



Pontificia Universidad  
**JAVERIANA**  
Bogotá

**PROCESOS FENTON Y FOTO-FENTON PARA EL TRATAMIENTO DE  
AGUAS RESIDUALES DE LABORATORIO MICROBIOLÓGICO  
EMPLEANDO  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  SOPORTADO EN NANOTUBOS DE CARBONO**

**PRESENTADO POR**

**JULIAN CAMILO GARCIA HERRERA**

Tesis presentada como requisito para optar al título de Microbiólogo Industrial

**DIRECTOR**

**Carlos Enrique Daza Velásquez, Químico Ph.D.**

Línea de Físicoquímica de Materiales. Grupo de Fitoquímica. Departamento de Química. Pontificia  
Universidad Javeriana.  
Colombia

**CODIRECTOR**

**Aura Marina Pedroza Rodríguez, Bacterióloga M.Sc., Ph.D.**

Laboratorio de Microbiología Ambiental y Suelos. Grupo de Biotecnología Ambiental e Industrial.  
Departamento de Microbiología. Pontificia Universidad Javeriana. Bogotá, Colombia.

**PONTIFICIA UNIVERSIDAD JAVERIANA  
FACULTAD DE CIENCIAS  
CARRERA DE MICROBIOLOGÍA INDUSTRIAL  
BOGOTÁ, D.C.  
Mayo, 2014**

**PROCESOS FENTON Y FOTO-FENTON PARA EL TRATAMIENTO DE  
AGUAS RESIDUALES DE LABORATORIO MICROBIOLÓGICO  
EMPLEANDO Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> SOPORTADO EN NANOTUBOS DE CARBONO**

JULIAN CAMILO GARCIA HERRERA

**APROBADO**

---

**CONCEPCION JUDITH PUERTA BULA, PH.D.**  
Decana Académica

---

**JANETH DEL CARMEN ARIAS PALACIOS, PH.D.**  
Directora De Programa Académico

**PROCESOS FENTON Y FOTO-FENTON PARA EL TRATAMIENTO DE  
AGUAS RESIDUALES DE LABORATORIO MICROBIOLÓGICO  
EMPLEANDO Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> SOPORTADO EN NANOTUBOS DE CARBONO**

**JULIAN CAMILO GARCIA HERRERA**

**APROBADO**

---

**CARLOS ENRIQUE DAZA VELÁSQUEZ, PH.D.**  
DIRECTOR

---

**AURA MARINA PEDROZA RODRÍGUEZ, PH.D.**  
CODIRECTOR

---

**CRISPÍN CELIS ZAMBRANO, PH.D.**  
EVALUADOR

**Artículo 23 de la Resolución No. 13 de julio de 1946**

*“La Universidad no se hace responsable por los conceptos emitidos por sus alumnos en sus trabajos de tesis. Sólo velará por que no se publique nada contrario al dogma y a la moral católica y por que las tesis no contengan ataques personales contra persona alguna, antes bien se vea en ellas el anhelo de buscar la verdad y la justicia”.*

## AGRADECIMIENTOS

*Este trabajo es dedicado a mis padres y a mi hermano por su apoyo incondicional en la realización de mis estudios, a pesar de los momentos difíciles no sé qué sería de mi vida sin ustedes. A mi nana, sin tu apoyo muchas cosas imposibles no hubieran sido posibles.*

*Al profesor y amigo Carlos Enrique Daza, mi más profundo y sincero agradecimiento por la orientación, el seguimiento y la supervisión continua de este proyecto, pero sobre todo por la motivación, la confianza depositada y el apoyo recibido a lo largo de estos 4 años de aprendizaje en el laboratorio, su brillante trayectoria ha sido para mí un ejemplo a seguir.*

*A la profesora Aura Marina Pedroza por el interés mostrado por mi trabajo y las sugerencias recibidas, por abrirme las puertas del laboratorio de microbiología ambiental y de suelos; a mis compañeros del laboratorio muchas gracias.*

*Al profesor Juan Carlos Salcedo y al laboratorio de películas delgadas por el trabajo con el foto-reactor.*

*A la Pontificia Universidad Javeriana y especialmente al Departamento de Química, que durante estos años en el laboratorio me permitió crecer tanto a nivel académico como personal, a todos profesores y auxiliares por su apoyo y disposición muchas gracias.*

*Un agradecimiento muy especial merece la comprensión paciencia y el ánimo recibidos por los que considero mis compañeros y amigos, Jorge Fernández, Angie Hernández, Angie Cifuentes y Katherine Ávila, a las chicas Fenton (María Paula y Ángela) Wilmar, Juan Carlos y Adriana, a los ingenieros Gabriel Jiménez, Didier Pinzón, Rodrigo Rubio y Julián Martínez, compañeros del laboratorio de materiales.*

*A mis amigos y colegas microbiólogos Diego, Cristian, Karen, Henry, Alejo*

*Reitero mi agradecimiento a todos ellos y a los que, injustamente, pueda haber olvidado mencionar*

*A los proyectos:*

*Sensibilización de películas fotocatalizadoras de TiO<sub>2</sub> preparadas por Sputtering y sol-gel utilizando el colorante extraído de Chokanari (*Picramnia sellowii*) para el tratamiento de residuos de práctica microbiológica. ID 00004567*

*Mejoramiento de un asfalto y una mezcla asfáltica con nanotubos de carbono obtenidos a partir de metano por vía catalítica. ID 00005158*

*Aprovechamiento de la biomasa residual de la rosa colombiana para la obtención de carbón activado y su potencial uso en la eliminación de níquel en medio acuoso diluido. ID 00004436*

## ÍNDICE DE CONTENIDO

<b>Resumen</b>	<b>11</b>
<b>Abstract</b>	<b>12</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>13</b>
<b>2. Justificación y planteamiento del problema</b>	<b>15</b>
<b>2. Marco teórico</b>	<b>17</b>
<b>2.1 Aguas Residuales de laboratorio</b>	<b>17</b>
2.1.1 Colorantes presentes en aguas residuales	18
2.1.2 Microorganismos presentes en aguas residuales	20
<b>2.2 Procesos de Oxidación avanzada</b>	<b>20</b>
2.2.1 Proceso Fenton y Foto-Fenton	21
2.2.2 Catalizadores para el proceso Fenton y foto-Fenton	21
<b>2.3 Nanotubos de carbono</b>	<b>23</b>
<b>3. Objetivos</b>	<b>24</b>
<b>3.1 Objetivo general</b>	<b>24</b>
<b>3.2 Objetivos específicos</b>	<b>24</b>
<b>4. Metodología</b>	<b>25</b>
<b>4.1. Síntesis de nanotubos de carbono</b>	<b>26</b>
<b>4.2 Síntesis de catalizadores de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>28</b>
<b>4.3 Caracterización Química y Física</b>	<b>28</b>
4.3.1 Análisis próximo	29
4.3.2 Análisis termo gravimétrico (TGA)	29
4.3.3 Espectroscopia Raman	29
4.3.4 Microscopia electrónica de barrido (MEB)	29
4.3.5 Análisis por espectroscopia de dispersión de energía de rayos X	29
4.3.6 Microscopia electrónica de Transmisión (MET)	29
4.3.7 Difracción de rayos X (DRX)	29
<b>4.4 Obtención del agua residual</b>	<b>30</b>

<b>4.5 Caracterización de las muestras de agua residual</b>	<b>30</b>
4.5.1. Carbono orgánico total (COT)	30
4.5.2. Sólidos Sedimentables	30
4.5.3 Reducción de color	30
4.5.4 Aspectos microbiológicos	31
<b>4.6 Proceso Fenton</b>	<b>32</b>
<b>4.7 Proceso Foto-Fenton</b>	<b>32</b>
<b>4.8 Selección de variables para los procesos Fenton y foto-Fenton</b>	<b>33</b>
4.8.1 Diseño Experimental	33
4.8.2 Análisis Estadísticos	33
<b>4.9 Cinéticas de remoción de COT, color y <i>E. coli</i></b>	<b>33</b>
<b>5. Resultados</b>	<b>34</b>
<b>5.1 Síntesis de los nanotubos de carbono</b>	<b>34</b>
<b>5.2 Caracterización Química y Física de los NTC y de los catalizadores</b>	
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NTC</b>	<b>36</b>
5.2.1 Análisis próximo	36
5.2.2 Análisis termo gravimétrico (TGA)	37
5.2.3 Espectroscopia Raman	38
5.2.4 Microscopia electrónica de barrido (MEB)	39
5.2.5 Análisis por espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS)	40
5.2.6 Microscopia electrónica de Transmisión (MET)	43
5.2.7 Difracción de rayos X (DRX)	45
<b>5.3 Caracterización inicial del agua residual</b>	<b>46</b>
<b>5.4 Proceso Fenton (diseño factorial 3<sup>3</sup> con puntos centrales)</b>	<b>48</b>
<b>5.5 Proceso Foto-Fenton</b>	<b>50</b>
<b>5.6 Cinéticas de remoción de COT, color y <i>E. coli</i></b>	<b>52</b>
<b>7. Conclusiones</b>	<b>55</b>
<b>8. Recomendaciones</b>	<b>56</b>
<b>9. Referencias</b>	<b>56</b>

## Índice de Figuras

<b>Figura 1.</b> (A) crecimiento y elongación de un NTC, (B) figura de un nanotubo izquierda y de una nano-fibra derecha. Imagen tomada y adaptada de <a href="http://www.cargocollective.com">www.cargocollective.com</a> .....	24
<b>Figura 2.</b> Diagrama resumido de la metodología realizada en el presente trabajo....	25
<b>Figura 3.</b> (A) Diagrama del equipo utilizado para la síntesis de los nanotubos de carbono (B) Foto real del montaje, Fuente: autor. ....	26
<b>Figura 4.</b> (A) Fotografía de la síntesis del Catalizador oxido de Ni-Cu-Al en el momento de la combustión, (B) Fotografía de la síntesis de nanotubos de carbono por el método de CCVD Fuente: Autor.....	27
<b>Figura 5.</b> Medio de cultivo modificado (izquierda) antes de ser sembrado (derecha) luego de la siembra (12 horas a 36.5°C). Fuente: Autor.....	31
<b>Figura 6.</b> (A) Reactor tipo Batch para el proceso Fenton, (B) Reactor tipo batch para el proceso foto-Fenton. (1) Reactor (2) Motor eléctrico (3) Bomba peristáltica para H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (4) pH metro (5) línea de Aire (6) Puerto de Muestreo (7) lámpara Ultravioleta y camisa de cuarzo. Fuente: Autor.....	32
<b>Figura 7.</b> Rendimiento expresado en g <sub>NTC</sub> /(g <sub>CAT</sub> .h) para cada uno de los experimentos realizados en la fabricación de los NTC .....	35
<b>Figura 8.</b> Termograma de TGA para los Nanotubos de Carbono.....	37
<b>Figura 9.</b> Espectro RAMAN nanotubos Purificados.....	39
<b>Figura 10.</b> Imágenes MEB para los NTC. ....	40
<b>Figura 11</b> Imágenes MEB para el catalizador NTC 5 % Fe.....	40
<b>Figura 12.</b> Análisis EDS para los nanotubos de carbono, Imagen MEB (izquierda) y distribución de los elementos en la imagen (mapeo químico) (derecha). ....	41
<b>Figura 13.</b> Imágenes MEB (izquierda) y mapeo químico por EDS (derecha) para los catalizadores (A) NTC 1%Fe, (B) NTC 3%Fe y (C) NTC 5%Fe. ....	42
<b>Figura 14.</b> Microscopia TEM nanotubos de carbono, (arriba) antes de la purificación, (abajo) después de la purificación.....	44
<b>Figura 15.</b> Difractograma para cada uno de los catalizadores. *planos cristalinos de los NTC, ♦α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y ■residuos de catalizador. ....	45



<b>Figura 16.</b> (Arriba) Fotografía de los colorantes empleados en las prácticas microbiológicas. Fotografía por: Ana Pava. (Abajo) Espectros en el rango del visible de los colorantes. ....	47
<b>Figura 17</b> Remoción de color por proceso Fenton en el reactor A, las letras en la parte superior indican grupos estadísticos. ....	48
<b>Figura 18.</b> Espectros UV-VIS para el tratamiento 3 y para el tratamiento 8 (B).....	50
<b>Figura 19.</b> Resultados experimentos para el proceso foto-Fenton. ....	51
<b>Figura 20.</b> Espectros UV-VIS para el tratamiento 4 y para el tratamiento 8 .....	52
<b>Figura 21.</b> (A) Porcentaje de remoción para COT, (B) porcentaje de disminución de color, (C) Inactivación de <i>E. coli</i> . ....	54

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Listado de los Procesos de Oxidación Avanzada clasificados en fotoquímicos y no fotoquímicos. Fuente: (Gogate & Pandit 2004).....	14
<b>Tabla 2.</b> Valores de referencia de los límites para vertimientos realizados a la red de alcantarillado según la Resolución 3957 de 2009 .....	18
<b>Tabla 3.</b> Colorantes más utilizados en la práctica microbiológica.....	19
<b>Tabla 4.</b> Diferentes catalizadores y soportes utilizados para el proceso Fenton heterogéneo reportados en la literatura.....	22
<b>Tabla 5.</b> Experimentos para la síntesis de los NTC.....	28
<b>Tabla 6.</b> Diseño factorial para el proceso Fenton y foto-Fenton. ....	34
<b>Tabla 7.</b> Composición elemental semi-cuantitativa de los catalizadores obtenida por EDS. ....	43
<b>Tabla 8.</b> Parámetros agua residual de Partida. ....	46
<b>Tabla 9.</b> Análisis estadístico para el proceso Fenton utilizando el reactor tipo A.....	49
<b>Tabla 10.</b> Análisis estadísticos para el proceso foto-Fenton.....	51

## Resumen

*En el presente trabajo de grado, se sintetizaron catalizadores de  $Fe_2O_3$  soportados sobre nanotubos de carbono (NTC) para el proceso Fenton y foto-Fenton empleados en el tratamiento de aguas residuales de práctica microbiológica contaminadas con colorantes y microorganismos patógenos. Los nanotubos de carbono se obtuvieron por la técnica de Deposición Catalítica en Fase Vapor usando un catalizador de Ni, Cu y Al a 700 °C. Se estudió el efecto del flujo de gas reactivo, el uso de gas diluyente y el tiempo de reacción en el rendimiento de la producción de NTC. Los catalizadores (1, 3 y 5 % de Fe) se obtuvieron por la técnica de impregnación húmeda incipiente. Los NTC y los catalizadores soportados se caracterizaron mediante Análisis Próximo, Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y de transmisión (MET), Espectroscopía Dispersiva de Rayos X (EDS), Raman y Difracción de Rayos X (XRD). Los ensayos catalíticos fueron realizados en reactores batch operados a temperatura ambiente para los cuales se planteó un diseño factorial  $3^3$  para la selección de variables en donde se evaluaron la concentración de  $H_2O_2$ , la masa del catalizador y el porcentaje de hierro nominal del catalizador. Posteriormente, se realizaron experimentos en función del tiempo con los tratamientos que presentaron los mejores resultados. Se evaluó el porcentaje de disminución de color y de Carbono Orgánico Total (COT) y la inactivación de *E. coli*.*

*Los resultados indicaron que hay un incremento del rendimiento en la producción de nanotubos de carbono con el incremento del flujo de gas reactivo y una disminución respecto del tiempo de operación del proceso. Se obtuvieron nanotubos de carbono de pared múltiple y nanofibras de carbono tipo bambú. La media de los diámetros corresponde a  $44,0 \text{ nm} \pm 15,8$  y las longitudes a  $237,0 \text{ nm} \pm 146,2$ . Los catalizadores de  $Fe_2O_3$  soportados sobre los nanotubos de carbono presentaron distribución homogénea de la fase activa con tamaño de cristalito de  $Fe_2O_3$  entre 8 y 10 nm. Los procesos Fenton y foto-Fenton alcanzaron 100 % de remoción de color, 40% de COT para el proceso foto-Fenton y de 10 % para el proceso Fenton mientras que la inactivación de *E.coli* fue del 100% en los dos sistemas luego de 4 h de tratamiento. Se evidenció un efecto positivo de la radiación UV sobre la cinética del proceso. El sistema catalítico presentado en el presente trabajo es promisorio para el tratamiento de aguas.*

## Abstract

*In this undergraduate thesis, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts on carbon nanotubes (NTC) were synthesized for the Fenton and photo-Fenton reaction in order to treatment of wastewater from microbiological labs containing dyes and pathogens. Carbon nanotubes were obtained by the catalytic Vapour Deposition technique at 700 ° C using a catalyst of Ni, Cu and Al. The effect of reactant gas flow, the use of diluent gas and the reaction time was studied. The catalysts (1, 3 and 5 % of Fe) were obtained by the incipient wetness impregnation technique. The NTC and the supported catalysts were characterized by Proximal Analysis, Scanning Electron Microscopy (SEM) and transmission (TEM), X -ray Dispersive Spectroscopy (EDS), Raman and X-ray diffraction (XRD). The catalytic tests were conducted in a batch reactor operated at room temperature, a 3<sup>3</sup> factorial design was employed in order to select the variables, the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration, the mass of the catalyst and the Fe nominal content were studied. Subsequently, experiments as a function of time with the treatments that showed the best results were performed. The percentage color and Total Organic Carbon abatement and the inactivation of E. coli was assessed.*

*The results indicated that there is an increase on the carbon nanotubes production increasing the reactive gas flow and a decrease with respect to time of operation of the process. Multi-walled carbon nanotubes and carbon bamboo-type nanofibers were obtained. Mean diameters of 44.0 ± 15.8 nm and mean lengths of 237.0 nm ± 146.2 were achieved. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts had homogeneous distribution of the active phase with crystallite size of 8 to 10 nm. The Fenton and photo-Fenton process reached 100% removal of color, 40 % of TOC for the photo-Fenton process and 10% for the Fenton process whereas inactivation of E. coli was 100% in both systems after 4 h of treatment. A positive effect of UV radiation on the kinetics of the process was evident. The catalytic system presented in this work is promising for this wastewater treatment.*

## 1. Introducción

La creciente necesidad de tratar las aguas contaminadas de diversos orígenes, fundamentada en la aparición de leyes cada vez más exigentes, ha impulsado el desarrollo de nuevas tecnologías para la purificación del agua.

Las aguas contaminadas pueden ser procesadas eficientemente mediante métodos ampliamente conocidos como la adsorción con carbón activado (u otros adsorbentes), o mediante tratamientos químicos convencionales (oxidación térmica, cloración, u ozonización) (Glaze *et al.* 1987). Sin embargo, en algunos casos, estos procedimientos resultan ineficientes para alcanzar el grado de descontaminación exigido por la ley. En estos casos, los llamados Procesos de Oxidación Avanzada (POA), muy poco aplicados y difundidos en países de economías emergentes, pueden convertirse en una alternativa viable. La mayoría de los POA pueden aplicarse a la remediación y descontaminación de aguas residuales, generalmente en pequeña o mediana escala (Sanchis Pérez 2013).

Los POA pueden usarse solos, combinados entre ellos o en cadena con métodos tradicionales pudiendo ser aplicados también a los contaminantes presentes en el aire y el suelo. Se ha demostrado que los POA permiten, incluso, la desinfección del agua a través de la inactivación de bacterias, parásitos y virus que pueden ser patógenos tanto para el ser humano como para animales y que generan un riesgo potencial a la población (Shu *et al.* 2013).

Estos métodos se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios en la estructura química de los contaminantes involucrando la generación y uso de especies oxidantes fuertes, principalmente, el radical hidroxilo (OH•) el cual posee una alta actividad y baja selectividad (Muruganandham *et al.* 2014; Oturan 2014). Este radical puede ser generado por métodos foto-químicos (incluida la luz solar), por otras formas de energía o por medios catalíticos.

La Tabla 1 presenta un listado de los POA más conocidos, los cuales han sido clasificados en procesos foto-químicos y no foto-químicos (Gogate & Pandit 2004).

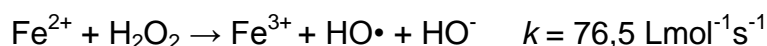
En general, los POA tienen varias ventajas que los convierten en métodos con alta potencialidad para ser aplicados en la descontaminación de aguas residuales entre las cuales una de las más importantes es que los POA no cambian de fase al contaminante sino que lo transforman químicamente. Así mismo, usando estos métodos es posible alcanzar la mineralización completa (transformación hasta CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O) del contaminante. En cambio, las tecnologías convencionales, no alcanzan a oxidar completamente la materia orgánica generando la formación de compuestos que incluso pueden llegar a tener mayor toxicidad que el contaminante inicial, además, con los métodos tradicionales se requieren mayores tiempos de proceso y se generan mayor cantidad de lodos.

**Tabla 1.** Listado de los Procesos de Oxidación Avanzada clasificados en foto-químicos y no fotoquímicos. Fuente: (Gogate & Pandit 2004)

Procesos no foto-químicos	Procesos foto-químicos
1. Ozonización en medio alcalino ( $O_3/OH^-$ )	1. Oxidación en condiciones supercríticas.
2. Ozonización con peróxido de hidrógeno ( $O_3/H_2O_2$ )	2. Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)
3. Procesos Fenton ( $Fe^{2+}/H_2O_2$ ) y relacionados	3. UV/peróxido de hidrógeno
4. Oxidación electroquímica	4. UV/ $O_3$
5. Radiólisis y y tratamiento con haces de electrones	5. Foto-Fenton
6. Plasma no térmico	6. Fotocatálisis heterogénea

Con base en el escenario expuesto, en el presente trabajo de grado se evalúa el uso de los métodos Fenton y Foto-Fenton para el tratamiento de aguas residuales provenientes de los laboratorios de práctica microbiológica de la Facultad de Ciencias de la Pontificia Universidad Javeriana. Este tipo de aguas contienen una gran cantidad de contaminantes orgánicos y bacterias producto de actividades de docencia con potencial peligro para la comunidad, por lo que el estudio de un método para su tratamiento es altamente pertinente.

Específicamente, el proceso Fenton es un POA catalítico que emplea peróxido de hidrógeno y sales de hierro para la generación de radicales hidroxilo de acuerdo con la siguiente reacción:



La tasa a la cual estos radicales hidroxilo se forman, pueden incrementarse mediante el uso de la radiación UV (Proceso foto-Fenton), lo que puede incrementar la velocidad de degradación de los contaminantes. La factibilidad de aplicar la radiación solar como fuente de energía hace que el proceso foto-Fenton sea técnicamente competitivo y atractivo desde el punto de vista económico a mediano plazo (Quiroz *et al.* 2011).

