



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

DEGRADACIÓN DE P-NITROFENOL MEDIANTE UNA REACCIÓN DE  
OZONIZACIÓN ASISTIDA CON NANOPARTÍCULAS DE Cu.

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

QUÍMICO

PRESENTA:

DIANA ITZEL ROQUE MEDINA

DIRECTOR: DR. OSCAR FERNANDO OLEA MEJÍA

ASESOR: DR. RAÚL ALBERTO MORALES LUCKIE



TOLUCA, MEXICO

SEPTIEMBRE 2018

## Agradecimientos

En primer lugar, agradezco a UAEMex por su apoyo como institución y a todos los que ahí laboran, por contribuir en parte importante en mi formación dentro y fuera de las aulas. De igual manera al CIQS por el apoyo durante la elaboración del proyecto.

Agradezco especialmente a mi director de tesis el Dr. Oscar Olea Mejía por su apoyo y confianza depositada en mí, así como al Dr. Raúl Alberto Morales Luckie.

A todos los que de una u otra forma me apoyaron para la elaboración del proyecto.

Gracias a mis padres por su apoyo en todos los sentidos, sin ellos no lo habría logrado, a mi familia y amigos.

DEGRADACIÓN DE P-NITROFENOL MEDIANTE UNA REACCIÓN DE  
OZONIZACIÓN ASISTIDA CON NANOPARTÍCULAS DE Cu.

## Contenido

<b>Índice de figuras</b> .....	<b>i</b>
<b>Índice de tablas</b> .....	<b>iii</b>
<b>1. Marco Teórico</b> .....	<b>1</b>
1.1. Nanotecnología .....	1
1.2. Aplicaciones de la nanotecnología.....	3
1.3. Nanopartículas metálicas .....	3
1.3.1. Nanopartículas de Cobre.....	4
1.4. Síntesis de nanopartículas .....	4
1.4.1. Plasma pulsado en líquidos.....	7
1.5. Caracterización de nanopartículas.....	8
1.5.1. Microscopia electrónica.....	8
1.5.2. Interacción de los electrones con la materia .....	9
1.5.3. Microscopio electrónico de transmisión.....	10
1.5.3.1. Patrón de difracción de electrones.....	11
<b>2. Desarrollo del problema</b> .....	<b>13</b>
2.1. Problemática del agua.....	13
2.2. Contaminación del agua.....	14
2.3. Contaminantes orgánicos.....	14
2.3.1. p-nitrofenol .....	15
2.4. Métodos de purificación de agua .....	16
2.4.1. Procesos de oxidación avanzada.....	16
2.4.2. Procesos de oxidación avanzada asistidos con nanopartículas metálicas .....	17
2.5. Métodos de cuantificación de contaminantes orgánicos .....	18
2.5.1. Espectroscopia UV-Vis.....	19
2.5.2. Medida de transmitancia y absorbancia .....	20
2.5.3. Ley de Lambert-Beer.....	21
2.5.3.1. Limitaciones de la ley de Lambert-Beer .....	22
2.6. Curva de calibración.....	22
2.7. Cuantificación de carbono orgánico total .....	23
2.7.1. Métodos de detección de carbono orgánico total .....	24
<b>3. Desarrollo experimental</b> .....	<b>26</b>

3.1.	Síntesis de nanopartículas .....	26
3.2.	Caracterización de nanopartículas .....	28
3.3.	Curva de calibración.....	29
3.4.	Condiciones para la degradación de p-nitrofenol .....	30
3.4.1.	Especificaciones del reactor.....	31
3.4.2.	Generador de ozono.....	31
3.5.	Degradación de p-nitrofenol mediante el tratamiento con ozono.....	32
3.6.	Degradación de p-nitrofenol/ozono/nanopartículas de Cu.....	32
3.7.	Carbono orgánico total (COT) .....	33
<b>4.</b>	<b>Resultados y discusión.....</b>	<b>34</b>
4.1.	Síntesis de nanopartículas .....	34
4.2.	Caracterización de nanopartículas de Cu.....	34
4.2.1.	Distribución de nanopartículas de Cu.....	37
4.3.	Degradación de p-nitrofenol .....	37
4.3.1.	Curva de calibración de p-nitrofenol.....	37
4.4.	Degradación de p-nitrofenol .....	40
4.4.1.	Tratamiento de la muestra con ozono .....	40
4.4.2.	Degradación de p-nitrofenol al agregar 10mg de NPs de Cu.....	42
4.4.3.	Degradación de p-nitrofenol al agregar 25mg de NPs de Cu.....	44
4.4.4.	Degradación de p-nitrofenol al agregar 40mg de NPs de Cu.....	45
4.5.	Cinética de la reacción .....	47
4.6.	Carbono orgánico total (resultados).....	51
4.7.	Planteamiento del mecanismo de reacción .....	52
<b>5.</b>	<b>Conclusiones .....</b>	<b>54</b>
	<b>Referencias .....</b>	<b>56</b>

## Índice de figuras

Figura 1 Esquema del método de plasma pulsado en líquidos .....	8
Figura 2 Interacción de los electrones con la materia .....	10
Figura 3 Esquema del microscopio electrónico de transmisión .....	11
Figura 4 Ley de Bragg .....	12
Figura 5 Estructura del p-nitrofenol .....	15
Figura 6 Espectro electromagnético.....	19
Figura 7 Pérdidas por reflexión de interfases.....	20
Figura 8 Atenuación de una radiación con una potencia inicial $P_0$ , por una disolución que contiene c moles por litro de soluto absorbente por un camino óptico de b(cm).....	21
Figura 9 Conexión entre los parámetros de COT.....	24
Figura 10 Dispositivo empleado en la síntesis de nanopartículas de Cu por plasma pulsado en líquidos .....	26
Figura 11 Soldadura marca Truper SOT-100.....	27
Figura 12 Microscopio electrónico de transmisión JEOL-2100.....	28
Figura 13 Espectrofotómetro UV-Vis Thermo Scientific Genesys 20 .....	29
Figura 14 Esquema del equipo empleado para realizar la reacción de ozonización .....	30
Figura 15 Componentes del generador de ozono Pacific Ozone Technology.....	31
Figura 16 Analizador de Carbono Orgánico Total Shimadzu .....	33
Figura 17 Suspensión de nanopartículas de Cu obtenidas por el método de plasma pulsado en líquidos.....	34
Figura 18 Imagen de campo claro de las nanopartículas de Cu obtenida de TEM .....	35
Figura 19 Imagen de alta resolución de las nanopartículas de Cu obtenida de TEM.....	36
Figura 20 Patrón de difracción de electrones de las nanopartículas de Cu obtenido de TEM.....	36
Figura 21 Histograma de distribución de frecuencias de los diámetros de NPs de Cu.....	37

Figura 22 Curva de calibración del p-nitrofenol .....	38
Figura 23 Espectro de absorción de UV-Vis de p-nitrofenol y p-nitrofenolato [9] .	39
Figura 24 Diferencia de color entre p-nitrofenol (derecha) y p-nitrofenolato(izquierda).....	39
Figura 25 Espectro de absorción de UV-Vis de p-nitrofenol a distintos tiempos de reacción al agregar 10mg de nanopartículas de Cu.....	40
Figura 26 Degradación de p-nitrofenol mediante una reacción de ozonización ...	41
Figura 27 Degradación de p-nitrofenol mediante una reacción de ozonización al agregar 10mg de NPs de Cu.....	43
Figura 28 Degradación de p-nitrofenol mediante una reacción de ozonización al agregar 25mg de NPs de Cu.....	44
Figura 29 Degradación de p-nitrofenol mediante una reacción de ozonización al agregar 40mg de NPs de Cu.....	45
Figura 30 Comparación de la reacción de ozonización con las reacciones al agregar distintas cantidades de NPs de Cu. ....	46
Figura 31 Muestras obtenidas de la reacción de ozonización al agregar 10mg de NPs de Cu.....	47
Figura 32 Cinética de reacción de la degradación de p-nitrofenol mediante una reacción de ozonización.....	48
Figura 33 Cinética de reacción de la degradación de p-nitrofenol mediante una reacción de ozonización al agregar 10mg de NPs de Cu.....	49
Figura 34 Cinética de reacción de la degradación de p-nitrofenol mediante una reacción de ozonización al agregar 25mg de NPs de Cu.....	49
Figura 35 Cinética de reacción de la degradación de p-nitrofenol mediante una reacción de ozonización al agregar 40mg de NPs de Cu.....	50

## Índice de tablas

Tabla 1 Clasificación de nanomateriales .....	2
Tabla 2 Definición de parámetros de COT .....	23
Tabla 3 Condiciones experimentales para el generador de ozono.....	32
Tabla 4 Absorbancias obtenidas de la degradación de p-nitrofenol mediante una reacción de ozonación .....	41
Tabla 5 Concentración y % de degradación de p-nitrofenol mediante una reacción de ozonación .....	42
Tabla 6 Resultados de la degradación de p-nitrofenol al agregar 10mg de NPs de Cu.....	43
Tabla 7 Resultados de la degradación de p-nitrofenol al agregar 25mg de NPs de Cu.....	44
Tabla 8 Resultados de la degradación de p-nitrofenol al agregar 40mg de NPs de Cu.....	45
Tabla 9 Comparación de la cinética de reacción.....	50
Tabla 10 Resultados del análisis de COT .....	51
Tabla 11 % de degradación de acuerdo al análisis de carbono orgánico total.....	52

# 1. Marco Teórico

## 1.1. Nanotecnología

La palabra "nanotecnología" se usa extensivamente para definir las ciencias y técnicas que se aplican al nivel de nanoescala, que permiten trabajar y manipular las estructuras moleculares y sus átomos. En síntesis, conduciría a la posibilidad de fabricar materiales y máquinas a partir del reordenamiento de átomos y moléculas.

Un nanómetro equivale a la billonésima parte de un metro ( $1\text{nm}=1\times 10^{-9}\text{ m}$ ).

La nanotecnología es el estudio, diseño, creación, síntesis, manipulación y aplicación de materiales, aparatos y sistemas funcionales a través del control de la materia a nanoescala, y la explotación de fenómenos y propiedades de la materia a nanoescala. [1]

Cuando se manipula la materia a escala tan minúscula de átomos y moléculas, demuestra fenómenos y propiedades totalmente nuevas. Los nanomateriales son materiales con propiedades morfológicas más pequeñas que un micrómetro en al menos una dimensión. A pesar del hecho de que no hay consenso sobre el tamaño mínimo o máximo de un nanomaterial, algunos autores restringen su tamaño de 1 a 100 nm.

El desarrollo de esta disciplina se produce a partir de las propuestas de Richard Feynman, quién es considerado el padre de la "nanociencia", premio Nóbel de Física en 1965, quién en 1959 propuso fabricar productos en base a un reordenamiento de átomos y moléculas. El gran físico escribió un artículo que analizaba cómo las computadoras trabajando con átomos individuales podrían consumir muy poca energía y conseguir velocidades asombrosas. [2]

Se han clasificado los nanomateriales actuales en cuatro tipos, como se muestra en la siguiente tabla:

Tabla 1 Clasificación de nanomateriales

<p>Basados en carbono</p>	<p>Se trata de nanomateriales compuestos mayoritariamente por carbono y suelen adoptar formas como esferas huecas, elipsoides (fullerenos) o tubos (nanotubos). Estas partículas tienen muchas aplicaciones posibles, incluido el desarrollo de recubrimientos y películas mejoradas, materiales más ligeros y resistentes.</p>
<p>Basados en metales.</p>	<p>Nanomateriales que incluyen nanopartículas de oro, plata y óxidos metálicos como el dióxido de titanio.</p>
<p>Dendrímeros</p>	<p>Se trata de polímeros de tamaño nanométrico contruidos a partir de unidades ramificadas. La superficie de un dendrímero tiene numerosos extremos de cadena, que se pueden adaptar para desempeñar funciones químicas específicas, como catálisis. Además, debido a que los dendrímeros tridimensionales contienen cavidades interiores en las que se pueden introducir otras moléculas, pueden ser útiles para la administración de fármacos.</p>
<p>Compuestos</p>	<p>Los compuestos combinan las nanopartículas con otras nanopartículas o con materiales de</p>

	mayor tamaño. Las nanopartículas, como arcilla a nanoescala, ya se están añadiendo a numerosos productos, desde piezas de automóviles a materiales de empaquetado, para mejorar sus propiedades mecánicas, térmicas, protectoras, etc.
--	--

## 1.2. Aplicaciones de la nanotecnología

Debido a su naturaleza, la nanotecnología aplica en diferentes áreas con una gran versatilidad de aplicaciones, gran cantidad de avances en nanotecnología basan sus estudios en el incremento de la calidad de vida y en cómo favorecer al medio ambiente. La manipulación de la materia a este nivel permite crear soluciones a problemas ambientales, de salud, construcción, energía, etc., colocando a la nanotecnología como la industria con mayor proyección en impacto social y económico. [1]

Algunas aplicaciones útiles son en celdas fotovoltaicas, sensores ópticos y biológicos, materiales conductores y formulaciones de recubrimiento.

Las propiedades antibacterianas de cobre, plata y zinc se han utilizado ampliamente en tecnologías avanzadas de recubrimiento, como el diseño de materiales para dispositivos biomédicos, equipos hospitalarios, equipos de procesamiento y almacenamiento de alimentos, materiales domésticos y pinturas antiincrustantes. [3]

## 1.3. Nanopartículas metálicas

Las nanopartículas son entidades, generalmente de forma esférica, con dimensiones entre 1 y 100 nm.

Las nanopartículas inorgánicas son particularmente muy atractivas en el campo de la nanotecnología, debido a sus propiedades ópticas, electrónicas, magnéticas y

catalíticas únicas, muchas de las cuales pueden ser moduladas simplemente cambiando su tamaño, forma, o la funcionalización de la superficie de la nanopartícula, sin cambiar la composición del material.

Debido a sus propiedades físicas y químicas únicas, las nanopartículas son con frecuencia descritas como átomos artificiales. [4]

### **1.3.1. Nanopartículas de Cobre**

El cobre es un elemento de transición de color rojizo brillante simbolizado Cu, con número atómico 29, se obtiene a partir de la calcopirita,  $\text{CuFeS}_2$ . En disolución acuosa, el cobre muestra dos estados de oxidación +1, +2, la mayoría de sus sales con estado de oxidación +2 son hidrosolubles a diferencia de las sales en las que presenta estado de oxidación +1. [5]

Es el segundo mejor conductor de la electricidad (el primero es la plata), sin embargo, es el metal más utilizado para aplicaciones eléctricas debido a su menor costo con respecto a la plata.

Las nanopartículas de cobre tienen aplicaciones en catálisis, el cobre y sus óxidos son biocidas comunes en una gran cantidad de pinturas antiincrustantes. Informes recientes han demostrado que los compuestos de nanopartículas de Cu/polímero exhiben propiedades antifúngicas y antibacterianas. Sin embargo, sus propiedades tienen una gran dependencia en la forma y tamaño del que estén compuestas. [3,6]

## **1.4. Síntesis de nanopartículas**

La síntesis de nanopartículas se lleva a cabo a partir de dos técnicas totalmente opuestas: las llamadas “técnicas descendentes” (top-Down), en las que se va reduciendo el tamaño de las partículas hasta alcanzar una escala nanométrica, y las llamadas “técnicas ascendentes” (bottom-up), en las que a partir de átomos individuales en solución se van formando ensambles cuyos tamaños son controlables con precisión. Por otro lado, el conjunto de técnicas a utilizar puede dividirse en dos, de acuerdo con los métodos utilizados: mediante métodos

químicos, que implican la reducción o precipitación de metales en presencia de agentes estabilizantes; o, mediante métodos físicos tales como: Termólisis, Sonoquímica y Fotoquímica. [7]

Top-Down (técnicas descendentes): consiste en la división de sólidos másicos en porciones más pequeñas. Este enfoque puede involucrar la molienda o el desgaste, métodos químicos, y la volatilización de un sólido seguido por la condensación de los componentes volatilizados.

