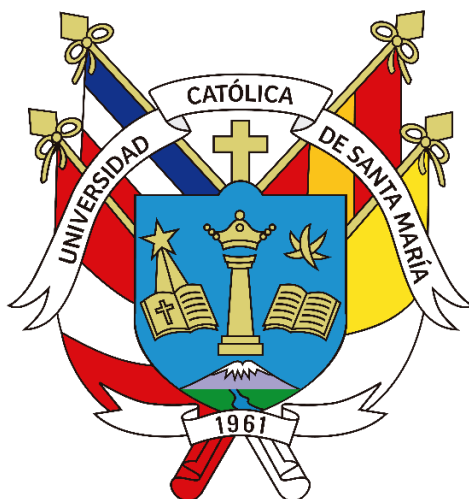


Universidad Católica de Santa María
Facultad de Ciencias Farmacéuticas, Bioquímicas y
Biotechnológicas
Escuela Profesional de Farmacia y Bioquímica



**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR OXICLORURO
DE HIERRO (FeOCI) EN PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA Y
SU APLICACIÓN EN LA DEGRADACIÓN DEL COLORANTE
RODAMINA B**

Tesis presentada por la Bachiller:

Revilla Pacheco, Claudia Andrea

para optar el Título Profesional de

Químico Farmacéutico

Asesor:

PhD. Cárdenas García, Jaime Dante

Co- Asesora:

PhD. Mogrovejo Valdivia, Alejandra

Arequipa- Perú

2022

UCSM-ERP

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA
FARMACIA Y BIOQUIMICA
TITULACIÓN CON TESIS
DICTAMEN APROBACIÓN DE BORRADOR

Arequipa, 03 de Agosto del 2022

Dictamen: 007169-C-EPFvB-2022

Visto el borrador del expediente 007169, presentado por:

2014100922 - REVILLA PACHECO CLAUDIA ANDREA

Titulado:

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR OXICLORURO DE HIERRO (FeOCl) EN
PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA Y SU APLICACIÓN EN LA DEGRADACIÓN DEL
COLORANTE RODAMINA B**

Nuestro dictamen es:

APROBADO

**0270 - RAMIREZ ORELLANA JUAN ANDRES
DICTAMINADOR**



**0912 - ZAMBRANO SALAS JESUS MARIA
DICTAMINADOR**



**3137 - NIETO MONTESINOS RITA MILAGROS
DICTAMINADOR**



Dedicatorias

A mi madre, Myrian Eugenia Pacheco Tanaka y mi abuela, Olga Tanaka Shirakami, por ser las mujeres que me inspiran a superarme cada día con su gran fortaleza e inteligencia. Por confiar en mí y potenciar cada una de mis habilidades desde mi niñez, convirtiéndome así en la persona que soy hoy en día.

A mi tío, David Alfredo Pacheco Tanaka, por haber sido la persona que me introdujo al mundo de la investigación y guiarme de la mano con su gran experiencia y conocimientos gracias a los cuales he crecido y madurado mucho en los últimos dos años.

A mi bisabuela Sara Shirakami, porque a pesar de partir de esta tierra dejándome un gran vacío me enseñó con su gran ejemplo de vida a ser una mujer que debe luchar ante las adversidades con resiliencia sin perder el optimismo.

A mi tía abuela Teresa Tanaka Shirakami y mi hermano Renzo Revilla Pacheco, por brindarme su amor incondicional y demostrarme con la gran sencillez que los caracteriza, que la familia es uno de los pilares más importantes en mi vida.

Agradecimiento

A mi familia, por haberme apoyado y alentado en el desarrollo de esta tesis que trajo consigo muchos retos y altibajos, pero gracias a ellos siempre me mantuve perseverante.

A todo el equipo de MEMTECH, a los doctores Ruly Terán Hilares y Gilberto Colina Andrade por su apoyo incondicional. A la Doctora Alejandra Mogrovejo Valdivia, por haberme acompañado cada día en el desarrollo de esta tesis con sus conocimientos, consejos y apoyo, demostrándome así que no sólo es una gran profesional que admiro sino también una gran persona.

A mi asesor, el Doctor Jaime Cárdenas García, por su apoyo durante el proceso de esta tesis, así como las enseñanzas impartidas durante toda la carrera.

A mis compañeros de laboratorio, Melani Riveros Cruz, Fabio Sánchez Vera y Fernando Lanza Chávez por haberme brindado su respaldo desde un inicio y ser mis cómplices en toda la aventura de la investigación, gracias por su compañía y por haberme brindado un nuevo concepto de la palabra amistad.

A Stefhano Olivo Valdivia, por haber sido mi respaldo constante, brindarme siempre un abrazo, una sonrisa y palabras motivadoras cuando me sentía frustrada, gracias por buscar cada día y ante todas las cosas mi bienestar.

RESUMEN

Los contaminantes emergentes (CE) son un tema que cada vez abarca más el interés de los investigadores que se dedican al desarrollo de tecnologías ecológicas, ya que si no se tratan ni se busca una solución para su degradación, podrían dañar al ser humano y a los animales y el medio ambiente. Es por ello, que en el presente trabajo se investigó al oxiclورو de hierro (FeOCl), catalizador a base de hierro, usado en los procesos de oxidación avanzada Fenton y Fotocatálisis, para la degradación de los CE dichos gracias a la acción de los radicales libres formados durante la reacción. Se sintetizó FeOCl, y también FeOCl dopados con Ce (FeOCl-Ce) y con Lantano (FeOCl-La). Se descubrió que, para tener propiedades catalíticas reproducibles, es necesario que sea humectado previamente; este efecto no fue reportado anteriormente en la literatura. La capacidad catalítica fue estudiada utilizando solución acuosa del colorante Rodamina B (RhB), un colorante catiónico, como contaminante emergente modelo. La disminución de la concentración del colorante en la solución fue determinado por espectroscopía UV-Vis; esta disminución puede deberse a la destrucción del compuesto por los radicales libres formados durante la reacción, así como por la adsorción del colorante en la superficie del catalizador; este proceso de adsorción no es tomado en cuenta en la mayoría de los trabajos con FeOCl y podría ser la causa en la variación de los resultados reportados (1). Para estudiar el contenido de los compuestos protonados y no protonados presentes en el proceso, se determinó el pKa de la RhB y el potencial Z de FeOCl, FeOCl-Ce y FeOCl-con el fin de estudiar la interacción electrostática entre la RhB y el catalizador. Se hicieron ensayos de adsorción y de reacción Fenton a varios pH (2, 3,6,7 y 10), a un pH de 10 la adsorción tiene una constante de adsorción (k) que es de 0.0008 y es la mejor de los cuatro pH estudiados, sin embargo, es pobre; asimismo en la reacción Fenton, el pH de 3.6 es el que presentó la mejor degradación con las mejores constantes de degradación de 0.0452 y 0.0457 para lantano y cerio respectivamente cuando se añadió una concentración de 92.5 mM de H₂O₂. Asimismo, se desarrolló un ensayo donde se varió la cantidad de H₂O₂ añadido y se observó que al disminuir la cantidad del H₂O₂ en la reacción Fenton el colorante tardaba más tiempo en degradarse, no llegando a más del 90% de remoción en 180 minutos con 30.8 mM de H₂O₂. A su vez, también se testeó la eficiencia de los catalizadores dopados con las dosis de 46.3 mM y 92.5 mM del agente oxidante, determinándose que los catalizadores dopados son los más eficientes. Seguidamente se realizó un ensayo de Foto-fenton con una concentración de 12.3 mM de H₂O₂ y 0.279 soles de irradiación, degradando al colorante en menos de 15 minutos. Por último, se realizaron dos pruebas de fotocatalisis: una variando la potencia de irradiación a 0.178, 0.652 y 1 sol y en la otra empleando 0.279 soles de potencia, en dichas pruebas ambos catalizadores dopados demostraron tener una actividad fotocatalítica similar pero mejor que el catalizador sin dopar y su actividad depende de la cantidad de luz que reciban para incrementar su velocidad de degradación.

Palabras claves: Fenton, Foto-Fenton, Fotocatálisis, oxiclورو de hierro, degradación, contaminante emergente.



ABSTRACT

Emerging contaminants (ECs) are a topic of increasing interest to researchers involved in the development of green technologies, because if they are not treated and a solution for their degradation is not found, they could harm humans, animals and the environment. Therefore, in the present study, iron oxychloride (FeOCl), an iron-based catalyst used in advanced Fenton oxidation and photocatalysis processes, was investigated for the degradation of these ECs through the action of free radicals formed during the reaction. FeOCl, and also FeOCl doped with Ce (FeOCl-Ce) and with Lanthanum (FeOCl-La) were synthesized. It was found that, in order to have reproducible catalytic properties, it needs to be pre-wetted; this effect was not previously reported in the literature. The catalytic ability was studied using aqueous solution of the dye Rhodamine B (RhB), a cationic dye, as a model emerging contaminant. The decrease of the dye concentration in the solution was determined by UV-Vis spectroscopy; this decrease may be due to the destruction of the compound by the free radicals formed during the reaction, as well as by the adsorption of the dye on the catalyst surface; this adsorption process is not taken into account in most of the studies with FeOCl and could be the cause in the variation of the reported results (1). To study the content of protonated and non-protonated compounds present in the process, the pKa of RhB and the Z-potential of FeOCl, FeOCl-Ce and FeOCl were determined in order to study the electrostatic interaction between RhB and the catalyst. Adsorption and Fenton reaction tests were performed at various pH (2, 3, 6, 7 and 10), at pH 10 the adsorption has an adsorption constant (k) that is 0.0008 and is the best of the four pH studied, however, it is poor; likewise in the Fenton reaction, the pH of 3.6 is the one that presented the best degradation with the best degradation constants of 0.0452 and 0.0457 for lanthanum and cerium respectively when a concentration of 92.5 mM H₂O₂ was added. Furthermore, a test was developed where the amount of H₂O₂ added was varied and it was observed that by decreasing the amount of H₂O₂ in the Fenton reaction the dye took longer to degrade, not reaching more than 90% removal in 180 minutes with 30.8 mM H₂O₂. At the same time, the efficiency of the doped catalysts was also tested with doses of 46.3 mM and 92.5 mM of the oxidizing agent, determining that the doped catalysts are the most efficient. Next, a Photo-Fenton test was performed with a concentration of 12.3 mM H₂O₂ and 0.279 suns of irradiation, degrading the dye in less than 15 minutes. Finally, two photocatalysis tests were performed: one varying the irradiation power to 0.178, 0.652 and 1 sun and the other using 0.279 suns of power, in these tests both doped catalysts showed a similar photocatalytic activity but better than the undoped catalyst and its activity depends on the amount of light received to increase its degradation rate.

Keywords: Fenton, Photo-Fenton, Photocatalysis, iron oxychloride, degradation, emerging contaminant.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Principales grupos de CE (11)	5
Figura 2: Efectos tóxicos que pueden causar los colorantes(3).	7
Figura 3: Clasificación de los colorantes de acuerdo a su estructura química (Adaptación de Yagub et al.)(16).....	9
Figura 4: Estructura del triarilmetano, Rodamina B y xanteno	10
Figura 5: Mecanismo general de reacciones fotocatalíticas(23).....	14
Figura 6: Proceso de oxidación electroquímica(24).	14
Figura 7: Esquema general de un Proceso de Oxidación Avanzada Fenton en el tratamiento de aguas residuales (26).	16
Figura 8: Regeneración de Fe ⁺³ / Fe ⁺² en las nanocapas del FeOCl cuando reacciona con el H ₂ O ₂ (33).	21
Figura 9: Representación de una partícula cargada negativamente y un ensayo de electroforesis(49).....	29
Figura 10: Proceso de síntesis de los catalizadores.....	37
Figura 11: Titulación potenciométrica de la Rodamina B y Oxicloruro de hierro.....	38
Figura 12: Degradación Fenton de la Rodamina B con el catalizador FeOCl-Ce.....	41
Figura 13: Degradación fotocatalítica de la Rodamina B con el catalizador FeOCl-La43	
Figura 14: Recta de calibración de la Rodamina B	46
Figura 15: Gráfico de residuales.....	48
Figura 16: Caracterización por FT-IR del FeOCl(52).	50
Figura 17: Caracterización por FT-IR del FeOCl realizada en el laboratorio F-409....	51
Figura 18: SEM del FeOCl.....	51
Figura 19: Vista lateral de las terminaciones de FeOCl en una dirección {020} con los oxígenos terminales (27).....	52
Figura 20: Forma catiónica y zwitteriónica de la RhB	53
Figura 21: Barrido RhB 0.0104 mM a diferentes pH	53
Figura 22: Titulación potenciométrica de la Rodamina B.....	54
Figura 23: Concentración del colorante protonado o deprotonado a distintos pH	55
Figura 24: Curva de titulación potenciométrica del FeOCl sin dopar y dopado	56
Figura 25: Concentración de los catalizadores protonados y deprotonados a distintos pH	57
Figura 26: Potencial Z de los catalizadores.....	58
Figura 27: Prueba de adsorción a distintos pH	59
Figura 28: Cinéticas de adsorción a pH 10	60
Figura 29: Reacción Fenton FeOCl a distintos pH.....	61
Figura 30: Cinéticas de degradación Fenton a distintos pH	62
Figura 31: Gráficas comparativas de adsorción vs Fenton a distintos pH.....	63
Figura 32: Fenton con distintas dosis de H ₂ O ₂ a pH 3.6.....	64
Figura 33: Cinética de degradación distintas dosis de H ₂ O ₂	65
Figura 34: Fenton del FeOCl sin dopar y dopado con 92.5 mM de H ₂ O ₂	67
Figura 35: Fenton del FeOCl sin dopar y dopado con 46.3 mM de H ₂ O ₂	67
Figura 36: Cinética de degradación Fenton, FeOCl sin dopar y dopado con 46.3 μL de H ₂ O ₂	68
Figura 37: Ensayo de fotofenton con 12.3 mM de H ₂ O ₂ y 0.279 soles de irradiación.	69
Figura 38: Cinética de degradación de los catalizadores en Foto-Fenton	69

Figura 39: Ensayo de fotocatalisis con 0.178 soles,0.652 soles y 1 sol de irradiación	71
Figura 40: Ensayo de fotocatalisis con 0.279 soles	72
Figura 41: Cinéticas de degradación en fotocatalisis con 0.279 soles de irradiancia	72
Figura 42: Espectro de la radiación solar en la tierra(59)	73
Figura 43: Comparación de las constantes de degradación de Fenton, Foto-Fenton y Fotocatalisis.....	74

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Diferentes investigaciones en CEs realizadas por áreas de estudio(Adaptación de Ramírez et al.)(10).	6
Tabla 2: Métodos para el tratamiento de colorantes en aguas residuales(3,11,14).....	8
Tabla 3: Porcentaje de estudios de las diferentes tecnologías avanzadas de tratamiento de aguas(10).	12
Tabla 4: POA fotoquímicos y no fotoquímicos más comunes(12).	13
Tabla 5: Métodos de preparación de catalizadores basados en Fe.	20
Tabla 6: Factores a considerar para evitar errores en el ensayo(50).	31
Tabla 7: Tiempos de toma de muestra para las dosis de 75 y 150 μL de H_2O_2	41
Tabla 8: Condiciones de ensayos de fotocatalisis	42
Tabla 9: Puntos de calibración y repeticiones en la recta de calibración.....	45
Tabla 10: Estadística de regresión.....	46
Tabla 11: Cálculos y valores del límite de detección (LDD) y límite de cuantificación (LDC)	47
Tabla 12: Análisis de residuales.....	48
Tabla 13: Análisis ANOVA y Tukey	49
Tabla 14: pKa experimental de los catalizadores	55
Tabla 15: Tabla resumen del potencial Z de los catalizadores	58
Tabla 16: Tabla resumen de las constantes de adsorción a pH 10	60
Tabla 17: Constantes de Reacción	62
Tabla 18: Cuadro resumen de las constantes de degradación halladas por distintos métodos	65
Tabla 19: Cuadro comparativo de las cinéticas de degradación Fenton de los catalizadores dopados y sin dopar con 46.3 mM de H_2O_2	68
Tabla 20: Tabla resumen de las constantes de degradación en Foto-Fenton.....	70
Tabla 21: Cuadro de las constantes de degradación en fotocatalisis con 0.279 soles	73

TABLA DE ANEXOS:

Anexo 1: Cinéticas comparativas de los diferentes órdenes de reacción para el ensayo Fenton con distintas dosis de H_2O_2	81
Anexo 2: Cinéticas de degradación comparativas a diferentes órdenes en la reacción de Foto-Fenton	82
Anexo 3: Cinéticas de degradación comparativas en distintos órdenes de reacción para fotocatalisis.....	83
Anexo 4: Barrido espectral de 190 a 650 nm en una reacción Foto-Fenton con el catalizador FeOCl	84
Anexo 5: Barrido espectral de 400 a 650 nm en un ensayo de degradación en una reacción Fenton.....	85