El proceso Fenton puede ser de dos tipos; el primer tipo denominado homogéneo en donde todas las especies químicas se encuentran en fase acuosa; y el segundo tipo denominado heterogéneo que emplea un catalizador sólido en donde el ion hierro ( $Fe^{3+}$ ) se encuentra soportado o inmovilizado sobre un material. La reacción homogénea tiene una desventaja y es que requiere de un paso adicional para la separación de los iones Fe presentes en el efluente; aunque los iones Fe no

representan un contaminante preocupante, si puede considerarse un problema pues, debido a los cambios de pH de las aguas residuales, puede formar lodos por su precipitación como hidróxido.

Los catalizadores heterogéneos están compuestos por el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  como fase activa y un soporte que proporciona una mayor área superficial sobre la que se extiende la fase activa. (Litter *et al.* 2014). Entre los soportes más usados en la reacción Fenton Heterogénea se destacan las alúminas(Ikhlaq *et al.* 2013), sílices(Ferroudj *et al.* 2013), zeolitas(Ikhlaq *et al.* 2014) y carbones activados (Lücking *et al.* 1998; García *et al.* 2012); En este trabajo se propone el uso de catalizadores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  soportados sobre nanotubos de carbono (NTC).

Los NTC se han utilizado en una gran variedad de aplicaciones gracias a sus propiedades fisicoquímicas (alta área superficial, estabilidad química y geometría molecular), estos materiales son capaces de sufrir transformaciones que permiten el encapsulamiento, la adsorción o la incorporación en su superficie moléculas o iones de interés, evitando su liberación al medio, o liberándose de manera controlada, lo cual sugiere que pueden llegar a ser un soporte para el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  con características muy interesantes que pueden ser aprovechadas en la reacción Fenton(Haddon 2014).

Estos catalizadores pueden representar beneficios en el mejoramiento de la actividad catalítica del sistema y tiempo de vida útil de los mismos, lo cual representa un aporte significativo al estudio de los POA para el tratamiento de aguas contaminadas como las estudiadas en este trabajo. Estos posibles beneficios al proceso obedecen a las características físicas y químicas de los nanotubos de carbono (Li & Chou 2003; Belin & Epron 2005; Xiao *et al.* 2005; Jimenez 2012), los cuales son sintetizados de manera fácil y económica por diferentes métodos entre los que se destaca la descomposición catalítica de metano debido a la rapidez, facilidad de operación y especialmente, a que se emplea un recurso químico abundante que está relacionado con el efecto invernadero.

## 2. Justificación y planteamiento del problema

La contaminación del recurso hídrico es uno de los problemas ambientales que aqueja actualmente a la población mundial. Dada la importancia del agua en la sociedad, la presencia de contaminantes se ha descrito como un factor que afecta a nivel social, económico y de salud pública.

Según la OMS: “el recurso hídrico se encuentra contaminado cuando su composición se haya alterado de manera que no reúna las condiciones necesarias para ser utilizada de manera benéfica en el consumo del hombre y de los animales”(OMS. 1995). Se han descrito gran cantidad de compuestos que pueden ser catalogados como contaminantes del agua, la gran mayoría tienen un impacto negativo sobre los ecosistemas acuáticos y sobre la disponibilidad del recurso para

su consumo (Espadaler *et al.* 1997; Gonzalez-Serrano *et al.* 2004; Okadera *et al.* 2006; Tsuzuki 2006; Choi *et al.* 2012).

En los contaminantes que afectan el agua, se pueden encontrar los generados por los laboratorios de investigación y docencia, en los cuales están presentes residuos químicos, en concentraciones muy altas, tanto orgánicos como inorgánicos y microorganismos patógenos para el ser humano y animales (Vijayaraghavan & Balasubramanian 2013).

Dentro de los residuos anteriormente mencionados, la presencia de compuestos coloreados, provenientes de la práctica microbiológica y tinciones histopatológicas, como el Cristal Violeta, la Fucsina, el verde malaquita, entre otros, genera un impacto negativo sobre el agua debido a que algunos de estos contaminantes son clasificados como cancerígenos y mutagénicos (Bain *et al.* 2008).

Muchos de los tratamientos convencionales no pueden ser aplicados en el tratamiento de aguas contaminadas con colorantes ya que algunos de estos métodos no son capaces de degradarlos completamente y por ende se consideran ineficientes (Gupta & Suhas 2009; Liu *et al.* 2011). Por esta razón, se han buscado nuevas metodologías aplicadas para el tratamiento de este tipo de efluentes, que sean económicas y efectivas en términos de la disminución de contaminantes orgánicos de manera segura y eficiente.

Dentro de las nuevas metodologías que cumplan con los criterios anteriormente mencionados, se ha propuesto la utilización de los POA y más específicamente del proceso Fenton, en el que se utilizan como reactivos al peróxido de hidrogeno y sales de  $Fe^{+2}$  para la formación de radicales hidroxilo, utilizando un reactor de diseño muy simple (García *et al.* 2012). La velocidad de formación del radical hidroxilo y por ende, de degradación de la materia orgánica y de inactivación de microorganismos, puede incrementarse con la irradiación UV, este método se conoce como Foto-Fenton (Riga *et al.* 2007; Papić *et al.* 2009).

El proceso Fenton puede llevarse a cabo de forma homogénea o heterogénea siendo el último método el más promisorio en términos de reusabilidad del catalizador, economía y eliminación de posibles lixiviados que puedan representar contaminantes adicionales al efluente (Da Silva Luna *et al.* 2013).

En los procesos Fenton y Foto-Fenton heterogéneo se han empleado una gran cantidad de materiales como soporte del  $Fe_2O_3$  (Duarte *et al.* ; González-Bahamón *et al.* 2011; Zhong *et al.* 2011). En el presente trabajo se propone, el empleo de nanotubos de carbono como soportes catalíticos para el  $Fe_2O_3$ .

El uso de nanotubos de carbono (NTC) como catalizadores o soportes es prometedor en el campo de la descontaminación del agua, debido a sus grandes áreas superficiales específicas y propiedades químicas variables. En efecto, los NTC demuestran ser soportes atractivos y competitivos en comparación con otra clase de materiales de carbono a causa de su estabilidad química y capacidad de adsorción (Serp *et al.* 2003).



En el contexto descrito, el presente trabajo de grado aborda dos grandes intereses actuales: la descontaminación de aguas residuales y la obtención de nuevos materiales nanométricos mediante métodos amigables ambientalmente y con perspectiva económica.

Con este estudio, se espera lograr un impacto benéfico en la reducción de contaminantes presentes en las aguas residuales generadas por los laboratorios de docencia de microbiología de la Pontificia Universidad Javeriana por medio de métodos novedosos y de bajo costo que puedan ser el punto de partida para la realización de más investigación enfocada a la protección y el cuidado del agua. Los aspectos que son estudiados en este trabajo tienen intereses académicos toda vez que los resultados obtenidos enriquecen a las diferentes líneas de investigación interesadas en el tratamiento de aguas residuales en nuestra Universidad, dado que este es un sistema catalítico novedoso y no posee un amplio estudio.

## **2. Marco teórico**

### **2.1 Aguas Residuales de laboratorio**

Los laboratorios de práctica microbiológica e histopatológica son generadores de residuos líquidos coloreados producto de las diversas tinciones celulares en las que se emplea una amplia gama de colorantes de distintas familias químicas como compuestos azo, antraquinonas y especialmente compuestos trifenil-metanos (Morgan 2013). Las concentraciones de algunos de estos contaminantes superan con creces a las permitidas por la ley que rige el vertimiento de este tipo de agua. De igual manera, las aguas residuales de laboratorio no solo contienen compuestos químicos, sino que contienen microorganismos patógenos al ser humano que pueden generar un problema importante de salud pública.

La resolución 3957 de 2009 establece los límites y el manejo de los vertimientos de aguas residuales al sistema de alcantarillado público en Bogotá D.C. al tiempo que fija las concentraciones o estándares para su vertido. La Tabla 2 muestra algunos de los parámetros que se deben cumplir para el vertimiento de aguas residuales al sistema de alcantarillado de la ciudad.

Los efluentes generados en los laboratorios de docencia de microbiología contienen algunos de los componentes (grasas y aceites, colorantes, agentes oxidantes, metales, mordientes, microorganismos, entre otros) que se presentan en la Tabla 2 y se ven reflejados en las altas concentraciones de DBO (Demanda Biológica de Oxígeno), DQO (Demanda Química de Oxígeno), entre otros parámetros.

**Tabla 2.** Valores de referencia de los límites para vertimientos realizados a la red de alcantarillado según la Resolución 3957 de 2009

Parámetro	Unidades	Valor
Color	Unidades Pt-Co	50 Unidades en dilución 1/20
DBO <sub>5</sub>	mgL <sup>-1</sup>	800
DQO	mgL <sup>-1</sup>	1500
Grasas y aceites	mgL <sup>-1</sup>	100
pH	Unidades	5,0-9,0
Sólidos Sedimentables	mLL <sup>-1</sup>	2
Sólidos Suspendidos Totales	mgL <sup>-1</sup>	600
Temperatura	°C	30
Tensoactivos (SAAM)	mgL <sup>-1</sup>	10
Compuestos Fenólicos	mgL <sup>-1</sup>	0.2
Ion hierro Total	mgL <sup>-1</sup>	10
Ion níquel Total	mgL <sup>-1</sup>	0.5

DBO<sub>5</sub> : Demanda biológica de oxígeno a los 5 días, DQO: Demanda Química de Oxígeno, SAAM: Sustancias Activas al Azul de Metileno

### 2.1.1 Colorantes presentes en aguas residuales

Los colorantes son sustancias de origen químico o biológico, que usualmente se encuentran en fase acuosa, utilizados para teñir algún tipo de material como alimentos, cueros, pieles, cosméticos, textiles y plásticos entre otros (Crini 2006).

Estos compuestos pueden ser clasificados de acuerdo con el tipo de grupos cromóforos, auxocromos o solubilizadores que presenten. El color depende de los grupos cromóforos los cuales generalmente corresponden a estructuras complejas de tipo aromático con dobles enlaces conjugados responsables de que se dé el fenómeno de absorción de luz (Zollinger 2003).

Dentro de las familias de colorantes más reportadas se encuentran los trifenilmetanos clasificados con base en las sustituciones del núcleo aromático, estos pueden ser diamino derivados (i.e. verde malaquita), triamino derivados (i.e.

fucsina, rosalina o las series de magenta), aminohidroxiderivados e hidroxiderivados (Peters & Freeman 1995).

En los laboratorios de microbiología se utilizan diversos colorantes en tinciones tanto microbiológicas como histopatológicas, los cuales han sido reportados como compuestos recalcitrantes y tóxicos no solo para los seres humanos sino también para los ecosistemas acuáticos (Huang *et al.* 1993). En la Tabla 3 se muestran algunos de los compuestos utilizados en la práctica microbiológica. El cristal violeta, el cual hace parte de la familia de los trifenil-metanos, es un colorante primario en la coloración de Gram ampliamente utilizado en microbiología. La función del cristal violeta es la de permitir la identificación de bacterias por su composición en la pared (Spence-Shishido *et al.* 2013). Este compuesto se encuentra en mayor proporción en las aguas residuales de laboratorio y se caracteriza por ser uno de los de mayor toxicidad y peligrosidad.

**Tabla 3.** Colorantes más utilizados en la práctica microbiológica.

Colorante	Familia Química	Aplicación en coloraciones	Color ID	Referencia
Cristal violeta	Triarilmetano	Bacterias, células, liposomas	42555	<i>Au, William, et al. (1978).(Au et al. 1978)</i>
Verde malaquita	Triarilmetano	Tejido conectivo, bacterias	42000	<i>Srivastava, Shivaji, Ranjana Sinha, and D. Roy. (2004) (Srivastava et al. 2004)</i>
Azul de metileno	Tiazina	Sangre, medula, células, ADN	52015	<i>Albert, Matthew, Marc S. Lessin, and Brian F. Gilchrist (2003)(Albert et al. 2003)</i>
Eosina Y	Fluorona	Proteínas, citoplasma tejidos, sangre	45380	<i>Chaudhuri, N., et al. (1966)(Chaudhuri et al. 1966)</i>
Safranina O	Safranina	Bacterias, organelos celulares	50240	<i>Elmali, N., et al. (2007)(Elmali et al. 2007)</i>
Nigrosina	Azo	Células, espermatozoides	50420	<i>Giri, Dk, et al. (2013)(Giri et al. 2013)</i>
Sudan III	Azo	Lípidos, fluido espinal	26100	<i>Zanoni, Thalita Boldrin, et al. (2013)(Zanoni et al. 2013)</i>
Negro de sudan B	Azo	Tejidos epiteliales, hematocitos	26150	<i>Kaltschmidt, Barbara (2013)(Kaltschmidt 2013)</i>

Adicionalmente, los colorantes son una fuente importante de metales, ya que algunos de ellos corresponden a complejos organo-metálicos. Dichos metales pueden formar enlaces múltiples con las materias colorantes pero en fase acuosa se pueden lixiviar y generar un contaminante adicional.

En términos generales, los colorantes, son capaces de causar serias perturbaciones tanto en los seres humanos como en otros animales siendo importantes los efectos a largo plazo como: carcinogenicidad, citotoxicidad, neurotoxicidad y alteraciones cromosomales (Mittal et al. 2013; Spence-Shishido et al. 2013), por lo que su tratamiento, destrucción o disposición son problemas ambientales de imperativa solución.

### **2.1.2 Microorganismos presentes en aguas residuales**

Los tratamientos que se realizan a las aguas residuales buscan disminuir las concentraciones de los microorganismos que pueden llegar a ser patógenos para el ser humano, la gran mayoría de origen fecal (si se parte de un agua residual domestica) (Villanueva Jaramillo 2011). Sin embargo, es difícil asegurar la eliminación o inactivación completa y continua de estos microorganismos por lo que la posibilidad de transmisión de enfermedades a través de las aguas residuales es alta (McLellan et al. 2010).

Algunos de los agentes infecciosos para el ser humano y otros animales que se pueden encontrar en el agua residual, pueden ser clasificados en tres grandes grupos: las bacterias, los parásitos (i.e. protozoos y helmintos) y los virus (McLellan et al. 2010). Las principales bacterias patógenas presentes en aguas de laboratorio pueden ser: *Shigella* sp, *Salmonella typhi*, *Pseudomonas* sp, *Escherichia coli* enteropatógena, coliformes fecales provenientes de los remanentes celulares no fijados en la coloración de Gram.

Para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con microorganismos patógenos se han propuesto métodos físico-químicos que incluyen: absorción, coagulación-floculación, oxidación y métodos electroquímicos (Santhi 2013). Aunque unos estudios reportan altas eficiencias de inactivación en los métodos anteriores (Şen & Demirer 2003), otros los clasifican como costosos, con problemas de operación y generación de grandes cantidades de lodo (Haroun & Idris 2009). En nuestros grupos de investigación, se han realizado importantes esfuerzos e investigación encaminada al desarrollo de métodos para la inactivación de bacterias patógenas (i.e. *Salmonella*, *E. coli*) encontrando resultados que hasta el momento son prometedores (Molano 2011) (Fernandez 2012), (Cardozo 2013).

Sin embargo, pese a los interesantes resultados obtenidos, se tiene la necesidad de más investigación orientada a la inactivación de microorganismos patógenos presentes en las aguas residuales mediante estrategias novedosas y de bajo costo.

### **2.2 Procesos de Oxidación avanzada**

Los Procesos de Oxidación Avanzada (POA) han sido estudiados en los últimos años como alternativas eficientes en la depuración de aguas contaminadas con resultados y costos menores que los tratamientos convencionales (González-

Bahamón *et al.* 2011). Los POA son considerados como alternativas emergentes, dado su bajo costo y gran capacidad para la degradación total de contaminantes químicos refractarios (que se resisten al tratamiento o cambian para generar compuestos mas tóxicos) (Chaparro *et al.* 2010).

Dentro de las ventajas que supone la implementación de los POA pueden destacarse varios aspectos: no sólo cambian de fase al contaminante (como ocurre en el arrastre con aire o en el tratamiento con carbón activado), sino que lo transforman químicamente y eliminan efectos sobre la salud que provocan los desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro (Oliveira *et al.* 2013).

Los POA se basan fundamentalmente en la oxidación química del contaminante mediante un proceso en donde se formen radicales HO• los cuales son altamente reactivos y con baja selectividad. El método puede tener diferentes variaciones como el uso de catalizadores, luz, ultrasonido o microondas, las cuales buscan incrementar la tasa de oxidación. El proceso Fenton (y foto-Fenton) es uno de los más promisorios debido a su bajo costo y altos rendimientos de mineralización.

### **2.2.1 Proceso Fenton y Foto-Fenton**

En las tecnologías de tratamiento de aguas residuales se han desarrollado procesos amigables con el medio ambiente que están enmarcados en los principios de la química verde con los que se busca reducir los tiempos y costos del tratamiento con una alta eficiencia.

En esta búsqueda se destaca el proceso Fenton, el cual se basa en una reacción propuesta originalmente por Henry J. H. En 1899, (Fenton & Jackson 1899) esta reacción fue planteada para la oxidación de ácido tartárico y ahora se conoce como "proceso Fenton."

El proceso Fenton se basa en la combinación de peróxido de hidrogeno y Fe<sup>2+</sup> (o Fe<sup>3+</sup>) que actúa como catalizador, para la formación de radicales HO•. Esta reacción puede tener variaciones, como el uso de radiación UV, proceso que es llamado foto-Fenton que en comparación con el método Fenton convencional o la fotólisis UV puede tener una mayor eficiencia en la degradación de contaminantes orgánicos, este incremento en la velocidad de reacción es atribuido principalmente a la foto-reducción de los iones Fe (González-Bahamón *et al.* 2011).

### **2.2.2 Catalizadores para el proceso Fenton y foto-Fenton**

El método basado en la reacción Fenton se puede llevar a cabo en fase homogénea, es decir, en donde los reactantes se encuentran en medio acuoso, o en fase heterogénea en donde se emplea un catalizador sólido (Tekbaş *et al.* 2008). El proceso homogéneo es más eficiente y de mayor cinética que el proceso heterogéneo, sin embargo, se generan lixiviados de hierro que a la larga pueden generar lodos que requieren procesos adicionales de limpieza, además, el proceso no puede realizarse nuevamente con el mismo catalizador (Carneiro *et al.* 2007).

Los catalizadores sólidos son la opción más adecuada para la solución de las anteriores limitantes. El catalizador corresponde a un óxido de hierro soportado sobre una matriz sólida (soporte) de alta área superficial y estabilidad química (King 2012). El  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  puede incluirse de diferentes formas en el catalizador ya sea por impregnación sobre el soporte o porque el material contiene hierro naturalmente como es el caso de las arcillas o minerales ricos en hierro. En la literatura, se encuentra un gran número de soportes y catalizadores que se han utilizado para la síntesis de catalizadores para el proceso Fenton, en la Tabla 4 se presentan algunos de ellos.

**Tabla 4.** Diferentes catalizadores y soportes utilizados para el proceso Fenton heterogéneo reportados en la literatura.

Tipo de proceso	Tipo de soporte	Oxidante	Material soportado	Referencia
Oxidación de fenol	Arcilla pilarizada	$\text{H}_2\text{O}_2$	Al-Cu	(Catrinescu <i>et al.</i> 2003; Martínez <i>et al.</i> 2007)
Fenton para degradación de sustancias fenolicas	Arcillas pilarizadas	$\text{H}_2\text{O}_2$	Al-Fe	(Barrault <i>et al.</i> 2000)
Oxidación de Fenol	Cemento	$\text{O}_2$	EX-1144.8 (Cu, Zn, Co, y óxidos de Al)	(Pintar <i>et al.</i> 1997)
Oxidación de Acetonitrilo	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{O}_2$	Ru	(Pirkanniemi & Sillanpää 2002)
Tratamiento de aguas con <i>p</i> -clorofenol	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{O}_2$	Mn, Ce, Pt, Pd, Ru, Pt-Pd, Pt-Pd-Ce	(Qin <i>et al.</i> 2001)
Tratamiento de aguas con 2,4,6-Triclorofenol	Amberlita	$\text{H}_2\text{O}_2$ $\text{KHSO}_5$	$\alpha\text{-FeOOH}$	(Sorokin <i>et al.</i> 1996)
Aguas con Carbamida	$\text{CeO}_2$	$\text{O}_2$	$\text{Mn}_2\text{O}_3$ , Zn-Fe	(Batygina <i>et al.</i> 2003)
Ácidos carboxílicos	ZSM-5	$\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	(Calleja <i>et al.</i> 2005)
Agua residual coloreada	MgO	$\text{H}_2\text{O}_2$	Fe	(Pak & Chang 1999)
Acido succínico	$\text{CeO}_2$	$\text{O}_3$	Ru	(Dobrynkin <i>et al.</i> 2005)
Aguas Residuales con colorantes Azo Naranja II	Nanotubos de Carbono	$\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{Fe}^{+2}$	(Rodríguez <i>et al.</i> 2009)

En el presente trabajo, se ha propuesto el uso de nanotubos de carbono como soporte catalítico para el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Los nanotubos de carbono han sido pobremente

explorados en metodologías para el tratamiento de aguas, sin embargo, pueden llegar a tener características muy interesantes toda vez que, presentan alta área superficial y porosidad variable, alta estabilidad química, así como grupos superficiales que pueden ayudar a anclar y dispersar muy bien a los sitios activos de hierro (Baughman *et al.* 2002; Dupuis 2005).

### 2.3 Nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono (NTC) son una de las diversas formas químicas en las que se puede encontrar el carbono y uno de los materiales con tamaños nanométricos más interesantes debido a su alta resistencia y área superficial (Tran *et al.* 2007). En los NTC, el átomo de carbono se enlaza de manera simétrica a través de enlaces  $sp^2$  formando láminas de grafeno que se enrollan para formar tubos, estas estructuras pueden ser de pared simple o múltiple (Li & Chou 2003).