- Evaporación térmica, consiste en el calentamiento hasta la evaporación del material que se pretende depositar. Se lleva a cabo en una cámara de vacío en la que se condensa el vapor sobre una lámina fría requiriendo en todo momento un control preciso de las condiciones de crecimiento para no producir una modificación de la morfología de la capa depositada.
- Depósito químico en fase vapor (CVD), consiste en la descomposición de uno o varios compuestos volátiles, en el interior de una cámara de vacío (reactor), en o cerca de la superficie de un sólido para dar lugar a la formación de un material en forma de capa delgada o de nanopartículas.
- Preparación de clusters gaseosos, utiliza un láser pulsado de alta potencia para producir vapores atómicos metálicos que son acarreados en un gas inerte y posteriormente son depositados en un óxido monocristalino u otro sustrato, bajo condiciones de alto vacío.
- Molienda de partículas de tamaño macro o micrométrico, por medio de molinos de alta eficiencia; las partículas resultantes son clasificadas por medios físicos, recuperándose las de tamaño nanométrico. La activación mecano química de sólidos cristalinos puede producir también alteraciones y cambios tanto texturales como estructurales, que pueden resultar de gran interés en el desarrollo de materiales. [8]

Varios de los métodos que utilizan la aproximación (de arriba hacia abajo), top-down, salvo la molienda, requieren de instrumentación compleja y complicada, lo cual los hace costosos, por lo tanto, muchas veces se prefieren los métodos que utilizan métodos ascendentes.

Existen diversos métodos ascendentes (bottom-up) para la síntesis de nanopartículas, los más empleados son aquellos que utilizan procedimientos químicos. Por lo general, inician con la reducción de los iones metálicos a átomos metálicos, seguido por la agregación controlada de estos átomos. El método químico es el más conveniente para la obtención de nanopartículas uniformes y pequeñas. [9]

Bottom-up (técnicas ascendentes): consiste en la fabricación de nanopartículas a través de la condensación de átomos o entidades moleculares en una fase gaseosa o en solución.

Este último enfoque es mucho más popular en la síntesis de nanopartículas. Las nanopartículas pueden ser soportadas o no. El soporte brinda estabilidad a las nanopartículas, además de que les puede conferir propiedades específicas. [10]

- Método coloidal: consiste en disolver una sal del precursor metálico o del óxido a preparar, un reductor y un estabilizante en una fase continua o dispersante (un líquido en este caso). En principio el tamaño promedio, la distribución de tamaños y la forma o morfología de las nanopartículas pueden ser controlados variando la concentración de los reactantes, del reductor y del estabilizante, así como la naturaleza del medio dispersante. Por este método se pueden formar dispersiones estables por periodos de tiempo muy largos. [11,12]
- Reducción fotoquímica y radioquímica: La síntesis fotoquímica está caracterizada por energías por debajo de 60 eV, mientras que la radiólisis utiliza energías de 103-104 eV. Los métodos de reducción fotoquímica y radioquímica tienen la ventaja sobre el método de reducción química. Debido a la ausencia de impurezas formadas cuando se usan reductores químicos, estos métodos producen nanopartículas de alta pureza. Además, la reducción fotoquímica y radioquímica permiten producir nanopartículas en condiciones de estado sólido y a bajas temperaturas. [13,14]
- Irradiación con microondas: las microondas actúan como campos eléctricos de alta frecuencia, capaces de calentar cualquier material conteniendo cargas eléctricas como las moléculas polares en un disolvente o iones

conductores en un sólido. Los solventes polares se calientan y sus componentes moleculares se ven obligados a girar con el campo y pierden energía en colisiones. Las muestras conductoras y semiconductoras se calientan cuando los iones y los electrones contenidos en ellas forman una corriente eléctrica y la energía se pierde debido a la resistencia eléctrica del material. [5]

- Utilización de dendrímeros: La síntesis de nanopartículas también se ha llevado a cabo usando micelas, emulsiones y dendrímeros como nanorreactores que permiten la síntesis de partículas de forma y tamaño definidos. Esto se logra alterando la naturaleza de los dendrímeros. Los dendrímeros son moléculas altamente ramificadas, que incluyen un núcleo central, unidades intermediarias repetitivas y grupos funcionales terminales. [4,9]

#### **1.4.1. Plasma pulsado en líquidos**

El procedimiento emplea un par de electrodos, hechos del metal del cual se desea obtener las nanopartículas, mismos que son sumergidos en un líquido, el cual será la matriz que albergue las nanopartículas formadas.

Una corriente eléctrica se hace pasar por dichos electrodos los cuales generan un arco eléctrico (plasma) mediante el frotamiento de forma pulsada entre ellos, alcanzando una temperatura cercana a los 2000K, el ánodo se vaporiza hasta llegar a ser plasma conforme los electrones son retirados por el potencial eléctrico aplicado. La formación de nanopartículas sigue un mecanismo similar al de ablación laser. [14]

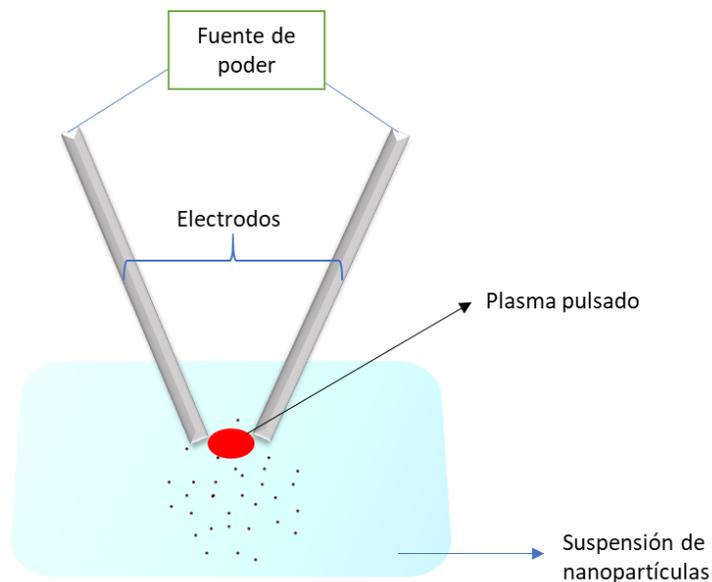


Figura 1 Esquema del método de plasma pulsado en líquidos

## 1.5. Caracterización de nanopartículas

La caracterización de nanopartículas mediante distintos métodos tiene como finalidad conocer la morfología, naturaleza química, física y biológica.

Entre las técnicas más empleadas en la caracterización de nanopartículas se encuentran:

- Microscopia electrónica
- Difracción de rayos X

### 1.5.1. Microscopia electrónica

La microscopia es un recurso muy útil para la caracterización de materiales desde la invención del primer microscopio; sin embargo, existen limitantes en la microscopia óptica, la resolución, se encuentra limitada a la longitud de onda de la luz visible (400 a 750 nm).

Los microscopios electrónicos son instrumentos del siglo XX, como la teoría de la mecánica ondulatoria en la que se basan.

Los avances teóricos de De Broglie en 1924, sobre las propiedades ondulatorias de un haz de electrones, es decir, que puede comportarse como partícula o como onda, abrieron las posibilidades de que se realizaran los trabajos experimentales de Busch en 1926, encontrando la forma de hacer lentes para haces electrónicos [15]

El electrón, que tiene una masa muy cercana a 0 ( $9.109 \times 10^{-31}$  kg), al proporcionarle una gran energía, podrá alcanzar velocidades cercanas a la de la luz y por lo tanto una longitud de onda muy pequeña. Esto hace que los electrones sean buenos candidatos para remplazar a la luz visible en los microscopios. [16,17]

El sistema de vacío es una parte relevante del microscopio electrónico. Los electrones pueden ser desviados por las moléculas del aire, de forma que tiene que hacerse un vacío casi total en el interior de un microscopio de estas características. [18]

### **1.5.2. Interacción de los electrones con la materia**

Los electrones son un tipo de radiación ionizante, que es el término general dado a la radiación capaz de eliminar los electrones de capa interna de un átomo, transfiriendo parte de su energía a átomos individuales en la muestra. Una de las ventajas de usar radiación ionizante es que produce una amplia gama de señales secundarias de la muestra y algunas de ellas se resumen en la Figura 1.3. [16]

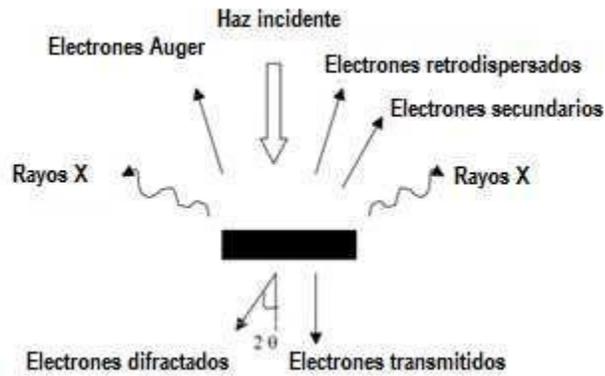


Figura 2 Interacción de los electrones con la materia [15]

### 1.5.3. Microscopio electrónico de transmisión

Consiste en la incidencia de un haz de electrones sobre una muestra ultrafina de tal manera que pueda ser atravesada, originalmente con dimensiones comprendidas entre 5 nm y 0.5 micras.

El TEM genera una tremenda gama de señales que nos permiten obtener imágenes enfocadas para el estudio de la morfología, difractogramas de monocristal (microcristal) e incluso obtener información química de la muestra. [16]

El siguiente esquema muestra las partes de un microscopio electrónico de transmisión [19]

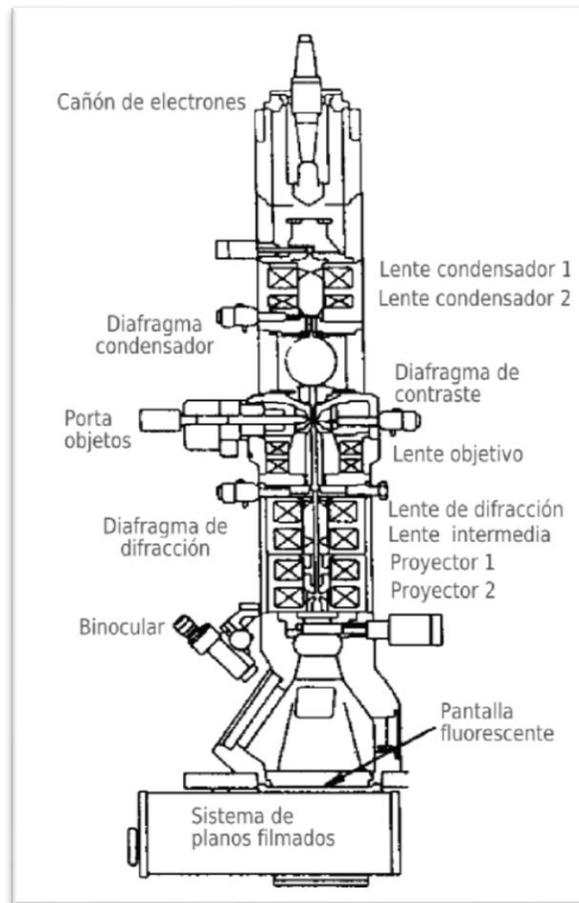


Figura 3 Esquema del microscopio electrónico de transmisión [19]

El haz de electrones impacta la muestra, pero solo los electrones transmitidos forman una imagen mediante una lente objetivo y su respectivo diafragma. Posteriormente, lentes amplificadoras enfocan la imagen proyectada en una pantalla fluorescente; la imagen formada es en realidad una “sombra” del espécimen, las zonas oscuras o claras dependen de la densidad de electrones transmitidos.

### 1.5.3.1. Patrón de difracción de electrones

Lawrence Bragg quien propuso una ecuación que describe el proceso de difracción de los electrones por planos atómicos, en función de su separación

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

donde  $n$  es un número entero mayor que 0,  $\lambda$  la longitud de onda de los electrones incidentes,  $d$  es la distancia entre planos atómicos y  $\theta$  el ángulo de desviación [20]

Los patrones de difracción se forman debido a que el haz electrónico, al interactuar con la muestra, provoca que los electrones viajen en todas direcciones. Esto quiere decir que es posible que algunos de estos electrones difracten cumpliendo la condición de Bragg la cual ocurre en 3 dimensiones a partir de estos planos a cualquiera de los lados del haz divergente, dando origen a dos conos de radiación. [21]

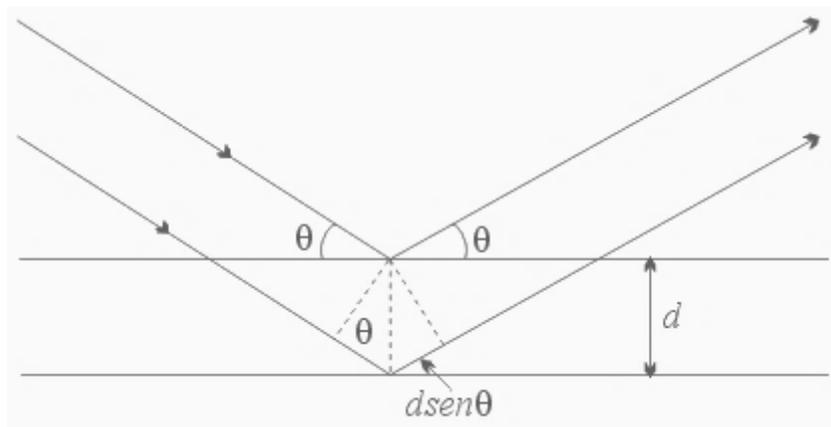


Figura 4 Ley de Bragg [16]

Si se conoce el ángulo de desviación y la longitud de onda de los electrones incidentes, se puede conocer la distancia entre planos atómicos, lo cual arroja datos sobre la estructura cristalográfica de la muestra [16]

## **2. Desarrollo del problema**

### **2.1. Problemática del agua**

El agua es uno de los elementos naturales que se encuentra en mayor cantidad en nuestro planeta. Es gran responsable de la posibilidad de desarrollo de las distintas formas de vida.

El agua es un elemento esencial de la naturaleza, contribuye al bienestar general del hombre, de los animales y de las plantas. Es uno de los pocos elementos sin los cuales no podría mantenerse la vida en el planeta. [22]

Hoy en día, el mundo entero enfrenta escasez de agua potable debido a la contaminación del agua subterránea y la descarga de aguas residuales industriales no tratadas o parcialmente tratadas. La demanda de agua potable está aumentando día a día debido al crecimiento exponencial de población y se ha convertido en un problema grave que debe resolverse con prioridad [23].

Uno de los mayores problemas mundiales en la actualidad es la falta de acceso de agua dulce y potable por saneamiento. La contaminación del agua empeora el panorama.

