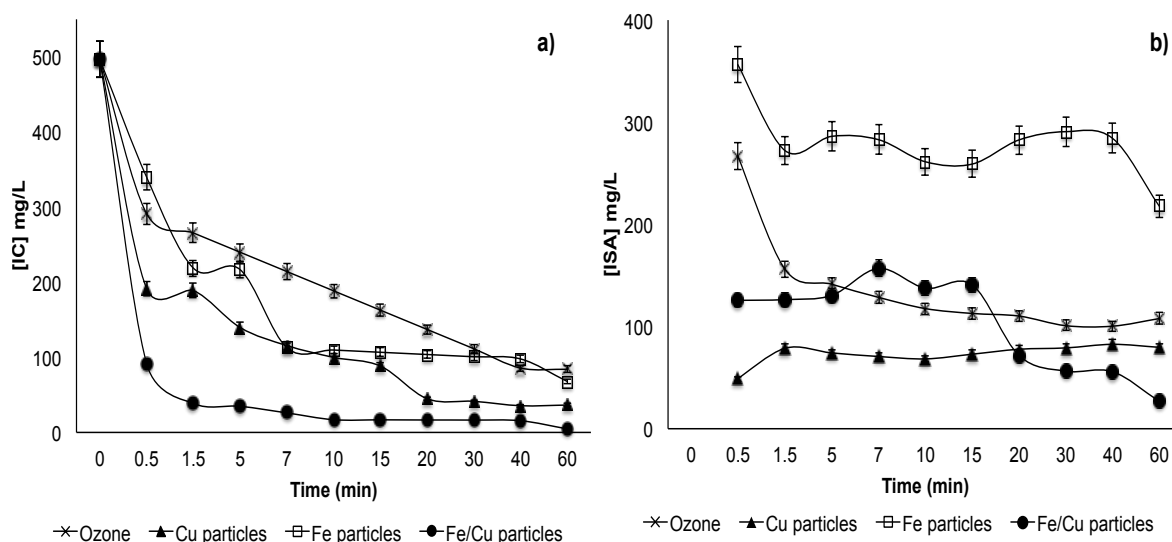


Figure 6. Effect of catalyst (Fe, Cu and Fe/Cu particles) on a) indigo carmine and b) isatin 5-sulfonic acid concentration treatments. Reaction conditions:  $[\text{IC}]_0 = 500 \text{ mg/L}$ ,  $\text{pH} = 3$  and catalyst loading  $(W) = 1000 \text{ mgL}^{-1}$ .

From data shown in figure 6a, the initial IC reaction rate was obtained and the results are presented in table 1. It is confirmed that the fastest IC oxidation process is when the bimetallic system is added. However, it can also be concluded that the oxidation rate with Cu is about twice faster than when adding Fe particles and this can be ascribed to the kinetics of reactions 18 to 23. Moreover, the relatively low concentration of ISA observed in figure 6b when ozonation is catalyzed with Cu, confirms that hydroxyl radicals are faster produced and therefore consumed in the further oxidation of ISA with Cu than with Fe particles. This is in concordance with the measurements of Chemical Oxygen Demand (Figure 2) and Total Organic Carbon after 60 minutes of reaction (Table 2).

Table 1. Effect of the addition of metallic particles to the ozonation process on the IC initial oxidation rate

Treatment	Only O <sub>3</sub>	Cu	Fe	Fe/Cu
<b>-r<sub>IC0</sub> (mol/dm<sup>3</sup>s)x10<sup>6</sup></b>	2.40	4.1	1.9	8.00

The observed improvement when adding bimetallic particles may be explained by acknowledging reactions 2-26, i.e. •OH radicals are simultaneously produced by ozonation, peroxonation, Fenton and Fenton-like reactions. Furthermore, by contrasting the concentration profiles shown in Figure , it can be concluded that the use of the bimetallic system not only enhances the degradation of the IC molecule but also positively affects the degradation of ISA. Nevertheless, the ISA is not fully oxidized by any of the studied systems at the essayed reaction time. As expected from these results, the Chemical Oxygen Demand (COD) (Figure 2) nor the TOC values (table 2) are zero for any of the studied treatments. However, through an insightful analysis of figures 6 and 7, it can be inferred that at lower ISA concentrations, ozone and copper rather promote the oxidation of ISA byproducts than the ISA oxidation. This can be stated since during both processes, ozone alone and O<sub>3</sub>+Cu, the reaction rate of ISA between 10 and 60 minutes is practically zero (figure 6b) while the COD diminishing rate is evident (Figure 2) during the same period of time. Hence, since no change in ISA concentration is evident during this time, the change of COD can be ascribed to both, the reduction of IC concentration and to the further oxidation of the produced carboxylic acids, i.e. oxalic and oxamic acid. The presence of these compounds as ISA oxidation products has been previously reported [11].

Samples TOC values after 60 minutes of reaction for each treatment where established and are presented in table 2. It can be concluded that after 60 minutes of reaction, full mineralization (reaction 26) is not achieved with none of the studied systems as already suggested by the shown results in figures 7 and 8. The use of the bimetallic system Fe/Cu, however, leads to the maximum mineralization degree of the treated solution (a final value of 13 mgL<sup>-1</sup> was achieved). It is worth pointing out that according to NOM-014-CONAGUA-2003, a maximum of 16 mgL<sup>-1</sup> of TOC is required for artificial recharge with treated wastewater. It is also worth noticing that Fe is the less effective metallic system to

oxidize ISA and hence to remove organic carbon. This may be due to the easiness of Fe to be oxidized by reactions 14, 18 and 20. In addition, reactions 18 and 20 may occur more rapidly than reaction 20 by which the active specie  $Fe^{2+}$  is regenerated.

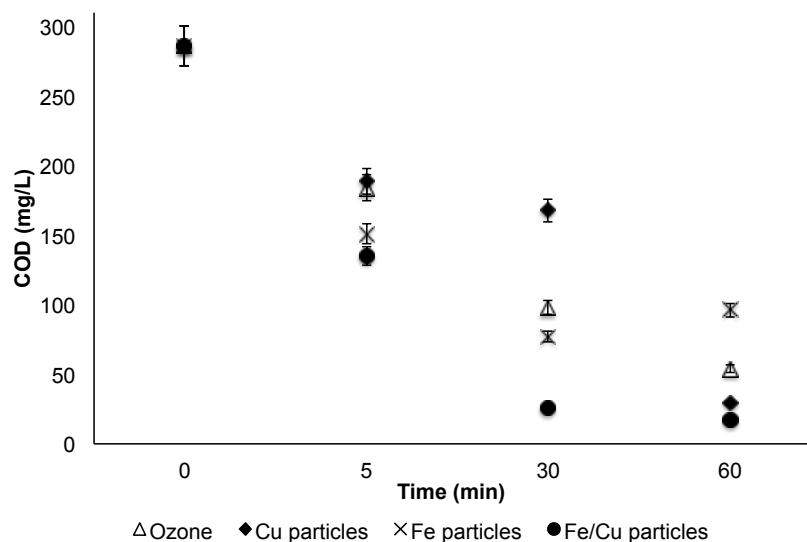


Figure 2. Effect of time and catalyst type on Chemical Oxygen Demand (COD). Reaction conditions:  $[IC]_0 = 500 \text{ mg/L}$ ,  $pH=3$  and catalyst loading  $(W)=1000 \text{ mgL}^{-1}$ .