Gracias a su estructura, se han desarrollado métodos para su utilización como vehículos en el transporte de sustancias a nivel biomédico (Liu *et al.* 2009), funcionalización química para atrapamiento de metales, alineamiento para creación de semiconductores y chips por sus propiedades eléctricas y de semi-conducción (Baughman *et al.* 2002), y reforzamiento de mezclas asfálticas para el mejoramiento de las propiedades mecánicas y de estabilidad (Jimenez 2012).

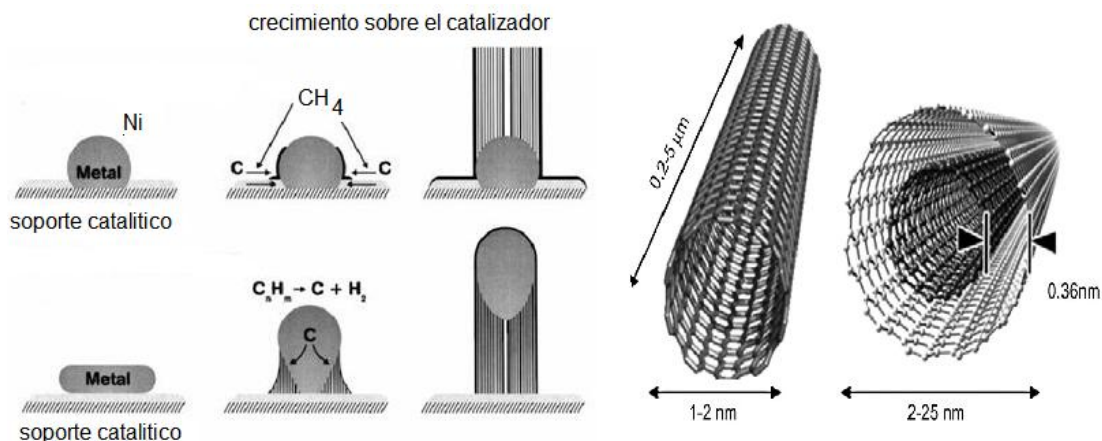
Los NTC pueden ser obtenidos con diversos tamaños, diámetros y longitudes lo cual está en función del método de síntesis. De acuerdo con su estructura, se clasifican en: nanotubos de pared simple, de pared doble y múltiple pared. Los NTC de pared simple están compuestos por una lámina de grafeno, su diámetro está en el rango de unos pocos nanómetros (1-2 nm), mientras que en los de pared doble y múltiple se forman varias láminas con disposiciones concéntricas, donde el espaciado entre cada uno de los cilindros puede llegar a ser de 0,34 nm (Gogotsi 2010).

Para la obtención de los NTC se han descrito diversos métodos (Height *et al.* 2004; Kingston *et al.* 2004; Merchan-Merchan *et al.* 2004; Danafar *et al.* 2009; Zaman *et al.* 2010), entre ellos, uno de los más prometedores debido a sus bajos requerimientos de energía y de infraestructura (equipos y materiales) es el método de deposición catalítica de vapor químico (CCVD) (Tran *et al.* 2007; Awadallah *et al.* 2012).

En este método se emplean como materias primas hidrocarburos de bajo costo y abundantes, como el metano, que están íntimamente relacionados con el efecto invernadero por lo que el método de transformación a NTC tiene beneficios ambientales adicionales. De la misma manera, este método se ha perfilado como el de mayor potencialidad para la obtención de hidrógeno muy requerido como combustible a mediano plazo (F. Brown 2001; Korakianitis *et al.* 2010).



En la Figura 1(A) se muestra la formación de un nanotubo sobre una nanopartícula de Ni usando metano. El proceso tiene como inicio la descomposición del metano o gas de síntesis sobre la partícula de níquel de un catalizador, el cual atrapa el carbono y libera H<sub>2</sub> (Djaidja *et al.* 2006).



**Figura 1.** (A) crecimiento y elongación de un NTC, (B) figura de un nanotubo izquierda y de una nano-fibra derecha. Imagen tomada y adaptada de [www.cargocollective.com](http://www.cargocollective.com)

En el presente trabajo, los nanotubos empleados como soportes son obtenidos mediante un método catalítico en fase vapor empleando catalizadores óxidos de Ni, Cu y Al que se obtienen por el método de auto-combustión (Jimenez 2012). El método empleado y el reactor en el cual se fabrican los NTC han sido diseñados y puestos a punto en nuestro grupo de investigación; su uso en aplicaciones, como la expuesta en este trabajo, es completamente novedoso.

### 3. Objetivos

#### 3.1 Objetivo general

Estudiar el proceso Fenton y Foto-Fenton para la degradación de materia orgánica e inactivación de *E. coli* presentes en aguas residuales de laboratorio empleando catalizadores de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> soportados en nanotubos de carbono.

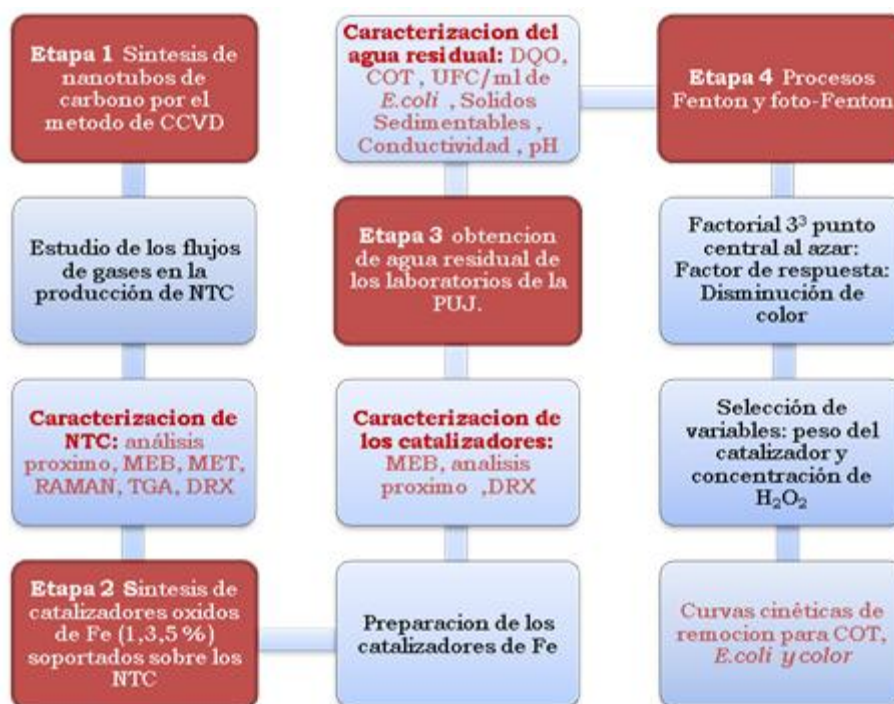
#### 3.2 Objetivos específicos



1. Evaluar el efecto del tiempo de reacción y del flujo de gas reactivo en la obtención de nanotubos de carbono mediante el método de descomposición catalítica de metano.
2. Establecer las características fisicoquímicas de los nanotubos de carbono y del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  soportado mediante métodos espectroscópicos y microscópicos para relacionarlas con la actividad y selectividad del sistema en los procesos Fenton y foto-Fenton.
3. Determinar el efecto del contenido de Fe (% peso) en los nanotubos de carbono y su consecuencia sobre la degradación de materia orgánica mediante los procesos Fenton y Foto-Fenton en términos de unidades de color, carbono orgánico total, y disminución de  $\text{Log}_{10}$  de UFC/mL de *Escherichia coli*.

#### 4. Metodología

La metodología propuesta y las etapas del presente trabajo se muestran de manera resumida en la Figura 2.

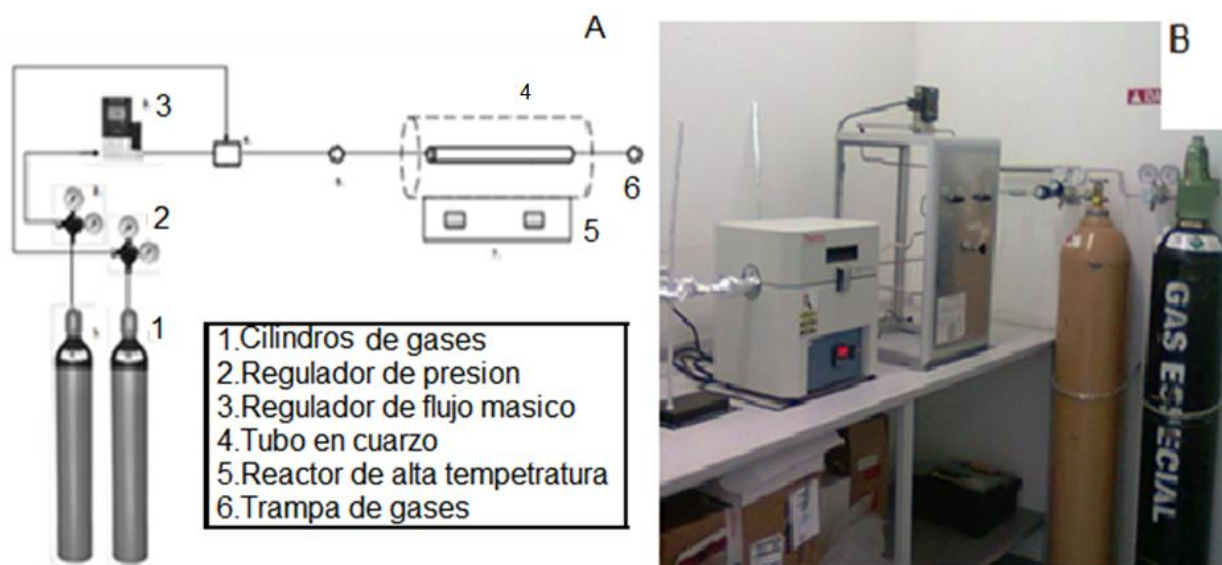


**Figura 2.** Diagrama resumido de la metodología realizada en el presente trabajo.

A continuación se dan detalles de cada una de las etapas.

#### 4.1. Síntesis de nanotubos de carbono

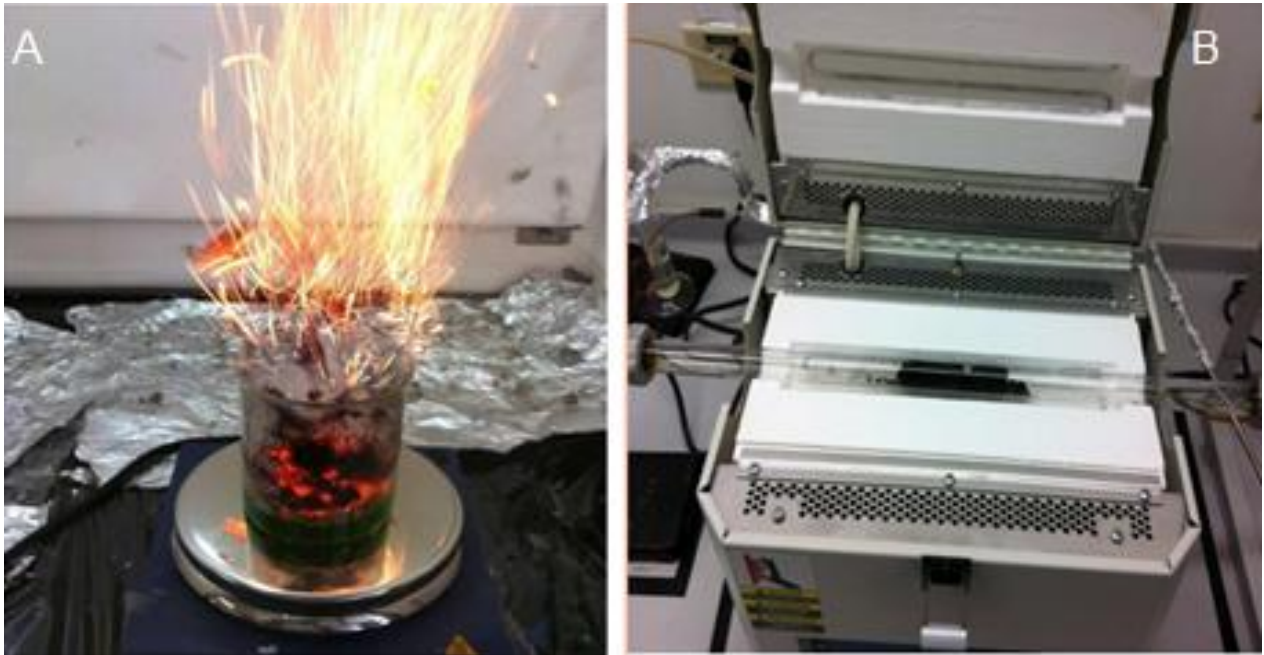
El método realizado para la síntesis de los nanotubos de carbono fue el de deposición de vapor químico, utilizando un reactor de lecho fijo que se encuentra en los laboratorios de investigación del Departamento de Química de la Pontificia Universidad Javeriana, este se muestra en la Figura 3.



**Figura 3.** (A) Diagrama del equipo utilizado para la síntesis de los nanotubos de carbono (B) Foto real del montaje, Fuente: autor.

Este método utiliza un catalizador que contiene óxidos de Cu, Ni y Al en proporciones  $Cu/Ni=1$  y  $(Cu+Ni)/Al=3$ , obtenido por el método de auto-combustión partiendo de los nitratos de los metales respectivos y glicina como combustible. Este catalizador fue seleccionado a partir de una investigación realizada anteriormente en nuestro grupo de investigación que demostró que este material presenta la mayor actividad entre una serie de materiales de diferente composición (Jimenez 2012). La síntesis se realizó de acuerdo con el procedimiento antes reportado por (Daza *et al.* 2013). La calcinación del catalizador se llevó a cabo a  $700^{\circ}C$  durante 12 h.

En la Figura 4 se muestran fotografías de la síntesis del catalizador oxido de Ni-Cu-Al, Figura 4(A), y síntesis de los nanotubos de carbono por método de CCVD, Figura 4(B).



**Figura 4.** (A) Fotografía de la síntesis del Catalizador oxido de Ni-Cu-Al en el momento de la combustión, (B) Fotografía de la síntesis de nanotubos de carbono por el método de CCVD Fuente: Autor.

Los NTC fueron obtenidos a 700 °C elevando la temperatura a razón de 10°C/min. Se realizó un estudio para determinar la mejor combinación de variables para la síntesis de los NTC, por lo que se planteó un arreglo de bloques al azar, presentado en la Tabla 5, en el cual se manejaron cuatro factores: Flujo de nitrógeno, flujo de metano y tiempo de reacción en horas, los valores de las variables fueron seleccionados con base en la literatura y en resultados previos de nuestro grupo de investigación (Jimenez 2012). La variable de respuesta fue el peso de NTC obtenido, los experimentos fueron realizados por duplicado.

Los NTC fueron purificados llevando a cabo un tratamiento con HNO<sub>3</sub> concentrado (63% p/v) para retirar el catalizador y con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30% v/v) para retirar el carbón amorfo (Eder 2010).

**Tabla 5.** Experimentos para la síntesis de los NTC.

Efecto	Experimento	VARIABLES		
		flujo de CH <sub>4</sub> (scc/m) *	flujo de N <sub>2</sub> (scc/m) *	Tiempo (h) **
Flujo con CH <sub>4</sub> sin diluyente	E1	5	0	3
	E2	10	0	3
	E3	50	0	3
	E4	60	0	3
	E5	100	0	3
Flujo de CH <sub>4</sub> con diluyente	E6	5	45	3
	E7	10	40	3
	E8	25	25	3
	E9	30	20	3
	E10	100	50	3
Tiempos de reacción	E11	100	0	1
	E12	100	0	2
	E13	100	0	3
	E14	100	0	4
	E15	100	0	5
	E16	100	0	8

\*scc/min: centímetro cúbicos estándar por minuto; \*\*tiempo de reacción a 700°C

#### 4.2 Síntesis de catalizadores de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Para la síntesis de los catalizadores se tomó como base a los NTC purificados, y se utilizó nitrato de hierro como sal precursora y tres concentraciones de Fe en %p/p, (1, 3 y 5). El método empleado fue el de impregnación vía húmeda (García *et al.* 2012). Para facilitar la homogenización catalizador se utilizó ultrasonido (Branson 2510, 90 W) durante 15 minutos a temperatura ambiente.

Posteriormente los sólidos se calcinaron a 400 °C por 3 horas empleando una rampa de 10 C°min<sup>-1</sup> en atmósfera inerte.

#### 4.3 Caracterización Química y Física

Para la caracterización de los catalizadores de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y de los NTC se propusieron diferentes métodos, los cuales evalúan tanto química como físicamente al material.

#### **4.3.1 Análisis próximo**

Se realizó teniendo en cuenta las normas técnicas colombianas NTC 1859, NTC 1872, NTC 3266 y NTC 3484, que describen la determinación de cenizas, humedad total, carbono volátil en muestras de carbón (y derivados del carbón) y de coque.

#### **4.3.2 Análisis termo gravimétrico (TGA)**

El análisis TGA se realizó en un equipo *TA Q5000 IR Instrument* bajo atmósfera oxidante con un incremento de 10 °C/min. Este análisis se llevó a cabo en los laboratorios del LANAME en Costa Rica.

#### **4.3.3 Espectroscopia Raman**

Los análisis RAMAN fueron realizados en un espectrómetro confocal marca *Horiba Jobin Yvon Modelo Labram HR* de alta resolución, empleando un láser de 633 nm. Este análisis se llevó a cabo en la Universidad de Antioquia.

#### **4.3.4 Microscopia electrónica de barrido (MEB)**

Los análisis SEM se realizaron en un microscopio *JEOL JSM6490LV*, propiedad de la Universidad de los Andes. Las muestras fueron recubiertas con una delgada capa de Au para su observación.

#### **4.3.5 Análisis por espectroscopia de dispersión de energía de rayos X**

Se realizó utilizando las microfotografías obtenidas del microscopio electrónico de barrido el cual tiene integrado un sistema de microanálisis por espectroscopía de dispersión de energía de rayos X, EDS (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*) *Modelo Inca Energy 250 EDS System LK-IE250* de Oxford, con un detector de silicio para elementos ligeros y resolución de 138eV.

#### **4.3.6 Microscopia electrónica de Transmisión (MET)**

Los análisis TEM se realizaron en un microscopio *JEOL JEM-2010F* operado a 200 kV propiedad de la Universidad de Sevilla, España. Las muestras fueron preparadas sobre una rejilla micrométrica de Cu previo a la observación. Se empleó el software *ImageJ®* para determinar el diámetro y la longitud promedio de los NTC.

#### **4.3.7 Difracción de rayos X (DRX)**

Para los análisis de rayos X (DRX) se utilizó el equipo de marca *X-Pert PRO MPD* propiedad de la Universidad Nacional de Colombia, se trabajó con la línea

monocromática  $k_{\alpha}$  del cobre, con un tiempo por paso de 40 s y un tamaño de paso de  $0.0206^{\circ}$  ( $2\theta$ ) en modo continuo, desde  $20^{\circ}$  hasta  $80^{\circ}$  ( $2\theta$ ). El tamaño de partícula del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  fue determinado semi-cuantitativamente mediante la ecuación de Scherrer de acuerdo con métodos reportados en la literatura ([Khorsand Zak et al. 2012](#)).

#### **4.4 Obtención del agua residual**

El agua residual que se utilizó fue aquella acumulada y generada en los laboratorios de docencia de microbiología de la Facultad de Ciencias de la Pontificia Universidad Javeriana. Se procedió a tomar de cada uno de los recipientes en donde se almacena el agua residual que se encuentran en cada laboratorio, un volumen de 500 mL por cada uno, el cual se almacenó en un recipiente de 25 L debidamente cerrado y protegido de la luz.

El agua residual se caracterizó tanto de manera fisicoquímica como microbiológica, teniendo en cuenta algunos de los parámetros (DQO, COT, Sólidos Sedimentables, heterótrofos totales y *E. coli*) descritos en la resolución 3957 del 2009 ([Ambiente 2009](#)).

#### **4.5 Caracterización de las muestras de agua residual**

##### **4.5.1. Carbono orgánico total (COT)**

El COT se cuantificó empleando el método de oxidación con persulfato de amonio SM 5310 C reportado por la APHA 2005. A la muestra previamente centrifugada (8000 rpm, 15 min) se le realizó un pre tratamiento con buffer sulfatado (pH 2,0) removiendo el carbono inorgánico. Posteriormente, se depositó 1mL de la muestra en un vial con ácido sulfúrico y persulfato; en el interior del vial se introdujo una ampolla que contiene un indicador de pH. La muestra se sometió a  $105^{\circ}\text{C}$  en un digestor HACH DR200 durante un periodo de 2 h. Una vez terminado el proceso de digestión la absorbancia se tomó a 598 y 430 nm en un espectrofotómetro HACH DR2800. El blanco correspondió a agua ultra pura (MiliQ) la cual fue sometida a las mismas condiciones mencionadas.

##### **4.5.2. Sólidos Sedimentables**

La determinación de estos parámetros se basó en los protocolos SM 2540 C y SM 2540 D ([APHA 2005](#)).

##### **4.5.3 Reducción de color**

Para la determinación de la reducción de color se utilizó un equipo de espectroscopia Cary 100 UV-Visible (*Agilent Technologies*) ubicado en el

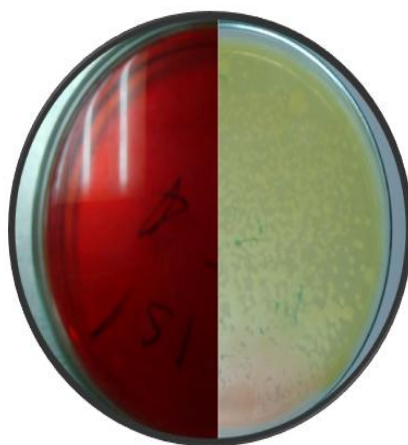


Departamento de Química, PUJ, en el cual se analizó la muestra desde 300 hasta 700 nm.