InpirAction dice: “Más de 1.000 millones de personas sufrirán en el futuro la escasez de agua a causa de la contaminación, la superpoblación y el cambio climático, que afectan a las fuentes de este recurso esencial”. [22]

La contaminación hídrica se entiende como la acción de introducir algún material en el agua alterando su calidad y su composición química. Según la Organización Mundial de la Salud el agua está contaminada “cuando su composición se haya modificada de modo que no reúna las condiciones necesarias para el uso, al que se le hubiera destinado en su estado natural”. El agua que procede de ríos, lagos y quebradas es objeto de una severa contaminación, muchas veces producto de las actividades del hombre. [24]

La contaminación de agua se genera por diferentes tipos de vertidos: aguas de proceso, aguas fecales y aguas blancas. El primero es un vertido del proceso productivo, con lo que su carga contaminante va a depender de la actividad industrial. El segundo es generado en los aseos y asimilables a aguas residuales domésticas. Y al último, se les suele llamar “aguas crudas” por su carácter previo a la potabilización. Su importancia está en que son la base de la producción de agua para el consumo humano masivo. [23]

## **2.2. Contaminación del agua**

La contaminación del agua y el medio ambiente por materiales orgánicos tóxicos y no biodegradables de origen industrial o agrícola, como pesticidas, trae consigo muchos peligros de salud para todas las especies vivas de la naturaleza. La enorme diversidad de contaminantes de diferente composición química excluye la posibilidad de utilizar un método de tratamiento universal y condujo al desarrollo de métodos de tratamiento especiales para la descontaminación del agua. Con el aumento de la industrialización en todo el mundo y el endurecimiento de las normas de calidad del agua, el tratamiento eficaz de aguas residuales se ha convertido en un desafío mayor. [25,26]

## **2.3. Contaminantes orgánicos**

Los hidrocarburos fenólicos, incluidos los nitrofenoles, se usan ampliamente en procesos farmacéuticos, petroquímicos y otros procesos de fabricación de productos químicos. Debido a sus efectos nocivos, las aguas residuales que contienen compuestos fenólicos deben ser tratadas antes de ser descargadas a las masas de agua receptoras. [27]

### 2.3.1. p-nitrofenol

Se trata de un compuesto orgánico con fórmula ( $C_6H_5NO_3$ ). Es un material cristalino ligeramente amarillo. Se utiliza principalmente en la producción de medicamentos, fungicidas, tintes y para oscurecer el cuero. El p-nitrofenol es moderadamente soluble en agua fría. No se evapora a temperatura ambiente.

Esta molécula tiene un anillo bencénico con dos sustituyentes  $NO_2$ , y  $OH$ , en posición para como se muestra en la figura 1.1. En el sólido el enlace de hidrógeno se establece entre el grupo  $OH$  y el oxígeno de un grupo  $NO_2$  situados en moléculas diferentes (enlace de hidrógeno intermolecular). Por ello éste enlace de hidrógeno aumenta las fuerzas intermoleculares. Debido a esto los puntos de fusión y ebullición de estos compuestos son más altos que los del isómero orto. [28]

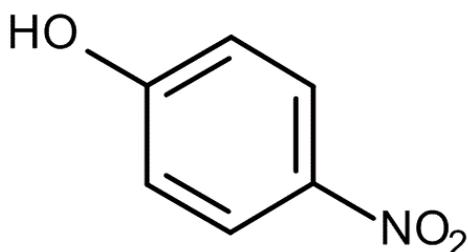


Figura 5 Estructura del p-nitrofenol

Tanto el o-nitrofenol como el p-nitrofenol son sustancias químicas sintéticas y no hay evidencia de que se formen a partir de fuentes naturales. Por esta razón, los seres humanos son los únicos responsables de la presencia de estas sustancias químicas en el medio ambiente. Las principales fuentes de estas dos sustancias son la producción y el procesamiento industrial. La producción de una de estas sustancias químicas casi siempre produce una pequeña cantidad de la otra. [29]

El p-nitrofenol es un intermedio importante para la fabricación de una gran variedad de fármacos antipiréticos y analgésicos. Sin embargo, es un contaminante orgánico común, que existe ampliamente en las aguas residuales agrícolas e industriales. Es bien sabido que causa daños en el sistema nervioso central, el hígado, los riñones

y la sangre. Por lo tanto, su eliminación del medio ambiente es una tarea crucial, varios métodos están disponibles para eliminarlo, como ozonización, degradación fotocatalítica, adsorción, tratamiento electroquímico, biológico y reducción catalítica. [30]

## **2.4. Métodos de purificación de agua**

Los métodos para tratar aguas residuales que contienen compuestos fenólicos se pueden clasificar en métodos biológicos, métodos físicos, y métodos químicos. Las velocidades de reacción de los métodos biológicos son generalmente lentas; por lo tanto, los grandes volúmenes de reactor o espacios suelen ser necesarios. Los métodos físicos sólo transforman los contaminantes en otras formas; así se generan nuevos problemas de eliminación de residuos. Las velocidades de reacción de los métodos químicos son relativamente altas y la mineralización total es posible si las condiciones de reacción y el reactor están adecuadamente diseñados. [27]

### **2.4.1. Procesos de oxidación avanzada**

Los procesos avanzados de oxidación (POAs) se conocen como opciones relativamente económicas, fáciles de operar y eficaces para la purificación del agua y el tratamiento de aguas residuales, y pueden combinarse con procesos fisicoquímicos biológicos o tradicionales para diseñar soluciones rentables. Entre los POAs existentes encontramos, el proceso de Fenton (denominado de la reacción de Fenton después de los estudios de Henry Fenton en 1894) consiste en la producción de radicales hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ) altamente reactivos a partir de una mezcla de peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e iones  $\text{Fe}^{2+}$  a pHs ácidos (5-0). [10]

Existen varios procesos avanzados de oxidación que pueden producir radicales hidroxilo, como el ya mencionado reactivo de Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ),  $\text{O}_3/\text{UV}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ , y  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  por mencionar algunos. [27]

## **2.4.2. Procesos de oxidación avanzada asistidos con nanopartículas metálicas**

Entre los procesos de oxidación avanzada existentes, la ozonización era un método eficaz para eliminar el color de aguas residuales, rompiendo los enlaces insaturados presentes en moléculas orgánicas, cromóforos de colorantes, y otros compuestos pigmentados, reduciendo de este modo el color. [31]

Hasta ahora, las industrias de fabricación química dependen de las técnicas convencionales de tratamiento de aguas residuales, como la oxidación química, el tratamiento biológico, la descomposición electroquímica, el tratamiento fotocatalítico, físico y físicoquímico.

Entre estos métodos de tratamiento, pocos utilizan productos químicos (catalizador, iniciadores, etc.) para descomponer los contaminantes orgánicos en el agua. La recuperación de tales sustancias químicas después del tratamiento de aguas residuales es otro problema que debe abordarse. Se informa que los métodos de tratamiento convencionales son ineficientes, ya que algunos contaminantes encontrados en aguas residuales son recalcitrantes hasta cierto punto [32].

Se necesita un nuevo método de tratamiento avanzado para degradar los contenidos orgánicos en las aguas residuales, tal como el uso de nanopartículas como adsorbentes y catalizadores efectivos en lugar de partículas de tamaño micrométrico en el tratamiento de aguas residuales utilizado en los procesos de oxidación avanzada.

Los POAs se pueden llamar tecnologías versátiles debido a la producción de radicales hidroxilo de varias maneras alternativas como:

Ozonización ( $O_3$ ), ozonización combinada con peróxido de hidrógeno ( $O_3 / H_2O_2$ ) e irradiación UV ( $O_3/UV$ ) o ambas ( $O_3/H_2O_2/UV$ ), ozonización combinada con catalizadores ( $O_3/catalizadores$ ). [32,33]

Se puede ver que los nanomateriales son capaces de eliminar los contaminantes químicos y biológicos de manera eficiente. Los nanomateriales como nanopartículas, nanomembranas y nanotubos se han utilizado con éxito para la

detección y eliminación de diversos productos químicos y sustancias biológicas que incluyen metales como mercurio, níquel, cadmio, plomo, cobre y zinc, etc., algas, productos orgánicos, bacterias, virus, nutrientes, cianuro y antibióticos.

La nanotecnología, por otra parte, con la manipulación deliberada de la materia en escalas de tamaño de menos de 100 nm, ofrece la promesa de crear nuevos materiales y dispositivos que aprovechen los fenómenos únicos realizados en esas escalas de longitud. En general, la alta relación área superficial/volumen de nanomateriales mejora en gran medida la adsorción de materiales. [34]

## **2.5. Métodos de cuantificación de contaminantes orgánicos**

Los compuestos orgánicos son capaces de absorber radiación electromagnética porque todos contienen electrones de valencia que pueden ser excitados a niveles de energía superiores, la mayoría de las investigaciones espectroscópicas de compuestos orgánicos se realizan en la región de longitudes de onda superiores a los 185 nm, la absorción de radiación visible y ultravioleta está restringida a un número limitado de grupos funcionales (cromóforos) que contienen electrones de valencia con energías de excitación relativamente bajas. [35]

Las longitudes de onda de los picos de absorción pueden correlacionarse con los tipos de enlace de una determinada molécula, y son valiosos para determinar los grupos funcionales dentro de la molécula. La absorción UV-Vis no es, sin embargo, una prueba específica para ningún compuesto determinado.

Es importante considerar el uso de disolventes cuando se analiza un compuesto orgánico pues, aunque la mayoría de los disolventes para estas determinaciones son agua (para los compuestos solubles en agua), o etanol, debido a que muchos de los disolventes orgánicos muestran una significativa absorción en la región UV, por lo que no todos los disolventes son adecuados para su uso en espectroscopia UV. El etanol absorbe muy débilmente en la mayoría de las longitudes de onda.

La polaridad y el pH del disolvente pueden afectar la absorción del espectro de un compuesto orgánico. [35,36]

### 2.5.1. Espectroscopia UV-Vis.

La espectroscopía UV-Vis está basada en la absorción de la radiación ultravioleta-visible por una molécula, promoviendo el paso de un electrón a estado excitado. Se producen entonces transiciones de electrones desde niveles energéticos bajos a niveles más altos. [37]

La separación energética entre estos orbitales moleculares corresponde a las longitudes de onda que se encuentran aproximadamente entre 190 y 780 nm (situada en la zona del ultravioleta visible) como se muestra en la figura 1.2.

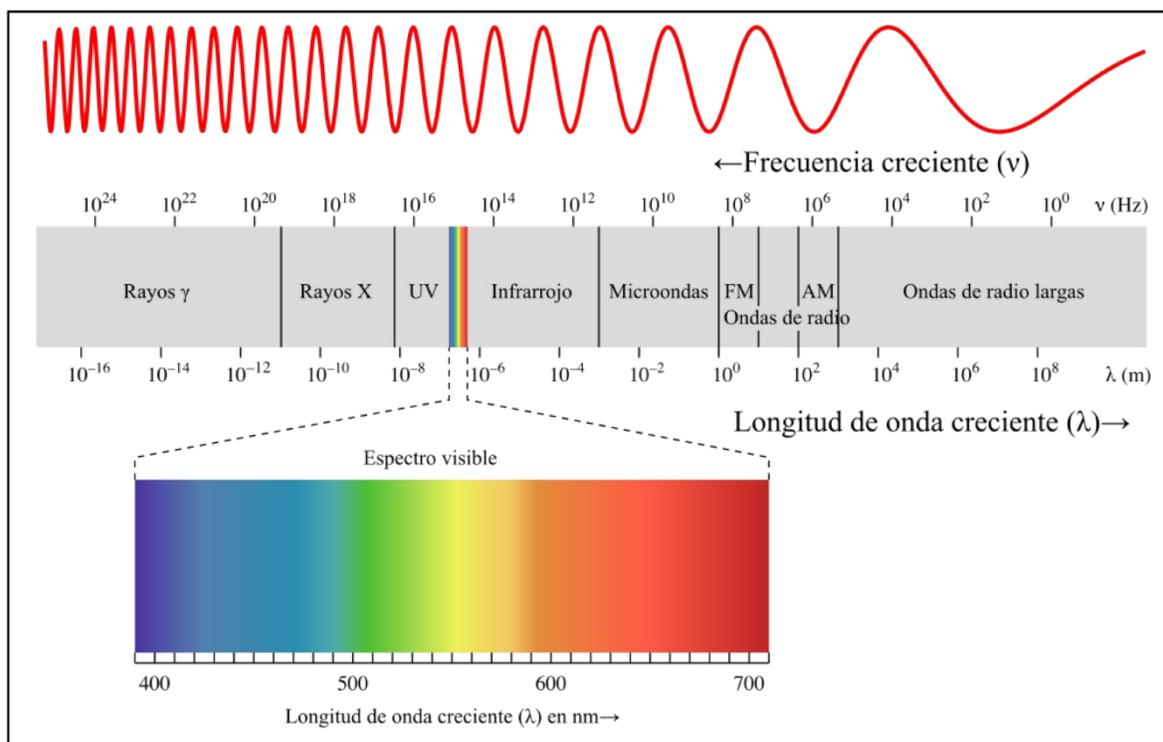


Figura 6 Espectro electromagnético [38]

El espectrofotómetro recoge todas las variaciones de absorción por pequeñas que sean y da una banda ancha. No se da el valor del intervalo sino de la transmitancia máxima. [35]

### 2.5.2. Medida de transmitancia y absorbancia

La espectroscopia de absorción se basa en la medida de la transmitancia  $T$  o de la absorbancia  $A$  de disoluciones que se encuentran en una celda con un camino óptico de  $b$  (cm). La concentración  $c$  de un analito está relacionada linealmente con la absorbancia.

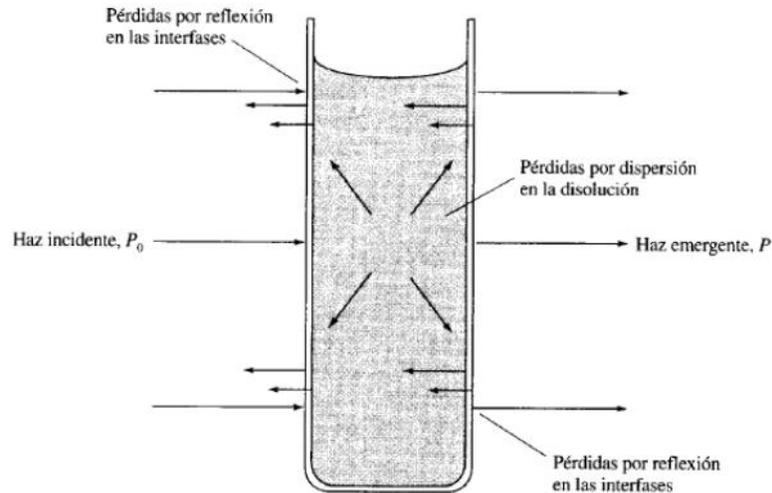


Figura 7 Pérdidas por reflexión de interfases [35]

Como se observa en la figura 7, existe una reflexión en las interfases: aire-pared, tanto como en la pared-solución. La atenuación del haz resultante es sustancial. Además, la atenuación de un haz puede ocurrir por dispersión de las moléculas grandes y a veces por absorción de las paredes del recipiente.

Para compensar estos efectos, la potencia del haz transmitido por la solución del analito se compara con la potencia del haz transmitido por una celda idéntica que contiene solamente solvente. Una absorbancia experimental que se aproxima mucho a la absorbancia verdadera se obtiene con la ecuación.

$$A = \log \frac{P_{\text{disolvente}}}{P_{\text{disolución}}}$$

Donde  $P$  corresponde a la potencia de la radiación después de pasar a través de la celda que contiene al disolvente y analito. [35]

### 2.5.3. Ley de Lambert-Beer

La ley de Lambert-Beer indica cuantitativamente la forma en que el grado de atenuación depende de la concentración de las moléculas absorbentes y de la longitud del trayecto en el que ocurre la absorción como se observa en la figura 8.

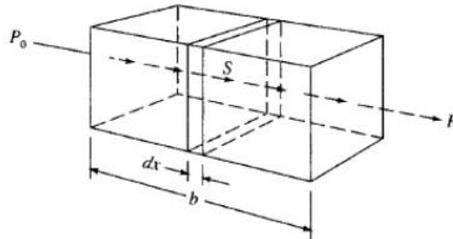


Figura 8 Atenuación de una radiación con una potencia inicial  $P_0$ , por una disolución que contiene  $c$  moles por litro de soluto absorbente por un camino óptico de  $b(\text{cm})$  [35]

Un haz de radiación monocromático paralelo de potencia  $P_0$  incide en el bloque de forma perpendicular a la superficie; después de atravesar el bloque, que contiene  $n$  átomos, iones o moléculas absorbentes, su potencia disminuye hasta un valor  $P$  como resultado de la absorción, obteniendo así la ecuación que representa la ley de Lambert-Beer. [35]

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon bc$$

Donde

$P_0, P$  potencia de la radiación

$A$  absorbancia

$T$  transmitancia

$b$  camino óptico de la radiación

$c$  concentración de la muestra

$\epsilon$  coeficiente de extinción molar

El coeficiente de extinción molar se refiere a un parámetro que define la absorbancia de la luz de una longitud de onda determinada, por concentración molar. Es propio de cada molécula. [39]

### **2.5.3.1. Limitaciones de la ley de Lambert-Beer**

La ley de Beer es exitosa en describir el comportamiento de absorción de soluciones diluidas solamente; a concentraciones altas (mayores a 0.01 M), la distancia promedio entre las especies responsables de la absorción se ve modificada.