Table 2. Analysis of total organic carbon in the materials used as catalysts.

	TOTAL CARBON	ORGANIC CARBON $\text{mgL}^{-1}$	INORGANIC CARBON
$[IC] = 500 \text{ mgL}^{-1}$	$206 \pm 5$	$202 \pm 5$	$4 \pm 5$
Ozone (60 min)	$58 \pm 5$	$55 \pm 5$	$3 \pm 5$
Fe (60 min)	$82 \pm 5$	$80 \pm 5$	$3 \pm 5$
Cu (60 min)	$40 \pm 5$	$38 \pm 5$	$3 \pm 5$
Fe/Cu (60 min)	$16 \pm 5$	$13 \pm 5$	$2 \pm 5$

### 3.4 Effect of pH on the degradation of IC

Because of effectiveness reasons, the effect of pH was only evaluated when Fe/Cu particles were added to the ozonation treatment. The effect of this variable was evaluated at pH values of 3, 5 and 7. Alkaline pH values were avoided in order to reduce the formation of

hydroxides and oxides. Figure 3 shows that the degradation efficiency increased when decreasing pH, and a maximum efficiency (97%) was observed at pH 3 after only 10 min of treatment. This behavior can be related to the highest generation rate of the main oxidant  $\bullet\text{OH}$  via Fenton (reactions 18-21) and Fenton like reactions (reactions 22-23), since its optimum pH is 2.8 (34), very close to pH 3.0 where indigo carmine and its products are more rapidly destroyed.

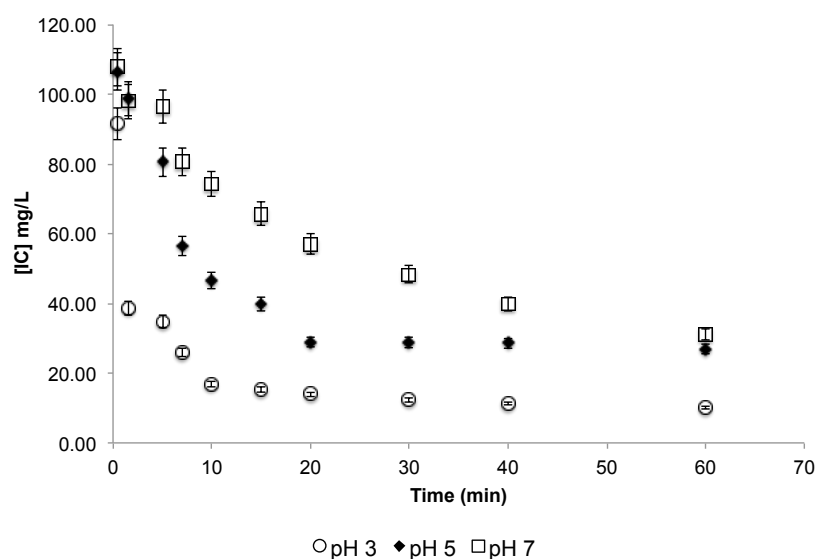


Figure 3. Effect of pH on IC degradation. Reaction conditions: Ozone + Fe/Cu particles, catalyst loading (W) = 1000 mgL<sup>-1</sup>, reaction volume = 0.5 L at 25° C.

## Conclusions

By a chemical reduction method the synthesis of Fe<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and Fe<sup>2+</sup>/Cu<sup>2+</sup> particles was possible. The effect of these materials on the IC degradation by ozonation was established. The bimetallic system Fe/Cu was the most efficient in terms not only of IC removal but also regarding by-products oxidation. In the same sense, it can be stated that Fe is the less effective material. At all cases, a catalytic effect cannot be neglected through fenton and fenton-like reactions. pH is a variable of paramount importance in the ozonation process. The highest mineralization degree (94%) and COD reduction (95%) of the IC solution was

achieved after 10 minutes of ozonation under pH 3, ozone dose of  $0.005 \text{ gL}^{-1}$ ,  $1000 \text{ mgL}^{-1}$  of Fe/Cu.

### Acknowledgements

The authors wish to acknowledge the financial support of PRODEP through project (103.5/13/5257). Teresa Torres Blancas acknowledges the scholarship from CONACyT to pursue her postgraduate degree.

### References

- [1] Majcen A, Marechal L, Križanec B. Textile Finishing Industry as an Important Source of Organic Pollutants.
- [2] Song S, Yao J, He Z, Qiu J, Chen J. Effect of operational parameters on the decolorization of C.I. Reactive Blue 19 in aqueous solution by ozone-enhanced electrocoagulation. *J Hazard Mater.* 2008;152(1):204–10.
- [3] Cañizares P, Martínez F, Jiménez C, Lobato J, Rodrigo MA. Coagulation and electrocoagulation of wastes polluted with dyes. *Environ Sci Technol.* 2006;40(20):6418–24.
- [4] Vandevivere PC, Bianchi R, Verstraete W. Treatment and Reuse of Wastewater from the Textile Wet-Processing Industry: Review of Emerging Technologies. *J Chem Technol Biotechnol.* 1998;72:289–302.
- [5] Verma AK, Dash RR, Bhunia P. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. *Journal of Environmental Management.* 2012. p. 154–68.
- [6] Bes-Piá A, Mendoza-Roca JA, Alcaina-Miranda MI, Iborra-Clar A, Iborra-Clar MI. Reuse of wastewater of the textile industry after its treatment with a combination of physico-chemical treatment and membrane technologies. *Desalination.* 2002;149(1-3):169–74.
- [7] Wade Miller G. Integrated concepts in water reuse: Managing global water needs. *Desalination.* 2006;187(1-3):65–75.