#### 4.5.4 Aspectos microbiológicos

Para evaluar el porcentaje de inactivación microbiana se procedió a esterilizar (112-121°C) durante 30-20 min el residual recuperado de los laboratorios de microbiología, y posteriormente se inoculó con una cepa de *Escherichia coli* aislada del mismo residual, para lo cual se realizó la producción del inóculo en caldo nutritivo por 12 h a 37 °C y 120 rpm, utilizando una incubadora agitada (*Innova 44, New Brunswick Scientific*). Posteriormente, se centrifugó el producto a 5000 rpm por 15 min y se realizaron lavados sucesivos con solución salina estéril (0.85 % p/v). Se ajustó la absorbancia del sobrenadante a 0.050 utilizando un espectrofotómetro visible (540 nm), y se inoculó con un 2mL por cada 100 mL de agua residual antes de ser tratado mediante los dos procesos, para obtener una concentración cercana a  $10^7$  UFCmL<sup>-1</sup>. Se determinó el porcentaje de inactivación bacteriana por cada intervalo de muestreo.

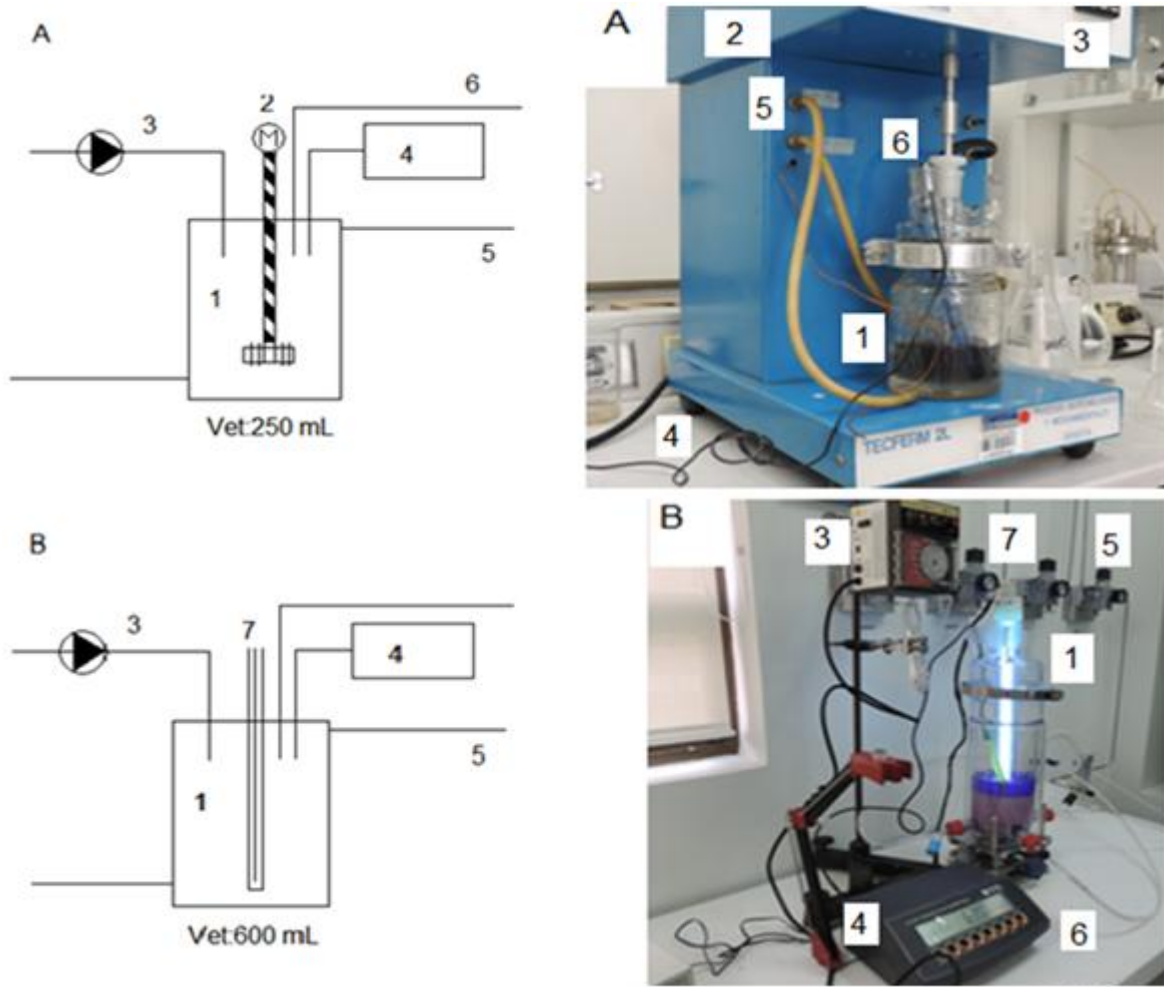
Para este trabajo se tuvo en cuenta poblaciones de *E. coli* como indicador de contaminación fecal para lo cual se realizó una modificación del agar tripticasa de soya suplementándose con Lactosa USP (*químicos orbe*) a una concentración de 10 gL<sup>-1</sup> y utilizando Rojo de Fenol (*Carlo Erba reagenti*) como indicador de pH preparado a partir de una solución stock de 1 g.L<sup>-1</sup> de la cual se tomó una alícuota para ajustar concentración a 0.003 g.L<sup>-1</sup> en el medio de cultivo, estos componentes han sido reportados para la enumeración de estas poblaciones microbianas ([Schwartz et al. 2003](#)). Los resultados se expresaron en Log<sub>10</sub>. La Figura 5 presenta una fotografía del medio de cultivo que se empleó en el presente trabajo, cabe resaltar que este medio modificado no ha sido utilizado previamente y por lo tanto corresponde a algo novedoso que se desarrolló en esta investigación.



**Figura 5.** Medio de cultivo modificado (izquierda) antes de ser sembrado (derecha) luego de la siembra (12 horas a 36.5°C). Fuente: Autor.

## 4.6 Proceso Fenton

Para el proceso Fenton se utilizó un reactor tipo *batch* de vidrio con un volumen de 500 mL (VET: 250 mL), se utilizó una bomba peristáltica para la alimentación de  $\text{H}_2\text{O}_2$  al reactor y se suministró aire a un flujo de  $2\text{Lh}^{-1}$ . Se usaron  $\text{HCl}$  y  $\text{NaOH}$  0,1 M para el mantenimiento del pH de la reacción en 3.7 el cual fue constante. El reactor se muestra en la Figura 6 (A).



**Figura 6.** (A) Reactor tipo Batch para el proceso Fenton, (B) Reactor tipo batch para el proceso foto-Fenton. (1) Reactor (2) Motor eléctrico (3) Bomba peristáltica para  $\text{H}_2\text{O}_2$  (4) pH metro (5) línea de Aire (6) Puerto de Muestreo (7) lámpara Ultravioleta y camisa de cuarzo. Fuente: Autor.

## 4.7 Proceso Foto-Fenton

Para el proceso foto-Fenton se utilizó un reactor tipo *batch* de vidrio con un volumen de 2.3 L (VET: 600 mL); este tiene acoplado una lámpara ultravioleta recubierta de una camisa de cuarzo que permite su inserción en el centro del



reactor. El aire fue suministrado a través de inyección directa a través de mangueras neumáticas conectadas al mismo a una velocidad de  $2 \text{ Lh}^{-1}$ . El catalizador fue adicionado al principio de cada tratamiento, la agitación del reactor fue neumática utilizando flujo ascendente de aire a través de burbujeadores. La lámpara UV se colocó en la parte superior y se introdujo en una camisa de cuarzo de manera tal que se favoreciera la transferencia de luz. Cada tratamiento se irradió por 2 h y se tomaron muestras para analizar remoción de DQO y decoloración.

El reactor se muestra en la Figura 6(B). El reactor **B** se encuentra ubicado en el laboratorio de películas delgadas, ubicado en el Departamento de Física, PUJ.

## **4.8 Selección de variables para los procesos Fenton y foto-Fenton**

### **4.8.1 Diseño Experimental**

Para el diseño experimental se planteó un factorial  $3^3$  con 3 puntos centrales. La selección de las condiciones que favorecen la reacción Fenton se realizó por medio de un diseño factorial  $3^3$  con puntos centrales, la matriz generada y las variables de respuesta se presentan en la Tabla 6, donde  $X_1$  fue: tipo de catalizador,  $X_2$  peso del catalizador y  $X_3$  concentración de peróxido. Los experimentos se realizaron por duplicado y para el análisis de datos se realizó un análisis de varianza multifactorial con interacciones empleando en programa *Desing Expert*. Para la selección de tratamientos con diferencias significativas se realizó una comparación de medias tratamientos empleando el programa SAS para Windows. Cada tratamiento tuvo una duración de 2 h y la variable de respuesta fue reducción de color por área de espectro UV-Vis. Este diseño experimental se evaluó para Fenton y foto-Fenton.

### **4.8.2 Análisis Estadísticos**

En los diseños anteriormente planteados se realizaron análisis de varianza y comparación entre tratamientos para establecer la existencia diferencias significativas entre los mismos, también se evaluó el efecto entre factores o interacciones sobre la variable de respuesta (Reducción de color por área de espectro UV-Vis) (ANOVA), adicionalmente se realizaron pruebas no paramétricas para comparar tratamientos (Kruskall Wallis).

### **4.9 Cinéticas de remoción de COT, color y *E. coli***

Se realizaron experimentos de los mejores tratamientos tanto para el proceso Fenton como para el Proceso foto-Fenton y se procedió a la realización de experimentos de 4 horas, estos experimentos se realizaron en el reactor **B**. Se llevaron a cabo muestreos a las 0.5, 1, 2, 3 y 4 h, adicionalmente, se utilizaron experimentos control para determinar el efecto de las variables.

**Tabla 6.** Diseño factorial para el proceso Fenton y foto-Fenton.

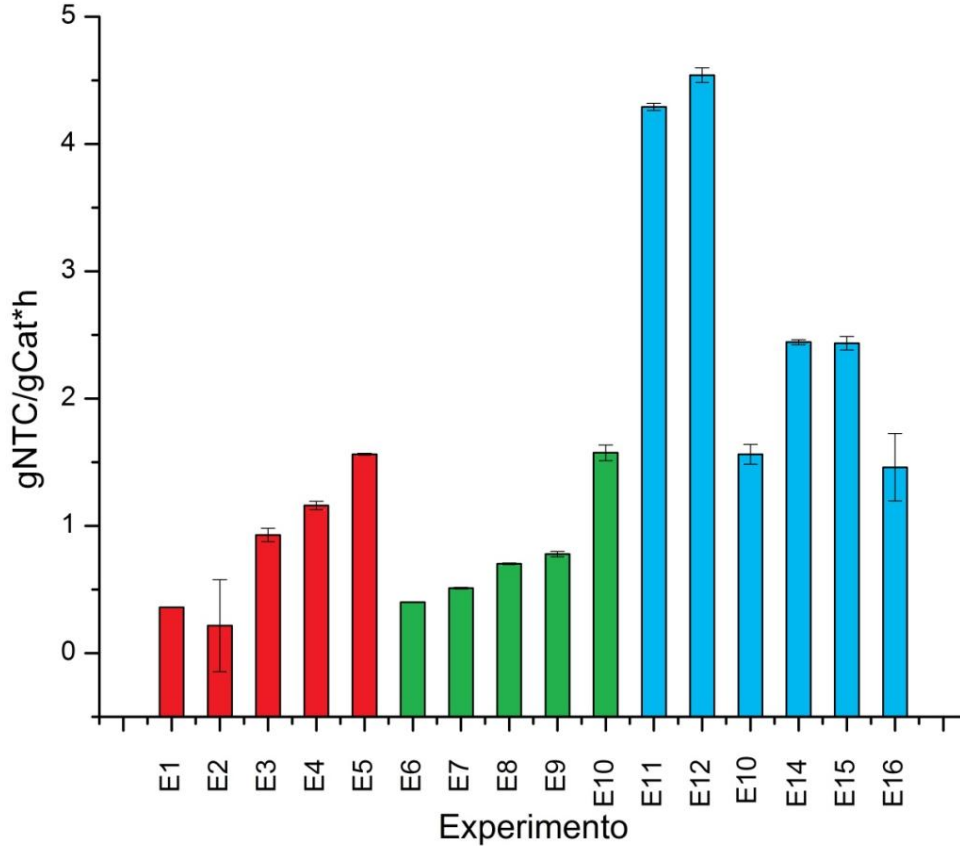
Tratamiento	Tipo Catalizador	Peso Catalizador	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]
T1	-	-	-
T2	-	-	+
T3	-	+	-
T4	-	+	+
T5	+	-	-
T6	+	-	+
T7	+	+	-
T8	+	+	+
T9	0	0	0
T10	0	0	0
T11	0	0	0
Tipo Catalizador		Nivel alto (+)	5 % Fe
		Nivel medio (0)	3 % Fe
		Nivel bajo (-)	1 % Fe
Peso Catalizador		Nivel alto (+)	200 mg
		Nivel medio (0)	50 mg
		Nivel bajo (-)	100 mg
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]		Nivel alto (+)	0.4 M
		Nivel medio (0)	0.2 M
		Nivel bajo (-)	0.1 M

## 5. Resultados

### 5.1 Síntesis de los nanotubos de carbono

En el presente trabajo, se estudió el efecto que tienen: el flujo de los gases, el uso de un diluyente y el tiempo de reacción sobre la producción de los nanotubos de carbono. Cabe mencionar, que en esta investigación, se empleó un método que busca minimizar los costos de producción de NTC, por lo que el catalizador empleado en la síntesis, se usó sin previa reducción la cual convencionalmente se realiza en presencia de H<sub>2</sub>. Se ha reportado que la reducción del catalizador, puede llevarse *in situ* en el reactor bajo la corriente de metano (Daza *et al.* 2008; Daza *et al.* 2009; Daza *et al.* 2010a; Daza *et al.* 2010b; Daza *et al.* 2011).

En la Figura 7 se presentan los pesos de NTC expresados en g<sub>NTC</sub>/(g<sub>CAT</sub>.h) para los experimentos reportados en la Tabla 5. Si bien la desviación de los resultados en algunos casos es elevada, es importante rescatar que se obtuvieron producciones similares a las reportadas en la literatura con catalizadores reducidos (Gallego *et al.* 2008).



**Figura 7.** Rendimiento expresado en  $g_{\text{NTC}}/(g_{\text{CAT}} \cdot h)$  para cada uno de los experimentos realizados en la fabricación de los NTC

Como se puede observar en la Figura 7, cuando se usa  $\text{CH}_4$  sin diluyente (E1-E5) se registró un aumento en la producción de NTC con el incremento del flujo, lo cual es producto de una mayor cantidad del reactivo en contacto con el catalizador. No obstante, este aumento no es considerable para flujos altos por lo cual un incremento mayor del flujo no es necesario pues no se obtendrá un mayor rendimiento, incluso esto representaría costos mayores en el proceso.

Por otra parte, cuando se emplea diluyente (E6-E10), para flujos bajos no se registró un incremento significativo en el rendimiento y para flujos altos se obtuvo una disminución del rendimiento respecto al uso del  $\text{CH}_4$  sin diluyente. Esto claramente indica, que el uso del nitrógeno no es necesario en la producción de los NTC ya que no se mejora el rendimiento y si se incrementan los costos. Adicionalmente, algunos autores reportan que el nitrógeno puede llegar a causar desordenes conformacionales en el alineamiento del grafeno (Koós *et al.* 2009).

Respecto al efecto del tiempo de reacción (E11-E16), se observa un incremento en el rendimiento hasta las 2 h, por encima de este tiempo, el rendimiento decae con un comportamiento sin una tendencia clara entre 3 y 5h, lo cual

probablemente se deba a la desactivación del catalizador por encapsulamiento del mismo. A mayores tiempos de reacción, el consumo energético es muy alto, por lo que no es justificable el uso de largos tiempos de operación, además, con tiempos mayores a 3 h de reacción, se observaron problemas de taponamiento del reactor que podrían generar riesgo en el proceso.

Con base en lo descrito anteriormente, los NTC empleados en el presente trabajo fueron fabricados empleando CH<sub>4</sub> puro con un flujo de 100 scc/min y tiempo de reacción de 2h.

## 5.2 Caracterización Química y Física de los NTC y de los catalizadores Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NTC

Los resultados de la caracterización de los NTC y de los catalizadores de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> soportados sobre NTC se presentan a continuación:

### 5.2.1 Análisis próximo

Los resultados del análisis próximo se presentan en la Tabla 8.

**Tabla 8.** Análisis Próximo de los NTC y de los catalizadores Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NTC.

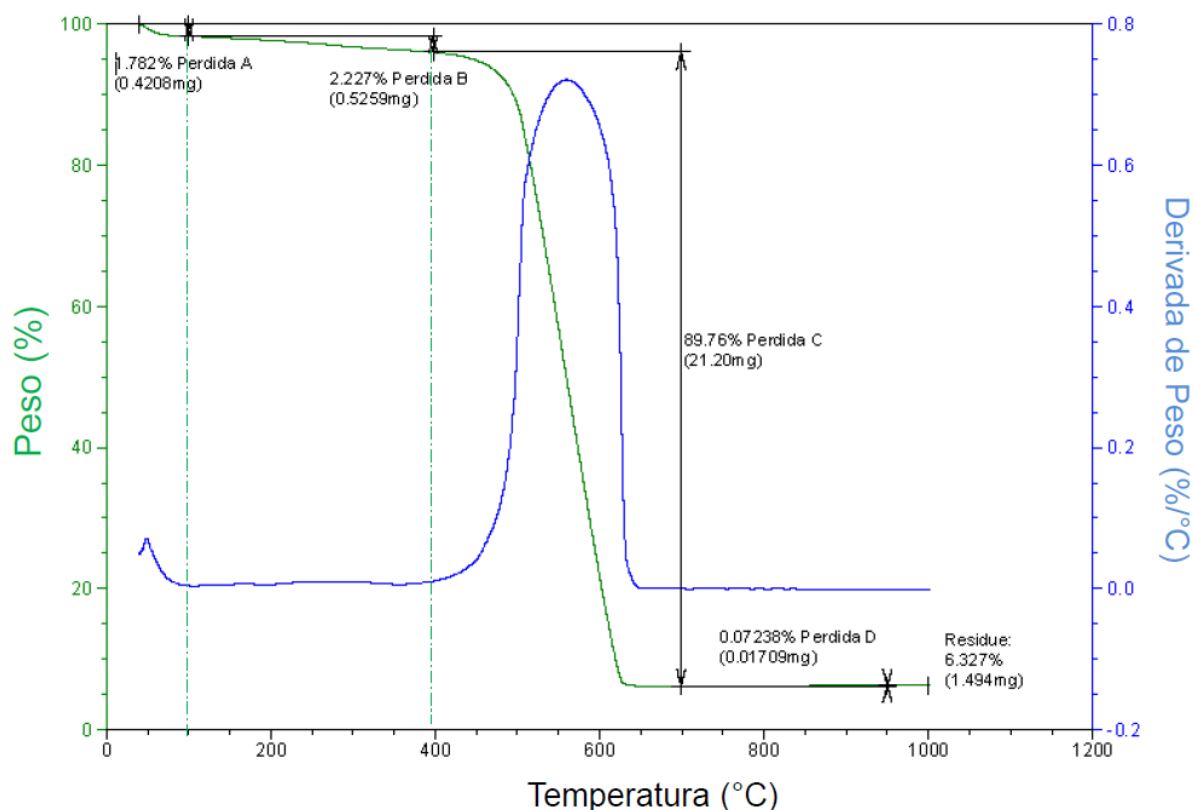
Muestra	Humedad (%)	Materia Volátil (%)	Cenizas (%)	Carbono Fijo (%)
NTC	16,5	56,5	23,3	3,5
NTC 1 % Fe	16,1	62,2	18,4	3,0
NTC 3 % Fe	16,5	62,9	16,7	3,8
NTC 5 % Fe	16,5	68,5	16,7	1,5

Se obtuvo un material con un porcentaje de materia volátil alto lo cual es típico de un material como los NTC cuya composición mayoritariamente es C y O. Por su parte, la humedad es baja debido a que la estructura de los NTC es mayoritariamente hidrófoba y tan solo es hidrófila en su superficie, por lo que esta humedad posiblemente corresponde a agua fisisorbida. El valor de las cenizas es alto por lo que se sospecha que es producto de residuos del catalizador que no fueron retirados en la purificación. En cuanto al carbono fijo y a las cenizas, se observa una tendencia a la disminución con altos contenidos de Fe, esto sugiere que el Fe puede acelerar la combustión del residuo de carbono, esta observación se justifica con un incremento en la materia volátil cuando aumenta la concentración de hierro (Martin-Gullon *et al.* 2006).

## 5.2.2 Análisis termo gravimétrico (TGA)

El termograma (TGA) de los NTC purificados se presenta en la Figura 8. La primera pérdida de masa tiene una magnitud de 1,782 %, y ocurre desde los 20 °C hasta los 100 °C que se atribuye a la pérdida de agua fisisorbida en el material (Gallego *et al.* 2008), o a impurezas orgánicas volátiles (Sivakumar *et al.* 2010).

Se observa una segunda pérdida a partir de los 100 °C hasta los 400 °C con una magnitud de 2,27%, esto puede darse por la oxidación de grafito ó nanotubos con defectos en su estructura (Djaidja *et al.* 2006; Misra *et al.* 2006). Dado que es una pérdida baja se puede relacionar con la presencia de pequeñas cantidades de estructuras desordenadas de carbono (Gallego *et al.* 2008).



**Figura 8.** Termograma de TGA para los Nanotubos de Carbono.

La oxidación de los nanotubos de carbono ocurre entre los 450 y 650 °C, rango común en los nanotubos con estructura de pared múltiple, esta pérdida de masa correspondió a 89,76%. Similares resultados se reportaron por (Sivakumar *et al.* 2010). Aproximadamente un 6,3 % de la masa original quedó como residuo después del proceso de oxidación, lo cual pudiese provenir de partículas

remanentes del catalizador (Ni, Cu, Al) que no fueron retiradas en el tratamiento con el ácido nítrico.

La derivada de la pérdida de peso presenta un solo evento de oxidación con un máximo en los 560 °C el cual sugiere que solo existe una sola estructura de NTC en la muestra. Esta temperatura, es inferior a la reportada por (Ajayan *et al.* 1993) para NTC sintetizados por descarga de arco (700 °C) y mayor a la reportada por (Kukovitskii *et al.* 1997) para NTC preparados por descomposición de propileno (420 °C).