LISTA DE ABREVIATURAS

CE: Contaminantes emergentes

POA: Proceso de oxidación avanzada

PTAR: Planta de tratamiento de aguas residuales

FeOCI: Oxiclорuro de hierro

FeOCI-Ce: Oxiclорuro de hierro dopado con cerio

FeOCI-La: Oxiclорuro de hierro dopado con lantano

LDD: Límite de detección

LDC: Límite de cuantificación

RhB: Rodamina B

PZ: Potencial Z

DCE: Doble capa eléctrica

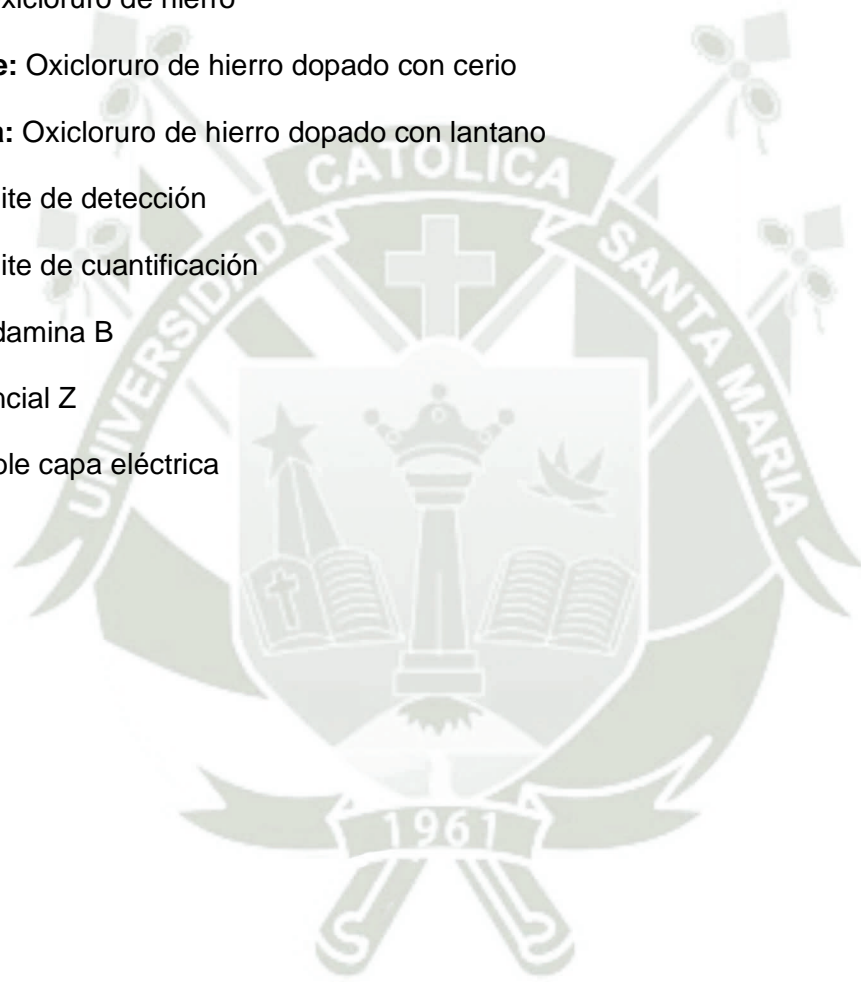
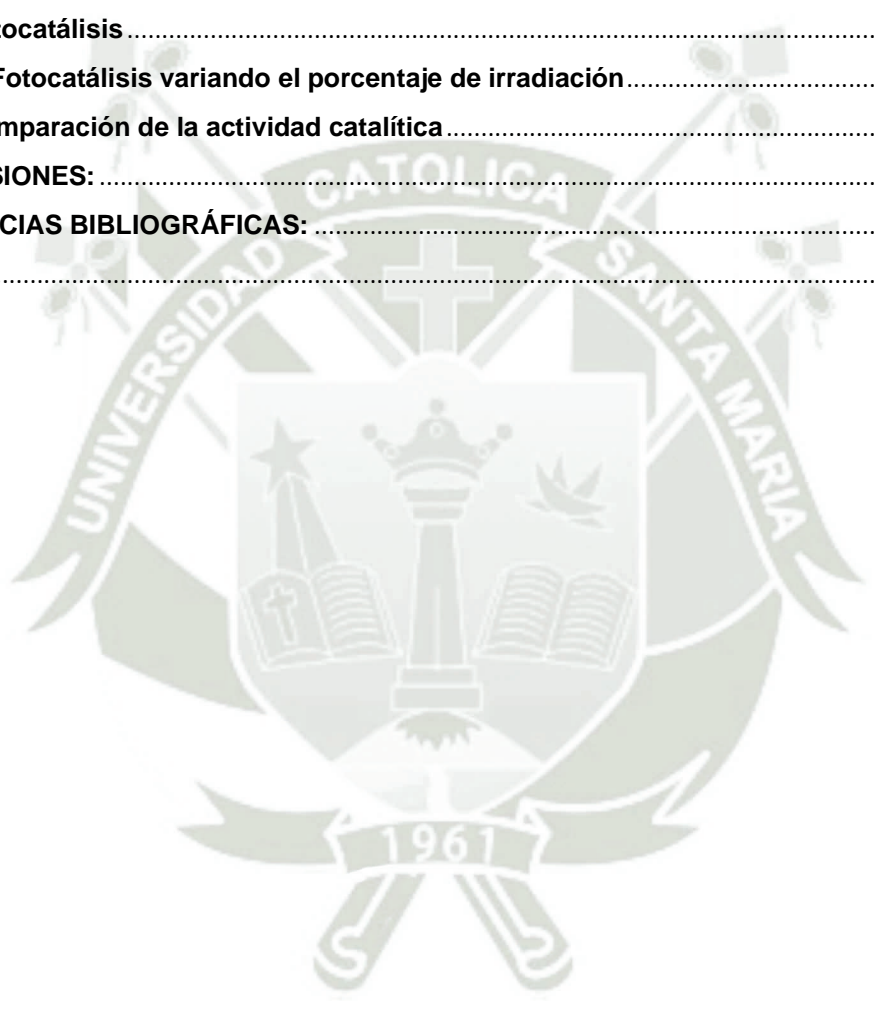


Tabla de contenido

RESUMEN	
ABSTRACT	
INTRODUCCIÓN	1
HIPÓTESIS:.....	2
OBJETIVOS	3
Objetivo general	3
Objetivos específicos.....	3
CAPÍTULO I.....	4
MARCO TEÓRICO	4
1. Contaminantes emergentes	5
1.1. Contaminantes emergentes (CE).....	5
1.2. Industria textil y su contribución a la generación de contaminantes emergentes... 7	
1.3. Rodamina B como contaminante emergente	9
1.4. Regulación de contaminantes emergentes en el agua.....	10
2. Tratamiento de aguas que contengan contaminantes emergentes.....	11
2.1. Procesos de oxidación avanzada (POA)	12
2.2. Fenton clásico.....	15
2.2.1. Fenton heterogéneo	16
2.3. Fotofenton.....	17
2.4. Fotocatálisis	17
2.5. Adsorción.....	18
3. Catalizadores.....	19
3.1. Catalizadores basados en Hierro	19
3.2. Oxiclورو de hierro (FeOCl).....	20
3.3. Antecedentes de estudio del FeOCl como catalizador heterogéneo en Fenton	21
3.4. Radicales libres en Fenton y Fotofenton.	22
3.5. Comportamiento del FeOCl a través de diversos pH.	23
3.6. Importancia de la concentración del catalizador en la reacción.....	23
3.7. Importancia de la concentración del agente oxidante en la reacción.....	23
3.8. Mejora de la actividad catalítica del FeOCl a través de la adición de otros elementos/compuestos y estudio de diversos contaminantes emergentes.....	24
3.8.1. Dopaje de metales raros en catalizadores.....	25
4. Orden de una reacción	27
5. Potencial Z	28
5.1. Factores que influyen en el PZ	29
6. Espectroscopia UV-visible.....	29
4.1. Instrumentación.....	31

CAPÍTULO II	33
MATERIALES Y MÉTODOS	33
MATERIALES	34
Equipos de laboratorio	34
Materiales de laboratorio	34
Reactivos químicos	35
DESCRIPCIÓN Y PROTOCOLOS DE LAS TÉCNICAS USADAS	36
1. Validación de la recta de calibración.....	36
2. Síntesis del oxiclورو de hierro (FeOCl).....	36
3. Síntesis del FeOCl dopado con Cerio y Lantano	37
5. Humidificación de los catalizadores.....	37
6. Determinación del pKa de la rodamina B y los catalizadores.....	38
7. Determinación del potencial Z de los catalizadores.....	39
8. Pruebas de adsorción de Rodamina B.....	39
8.1. Adsorción a diferentes pH.....	39
9. Pruebas Fenton.....	39
9.1. Fenton a distintos pH	40
9.2. Fenton variando las cantidades de peróxido	40
9.3. Fenton comparativo de FeOCl sin dopar y dopado	40
10. Fotocatálisis.....	41
11. Foto-Fenton	43
CAPÍTULO III	44
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	44
1. Validación de la recta de calibración.....	45
1.1. Estadística de regresión	46
1.2. Límite de detección y cuantificación.....	46
1.3. Análisis de los residuales.....	47
1.4. Análisis de la varianza (ANOVA)	48
2. Caracterización del FeOCl	50
2.1. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).....	50
2.2. Microscopio electrónico de barrido (SEM).	51
3. Análisis de la Rodamina B y catalizadores	52
3.1. Barrido espectrofotométrico de la Rodamina B a diferentes pH.....	52
3.2. pKa	53
3.2.1. pKa de la Rodamina B.....	54
3.2.2. pKa del FeOCl sin dopar y dopados	55
3.3. Potencial Z del FeOCl sin dopar y dopados	57
4. Ensayos de adsorción a diferentes pH	58

5. Fenton FeOCl a distintos pH	60
6. Adsorción vs Fenton a distintos pH.....	62
7. Fenton con distintas dosis de H ₂ O ₂	63
8. Fenton comparativo FeOCl sin dopar y dopados	65
9. Foto-Fenton	68
10. Fotocatálisis	70
10.1. Fotocatálisis variando el porcentaje de irradiación.....	70
10. Comparación de la actividad catalítica.....	73
CONCLUSIONES:.....	75
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS:.....	76
ANEXOS:.....	81



INTRODUCCIÓN

Los colorantes son ampliamente usados por diversas industrias, sobre todo las textiles y papeleras, no obstante, una vez que el proceso de manufactura concluye, las aguas residuales son desechadas al desagüe sin ningún tipo de tratamiento previo que pueda disminuir la gran carga de contaminantes tóxicos que cargan consigo. Una vez que están en las plantas de tratamiento, usualmente son tratadas con métodos muy sencillos dentro de los cuales resalta la cloración. Sin embargo; este tratamiento no degrada contaminantes orgánicos como los colorantes, volviéndose entonces un peligro potencial para el ser humano ya que estudios previos han demostrado que una vez presentes en el agua, ingresan al organismo de seres vivos acuáticos como plantas y animales causando malformaciones, así como interrupciones en su desarrollo. En los últimos años se intensificó la búsqueda de métodos eficientes de tratamiento de efluentes industriales y de aguas contaminadas con CE. No obstante, aún no existe una tecnología consolidada para este propósito (2,3).

Entre las tecnologías existentes, los Procesos de Oxidación Avanzada (POA) han demostrado ser uno de los métodos más efectivos para tratar este tipo de aguas residuales, pero aún es necesario que se realicen estudios de optimización a fin de reducir los costos operacionales. Dentro de los POA se encuentran los procesos de Fenton y Fotocatálisis, que degradan a los contaminantes emergentes por medio de los radicales hidroxilos (*OH) generados del agua mediante la descomposición catalítica de H_2O_2 y la interacción con la luz respectivamente. Los procesos Fenton pueden llevarse a cabo con o sin la presencia de luz. No obstante, a pesar de ser alternativas innovadoras y atractivas en los tratamientos de aguas residuales, estos catalizadores se encuentran aún en estudio ya que para ambos procesos se hace necesario la optimización del desarrollo que aún tiene muchas limitaciones tales como la eficiencia y el costo implicado (2,4).

HIPÓTESIS:

“Dado que el oxiclورو de hierro (FeOCl) es un catalizador que necesita mejorar su actividad en los procesos de oxidación avanzada Fenton, Fotofenton y Fotocatálisis, es probable que tanto el oxiclورو de hierro dopado a Cerio (FeOCl-Ce) como el oxiclورو de hierro dopado a Lantano (FeOCl-La) tengan un mejor desempeño para la degradación del colorante Rodamina B”

OBJETIVOS

Objetivo general

- Sintetizar y caracterizar los catalizadores oxiclورو de hierro (FeOCl) y oxiclورو de hierro dopados con Lantano y Cerio (FeOCl-La y FeOCl-Ce) y aplicarlos en los procesos de oxidación avanzada Fenton, Foto-Fenton y Fotocatálisis usando como modelo el colorante Rodamina B.

Objetivos específicos

- Sintetizar y caracterizar el oxiclورو de hierro (FeOCl) y oxiclورو de hierro dopados con Lantano y Cerio (FeOCl-La y FeOCl-Ce)
- Determinar la adsorción de la Rodamina B por el catalizador oxiclورو de hierro (FeOCl).
- Establecer el efecto de las distintas concentraciones de H_2O_2 en la reacción Fenton con el oxiclورو de hierro sin dopar (FeOCl) y dopado (FeOCl-La y FeOCl-Ce).
- Describir el efecto de los catalizadores dopados y sin dopar en la reacción de Fotocatálisis.
- Analizar la cinética de degradación en los procesos Fenton, Fotofenton y Fotocatálisis.



CAPÍTULO I

MARCO TEÓRICO

1. Contaminantes emergentes

1.1. Contaminantes emergentes (CE)

La escasez de agua viene siendo una gran problemática para el mundo entero, pudiendo aún empeorar debido a diversos factores como el incremento de la población, el mal uso de agua, el cambio climático, la contaminación, entre otros (5).

Los contaminantes emergentes (CE) son definidos como: “*productos químicos naturales, manufacturados o hechos por el hombre o materiales que ahora han sido descubiertos o se sospecha están presentes en varios compartimentos ambientales y cuya toxicidad o persistencia es probable que afecte significativamente el metabolismo de un ser vivo*” (6). Incluyen compuestos farmacéuticos, productos de cuidado personal, pesticidas, plastificantes, colorantes, ignífugos y nanocompuestos (**Figura 1**). No obstante, usualmente son detectados en concentraciones muy pequeñas ($\mu\text{g/L}$ e incluso ng/L) lo que hace difícil su tratamiento en las plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR) (7–10).

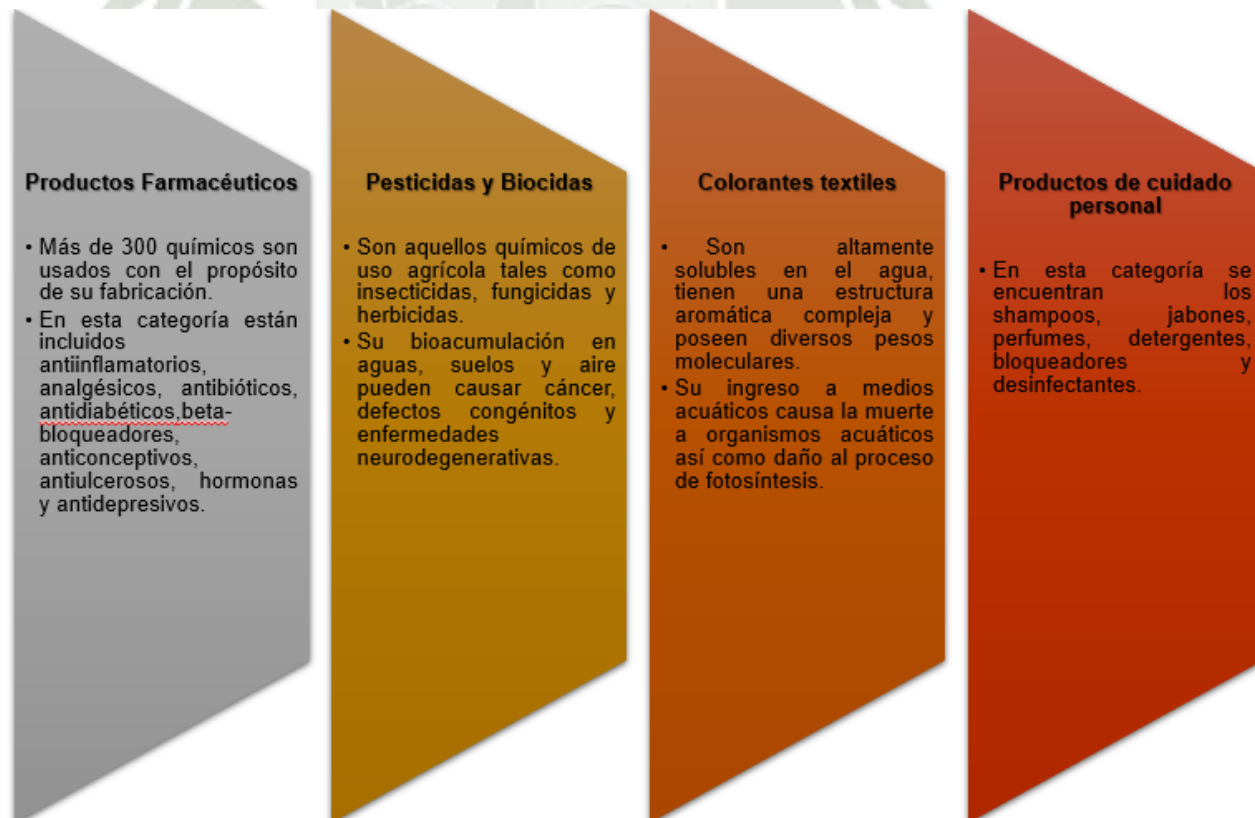


Figura 1: Principales grupos de CE (11).

La **Tabla 1** muestra los diferentes estudios que se realizan con el fin de analizar la presencia y comportamiento de los CE en el agua.

Tabla 1: Diferentes investigaciones en CE realizadas por áreas de estudio (Adaptación de Ramírez et al.) (10).

AREA	ESTUDIOS QUE SE LLEVAN A CABO
Química	<ul style="list-style-type: none"> • Propiedades químicas • Cinética • Composición • Subproductos de degradación • Métodos analíticos de detección • Estabilidad fisicoquímica • Estudios de los mecanismos de degradación • Modelamiento cinético • Nuevos materiales con propiedades adaptadas para ser usados como catalizadores • Desarrollo de tecnologías de oxidación • Determinación de parámetros de reacción • Tasas de remoción de contaminantes
Bioquímica	<ul style="list-style-type: none"> • Bioacumulación de contaminantes emergentes • Uso de microorganismos, biomasa, y materiales orgánicos en la biorremediación de contaminantes emergentes • Ecotoxicología • Uso de la biorremediación en tratamiento de aguas contaminadas • Estudio de bacterias con resistencia antibacteriana • Evaluación de efectos mutagénicos causados por la exposición a contaminantes emergentes
Ingeniería	<ul style="list-style-type: none"> • Intensificación de nuevas tecnologías para el tratamiento de aguas residuales, efluentes industriales, desagüe sanitario, aguas subterráneas, y suelos que contengan contaminantes recalcitrantes
Farmacología, Toxicología, y Medicina	<ul style="list-style-type: none"> • Monitoreo y determinación de productos de cuidado personal y farmacéuticos en el medio ambiente • Efectos que conllevan una exposición crónica a contaminantes emergentes • Prevalencia de enfermedades derivadas por una exposición crónica a contaminantes emergentes • Programas de monitoreo de salud • Rutas de exposición a contaminantes emergentes • Aparición de infecciones resistentes a tratamientos convencionales con antibióticos
Ciencias Biológicas y de Agricultura	<ul style="list-style-type: none"> • Recuperación de desperdicios agrícolas para el desarrollo de adsorbentes o materiales que pueden ser utilizados como apoyo a los catalizadores • Uso de contaminantes emergentes en actividades de cultivo • Consumo de grandes cantidades de agua en los campos agrícolas y su transporte a diferentes corrientes de agua por vertidos

Los contaminantes emergentes son introducidos al medio ambiente por medio de dos formas: directa e indirecta. La forma directa a la presencia de CE en aguas residuales industriales, hospitales, los hogares y las plantas de tratamiento. Los sedimentos pueden absorber estos productos por distintas rutas, como regadíos de cultivos y humedad atmosférica (10,12).

La pandemia actual de COVID-19 ha ocasionado el incremento del uso de medicamentos, jabones, detergentes, así como los desinfectantes a base de cloro que son altamente perjudiciales para el medio ambiente y los seres humanos si son utilizados en grandes cantidades debido a que generan acerca de 600 tipos de subproductos que son tóxicos (13).

1.2. Industria textil y su contribución a la generación de contaminantes emergentes.

Las aguas residuales que han sido contaminadas con diferentes compuestos químicos ya sean provenientes de la urbe, industrias u hospitales deben de ser previamente tratadas antes de ser vertidas a ríos y lagos con el fin de evitar una contaminación del medio ambiente y poner en riesgo el balance ecológico y la salud, A través de los años, las industrias textiles, de plástico, farmacéuticas, de papel e imprenta han utilizado y creado como parte de su proceso de manufactura compuestos tóxicos y dañinos que suman un total de aproximadamente 10 000 tipos con una producción de aproximadamente 70 000 toneladas por año a nivel mundial, los cuales son vertidos a efluentes de aguas residuales causando preocupación a diversos organismos que se plantean el objetivo de legislar y regular este tipo de contaminantes destructivos para la naturaleza. Entre los CE, los colorantes presentes en efluentes a un pH alcalino y alta temperatura luego del proceso de teñido, interrumpen el sistema de transporte de oxígeno, además de pérdida en la productividad en el suelo. En la **Figura 2** se presentan los efectos tóxicos que pueden causar los colorantes (3,11,14,15).



Figura 2: Efectos tóxicos que pueden causar los colorantes (3).