- [8] Gandra N, Frank AT, Le Gendre O, Sawwan N, Aebisher D, Liebman JF, et al. Possible singlet oxygen generation from the photolysis of indigo dyes in methanol, DMSO, water, and ionic liquid, 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate. *Tetrahedron* [Internet]. 2006 Nov [cited 2014 Apr 30];62(46):10771–6.
- [9] Kim TH, Lee Y, Yang J, Lee B, Park C, Kim S. Decolorization of dye solutions by a membrane bioreactor (MBR) using white-rot fungi. *Desalination*. 2004;168(1-3):287–93.
- [10] Tantak N.P, Chaudhari S. Degradation of azo dyes by sequential Fenton’s oxidation and aerobic biological treatment. *J Hazard Mater*. 2006;136(3):698–705.
- [11] Cristina Flox, Salah Ammar , Conchita Arias, Enric Brillas , Aida Viridiana Vargas-Zavala RA. Electro-Fenton and photoelectro-Fenton degradation of indigo carmine in acidic aqueous medium. *Appl Catal B Environ*. 2006;67 (2006) 93–104.
- [12] Miriam Bernal, Rubí Romero, Gabriela Roa, Carlos Barrera-Díaz, Teresa Torres-Blancas and Reyna Natividad-Rangel. Ozonation of indigo carmine catalyzed with Fe-pillared clay. *Int J Photoenergy*. 2013;2013(Article ID 918025):7 pages.
- [13] Song S, He Z, Qiu J, Xu L, Chen J. Ozone assisted electrocoagulation for decolorization of C.I. Reactive Black 5 in aqueous solution: An investigation of the effect of operational parameters. *Sep Purif Technol*. 2007;55(2):238–45.
- [14] Kwan W.P, Voelker B.M. Influence of electrostatics on the oxidation rates of organic compounds in heterogeneous Fenton systems. *Environ Sci Technol*. 2004;38(12):3425–31.
- [15] Kwan W.P, Voelker B.M. Rates of hydroxyl radical generation and organic compound oxidation in mineral-catalyzed Fenton-like systems. *Environ Sci Technol*. 2003;37(6):1150–8.
- [16] Xia M, Long M, Yang Y, Chen C, Cai W, Zhou B. A highly active bimetallic oxides catalyst supported on Al-containing MCM-41 for Fenton oxidation of phenol solution. *Appl Catal B Environ* [Internet]. Elsevier B.V.; 2011 Nov [cited 2014 Apr 13];110:118–25.
- [17] Al-shamsi MA, Thomson NR, Forsey SP. Iron based bimetallic nanoparticles to activate peroxygens. *Chem Eng J* [Internet]. Elsevier B.V.; 2013;232:555–63.

- [18] Bokare A.D, Chikate RC, Rode C V., Paknikar KM. Iron-nickel bimetallic nanoparticles for reductive degradation of azo dye Orange G in aqueous solution. *Appl Catal B Environ*. 2008;79(3):270–8.
- [19] O’Carroll D, Sleep B, Krol M, Boparai H, Kocur C. Nanoscale zero valent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation. *Adv Water Resour* [Internet]. 2013 Jan [cited 2014 Mar 26];51:104–22.
- [20] Liu W-J, Qian T-T, Jiang H. Bimetallic Fe nanoparticles: Recent advances in synthesis and application in catalytic elimination of environmental pollutants. *Chem Eng J* [Internet]. Elsevier B.V.; 2014 Jan [cited 2014 Mar 24];236:448–63.
- [21] Dong Y, Han Z, Dong S, Wu J, Ding Z. Enhanced catalytic activity of Fe bimetallic modified PAN fiber complexes prepared with different assisted metal ions for degradation of organic dye. *Catal Today* [Internet]. Elsevier B.V.; 2011 Oct [cited 2014 Mar 24];175(1):299–309.
- [22] Sridharan K, Endo T, Cho S, Kim J, Joo T, Philip R. Single step synthesis and optical limiting properties of Ni – Ag and Fe – Ag bimetallic nanoparticles. *Opt Mater (Amst)* [Internet]. 2013;35(5):860–7.
- [23] Liu X, Chen Z, Chen Z, Megharaj M, Naidu R. Remediation of Direct Black G in wastewater using kaolin-supported bimetallic Fe/Ni nanoparticles. *Chem Eng J* [Internet]. Elsevier B.V.; 2013 May [cited 2014 Jul 3];223:764–71.
- [24] J. E. Wertz JRB. *Electron Spin Resonance. Elementary Theory and Practical Applications*. Copyright © 2007 John Wiley & Sons, Inc.
- [25] *Wastewater APHAAWWAEFSM for the E of W and. American Public Health Association American Water Works Association/Water Environment Federation. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 20th ed. DC APHAAWWAEFW, editor. 1998.
- [26] Shu H.Y, Chang M.C, Yu H.H, Chen W.H. Reduction of an azo dye Acid Black 24 solution using synthesized nanoscale zerovalent iron particles. *J Colloid Interface Sci*. 2007;314(1):89–97.
- [27] Garribba E, Micera G. The Determination of the Geometry of Cu(II) Complexes: An EPR Spectroscopy Experiment. *J Chem Educ* [Internet]. 2006 Aug;83(8):1229.

- [28] Solano-Peralta A, Saucedo-V J.P, Escudero R, Herbert H, El-Mkami H, Smith G.M, et al. Magnetic and high-frequency EPR studies of an octahedral Fe(III) compound with unusual zero-field splitting parameters †. 2009;1668–74.
- [29] Quiroz A.C, Barrera-Díaz C, Roa-morales G, Hernandez P.B, Romero R, Natividad R. Wastewater Ozonation Catalyzed by Iron. *Ind Eng Chem Res*. 2011;2488–94.
- [30] I. Sirés, J.A. Garrido, R.M. Rodríguez, P.L. Cabot, F. Centellas, C. Arias EB. Electrochemical Degradation of Paracetamol from Water by Catalytic Action of Fe<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, and UVA Light on Electrogenerated Hydrogen Peroxide. *J Electrochem Soc*. 2006;153(1, D1-D9).
- [31] Merényi G, Lind J, Naumov S, Sonntag C Von. Reaction of ozone with hydrogen peroxide (peroxone process): a revision of current mechanistic concepts based on thermokinetic and quantum-chemical considerations. *Environ Sci Technol* [Internet]. 2010 May 1;44(9):3505–7.
- [32] Chandrasekara Pillai K, Kwon TO, Moon IS. Degradation of wastewater from terephthalic acid manufacturing process by ozonation catalyzed with Fe<sup>2+</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV light: Direct versus indirect ozonation reactions. *Appl Catal B Environ* [Internet]. 2009 Sep [cited 2014 Sep 19];91(1-2):319–28.
- [33] Sutton HC. Formate oxidation induced by a copper peroxo complex produced in Fenton-like reactions. *J Chem Soc Faraday Trans 1 Phys Chem Condens Phases* [Internet]. 1989;85(4):883.
- [34] Turkay O, Inan H, Dimoglo A. Experimental and theoretical investigations of CuO-catalyzed ozonation of humic acid. *Sep Purif Technol* [Internet]. Elsevier B.V.; 2014 Sep [cited 2014 Dec 3];134:110–6.
- [35] Comninellis, Christos, Chen G. *Electrochemistry for the Environment*. Springer New York Dordrecht Heidelberg London; 2010.
- [36] Bach A, Shemer H, Semiat R. Kinetics of phenol mineralization by Fenton-like oxidation. *Desalination* [Internet]. Elsevier B.V.; 2010 Dec [cited 2014 Oct 2];264(3):188–92.
- [37] Bokare AD, Choi W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in advanced oxidation processes. *J Hazard Mater* [Internet]. Elsevier B.V.; 2014 Jun 30 [cited 2014 Aug 4];275:121–35.