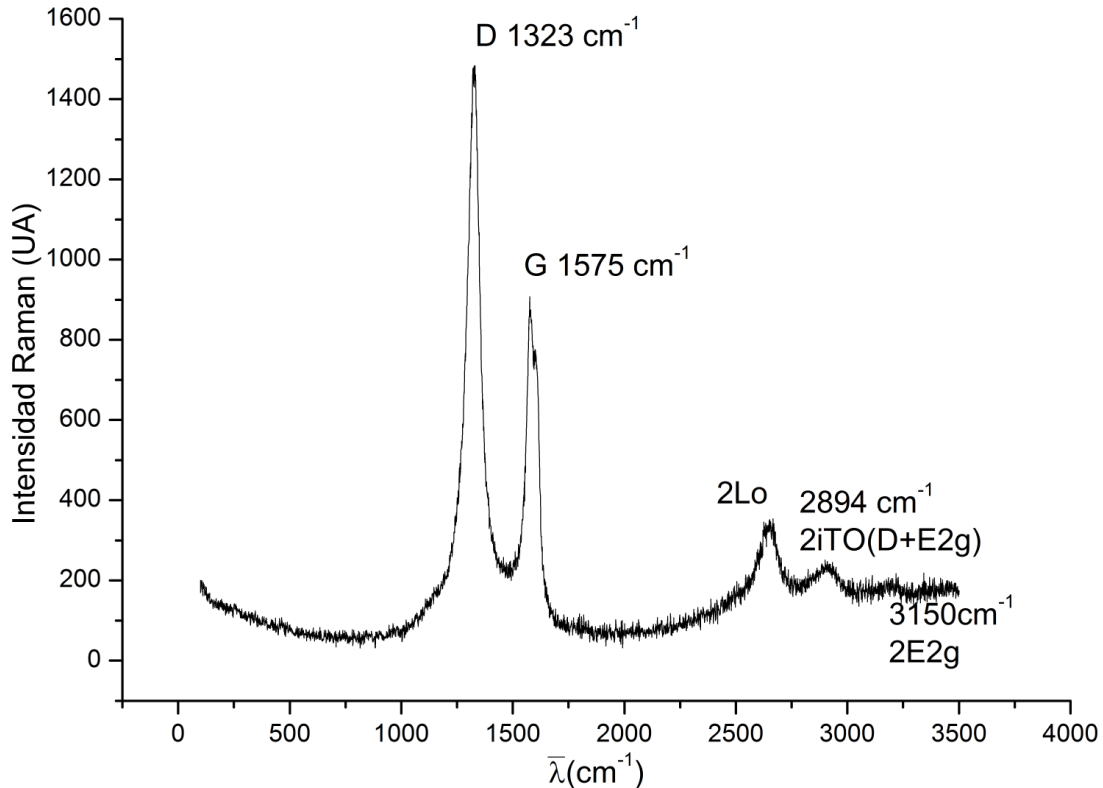
### 5.2.3 Espectroscopia Raman

El espectro RAMAN de los NTC purificados se muestra en la Figura 9. En la zona entre 1000 y 1800  $\text{cm}^{-1}$  se observan dos señales principales. La señal que se encuentra con máximo en 1323  $\text{cm}^{-1}$ , se atribuye a desórdenes en la hibridación  $\text{sp}^2$  de los átomos de carbono, mientras que, aquellas que se localizan en 1575  $\text{cm}^{-1}$  se ven relacionadas con vibraciones de C-C de las estructuras gráficas (Abdel Salam *et al.* 2012) o con estiramientos de los átomos de carbono en una red hexagonal bidimensional de las lámina de grafito (Gallego *et al.* 2008).

Por otro lado, la banda localizada en 1591,6  $\text{cm}^{-1}$  representa el estiramiento o modo de grafito altamente orientado (Rakov 2007); según (Gallego *et al.* 2013), la banda de 1601  $\text{cm}^{-1}$  se asocia a estructuras desordenadas de carbón que se encuentran en los espesores del grafeno.

Al estar las bandas D (Desorden) y G (Grafito) cercanas a la zona de 1346  $\text{cm}^{-1}$  y 1578  $\text{cm}^{-1}$ , la muestra analizada posee la estructura de nanotubos con paredes múltiples, y red hexagonal (Reich *et al.* 2002; Zheng *et al.* 2002). El ruido en la señal se debe a fluorescencia, que pudiera llegar a ocasionarse por residuos del catalizador presente en las muestras analizadas.

Las relaciones de intensidad  $I_D/I_G$  se emplean para cuantificar el grado de grafitización, asociado con la calidad de los NTC y la suavidad los NTC en la superficie (Donato *et al.* 2007). La magnitud de  $I_D/I_G$  para los NTC analizados en el presente trabajo fue de 1,67. Valores menores en la relación  $I_D/I_G$  fueron reportados por (Sierra Gallego *et al.* 2010) con magnitudes de 1,15 lo que sugiere que los NTC obtenidos en este trabajo tienen un grado de grafitización bajo. Las magnitudes altas en este valor son típicas de los NTC obtenidos por métodos catalíticos (Tan *et al.* 1997).



**Figura 9.** Espectro RAMAN nanotubos Purificados

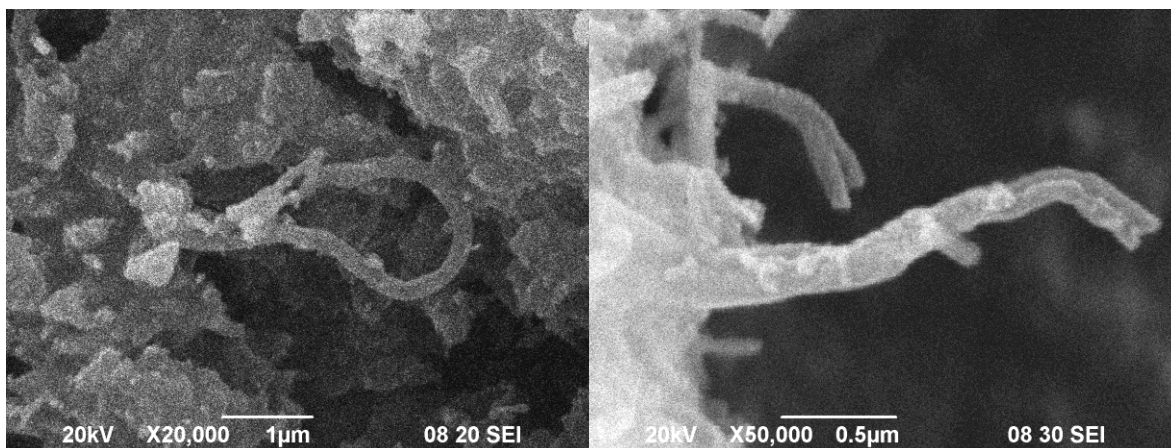
Existen otras bandas entre  $2200$  y  $3400\text{ cm}^{-1}$  que son  $2\text{LO}$  ( $2430\text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{G}'$  ( $2640\text{ cm}^{-1}$ ),  $2\text{iTO}$  ( $2920\text{ cm}^{-1}$ ),  $2\text{iTo}(\text{D}+\text{E}_{2\text{g}})$  ( $2894\text{ cm}^{-1}$ ) y  $2\text{E}_{2\text{g}}$  ( $3150\text{ cm}^{-1}$ ), las cuales se asocian a procesos de resonancia doble relacionados con la dispersión Raman (Belin & Epron 2005; Abraham *et al.* 2007)

#### 5.2.4 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

En la Figura 10 se pueden observar las micrografías MEB tomadas a los NTC después de la purificación. Se visualizan diversas fibras de carbono sugiriendo que la morfología del material es filamentosa, estas fibras están compuestas por nano-estructuras enrolladas las cuales se extienden por varios micrómetros. Aunque mediante el proceso de síntesis se pueden controlar tamaño y tipo de los NTC, su orientación en escala micrométrica tiende a ser desorganizada y aleatoria por la formación de la estructura carbonada sobre la fase activa del catalizador (Tran *et al.* 2007). No obstante, por el método catalítico generalmente se obtienen fibras desorganizadas dada la estructura aleatoria del catalizador.

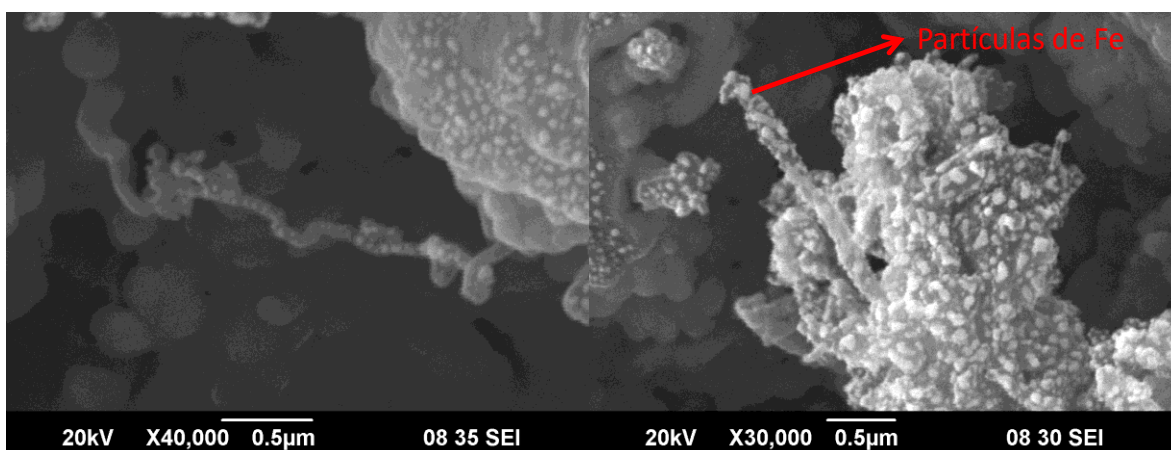
De la misma manera, en la micrografías (ver imagen izquierda de la Figura 10) se puede observar carbono amorfo que pudo generarse debido al proceso de purificación de los NTC el cual puede generar destrucción de las fibras o amorfización de las mismas.





**Figura 10.** Imágenes MEB para los NTC.

En la Figura 11 se presentan micrografías de los catalizadores de NTC 5 %Fe. En las imágenes se puede observar como el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (puntos brillantes de la imagen) se depositó de manera uniforme en la superficie del material tanto en las fibras como en el carbón amorfo.



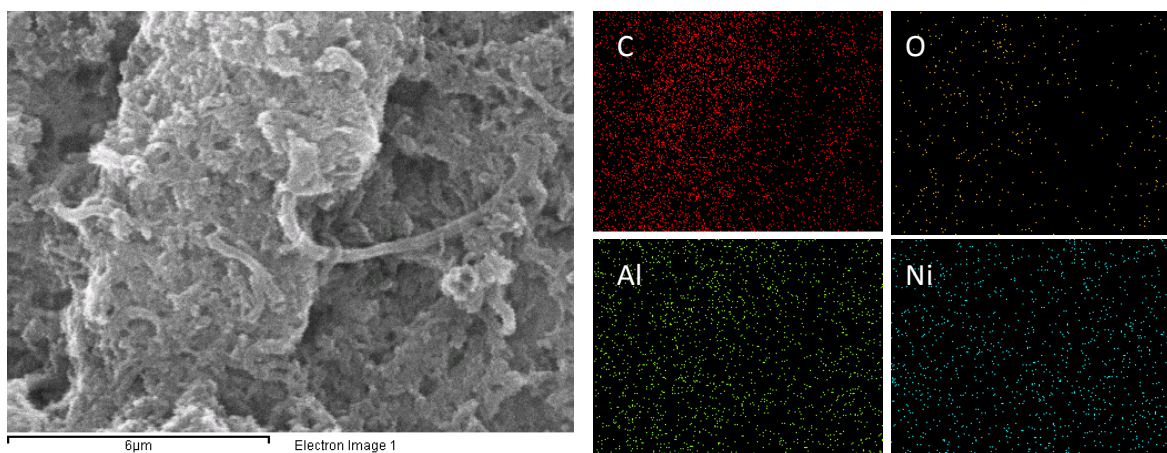
**Figura 11** Imágenes MEB para el catalizador NTC 5 % Fe.

### 5.2.5 Análisis por espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS)

Los análisis EDS realizados con la microsonda del MEB se llevaron a cabo tanto a los NTC como a los catalizadores. En la Figura 12 se presenta el análisis EDS por mapeo químico de los NTC en una zona seleccionada del material en la cual el sólido se encuentra de manera densa (imagen de la izquierda). Se puede observar que la composición química del sólido es homogénea; como era de esperarse, el

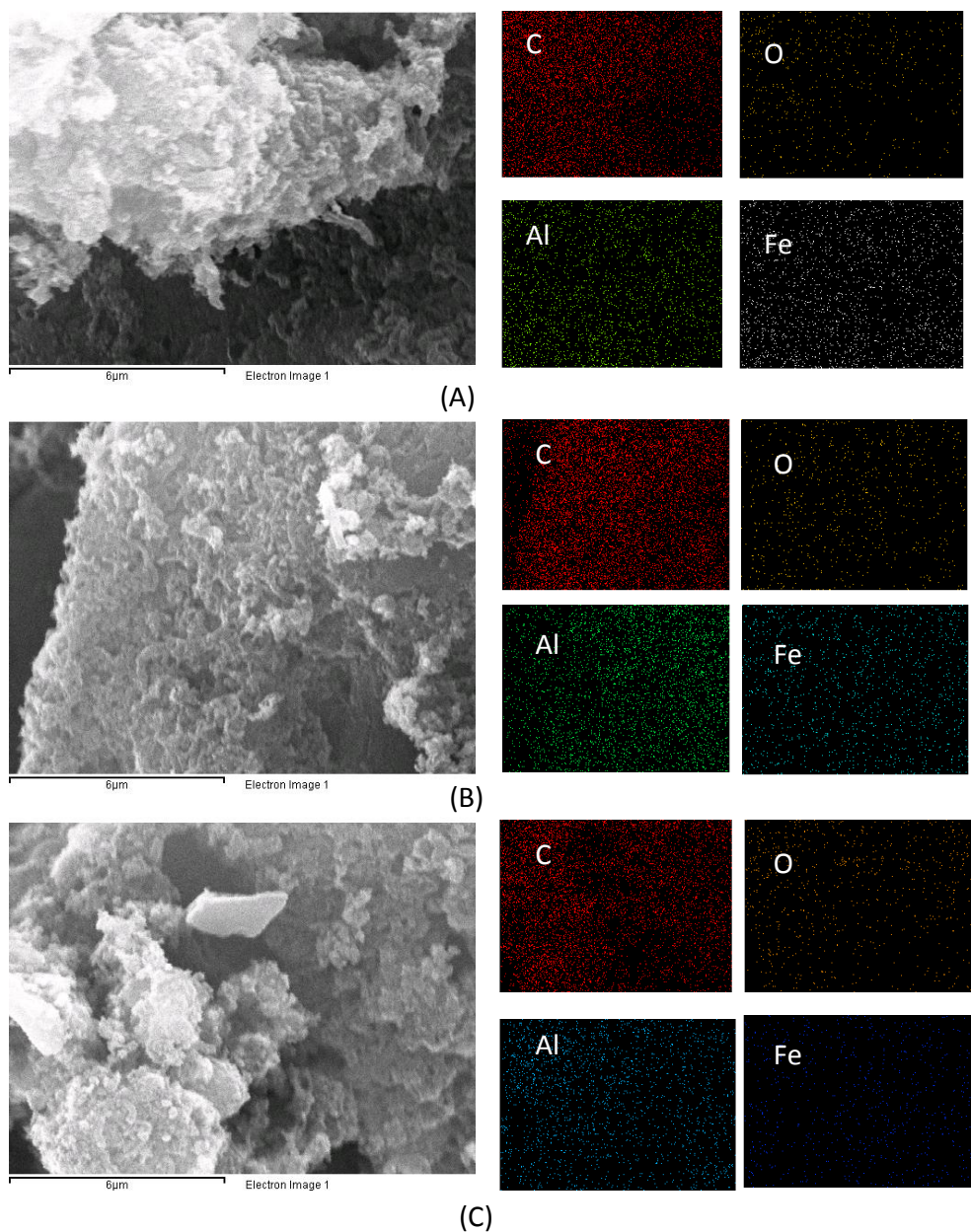


material está mayoritariamente compuesto por C y en baja proporción por oxígeno sugiriendo que probablemente se formaron grupos oxigenados en la superficie luego de la purificación. Por otra parte, la microsonda detectó Al y Ni que corresponden a residuos del catalizador con el que fueron sintetizados los NTC, lo cual está de acuerdo con lo que se encontró en los análisis próximo y TGA.



**Figura 12.** Análisis EDS para los nanotubos de carbono, Imagen MEB (izquierda) y distribución de los elementos en la imagen (mapeo químico) (derecha).

En la Figura 13, se presentan los análisis EDS por mapeo químico para los catalizadores  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  soportados sobre los NTC. Los análisis permiten inferir que la deposición del Fe sobre el soporte (NTC) fue homogénea, no fue selectiva y no se formaron acumulaciones de partículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Este aspecto es muy importante, debido a que la actividad de un catalizador depende de la distribución de la fase activa sobre el soporte (Capdevila 2007).



**Figura 13.** Imágenes MEB (izquierda) y mapeo químico por EDS (derecha) para los catalizadores (A) NTC 1%Fe, (B) NTC 3%Fe y (C) NTC 5%Fe.

Por otra parte, mediante la técnica de EDS se realizaron análisis semi-cualitativos de los elementos mayoritarios sobre las zonas observadas. Es importante mencionar, que la técnica EDS no ofrece un valor absoluto del contenido total de un elemento en una muestra dado que su precisión es baja. En algunos casos, esta técnica presenta serias limitaciones cuando se analizan contenidos menores al 10% en peso, especialmente en el caso de átomos ligeros. Sin embargo, se considera que los análisis proporcionan una idea general acerca del contenido de

metales en la superficie de un material por lo que los resultados son útiles para sacar conclusiones acerca de la ubicación de una fase activa en un catalizador.

En la Tabla 7 se presentan los análisis semi-cuantitativos para los catalizadores. Como era de esperarse, la presencia de C y O es mayoritaria en los sólidos. Por su parte, los contenidos de Al y Ni provenientes del catalizador para la síntesis de los NTC se encuentran en la mayoría de veces por debajo del límite de detección de la técnica. En el caso del Fe, los contenidos de los catalizadores estimados son muy inferiores al contenido nominal y no guardan una tendencia con respecto a este. Esto sugiere que, el Fe ingresa a la porosidad interior de los NTC y su disposición en la superficie es baja.

Algunos autores han reportado que la deposición de los iones metálicos en los nanotubos de carbono (NTC) ocurre tanto en la superficie como a niveles internos de los mismos (Qu *et al.* 2008). Adicionalmente, la presencia de microfibras de carbono formadas por el plegamiento concéntrico de laminas de grafeno podrían internalizar al Fe, disminuyendo el porcentaje determinado por la técnica EDS (Zhao *et al.* 2010).

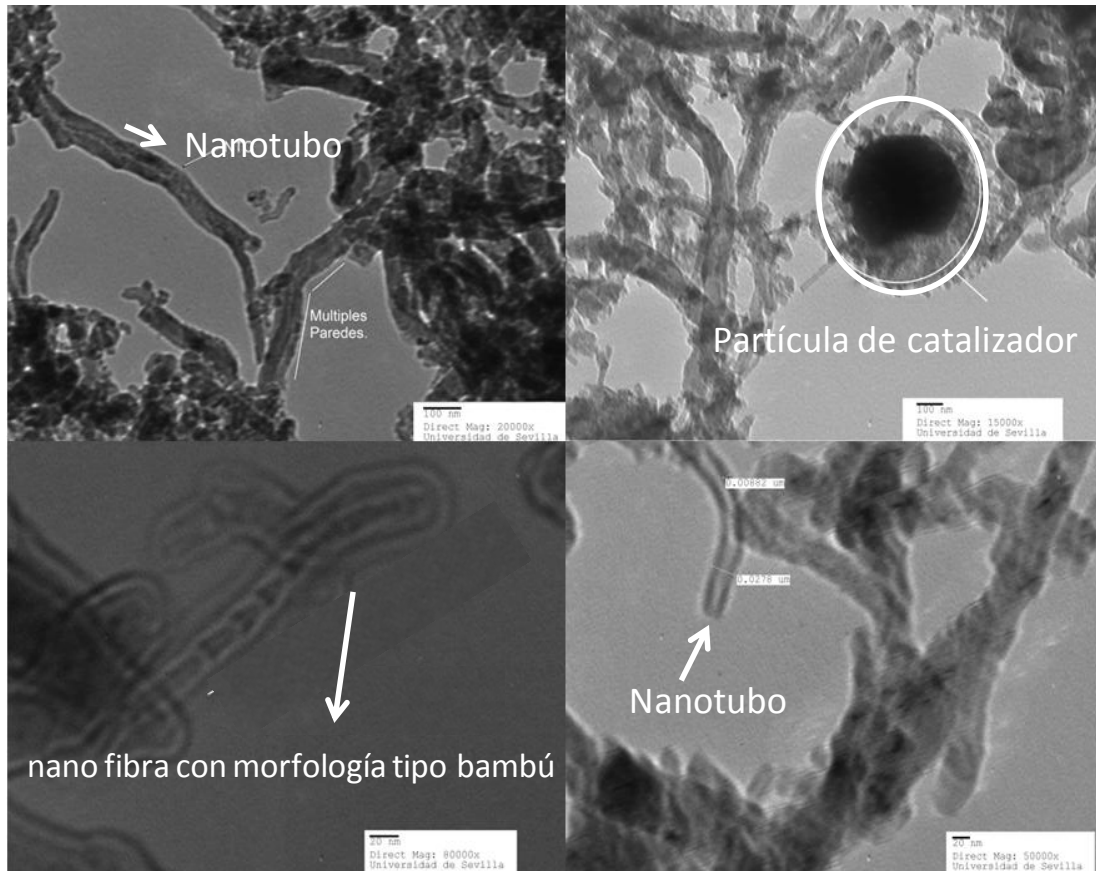
**Tabla 7.** Composición elemental semi-cuantitativa de los catalizadores obtenida por EDS.