La industria textil utiliza, como parte de su proceso, una gran cantidad de colorantes (aproximadamente 749 toneladas) de estructuras diversas, de los cuales, aproximadamente un 10% son vertidos a los cuerpos de agua (3,11). Estos colorantes pueden ser extremadamente tóxicos, pudiendo llegar a matar a los organismos acuáticos e incluso causar cáncer como nos muestra un estudio hecho por Clarke y Anliker quienes testearon alrededor de 3000 colorantes, 96% de ellos demostraron tener

una concentración letal del aproximadamente 10 mg/ dm^3 . Este tipo de aguas residuales no son sencillas de tratar, ya que además de los colorantes, lleva una carga de aceites emulsificantes, agentes ablandadores, agentes quelantes, surfactantes, ácidos, electrolitos, entre otros, que son esenciales en su proceso de teñido (3,14). Adicionalmente, acetato ácido, cobalto, arsénico, plomo, cobre, cadmio, mercurio y níquel suelen a su vez acompañar a estos efluentes, los cuales son un desafío extra al tratado de aguas residuales (3). Es por ello que se han estudiado varios métodos con el fin de remover los colorantes de las aguas residuales los cuales se listan en la **Tabla 2** cuyo objetivo es remover no sólo el color sino también la mineralización:

Tabla 2: Métodos para el tratamiento de colorantes en aguas residuales (3,11,14).

TIPO DE METODO	TRATAMIENTO
Biológicos	Tratamiento aeróbico y anaeróbico Degradación microbiana Uso de enzimas puras
Físicos	Filtración de membranas (ósmosis reversa, electro-diálisis, nanofiltración) Técnicas de sorción
Químicos	Floculación Coagulación electrocinética Métodos de oxidación convencionales Procesos enzimáticos Irradiación Electroflotación Oxidación térmica por aire húmedo

Los colorantes sintéticos poseen una gran estabilidad química convirtiéndolos en compuestos recalcitrantes, haciendo que tratamientos comunes de aguas residuales como la digestión aeróbica, agentes oxidantes y el tratamiento con luz no sean muy efectivas. En los procesos usando membranas, los colorantes son retenidos en las membranas requiriendo un tratamiento posterior de limpieza. Además, tanto los tratamientos físicos como la biodegradación y la oxidación térmica por aire húmedo tienen sus limitaciones, en el primer caso al sólo retener los colorantes en la membrana necesitan un tratamiento posterior; en todo caso, se debe descartarse en forma apropiada en el segundo. En tratamientos por digestión aeróbica, los colorantes pueden intoxicar a los microorganismos Aquellos efluentes con alta demanda química de oxígeno producen grandes cantidades de furanos y dioxinas los cuales son subproductos tóxicos. Debido a ello, los POA son los más prometedores, ya que degradan los contaminantes usando radicales hidroxilos (*OH) que son lo suficientemente potentes como para mineralizar la estructura sin la necesidad de aplicar un tratamiento posterior (3,14).

No obstante, los investigadores se encuentran constantemente en la búsqueda de técnicas que sean económicamente viables ya que las condiciones de cada proceso suele variar dependiendo del contenido del efluente, el destino de los productos y los costos de operación que se ven directamente influenciados por el tipo de maquinaria, productos químicos y tejidos que usará colorante líquido o sólido dependiendo del proceso que se realice (3,11).

Los colorantes comerciales se pueden clasificar de acuerdo a: **a)** su estructura química (**Figura 3**), **b)** su aplicación y **c)** la carga de la partícula al disolverse, tales como los aniónicos, catiónicos y los no iónicos.

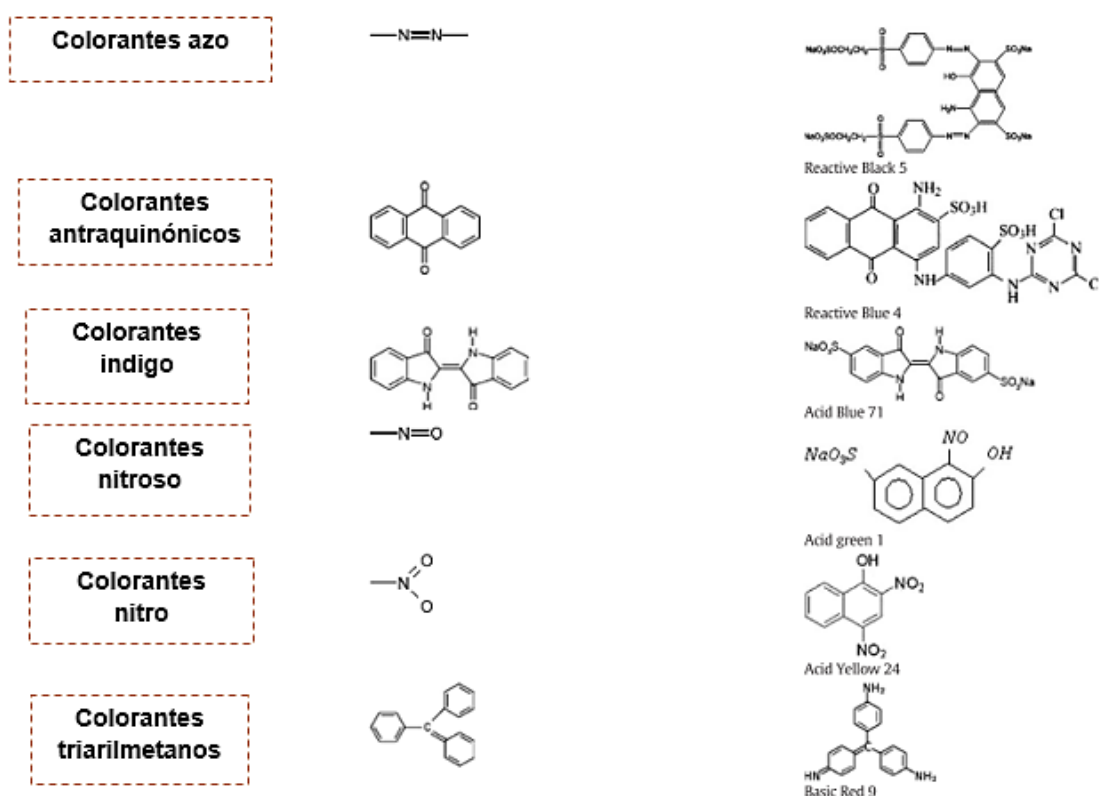


Figura 3: Clasificación de los colorantes de acuerdo a su estructura química (Adaptación de Yagub et al.) (16).

1.3. Rodamina B como contaminante emergente

La rodamina B es un colorante orgánico soluble de peso molecular 479.02 g/ mol , es usado en la industria textil para el teñido, marcadores fluorescentes para el testeo microscópico estructural, teñidos, colorantes laser, y fotosensibilizador también es usado como marcador biológico en la investigación biomédica debido a su gran versatilidad. Sin embargo, está asociado a efectos carcinogénicos y neurotóxicos; daño en el tracto respiratorio, ojos y piel, así también, puede interferir en la penetración de la

luz, reduciendo la fotosíntesis y respiración en las plantas (3,14). La estructura de la RhB está relacionada a los triarilmetanos y xantenos (**Figura 4**), tiene un grupo amino catiónico y un grupo carboxílico (-COOH), de esta manera, dependiendo del pH, se encuentra en la forma catiónica o zwitteriónica (**Figura 4**). La RhB es más grande que otros colorantes como el anaranjado de metilo o el azul de metileno (17). Este colorante así como los otros usados por las industrias textiles son muy estables, además de ser muy peligrosos por la formación de metabolitos e intermediarios que son perjudiciales para el medio ambiente, además de hacer al agua potable no apta para su consumo (3,15,17).

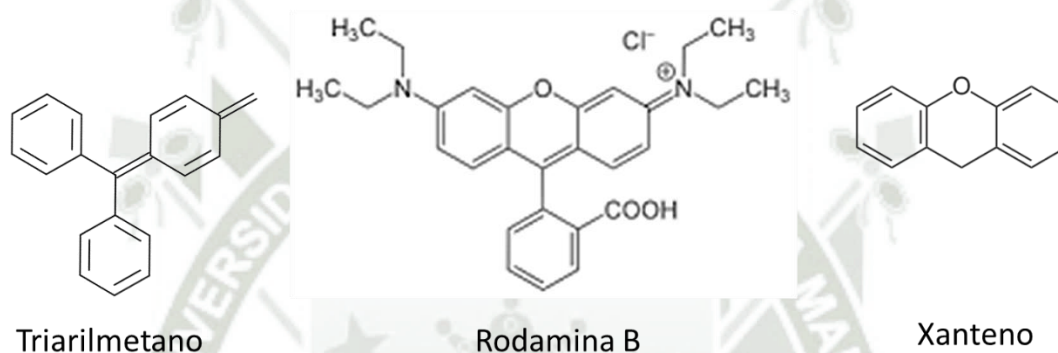


Figura 4: Estructura del triarilmetano, Rodamina B y xanteno

1.4. Regulación de contaminantes emergentes en el agua.

Muchas ciudades han tomado medidas para regular los CE; sin embargo las PTAR no cuentan con estándares ni guías para tratar estos micro contaminantes (8). Además, muchos productos de cuidado personal, compuestos farmacéuticamente activos y químicos aún no son considerados en dichas medidas (8). El tratamiento del agua residual urbana ha sido reconocido como una de las mayores medidas a tomar para lidiar con la escasez de agua ya que podría ser una alternativa para el suministro de agua para el riego de los cultivos. Es por ello que recientemente la Unión Europea ha propuesto una serie de criterios mínimos para aguas reusadas que pueden ser propuestas para su uso en la irrigación y recarga acuífera (5).

Los esfuerzos de los diferentes países y organizaciones para hacer frente a los CE han ido incrementándose y evolucionando con el pasar de los años. Por ejemplo:

- En el año 2000 el Parlamento Europeo y el Consejo de la Unión Europea estableció algunas guías con el fin de que el uso de los cuerpos de aguas sea

sostenible y seguros al ser utilizados como agua potable para la población europea (10).

- En los años 2001, 2006 y 2011 China desarrolló como parte de su Plan Nacional de Cinco Años, programas con el fin de investigar sustancias que amenazan la calidad de sus recursos naturales, y de esta forma lograr avances en la protección del medio ambiente. Esto se llevó a cabo a través de diversas estrategias como la reducción de emisiones de contaminantes principales, mejor monitoreo del medio ambiente y refuerzo del control de contaminación (10).
- En los años 2014 al 2018, la UNESCO como parte de su programa “Iniciativa Internacional en Calidad de Agua para promover la investigación científica” desplegó un Proyecto de Contaminantes Emergentes en Aguas y Aguas Residuales donde participaron expertos en políticas y científicos de diferentes organizaciones de los diferentes países con experiencia en contaminantes emergentes y calidad de agua (10).

De la misma manera, países como Brasil, Argentina, Colombia, Venezuela y México han realizado unos cuantos estudios donde los contaminantes encontrados con más frecuencia son la cafeína, el ibuprofeno, la trimetoprima, el sulfametoxazol, la carbamazepina y el naproxeno. Lamentablemente, Latinoamérica tiene una política de regulación de contaminantes muy pobre, esto viene acompañado de una falta de información y conocimientos de la presencia e importancia de los CE en aguas residuales. Por su parte, Perú, junto con Panamá y Nicaragua, es uno de los países con menor información en este campo, lo cual se debe al gran costo que implica el estudio de ellos, acompañado de una falta de intereses en políticas públicas ambientales (18).

2. Tratamiento de aguas que contengan contaminantes emergentes

Debido a la problemática de los CE, se han desarrollado tecnologías avanzadas de tratamiento de aguas que han mostrado ser eficientes en su degradación. Estas son clasificadas en: a) procesos de oxidación avanzada, b) tecnologías de cambio de fases como lo son la tecnología de membranas y la adsorción y c) tratamientos biológicos. La **Tabla 3** menciona distintos tipos de cada clasificación (10). En este trabajo, solo nos enfocaremos en los procesos de oxidación avanzada (POA).

Tabla 3: Porcentaje de estudios de las diferentes tecnologías avanzadas de tratamiento de aguas (10).

Procesos de Oxidación Avanzada		Materiales de adsorción		Tecnología de membranas	
Fotocatálisis	31%	Materiales carbonosos	55%	Osmosis reversa y directa	40%
Basada en ozono	20%	Biomateriales	24%	Nanofiltración	30%
Basadas en Fenton	14%	Silica	8%	Ultrafiltración	22%
Radicales sulfatos	13%	Minerales de arcilla	8%	Microfiltración	8%
Métodos de ultrasonido	11%	Óxidos de metal	1%		
Oxidación electroquímica	11%	Resinas de intercambio	0.3%		

2.1. Procesos de oxidación avanzada (POA)

Los POA son denominados tecnologías fisicoquímicas que se basan en la generación *in-situ* de especies oxidantes que tienen una gran reactividad con materia orgánica e inorgánica por reacción de agua o H_2O_2 con catalizadores en la presencia o ausencia de irradiación UV, entre estas especies destacan los radicales hidroxil ($*OH$) y el radical superóxido (O_2^*) que tienen una actividad superior al ozono, oxígeno atómico, permanganato, radical perhidroxil y cloro(4,10,19–21). Muchos trabajos en esta área de investigación se han orientado a diseñar métodos que consigan una inmovilización, soporte o modificación de los catalizadores con el propósito de lograr su recuperación de una forma sencilla y reutilizarlo para otros procesos (10).

Las limitaciones de algunos procesos de tratamiento de aguas residuales son los altos costos operativos debido al uso de productos químicos y la energía requerida. Estos procesos implican el uso de agentes oxidantes como peróxido de hidrógeno (H_2O_2) u ozono (O_3), catalizadores (iones metálicos, óxidos de metales, electrodos), e irradiación (luz UV, luz solar) separado o en combinación con diversas condiciones como baja temperatura o presión (20). No obstante, algunos estudios afirman que los procesos de ozonización, Fenton y Foto-Fenton serían una buena solución para el tratamiento preliminar de aguas residuales de hospitales, ya que Foto-Fenton además de mostrar una efectiva biodegradabilidad, también actúa como desinfectante removiendo así coliformes totales y termo-tolerantes (8), por ende la aplicación de procesos de oxidación avanzada son parte de la tendencia de investigación en cuanto a contaminantes emergentes. La **Tabla 4** nombra ejemplos de los POA más usados.

Tabla 4: POA fotoquímicos y no fotoquímicos más comunes (12).

POA No-Fotoquímicos	POA Fotoquímicos
Ozono (O ₃)	Fotólisis (UV + H ₂ O ₂)
Fenton (Fe ⁺² + H ₂ O ₂)	Fotocatálisis (Luz + Catálisis)
Electrólisis (Electrodos + Energía)	Foto-Fenton (Luz solar + Fenton)
Sonólisis (Ultrasonido)	
Microondas + H ₂ O ₂	

La aplicación de los POA en el tratamiento de efluentes altamente contaminados y complejos, como los desagües de procesos industriales, han demostrado ser efectivos. No obstante, estas tecnologías son afectadas por la composición de la matriz (por ejemplo: materia orgánica) que contenga los contaminantes a destruir ya que podrían causar el desarrollo de otras reacciones (10,22).

Dentro de los POA están las siguientes tecnologías:

Ozonización catalítica y ozonización: El potencial de oxidación del ozono ($O_3 + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow O_2 + H_2O$) es 2.07 V pudiendo este oxidar diversos contaminantes orgánicos al reacciona con ayuda de un catalizador para formar radicales hidroxilos(4). Existen dos tipos de ozonizaciones: heterogénea y homogénea; esta última usa catalizadores líquidos que están compuestos generalmente de iones metálicos como Mn⁺², Cd⁺², Co⁺², Cr⁺³, Fe⁺², Ni⁺², Zn⁺² y Ag⁺. La concentración del ozono es de gran importancia en la degradación de los compuestos, ya que el coeficiente de transferencia de masa volumétrica y la tasa de transferencia de masa incrementa proporcionalmente con su concentración (4).

Oxidación fotocatalítica: Los catalizadores usados tienen la capacidad de absorber energía, excitar las moléculas para poder formar electrones (e⁻) con habilidad reductora y huecos (h⁺) con habilidad oxidante. Es así, que el O₂ se reduce formando radicales superóxidos (O₂⁻) por acción de los e⁻ y los h⁺ que migran a la superficie de los fotocatalizadores donde el H₂O se oxidará para generar radicales hidroxilo (*OH), los cuales serán los responsables de la degradación del contaminante (**Figura 5**) (4).

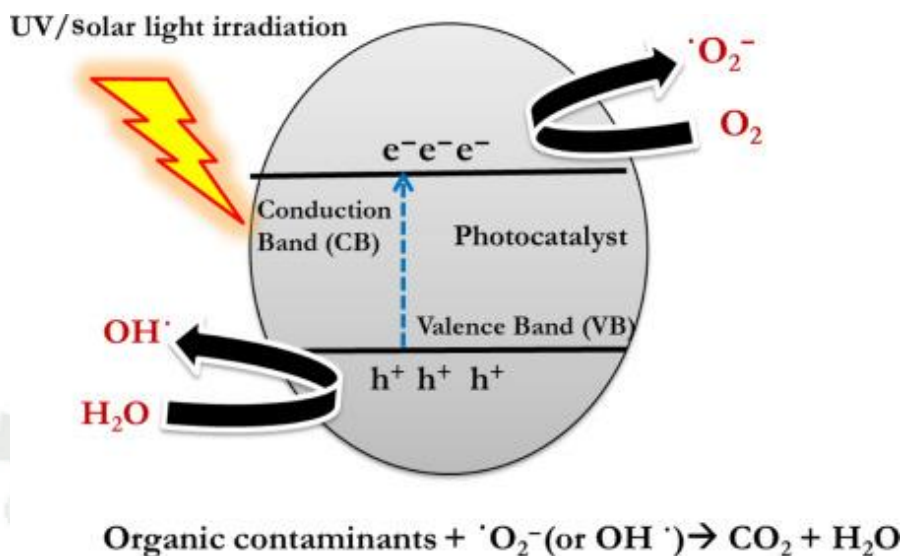


Figura 5: Mecanismo general de reacciones fotocatalíticas (23).

Oxidación electroquímica: Su mecanismo de acción incluye oxidación directa e indirecta. La primera emplea ánodos, los cuales reaccionan directamente con la materia orgánica generando una pérdida de electrones para formar compuestos de moléculas más pequeñas. Por otro lado, la segunda genera productos intermedarios (radicales hidroxilos) con un alto potencial de oxidación que serán responsables de degradar las sustancias orgánicas (4) (**Figura 6**).

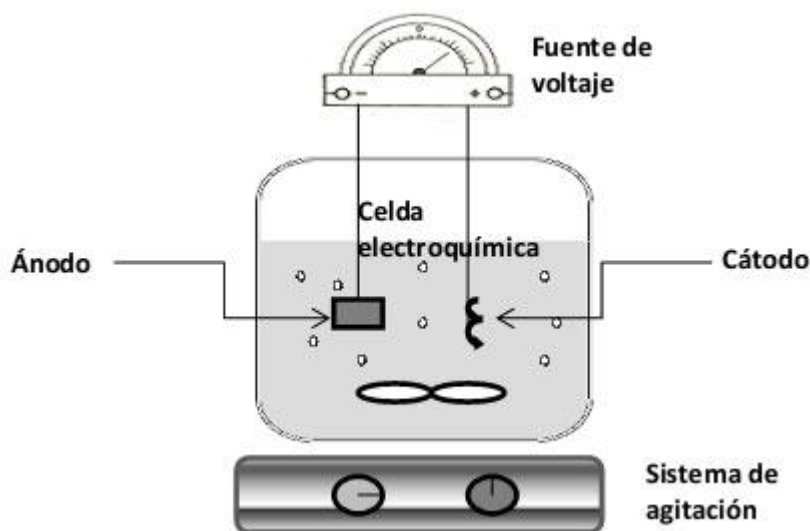


Figura 6: Proceso de oxidación electroquímica (24).