- [38] Holton W. C., de Wit M., Estle T. L., Dischler B., and Schneider J. Paramagnetic Resonance of Fe-Cu, Fe-Ag, and Fe-Li Associates in II-VI Compounds Phys. Rev. 169, 359 – Published 10 May 1968

## *Capítulo 4*

---

# ***DISCUSION GENERAL Y CONCLUSIONES***

#### 4.1 *Discusión general.*

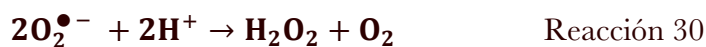
Debido a que la industria textil es el mayor consumidor de agua dulce de alta calidad por kg de material manufacturado y en base a la naturaleza de sus procesos de producción esta actividad, contribuye significativamente a la contaminación de agua. Los colorantes empleados en este tipo de industrias suelen ser complejos, estables a la degradación y por ello constituyen una importante vía de contaminación y deterioro ambiental. Entre estos colorantes se encuentra el índigo carmín el cual es empleado en la producción de teñido del denim (o mezclilla).

Actualmente los Procesos Avanzados de Oxidación (POA) han sido objeto de estudio ya que proponen la destrucción de moléculas complejas como los colorantes. Los POA's deben su efectividad a la formación de agentes oxidantes muy potentes como los radicales hidroxilo ( $\text{HO}\cdot$ ) los cuales son capaces de oxidar materia orgánica contaminante; bajo este precepto, este trabajo evaluó el efecto de sistemas metálicos de hierro, cobre, hierro/cobre en conjunto con el con el proceso de ozonación en la degradación de índigo carmín y su principal producto de degradación (ácido isatina-5-sulfónico) en un reactor trifásico vidriado de flujo ascendente.

La primera etapa de este proyecto evaluó el sistema bimetálico Fe/Cu el cual es eficiente para la degradación de índigo carmín y sus subproductos de degradación. El efecto positivo de la adición de partículas metálicas en el sistema de ozonación es atribuido a la mejora en la descomposición de ozono, detallada a continuación:

1.- Cuando la eliminación de IC es llevada a cabo únicamente por ozonación, la generación de radicales libres ( $\cdot\text{OH}$ ) y oxidantes peróxido son generados a través de reacciones 25,26 y 27, por lo tanto, la oxidación de la molécula de IC probablemente se lleve a cabo via oxidación directa por los radicales hidroxilo libres ( $\cdot\text{OH}$ ) e hidropéroxilo ( $\text{HO}_2\cdot$ ) generados en las reacciones 25 y 29. Al mismo tiempo, estos radicales son consumidos por la oxidación de IC o en la producción de peróxido de hidrógeno y anión superóxido (reacciones 26-28). El proceso de peroxonación (reacciones 32-36) muestra que

el anion  $\text{O}_3^{\bullet-}$  (aducto del ion  $\text{O}_2^{\bullet-}$ ) conduce a una mayor producción de peróxido de hidrógeno y radicales hidroxilo (reacciones 30 y 31).



2.- Al adicionar  $\text{Fe}^{2+}$  al proceso de ozonación, la descomposición del ozono incrementa la producción de radicales  $\bullet\text{OH}$  a través de la reacción 37, vía con la formación del anion  $\text{O}_3^{\bullet-}$  proveniente de la descomposición catalítica de ozono (reacciones 35-38) o mediante la formación de  $(\text{FeO})^{2+}$  (reacción 38). En cuanto a las partículas metálicas de cobre, existe una reacción teórica intermedia que promueve la generación de radicales libres a través de reacción 39-40.





3.- Además de las reacciones mencionadas anteriormente, la producción de radicales oxidantes  $\bullet\text{OH}$  y  $\text{HO}_2^\bullet$  generados a través de las típicas reacciones tipo Fenton (reacción 41-44) y las reacciones Fenton-like (45-46) contribuyen de manera efectiva y rápida en la degradación de la molécula de índigo carmin. De tal manera la contribución catalítica de estos metales de transición en procesos de ozonación para la degradación de moléculas complejas, presenta un aporte importante en los PAO's con ozono.



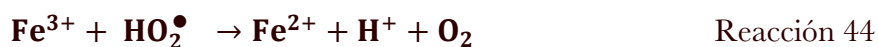
$$k_{19} = 70 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$



$$k_{20} = 0.001 - 0.01 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$



$$k_{21} = 3.2 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$



$$k_{22} = 1.2 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$



$$k_{23} = 4.6 \times 10^2 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$



$$k_{24} = 1 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$





4.- En las reacciones anteriores, las constantes cinéticas, explica que la producción de radicales oxidantes es de alrededor de tres órdenes de magnitud superior a través de reacciones tipo Fenton con contraste con las cinéticas para los procesos Fenton-like de tal manera que la oxidación para IC es más rápida es cuando se añade el sistema bimetálico Fe/Cu ya que también se puede apreciar que la velocidad de oxidación con Cu es aproximadamente dos veces más rápida en comparación de la adición de partículas de Fe y esto puede ser atribuido a la cinética de las reacciones 41-46.

La caracterización realizada a este sistema bimetálico encontró que los metales poseen un estado de oxidación  $2^+$  en el material, haciendo posible los procesos tipo Fenton, Fenton-like y ozonación. De tal manera, las reacciones Fenton, Fenton-like y ozonación explican el notable efecto catalítico del sistema Fe/Cu, las cuales logran una generación de radicales libres de manera sinérgica obteniendo un grado de mineralización (94%) y la reducción de la DQO (95%) substancial con el empleo del sistema bimetálico Fe/Cu en solo 10 minutos de ozonación a un valor de pH=3, con una dosis de ozono de  $0.005 \text{ gL}^{-1}$ ,  $1000 \text{ mgL}^{-1}$  del catalizador.

La segunda etapa de este trabajo de investigación evaluó los resultados para la degradación de IC empleando los residuos de pimienta con hierro (MPS/Fe). Este proceso permite la degradación del colorante de manera efectiva de acuerdo a los resultados obtenidos por HPLC, a continuación detallados. Como primera instancia se descartó la degradación del soporte (MPS) debido al proceso de degradación empleando ozono a un tiempo de 60 minutos a un valor de pH 3, (**Figura 15**) ya que el cromatograma no muestra picos importantes de compuestos desconocidos propios del material de soporte MPS.