Catalizador	Elemento									
	C		O		Al		Fe		Ni	
	% Peso	% Atómico	% Peso	% Atómico	% Peso	% Atómico	% Peso	% Atómico	% Peso	% Atómico
NTC	91.13	93.22	8.8	6.75	0.05	0.02	<LD	<LD	<LD	<LD
NTC 1%Fe	92.65	94.53	7.05	5.4	<LD	<LD	0.03	0.01	<LD	<LD
NTC 3%Fe	88.56	91.33	11.09	8.59	<LD	<LD	0.04	0.01	<LD	<LD
NTC 5%Fe	97.12	97.83	2.86	2.16	<LD	<LD	0.01	0.01	<LD	<LD

LD=Límite de detección de la técnica

### 5.2.6 Microscopia electrónica de Transmisión (MET)

En la Figura 14 se presentan las micrografías MET más representativas para los NTC antes y después de la purificación con HNO<sub>3</sub>. En las imágenes se aprecian NTC de diferentes tamaños y longitudes observándose que en su mayoría su composición estructural está dada por múltiples paredes lo cual confirma lo obtenido con la espectroscopia Raman. Según (Gallego *et al.* 2008) este tipo de estructura es la que se origina con mayor frecuencia por el método de CCVD, en donde el NTC nuclea y crece sobre la partícula metálica (crecimiento desde la base). Como ya se había descrito, los NTC no tienen una orientación definida y crecen de manera aleatoria formando un enrejado de fibras.



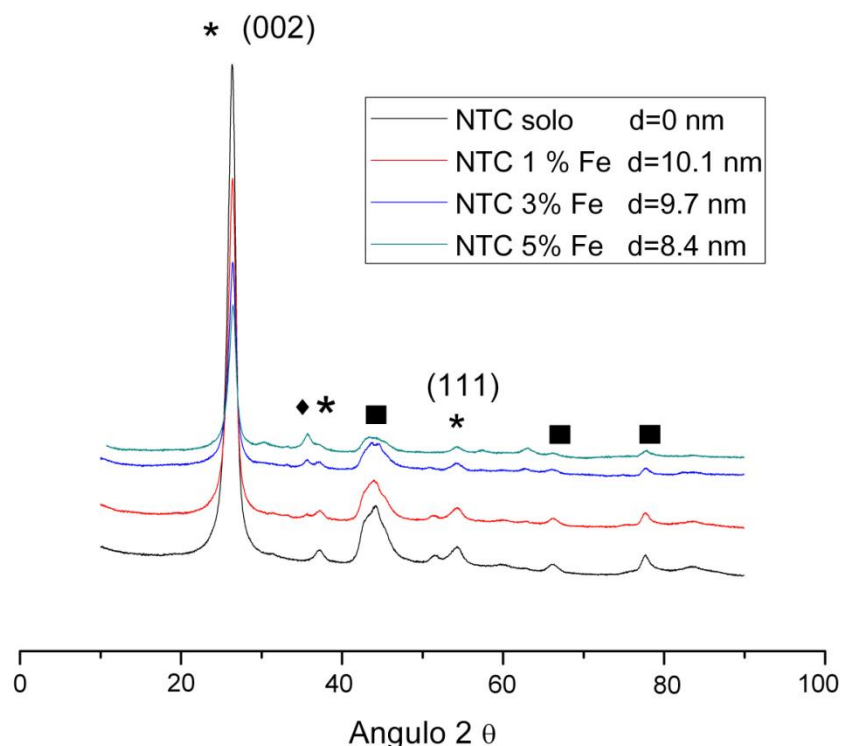
**Figura 14.** Microscopia TEM nanotubos de carbono, (arriba) antes de la purificación, (abajo) después de la purificación.

En las micrografías, los NTC puede identificarse como aquellos filamentos nanométricos que presentan cavidad interna. Sin embargo, los análisis demostraron que también se obtienen nanofibras de carbono con morfología tipo bambú; estas nanofibras se caracterizan por presentar un empaquetamiento de las láminas de grafeno diferente al empaquetamiento de los NTC el cual es paralelo al eje de la fibra, generalmente, se pueden diferenciar como aquellas fibras que no tienen cavidad interna como la observada en la Figura 14 (abajo, izquierda).

A partir de las imágenes tomadas, se realizó una medición de las longitudes y diámetros promedios de las nanofibras y nanotubos (sin discriminación de la estructura) obteniéndose que la media de los diámetros corresponde a  $44,0 \text{ nm} \pm 15,8$  y la media de las longitudes a  $237,0 \text{ nm} \pm 146,2$ . Claramente la distribución de longitudes no es estándar debido a la gran amplitud de los valores encontrados.

### 5.2.7 Difracción de rayos X (DRX)

La Figura 15 presenta los difractogramas de rayos X para cada uno de los catalizadores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  soportados sobre NTC. Los nanotubos solos presentaron según DRX las bandas características del carbono grafítico (2H) típico de los NTC (Ohta *et al.* 2014). Esta estructura se mantiene después del tratamiento térmico que se realiza a los catalizadores. En los DRX se identifican también señales correspondientes a los residuos del catalizador empleado en la síntesis de los NTC.



**Figura 15.** Difractograma para cada uno de los catalizadores. \*planos cristalinos de los NTC, ♦ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y ■residuos de catalizador.

Adicionalmente, se presentan señales de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (Capdevila 2007), que se emplearon para determinar de manera semi-cuantitativa el tamaño de partícula con la ecuación de Scherrer. Los tamaños de partícula de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  de los catalizadores se encuentran entre 8.4 y 10.1 nm; considerando que los valores son semi-cuantitativos y que la técnica no ofrece gran precisión, se puede decir que no existen diferencias entre los tamaños y que por lo tanto las diferencias en la actividad catalítica de los materiales no son producto del tamaño de partícula de la fase activa, sino de la cantidad del óxido en la superficie del sólido.



### 5.3 Caracterización inicial del agua residual

En la Caracterización del agua residual de partida con la que se realizaron los experimentos Fenton y foto-Fenton, se obtuvieron los datos que se muestran en la Tabla 8.

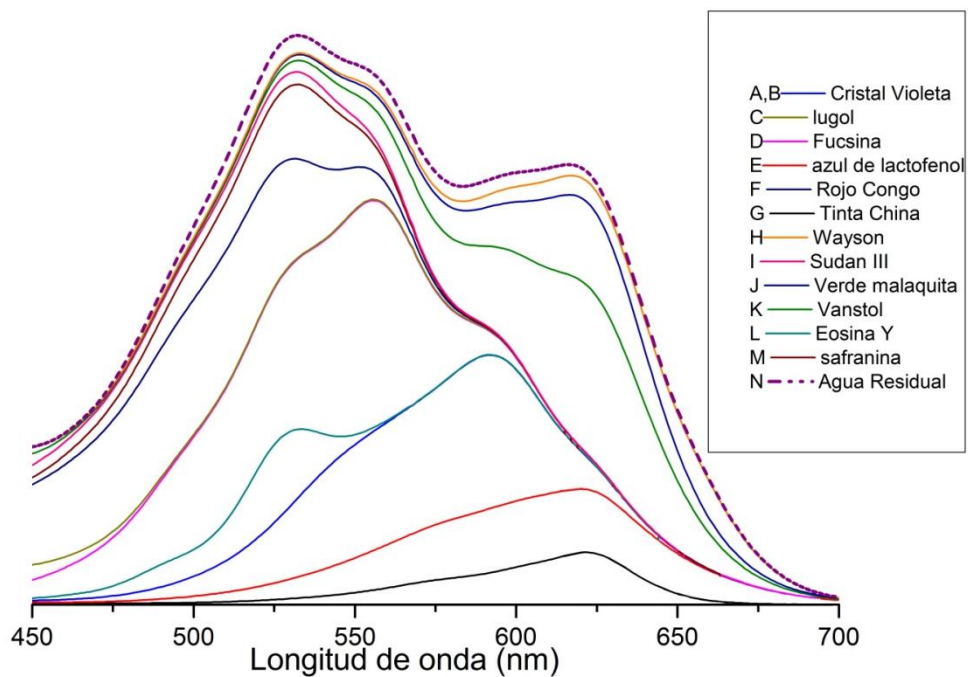
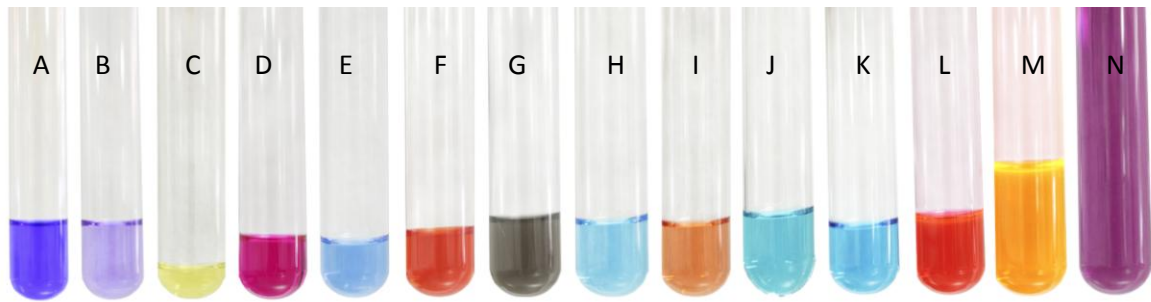
**Tabla 8.** Parámetros agua residual de Partida.

Parámetro	Unidades	Valor Obtenido
DQO	mgL <sup>-1</sup>	3105
pH	Unidades	7.35 a 18.3 C°
Temperatura	°C	12
Sólidos Sedimentables	ml L <sup>-1</sup>	2
Carbono Orgánico Total	mgL <sup>-1</sup>	960
Conductividad	µS	0.833
Heterótrofos totales	UFC/mL	15x10 <sup>10</sup>
<i>E. coli</i>	UFC/mL	42x10 <sup>7</sup>

El agua residual presenta una carga alta de contaminación derivada de las sustancias químicas en términos de DQO y COT (comparar con Tabla 2). Por su composición química y su pH básico, se puede hablar que el agua residual que se genera en los laboratorios de docencia no cumple con la normatividad Colombiana vigente (Ambiente 2009).

De igual manera, la concentración de heterótrofos totales y *E. coli* es considerablemente alta por lo que el tratamiento de este tipo de agua residual está plenamente justificado. Sin embargo, en el desarrollo del presente trabajo se observó que las concentraciones de microorganismos aumentaban en el agua residual en el tiempo, esto es causado por la presencia de microorganismos heterótrofos (i.e. *Pseudomonas* sp., *Bacillus* sp) formadores de bio-películas en el contenedor que pueden favorecer la formación de nichos para el crecimiento de *E. coli* y otro tipo de heterótrofos. Por esta razón, se procedió a esterilizar el agua residual y posteriormente inocular *E. coli* nativa del agua residual para evitar fluctuaciones en la concentración inicial de todos los tratamientos (Molano 2011) (Fernandez 2012), (Cardozo 2013).

Con el fin de establecer, la prevalencia de los diferentes colorantes empleados en los laboratorios de práctica microbiológica en el agua residual de partida, se realizó la medición de todos los espectros en la región del visible de los colorantes empleados en las prácticas mencionadas. En la Figura 16 se pueden observar los resultados.



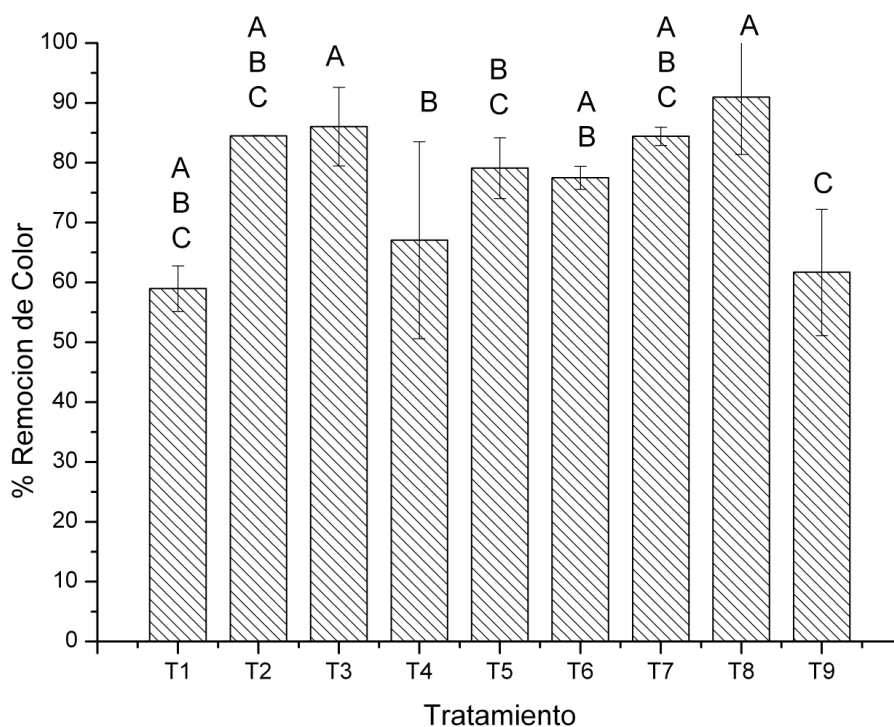
**Figura 16.** (Arriba) Fotografía de los colorantes empleados en las prácticas microbiológicas. Fotografía por: Ana Pava. (Abajo) Espectros en el rango del visible de los colorantes.

La mayoría de los colorantes tienen su pico máximo de absorción en el rango comprendido entre 500 y 550 nm, sin embargo, algunos de ellos presentan fuerte absorción entre 600 y 650 nm. Entre la lista de colorantes, se destacan el cristal violeta, el vanstol y el colorante Wayson que presentan absorción en casi todo el espectro visible. Como puede observarse, el agua residual presenta una coloración violeta que resulta de la combinación de todos los colorantes en donde prevalecen el cristal violeta, el lugol y la fucsina ya que estos son utilizados en la tinción de Gram la cual es más realizada en las prácticas.

#### 5.4 Proceso Fenton (diseño factorial 3<sup>3</sup> con puntos centrales)

Los resultados del proceso Fenton según los experimentos planteados en la Tabla 6 se presentan en la Figura 17. Al analizar el efecto de cada factor sobre la decoloración se observó que un incremento en la concentración de Fe (5% m/m) favorece la decoloración, esto se relaciona con el incremento de la cantidad de sitios activos ya que como se observó con los análisis DRX este efecto no es causado por el tamaño de partícula (Tekbaş *et al.* 2008).

Respecto al efecto del factor b (masa del catalizador), un incremento gradual de la concentración de este incrementa varios fenómenos; por un lado, se sabe que si se incrementa la cantidad del catalizador se dispondrá de una mayor cantidad de sitios activos (Herney-Ramirez *et al.* 2011). Finalmente, para el factor C (concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) se puede afirmar que al aumentar la cantidad del oxidante, se favorece la decoloración (Thomas 1979). Algunos autores han reportado que la concentración del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> puede generar un efecto residual prolongado sobre el agua tratada generando un efecto positivo sobre la oxidación durante más tiempo (Wagner *et al.* 2002).



**Figura 17** Remoción de color por proceso Fenton en el reactor A, las letras en la parte superior indican grupos estadísticos.

En la Tabla 9 se presenta el resultado del análisis de varianza y los coeficientes de regresión para el diseño factorial 3<sup>3</sup> con puntos centrales para el proceso Fenton. El modelo para decoloración presentó un coeficiente de correlación ( $R^2$ ) inferior a

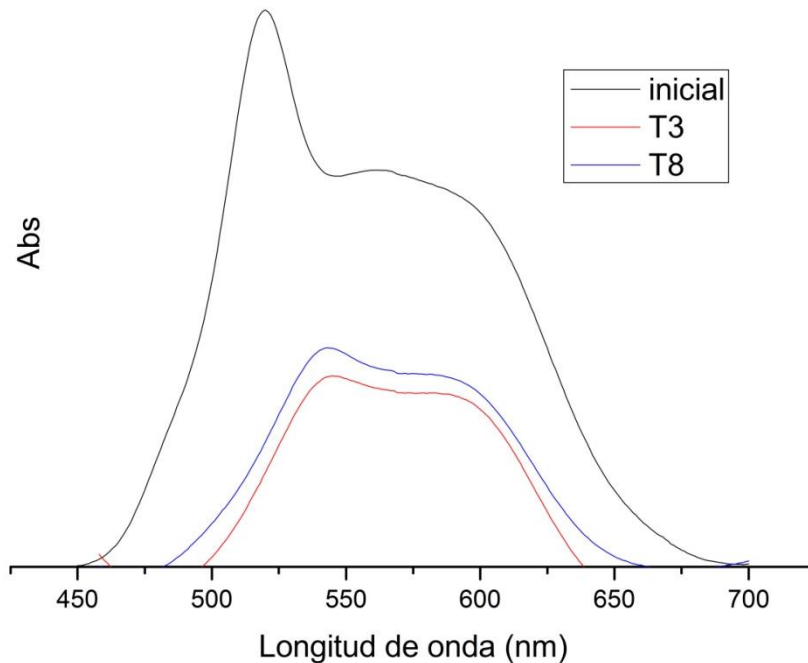


0.7 lo que indica que existe una correlación entre los valores predichos y los observados. Adicionalmente, se obtuvo una precisión adecuada (5,65) ya que es deseable que sea superior a 4.0 para poder analizar los resultados de los modelos. Una vez verificada la calidad de los datos, para aplicar las pruebas estadísticas se procedió a determinar cuáles fueron los factores que favorecieron la remoción de color. De acuerdo con el análisis de varianza se estableció que el modelo y la interacción de los tres factores tuvieron un efecto significativo sobre la variable de respuesta. Por otro lado, al realizar la comparación de medias de todos los tratamientos se evidenciaron diferencias significativas entre ellos ( $p < 0.0001$ ) siendo los dos mejores: T3 y T8, con decoloraciones de 90% y 86%. No obstante, entre ellos no se presentaron diferencias significativas ( $p > 0.0001$ ) determinando que se pueden emplear ambos.

**Tabla 9.** Análisis estadístico para el proceso Fenton utilizando el reactor tipo A.

% Decoloración ANOVA						
Fuente	ss	DF	MS	F value	Prob > F	RC
Modelo Significante	1592,96	7	227,57	3,37	0,0406	78,57
(A) Tip CAT	312,87	1	312,87	4,63	0,0569	4,42
(B) Wg Cat	201,97	1	201,97	2,99	0,1145	3,55
(C) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	32,9	1	32,9	0,49	0,5012	1,43
Tip CAT-Wg CAT	21,07	1	21,07	0,31	0,5888	1,15
Tip CAT-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,7	1	0,7	0,01	0,921	-0,21
Wg CAT-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	330,35	1	330,35	4,89	0,0514	-4,54
ABC	693,11	1	693,11	10,26	0,0094	6,58
Punto Central Curvatura	722,16	1	722,16	10,69	0,0084	-16,91
Error puro	675,47	10	67,55			
Correlación total	2990,58	18				
	CV			10,83		
	R <sup>2</sup>			0,4938		
	Adeq Precision			5,654		

En la Figura 18 se presentan, a manera de ejemplo, los espectros en el rango del visible para el agua residual antes y después de los tratamientos T3 y T8 que correspondieron a los mejores tratamientos. Se observa que la disminución de color es mayor en la región entre 500 y 550 nm debido a que se observa la desaparición del pico en su totalidad.

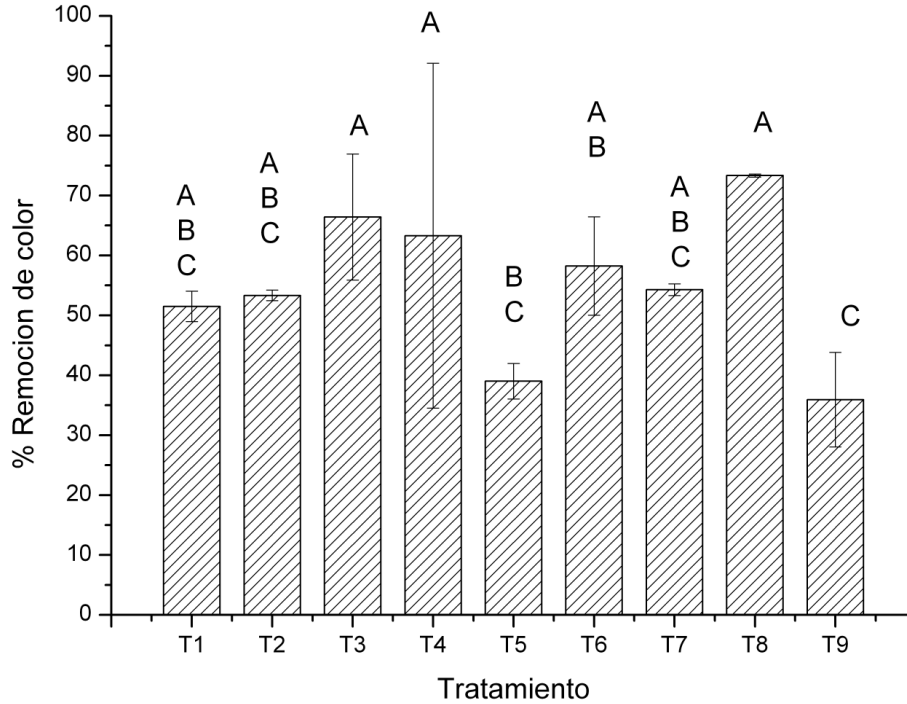


**Figura 18.** Espectros UV-VIS para el tratamiento 3 y para el tratamiento 8 (B)

### 5.5 Proceso Foto-Fenton

En la Figura 19 se presentan los resultados de los tratamientos planteados en la Tabla 6 para el proceso foto-Fenton. Los resultados evidenciaron un comportamiento respecto a las variables muy similar al obtenido en el proceso Fenton. En términos generales, se observó que un incremento en la concentración de Fe (5% m/m) favorece la decoloración. De igual manera, un incremento de la cantidad de catalizador incrementa la decoloración. Para el factor C (concentración de  $H_2O_2$ ) se puede afirmar que al aumentar las concentraciones del oxidante se favorece la decoloración.