Un efecto similar se observa en soluciones que contienen altas concentraciones de otras especies, particularmente electrolitos. La proximidad de iones con la especie absorbente altera la absorptividad molar de la última por atracciones electrostáticas, este efecto disminuye al diluir la solución.

Las desviaciones de la ley de Beer también surgen porque  $\epsilon$  es dependiente del índice de refracción de la solución; entonces, si cambios de concentración provocan alteraciones en el índice de refracción de la solución. [35]

## **2.6. Curva de calibración**

Para verificar el cumplimiento de la Ley de Lambert-Beer, es indispensable la elaboración de una curva de calibración, se trata de la representación gráfica de una señal que se mide en función de la concentración de un analito. La curva de calibración incluye la selección de un modelo para estimar los parámetros que permitan determinar la linealidad de esa curva y, en consecuencia, la capacidad de un método analítico para obtener resultados que sean directamente proporcionales a la concentración de un compuesto, dentro de un determinado intervalo de trabajo. [40]

En el procedimiento se compara la señal del analito con la de un estándar del analito. La forma más sencilla para elaborar una curva de calibración es utilizando un estándar absolutamente confiable, pues entonces se supone que la señal cero del instrumento corresponde al cero de concentración de la especie que se quiere

determinar. Entre el cero y valor obtenido para el patrón se realiza una interpolación lineal. El modelo correspondiente es:

$$y = m x$$

donde “y” corresponde a la señal analítica, “m” indica la proporcionalidad entre la señal analítica y la concentración, y “x” nos indica la concentración de la muestra. [35,41]

## 2.7. Cuantificación de carbono orgánico total

El COT (Carbono Orgánico Total) es uno de los parámetros más empleados en estudio de la contaminación del agua por compuestos orgánicos. Dado que incluye el análisis de todos los compuestos de carbono en una sola masa, está definido exactamente y es una cantidad absoluta. De este modo, puede determinarse directamente. [42]

En relación con el COT, se mencionan otros parámetros como CT, CIT, (COP, COD). Las conexiones entre estos parámetros se muestran detalladamente en la figura 1.5, en la tabla 1.1 se definen cada uno de ellos.

Tabla 2 Definición de parámetros de COT

CT	Carbono orgánico e inorgánico en el agua, incluido el carbono elemental
CIT	Carbono inorgánico total disuelto en el agua.
COT	Carbono orgánico total disuelto o en suspensión.
COP o COV	Carbono orgánico Purgable
COD	Carbono orgánico disuelto
CONP	carbono orgánico no purgable

Se puede calcular el COT restando el TIC del TC. Este método se describe en la ecuación:

$$\text{TC} - \text{TIC} = \text{TOC}$$

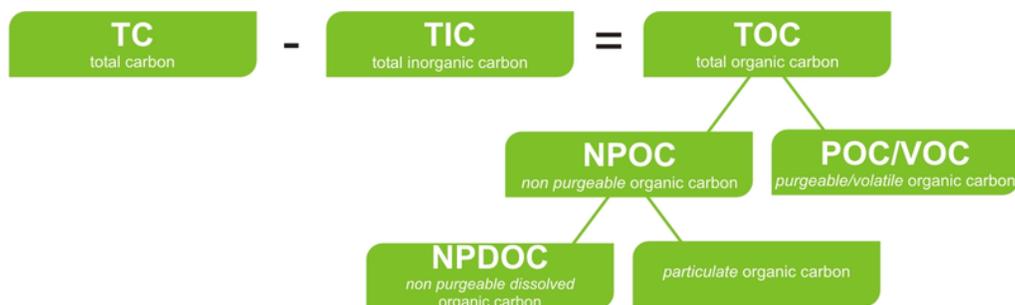


Figura 9 Conexión entre los parámetros de COT [43]

El COT se determina midiendo la cantidad de  $\text{CO}_2$  que se produce cuando el carbono orgánico de la muestra se oxida por medio de un oxidante fuerte y comparándolo con la cantidad que genera un estándar de COT conocido. El COT es independiente del estado de oxidación de la materia orgánica y no mide otros elementos de materia orgánica tales como el hidrógeno y el nitrógeno. [43,44]

Sin embargo, no todos los métodos realizan con éxito la completa oxidación de la muestra. Es bastante habitual que se obtenga la medida de COP en lugar del COT. [43]

### 2.7.1. Métodos de detección de carbono orgánico total

Existen varios métodos para la medición de carbono orgánico total, sin embargo, todos tienen dos objetivos en común:

- 1) Oxidar el carbono orgánico a dióxido de carbono
- 2) Medir el dióxido de carbono generado.

Entre los métodos habituales de oxidación se encuentran oxidantes (como el persulfato), combustión (normalmente se emplea algún catalizador), la exposición a radiación ionizante (como luz ultravioleta), exposición a calor o alguna combinación de estos métodos.

Existen menos opciones para detectar el dióxido de carbono. Dos métodos habituales son la conductividad y el infrarrojo no dispersivo (NDIR). Los métodos de detección basados en la conductividad funcionan detectando un aumento de la concentración de iones, lo que se atribuye a un aumento de la presencia de iones de bicarbonato y carbonato generados a partir de la oxidación de compuestos orgánicos. Los detectores de infrarrojo no dispersivo miden el dióxido de carbono determinando la cantidad de luz infrarroja absorbida en una distancia conocida. [42,43]

### 3. Desarrollo experimental

#### 3.1. Síntesis de nanopartículas

- Materiales

Para la síntesis de nanopartículas de cobre se emplearon dos barras de cobre de 1x0.5cm, con una pureza del 99%.

Como medio de dispersión de las nanopartículas se empleó agua destilada, esta no recibió tratamiento previo a su utilización.

- Metodología experimental

Las nanopartículas fueron sintetizadas por el método físico plasma pulsado en líquidos, se empleó el siguiente dispositivo figura 10.



Figura 10 Dispositivo empleado en la síntesis de nanopartículas de Cu por plasma pulsado en líquidos

El dispositivo cuenta con un motor eléctrico de 12 V DC, que hace subir y bajar uno de los electrodos; el otro electrodo se sujeta a un cable que se controla manualmente. Los electrodos son del material del cual se desea obtener nanopartículas. Debajo de la barra que sube y baja se coloca un vaso de precipitado de 50ml, se vierte el solvente a utilizar como medio de dispersión de las nanopartículas, en este caso agua destilada. Los electrodos se colocan de tal forma que el contacto entre ellas se propicie por el subir y bajar.

Los electrodos se conectaron a una fuente de poder, se utilizó una soldadora de arco eléctrico marca Truper, modelo SOT-100, en la figura 11 se puede apreciar una imagen de la soldadora.



Figura 11 Soldadura marca Truper SOT-100

La cantidad de nanopartículas se conoce por la diferencia de peso de las barras de cobre, para esto las barras de cobre fueron lijadas para retirar la capa de óxido antes de ser pesadas.

Para obtener 50mg de nanopartículas se requiere un tiempo de contacto de 30-40 segundos.

### 3.2. Caracterización de nanopartículas

Las nanopartículas de cobre fueron caracterizadas por microscopía electrónica de transmisión. Con las imágenes obtenidas es posible determinar la forma, distribución y tamaño de las nanopartículas.

Se utilizó un Microscopio de Transmisión Electrónica marca JEOL modelo JEM-2100 (figura 12), con una fuente de alimentación de 200 kV a un filamento LaB6. Las imágenes fueron captadas digitalmente a través de una cámara digital CCD marca Gatan, modelo SC200. Acoplado al microscopio se tiene un detector para análisis por Espectroscopia de dispersión de energía de Rayos X (EDS).



Figura 12 Microscopio electrónico de transmisión JEOL-2100

Para preparar las muestras se colocaron con un tubo capilar de 1 a 2 gotas de la solución de nanopartículas, recién salidas de un baño ultrasónico de 5 min., en una rejilla de cobre recubierta de carbono, se dejó secar la rejilla a temperatura ambiente y posteriormente fueron montadas en un portamuestras y colocadas en el microscopio. Las imágenes obtenidas fueron analizadas utilizando el software ImageJ.

### 3.3. Curva de calibración

Se preparó una solución patrón con un estándar de p-nitrofenol de 100ppm, colocando 25mg de p-nitrofenol en 250 ml de agua destilada. Para medir su absorbancia se preparó una solución 1:1 de p-nitrofenol con NaOH 0.01M, para obtener el p-nitrofenolato de sodio. La absorbancia se mide a 400nm en un espectrofotómetro UV-vis marca Thermo Scientific Genesys 20 (figura 13).



Figura 13 Espectrofotómetro UV-Vis Thermo Scientific Genesys 20

Generalmente, la solución de p-nitrofenol exhibe un pico de absorción a 317 nm, este se ve notablemente desplazado a 400 nm debido a la formación de p-nitrofenolato, el proceso es acompañado con un cambio de color de amarillo pálido a amarillo brillante. [45]

Posteriormente se prepararon 6 soluciones de concentraciones diferentes: 5,10,20,30,40 y 50 ppm, diluyendo la solución patrón de acuerdo con la ecuación  $V_1C_1=V_2C_2$ , donde  $V_1$  corresponde al volumen de la solución patrón,  $C_1$  corresponde a la concentración de la solución patrón de p-nitrofenol,  $V_2$  corresponde a él volumen al que se prepara la dilución y  $C_2$  corresponde a la concentración a la que se prepara la dilución. Una vez preparadas las soluciones se preparan las muestras 1:1 con NaOH 0.01M para medir su absorbancia a 400 nm.

### 3.4. Condiciones para la degradación de p-nitrofenol

Para el tratamiento de la muestra de p-nitrofenol mediante una reacción de ozonación asistida con nanopartículas de Cobre se utiliza el equipo mostrado en la figura 14

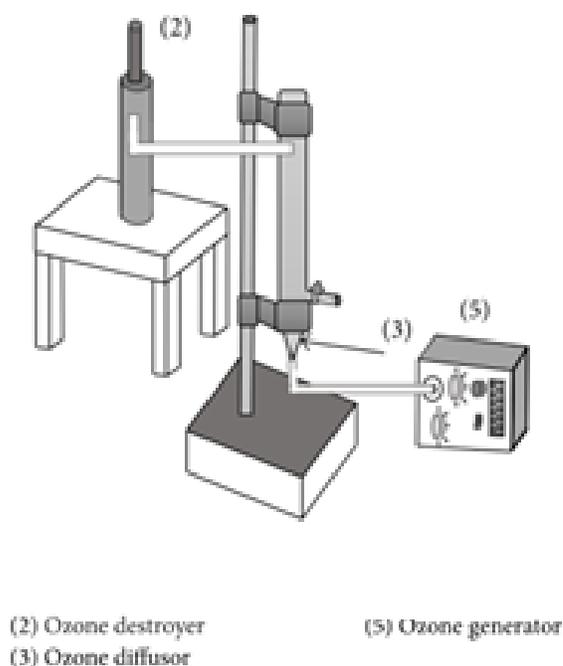


Figura 14 Esquema del equipo empleado para realizar la reacción de ozonización [46]

### 3.4.1. Especificaciones del reactor

Para los experimentos de degradación se empleó un reactor semicontinuo de vidrio de capacidad de 2L, la parte inferior cuenta con una entrada donde se inyecta una mezcla de aire/O<sub>3</sub> que pasa a través de un difusor, placa porosa que ayuda a difundir el ozono de manera uniforme en la muestra en forma de pequeñas burbujas. También tiene una salida en la parte superior que conduce el exceso de ozono a un destructor de ozono, cuenta además con un orificio que sirve para poder obtener muestras durante todo el proceso.

### 3.4.2. Generador de ozono

El ozono se genera artificialmente mediante la activación del oxígeno del aire por descargas eléctricas de alto voltaje. Esta energía eléctrica rompe la molécula de oxígeno, recombina sus átomos para formar ozono.

El generador de ozono por descarga eléctrica Pacific Ozone Technology Mod. Lab21, fue empleado durante los experimentos de degradación de p-nitrofenol se muestra en la figura 15.



Figura 15 Componentes del generador de ozono Pacific Ozone Technology

Tabla 3 Condiciones experimentales para el generador de ozono

Producción de ozono (%)	Flujo de aire (SCFH*)	Potencial (V)	Presión (psi)
80	3	4.6	10

\*SCFH: pie cúbico por hora

### **3.5. Degradación de p-nitrofenol mediante el tratamiento con ozono**

Se preparó una solución de 50ppm de p-nitrofenol, colocando 50 mg de p-nitrofenol en 1000ml de agua destilada.

Se monta el dispositivo mostrado en la figura 14, conectando adecuadamente el reactor al generador de ozono, las conexiones son aseguradas con abrazaderas metálicas y cinta teflón, una vez aseguradas las conexiones la solución se vierte al reactor, se conecta el destructor de ozono, el generador se enciende una vez que se asegura la existencia de una correcta ventilación, ajustándolo con los parámetros que se indican en la tabla 3.

El proceso dura 60 minutos, se tomaron muestras de 5mL cada 10 min empezando desde un tiempo 0.

Para medir su absorbancia a 400nm, se prepara una solución 1:1 con NaOH 0.01M, usando un espectrofotómetro UV-vis marca Thermo Scientific Genesys 20.

### **3.6. Degradación de p-nitrofenol/ozono/nanopartículas de Cu**

Se llevó a cabo la reacción ozono/nanopartículas de Cu sobre una muestra de 500 ml de una solución de 50ppm de p-nitrofenol con las mismas especificaciones del punto 3.5, agregando y variando la cantidad de nanopartículas de 10mg, 25mg y 40 mg.

Se realizaron 3 experimentos con las diferentes cantidades de nanopartículas, para poder estandarizar el proceso.

La reacción dura 20 min por lo que se tomaron muestras de 5ml cada 5 minutos empezando desde un tiempo 0.

Para medir su absorbancia a 400nm, se prepara una solución 1:1 con NaOH 0.01M, usando un espectrofotómetro UV-vis marca Thermo Scientific Genesys 20.

### 3.7. Carbono orgánico total (COT)

Al termino de los experimentos se tomaron de cada muestra 10ml, se filtraron con membranas especiales de poro menor a 100µm Las pruebas de Carbono Orgánico Total se realizaron por duplicado en el laboratorio de Ingeniería Química en el Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM con el equipo Shimadzu (Figura 16).



Figura 16 Analizador de Carbono Orgánico Total Shimadzu

Se analizaron las 8 muestras y los resultados obtenidos se dan en ppm.