La degradación de índigo camín ( $[\text{IC}_0]=1000 \text{ mgL}^{-1}$ ) empleando MPS/Fe-Ozono ( $[\text{MPS/Fe}]=1000 \text{ mgL}^{-1}$ ) a pH=3 a 20 minutos de reacción, muestra la degradación total de índigo carmín debido a la ausencia del pico en un tiempo de retención (TR)

$TR_{stdIC}=7.911\pm 5$  minutos (**Figura 16**) permitiendo la eliminación de 76% de TOC. La degradación del ácido Isatin 5-sulfónico también fue evaluada durante el proceso por HPLC, en la figura 16, la ausencia del pico en el tiempo de retención que presenta el estándar para ácido oxálico ( $TR_{stdISA}=6.465\pm 5$  min.) es ausente en la muestra llevado a cabo bajo el proceso MPS/Fe-Ozono. La formación de ácido oxálico ( $TR_{stdAO}=2.499\pm 5$  min.) es generado a partir de la ruptura de la molécula de IC (Figura 16) podría suponerse en concentraciones importantes.

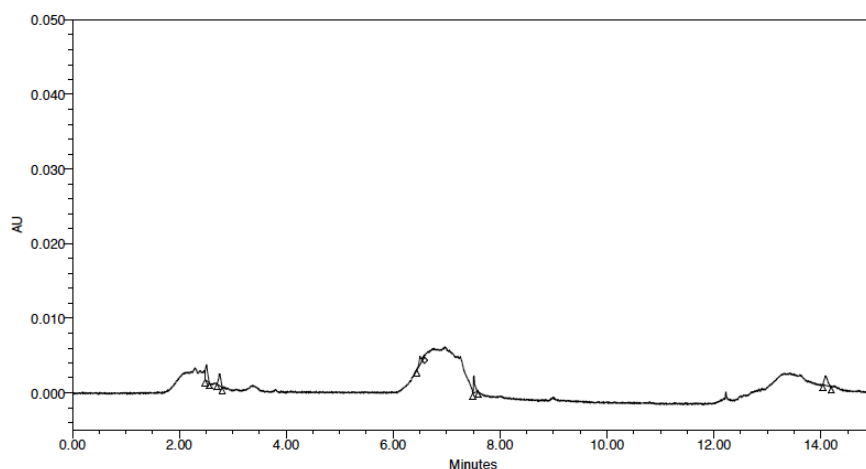


Figura 15. Cromatograma degradación de MPS-ozono en un tiempo de 60 min, a pH=3.

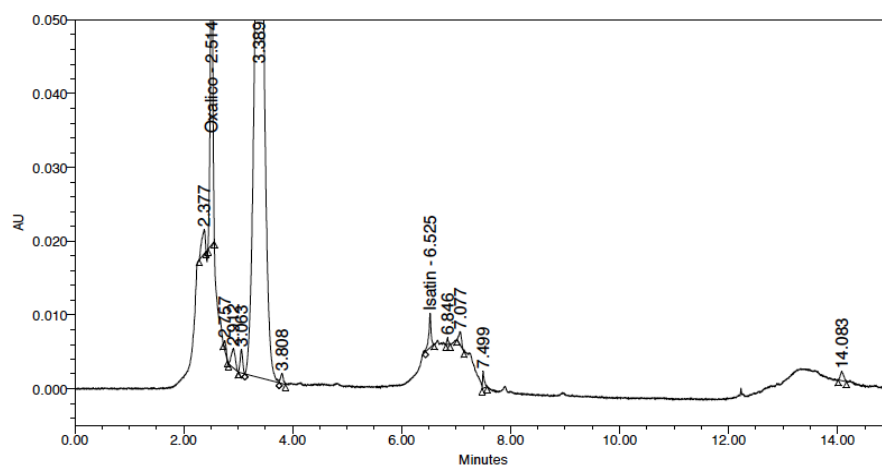


Figura 16. Cromatograma de la degradación de índigo carmin  $[IC_0]=1000 \text{ mgL}^{-1}$ , a pH=3, a 20 minutos de proceso empleando MPS/Fe-Ozono.

A 60 minutos del proceso empleando MPS/Fe-Ozono la eliminación de 90% de TOC es posible y esto concuerda con los resultados mostrados en el cromatograma de la Figura 18 a las mismas condiciones de proceso. La caracterización de este material permitió detectar partículas metálicas soportadas en el material orgánico en un rango de los 60 nm.

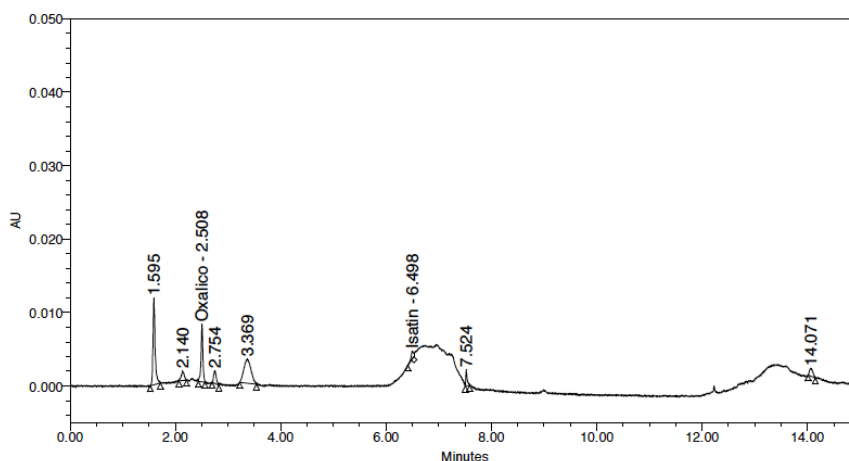


Figura 17. Cromatograma de la degradación de índigo carmin  $[IC_0]=1000 \text{ mgL}^{-1}$ , a  $\text{pH}=3$ , a 60 minutos de proceso empleando MPS/Fe-Ozono.

La mejora de MPS/Fe vs las partículas mono metálicas de hierro (Fe(II)), mejora sustancialmente las propiedades del catalizador además de que proporcionan mayor área superficial y menos tendencia a la oxidación de los metales por la acción del oxígeno del medio, lo cual se traduce en mayor tiempo de manipulación del material antes de su uso y el re-uso como catalizador. El empleo de un soporte de estas características ofrece un material económico, de reúso y de fácil obtención para la aplicación en este tipo de procesos. Sin embargo es notable la respuesta favorable en la degradación de índigo carmin y sus subproductos de degradación mediante ante el empleo de Fe/Cu en cuanto tiempo de remoción en el proceso de solo 10 minutos. El estudio también demuestra, que el uso de materiales porosos es una alternativa interesante para controlar la estabilidad de las partículas metálicas mejorando las propiedades de los centros activos del catalizador metálico en la reacción de ozonación con hierro, la cual no se distingue favorecida en el proceso de ozonación catalizada por hierro únicamente.