2.2. Fenton clásico

La reacción Fenton utiliza como reactivos la mezcla de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y una sal ferrosa los cuales son inestables y tienden a perder su actividad si no son transportados y almacenados con mucho cuidado (25). El fundamento de este proceso es la formación de radicales HO^* por la interacción de H_2O_2 con hierro ferroso (Fe^{2+}) en medio ácido. De esta forma el hierro al ser un catalizador no se consume (**Ecuación 1**) sino que se regenera a partir del hierro férrico (Fe^{3+}) (**Ecuación 2**) (4,19,26).



El proceso Fenton es considerado un proceso industrial viable para operar a condiciones ambientales de presión y temperatura, cuyos componentes reactivos son fáciles de manejar. El proceso cuenta con grandes ventajas como son las siguientes: (26)

- Correcta aplicación para diversos tipos de contaminantes, efluentes y cargas orgánicas.
- Biodegradación de compuestos orgánicos refractarios.
- Instalaciones y equipos sencillos.
- Escalabilidad del proceso.
- Menores costos de inversión y explotación en comparación a otros POA.
- Reactivos fáciles de conseguir y manipular.
- No da lugar a la aparición de compuestos orgánicos halogenados (AOX).
- Reduce la toxicidad en los efluentes.
- Aporta un tratamiento de coagulación debido a la precipitación de algunos contaminantes con el Fe^{3+} .

Sin embargo, también presenta desventajas: (4,25)

- Grandes cantidades de lodo con presencia de hierro (oxihidróxido) que es difícil de desechar.
- Se necesita trabajar a pH ácido.

La **Figura 7** presenta las etapas de un proceso de oxidación avanzada Fenton, que consiste en una reacción de oxidación que ocurre a un pH aproximado a 3, seguida por una etapa de neutralización, y una de coagulación de la materia suspendida. Cada una

de las etapas ocurre en un reactor que es independiente y opera en modo secuencial (26).

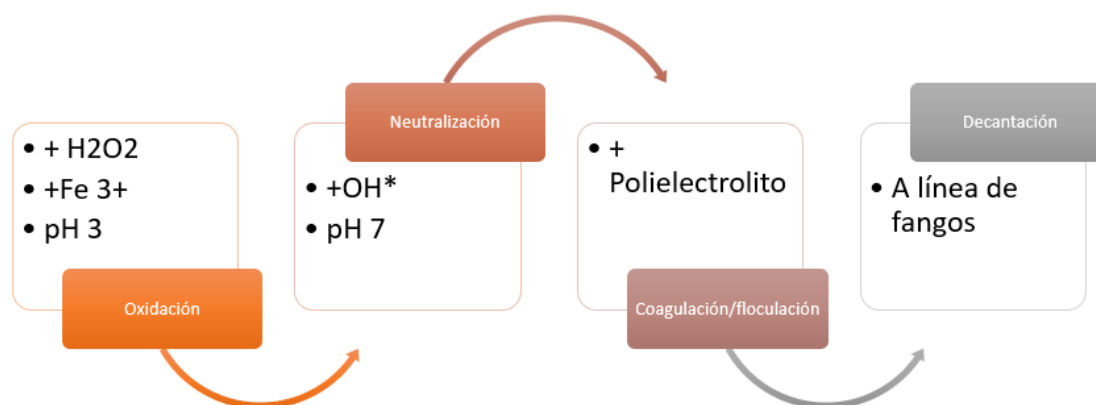


Figura 7: Esquema general de un Proceso de Oxidación Avanzada Fenton en el tratamiento de aguas residuales (26).

2.2.1. Fenton heterogéneo

Este sistema es muy similar al Fenton clásico ya que es una reacción entre el H_2O_2 y el Fe pero utiliza una matriz sólida; como consecuencia, la reacción ocurre en la superficie o sub-superficie y hay una menor probabilidad de formación de lodo. Esta es una alternativa prometedora ya que es de fácil separación y menos dependiente del pH. Como resultado, se simplifica el proceso, se maneja de mejor manera el catalizador y se evita una contaminación secundaria; es por ello que los catalizadores utilizados en este sistema pueden ser reciclables en un amplio rango de pH (3.0-9.0) para evitar el paso de la acidificación, neutralización del proceso. Además; tener a) mejor rendimiento de *OH en comparación a los catalizadores usados en sistemas homogéneos y b) estabilidad aun así exista la presencia de metales activos en la operación (25,27–29). La mejora de la actividad en Fenton heterogéneo se explica por 2 razones principales: (25)

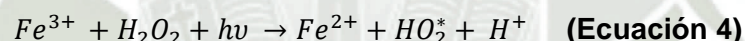
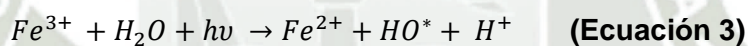
- Los catalizadores a base de hierro usualmente son inmovilizados en algunos soportes como por ejemplo grafeno, arcilla y carbón activados a través de métodos de preparación como lo es el método hidrotérmico.
- Al estar en una solución heterogénea, el catalizador tiene una mayor facilidad de transferir electrones, acelerando así la reducción de Fe^{+3} a Fe^{+2} y optimizando la reacción Fenton.

No obstante, a pesar de lo anteriormente mencionado los sitios activos en los catalizadores heterogéneos son menos accesibles por un efecto de impedimento estérico, es por ello que se busca la constante mejora y búsqueda de un catalizador que tenga las propiedades de un Fenton homogéneo y heterogéneo (fácil recuperación, estabilidad y reusabilidad) (29).

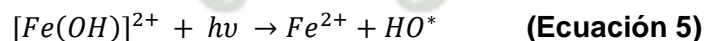
2.3. Fotofenton

Este proceso usa radiación UV o visible combinado con H_2O_2 y sales de hierro, las cuales producen una mayor cantidad de radicales y por ende la tasa de degradación de los contaminantes orgánicos también se incrementa (30).

Como ya ha sido mencionado, uno de los inconvenientes del proceso Fenton es que puede acumular iones de Fe^{3+} durante el proceso y una vez que todo el Fe^{2+} ha sido consumido la reacción ya no es viable, es por ello que en Fotofenton se da una regeneración de los iones Fe^{3+} y los nuevos iones ferrosos reaccionan de nuevo con el peróxido de hidrógeno formando radicales hidroxil e iones férricos, continuando de esta manera con el ciclo. **Ecuaciones 3 y 4** (30).



Además, Fotofenton a diferencia de Fenton ofrece un mejor desempeño a un pH ácido, ya que a este pH los complejos Fe^{3+} son más solubles y $Fe(OH)^{2+}$ es más Fotoactivo, adicionalmente, el proceso fenton necesita dos moléculas de H_2O_2 , mientras que el fotofenton sólo una ya que se utilizan los fotones para reducir el Fe^{3+} a Fe^{2+} . Por último pero no menos importante, gracias a una fotólisis directa; el H_2O_2 produce también HO^* , favoreciendo la degradación de los contaminantes **Ecuaciones 5 y 6** (25,30).



2.4. Fotocatálisis

Los semiconductores como el TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , CdS y ZnS tienen la capacidad de actuar como sensibilizadores en presencia de una luz que es inducida en procesos redox, ya que por su estructura electrónica tienen la característica de tener una banda de valencia llena y una vacía. Esta característica es muy útil en reacciones de fotodegradación orgánica, ya que genera radicales libres a partir del H_2O presente en el

medio acuoso que intervendrán en los POA, optimizando así la degradación de una gran cantidad de compuestos orgánicos refractarios a biodegradables, mineralizándolos eventualmente a CO_2 y H_2O los cuales son inocuos (31,32).

Estos fotocatalizadores han alcanzado relevancia en el tratamiento de aguas residuales ya que: (32)

- Trabajan a temperatura y presión ambiental.
- Mineralizan totalmente los compuestos.
- Tienen bajos costos operativos.

2.5. Adsorción

Se define como la acumulación de una sustancia en la interfase de dos fases que pueden ser gas-sólido o líquido-sólido. Aquella sustancia que se acumula en la interfase es denominada como adsorbato mientras que el sólido donde ocurrirá se denomina como el adsorbente. La adsorción se divide en dos tipos: a) adsorción química: un fuerte enlace une las moléculas o iones del adsorbato a la superficie del adsorbente por un intercambio de electrones y b) adsorción física: los enlaces intrapartículas del adsorbato y adsorbente son débiles, por ende, en la mayoría de casos es irreversible (16).

La adsorción física es la más usada y las fuerzas principales que controlan dicha adsorción son las de Van der Waals, interacciones dipolo-dipolo, polaridad, puentes de hidrógeno, etc. Existen diversos factores que pueden influenciar la eficiencia de la adsorción; dentro de ellas, se encuentran las interacciones adsorbato-adsorbente, el tamaño de partícula del adsorbente, el pH, la temperatura, el área superficial del adsorbente, el ratio del adsorbente-adsorbato y el tiempo de contacto (16). A continuación, se explica un poco más del efecto del pH y la cantidad del adsorbente:

- **Efecto del pH de la solución:** es uno de los factores más importantes que afectan la capacidad del adsorbente, la variación en el pH conduce a una modificación en el grado de ionización del adsorbato y las propiedades superficiales del adsorbente. La capacidad de adsorción a la superficie y los centros activos se determinan por el pH al cual la carga superficial es cero (punto de carga cero, pH_{pcc}) y son usados para cuantificar y determinar las propiedades electrocinéticas de una superficie. Por ejemplo, un adsorbente con grupos funcionales OH^- favorecerá la adsorción de colorantes catiónicos ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{pcc}}$) mientras que un adsorbente con carga positiva favorecerá la adsorción de los colorantes aniónicos ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{pcc}}$) (16).

- **Efecto de la cantidad del adsorbente:** la cantidad de adsorbente es un parámetro importante para determinar la capacidad de adsorción para una determinada cantidad de adsorbente en condiciones definidas. Usualmente, el porcentaje de remoción se incrementa cuando la dosis del adsorbente aumenta ya que la cantidad de sitios de sorción incrementará proporcionalmente (16).
- **Efecto de la temperatura:** cuando el incremento de temperatura aumenta la adsorción, el proceso es endotérmico debido a un incremento de la movilidad de las moléculas del adsorbato y un incremento de los sitios activos para la adsorción, por otro lado si la adsorción disminuye cuando la temperatura se incrementa entonces el proceso será exotérmico ya que un incremento de temperatura disminuiría las fuerzas adsorptivas entre en adsorbato y la superficie del adsorbente (16).

3. Catalizadores

3.1. Catalizadores basados en Hierro

Los catalizadores utilizados en las reacciones Fenton heterogéneas o también denominados procesos “Fenton-like” abarcan distintos tipos de categorías, sin embargo; todos como parte de su composición tienen el Fe necesario para que ocurra la reacción Fenton. Estos catalizadores basados en hierro han ganado amplia cabida dentro de los catalizadores para el tratamiento de aguas ya que tienen una baja toxicidad, son de naturaleza benigna para el medio ambiente, se sintetizan fácilmente, tienen una buena biocompatibilidad y por último pero no menos importante, el Fe es abundante en la corteza terrestre (4,29). Dentro de los catalizadores basados en Fe podemos encontrar las siguientes categorías: (4)

- a) **Minerales de Hierro:** magnetita, geotita, ferrita, ferrihidrita, turmalina.
- b) **Hierro zero-valente (ZVI)**
- c) **Otros metales solos y óxidos de metal:** MnO_2 , TiO_2 , Pd.
- d) **Materiales cargados de hierro y óxido de hierro (usados como soportadores):** Alúmina, carbón, sílica, zeolita, biosorbentes, arcilla.
- e) **Estructuras metálicas-orgánicas:** materiales funcionales cristalinos, compuestos de ligandos orgánicos y metales de transición.

Asimismo, a lo largo de los años y de acuerdo a las necesidades requeridas para tratar los CEs, se han sintetizado estos catalizadores con diversos métodos de preparación (**Tabla 5**): (29)

Tabla 5: Métodos de preparación de catalizadores basados en Fe.

METODO DE PREPARACIÓN	USO	CATALIZADORES PREPARADOS
Metodo de plantilla libre. - los catalizadores son contruidos de bloques a partir de bloques de construcción moleculares o atómicos mediante un autoensamblaje.	Es la forma más simple y sencilla de sintetizar óxidos de hierro y nanopartículas metálicas de Fe (NPs).	<ul style="list-style-type: none"> • Fe_2O_3 • Fe_3O_4 • $FeOOH$ • $Fe_{3-x}Co_xO_4$, $Fe_{3-x}Cu_xO_4$ y $Fe_3O_4-CeO_2$ • Hidróxidos dobles laminados de CuNiFe (LDHs).
Metodo Sol-gel	Utilizada para la síntesis de catalizadores nanoestructurados debido a su buena distribución de tamaño en los productos y su buen control de composición química.	<ul style="list-style-type: none"> • $BiFeO_3$ • $LaFeO_3$
Metodo de impregnación	Utilizado para la síntesis de catalizadores de hierro suportados.	<ul style="list-style-type: none"> • Fe_2O_3/CeO_2 • Fe_2O_3/Mn_2O_4
Metodo hidrotérmico	Util para sintetizar catalizadores de alta pureza cristalina a partir de precursores acuosos.	<ul style="list-style-type: none"> • Nanocompuestos de óxido de hierro asistido con níquel ($Ni@FeO_x$).
Metodo basado en plantilla. - facilita la formación de estructuras porosas durante el proceso de autoensamblaje de los catalizadores.	Metodo de plantilla fuerte Maniobra efectiva, simple y controlable para construir materiales estructurados delicados. Las plantillas duras tienen un buen confinamiento físico y alta estabilidad para diseñar diversas geometrías en los materiales, así como escalas de micrómetros a nanómetros.	<ul style="list-style-type: none"> • Núcleo de Fe_3O_4 y una cubierta mesoporosa de doble capa Fe_2O_3/C ($Fe_2O_4@Fe_2O_4/C$).
Metodo de plantilla suave.	Utiliza un ensamblaje supramolecular de moléculas anfifílicas como plantillas, las nuevas plantillas formadas son metaestables y removidas con mayor facilidad.	<ul style="list-style-type: none"> • Nanopartículas de cascara de yema ($Fe^II@SiO_2$ YSNs). • Nanopartículas estructuradas con base magnética: núcleo de magnetita y cubierta de sílice mesoporosa decorada con nanopartículas de cobre ($Fe_3O_4@SiO_2@Cu$).

3.2. Oxiclورو de hierro (FeOCl)

Este es un catalizador heterogéneo poco dependiente del pH que ha demostrado tener una excelente actividad en la degradación de compuestos orgánicos, por su estructura cristalográfica empilada en capas denominada "Van der Waals" presentando una gran cantidad de Fe insaturado en la superficie, que al estar expuesto, es capaz de promover con mayor facilidad la reducción del Fe^{+3} a Fe^{+2} ; junto a la electrofilicidad que presentan el Cl y el O, le confieren la capacidad de una eficiente transferencia de electrones del

H_2O_2 al Fe^{+3} el cual actuará como precursor en la reacción, facilitando la ruptura homolítica del H_2O_2 para formar radicales $\cdot\text{OH}$ (27,29,33). Adicionalmente, gracias a su superficie de característica polar compuesta de átomos de hierro insaturados, los procesos fisicoquímicos implicados en el proceso de degradación tales como la complejación, adsorción del H_2O_2 y desorción de aniones se ven favorecidos (29).

En cuanto al mecanismo de regeneración de Fe se explica de la siguiente manera:

- Como se observa en la **Figura 8**, este se da gracias a una eficiente activación del H_2O_2 y la formación de HO^* . Primero el Fe^{+3} se convierte fácilmente a Fe^{+2} produciendo O_2^- por su reacción con el H_2O_2 , luego de esto el Fe^{+2} formado anteriormente reacciona de nuevo con el H_2O_2 generando HO^* y completando así el ciclo redox (33).

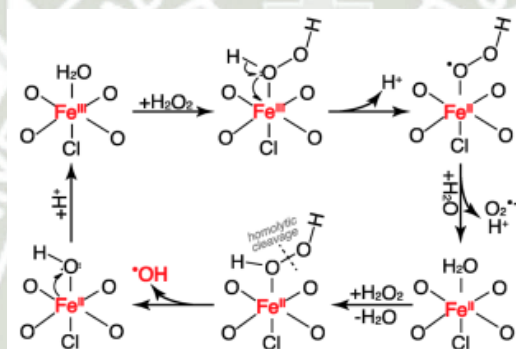


Figura 8: Regeneración de $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$ en las nanocapas del FeOCl cuando reacciona con el H_2O_2 (33).

Adicionalmente, se ha hallado que este catalizador tiene una brecha energética más reducida que otros catalizadores de Fe. Es debido a dicha propiedad que mejora su actividad bajo la luz UV en la reacción Fotofenton. A la par, también trabaja a un rango de pH bastante amplio haciendo su manejo mucho más sencillo evitando la formación de contaminantes secundarios que se dan con los otros catalizadores (34).

3.3. Antecedentes de estudio del FeOCl como catalizador heterogéneo en Fenton

El catalizador FeOCl recién está empezando a ganar apogeo en el campo de la investigación de tratamiento de aguas residuales, por lo que las publicaciones son aún limitadas. A continuación, se mencionan artículos recientes y relevantes a este trabajo que han sido estudiados en la remoción de algunas drogas presentes en aguas, ya que son uno de los compuestos emergentes con mayor prioridad en el campo de la investigación del tratamiento de aguas residuales.

Chen Y. et al. usaron a la rodamina B como el contaminante de estudio, sin embargo; a diferencia de otros artículos; se enfocaron en el estudio de la adsorción que puede tener el FeOCl adicional a su capacidad de degradación en la reacción heterogénea Fenton. Los resultados mostraron que este catalizador tiene una alta capacidad adsorbente y que dicha propiedad podría afectar en los resultados que se reportan, siendo necesario considerar la adsorción como un parámetro a considerar cuando se evalúa la degradación del FeOCl en contaminantes emergentes (1).

Cao Y. et al. estudiaron la capacidad de este compuesto de degradar la tetraciclina, que es un antibiótico de amplio espectro usado en el campo médico y de crianza de animales, no obstante; su absorción es pobre (el 30% al 90% es excretado a través de heces y orina respectivamente) y su remoción en plantas de tratamiento es del 60% aproximadamente. Como resultados se obtuvieron que el sistema FeOCl/H₂O₂ puede degradar hasta el 92.9% de la tetraciclina en 60 minutos en un pH de 4 y un 90% en un pH de 7 (35).

Sun S. et al. usaron al FeOCl para estudiar la degradación de la carbamazepina en una reacción de Fotofenton; se determinó que bajo las siguientes condiciones: 0,2 g/L de catalizador, luz UV, una concentración de 10 μM de H₂O₂ y 100 μM de carbamazepina se logró una remoción del 90% en 30 minutos. Adicionalmente, se hicieron pruebas de estabilidad del catalizador, donde después de 5 ciclos de 30 minutos el desempeño bajó de 98.7% a 83.2%, demostrando su potencial reutilización (36).

Por último, Chen Y. et al. emplearon el agente oxidante peroximonosulfato (PMS), ya que según algunos estudios este ha demostrado ser más selectivo para oxidar sustancias micro-orgánicas, y el catalizador FeOCl en la reacción Fenton con el propósito de observar su capacidad de degradación en el antidepresivo tricíclico Imipramina, 6 fármacos y otros 2 compuestos en aguas reales. La eficiencia para la Imipramina fue de 65,6% usando 0,1 g.L⁻¹ de FeOCl y 1 mM de PMS después de 30 minutos y a un pH inicial de 6,0, adicionalmente cuando se hicieron estudios para estudiar el desempeño en aguas reales del sistema FeOCl/PMS la degradación fue de 57,1%, 77,4%, 37,4%, 36,7%, 61,0% y 65,6% para etilparabeno, desipramina, nitrobenzeno, propanolol, metilparabeno, e imipramina respectivamente después de 30 minutos de reacción, a pesar de tener la presencia de materia orgánica que podría inhibir la remoción de los contaminantes (37).