## 4. Resultados y discusión

### 4.1. Síntesis de nanopartículas

Se obtuvieron 50, 25 y 10 mg de nanopartículas de cobre por el método de plasma pulsado en líquidos, la cantidad de nanopartículas se calcula por diferencia de peso de las barras de cobre empleadas como electrodos. En la figura 17 podemos observar la suspensión de nanopartículas de cobre obtenidas, la coloración negra de las nanopartículas de cobre se debe a la presencia de un plasmón de resonancia, característico de nanopartículas metálicas, esto se debe a las oscilaciones resonantes de los electrones libres presentes en las nanopartículas en presencia de luz, generando una excitación electromagnética que se propaga en la interfaz entre un dieléctrico, en este caso agua destilada y un conductor. Como resultado de esta interacción las nanopartículas exhiben esta coloración negra, al ir aumentando la concentración de las nanopartículas de cobre la coloración negra es más intensa. [47]

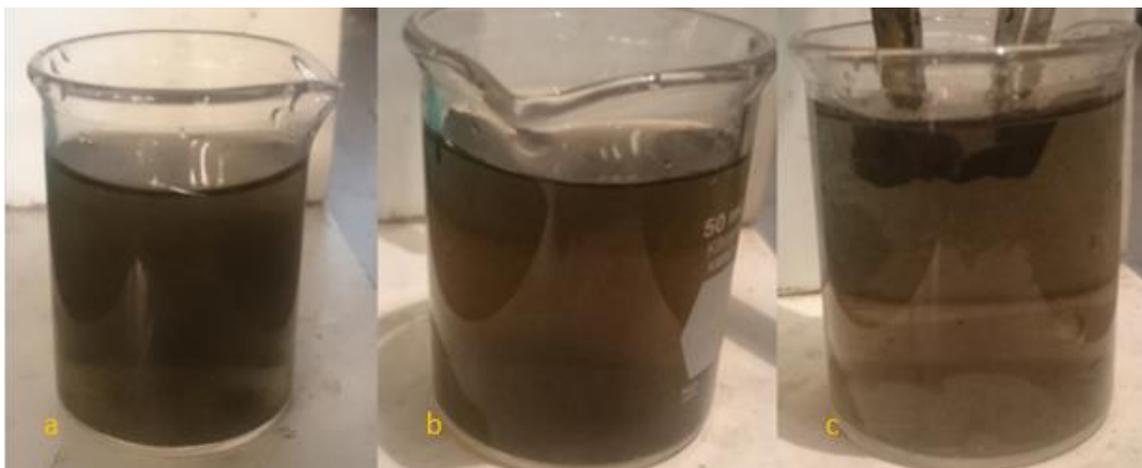


Figura 17 Suspensión de 50, 25 y 10 mg de nanopartículas de Cu obtenidas por el método de plasma pulsado en líquidos.

### 4.2. Caracterización de nanopartículas de Cu

Siguiendo la metodología descrita en el capítulo 3 se sintetizaron 100mg de nanopartículas de Cu por el método de plasma pulsado en líquidos, para lograr la

caracterización de estas, se analizaron las siguientes imágenes obtenidas a través del microscopio electrónico de transmisión (TEM).

En la figura 18 se observa la forma pseudoesférica de las nanopartículas obtenidas, mismas que presentan aglomeración.

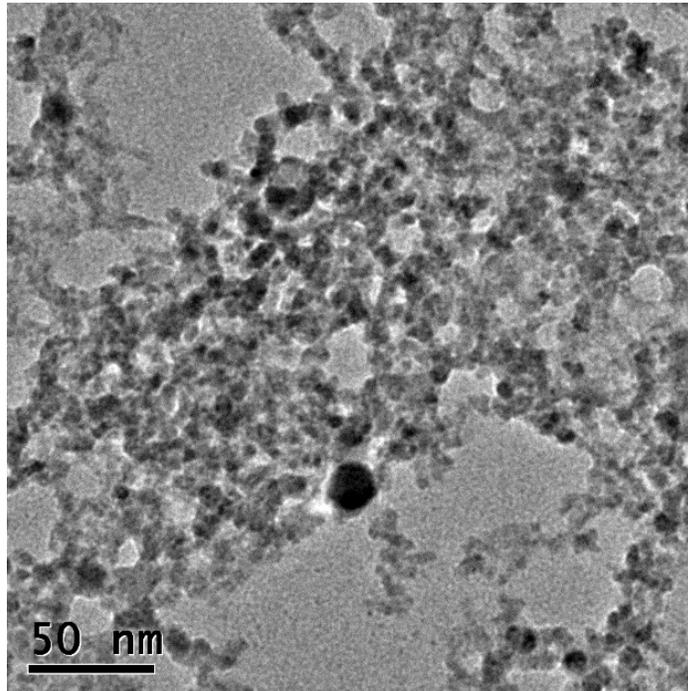


Figura 18 Imagen de campo claro de las nanopartículas de Cu obtenida de TEM. Con datos reportados por International Center for Diffraction Data JCPDS-ICDD se realizó el análisis de las figuras 19 y 20, en la figura 19 se tiene una imagen de alta resolución de las nanopartículas de cobre obtenida por HRTEM, por otra parte la figura 20 nos muestra una imagen obtenida por el método de SAED, en esta se observa el patrón de difracción de electrones de las nanopartículas de cobre, en ambas imágenes se observa la presencia de los planos (1 1 1), (2 0 0) y (2 2 0), mismos que corresponden a  $\text{Cu}^0$ , la comparación del difractograma con la ficha JCPDS 04-0836, nos indica que la muestra de nanopartículas tiene una estructura cristalina cúbica centrada en las caras FCC.

En la figura 20 también se logra observar el plano (1 1 0) que corresponde a  $\text{CuO}$ , es decir las nanopartículas presentan una estructura policristalina, donde se tiene cobre una capa de óxido.

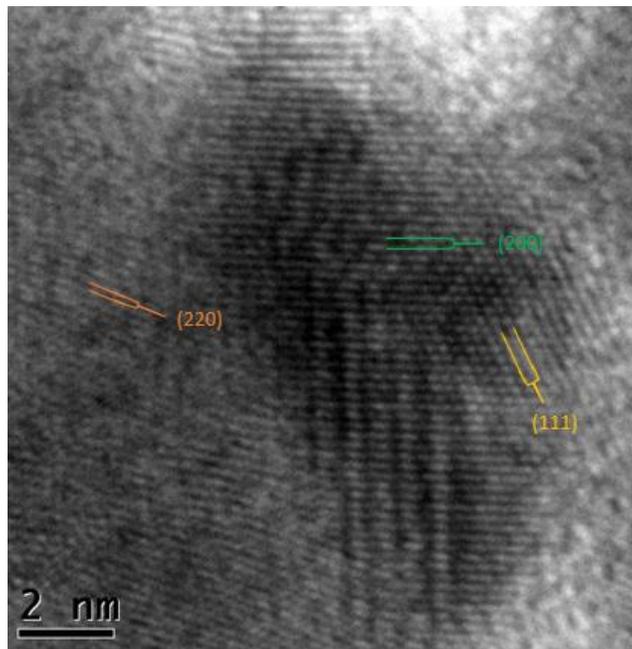


Figura 19 Imagen de alta resolución de las nanopartículas de Cu obtenida por HRTEM

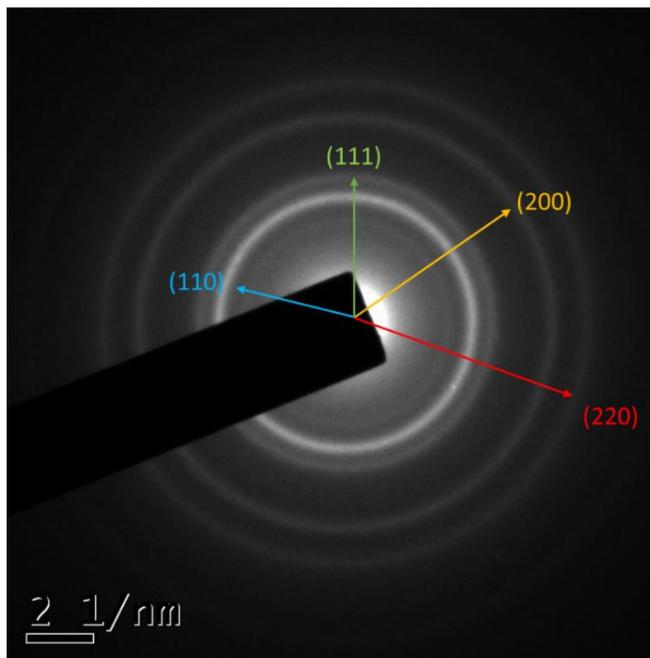


Figura 20 Patrón de difracción de electrones de las nanopartículas de Cu obtenido por SAED

### 4.2.1. Distribución de nanopartículas de Cu

Se midieron 225 nanopartículas de las imágenes obtenidas de TEM, la distribución de tamaño de diámetros de las nanopartículas de Cu se muestra en la figura 21. El rango de tamaño va de 3 a 15nm, el diámetro promedio de las NPs es de 6.7 nm.

Por otra parte, la desviación estándar (s) de los datos obtenidos es de 2.02, esto nos indica la dispersión de los datos obtenidos.

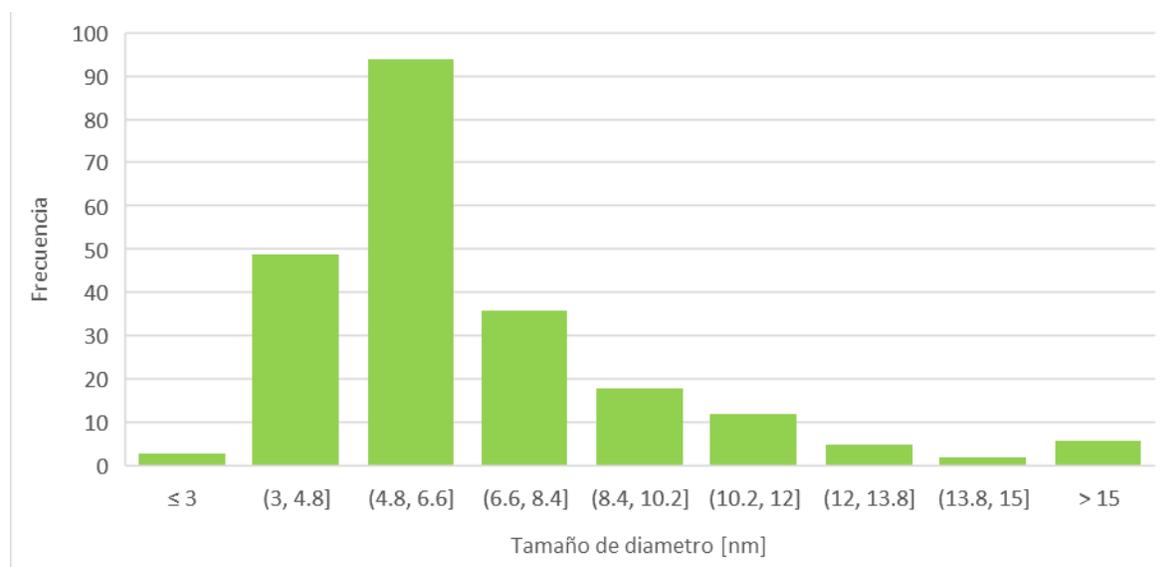


Figura 21 Histograma de distribución de frecuencias de los diámetros de NPs de Cu.

Hwan y colaboradores reportan la síntesis de nanopartículas de cobre mediante el método de descomposición térmica, donde obtuvieron un tamaño de partícula promedio de 9 nm. [48]

## 4.3. Degradación de p-nitrofenol

### 4.3.1. Curva de calibración de p-nitrofenol

La curva de calibración para la determinación de p-nitrofenol se preparó en un rango de 5 a 50ppm, ajustando la ordenada al origen con 0, pues de acuerdo con la ley de Lambert-Beer la señal cero del instrumento corresponde al cero de concentración de la especie que se quiere determinar. [41]

Los resultados de la curva de calibración arrojan un coeficiente de correlación lineal ( $R^2$ ) de 0.9834 indicando la distribución lineal de las señales de absorción con relación a la concentración de estas.

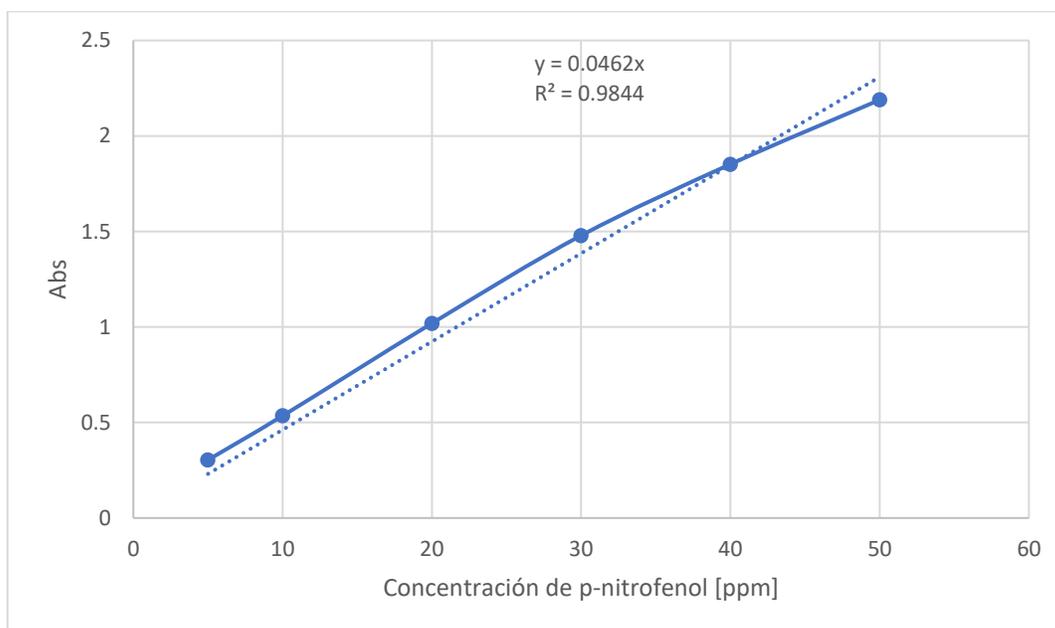


Figura 22 Curva de calibración del p-nitrofenol

La ecuación 4.3 corresponde a la ecuación de la recta obtenida de la curva de calibración:

$$y = 0.0462x \text{ (Ec. 4.3)}$$

Donde “y” corresponde a la señal de absorbancia y “x” nos indica la concentración de la muestra.

Como se mencionó en el apartado 3.3 las señales de absorbancia obtenidas corresponden al p-nitrofenolato de sodio, generado al agregar 1.5ml de NaOH 0.01M a 1.5ml de las distintas soluciones preparadas de p-nitrofenol, aunque generalmente, la solución de p-nitrofenol presenta una banda de absorción fuerte en 317nm, se observa que la señal cambia de manera drástica con la formación del p-nitrofenolato observándose una señal mucho más intensa y desplazada en 400nm, cuando se trata con una solución acuosa de  $\text{NaBH}_4$  o alguna otra base fuerte como NaOH. El proceso es acompañado por un cambio en la coloración en las soluciones pasando de amarillo pálido a amarillo brillante. [30,45]

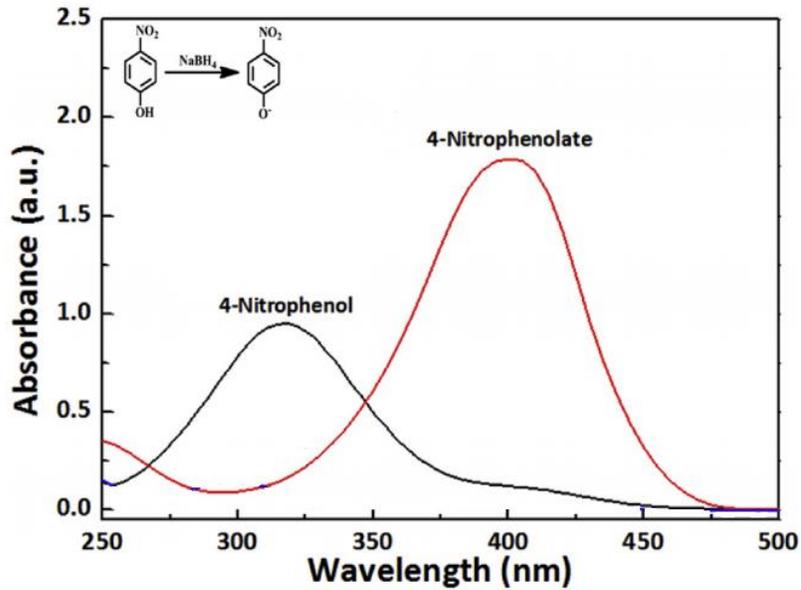


Figura 23 Espectro de absorción de UV-Vis de p-nitrofenol y p-nitrofenolato [30]

Del lado izquierdo de la figura 24 se muestra la solución de p-nitrofenol, del lado derecho podemos observar la solución de p-nitrofenolato formada al agregar 1.5 ml de NaOH 0.01M a 1.5ml de la solución de p-nitrofenol, la diferencia en la coloración resulta evidente.