Las propiedades de adsorción de los materiales sintetizados fueron evaluadas encontrando que no exhiben propiedades significativas de adsorción para el índigo carmín, de tal manera que los procesos de oxidación avanzada son los más viables para su degradación.

## 4.2 Conclusiones

Se comprobó la obtención de partículas metálicas de hierro, cobre, hierro/cobre y partículas de hierro soportadas en residuos de pimienta vía reducción química. La caracterización de los materiales muestran partículas en un rango de tamaño de 60-90 nm aproximadamente de acuerdo a los análisis determinados por SEM/EDS. El estado de oxidación que presentan los sistemas metálicos sintetizados son apropiados para llevar a cabo reacciones tipo Fenton, Fenton-like y ozonación (mediante Fe(II), Cu(II), Fe/Cu y MPS/Fe).

La degradación obtenida para el sistema bimetálico Fe/Cu conduce a un valor de mineralización del 94% y un valor para la reducción de la DQO del 95% a 10 minutos del proceso. Para el sistema soportado MPS/Fe un 76% de remoción de carbono orgánico total (TOC) fue posible después de sólo 20 min de ozonación. El empleo de materiales (óxidos metálicos de Fe, Cu y Fe/Cu), son capaces de catalizar procesos avanzados de oxidación asistidos por ozono, promoviendo la degradación del índigo carmín hasta mineralización parcial en tiempos cortos de manera eficiente. Este efecto catalítico es explicado a través de reacciones tipo Fenton, Fenton-like y ozonación las cuales de manera sinérgica logran la generación de radicales libres capaces de oxidar compuestos orgánicos contaminantes hasta mineralización parcial en tiempos de proceso rápidos y eficientes.

Con este trabajo se evidencio el establecimiento de un esquema claro de la actividad de hierro, cobre y hierro/cobre, como metales de transición, en sistemas de oxidación asistidos con ozono catalizado, y esclarece la actividad catalítica en la degradación de un colorante persistente como lo es el índigo carmín, sirviendo como pauta de diseño para la preparación de futuros catalizadores en estado sólido con mayor eficiencia y selectividad en la reacción de oxidación total de compuestos orgánicos contaminantes en medio acuoso.

# Referencias

1. Dos Santos AB, Cervantes FJ, van Lier JB. Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology. *Bioresource Technology*. 2007. p. 2369–85.
2. Chandrasekara Pillai K, Kwon TO, Moon IS. Degradation of wastewater from terephthalic acid manufacturing process by ozonation catalyzed with  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  and UV light: Direct versus indirect ozonation reactions. *Appl Catal B Environ* [Internet]. 2009 Sep [cited 2014 Sep 19];91(1-2):319–28.
3. Hao OJ, Kim H, Chiang P-C. Decolorization of Wastewater. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 2000. p. 449–505.
4. Cristina Flox, Salah Ammar, Conchita Arias, Enric Brillas, Aida Viridiana Vargas-Zavala RA. Electro-Fenton and photoelectro-Fenton degradation of indigo carmine in acidic aqueous medium. *Appl Catal B Environ*. 2006;67:93–104.
5. Bentouami A, Ouali MS, De Menorval LC. Photocatalytic decolourization of indigo carmine on 1,10-phenanthroline intercalated bentonite under UV-B and solar irradiation. *J Photochem Photobiol A Chem*. 2010;212(2-3):101–6.
6. Carneiro P a, Osugi ME, Fugivara CS, Boralle N, Furlan M, B Zanoni MV. Evaluation of different electrochemical methods on the oxidation and degradation of Reactive Blue 4 in aqueous solution. *Chemosphere* [Internet]. 2005 Apr [cited 2014 Mar 24];59(3):431–9.
7. Bes-Piá A, Mendoza-Roca JA, Alcaina-Miranda MI, Iborra-Clar A, Iborra-Clar MI. Reuse of wastewater of the textile industry after its treatment with a combination of physico-chemical treatment and membrane technologies. *Desalination*. 2002;149(1-3):169–74.
8. Verma AK, Dash RR, Bhunia P. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. *Journal of Environmental Management*. 2012. p. 154–68.
9. ElDefrawy NMH, Shaalan HF. Integrated membrane solutions for green textile industries. *Desalination*. 2007;204(1-3 SPEC. ISS.):241–54.
10. Enrique J, Olga F, Ortiz P, Rios F. *CT&F Ciencia, Tecnología y Futuro*. 2005;3:97–109.

11. Şengil IA, Özacar M. The decolorization of C.I. Reactive Black 5 in aqueous solution by electrocoagulation using sacrificial iron electrodes. *J Hazard Mater.* 2009;161(2-3):1369–76.
12. Quiroz AC, Barrera-díaz C, Roa-morales G, Hern PB, Romero R, Natividad R. Wastewater Ozonation Catalyzed by Iron. *Ind Eng Chem Res.* 2011;2488–94.
13. Manu B, Chaudhari S. Decolorization of indigo and azo dyes in semicontinuous reactors with long hydraulic retention time. *Process Biochem.* 2003;38(8):1213–21.
14. Bernal-Martínez LA, Barrera-Díaz C, Natividad R, Rodrigo MA. Effect of the continuous and pulse in situ iron addition onto the performance of an integrated electrochemical-ozone reactor for wastewater treatment. *Fuel.* 2013;110:133–40.
15. PRIDEAUX V. *Handbook of Indigo Dyeing.*
16. Cristina Flox, Salah Ammar , Conchita Arias, Enric Brillas , Aida Viridiana Vargas-Zavala RA. Electro-Fenton and photoelectro-Fenton degradation of indigo carmine in acidic aqueous medium. *Appl Catal B Environ.* 2006;67 (2006) :93–104.
17. Gandra N, Frank AT, Le Gendre O, Sawwan N, Aebisher D, Liebman JF, et al. Possible singlet oxygen generation from the photolysis of indigo dyes in methanol, DMSO, water, and ionic liquid, 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate. *Tetrahedron* [Internet]. 2006 Nov [cited 2014 Apr 30];62(46):10771–6.
18. Cañizares P, Martínez F, Jiménez C, Lobato J, Rodrigo MA. Coagulation and electrocoagulation of wastes polluted with dyes. *Environ Sci Technol.* 2006;40(20):6418–24.
19. Bernal-Martínez LA, Barrera-Díaz C, Solís-Morelos C, Natividad R. Synergy of electrochemical and ozonation processes in industrial wastewater treatment. *Chem Eng J.* 2010;165(1):71–7.
20. Miriam Bernal, Rubí Romero, Gabriela Roa, Carlos Barrera-Díaz T. Torres-Blancas and R. Natividad. Ozonation of indigo carmine catalyzed with Fe-pillared clay. *Int J Photoenergy.* 2013;2013(Article ID 918025):7 pages.
21. Sun JH, Shi SH, Lee YF, Sun SP. Fenton oxidative decolorization of the azo dye Direct Blue 15 in aqueous solution. *Chem Eng J.* 2009;155(3):680–3.
22. Kwan WP, Voelker BM. Rates of hydroxyl radical generation and organic compound oxidation in mineral-catalyzed Fenton-like systems. *Environ Sci Technol.* 2003;37(6):1150–8.
23. Zhang X, Ding Y, Tang H, Han X, Zhu L, Wang N. Degradation of bisphenol A by hydrogen peroxide activated with CuFeO<sub>2</sub> microparticles as a heterogeneous Fenton-like