3.4. Radicales libres en Fenton y Fotofenton.

Los radicales *OH reaccionan inmediata y aleatoriamente con los compuestos orgánicos e inorgánicos en una tasa aproximada de 10^7 y 10^{10} $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ logrando alterar a los compuestos orgánicos a través de interacciones radical-radical, abstracción del hidrógeno de ciertos grupos funcionales y transferencia directa de electrones, generando de esta forma la mineralización y conversión completa de compuestos tóxicos orgánicos a H_2O , CO_2 y ácidos inorgánicos en el mejor de los casos o sino convirtiéndolos en residuos menos tóxicos, simples y listos para ser tratados (10).

3.5. Comportamiento del FeOCl a través de diversos pH.

Los estudios han demostrado que la reacción tradicional de Fenton muestra una mayor eficacia en el rango de pH 2-4, ya que usualmente a pH muy altos o bajos los catalizadores a base de hierro tienden a desactivarse por hidrólisis, precipitación del Fe^{3+} o cargarse negativamente o positivamente, repeliendo así el contaminante orgánico (4,25).

No obstante, el rango de pH óptimo y el pH donde la eficiencia de la degradación de los contaminantes orgánicos disminuye depende del proceso y experimento Fenton que se esté llevando a cabo ya que las condiciones experimentales, el tipo y concentración del contaminante, así como el catalizador empleado variará en los diferentes procesos (25).

3.6. Importancia de la concentración del catalizador en la reacción.

Como ya se mencionó párrafos atrás, el Fe^{2+} como catalizador cumple un rol bastante importante en la reacción de degradación de los contaminantes orgánicos puesto que el Fe^{2+} y H_2O_2 reaccionan en cantidades estequiométricas por lo que la concentración de los radicales formados dependerán de la concentración de ambos reactantes., además, a mayor cantidad de catalizador en la reacción, mayores son los sitios activos que se encargan de descomponer el H_2O_2 .Sin embargo, una cantidad excesiva del Fe^{2+} complicaría la reacción por la formación de lodos, el efecto captación del HO^* por el Fe^{2+} y como consecuencia lógica los costos operacionales se verían incrementados (4,25).

3.7. Importancia de la concentración del agente oxidante en la reacción.

Al igual que en el caso de catalizador, al reaccionar en cantidades estequiométricas, la actividad aumentará con la concentración del oxidante No obstante, una cantidad

elevada de H_2O_2 incrementa los costos operacionales por un efecto de captación de HO^* por el H_2O_2 que afectaría de forma negativa la degradación (4,25).

3.8. Mejora de la actividad catalítica del FeOCl a través de la adición de otros elementos/compuestos y estudio de diversos contaminantes emergentes.

Yang X. et al. elaboraron modelaron y estudiaron la cinética del oxiclورو de hierro suportado en sílica ($\text{FeOCl}/\text{SiO}_2$) en la degradación de Bisfenol A (BPA), (ha demostrado causar problemas de obesidad, pubertad temprana, neurológicos, reproductivos, cáncer de próstata, cáncer de mamas y diabetes), sin embargo; es utilizado como un intermediario en la fabricación de plásticos y puede ser un contaminante en aguas. Los resultados mostraron un incremento en el área superficial debido a una buena dispersión del FeOCl en la sílica, optimizando así la degradación de los compuestos orgánicos. Además de ello, la degradación del BPA en presencia del H_2O_2 fue casi completada a los 180 minutos (38).

Sabri M. et al. desarrollaron un estudio del $\text{TiO}_2/\text{FeOCl}$ con la adición del persulfato (PS) como agente oxidante. El dióxido de titanio TiO_2 es un fotocatalizador con una gran fotoactividad e inocuidad que es popular actualmente en la purificación de aguas residuales, sin embargo; tiene la desventaja de tener la brecha energética y la fácil recombinación de cargas (electrón y agujeros). La actividad se puede mejorar modificando la superficie, dopando con un no metal o acoplamiento con algún metal. El estudio demostró que el sistema $\text{TiO}_2/\text{FeOCl}$ (20%)/PS degradó el colorante rodamina B en 90 minutos, tuvo una constante de degradación de 3.4, 7.3, 8.5 y 2.6 para los colorantes azul de metileno, anaranjado de metilo, rodamina B y fucsina respectivamente, y tuvo un desempeño exitoso después de cuatro corridas demostrando su estabilidad (39).

Liu Z. et al. por otro lado, investigaron al FeOCl en un sistema electro-Fenton heterogéneo para degradar ciprofloxacino. Para ello se utilizó un cátodo de filtro de grafito (GF), el cual ha demostrado ser un material de fácil modificación, disponibilidad comercial e integridad mecánica, así como sulfuro de molibdeno (MoS_2) el cual es un sulfuro de metal de transición laminado que usado en Fenton actúa promoviendo la reducción del Fe^{+3} a Fe^{+2} por la oxidación del Mo^{+4} expuesto en superficie. Los resultados mostraron que $\text{GF}@\text{MoS}_2@\text{FeOCl}$ trabajando a un pH de 6 logró el 96% de la remoción del ciprofloxacino en 60 minutos, además de tener una buena estabilidad después de 6 corridas (40).

Pan X. et al. por su parte, modificaron al FeOCl incorporando nanotubos de carbón (CNTs), el cual es un material rico en electrones que facilitan la reacción redox de Fe^{+3} a Fe^{+2} , y también Fe_2O_3 con el fin de potencial su actividad catalítica y hacerlo escalable a nivel industrial. Los autores concluyeron que el sistema FeOCl/ Fe_2O_3 /CNTs degradó el 100% del colorante azul de metileno en un tiempo de 20 minutos usando una concentración baja de catalizador, H_2O_2 de 0.1 g.L^{-1} y 0.06 mM respectivamente. Su aplicación práctica se demostró añadiendo una membrana laminar al sistema con el fin de evitar una contaminación secundaria por el mismo catalizador (41).

Asimismo, Tan C. et al. doparon FeOCl con cobalto y estudiaron su capacidad de degradación del paracetamol y la fenacetina. El Co es un activador del agente oxidante peroximonosulfato, por ello en este estudio se propuso utilizarlo para reemplazar el H_2O_2 . Se concluyó que el sistema Co-FeOCl/ H_2O_2 degrada eficientemente al paracetamol y fenacetina (98.2% y 89.9% respectivamente), sin embargo; su rendimiento después de 3 ciclos se deteriora considerablemente (42).

Finalmente, Zhao J. et al. estructuraron un nuevo esquema Z incorporando al g- C_3N_4 , cuya área específica, alta respuesta a la luz visible y estructura 2D le confieren una mayor cantidad de sitios activos y actividad en reacciones Fotofenton. Como resultado, el sistema g- C_3N_4 /FeOCl-20 degradó el 90% del colorante rodamina B en 60 minutos con ayuda de radiación de luz visible y el 90% del antibiótico tetraciclina después de 20 minutos de radiación de luz visible, además de ello; se demostró que el H_2O_2 es importante durante la reacción ya que aporta los radicales libres necesarios para que ocurran las degradaciones (43).

3.8.1. Dopaje de metales raros en catalizadores

El mecanismo por el cual los semiconductores actúan es por la irradiación de la luz que excita a los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción.

Sin embargo, los pares huecos- electrones se pueden recombinar o reaccionar con los donadores o aceptores de electrones adsorbidos en la superficie de los semiconductores, sin producir radicales activos. esto se podría minimizar si estos donadores o aceptores se encuentren en la superficie. Los lantánidos pueden potenciar la actividad UV de los catalizadores facilitando la adsorción de los contaminantes orgánicos o actuando como aceptor de electrones y minimizando la recombinación del electrón con el agujero. Los lantánidos en baja concentración pueden aumentar la actividad por: (44)

- Atrapando los electrones evitando que ocurra una recombinación con el agujero.

- Su incorporación da lugar a estados de sub-brechas energéticas que reposan en la banda de conducción del semiconductor.
- Los electrones pueden ser excitados de la banda de valencia a los niveles 4f del elemento raro gracias a la luz visible.
- Los electrones atrapados pueden reaccionar con el oxígeno y formar especies reactivas de oxígeno.

A pesar de que el oxiclورو de hierro (FeOCl) presenta excelente actividad Fenton y Foto-Fenton por su especial estructura de empilamiento anteriormente mencionada, es necesario mejorarla encontrando un componente con estructura similar, que realce su actividad catalítica, y que incremente el área de contacto entre estos componentes. Para lograr este propósito se han estudiado principalmente tres elementos raros: Cerio, Lantano e Itrio (45,46).

El CeO₂ ha demostrado tener una actividad eficiente en sistemas Fenton heterogéneos para la degradación de compuestos orgánicos. En el caso de este elemento raro el ciclo redox se da por el Ce⁺³/Ce⁺⁴ el cual juega un rol importante para lograr una buena eficiencia en la reacción. El mecanismo por el cual se puede explicar este incremento de eficiencia es por la reacción catalítica del CeO₂-H₂O₂ principalmente en los sitios superficiales del Ce⁺³, generando un impulso en la constante de degradación en 10.8 veces más que el FeOCl. Además, la estructura CeO_x/FeOCl promueve una mayor estabilidad estructural al FeOCl y una separación eficiente en los pares de electrones fotogenerados, que contribuye a la mejora de la actividad catalítica actuando como mecanismo sinérgico (46).

El dopaje del La e Y ha revelado potenciar la actividad catalítica del FeOCl en una solución neutral bajo la estimulación de luz solar y a temperatura ambiente. Esto se da porque existe una mayor energía de adsorción con el H₂O₂ en los sitios del La e Y en comparación a los sitios del Fe, lo que genera que los electrones fotogenerados en la reacción sean atrapados por estos dos elementos raros, favoreciendo la descomposición del H₂O₂ y la producción de los radicales *OH (45).

Adicionalmente, se dan dos propiedades químicas intrínsecas muy interesantes que son importantes en su capacidad de transferencia de electrones al H₂O₂: (45)

- La longitud del enlace Fe-O en el FeOCl/La y el FeOCl/Y (1.81 Å y 1.82 Å) es más pequeño que con el FeOCl (2.06 Å) lo que genera una mayor interacción con el Fe-O en las estructuras que han sido dopadas .
- La longitud del enlace Fe-Cl en el FeOCl/La y el FeOCl/Y (2.33 Å y 2.31 Å) es

mayor que con el FeOCl (2.22 Å).

4. Orden de una reacción

El orden de una reacción química se refiere a la relación entre concentración y la velocidad de reacción de los reactantes de una reacción química se va a determinar experimentalmente por determinados parámetros. Dentro de las características del orden de reacción están: **a)** el orden de reacción no depende estequiométricamente de los coeficientes de los reactantes en una ecuación balanceada, **b)** sólo se considera la concentración de los reactantes y no de los productos formados al final de la reacción, **c)** el valor del orden de reacción se puede obtener por la sumatoria de los exponentes de los valores de concentración de la velocidad de reacción y **d)** el orden de la reacción representa la cantidad de reactantes cuya concentración afectará directamente a la velocidad de reacción (47).

Los órdenes de reacción pueden ser de: **a)** orden cero: la velocidad de la reacción no dependerá de la concentración de los reactantes, por lo tanto si alguna concentración cambia, la velocidad no se verá afectada, **b)** primer orden: la velocidad dependerá de la concentración de sólo uno de los reactantes; por más que haya más de un reactante, los demás no tendrán algún efecto en el orden, **c)** segundo orden: la velocidad de reacción será dependiente de la concentración de los dos reactantes o en su defecto del cuadrado de la concentración de uno de los reactantes y **d)** pseudo-primer orden: son tomadas como una aproximación de las reacciones de primer orden debido a una alta concentración de uno de los reactantes (47).

Para determinar la constante de una reacción (**k**) y/o órdenes de reacción se pueden utilizar los siguientes métodos:

- **Método gráfico:** en este método se dibuja un gráfico donde los puntos dentro de la gráfica deberán unirse siendo lineales o en su defecto llegando a la mayor linealidad posible. En el eje **x** siempre irá el tiempo y en el eje **y** irán los siguientes parámetros dependiendo del orden de reacción: **a) orden cero:** A (concentración del reactante), **b) primer orden:** $\ln A$ y **c) segundo orden:** $1/A$. La constante de reacción estará dada por el valor de la pendiente (47,48).
- **Método de las velocidades iniciales:** con este método también se puede determinar el orden de reacción variando la concentración de uno de los reactantes y manteniendo al otro constante. La constante será la diferencial de los tiempos y las concentraciones iniciales de la reacción (**Ecuación 7**): (47)

$$v_0 = \frac{\partial t}{\partial A}$$

Ecuación 7

- **Tiempo de vida media:** el tiempo en el cual la concentración del reactante se reduce al 50% se denomina el tiempo de vida media, de acuerdo a los distintos órdenes de reacción se emplearán distintas ecuaciones (**Ecuaciones 8,9 y 10**) (48).

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$$

Orden cero

Ecuación 8

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$$

Primer orden

Ecuación 9

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$$

Segundo orden

Ecuación 10

5. Potencial Z

El potencial Z (PZ), es también llamado potencial electrocinético y es el potencial al cual una partícula se mueve en un campo eléctrico. El PZ muestra la diferencia de potencial entre la doble capa eléctrica (DCE) de una partícula que es electroforéticamente móvil y la capa de un dispersante que lo va a rodear en un plano de deslizamiento (49).

La DCE es una doble capa adsorbida que se desarrolla cuando una partícula cargada se dispersa; la capa interna generalmente se forma por iones con una carga opuesta de la partícula (capa Stern). Ya que el campo electrostático de las nanopartículas se encuentra cargadas, una capa dispersa de iones con carga opuesta e igual crece más allá de la capa Stern, formando con esta la DCE. La disposición de esta capa dispersa varía en función a diversos factores como por ejemplo la concentración, la fuerza iónica, el pH, etc. Cuando un campo eléctrico es aplicado a dicha dispersión, las partículas cargadas serán desplazadas hacia un electrodo opuesto, logrando así la electroforesis. Asimismo, en esta capa dispersa habrá un plano hipotético que va a actuar como una interfase entre las partículas en movimiento y la capa del dispersante alrededor de este mientras ocurre la electroforesis, el potencial Z es el potencial en dicha interfaz fluido-partícula y el plano es la característica en el plano deslizante/cortante. La **Figura 9** es una representación de una partícula cargada negativamente, junto a ella se encuentra adherida la capa Stern con iones de la carga opuesta (iones positivos); seguidamente

se encuentra la capa difusa con cargas tanto positivas como negativas. Cuando ocurre la electroforesis, la partícula que ha adsorbido la DCE se desplazará a uno de los electrodos (electrodo positivo) a través del plano de deslizamiento convirtiéndose en la interfaz entre las partículas dispersantes y las móviles. El PZ será el potencial electrocinético de dicho plano de deslizamiento (49).

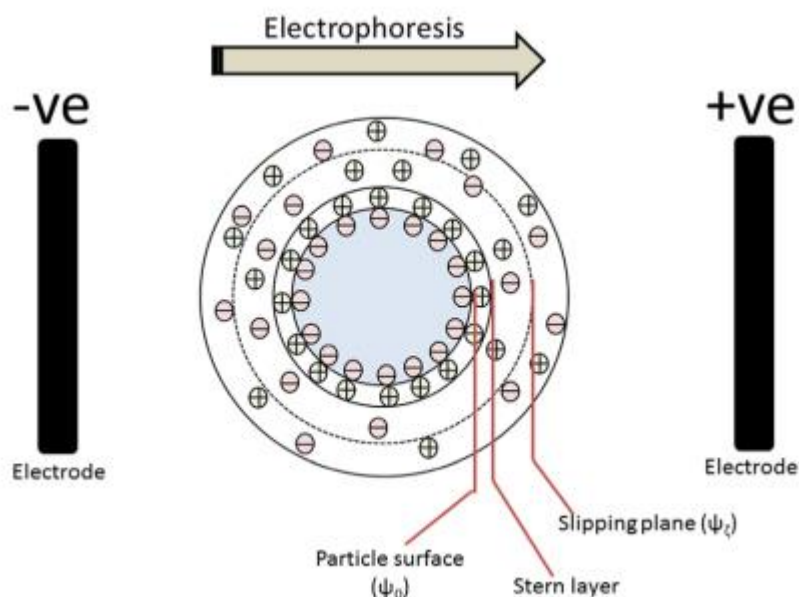


Figura 9: Representación de una partícula cargada negativamente y un ensayo de electroforesis (49).

5.1. Factores que influyen en el PZ

- **Concentración:** El efecto de la adsorción en la superficie y la DCE son determinados por la relación entre la concentración y el PZ, en condiciones donde la muestra se encuentra diluida, el fenómeno de adsorción en la superficie predomina y por ende el PZ incrementa con la concentración (49).
- **pH:** Es el factor más importante en la medición del PZ de dispersiones acuosas. El PZ varía con el pH y se volverá más positivo o negativo de acuerdo a la basicidad o acidez (49).
- **Fuerza iónica:** Cuando la fuerza iónica se incrementa, la DCE se comprime y por lo tanto en PZ decrece (49).

6. Espectroscopia UV-visible

El objetivo de la espectroscopía cuantitativa es determinar la concentración de un analito dentro de una solución dada, esta determinación está basada en la cantidad de luz que es absorbida desde una proyección de luz de referencia que pasa a través de dicha

solución. La presencia del analito en la solución va a afectar directamente la transmitancia relativa a través de la solución o la absorbancia también, que sirven como un indicio de la concentración de la concentración (50).

Con el fin de analizar el analito la solución, esta es colocada en una celda de absorción y una ruta de radiación que pasará a través de la muestra y posteriormente será una muestra de referencia. La solución a ser analizada es colocada en una celda de absorción que puede ser de vidrio o de cuarzo y por la cual pasará una longitud de onda determinada, la cantidad relativa de luz que pasará a través de la muestra servirá para determinar la concentración del analito. De esta forma podemos establecer mediante la transmitancia o absorbancia la relación entre la energía del haz de luz incidente y de salida (50).

La transmitancia por un lado es definida como la relación de la radiación incidente (P_0) y la radiación que sale por el lado opuesto de una celda de absorción (P) (**Ecuaciones 11 y 12**) (50).

$$T = P/P_0 \text{ (Ecuación 11)}$$

$$\%T = \left(\frac{P}{P_0}\right) \times 100 \text{ (Ecuación 12)}$$

No obstante, la relación entre la transmitancia y la concentración es no lineal, por lo que se necesita otra forma de relacionar la radiación incidente y la de salida con el fin de determinar la absorbancia de una solución que dependerá las excitaciones electrónicas entre átomos y moléculas, y son resultado de una insaturación y la presencia de electrones no enlazados en las moléculas absorbentes (**Ecuación 13**) (50).

$$A = \log(P/P_0) = -\log T = 2 - \log \%T \text{ (Ecuación 13)}$$

Asimismo, la ley de Lambert-Beer expresa de una forma lineal la relación entre la absorbancia de una solución y la concentración de las especies absorbentes aunque siempre se debe de prestar atención en las soluciones muy concentradas ya que usualmente esta ley es aplicable para analitos de un máximo de 10 mM (esto dependerá de la química de cada compuesto) debido a un decrecimiento en la distancia intermolecular que afectará la distribución de la carga de moléculas vecinas, afectando de esta manera la capacidad del analito para captar fotones a una determinada longitud de onda (**Ecuación 14**) (50).

$$A = abc \text{ (Ecuación 14)}$$

Donde:

A= absorbancia, la cual no tiene unidades.

a= absorptividad, la cual es una constante proporcionalmente dependiente de las propiedades moleculares de la solución problema y es expresada en $(\text{cm})^{-1}(\text{M})^{-1}$

b= longitud de la trayectoria a través de la solución (cm)

c= concentración de las especies absorbentes, expresado en mM, M, mg.L^{-1} y %

Sin embargo, en la práctica existen ciertos inconvenientes como la dispersión o propagación en las especies absorbentes o la interferencia en la entrada o salida de luz en la celda que pueden afectar la absorbancia correcta de una solución por lo que se debe de tener mucho cuidado durante la medición de las muestras en el espectrofotómetro, además de errores potenciales por parte del analista como ruido instrumental, lecturas realizadas en campos extremos, técnicas de preparación de muestras inapropiadas (**Tabla 6**) (50).