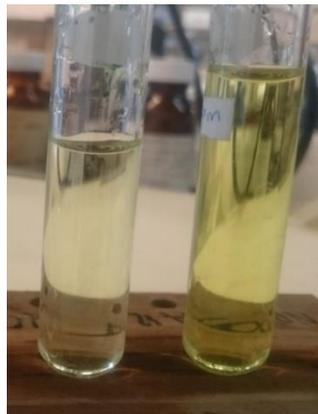


Figura 24 Diferencia de color entre p-nitrofenol (derecha) y p-nitrofenolato(izquierda)

#### 4.4. Degradación de p-nitrofenol

Para la degradación de p-nitrofenol se realizaron 4 experimentos diferentes, el primero consistió en tratar la muestra únicamente con ozono, los tres experimentos restantes consistieron en agregar una cantidad variante de 10, 25 y 40 mg de nanopartículas de cobre.

De manera ilustrativa la figura 25 muestra un espectro de la región UV-Vis para el p-nitrofenol durante una reacción de ozonización al agregar 10mg de nanopartículas de Cu, el espectro se muestra a tiempo inicial, a los 5 minutos y a los 10 minutos de reacción.

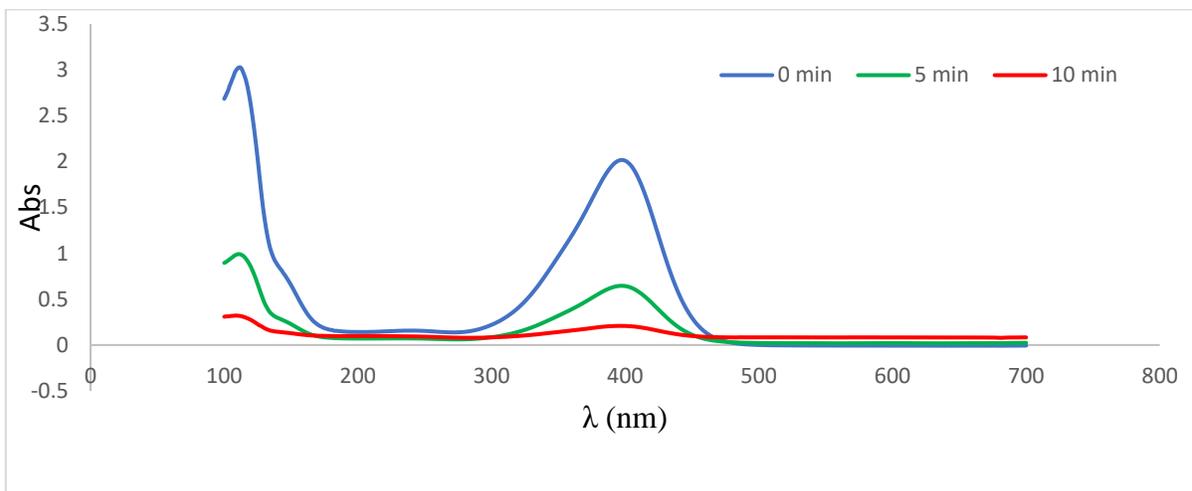


Figura 25 Espectro de absorción de UV-Vis de p-nitrofenol a distintos tiempos de reacción al agregar 10mg de nanopartículas de Cu.

##### 4.4.1. Tratamiento de la muestra con ozono

Los resultados de la degradación de p-nitrofenol mediante una reacción de ozonización se muestran en la figura 26.

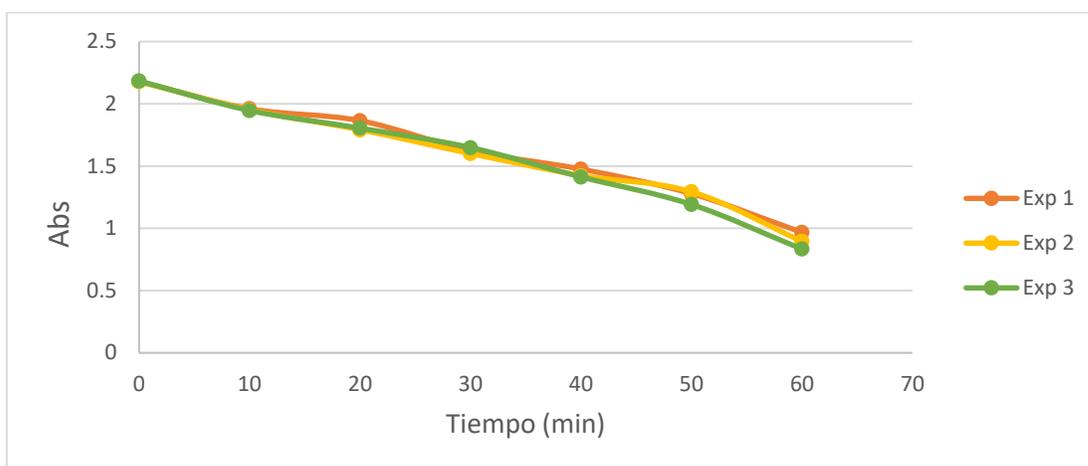


Figura 26 Degradación de p-nitrofenol mediante una reacción de ozonización

Se realizaron tres experimentos para comprobar la reproducibilidad del método, en la tabla 4 se observan las absorbancias obtenidas durante los 60 minutos que duró la reacción, así como el promedio obtenido de estas.

Tabla 4 Absorbancias obtenidas de la degradación de p-nitrofenol mediante una reacción de ozonización

Tiempo (min)	Abs Exp1	Abs Exp2	Abs Exp3	Abs Promedio
0	2.181	2.179	2.184	2.181
10	1.961	1.953	1.947	1.954
20	1.865	1.792	1.805	1.821
30	1.623	1.601	1.649	1.624
40	1.476	1.424	1.413	1.438
50	1.279	1.294	1.192	1.255
60	0.968	0.896	0.834	0.899

Con ayuda de la ecuación 4.3 fue posible obtener la concentración de cada una de las muestras obtenidas.

Tabla 5 Concentración y % de degradación de p-nitrofenol mediante una reacción de ozonización

Tiempo (min)	Abs promedio	Concentración	% de degradación
0	2.181	47.208	0.00
10	1.954	42.287	10.42
20	1.821	39.408	16.52
30	1.624	35.159	25.52
40	1.438	31.118	34.08
50	1.255	27.165	42.46
60	0.899	19.466	58.77

La tabla 5 nos muestra la concentración que se tiene de p-nitrofenol en cada una de las muestras obtenidas durante la reacción, esto nos permite monitorear el porcentaje de degradación durante la reacción, siendo así observamos apenas la degradación de 25% de p-nitrofenol a los 30 min de reacción y al término de una hora se logra apenas la degradación de poco más del 50% de p-nitrofenol.

Los experimentos en los que se agregaron nanopartículas de Cu se realizaron por duplicado, para asegurar la veracidad de los resultados, en las gráficas se muestra el promedio de los dos experimentos realizados.

#### **4.4.2. Degradación de p-nitrofenol al agregar 10mg de NPs de Cu.**

En la figura 27 se observa el efecto que se tiene al agregar 10mg de nanopartículas de cobre al sistema.

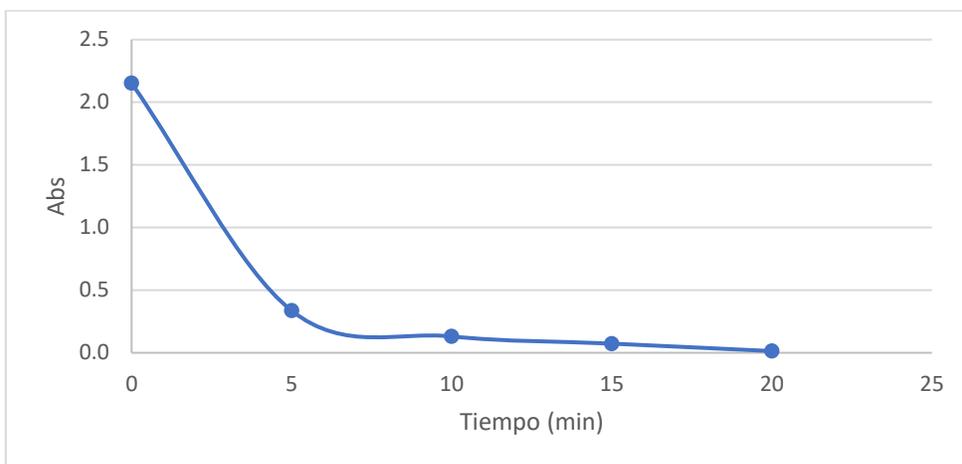


Figura 27 Degradación de p-nitrofenol mediante una reacción de ozonización al agregar 10mg de NPs de Cu.

En la tabla 6 se observa la concentración y el % de degradación que se tiene a distintos tiempos de la reacción.

Al agregar 10mg de nanopartículas de cobre al sistema, se obtiene una disminución de la absorbancia hasta 0.029 en solo 20 min teniendo el 98% de degradación del p-nitrofenol. Se demostró que al agregar las nanopartículas se tiene una eficiencia notable, debido a que al introducir nanopartículas de Cu se logra que existan más sitios activos para generar radicales hidroxilo. [51]

Tabla 6 Resultados de la degradación de p-nitrofenol al agregar 10mg de NPs de Cu.

Tiempo (min)	ABS Exp1	ABS Exp2	ABS promedio	Concentración (ppm)	% de degradación
0	2.172	2.181	2.177	47.110	0.00
5	0.657	0.679	0.668	14.459	69.31
10	0.147	0.153	0.150	3.247	93.11
15	0.048	0.057	0.053	1.136	97.59
20	0.028	0.029	0.029	0.617	98.69

#### 4.4.3. Degradación de p-nitrofenol al agregar 25mg de NPs de Cu.

En la figura 28 se observa el mismo efecto al agregar 25mg de nanopartículas de cobre, la tabla 7 nos muestra la concentración y el porcentaje de remoción de p-nitrofenol en los diferentes tiempos de reacción.

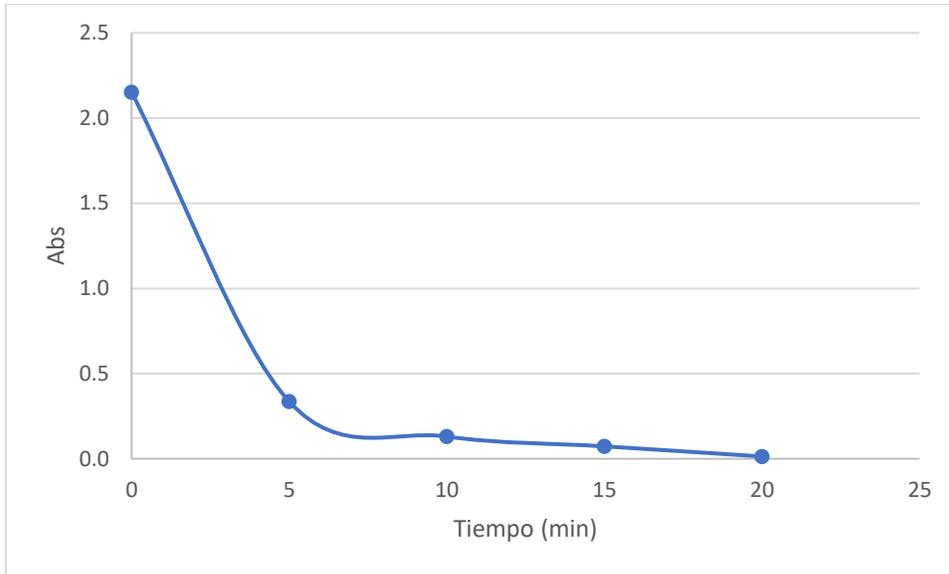


Figura 28 Degradación de p-nitrofenol mediante una reacción de ozonización al agregar 25mg de NPs de Cu

La reacción alcanza el 99% de degradación de p-nitrofenol, en comparación con la reacción al agregar 10mg de nanopartículas de cobre podemos destacar que a los 5 min de reacción el 80% de p-nitrofenol fue degradado.

Tabla 7 Resultados de la degradación de p-nitrofenol al agregar 25mg de NPs de Cu

Tiempo (min)	Abs Exp1	Abs Exp2	Abs promedio	Concentración (ppm)	% de degradación
0	2.178	2.163	2.171	46.981	0.00
5	0.439	0.409	0.424	9.177	80.47
10	0.109	0.105	0.107	2.316	95.07
15	0.04	0.038	0.039	0.844	98.20
20	0.014	0.016	0.015	0.325	99.31

#### 4.4.4. Degradación de p-nitrofenol al agregar 40mg de NPs de Cu.

Al introducir 40mg de nanopartículas de cobre observamos el mismo comportamiento que en los experimentos anteriores (figura 29), es decir el mayor porcentaje de degradación se lleva a cabo en los primeros 5 minutos de reacción. Como se observa en la tabla 8 a los 5 minutos se degrado el 84% de p-nitrofenol presente.

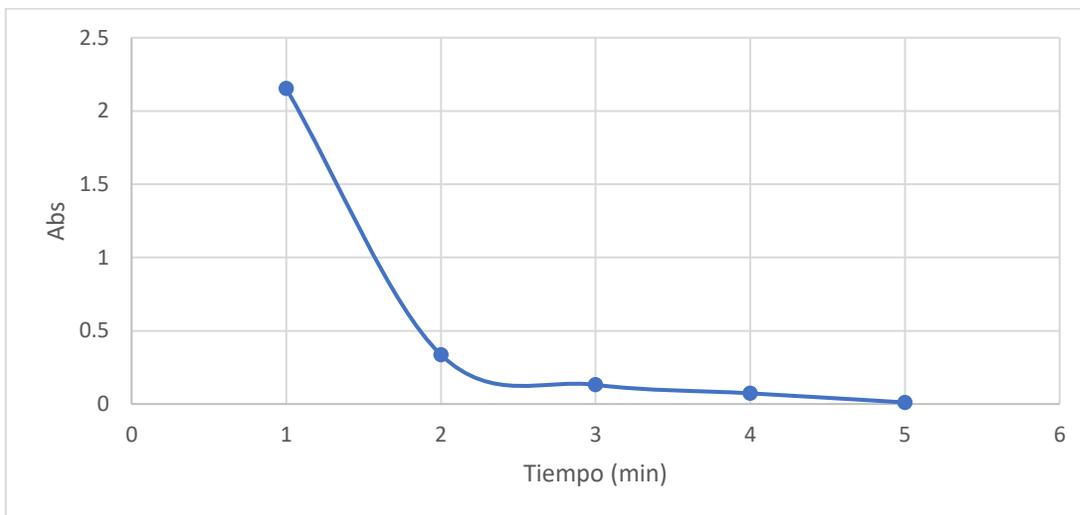


Figura 29 Degradación de p-nitrofenol mediante una reacción de ozonización al agregar 40mg de NPs de Cu

Así mismo, observamos la concentración de cada una de las muestras obtenidas durante 20 minutos que duró la reacción, se logra hasta el 99.37% de la degradación de p-nitrofenol.

Tabla 8 Resultados de la degradación de p-nitrofenol al agregar 40mg de NPs de Cu

Tiempo (min)	Abs Exp1	Abs Exp2	Abs promedio	Concentración (ppm)	% de degradación
0	2.123	2.182	2.153	46.591	0.00
5	0.343	0.329	0.336	7.273	84.39
10	0.123	0.138	0.131	2.825	93.94

<b>15</b>	0.048	0.042	0.055	0.974	96.61
<b>20</b>	0.012	0.010	0.014	0.238	99.37

Los resultados obtenidos del tratamiento con ozono/nanopartículas de cobre, confirman la eficiencia de usar nanopartículas de cobre, pues la degradación al emplear ozono únicamente es realmente lenta, la degradación a los 60 minutos es apenas del 58%, considerando que al introducir nanopartículas de cobre al sistema se logra la degradación del 99% mediante el análisis de UV-Vis.