- catalyst: Efficiency , stability and mechanism. Chem Eng J [Internet]. Elsevier B.V.; 2014;236:251–62.
24. Song S, He Z, Qiu J, Xu L, Chen J. Ozone assisted electrocoagulation for decolorization of C.I. Reactive Black 5 in aqueous solution: An investigation of the effect of operational parameters. Sep Purif Technol. 2007;55(2):238–45.
  25. Bokare AD, Choi W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in advanced oxidation processes. J Hazard Mater [Internet]. Elsevier B.V.; 2014 Jun 30 [cited 2014 Aug 4];275:121–35.
  26. Peng X, Pan Q, Rempel GL. Bimetallic dendrimer-encapsulated nanoparticles as catalysts: a review of the research advances. Chem Soc Rev. 2008;37(8):1619–28.
  27. Khataee AR, Vatanpour V, Amani Ghadim AR. Decolorization of C.I. Acid Blue 9 solution by UV/Nano-TiO<sub>2</sub>, Fenton, Fenton-like, electro-Fenton and electrocoagulation processes: A comparative study. J Hazard Mater. 2009;161(2-3):1225–33.
  28. Picasso G, Kou RS, Gómez G, Hermoza E, López A, Pina MP, et al. Catalizadores nanoestructurados basados en óxidos de fe para la combustión de n-hexano nanosized catalysts based on fe oxide for combustion of n-HEXANE. 2009;75(2):163–76.
  29. Khataee a. R, Zarei M. Photocatalysis of a dye solution using immobilized ZnO nanoparticles combined with photoelectrochemical process. Desalination [Internet]. Elsevier B.V.; 2011 Jun [cited 2014 Mar 24];273(2-3):453–60.
  30. Al-shamsi MA, Thomson NR, Forsey SP. Iron based bimetallic nanoparticles to activate peroxygens. Chem Eng J [Internet]. Elsevier B.V.; 2013;232:555–63.
  31. Chen C-Y, Chang J-C, Chen A-H. Competitive biosorption of azo dyes from aqueous solution on the templated crosslinked-chitosan nanoparticles. J Hazard Mater [Internet]. Elsevier B.V.; 2011 Jan 15 [cited 2014 Mar 24];185(1):430–41.
  32. Abe T, Kaneko M. Reduction catalysis by metal complexes confined in a polymer matrix. Prog Polym Sci [Internet]. 2003 [cited 2014 Mar 24];28:1441–88.
  33. Bokare AD, Chikate RC, Rode C V., Paknikar KM. Iron-nickel bimetallic nanoparticles for reductive degradation of azo dye Orange G in aqueous solution. Appl Catal B Environ. 2008;79(3):270–8.
  34. Liu X, Chen Z, Chen Z, Megharaj M, Naidu R. Remediation of Direct Black G in wastewater using kaolin-supported bimetallic Fe/Ni nanoparticles. Chem Eng J [Internet]. Elsevier B.V.; 2013 May [cited 2014 Jul 3];223:764–71.

35. Zhang X, Lin S, Lu XQ, Chen ZL. Removal of Pb(II) from water using synthesized kaolin supported nanoscale zero-valent iron. *Chem Eng J*. 2010;163(3):243–8.
36. Morales J, Morán J, Quintana M, Estrada W. Síntesis y caracterización de nanopartículas de plata por la ruta sol-gel a partir de nitrato de plata synthesis and characterization of silver nanoparticles by sol-gel route from silver nitrate. 2009;75(2):177–84.
37. Ayodele OB, Hameed BH. Journal of Industrial and Engineering Chemistry Synthesis of copper pillared bentonite ferrioxalate catalyst for degradation of 4-nitrophenol in visible light assisted Fenton process. *J Ind Eng Chem [Internet]*. The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry; 2013;19(3):966–74.
38. Saux C. Encapsulación de Nanopartículas de Elementos de Transición en Materiales Nanoestructurados. 2008;
39. Vasileva P, Donkova B, Karadjova I, Dushkin C. Synthesis of starch-stabilized silver nanoparticles and their application as a surface plasmon resonance-based sensor of hydrogen peroxide. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp [Internet]*. Elsevier B.V.; 2011 Jun [cited 2014 Mar 24];382(1-3):203–10.
40. Dong Y, Han Z, Dong S, Wu J, Ding Z. Enhanced catalytic activity of Fe bimetallic modified PAN fiber complexes prepared with different assisted metal ions for degradation of organic dye. *Catal Today [Internet]*. Elsevier B.V.; 2011 Oct [cited 2014 Mar 24];175(1):299–309.
41. Daniel M-C, Astruc D. Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology. *Chem Rev*. 2004;104(1):293–346.
42. Jang J-W, Park J-W. Iron oxide nanotube layer fabricated with electrostatic anodization for heterogeneous Fenton like reaction. *J Hazard Mater [Internet]*. Elsevier B.V.; 2014 May 30 [cited 2014 Dec 3];273:1–6.
43. Xia M, Long M, Yang Y, Chen C, Cai W, Zhou B. A highly active bimetallic oxides catalyst supported on Al-containing MCM-41 for Fenton oxidation of phenol solution. *Appl Catal B Environ [Internet]*. Elsevier B.V.; 2011 Nov [cited 2014 Apr 13];110:118–25.
44. Bach A, Shemer H, Semiat R. Kinetics of phenol mineralization by Fenton-like oxidation. *Desalination [Internet]*. Elsevier B.V.; 2010 Dec [cited 2014 Oct 2];264(3):188–92.
45. Torres-Blancas T, Roa-Morales G, Fall C, Barrera-Díaz C, Ureña-Nuñez F, Pavón Silva TB. Improving lead sorption through chemical modification of de-oiled allspice husk by xanthate. *Fuel*. 2013;110:4–11.