En la Tabla 10 se presenta el resultado del análisis de varianza y los coeficientes de regresión para el diseño factorial  $3^3$  con puntos centrales para el proceso foto-Fenton. Se obtuvo una precisión adecuada (16,93) ya que es deseable que sea superior a 4.0 para poder analizar los resultados de los modelos. De acuerdo con el análisis de varianza se estableció que el modelo y las interacción de los tres los factores tuvieron un efecto significativo sobre la variable de respuesta. Al realizar la comparación de medias entre todos los tratamientos se evidenciaron diferencias significativas entre ellos ( $p < 0.0001$ ) siendo los dos mejores T4 y T8, con decoloraciones de 86% y 89%. No obstante entre ellos no se presentan diferencias significativas ( $p > 0.0001$ ) determinando que se pueden emplear ambos.

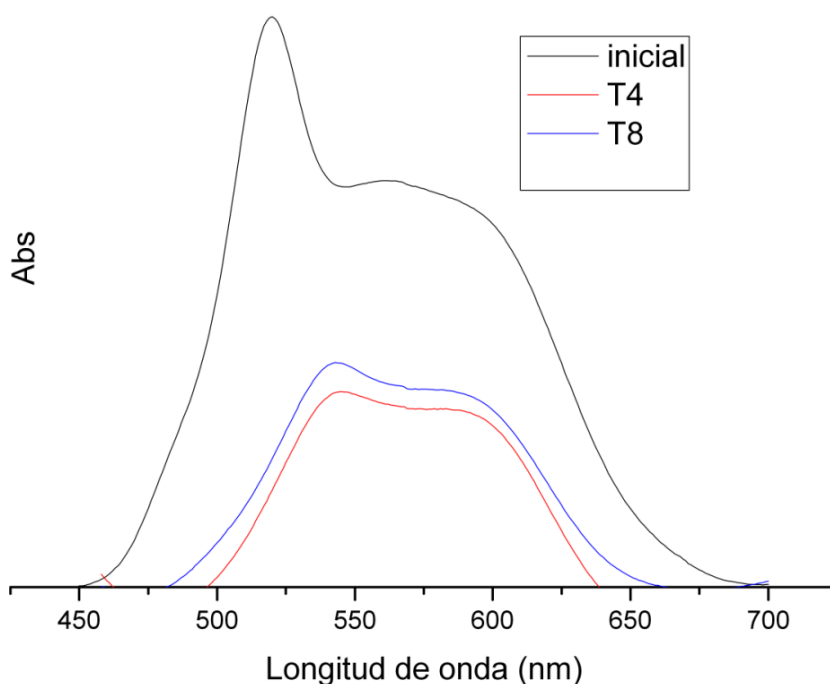


**Figura 19.** Resultados experimentos para el proceso foto-Fenton.

**Tabla 10.** Análisis estadísticos para el proceso foto-Fenton.

% Decoloración ANOVA						
Fuente	ss	DF	MS	F value	Prob > F	RC
Modelo Significante	10471,82	7	1495,97	29,07	0,0001	71,74
(A) Tip CAT	902,81	1	902,81	17,54	0,0019	7,51
(B) Wg Cat	2454,88	1	2454,88	47,4	0,0001	12,39
(C) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	843,72	1	843,72	16,39	0,0023	7,26
Tip CAT-Wg CAT	41,64	1	41,64	0,81	0,3895	1,61
Tip CAT-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	786,62	1	786,62	15,28	0,0029	-7,01
Wg CAT-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3545,82	1	3545,82	68,89	0,0001	-14,89
ABC	1896,32	1	1896,32	36,84	0,0001	10,89
Punto Central Curvatura	466,93	1	466,93	9,07	0,0131	13,6
Error puro	514,68	10	51,47			
Correlación total	11453,42	18				
CV		9,71				
R <sup>2</sup>		0,9532				
Adeq Precision		16,93				

En la Figura 21 se presenta a manera de ejemplo, los espectros en el rango del visible del agua residual antes y después de los tratamiento T4 y T8 en el proceso foto-Fenton. Se observa la disminución de color principalmente en la zona entre 550 a 600 nm. Sin embargo, en comparación con el proceso Fenton esta disminución es menor. Este aspecto se puede explicar en función del tipo de reactor empleado en cada proceso, ya que en el proceso foto-Fenton se empleó un reactor de mayor volumen, mayor cantidad de masa del catalizador y mayor cantidad de oxidante; este escalado, por supuesto, puede causar disminución en la actividad catalítica.



**Figura 20.** Espectros UV-VIS para el tratamiento 4 y para el tratamiento 8

### 5.6 Cinéticas de remoción de COT, color y *E. coli*

En la Figura 21 se presentan los resultados de las cinéticas de remoción de color, COT y  $\text{Log}_{10}$  de UFC/mL de *E. coli* empleando el reactor tipo **b**; para el proceso Fenton fue el realizado el tratamiento T8 y para el proceso foto-Fenton se realizaron los tratamientos T3, T4 y T8 (ver Tabla 6) por ser aquellos que presentaron los mejores resultados en la selección de variables. Adicionalmente, se llevaron a cabo dos experimentos control (luz UV y Nanotubos de Carbono).

Como se observa en la Figura 21A todos los tratamientos tuvieron porcentajes de remoción de color superiores a los controles evidenciándose remoción total a los 5 min de iniciar la reacción lo cual sugiere que los tratamientos Fenton y foto-Fenton ejercen un efecto benéfico en la degradación de colorantes. Por otra parte, en la remoción de Carbono Orgánico Total (Figura 21B) se observa que la presencia de la radiación UV influye radicalmente en el aumento de la cinética de la remoción de COT, por lo tanto es mucho efectivo en términos de rapidez el proceso foto-Fenton.

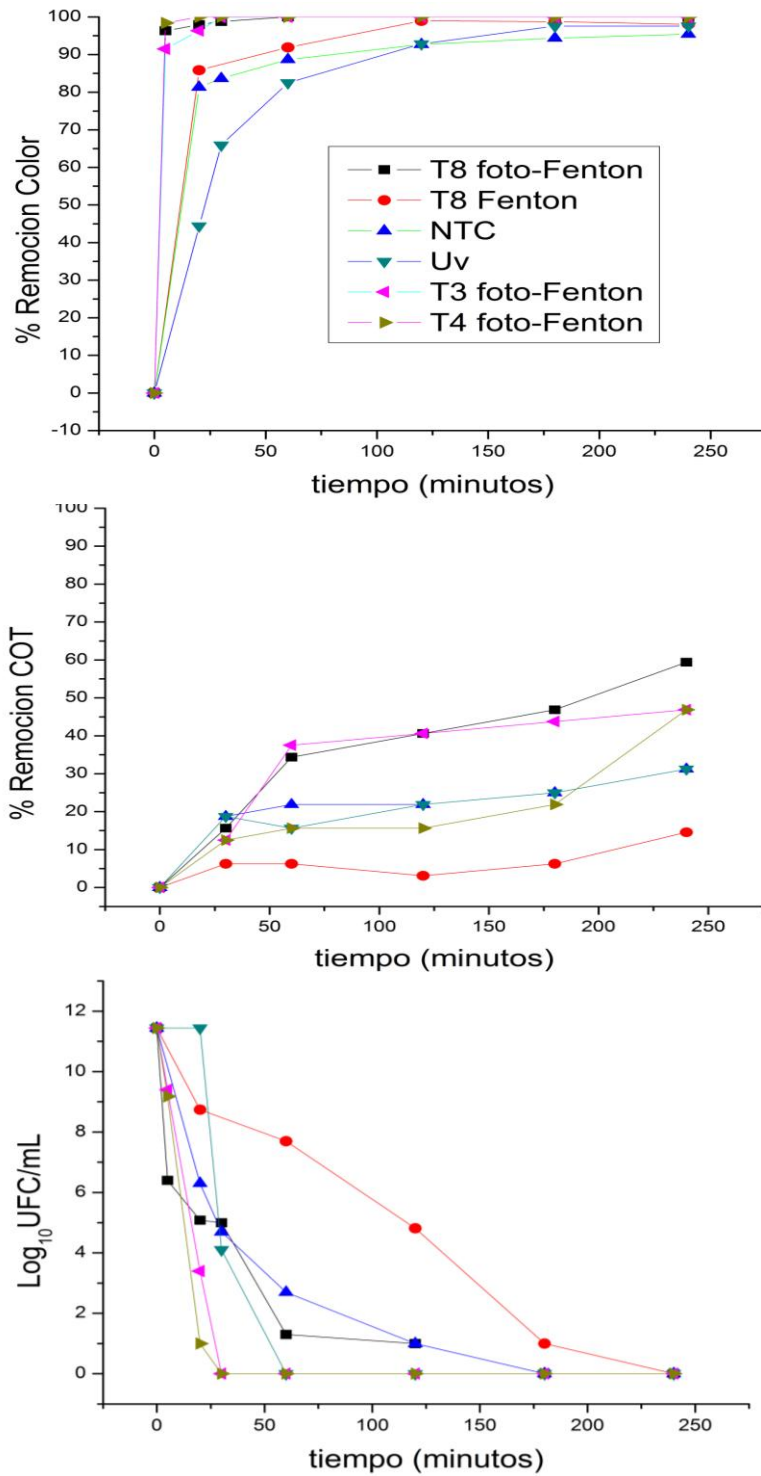
Los resultados demuestran que solamente la irradiación UV obtuvo valores superiores al proceso Fenton en la remoción de color, esto puede deberse a un fenómeno de fotosensibilización del agua debido a los colorantes presentes. Lo dicho conlleva a que con solo recibir radiación ultravioleta los compuestos cambian por alteraciones en sus estado electrónicos (Dara 2006). La radiación UV dada la acción de los fotones, puede generar electrones excitados del colorante para que sean transferidos a aceptores como el oxígeno facilitando la formación de especies reactivas como radicales superóxido, ( $^{\circ}\text{O}_2^-$ ), radicales alquil peróxido ( $\text{ROO}^{\circ}$ ), peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) y radicales hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ) (Hamilton & Crossley 2004).

Es posible comparar los resultados presentados con los encontrados en la literatura. Algunos autores han reportado la utilización del sistema foto-Fenton para la degradación del colorante naranja II, en esta fueron necesarios 250 minutos de exposición UV, para una degradación de 90% (Chacón et al. 2002). (Wang et al. 2008) encontraron que el proceso foto-Fenton redujo el COT en 40%, con experimentos sobre violeta alizarín 3B con un tiempo de retención de 80 min. (Tanaka et al. 2000) reportaron un tratamiento para el colorante naranja ácido 7, en el cual la reducción de COT fue de 95% con un tiempo de retención de 150 minutos. Estos resultados evidencian que el método propuesto en el presente trabajo es promisorio para el tratamiento de aguas residuales coloreadas.

La población de *E. coli* fue rápidamente inactivada en los primeros minutos mediante los procesos foto-Fenton (Figura 21C), estos resultados soportan lo obtenido por algunos autores quienes observaron la inactivación de bacterias Gram negativas (*E. coli*) en 30 minutos utilizando UV (Moncayo-Lasso et al. 2009). El proceso Fenton disminuyó la población microbiana 2 órdenes logarítmicos en 4 h, quedando población remanente en el agua residual. Estos resultados demuestran el efecto positivo de la radiación ultravioleta sobre la inactivación microbiana.

El mecanismo de inactivación de *E. coli* a través de proceso de foto-Fenton se ha sugerido previamente (Rincón & Pulgarín 2006). En condiciones aeróbicas, el metabolismo bacteriano da lugar a especies activas de oxígeno tales como superóxido, radicales hidroperóxido ( $\text{HO}^{\circ}_2/\text{O}_2^{\circ-}$ ), y  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Por ende el metabolismo celular normal es alterado mediante la reacción foto-Fenton a través de la peroxidación lipídica de la membrana, la reticulación de las proteínas, mutaciones en el ADN y otros daños de la pared celular y de la membrana por la acción de los

radicales libres y especies oxidativas dentro y fuera de la célula (Moncayo-Lasso *et al.* 2009).



**Figura 21.** (A) Porcentaje de remoción para color, (B) Porcentaje de remoción de COT, (C) Inactivación de *E. coli*.

En términos generales, los resultados demostraron que los procesos Fenton y foto-Fenton son efectivos para el tratamiento de este tipo de aguas residuales. Dado que los resultados de remoción de COT y color son superiores para los tratamientos, en comparación con los controles, se puede afirmar que existe una degradación química favorecida por el catalizador y que no solamente ocurre adsorción o degradación fotolítica. Además, se demostró que el proceso foto-Fenton es cinéticamente superior al proceso Fenton.

Por su parte, si se comparan los resultados cinéticos entre los tratamientos T3 y T4 (diferentes concentraciones de  $H_2O_2$ ) mediante foto-Fenton, se puede observar que cinéticamente no se observan diferencias en la degradación de color y la inactivación de *E. coli* cuando se incrementa la concentración de  $H_2O_2$  pero si se observa un efecto benéfico en la remoción de COT cuando se usa menor concentración del oxidante. Ahora bien, si se comparan los resultados de los tratamientos T4 y T8 (diferentes contenidos de Fe), se obtienen mejores resultados en remoción de color y COT con contenidos altos de hierro, lo cual se debe a la mayor disposición de sitios activos, mientras que en la inactivación se obtienen mejores resultados con concentraciones bajas de Fe. Queda por esclarecer en una futura investigación el porqué de estas tendencias obtenidas.

## 7. Conclusiones

A partir del desarrollo del presente trabajo se obtuvieron las siguientes conclusiones que responden a los objetivos planteados:

1. Se desarrolló una metodología para la síntesis de nanotubos de carbono obteniendo un rendimiento máximo de  $4.54 \pm 0,24 \text{ g}_{\text{NTC}}/\text{g}_{\text{CAT}} \cdot \text{h}$  a  $700^\circ\text{C}$  con 2 horas de reacción, utilizando un flujo de  $\text{CH}_4$  de 100 scc/min sin diluyente en el proceso.
2. Se determinó que existe un incremento del rendimiento en la producción de nanotubos de carbono con el incremento del flujo de gas reactivo y una disminución respecto del tiempo de operación del proceso. El uso del gas diluyente no representa un beneficio en el rendimiento.
3. Se obtuvieron nanotubos de carbono y nanofibras de carbono de pared múltiple con alto grado de grafitización y un contenido residual de catalizador del 6,3 %. El material tiene una composición morfológica filamentosa, composición química homogénea, contenidos de oxígeno de 8,8% que revela la formación de grupos oxigenados durante la purificación. La media de los diámetros corresponde a  $44,0 \text{ nm} \pm 15,8$  y la media de las longitudes a  $237,0 \text{ nm} \pm 146,2$ .
4. Los catalizadores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  soportados sobre los nanotubos de carbono presentan distribución homogénea en su composición química, morfología filamentosa acompañada de carbono amorfo y tamaño de cristalito de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  entre 8 y 10nm. El tamaño de la fase activa no depende del contenido de Fe nominal.
5. Para el proceso Fenton se obtuvieron porcentajes de decoloraciones de 90% y 86% para los tratamientos T3 y T8 y para el proceso foto-Fenton de 86% y 89%

para los tratamientos T4 y T8 respectivamente en un tiempo de 2 h, adicionalmente los análisis estadísticos demostraron el efecto positivo de las variables y su interacción sobre el proceso .

6. En los experimentos cinéticos para los procesos Fenton y foto-Fenton se obtuvo un porcentaje de decoloración del 100 %, la remoción de COT fue del 40% para el proceso foto-Fenton y de 10 % para el proceso Fenton, la inactivación de *E.coli* fue del 100% en los dos sistemas pero se evidenció un efecto positivo de la presencia de la radiación UV en el proceso foto-Fenton. Con los dos sistemas evaluados se obtuvieron porcentajes de remoción de materia orgánica, color y *E. coli* mayores a los controles evidenciando un efecto positivo del tipo de catalizador.

## 8. Recomendaciones

De acuerdo con los resultados del presente trabajo, se presentan unas recomendaciones para futuras investigaciones relacionadas con el tema:

1. Determinar la cantidad de peróxido residual en los dos sistemas.
2. Determinar la cantidad de hierro lixiviado de los soportes durante las reacciones catalíticas.
3. Realizar análisis de sortimetría de nitrógeno para determinar área superficial de los catalizadores.
4. Diseñar y realizar experimentos a mayores escalas y en flujo continuo usando los sistemas estudiados.
5. Evaluar el sistema Fenton y foto-Fenton frente a otro tipo de aguas residuales provenientes de diferentes fuentes tales como domésticas e industriales.

## 9. Referencias

- Abdel Salam M, Gabal MA, Obaid AY (2012) Preparation and characterization of magnetic multi-walled carbon nanotubes/ferrite nanocomposite and its application for the removal of aniline from aqueous solution. *Synthetic Metals* 161(23):2651-2658
- Abraham J, Abreu P, Aglietta M, Aguirre C, Allard D, Allekotte I, Allen J, Allison P, Alvarez C, Alvarez-Muñiz J (2007) Correlation of the highest-energy cosmic rays with nearby extragalactic objects. *Science* 318(5852):938-943
- Ajayan P, Ebbesen T, Ichihashi T, Iijima S, Tanigaki K, Hiura H (1993) Opening carbon nanotubes with oxygen and implications for filling
- Albert M, Lessin MS, Gilchrist BF (2003) Methylene blue: dangerous dye for neonates. *Journal of pediatric surgery* 38(8):1244-1245



- Ambiente SDM (2009) Resolucion 3957 de 2009, Bogota, Colombia
- Au W, Pathak S, Collie CJ, Hsu T (1978) Cytogenetic toxicity of gentian violet and crystal violet on mammalian cells in vitro. *Mutation Research/Genetic Toxicology* 58(2):269-276
- Awadallah AE, Abdel-Hamid SM, El-Desouki DS, Aboul-Enein AA, Aboul-Gheit AK (2012) Synthesis of carbon nanotubes by CCVD of natural gas using hydrotreating catalysts. *Egyptian Journal of Petroleum* 21(2):101-107 doi <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejpe.2012.11.005>
- Bain BJ, Lewis SM, Bates I (2008) 3 - Técnicas hematológicas básicas. En: Lewis SM, Bsc, Md, Frcpath, Dcp, Fibms, Barbara JB, Fracp, Imelda Bates MDFF (eds) *Dacie y Lewis Hematología Práctica* (Décima edición). Elsevier España, Madrid, pp 23-50
- Barrault J, Bouchoule C, Tatibouët J-M, Abdellaoui M, Majesté A, Louloudi I, Papayannakos N, Gangas N (2000) Catalytic wet peroxide oxidation over mixed (Al-Fe) pillared clays. *Studies in Surface Science and Catalysis* 130:749-754
- Batygina M, Dobrynkin N, Noskov A (2003) 77 Catalytic liquid-phase oxidation by oxygen for purification of industrial wastewater. *Studies in Surface Science and Catalysis* 145:359-362
- Baughman RH, Zakhidov AA, de Heer WA (2002) Carbon nanotubes--the route toward applications. *Science* 297(5582):787-792
- Belin T, Epron F (2005) Characterization methods of carbon nanotubes: a review. *Materials Science and Engineering: B* 119(2):105-118 doi <http://dx.doi.org/10.1016/j.mseb.2005.02.046>
- Calleja G, Melero J, Martinez F, Molina R (2005) Activity and resistance of iron-containing amorphous, zeolitic and mesostructured materials for wet peroxide oxidation of phenol. *Water Research* 39(9):1741-1750
- Capdevila DJG (2007) Purificación de nanotubos multicapa por oxidación térmica en medio ácido asistido por ultrasonido. . Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica, Tesis Doctoral, España
- Cardozo G (2013) Inactivación Fotocatalítica Con  $\text{TiO}_2$  De La Población De Coliformes Presente En Aguas Residuales De Laboratorio SECAT 13 Catalizadores y Reactores España
- Carneiro PA, Nogueira RFP, Zaroni MVB (2007) Homogeneous photodegradation of CI Reactive Blue 4 using a photo-Fenton process under artificial and solar irradiation. *Dyes and Pigments* 74(1):127-132
- Catrinescu C, Teodosiu C, Macoveanu M, Miehle-Brendle J, Le Dred R (2003) Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe-exchanged pillared beidellite. *Water Research* 37(5):1154-1160
- Crini G (2006) Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Bioresource technology* 97(9):1061-1085
- Chacón JM, Leal MT, Sánchez M, Bandala ER (2002) Tratamiento de agua residual proveniente de la industria textil mediante fotocátalisis solar XXVIII Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, Cancun

- Chaparro T, Botta C, Pires E (2010) Toxicity and recalcitrant compound removal from bleaching pulp plant effluents by an integrated system: anaerobic packed-bed bioreactor and ozone
- Chaudhuri N, Dick R, Engelbrecht R, Austin J (1966) Staining of free-living nematodes by eosin-Y dye. *Nematologica* 12(2):337-344
- Choi CJ, Berges JA, Young EB (2012) Rapid effects of diverse toxic water pollutants on chlorophyll a fluorescence: Variable responses among freshwater microalgae. *Water Research* 46(8):2615-2626 doi <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2012.02.027>
- Da silva luna p, Melchionna albuquerque p, Candida silva c, Da silva sobrinho a, Barreto rodrigues m, De souza jvb, De souza es (2013) Treatment of liquid waste produced in a small chemical laboratory using the photo-Fenton process. *International journal of food, agriculture and environment* 11(1):1125-1128
- Danafar F, Fakhru'l-Razi A, Salleh MAM, Biak DRA (2009) Fluidized bed catalytic chemical vapor deposition synthesis of carbon nanotubes—A review. *Chemical Engineering Journal* 155(1–2):37-48 doi <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2009.07.052>
- Dara S (2006) A Text Book Of Environmental Chemistry & Pollution Control. S. Chand
- Daza CE, Gallego J, Mondragón F, Moreno S, Molina R (2010a) High stability of Ce-promoted Ni/Mg–Al catalysts derived from hydrotalcites in dry reforming of methane. *Fuel* 89(3):592-603 doi <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2009.10.010>
- Daza CE, Gallego J, Moreno JA, Mondragón F, Moreno S, Molina R (2008) CO<sub>2</sub> reforming of methane over Ni/Mg/Al/Ce mixed oxides. *Catalysis Today* 133–135(0):357-366 doi <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2007.12.081>
- Daza CE, Kiennemann A, Moreno S, Molina R (2009) Dry reforming of methane using Ni–Ce catalysts supported on a modified mineral clay. *Applied Catalysis A: General* 364(1–2):65-74 doi <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2009.05.029>
- Daza CE, Moreno S, Molina R (2010b) Ce-incorporation in mixed oxides obtained by the self-combustion method for the preparation of high performance catalysts for the CO<sub>2</sub> reforming of methane. *Catalysis Communications* 12(3):173-179 doi <http://dx.doi.org/10.1016/j.catcom.2010.09.012>
- Daza CE, Moreno S, Molina R (2011) Co-precipitated Ni–Mg–Al catalysts containing Ce for CO<sub>2</sub> reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy* 36(6):3886-3894 doi <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.12.082>
- Daza CE, Parkhomenko K, Kiennemann A (2013) Ni–Ce/Mg Catalysts Prepared by Self-Combustion for CO<sub>2</sub> Reforming of Methane. *Advanced Chemistry Letters* 1(3):321-329
- Djaidja A, Libs S, Kiennemann A, Barama A (2006) Characterization and activity in dry reforming of methane on NiMg/Al and Ni/MgO catalysts. *Catalysis Today* 113(3):194-200