En la figura 30 se muestra la comparación entre los 4 experimentos realizados, podemos notar que la variación más notable sucede en los primeros 5 minutos de reacción al agregar nanopartículas de cobre.

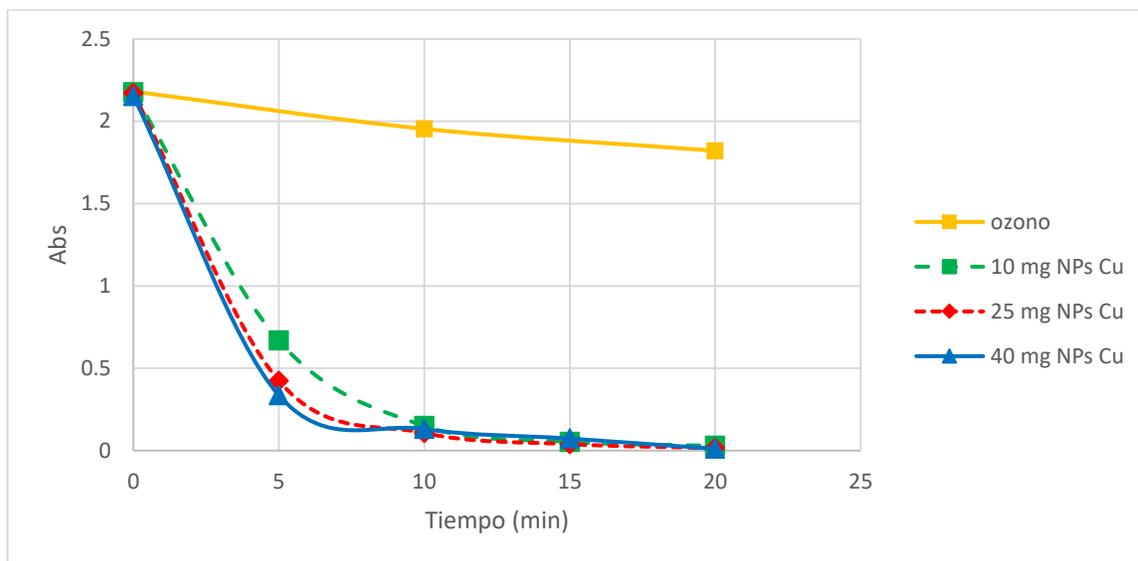


Figura 30 Comparación de la reacción de ozonización con las reacciones al agregar distintas cantidades de NPs de Cu.

La diferencia entre los experimentos al agregar nanopartículas de cobre no es muy grande, debido a que en los tres casos se logró la degradación del 99% de p-nitrofenol, la cantidad presente de p-nitrofenol a los 20 minutos es menor a 0.5ppm en los tres experimentos. Sin embargo, la variación al agregar distintas cantidades de nanopartículas podría ser fácilmente observado si la cantidad de p-nitrofenol es mayor a 50ppm, considerando que la reacción tendría que ser monitoreada por un

método distinto al espectroscópico pues a concentraciones mayores de p-nitrofenol no se cumpliría la ley de Lambert-Beer.

La figura 31 presenta las muestras obtenidas del tratamiento al agregar 10mg de nanopartículas de cobre, la coloración desaparece en su totalidad conforme al paso del tiempo.



Figura 31 Muestras obtenidas de la reacción de ozonización al agregar 10mg de NPs de Cu.

Turkay y colaboradores reportan una eficiencia de degradación del 87% de ácido húmico, con la adición de nanopartículas de CuO en 5 minutos, mientras que fue solo del 9% para la ozonización simple. Por otra parte, se han reportado resultados de la degradación de índigo carmín con nanopartículas de cobre sintetizadas por reducción química, se encontró que el uso de nanopartículas de cobre no solo considerablemente (tres veces) mejora la tasa de ozonización sino también el grado de mineralización del índigo carmín. Los mejores resultados (97% de eliminación de índigo carmín y 92% de la eliminación de COT) se obtuvieron al emplear 1000mg/L de nanopartículas de Cu. [49,50]

#### 4.5. Cinética de la reacción

Con los resultados obtenidos de la degradación en los distintos sistemas se evaluó la velocidad a la cual ocurrieron dichos experimentos, con la finalidad de evaluar como el agregar nanopartículas de cobre afecta la velocidad de reacción.

Tomando en cuenta que el p-nitrofenol en solución se degrada burbujeando ozono se tiene:



Entonces se tiene que el orden de reacción corresponde a 1

Por lo que la constante de reacción K es evaluada empleando la relación siguiente:

$$K = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$$

Donde

K= constante de velocidad de reacción

a= concentración inicial

x= productos

t= tiempo

En las figuras 32, 33, 34 y 35 se muestran la cinética de reacción de la degradación de p-nitrofenol mediante una reacción de ozonización

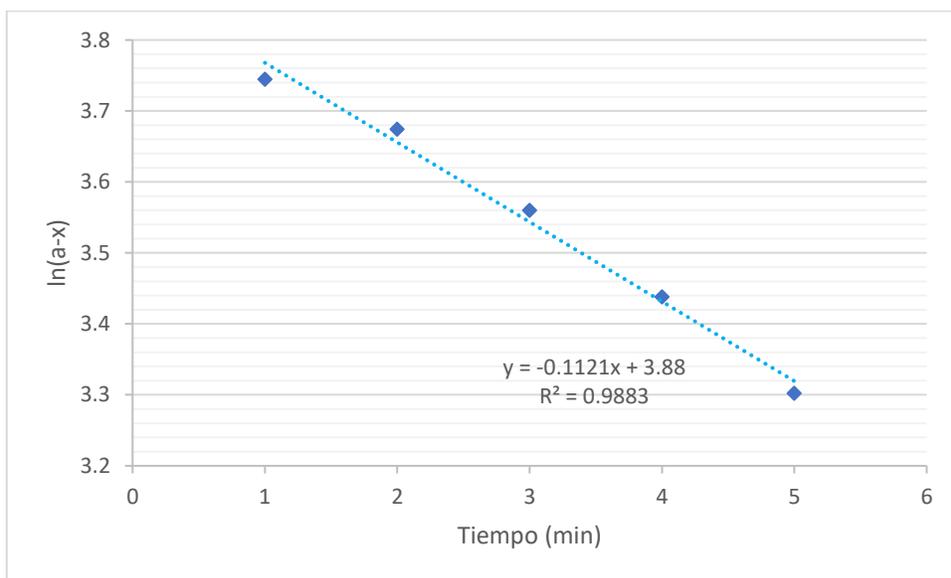


Figura 32 Cinética de reacción de la degradación de p-nitrofenol mediante una reacción de ozonización

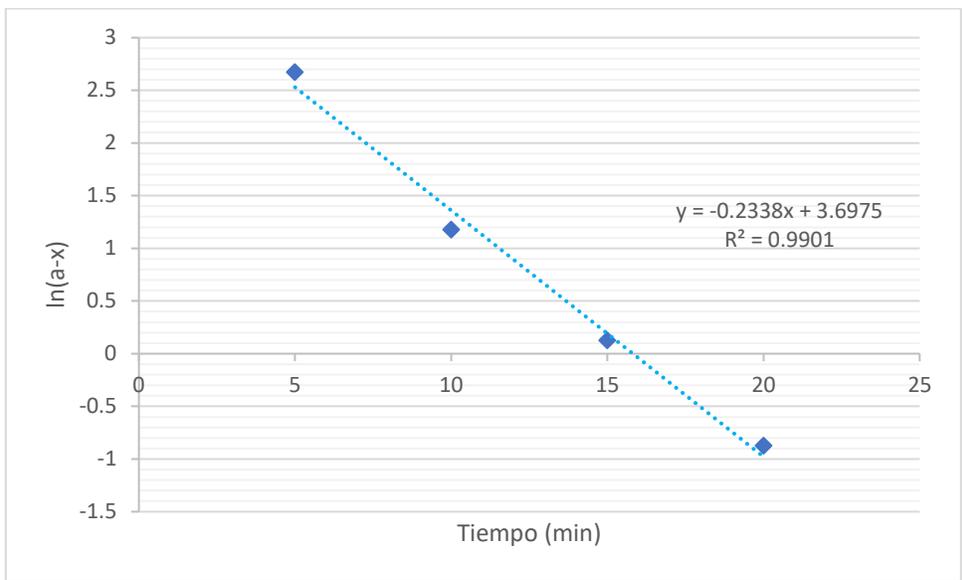


Figura 33 Cinética de reacción de la degradación de p-nitrofenol mediante una reacción de ozonización al agregar 10mg de NPs de Cu

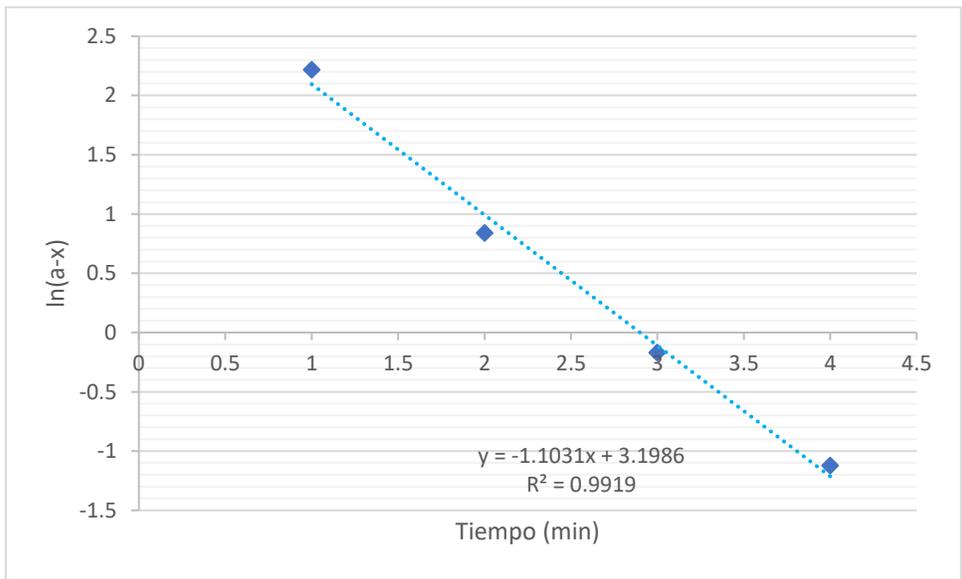


Figura 34 Cinética de reacción de la degradación de p-nitrofenol mediante una reacción de ozonización al agregar 25mg de NPs de Cu

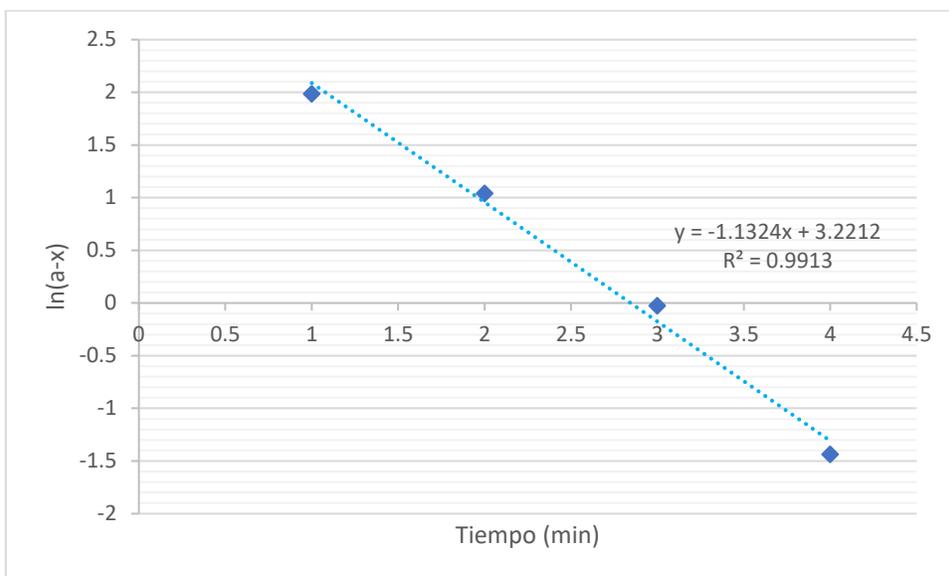


Figura 35 Cinética de reacción de la degradación de p-nitrofenol mediante una reacción de ozonación al agregar 40mg de NPs de Cu

La comparación de los resultados de la cinética de reacción para cada uno de los experimentos realizados, donde la pendiente nos indica el valor negativo de la constante de reacción, es decir  $m = -K$ , se muestra en la tabla 9.

Tabla 9 Comparación de la cinética de reacción

Experimento	Orden de reacción	Coefficiente de correlación lineal ( $R^2$ )	K ( $\text{min}^{-1}$ )
Tratamiento con ozono	1	0.9883	0.112
Ozono/10mg de NPs de Cu	1	0.9901	0.2338
Ozono/25mg de NPs de Cu	1	0.9919	1.1031
Ozono/40mg de NPs de Cu	1	0.9913	1.1324

El orden de reacción para cada uno de los experimentos realizados corresponde a 1, esto es respaldado por los coeficientes de correlación lineal ( $R^2$ ) que aprueban la relación lineal existente entre los resultados obtenidos.

Por otra parte, se observa claramente el efecto que se tiene al agregar nanopartículas de Cu al sistema, pues la constante de reacción aumenta conforme la cantidad de nanopartículas en el sistema, es decir la rapidez de la reacción es acelerada por las nanopartículas creando más sitios activos para la formación de radicales hidroxilo.

#### 4.6. Carbono orgánico total (resultados)

Como se mencionó con anterioridad el análisis de COT es ampliamente empleado en los estudios de purificación de agua dado que incluye el análisis de todos los compuestos de carbono presentes en una muestra, tal como se exhibe en la tabla 10, donde tenemos la cantidad de carbón orgánico, carbón inorgánico y carbón total.

Tabla 10 Resultados del análisis de COT

Muestra	COT (mg/L)	CT (mg/L)	CI (mg/L)
50 ppm p-nitrofenol	26.51	31.92	5.41
Tratamiento con ozono	18.98	25.03	4.048
10mg NPs Cu	15.05	17.90	2.855
25mg NPs Cu	10.19	12.93	2.735
40mg NPs Cu	7.045	9.935	2.81

De acuerdo con los resultados arrojados por el análisis espectroscópico la degradación de p-nitrofenol fue superior a 98% al agregar nanopartículas de cobre al sistema y del 58% en el tratamiento únicamente con ozono, pero las especies producidas por la degradación no fueron cuantificadas, como se observa en la tabla 11 la cantidad de carbón orgánico total presente en la muestra que fue tratada únicamente con ozono es elevada, pues solo se logró la degradación del 28% de la materia orgánica, se puede notar una tendencia creciente en el % de degradación

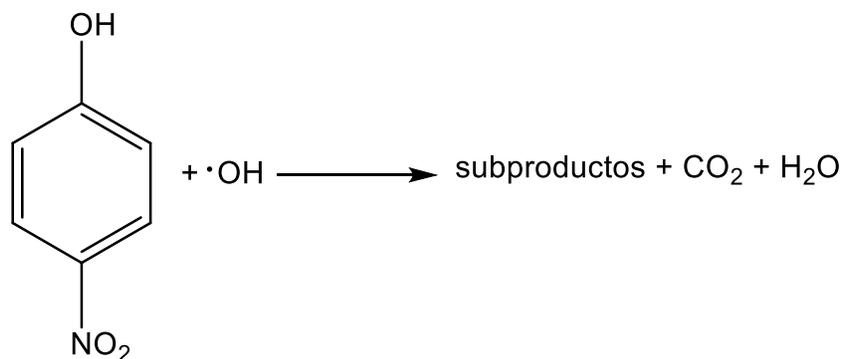
al ir aumentando la cantidad de nano partículas en el sistema, pero aun al agregar 40mg de nanopartículas de cobre la degradación de carbón orgánico es de 73%. Teniendo presente en el sistema cerca de 7ppm de materia orgánica.