# *Anexo 1*

Durante el transcurso de este proyecto se asistieron a 5 congresos y se participó en 4 simposios internos y externos de índole científico, para tal efecto se anexan las constancias emitidas.



# 64th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry

8 to 13 September, 2013  
Queretaro, Mexico

## CERTIFICATE OF ATTENDANCE

This is to certify that **Teresa Torres Blancas** participated with the presentation entitled **Build and characterization of a modified CPE xantathe pepper for the determination of lead in solution.**

*(Author(s): Teresa Torres Blancas, Patricia Balderas Hernández, Carlos Barrera Diaz, Thelma B. Pavon Silva, Efrain Palma Anaya)*

at the 64<sup>th</sup> Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry  
on 8 to 13 September, 2013 in Queretaro, Mexico.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Yunny Meas', is written over a faint, stylized graphic element.

Dr. Yunny Meas  
Co-Chair, Organizing Committee  
64<sup>th</sup> Annual ISE Meeting in Queretaro, Mexico



# The Organizing Committee of the

**IMCCRE 2014**

**International Mexican Congress on  
Chemical Reaction Engineering**

Certifies that

**Teresa Torres-Blancas, Gabriela Roa-Morales, Carlos Barrera-Díaz,  
Fernando Ureña-Nuñez, Julian Cruz-Olivares, and Reyna Natividad**

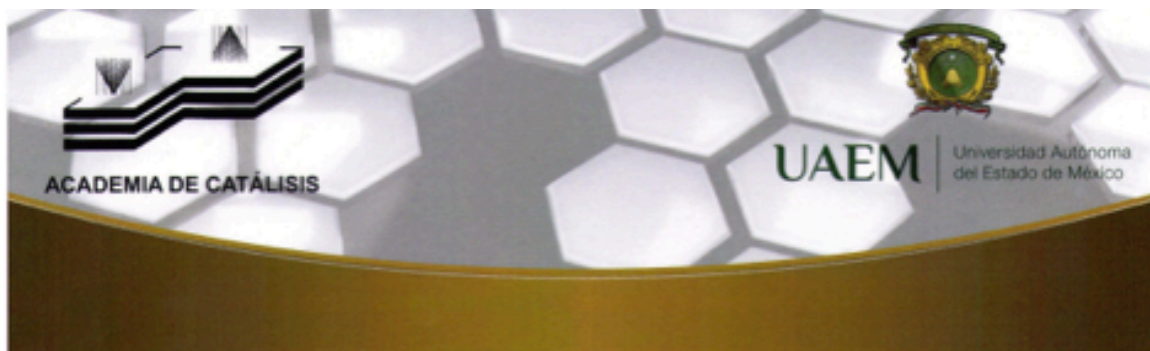
Contributed with the poster paper

***“Catalytic removal and degradation of indigo carmine using  
biosynthesized iron nanoparticles”***

**DR. JORGE ANCHEYTA**  
CHAIRMAN

Acapulco, Guerrero, México  
June 7-13, 2014





La Academia de Catálisis y la Facultad de Química de la UAEMéx  
Otorgan la presente

# Constancia

**A: Teresa Torres-Blancas, Reyna  
Natividad, Gabriela Roa-Morales,  
Carlos Barrera-Diaz, Fernando Ureña-  
Nuñez and Alejandro Dorazco-Gonzalez**

**Ozonación de índigo carmin catalizada con Fe, Cu y Fe/Cu**

durante el **XIV Congreso Mexicano y V Congreso Internacional de Catálisis**,  
que se llevo a cabo del 19 al 24 de abril de 2015 en Valle de Bravo, Estado de México

Dr. Luis Cedeño Caero  
Presidente de la Academia de Catálisis

Dra. Reyna Natividad Rangel  
Presidente del Comité Organizador



ISF-1

## Certificate of Attendance

This is to certify that

**Lourdes Hurtado**

participated in the  
1st International Solar Fuels Conference and presented a poster  
with title *"Photolytic reduction of CO<sub>2</sub> with sodium hydroxide: using TOC  
analysis to quantify organic matter formed."*  
*Co-authors: Teresa Torres and Reyna Natividad*

April 26 - May 2015

Uppsala, Sweden

**Stenbjörn Styring**

**Peter Lindblad**

On behalf of the Organizing Committee of  
the 1st International Solar Fuels Conference, ISF-1



# I Simposium de Ciencias Ambientales



## Tecnológico de Estudios Superiores de Jocotitlán

Otorga la presente:

### CONSTANCIA

a:

*Teresa Torres Blancas*

*Dra. Gabriela Roa Morales*

*Dra. Reyna Natividad Rangel*

*Dr. Carlos E. Barrera Díaz*

Por su Ponencia Titulada:

### "DEGRADACIÓN DE ÍNDIGO CARMÍN POR TECNOLOGÍAS AVANZADAS DE OXIDACIÓN EMPLEANDO OZONO CATALIZADO CON DIFERENTES METALES"

que fue presentada en el marco del I Simposium de Ciencias Ambientales realizado el día 20 de mayo de 2014 en Jocotitlán, Estado de México.

  
**LIC. JOSÉ LUIS G. GONZÁLEZ RODRÍGUEZ**  
**DIRECTOR GENERAL**



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



Otorga la presente constancia a:

## *M. en C. Teresa Torres Blancas*

Por su participación en el Simposio Interno 2013 como ponente en la conferencia:  
“**Remoción y degradación de indigo carmín usando nanopartículas de hierro**”  
que se llevó a cabo el día 20 de febrero de 2014

Dr. Gabriel Eduardo Cuevas González Bravo  
  
Director del Instituto de Química  
de la Universidad Nacional Autónoma de  
México

M. en A. P. Guadalupe Ofelia Santamaría  
González  
  
Directora de la Facultad de Química  
de la Universidad Autónoma del Estado de  
México

Dr. Víctor Varela Guerrero  
  
Coordinador de Centro Conjunto de  
Investigación en Química Sustentable  
UAEM-UNAM

Toluca, Estado de México a 20 de febrero de 2014



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



Otorga la presente constancia a:

*Teresa Torres Blancas, Gabriela Roa Morales, Reyna Natividad Rangel*

Por su participación en el Simposio Interno 2014 con el cartel:

**“Combinación de un sistema bimetálico Fe/Cu-Ozono para la degradación de índigo carmin en medio acuoso.”**

que se llevó a cabo el día 10 de noviembre de 2014

Dr. Víctor Varela Guerrero



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 10 de noviembre de 2014



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



Otorga la presente constancia a:

*Teresa Torres Blancas*

Por su participación en el curso:

“Electrocatalisis para tratamiento de aguas: Fundamentos, aplicaciones y direcciones futuras”  
que se llevó a cabo del 12 al 14 de Enero de 2015, con una duración de 20 horas

Dr. Víctor Varela Guerrero



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 14 de enero de 2015.