- Dobrynkin N, Batygina M, Noskov A, Tsyrlunikov P, Shlyapin D, Schegolev V, Astrova D, Laskin B (2005) Catalysts Ru–CeO<sub>2</sub>/Sibunit for catalytic wet air oxidation of aniline and phenol. *Topics in catalysis* 33(1-4):69-76
- Donato M, Galvagno S, Messina G, Milone C, Pistone A, Santangelo S (2007) Optimisation of gas mixture composition for the preparation of high quality MWCNT by catalytically assisted CVD. *Diamond and related materials* 16(4):1095-1100
- Duarte FM, Maldonado-Hódar FJ, Madeira LM Influence of the iron precursor in the preparation of heterogeneous Fe/activated carbon Fenton-like catalysts. *Applied Catalysis A: General* (0) doi <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2013.03.030>
- Dupuis A-C (2005) The catalyst in the CCVD of carbon nanotubes—a review. *Progress in Materials Science* 50(8):929-961 doi <http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2005.04.003>
- Eder D (2010) Carbon nanotube– inorganic hybrids. *Chemical reviews* 110(3):1348-1385
- Elmali N, Baysal O, Harma A, Esenkaya I, Mizrak B (2007) Effects of resveratrol in inflammatory arthritis. *Inflammation* 30(1-2):1-6
- Espadaler I, Caixach J, Om J, Ventura F, Cortina M, Paune F, Rivera J (1997) Identification of organic pollutants in Ter river and its system of reservoirs supplying water to Barcelona (Catalonia, Spain): A study by GC/MS and FAB/MS. *Water Research* 31(8):1996-2004 doi [http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354\(97\)00003-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354(97)00003-1)
- F. Brown L (2001) A comparative study of fuels for on-board hydrogen production for fuel-cell-powered automobiles. *International Journal of Hydrogen Energy* 26(4):381-397 doi [http://dx.doi.org/10.1016/S0360-3199\(00\)00092-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0360-3199(00)00092-6)
- Fenton HJH, Jackson HJ (1899) I.—The oxidation of polyhydric alcohols in presence of iron. *Journal of the Chemical Society, Transactions* 75:1-11
- Fernandez JA (2012) Empleo de película de TiO<sub>2</sub> modificadas con un colorante natural para el tratamiento de aguas residual de laboratorio Ciencias Biologicas, Tesis de Maestria Bogota Colombia
- Ferroudj N, Nzimoto J, Davidson A, Talbot D, Briot E, Dupuis V, Bée A, Medjram MS, Abramson S (2013) Maghemite nanoparticles and maghemite/silica nanocomposite microspheres as magnetic Fenton catalysts for the removal of water pollutants. *Applied Catalysis B: Environmental* 136:9-18
- Gallego GS, Batiot-Dupeyrat C, Barrault J, Florez E, Mondragon F (2008) Dry reforming of methane over LaNi<sub>1-y</sub>B<sub>y</sub>O<sub>3±δ</sub> (B= Mg, Co) perovskites used as catalyst precursor. *Applied Catalysis A: General* 334(1):251-258
- Gallego J, Gallego GS, Daza C, Molina R, Barrault J, Batiot-Dupeyrat C, Mondragón F (2013) Synthesis of MWCNTs and hydrogen from ethanol catalytic decomposition over a Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst produced by the reduction of LaNiO<sub>3</sub>. *Dyna* 178:79
- García JC, Castellanos MP, Uscátegui Á, Fernández J, Pedroza AM, Daza CE (2012) Remoción de colorantes sintéticos mediante el proceso Fenton heterogéneo usando Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> soportado en carbón activado obtenido a partir de residuos de rosas

- Giri D, Ghosh R, Kashyap D, Dewangan G (2013) Evaluation Of Subacute Sodium Fluoride Toxicity On Spermatozoa And Testicular Tissue Of Male Wistar Rats
- Glaze WH, Kang J-W, Chapin DH (1987) The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation
- Gogate PR, Pandit AB (2004) A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. *Advances in Environmental Research* 8(3–4):553-597 doi [http://dx.doi.org/10.1016/S1093-0191\(03\)00031-5](http://dx.doi.org/10.1016/S1093-0191(03)00031-5)
- González-Bahamón LF, Mazille F, Benítez LN, Pulgarín C (2011) Photo-Fenton degradation of resorcinol mediated by catalysts based on iron species supported on polymers. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 217(1):201-206 doi <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2010.10.009>
- Gonzalez-Serrano E, Cordero T, Rodriguez-Mirasol J, Cotoruelo L, Rodriguez JJ (2004) Removal of water pollutants with activated carbons prepared from H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation of lignin from kraft black liquors. *Water Research* 38(13):3043-3050 doi <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2004.04.048>
- Gupta VK, Suhas (2009) Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. *Journal of Environmental Management* 90(8):2313-2342 doi <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.11.017>
- Haddon R (2014) Invited Presentation: Covalent Functionalization of Carbon Nanotubes and Graphene: Chemistry, Electronic Structure and Physical Properties 225th ECS Meeting (May 11-15, 2014). Ecs
- Hamilton D, Crossley S (2004) Pesticide residues in Food and drinking water: Human exposure and risks. John Wiley & Sons
- Haroun M, Idris A (2009) Treatment of textile wastewater with an anaerobic fluidized bed reactor. *Desalination* 237(1):357-366
- Height MJ, Howard JB, Tester JW, Vander Sande JB (2004) Flame synthesis of single-walled carbon nanotubes. *Carbon* 42(11):2295-2307 doi <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2004.05.010>
- Herney-Ramirez J, Silva AM, Vicente MA, Costa CA, Madeira LM (2011) Degradation of Acid Orange 7 using a saponite-based catalyst in wet hydrogen peroxide oxidation: Kinetic study with the Fermi's equation. *Applied Catalysis B: Environmental* 101(3):197-205
- Huang C, Dong C, Tang Z (1993) Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste management* 13(5):361-377
- Ikhlaiq A, Brown DR, Kasprzyk-Hordern B (2013) Mechanisms of catalytic ozonation: an investigation into superoxide ion radical and hydrogen peroxide formation during catalytic ozonation on alumina and zeolites in water. *Applied Catalysis B: Environmental* 129:437-449
- Ikhlaiq A, Brown DR, Kasprzyk-Hordern B (2014) Catalytic ozonation for the removal of organic contaminants in water on ZSM-5 zeolites. *Applied Catalysis B: Environmental* 154:110-122
- Jimenez GA (2012) mejoramiento del asfalto 60/70 y la mezcla asfáltica mdc-2 con nanotubos de carbono obtenidos a partir de metano vía catalítica. Maestria en Ingenieria Civil, PUJ Bogota

- Kaltschmidt B (2013) Improved method for ex ovo-cultivation of developing chicken embryos for human stem cell xenografts. *Stem cells international* 2013
- Khorsand Zak A, Majid W, Ebrahimizadeh Abrishami M, Yousefi R, Parvizi R (2012) Synthesis, magnetic properties and X-ray analysis of Zn<sub>0.97</sub>X<sub>0.03</sub>O nanoparticles (X= Mn, Ni, and Co) using Scherrer and size-strain plot methods. *Solid State Sciences* 14(4):488-494
- King DA (2012) The chemical physics of solid surfaces and heterogeneous catalysis. Elsevier
- Kingston CT, Jakubek ZJ, Dénommée S, Simard B (2004) Efficient laser synthesis of single-walled carbon nanotubes through laser heating of the condensing vaporization plume. *Carbon* 42(8–9):1657-1664 doi <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2004.02.020>
- Koós AA, Dowling M, Jurkschat K, Crossley A, Grobert N (2009) Effect of the experimental parameters on the structure of nitrogen-doped carbon nanotubes produced by aerosol chemical vapour deposition. *Carbon* 47(1):30-37
- Korakianitis T, Namasivayam AM, Crookes RJ (2010) Hydrogen dual-fuelling of compression ignition engines with emulsified biodiesel as pilot fuel. *International Journal of Hydrogen Energy* 35(24):13329-13344 doi <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.08.007>
- Kukovitskii E, Chernozatonskii L, L'vov S, Mel'nik N (1997) Carbon nanotubes of polyethylene. *Chemical physics letters* 266(3):323-328
- Li C, Chou T-W (2003) A structural mechanics approach for the analysis of carbon nanotubes. *International Journal of Solids and Structures* 40(10):2487-2499 doi [http://dx.doi.org/10.1016/S0020-7683\(03\)00056-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0020-7683(03)00056-8)
- Litter MI, Candal RJ, Meichtry JM (2014) Advanced Oxidation Technologies: Sustainable Solutions for Environmental Treatments. CRC Press
- Liu X, Qiu M, Huang C (2011) Degradation of the Reactive Black 5 by Fenton and Fenton-like system. *Procedia Engineering* 15(0):4835-4840 doi <http://dx.doi.org/10.1016/j.proeng.2011.08.902>
- Liu Z, Tabakman S, Welsher K, Dai H (2009) Carbon nanotubes in biology and medicine: in vitro and in vivo detection, imaging and drug delivery. *Nano research* 2(2):85-120
- Lücking F, Köser H, Jank M, Ritter A (1998) Iron powder, graphite and activated carbon as catalysts for the oxidation of 4-chlorophenol with hydrogen peroxide in aqueous solution. *Water Research* 32(9):2607-2614
- Martin-Gullon I, Vera J, Conesa JA, González JL, Merino C (2006) Differences between carbon nanofibers produced using Fe and Ni catalysts in a floating catalyst reactor. *Carbon* 44(8):1572-1580 doi <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2005.12.027>
- Martínez F, Calleja G, Melero JA, Molina R (2007) Iron species incorporated over different silica supports for the heterogeneous photo-Fenton oxidation of phenol. *Applied Catalysis B: Environmental* 70(1–4):452-460 doi <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.10.034>



- McLellan S, Huse SM, Mueller-Spitz S, Andreishcheva E, Sogin M (2010) Diversity and population structure of sewage-derived microorganisms in wastewater treatment plant influent. *Environmental microbiology* 12(2):378-392
- Merchan-Merchan W, Saveliev AV, Kennedy LA (2004) High-rate flame synthesis of vertically aligned carbon nanotubes using electric field control. *Carbon* 42(3):599-608 doi <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2003.12.086>
- Misra A, Tyagi PK, Singh MK, Misra D (2006) FTIR studies of nitrogen doped carbon nanotubes. *Diamond and related materials* 15(2):385-388
- Mittal A, Jhare D, Mittal J (2013) Adsorption of hazardous dye Eosin Yellow from aqueous solution onto waste material De-oiled Soya: Isotherm, kinetics and bulk removal. *Journal of Molecular Liquids* 179:133-140
- Molano AH (2011) Evaluación De Fotocatalisis Heterogenea Con Tio<sub>2</sub> Y Fenton Para El Control De Salmonella Spp En Aguas Utilizadas En Plantas De Beneficio Avicola Maestria en Ciencias Biológicas Bogota Colombia
- Moncayo-Lasso A, Sanabria J, Pulgarin C, Benítez N (2009) Simultaneous E. coli inactivation and NOM degradation in river water via photo-Fenton process at natural pH in solar CPC reactor. A new way for enhancing solar disinfection of natural water. *Chemosphere* 77(2):296-300 doi <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.07.007>
- Morgan MA (2013) Ten Years of Experience with Peptide Nucleic Acid Fluorescent in Situ Hybridization in the Clinical Microbiology Laboratory. *Clinical Microbiology Newsletter* 35(10):79-83
- Muruganandham M, Suri R, Jafari S, Sillanpää M, Lee G-J, Wu J, Swaminathan M (2014) Recent Developments in Homogeneous Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment. *International Journal of Photoenergy* 2014
- Ohta K, Nishizawa T, Nishiguchi T, Shimizu R, Hattori Y, Inoue S, Katayama M, Mizu-uchi K, Kono T (2014) Synthesis of carbon nanotubes by microwave heating: Influence of diameter of catalytic Ni nanoparticles on diameter of CNTs. *Journal of Materials Chemistry A* 2(8):2773-2780
- Okadera T, Watanabe M, Xu K (2006) Analysis of water demand and water pollutant discharge using a regional input–output table: An application to the City of Chongqing, upstream of the Three Gorges Dam in China. *Ecological Economics* 58(2):221-237 doi <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecolecon.2005.07.005>
- Oliveira C, Alves A, Madeira LM (2013) Treatment of water networks (waters and deposits) contaminated with chlorfenvinphos by oxidation with Fenton's reagent. *Chemical Engineering Journal*
- OMS. G (1995) Guías para la calidad del agua potable. Organization of American States,
- Oturan MA (2014) Electrochemical advanced oxidation technologies for removal of organic pollutants from water. *Environmental Science and Pollution Research*:1-3
- Pak D, Chang W (1999) Decolorizing dye wastewater with low temperature catalytic oxidation. *Water science and technology* 40(4):115-121
- Papić S, Vujević D, Koprivanac N, Šinko D (2009) Decolourization and mineralization of commercial reactive dyes by using homogeneous and

- heterogeneous Fenton and UV/Fenton processes. *Journal of Hazardous Materials* 164(2–3):1137-1145 doi <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.09.008>
- Peters AT, Freeman HS (1995) *Modern Colorants: Synthesis and Structures*. Springer
- Pintar A, Berčić G, Levec J (1997) Catalytic liquid-phase oxidation of aqueous phenol solutions in a trickle-bed reactor. *Chemical engineering science* 52(21):4143-4153
- Pirkanniemi K, Sillanpää M (2002) Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review. *Chemosphere* 48(10):1047-1060
- Qin J, Zhang Q, Chuang KT (2001) Catalytic wet oxidation of *p*-chlorophenol over supported noble metal catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 29(2):115-123
- Qu S, Huang F, Yu S, Chen G, Kong J (2008) Magnetic removal of dyes from aqueous solution using multi-walled carbon nanotubes filled with Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles. *Journal of Hazardous Materials* 160(2):643-647
- Quiroz MA, Bandala ER, Martínez-Huitle C (2011) Advanced oxidation processes (AOPs) for removal of pesticides from aqueous media. *Pesticides-Formulation, Effects, Fate*:685-730
- Rakov EG (2007) Preparation of thin carbon nanotubes by catalytic pyrolysis on a support. *Russian chemical reviews* 76(1):1
- Reich S, Maultzsch J, Thomsen C, Ordejon P (2002) Tight-binding description of graphene. *Physical Review B* 66(3):035412
- Riga A, Soutsas K, Ntampeglitis K, Karayannis V, Papapolymerou G (2007) Effect of system parameters and of inorganic salts on the decolorization and degradation of Procion H-ex1 dyes. Comparison of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, Fenton, UV/Fenton, TiO<sub>2</sub>/UV and TiO<sub>2</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes. *Desalination* 211(1–3):72-86 doi <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2006.04.082>
- Rincón A-G, Pulgarin C (2006) Comparative evaluation of Fe<sup>3+</sup> and TiO<sub>2</sub> photoassisted processes in solar photocatalytic disinfection of water. *Applied Catalysis B: Environmental* 63(3–4):222-231 doi <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.10.009>
- Rodríguez A, Ovejero G, Sotelo JL, Mestanza M, García J (2009) Heterogeneous Fenton Catalyst Supports Screening for Mono Azo Dye Degradation in Contaminated Wastewaters. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 49(2):498-505 doi 10.1021/ie901212m
- Santhi P (2013) Study on the application of environmentally suitable reduction and solubilisation process for vat dyeing of cotton fabric
- Schwartz T, Kohnen W, Jansen B, Obst U (2003) Detection of antibiotic-resistant bacteria and their resistance genes in wastewater, surface water, and drinking water biofilms. *FEMS Microbiology Ecology* 43(3):325-335
- Şen S, Demirer G (2003) Anaerobic treatment of real textile wastewater with a fluidized bed reactor. *Water Research* 37(8):1868-1878
- Serp P, Corrias M, Kalck P (2003) Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis. *Applied Catalysis A: General* 253(2):337-358 doi [http://dx.doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00549-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00549-0)

- Shu Z, Bolton JR, Belosevic M, Gamal El Din M (2013) Photodegradation of emerging micropollutants using the medium-pressure UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Advanced Oxidation Process. *Water Research* 47(8):2881-2889
- Sierra Gallego G, Barrault J, Batiot-Dupeyrat C, Mondragón F (2010) Production of hydrogen and MWCNTs by methane decomposition over catalysts originated from LaNiO<sub>3</sub> perovskite. *Catalysis Today* 149(3–4):365-371 doi <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2009.06.004>
- Sivakumar V, Mohamed AR, Abdullah AZ, Chai S-P (2010) Role of reaction and factors of carbon nanotubes growth in chemical Vapour decomposition process using methane: a highlight. *Journal of Nanomaterials* 2010:11
- Sorokin A, De Suzzoni-Dezard S, Poullain D, Noël J-P, Meunier B (1996) CO<sub>2</sub> as the ultimate degradation product in the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation of 2, 4, 6-trichlorophenol catalyzed by iron tetrasulfophthalocyanine. *Journal of the American Chemical Society* 118(31):7410-7411
- Spence-Shishido A, Carr C, Bonner MY, Arbiser JL (2013) In Vivo Gram Staining of *Tinea Versicolor* In Vivo Gram Staining of *Tinea Versicolor* Letters. *JAMA dermatology* 149(8):991-992
- Srivastava S, Sinha R, Roy D (2004) Toxicological effects of malachite green. *Aquatic Toxicology* 66(3):319-329
- Tan P, Zhang SL, Yue KT, Huang F, Shi Z, Zhou X, Gu Z (1997) Comparative Raman study of carbon nanotubes prepared by DC arc discharge and catalytic methods. *Journal of Raman spectroscopy* 28(5):369-372
- Tanaka K, Padermpole K, Hisanaga T (2000) Photocatalytic degradation of commercial azo dyes. *Water Research* 34(1):327-333
- Tekbaş M, Yatmaz HC, Bektaş N (2008) Heterogeneous photo-Fenton oxidation of reactive azo dye solutions using iron exchanged zeolite as a catalyst. *Microporous and Mesoporous Materials* 115(3):594-602
- Thomas EL (1979) Myeloperoxidase, hydrogen peroxide, chloride antimicrobial system: nitrogen-chlorine derivatives of bacterial components in bactericidal action against *Escherichia coli*. *Infection and Immunity* 23(2):522-531
- Tran KY, Heinrichs B, Colomer J-F, Pirard J-P, Lambert S (2007) Carbon nanotubes synthesis by the ethylene chemical catalytic vapour deposition (CCVD) process on Fe, Co, and Fe–Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sol–gel catalysts. *Applied Catalysis A: General* 318(0):63-69 doi <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2006.10.042>
- Tsuzuki Y (2006) An index directly indicates land-based pollutant load contributions of domestic wastewater to the water pollution and its application. *Science of The Total Environment* 370(2–3):425-440 doi <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.07.014>
- Vijayaraghavan K, Balasubramanian R (2013) A comparative evaluation of sorbents for the treatment of complex metal-bearing laboratory wastewaters. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 1(3):473-479
- Villanueva Jaramillo C (2011) Fotocatálisis con TiO<sub>2</sub>/ultravioleta y TiO<sub>2</sub> CuSO<sub>4</sub>/visible como sistemas de desinfección para inactivar *E. coli* proveniente de agua residual doméstica. *Universitas scientarum*



- Wagner M, Brumelis D, Gehr R (2002) Disinfection of wastewater by hydrogen peroxide or peracetic acid: development of procedures for measurement of residual disinfectant and application to a physicochemically treated municipal effluent. *Water Environment Research*:33-50
- Wang J, Liu† Z, Cai R (2008) A new role for Fe<sup>3+</sup> in TiO<sub>2</sub> hydrosol: accelerated photodegradation of dyes under visible light. *Environmental science & technology* 42(15):5759-5764
- Xiao JR, Gama BA, Gillespie Jr JW (2005) An analytical molecular structural mechanics model for the mechanical properties of carbon nanotubes. *International Journal of Solids and Structures* 42(11–12):3075-3092 doi <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2004.10.031>
- Zaman AC, Üstündağ CB, Çelik A, Kara A, Kaya F, Kaya C (2010) Carbon nanotube/boehmite-derived alumina ceramics obtained by hydrothermal synthesis and spark plasma sintering (SPS). *Journal of the European Ceramic Society* 30(16):3351-3356 doi <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.07.037>
- Zanoni TB, Lizier TM, Assis MdD, Zanoni MVB, de Oliveira DP (2013) CYP-450 isoenzymes catalyze the generation of hazardous aromatic amines after reaction with the azo dye Sudan III. *Food and Chemical Toxicology*
- Zhao Y, Yang X, Tian J, Wang F, Zhan L (2010) Methanol electro-oxidation on Ni@ Pd core-shell nanoparticles supported on multi-walled carbon nanotubes in alkaline media. *International Journal of Hydrogen Energy* 35(8):3249-3257
- Zheng B, Li Y, Liu J (2002) CVD synthesis and purification of single-walled carbon nanotubes on aerogel-supported catalyst. *Applied Physics A* 74(3):345-348
- Zhong X, Royer S, Zhang H, Huang Q, Xiang L, Valange S, Barrault J (2011) Mesoporous silica iron-doped as stable and efficient heterogeneous catalyst for the degradation of C.I. Acid Orange 7 using sono–photo-Fenton process. *Separation and Purification Technology* 80(1):163-171 doi <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2011.04.024>
- Zollinger H (2003) Color chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments. Wiley. com