Preparación de la muestra	Usualmente suele ser muy sencilla ya que sólo se necesitaría una homogenización (con el fin de tomar una muestra representativa) y clarificación (con el fin de evitar una absorción errónea debido a soluciones turbias).
Solución de referencia	Esta solución por lo general es el solvente empleado ya sea agua o al buffer, pero en soluciones más complejas donde el analito necesita ser modificado químicamente con el fin de obtener una lectura apropiada se trata la solución de referencia de la misma manera que se trató la muestra, pero sin ella.
Celda o cubeta de retención de muestras	La celda debe de estar compuesta por materiales que no absorben radiación en la región espectral usada, por ello se debe de elegir de acuerdo al rango de lectura. Rango UV → Cuarzo o sílice fundida Rango visible → Vidrio de silicato

Tabla 6: Factores a considerar para evitar errores en el ensayo (50).

4.1. Instrumentación

- **Fuente de luz:** el poder de la radiación emitida debe ser constante y suficiente para una correcta respuesta en el detector, usualmente cuando se requiere una fuente en el rango visible es una lámpara de filamento de tungsteno (350-2500nm) y en el rango UV es una lámpara de descargas eléctricas de deuterio (160-375).

- **Monocromador:** aísla el grupo específico, continuo y estrecho de las longitudes de onda que serán utilizados durante el ensayo.
- **Detector:** cuantifica la luz transmitida a través de la celda, los más usados son los fototubos, detectores de fotodiodos y tubo fotomultiplicador.
- **Dispositivo de lectura:** amplifica la señal del detector para que el analista luego pueda procesar los datos emitidos, la forma final que muestre la señal dependerá de cuán complejo sea el sistema (medidor análogo y dispositivo digital).





CAPÍTULO II

MATERIALES Y

MÉTODOS

MATERIALES

Equipos de laboratorio

- Moledor de granos
- Horno, Binder modelo FD56
- Hot plate magnético, VWR.
- Espectrofotómetro UV-visible, Genesys 150
- Centrífuga modelo PLC-05
- Balanza analítica (0.001 g -210 g), OHAUS modelo AR2140
- Balanza (0.01 g -2200 g), OHAUS modelo SPX2202.
- pHmetro de sobremesa, Jenway modelo 3510
- Bomba de filtración al vacío, Milipore
- Agitador magnético
- Vortex, VWR modelo 9453VW ALE U
- Agitador- incubadora, TOU-50/120
- Sonicador de punta, Ningbo Sjjalab Equipment CO. modelo SJIA-650 W
- Zetasizer, Malvern para determinar el potencial zeta.
- Simulador solar, Clase AAA, 300 W, 50x50 mm, Sciencetech modelo SciSun-300

Materiales de laboratorio

- Vasos precipitados de 25, 50, 100 mL y 1000 mL
- Erlenmeyer de 100 mL
- Tubos de ensayo descartables.
- Tubos para centrífuga de 5 mL
- Micropipetas de 10-100 μ L, 100-1000 μ L y 500-5000 μ L

- Crisoles de alúmina con tapa
- Membranas lisas de nylon hidrofílicas con tamaño de poro de $0.45\mu\text{M}$ y 47 MM de diámetro para filtrar las partículas de catalizador durante el tomado de muestra
- Baguetas
- Barras magnéticas
- Tamiz número 40 ($425\mu\text{m}$), Granotest
- Equipo de filtración al vacío
- Mortero
- Espátula de laboratorio
- Placas Petri
- Pinzas de laboratorio
- Celda de cuarzo
- Celda capilar bidentada apta para el uso del Zetasizer
- Jeringa de 1 mL

Reactivos químicos

- $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Merck
- $\text{CeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \geq 98\%$, Merck
- $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ para análisis, Merck
- HCl 37%, Merck
- H_2SO_4 95-97% para análisis, Merck
- Rodamina B para microscopía, Merck.
- Etanol 96%
- Gránulos de NaOH para análisis, Merck
- KH_2PO_4 , Merck
- Na_2HPO_4 , Merck
- Agua ultrapura

DESCRIPCIÓN Y PROTOCOLOS DE LAS TÉCNICAS USADAS

1. Validación de la recta de calibración

Para validar la recta de calibración se procedió a disolver el colorante Rodamina B en agua destilada con una concentración inicial de 0.209 mM, seguidamente, se prepararon 5 soluciones con el fin de: realizar un barrido espectral, establecer la longitud de onda con mayor absorbancia del colorante en estudio, así como determinar los puntos de la recta de calibración.

A partir de esta solución madre (0.209 mM) y los parámetros anteriormente fijados se prepararon 7 soluciones stock para la construcción de la recta de calibración las cuales fueron: 0.0010 mM, 0.0021 mM, 0.0042 mM, 0.0063 mM, 0.0084 mM, 0.0104 mM y 0.0115 mM. Las soluciones fueron leídas por un espectrofotómetro utilizando una celda de cuarzo.

2. Síntesis del oxiclورو de hierro (FeOCl)

Se pulverizó el $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en partículas lo más finas y pequeñas posibles con la ayuda de un molidor de granos, seguidamente, se tamizó en un tamiz de tamaño 425 μm y se almacenó en un recipiente con tapa. Se pesaron 18 gramos de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ distribuidos homogéneamente en 6 crisoles de alúmina los cuales fueron tapados antes de llevarlos al horno. Se llevaron los crisoles a un horno, se incrementó la temperatura a una velocidad de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ hasta alcanzar 220°C , donde se mantuvo por 2h. Una vez transcurridas las 2 horas, se sacaron los crisoles del horno y se dejaron enfriar a temperatura ambiente por aproximadamente 1 hora en un desecador. A continuación, se pasó el contenido a dos vasos precipitados de 25 mL y se dejó agitando por 1 hora en aproximadamente 25 ml de agua destilada usando un agitador magnético. Seguidamente, se centrifugó la suspensión obtenida en el paso anterior, se descartó el sobrenadante; este proceso se realizó por 3, finalmente, se hizo un lavado usando etanol. Se filtró el catalizador y se dejó en un desecador por más de 24 h. El catalizador seco, se pulverizó el catalizador usando un mortero, el polvo producido se tamizó una vez más en tamiz de 425 μm , se guardó el contenido en eppendorfs de 5 mL, se envolvió con papel aluminio y se almacenó en un desecador.

3. Síntesis del FeOCl dopado con Cerio y Lantano

Se pulverizó el $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en partículas lo más finas y pequeñas posibles con la ayuda de un moledor de gramos, seguidamente se tamizó con la ayuda de un tamiz de un tamaño de poro de $425 \mu\text{m}$ y se procedió a guardarlo en un recipiente para ser usado posteriormente en el proceso de síntesis. A continuación, se pesó en 8 crisoles de alúmina por separado 32 gramos de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ distribuidos homogéneamente, luego se agregó 0.56 g de cerio o 0.080 g de lantano según sea el caso a cada crisol, se disolvió esta mezcla con 3 mL de agua destilada en el caso del cerio y 3 mL de una solución de HCl al 30% en el caso del lantano. En ambos casos se agitó bien con una bagueta con el fin que la solución sea completamente homogénea, se dejó secar esta solución por al menos 12 horas a 80°C en una estufa y se llevaron los crisoles a un horno con una temperatura constante de 220°C por 1h usando una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. Luego se procedió a lavar, tamizar y almacenar como se indicó anteriormente (**Figura 10**).

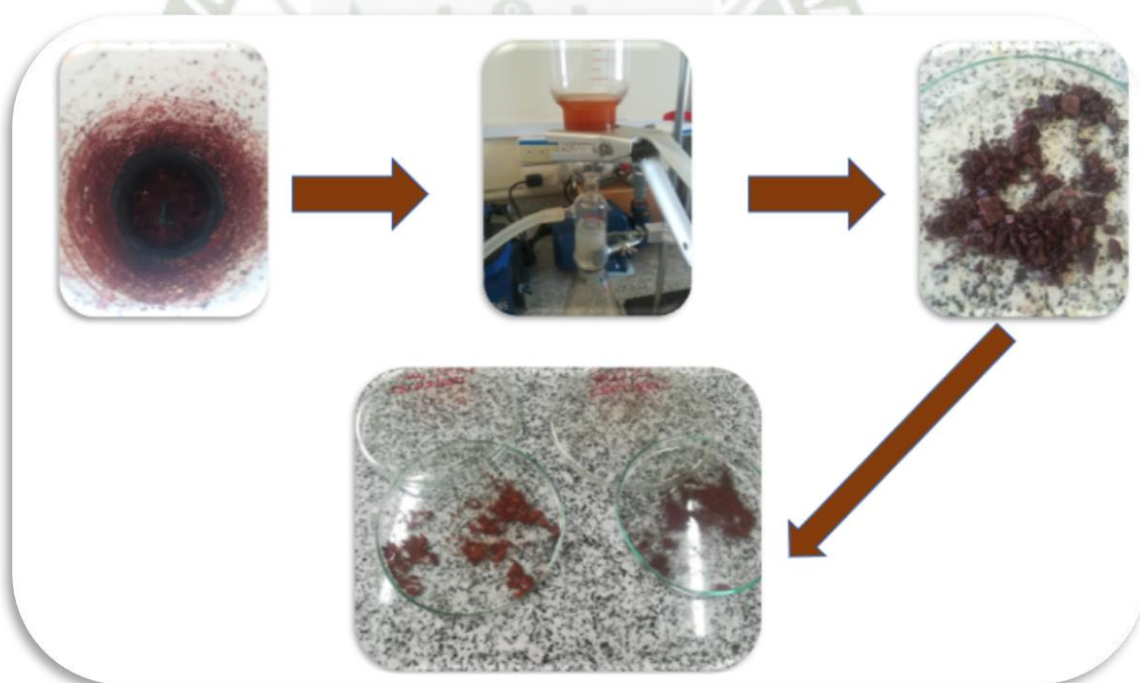


Figura 10: Proceso de síntesis de los catalizadores.

5. Humidificación de los catalizadores

Para la humidificación del catalizador se pesó la cantidad que iba a ser requerida en las pruebas a realizar y se colocó en tubos de ensayos descartables de 5 mL. Luego se preparó el ambiente de humidificación para lo cual: se llenó un vaso precipitado de 1000

mL con un poco de agua que fue usado como el ambiente húmedo. A continuación, se calentó el agua a 55°C aproximadamente y se tapó bien el vaso dejándolo a esa temperatura constante durante 2 horas y media. Finalmente, se apagó la hornilla y se dejó en dicho ambiente húmedo durante al menos 12 horas antes de ser usado.

6. Determinación del pKa de la rodamina B y los catalizadores

- Para la rodamina B, se utilizaron 150 mL de la solución 0.0104 mM, posteriormente se bajó ligeramente el pH y se procedió a realizar una titulación potenciométrica con la ayuda de una micropipeta de 10-100 μL hasta llegar a un pH de aproximadamente 10, la solución estuvo en agitación constante con la ayuda de una barra y agitador magnético. Todos los valores de pH fueron anotados, así como los volúmenes agregados para posteriormente armar la curva de titulación, hallar el volumen equivalente y el pKa del colorante (**Figura 12**).
- En el caso de los catalizadores FeOCl sin dopar y dopados, se utilizó 150 mL de los catalizadores a 1.86 mM en una solución de agua ultrapura. Posteriormente, se realizó una titulación potenciométrica al igual que la Rodamina B y se determinaron los valores experimentales del pKa de cada catalizado, antes de cada adición, se esperó que el valor de pH sea estable (**Figura 11**).

Las soluciones empleadas para modificar los pH fueron HNO_3 a 1.03 N y NaOH a 0.0545 N los cuales fueron previamente estandarizados.

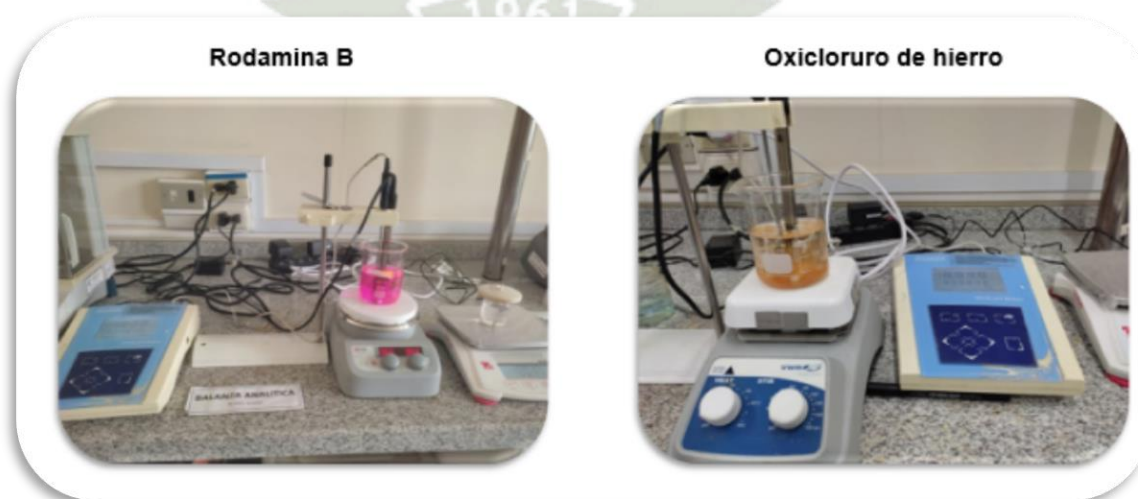


Figura 11: Titulación potenciométrica de la Rodamina B y Oxidocloruro de hierro.

7. Determinación del potencial Z de los catalizadores

Los catalizadores humectados previamente fueron sonicados por 1 hora a 650 W de potencia con pulsos de 2 segundos de encendido y 8 de apagado con un 70% de potencia en un sonicador de punta que fue insertado en 100 mL de una suspensión de catalizador equivalente a 5.59 mM. Una vez finalizada la sonicación, se centrifugó la solución a 10 000 RPM y se utilizó únicamente el sobrenadante.

Se modificó el pH de dicha solución subiendo el pH de 1 en 1 hasta llegar a un pH de 10, por cada pH se tomaron muestras de 3 mL que fueron almacenadas en tubos eppendorf de 3 mL hasta ser leídos. Se midieron los potenciales Z en una celda capilar bidentada, para ello se utilizó también una jeringa de boquilla delgada y pequeña (1 mL) para depositar las muestras cuidadosamente en el capilar evitando la formación de burbujas durante el llenado.

8. Pruebas de adsorción de Rodamina B

8.1. Adsorción a diferentes pH

En las pruebas de adsorción se mantuvieron constantes: a) concentración de catalizador (2.80 mM), b) cantidad y concentración de colorante (100 mL a 0.0104 mM) c) temperatura que fue de 25°C. Para esto, el sistema estuvo dentro de un agitador-incubador asegurándose que la luz no ingrese para evitar la reacción de fotocátalisis pueda ocurrir. Los pH se modificaron usando HCl y NaOH al 0.05 N y 1N respectivamente dependiendo del caso, el valor de pH se midió usando un pHmetro y un agitador magnético. Antes de cada medida, el pH fue calibrado. Cabe resaltar que durante la modificación de los pH los vasos se conservaron en ambiente oscuro ya que todos fueron forrados con papel aluminio. También se tomó el pH de 3.6 que es el pH de la solución de rodamina B. Cada ensayo se realizó por triplicado y con agitación constante de 500 RPM, se tomaron muestras cada 10 minutos durante los primeros 90 minutos y luego cada 30 minutos hasta llegar a los 240 minutos.

9. Pruebas Fenton

Los ensayos fueron realizados por triplicado y cada muestra sacada fue depositada en un tubo eppendorf para centrífuga de 5 mL donde previamente se colocó 500 μ L de un buffer fosfato a pH 7 con el fin de parar la reacción la cantidad de muestra tomada y el fosfato añadido fueron obtenidos usando una balanza; con estos valores se obtuvieron los valores de dilución. Las muestras fueron centrifugadas a 10 000 RPM por 15 minutos

y leídas en un espectrofotómetro en una celda de cuarzo de 1 cm con un barrido espectral.

9.1. Fenton a distintos pH

Para las pruebas Fenton, se tomaron los pH 2, 3.6, 7 y 10 como en las pruebas de adsorción manteniéndose constantes la temperatura, cantidad catalizador, cantidad y concentración de colorante, así como el ambiente oscuro, pero a diferencia del anterior en este ensayo se adicionó H_2O_2 hasta obtener una concentración 92.5 mM. Se modificaron los pH con las soluciones de HCl y NaOH al 0.05 N y 1N según sea el caso, midiéndose con un pH metro, una barra agitadora magnético. Una vez alcanzados los pH deseados se colocaron los vasos en el agitador-incubador en el que previamente se introdujo un agitador magnético de 15 posiciones, dichos vasos fueron tenían su respectiva barra magnética con una agitación a 500 RPM para que la suspensión esté en constante movimiento y el catalizador no quede asentado al fondo del vaso. Se tomaron muestras cada 10 minutos durante los primeros 90 minutos y luego cada 30 minutos hasta llegar a los 240 minutos.

9.2. Fenton variando las cantidades de peróxido

Se realizó de la misma manera que en la sección 9.1, modificando únicamente la cantidad de H_2O_2 adicionado en la reacción Fenton. Las concentraciones de H_2O_2 fueron 30.8 mM, 46.3 mM, 61.7 mM y 92.5 mM. La concentración equivalente de catalizador se conservó en 2.80 mM, así como la cantidad y concentración de colorante, el ambiente oscuro y temperatura. Se tomaron muestras cada 10 minutos hasta llegar a los 90 minutos y luego cada media hora hasta llegar a los 180 minutos.

9.3. Fenton comparativo de FeOCl sin dopar y dopado

Los ensayos Fenton comparativos del FeOCl sin dopar y aquellos dopados con Cerio y Lantano fueron realizados con dos concentraciones de H_2O_2 : 46.3 mM y 92.5 mM, las condiciones de trabajo son las mismas descritas en la sección 9.2 (**Figura 12**). No obstante, los tiempos de la toma de muestra fueron distintos para las 2 dosis y se muestran en la **Tabla 7**:

Tabla 7: Tiempos de toma de muestra para las dosis de 75 y 150 μL de H_2O_2 .

Catalizador	Cantidad de H_2O_2 adicionado	
	46.3 mM	92.5 mM
FeOCl	0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 120 y 180 minutos.	0, 2, 5, 8, 10, 12, 15, 17, 20, 25, 30 y 40 minutos.
FeOCl-Ce	0, 2, 5, 8, 10, 12, 15, 17, 20, 25, 30, 40, 50 y 60 minutos	0, 2, 5, 8, 10, 12, 15, 17, 20 y 25 minutos.
FeOCl-La	0, 2, 5, 8, 10, 12, 15, 17, 20, 25, 30, 35, 40 y 45 minutos.	0, 2, 5, 8, 10, 12, 15, 17, 20 y 25 minutos.