Tabla 11 % de degradación de acuerdo con el análisis de carbono orgánico total

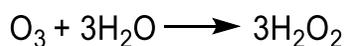
Muestra	COT (mg/L) inicio	COT (mg/L) final	% de degradación CO
Tratamiento con ozono	26.51	18.98	28.404
10mg NPs Cu	26.51	15.05	43.229
25mg NPs Cu	26.51	10.19	61.562
40mg NPs Cu	26.51	7.045	73.425

#### 4.7. Planteamiento del mecanismo de reacción

Reacción general de degradación de p-nitrofenol

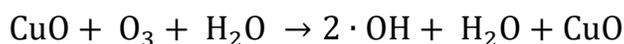


La generación de radicales libres ( $\cdot\text{OH}$ ) se muestra en las siguientes reacciones:  
[51]

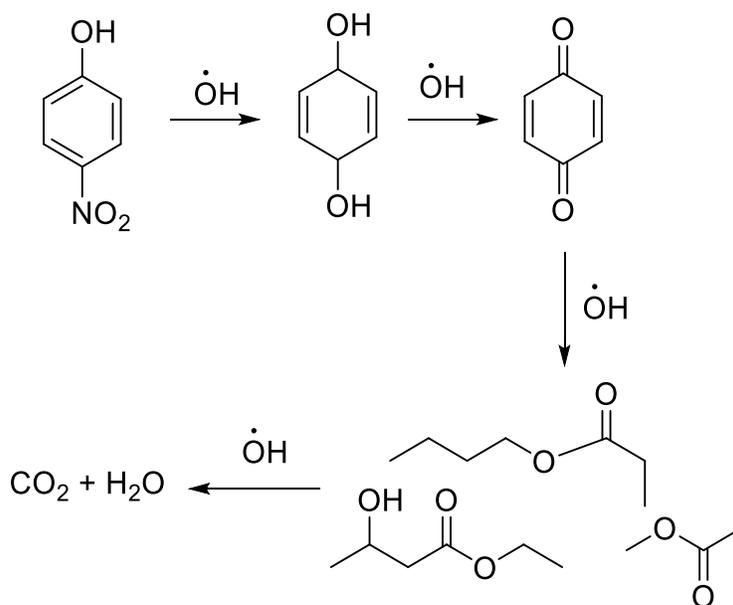




Al adicionar nanopartículas de Cu y oxidarse debido al proceso de ozonización, la descomposición del ozono incrementa la producción de radicales  $\cdot\text{OH}$ , existe una reacción que promueve la generación de radicales libres: [50,49]



El planteamiento de los productos teóricos de la degradación con base en el mecanismo de oxidación del p-nitrofenol, se muestran a continuación. [52]



Si analizamos la secuencia de reacciones presentadas, podemos aseverar que la oxidación de la molécula de p-nitrofenol muy probablemente se lleve a cabo vía oxidación directa por los radicales hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ) e hidroperoxilo ( $\text{HO}_2^{\cdot}$ ) generados. Al mismo tiempo, estos radicales son consumidos por la producción de peróxido de hidrógeno y anión superóxido [50]

## 5. Conclusiones

Los Procesos Avanzados de Oxidación (POAs) han sido objeto de estudio ya que proponen la destrucción de moléculas complejas. Los POAs deben su efectividad a la formación de agentes oxidantes muy potentes como los radicales hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ) los cuales son capaces de oxidar materia orgánica contaminante; este trabajo evaluó el efecto de nanopartículas de cobre en conjunto con el proceso de ozonización en la degradación de p-nitrofenol.

Se lograron los objetivos planteados para este trabajo, que incluyen la obtención de nanopartículas de cobre mediante el método de plasma pulsado en líquidos, donde se empleó agua destilada como matriz, las nanopartículas fueron caracterizadas por microscopia electrónica de transmisión, presentando una forma pseudoesférica y un promedio de 6.7nm de diámetro.

Las distancias interplanares obtenidas confirman la existencia de planos (1 1 1), (2 0 0) y (2 2 0) mismos que corresponden a  $\text{Cu}^0$ , los cuales indican una estructura cubica centrada en las caras, también se observó la presencia del plano (1 1 0) que corresponde a  $\text{CuO}$ .

La cuantificación de reacciones se logró gracias a la espectroscopia de UV-Vis, al tratar la muestra únicamente con ozono por una hora se logró la degradación del 58% de p-nitrofenol, al agregar 10, 25 y 40 mg de nanopartículas de cobre la degradación de p-nitrofenol fue superior al 90%, la diferencia radica en los primeros 5 minutos de reacción donde es posible notar como la degradación es mayor al agregar mayor cantidad de nanopartículas de cobre. Esto es corroborado por las constantes de reacción que aumentan considerablemente al agregar nanopartículas al sistema.

Para todas las reacciones se determinó que el orden de reacción es de 1. Estos resultados indican que se trata de una cinética en donde las variaciones del catalizador repercuten directamente sobre la velocidad de reacción.

Los resultados del COT nos indican que existen cantidades de carbono orgánico presentes en cantidades considerables, tratándose de subproductos de la reacción, o bien de CO<sub>2</sub> disuelto, pero al aumentar la cantidad de nanopartículas a 40mg se observan resultados prometedores siendo así que la degradación de carbón orgánico es del 73%, en comparación con el tratamiento únicamente de ozono donde la mineralización de carbón orgánico es de solamente el 28%.

Se comprobó que las nanopartículas de cobre exhiben características catalíticas que mejoran notablemente la reacción de ozonización.

## Referencias

- [1] Castillo Rodríguez Felipe, INTRODUCCIÓN A LOS NANOMATERIALES, consulta electrónica realizada el día 23 de mayo de 2018. Disponible en: <http://olimpia.cuautitlan2.unam.mx/ingenieria/mecanica/mat/nanomateriales.pdf>
- [2] Villarreal E. N., “Nanotecnología: la nanocatálisis y sus aplicaciones”, *Ciencia UANL*, 8 (2005), 165-167.
- [3] Kelechi C. A., Fedorov A., Neckers C.D., “Synthesis, characterization, and antifouling potential of functionalized copper nanoparticles”, *Langmuir*, 24(2008), 4340-4346.
- [4] García A. J., Maytorena C. A., Petranovskii V., Raymond H. O., “Preguntas y respuestas sobre el mundo nano”, Centro de Nanociencias y Nanotecnología, UNAM.
- [5] Brown L. Theodore, Lemay E., “Química. La ciencia central”, Prentice hall, Tercera edición 1985 México, pag. 767
- [6] Rohner C., Pekkari A., Harelind H., Poulsen K., “Synthesis of cu nanoparticles: stability and conversion into cu<sub>2</sub>s nanoparticles by decomposition of alkanethiolate”, *Langmuir*, 33 (2017), 13272-13276.
- [7] Pastrana M. L., Pereira N., Lima R., Faria J., Gomes H., Silva A., Degradation of diphenhydramine by photo-Fenton using magnetically recoverable iron oxide nanoparticles as catalyst, *Chemical Engineering Journal* 261 (2015) 45–52.
- [8] Turkevich, J., Kim, G., “Palladium: Preparation and catalytic properties of particles of uniform size”. *Science*, 169(1970), 873-879.
- [9] Zanella R., Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño, *Mundo nano*, 5(2012), 69-81.
- [10] Boldyrev V.V., “Mechanochemistry and mechanical activation of solids”. *Russian Chemical Reviews*, 75(2006), 177-189.
- [11] Sergeev, G. B., “*Nanochemistry*”. Elsevier, Amsterdam, 2006.

- [12] Ershov G. B., Klimentov S. A., "The radiation chemistry of cellulose", Russian Chemical Reviews, 66(1997), 93-106.
- [13] Zhu H., Zhang C., Yin Y., "Rapid synthesis of copper nanoparticles by sodium hypophosphite reduction in ethylene glycol under microwave irradiation". *Journal of Crystal Growth*, 270 (2014), 722-728.
- [14] Cheng, L; Mashimo, T; Omurzak, E; Okudera, H; Iwamoto C. & Yoshiasa, A. "Pure tetragonal ZrO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized by pulsed plasma in liquids". *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 10, No. 115, 2011.
- [15] Vázquez, Gerardo, Echeverría, Olga: *Introducción a la Microscopía Electrónica Aplicada a Las Ciencias Biológicas*, Fondo de cultura económica, 1ra ed. 2000.
- [16] Williams, David B., Carter, C. Barry: *Transmission Electron Microscopy A Textbook for Materials Science*, four volumes, Springer, 2nd ed. 2009.
- [17] Grundy, P. J. & Jones, G. A. "Electron Microscopy in the Study of Materials" 1<sup>o</sup> Edition, Edwar Arnold Publishers, London, 1976.
- [18] Salas Cepeda, R., *Estudio de Materiales Nanométricos con Microscopio Electrónico de Barrido SEM.*, Centro de Investigación en Materiales Avanzados S. C.
- [19] Ruiz Estrada, A., *Desarrollo de un sistema de liberación de fármacos basado en nanopartículas magnéticas recubiertas con polietilenglicol para el tratamiento de diferentes enfermedades*, 2014/03/20
- [20] Serwey, R. A. y Jewett Jr, J. W. "Física para Ciencias e Ingeniería Vol. 2" 7<sup>o</sup> Edición, Cengage Learning, México, 2009.
- [21] Gasca R. J., *Cristalografía Por Difracción Electrónica*, Instituto de Física, UNAM, México D.F.
- [22] *Contaminación del agua: causas, consecuencias y soluciones*, consulta electrónica realizada el día 20 de mayo de 2018. Disponible en <https://agua.org.mx/contaminacion-del-agua-causas-consecuencias-soluciones>

- [23] Informe de las naciones unidas sobre el desarrollo de los recursos hídricos en el mundo (resumen), consulta electrónica realizada el día 20 de mayo de 2018. Disponible en <http://www.un.org/esa/sustdev/sdissues/water/WWDR-spanish-129556s>
- [24] Informe Mundial sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos de las Naciones Unidas 2017, aguas residuales, consulta electrónica realizada el día 20 de mayo de 2018. Disponible en <http://unesdoc.unesco.org/475/247552s.pdf>
- [25] Oturan A.M., Peirotten J., Chartrin P., Acher J.A., “Complete destruction of p-nitrophenol in aqueous medium by electro-fenton method”, *Environ. Sci. Technol.*, 34(2000), 3474-3479.
- [26] Cheng Y., Jinjun C., Lingfei G., Jingya Y., Jicheng Z., “Highly efficient degradation of 4-nitrophenol over the catalyst of Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AC by microwave catalytic oxidation degradation method”, *Journal of Hazardous Materials*, 305 (2016), 15–20
- [27] Chang M.W., Chen T., Chern J.M., “Initial degradation rate of p-nitrophenol in aqueous solution by fenton reaction” *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47 (2008), 8533–8541
- [28] Estructura de p-Nitrofenol, consulta electrónica realizada el día 23 de mayo de 2018. Disponible en <https://www.uv.es/quimicajmol/pnitrofenol.htm>
- [29] Resumen de Salud Pública – Nitrofenoles, consulta electrónica realizada el día 23 de mayo de 2018. Disponible en <https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs.html>
- [30] Jingkuo Z., Jianping G., Xu X., Hong W., Yahui S., Ruinan Z., Liu Y., Haixia Q., “Synthesis of porous Bi@Cs networks by a one-step hydrothermal method and their superior catalytic activity for the reduction of 4-nitrophenol”, *Journal of Alloys and Compounds*, 709 (2017), 206-212.
- [31] Sivagami K., Sakthivel K.P., Indumathi M., “Advanced oxidation processes for the treatment of tannery wastewater”, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, (2017).

- [22] Yanga W., Zhoua M., Liang L., “Highly efficient in-situ metal-free electrochemical advanced oxidation process using graphite felt modified with N-doped graphene”, *Chemical Engineering Journal*, 338 (2018), 700–708.
- [33] Vijayalakshmi P., Bhaskar R., Gnanamani A., “Advanced oxidation and electrooxidation as tertiary treatment techniques to improve the purity of tannery wastewater”, *Industrial Engineering Chemistry Res.*, 50(2011), 10194–10200
- [34] Bhaskar B., Shirish H. S., Bharat A., Sarang P., “Nanomaterials-based advanced oxidation processes for wastewater treatment: A review”, *Chemical Engineering and Processing*, 109 (2016), 178–189.
- [35] Skoog, D.A., West, D.M. “Análisis Instrumental”. Madrid, Mc Graw Hill (2001).
- [36] Espectrometría ultravioleta-visible. Consulta electrónica realizada el día 18 de junio de 2018.  
Disponible en: [https://www.espectrometria.com/espectrometra\\_ultravioleta-visible](https://www.espectrometria.com/espectrometra_ultravioleta-visible)
- [37] ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA VISIBLE, consulta electrónica realizada el día 29 de mayo de 2018. Disponible en: <https://ssti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-rayos-x-de-monocristal-y-espectroscopias-vibracional-y-optica/espectroscopia-ultravioleta-visible.html>
- [38] Espectro electromagnético. Consulta electrónica realizada el día 18 de junio de 2018. Disponible en: <http://www.gaiaciencia.com>
- [39] Gauglitz G., Vo-DDinh, “Handbook of Spectroscopy”, WILEY VCH (2003), p. 39-44.
- [40] Harris C. “Análisis Químico Cuantitativo”, 2ª edición. Editorial Reverte, España
- [41] ANALISIS INSTRUMENTAL, Calibración y Límite de Detección en Técnicas Instrumentales. Consulta electrónica realizada el día 15 de junio de 2018  
Disponible en: <http://ai.qi.fcen.uba.ar/laboratorio/calibracion.pdf>
- [42] Mondragón Fernández Mariana (2016). “Degradación de fenolftaleína por medio de la reacción Fenton con nanoestructuras de hierro”. Trabajo de titulación

para obtener el grado de ingeniero químico. Toluca, México, Universidad Autónoma de México, Facultad de Química.

[43] IMPORTANCIA DE LA MEDICIÓN DE CARBONO ORGÁNICO TOTAL, ANALISIS PARA agua potable, consulta electrónica realizada el día 30 de mayo 2018. Disponible en: <https://es.hach.com/asset-get.download.jsa?id=50613973176>

[44] Carbono Orgánico Total, consulta electrónica realizada el 30 de mayo de 2018 Disponible en: <https://www.lar.com/es/productos/analisis-de-cot/toc-carbono-organico-total.html>

[45] Gao S., Tang Y., Wang L., Liu L., Jia D., Zhao Z., NiFe nanoalloys in-situ immobilized on coal based activated carbons through one-step pyrolysis as magnetically recoverable catalysts for reduction of 4-nitrophenol, *Journal of Alloys and Compounds*, 702(2017), 531-537.

[46] García-Orozco V., Barrera C., Roa M. G., Linares H. I., A Comparative Electrochemical-Ozone Treatment for Removal of Phenolphthalein. *Journal of Chemistry*, [online] (2016) 1-9.

[47] Poole C.P., "Introducción a la nanotecnología", Editorial Revert, 2007.

[48] Hwan Y., Soo Y., Jae L., Gi B., Hean J., *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 445 (2006), 231.

[49] Turkay O, Inan H, Dimoglo A. Experimental and theoretical investigations of CuO catalyzed ozonation of humic acid. *Sep Purif Technol. Elsevier B.V.*, 134(2014),110–116.

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

[51] Torres B.T., Roa M.G., Ureña N.F., Barrera D., Dorazco G.A., Natividad R., Ozonation enhancement by Fe-Cu biometallic particles, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, (2017), 1-8.

[52] Wan D., Li W., Wang G., Lu L., Wei X., Degradation of p-Nitrophenol using magnetic Fe<sup>0</sup>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Coke composite as a heterogeneous Fenton-like catalyst", *Science of the Total Environment*, 574 (2017), 1326–1334.