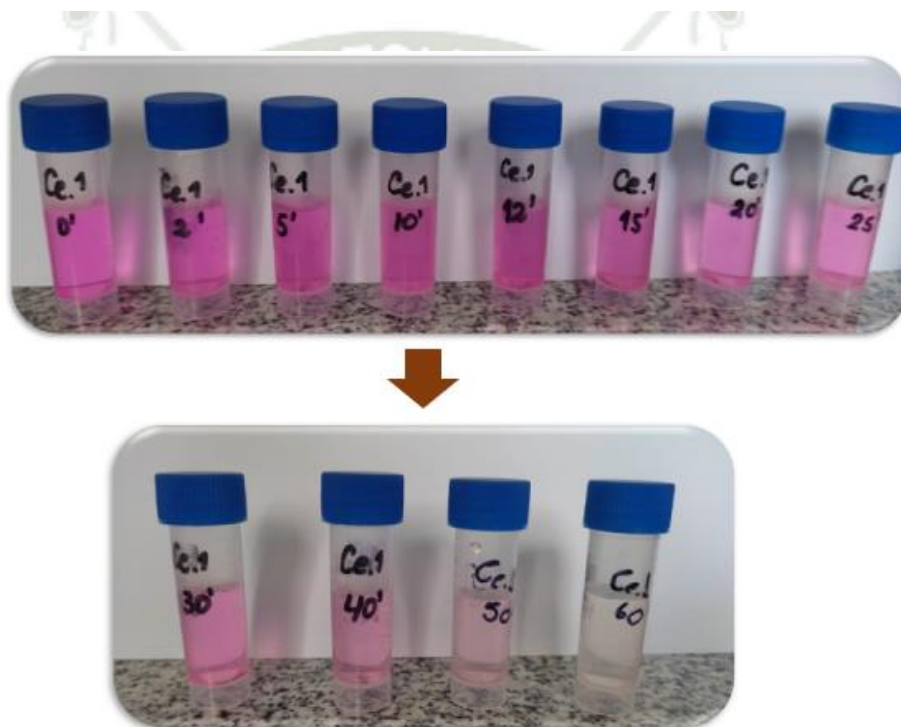


Figura 12: Degradación Fenton de la Rodamina B con el catalizador FeOCl-Ce.

10. Fotocatálisis

Se realizaron dos ensayos para las pruebas de fotocatalisis, la cantidad de catalizador utilizada fue la misma (2.80 mM) así como la cantidad y concentración del colorante (100 mL a 0.0115 mM) (**Figura 13**). Sin embargo, al ser un ensayo de fotocatalisis se utilizó un simulador solar de 300 W clase AAA de la marca Sciencetech, a continuación, se describen los dos ensayos realizados y los tiempos de muestreo:

- El primer ensayo se realizó al 100% de irradiancia con los tres catalizadores tomando los tiempos señalados en la **Tabla 8**.

- En el segundo ensayo los porcentajes de irradiancia se fueron aumentando conforme el paso del tiempo tal como se puede observar en la **Tabla 8**, los tiempos de toma de muestra también son descritos en dicha tabla.
- Por último, en el tercer ensayo, el porcentaje de irradiancia se bajó al 50%; los tiempos tomados son especificados también la **Tabla 8**.

Tabla 8: Condiciones de ensayos de fotocatalisis.

Catalizador	PRIMER ENSAYO		SEGUNDO ENSAYO		TERCER ENSAYO	
	Porcentaje de irradiancia	Tiempo de muestreo	Porcentaje de irradiancia	Tiempo de muestreo	Porcentaje de irradiancia	Tiempo de muestreo
FeOCl	100%	0,10, 20 y 30 minutos.	20%	0,2 y 5 minutos.	50%	0,2,5,10,12,15, 20,25,30,40,50 y 60 minutos
			50%	8,10,12 y 15 minutos		
			100%	18,20,25 y 30 minutos		
FeOCl-Ce	100%	0,2,5,10,12,15 y 20 minutos.	20%	0,2 y 5 minutos.	50%	0,2,5,10,12,15, 20,25,30,40 y 50 minutos.
			50%	8,10,12 y 15 minutos		
			100%	18,20,25 y 30 minutos		
FeOCl-La	100%	0,2,5,10,12,15 y 20 minutos.	20%	0,2 y 5 minutos.	50%	0,2,5,10,12,15, 20,25,30,40 y 50 minutos.
			50%	8,10,12 y 15 minutos		
			100%	18,20,25 y 30 minutos		



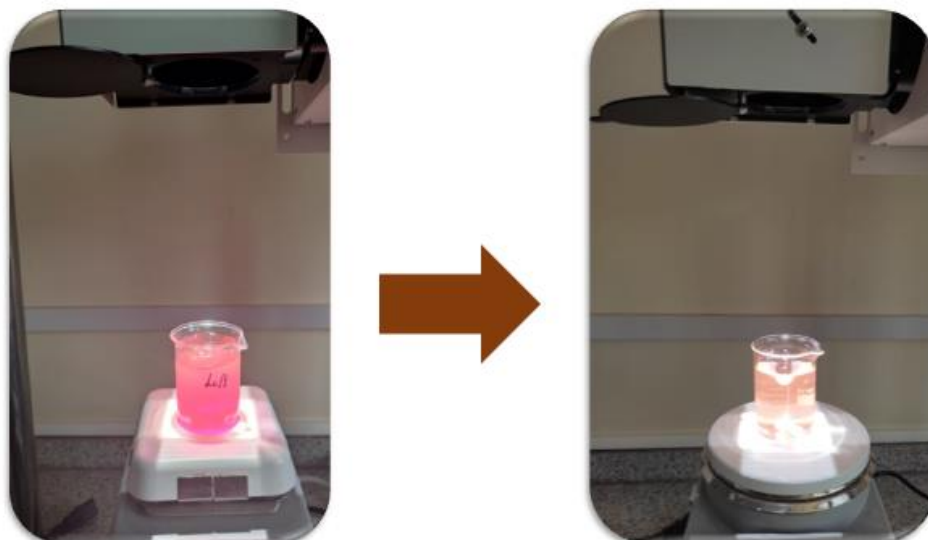


Figura 13: Degradación fotocatalítica de la Rodamina B con el catalizador $FeOCl-La$.

11. Foto-Fenton

Una vez finalizados los ensayos de Fenton y Fotocatálisis se procedió a realizar los ensayos de Foto-Fenton para los cuales se conservó la concentración del catalizador (2.80 mM), variando la concentración del H_2O_2 empleado (12.3 mM) y el porcentaje de irradiancia se redujo al 25%. Los tiempos usados en la toma de muestra para los tres catalizadores fueron: 0,1,2,3,4,5,8,10 y 12 minutos.



CAPÍTULO III

RESULTADOS Y

DISCUSIÓN

1. Validación de la recta de calibración

La concentración del analito que en este caso es la Rodamina B va desde 0 a 0.0115 mM con el fin de cubrir todo el rango de concentración que serán necesarios en los análisis posteriores con los catalizadores y de esta forma obtener las posteriores concentraciones a partir de las absorbancias por interpolación, se tomaron en total 7 puntos de calibración en la recta y las 5 repeticiones de cada punto se realizaron con el fin de tener un número significativo de valores que permita una correcta construcción de la recta de calibración así como obtener una mayor precisión y dominio de la técnica de preparación de la muestra así como se puede observar en las desviaciones estándar de cada punto en la recta (51). El blanco que fue agua destilada fue tomado también dentro de la recta de calibración (**Tabla 9**).

Tabla 9: Puntos de calibración y repeticiones en la recta de calibración.

[mM]	REPETICIONES					PROMEDIO	DESVIACIÓN ESTANDAR
	1	2	3	4	5		
0.0000	0	0	0	0	0	0.000	0.000
0.0010	0.097	0.092	0.096	0.098	0.102	0.097	0.004
0.0021	0.212	0.205	0.215	0.213	0.214	0.212	0.004
0.0042	0.421	0.42	0.423	0.424	0.422	0.422	0.002
0.0063	0.623	0.62	0.623	0.627	0.621	0.623	0.003
0.0084	0.843	0.839	0.842	0.843	0.822	0.838	0.009
0.0104	1.032	1.038	1.033	1.035	1.042	1.036	0.004
0.0115	1.146	1.148	1.146	1.147	1.149	1.147	0.001

La recta de calibración fue ploteada con las concentraciones estándar en el eje horizontal (x) y las señales del instrumento, es decir; las absorbancias en el eje vertical (y) dado que estadísticamente se asumirá que los errores estarán dados en el eje y y los valores dados por las concentraciones del eje x serán libres de error (**Figura 14**). Asimismo, en la gráfica se muestra: a) la ecuación de la recta donde a representa la pendiente de la recta y b el intercepto con el eje y y b) el coeficiente de correlación múltiple que es representado por r el cual al ser bastante cercano a 1 y positivo nos indica que los puntos experimentales calzan bien dentro de la línea central por lo que se concluye que hay una buena correlación positiva de pendiente lineal entre ambos ejes (51).

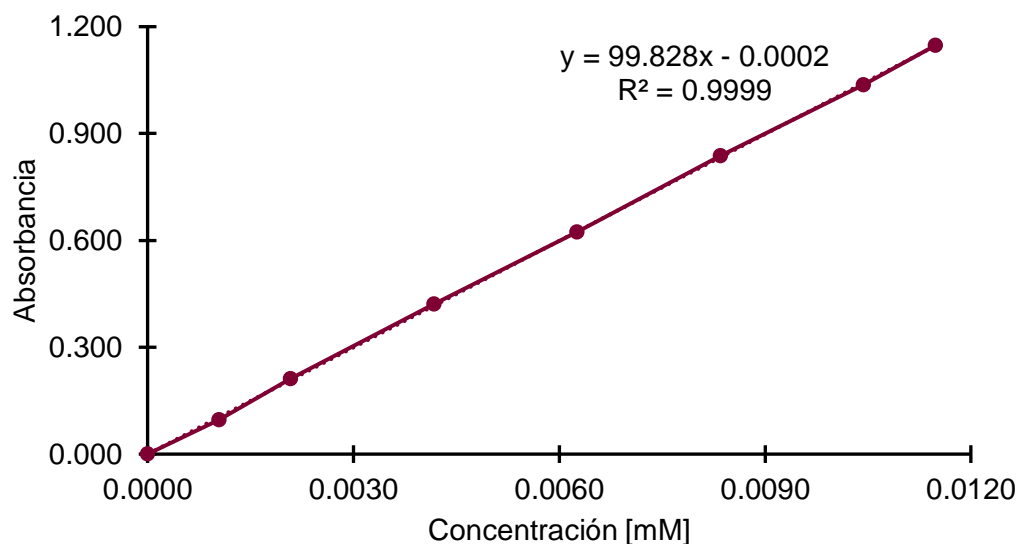


Figura 14: Recta de calibración de la Rodamina B.

1.1. Estadística de regresión

En la **Tabla 10** se muestra un análisis de estadística de regresión, dicha tabla tiene el propósito de mostrar una relación estimada entre ambas variables. El coeficiente de correlación múltiple fue explicado en el párrafo anterior, el coeficiente de determinación r^2 nos muestra qué tan ajustados se encuentran los valores de la variable, así como la linealidad, observando en la tabla presentada un valor cercano a 1 lo cual demuestra ajuste y linealidad en los datos, por último, el error típico muestra que la diferencia que existe entre los valores esperados y los reales son mínimos (51).

Tabla 10: Estadística de regresión.

Estadísticas de regresión	
Coefficiente de correlación múltiple	0.999
Coefficiente de determinación R ²	0.999
Error típico	0.00500
Observaciones	8

1.2. Límite de detección y cuantificación

El límite de detección se define como la concentración a la cual el eje y (absorbancia) difiere significativamente del blanco, por su parte, el límite de cuantificación a diferencia del de detección da un límite más alto dentro de los límites de precisión y exactitud de las medidas de cuantificación (51). Se calcularon dichos valores con el fin de conocer y reportar en pruebas posteriores las mínimas absorbancias y concentraciones con las

que se trabajaría en las reacciones de degradación Fenton y Fotocatálisis, siendo 0.0002 mM el límite de detección y 0.0006 mM el límite de cuantificación (**Tabla 11**).

Tabla 11: Cálculos y valores del límite de detección (LDD) y límite de cuantificación (LDC).

CÁLCULOS PARA HALLAR LDD Y LDC					
x	y	y*	y*-y	(y*-y) ²	
0.0000	0.000	0.000	-2.00E-04	4.00E-08	
0.0010	0.097	0.104	7.00E-03	4.90E-05	
0.0021	0.212	0.208	-3.80E-03	1.44E-05	
0.0042	0.422	0.417	-5.40E-03	2.91E-05	
0.0063	0.623	0.625	2.00E-03	4.01E-06	
0.0084	0.838	0.833	-4.60E-03	2.11E-05	
0.0104	1.036	1.042	5.80E-03	3.37E-05	
0.0115	1.147	1.146	-9.97E-04	9.95E-07	
Suma	0.0438	4.375	4.3748	-1.90E-04	1.52E-04

	Absorbancia	Concentración (mM)
SB	0.006	
LDD	0.017	0.0002
LDC	0.055	0.0006

1.3. Análisis de los residuales

La **Tabla 12 y Figura 15** de residuales muestran qué tan disperso está el valor calculado por el modelo y el valor obtenido experimentalmente, ya sea positiva o negativamente, dichos residuales tienden a ser uniformes en cuanto al tamaño a través del rango de los valores de **y** que se basan en 0 (51). Tal como se puede observar en la tabla y gráfico el único valor que aumenta a diferencia de los demás es a 0.0010 Mm y los valores estandarizados absolutos no son mayores a 1.5 por lo que los valores obtenidos en las lecturas y la transcripción de datos son aceptados como parte de la construcción de la recta de calibración.

Tabla 12: Análisis de residuales.

Observación	Pronóstico PROMEDIO	Residuos	Residuos estándares
1	-0.00022	0.00022	0.04900
2	0.1040	-0.00697	-1.5042
3	0.2082	0.00363	0.7822
4	0.4166	0.00542	1.1704
5	0.6250	-0.00218	-0.4692
6	0.8334	0.00442	0.9543
7	1.0418	-0.00578	-1.2462
8	1.1460	0.00122	0.2637

mM Gráfico de los residuales

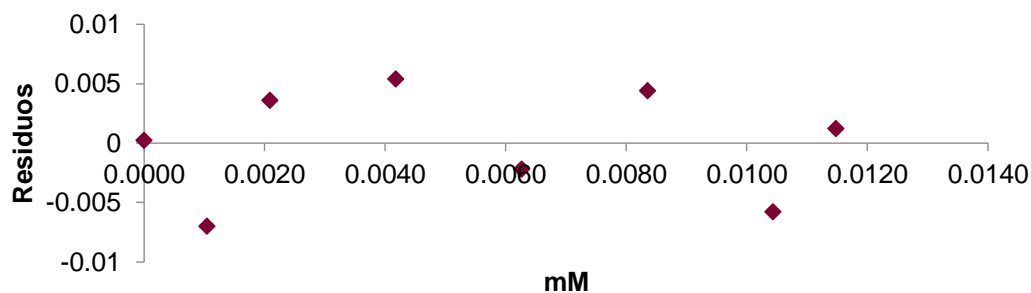


Figura 15: Gráfico de residuales.

1.4. Análisis de la varianza (ANOVA)

El intervalo de confianza de 95% establece que los valores reales de los estimados a y b son bastante bajos y varía en su mayoría en b.

Asimismo, al analizar p, se puede observar que es mucho menor a 0.05 por lo que se toma la hipótesis alternativa y al menos una repetición es diferente, por ello se procedió a realizar una prueba de Tukey. A pesar de lo anteriormente planteado, en la prueba de Tukey mostrada en la **Tabla 13** se observa que todos los valores de p son mucho mayores a 0.05 por lo que no hay una diferencia significativa entre las repeticiones ejecutadas para la recta de calibración de la rodamina B. Al desarrollar las diferentes mediciones variando la solución madre por cada una no hay un error que sea significativo y el método desarrollado para validar la recta de calibración es válido.

Tabla 13: Análisis ANOVA y Tukey.

	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de los cuadrados	F	p
Regresión	1	1.3192	1.3192	52615.9681	4.63256E-13
Residuos	6	1.504E-04	2.5072E-05		
Total	7	1.3193			

	Coefficientes	Error típico	Estadístico t	Probabilidad	Inferior 95%	Superior 95%
Intercepción	-0.0002	0.0030	-0.0765	0.9415	-0.0075	0.0070
mM	0.2084	0.0009	229.3817	0.0000	0.2062	0.2106

TUKEY HSD/KRAMER		alpha	0.05
grupo	promedio	n	ss
1	0.5468	8	1.3172
2	0.5452	8	1.3321
3	0.5473	8	1.3160
4	0.5483	8	1.3196
5	0.5465	8	1.3122
		40	6.5973

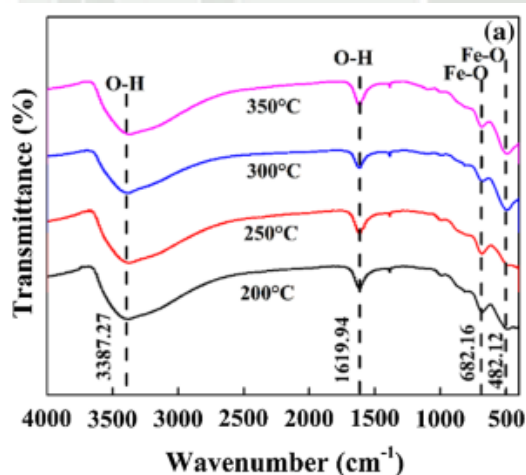
		Q test						
Grupo 1	Grupo 2	promedio	Error estándar	q-stat	bajo	alto	p-valor	Promedio crítico
1	2	1.50E-03	0.154	9.77E-03	-	0.626	1	0.6241
1	3	5.00E-04	0.154	3.26E-03	-	0.625	1	0.6241
1	4	1.63E-03	0.154	1.06E-02	-	0.626	1	0.6241
1	5	2.50E-04	0.154	1.63E-03	-	0.624	1	0.6241
2	3	2.00E-03	0.154	1.30E-02	-	0.626	1	0.6241
2	4	3.13E-03	0.154	2.04E-02	-	0.627	0.999	0.6241
2	5	1.25E-03	0.154	8.14E-03	-	0.625	1	0.6241
3	4	1.13E-03	0.154	7.33E-03	-	0.625	1	0.6241
3	5	7.50E-04	0.154	4.89E-03	-	0.625	1	0.6241
4	5	1.88E-03	0.154	1.22E-02	-	0.626	1	0.6241

2. Caracterización del FeOCl

2.1. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)

Chen L. et al. reportaron la caracterización de FeOCl sintetizado a 200, 250, 300 y 350°C por FT-IR, los picos a 1620 y 3400 cm^{-1} fueron atribuidos a las vibraciones de los grupos OH y el agua adsorbida en la superficie del FeOCl respectivamente, implicando una mejor adsorción de agua y consecuentemente el incremento en la generación de radicales libres como $\cdot\text{OH}$. Los picos a 500 y 690 cm^{-1} se reportaron como las vibraciones de los enlaces Fe-O (**Figura 16**) (52). En el análisis realizado en esta tesis (**Figura 17**), se comparó el catalizador seco (**CATALIZADOR 270 S**) y el catalizador humectado (**CATALIZADOR 270 H**), tal como se puede observar a diferencia del catalizador seco, el catalizador humectado tiene picos más pronunciados en las longitudes cercanas a los 1620 y 3400 cm^{-1} ; sin embargo, en la longitud de onda cercano a los 500 cm^{-1} es menos pronunciada en el catalizador húmedo que en el seco. Esto podría deberse a la presencia de más grupos Fe-OH en la estructura lo cual también aumentaría aún más la hidrofiliidad y área activa del FeOCl (**Figura 8 en 3.2**).

Figura 16: Caracterización por FT-IR del FeOCl (52).



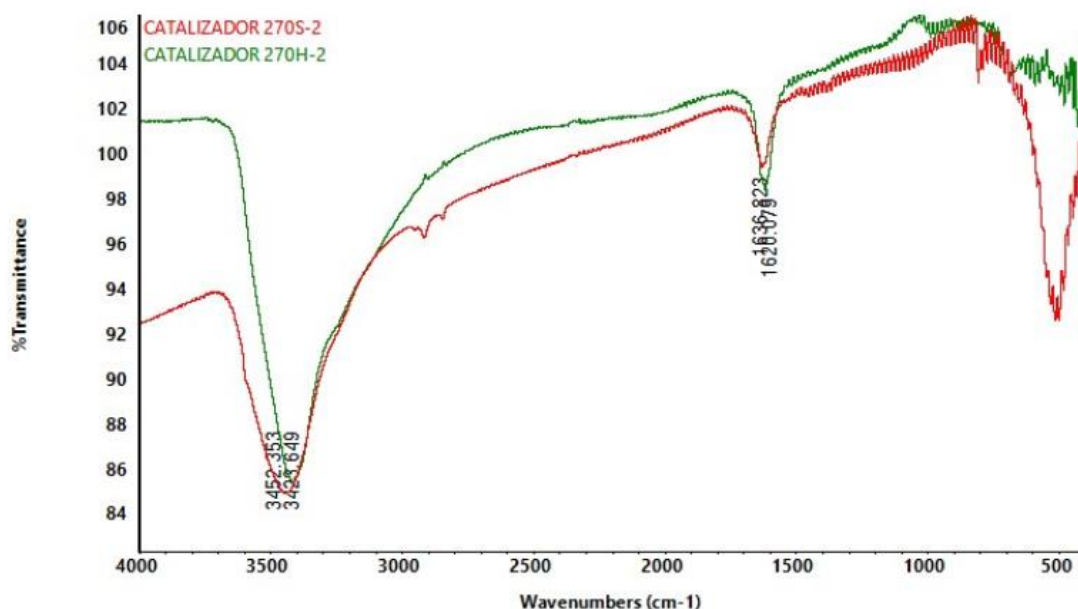


Figura 17: Caracterización por FT-IR del FeOCl realizada en el laboratorio F-409.

2.2. Microscopio electrónico de barrido (SEM).

En la **Figura 18 a** se muestra el tamaño de las dos partículas observadas, siendo 13.34 μm para la primera y 14.80 μm para la segunda. Asimismo, en la **Figura 18 b** se aprecia la disposición del catalizador que se asemeja mucho a una telaraña, confiriendo al catalizador una alta área superficial y una mayor cantidad de sitios activos en las reacciones de degradación por lo tanto se demuestra lo mencionado en el artículo publicado por Yang X. et al. donde se señala al FeOCl como una estructura cristalográfica empilada en capas denominadas “Van der Waals” (**Figura 19**) (27).

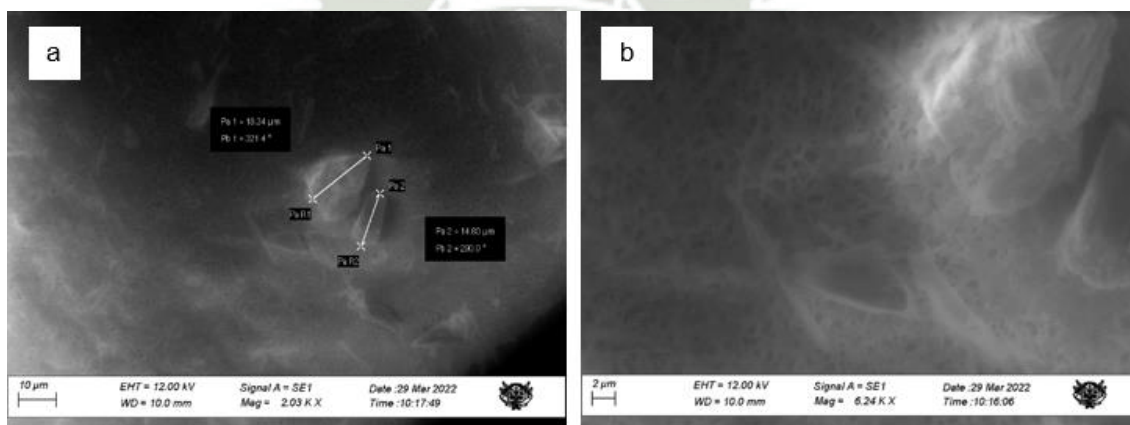


Figura 18: SEM del FeOCl

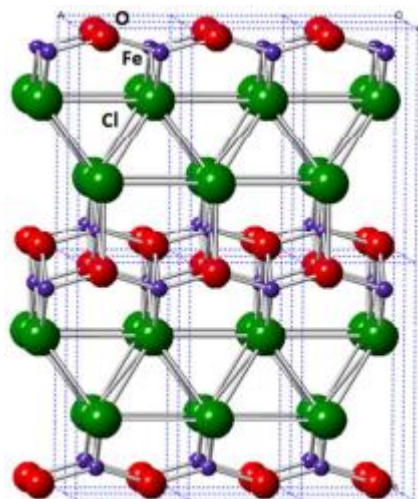


Figura 19: Vista lateral de las terminaciones de FeOCl en una dirección $\{020\}$ con los oxígenos terminales (27).

3. Análisis de la Rodamina B y catalizadores

3.1. Barrido espectrofotométrico de la Rodamina B a diferentes pH

El barrido espectral demuestra que a distintos pH el pico máximo de absorbancia respecto a la longitud de onda se conserva en aproximadamente 554 nm debido a que como se puede observar en la estructura de la RhB (**Figura 8 de la sección 3.2**), el grupo -COOH es capaz de deprotonarse formando la estructura zwitteriónica sin carga deprotona (**Figura 20**). Analizando esta estructura química, la parte cromófora de la rodamina B se encuentra un poco alejada del grupo carboxílico, por ende, es de esperarse que al variar los pH la longitud de onda y absorción no se modifiquen significativamente tal como se observa en el barrido espectral de la **Figura 21** que muestran las lecturas de los diversos pH de 2 a pH 10.

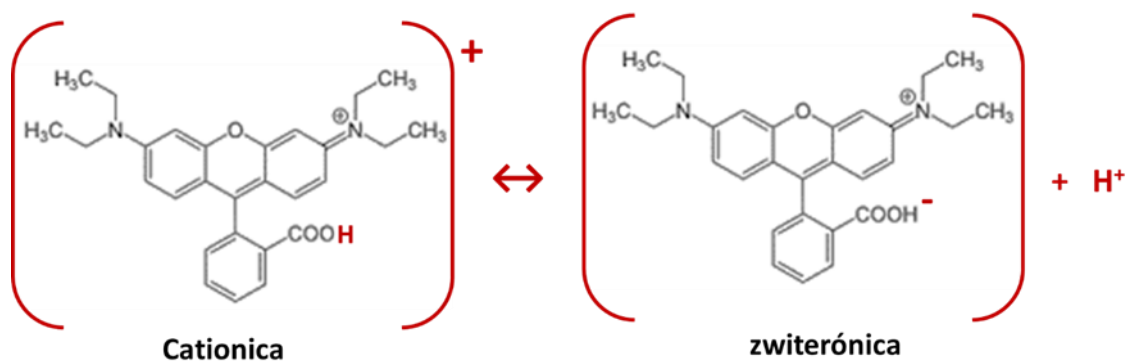


Figura 20: Forma catiónica y zwitteriónica de la RhB.

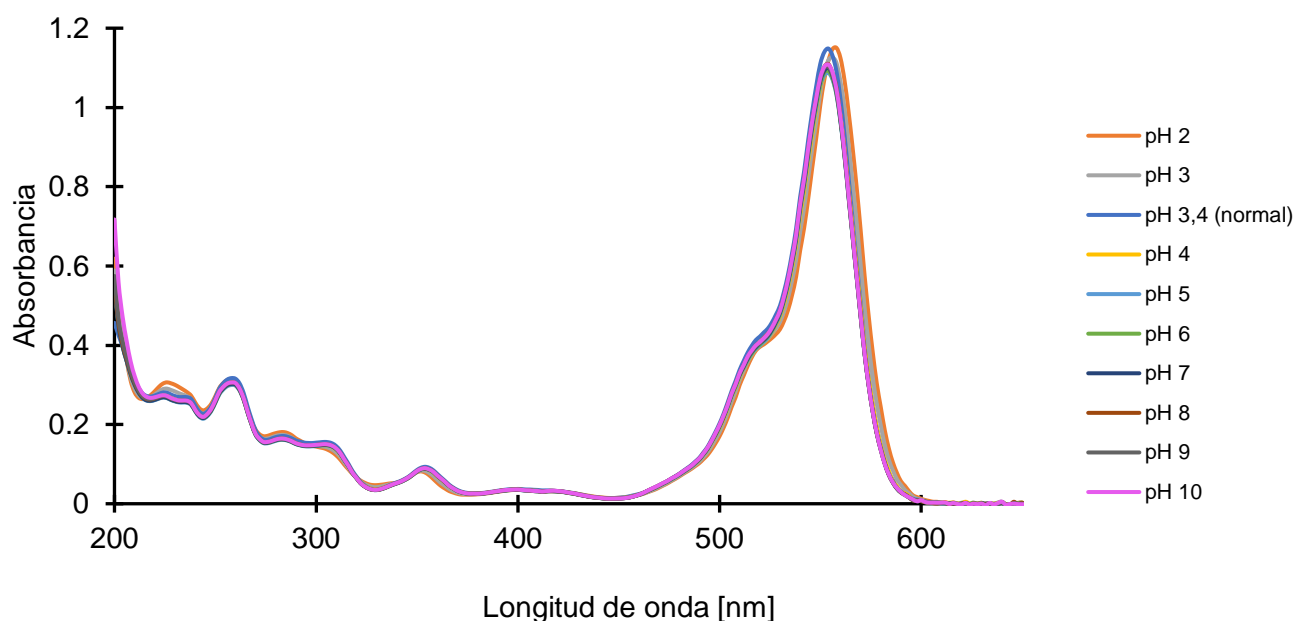


Figura 21: Barrido RhB 0.0104 mM a diferentes pH.

3.2. pKa

Se determinó experimentalmente el pKa mediante una titulación potenciométrica. Observando la curva de titulación donde el eje **x** representa a los mEq añadidos y el eje **y** representa al pH, se puede determinar que existen dos puntos de inflexión los cuales representan: a) punto de equivalencia que es aquel punto donde todo el ácido del compuesto ha sido neutralizado y b) punto medio de equivalencia que es aquel punto en el cual la mitad del ácido del compuesto ha sido neutralizado. El pKa se halló a partir de este punto medio de equivalencia ya que en este punto la cantidad de ácido llega a ser igual a la cantidad de la base conjugada, entonces llevando esta definición a la

ecuación de Henderson-Hasselbach se puede concluir que en este punto medio de equivalencia el pH es igual al pKa (**Ecuaciones 15, 16 y 17**).

$$pH = pKa + \log \frac{[A^-]}{[HA]} \quad \text{Ecuación 15}$$

$$pH = pKa + \log(1) \quad \text{Ecuación 16}$$

$$pH = pKa \quad \text{Ecuación 17}$$

3.2.1. pKa de la Rodamina B

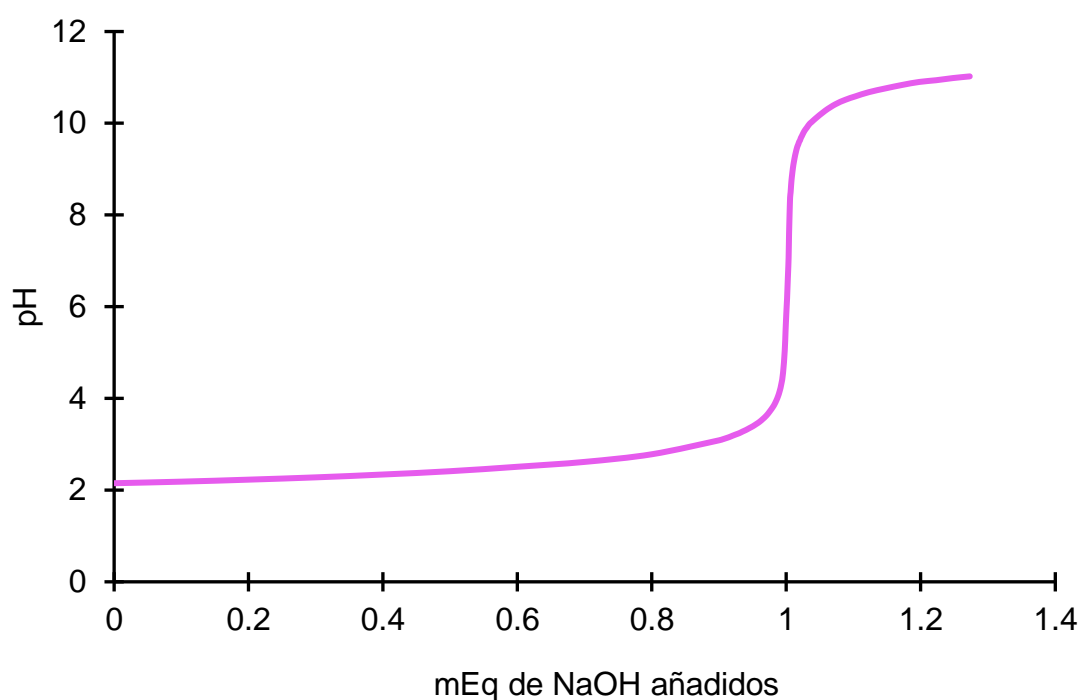


Figura 22: Titulación potenciométrica de la Rodamina B.

En la **Figura 22** está representada la curva de titulación potenciométrica realizada experimentalmente con la Rodamina B a una concentración de 0.0104 mM. Como ya se explicó anteriormente, el grupo que va a actuar como ácido al interactuar con el NaOH va a ser el -COOH (53). Esta acidez es explicada debido al enlace de tipo C=O presente en el ácido carboxílico; una vez que el compuesto pierda los H⁺, la base conjugada se estabilizará por resonancia ya que actuará sobre la carga negativa del oxígeno (53). El pKa teórico de la Rodamina B es 4.2 debido al grupo aromático con un ácido carboxílico

presente, al realizar los cálculos correspondientes el pKa obtenido experimentalmente es 4.234 (54).

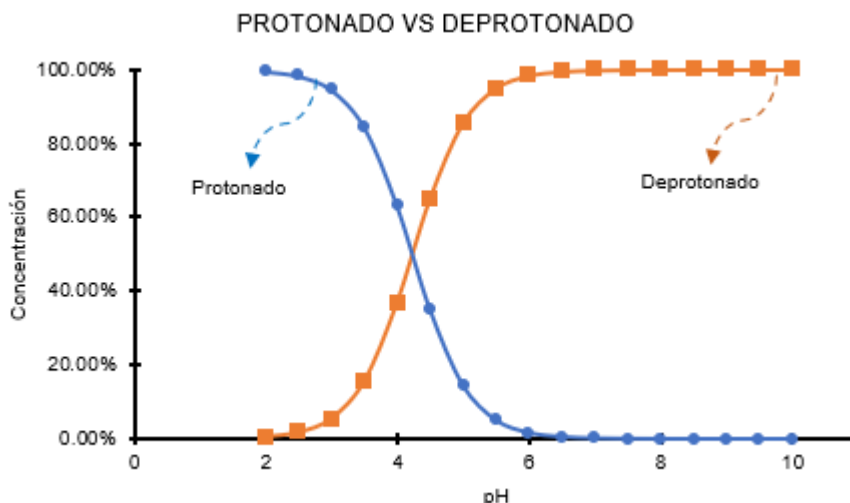


Figura 23: Concentración del colorante protonado o deprotonado a distintos pH.

En la **Figura 23** se representa el porcentaje de la RhB protonada (catiónica) y deprotonada (zwitteriónica) en función del pH de la solución. A pH bajos, la forma predominante es aquella en la que el grupo carboxílico está protonado (catiónica) la estructura de la RhB tiene carga positiva debido al grupo imino (R1,R2 C =N⁺R3,R4). Conforme el pH va aumentando, el grupo carboxílico se va deprotonando aumentando la forma zwitterionica está representado gráficamente que a un pH ácido la RhB se encuentra protonado, es decir que su grupo -COOH estará cargado positivamente y a uno básico se encuentra deprotonado (COO⁻), sin embargo; su carga sigue siendo positiva ya que el grupo imino cuaternario seguirá confiriéndole dicha característica.

3.2.2. pKa del FeOCI sin dopar y dopados

Como se puede observar en la **Figura 24**, al superponer las tres curvas de titulación, visualmente se podría determinar que los pKa de los catalizadores van el siguiente orden: FeOCI<FeOCI-Ce/FeOCI-La. Una vez realizados los cálculos con el punto medio de equivalencia los valores prácticos obtenidos son los siguientes de la **Tabla 14**:

Tabla 14: pKa experimental de los catalizadores.

Catalizador	pKa experimental
FeOCI	2.8
FeOCI-Ce	3.1
FeOCI-La	3.1

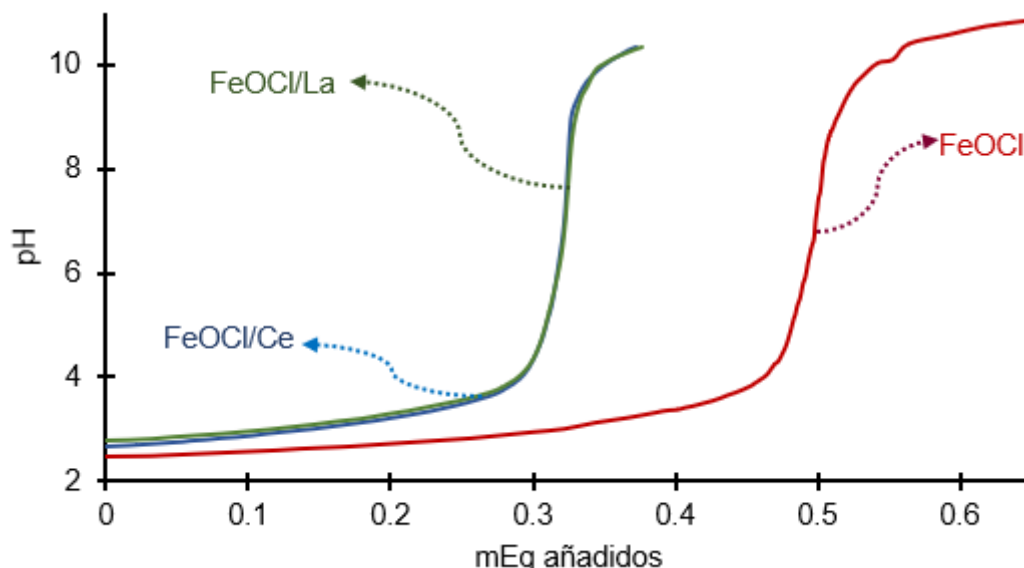
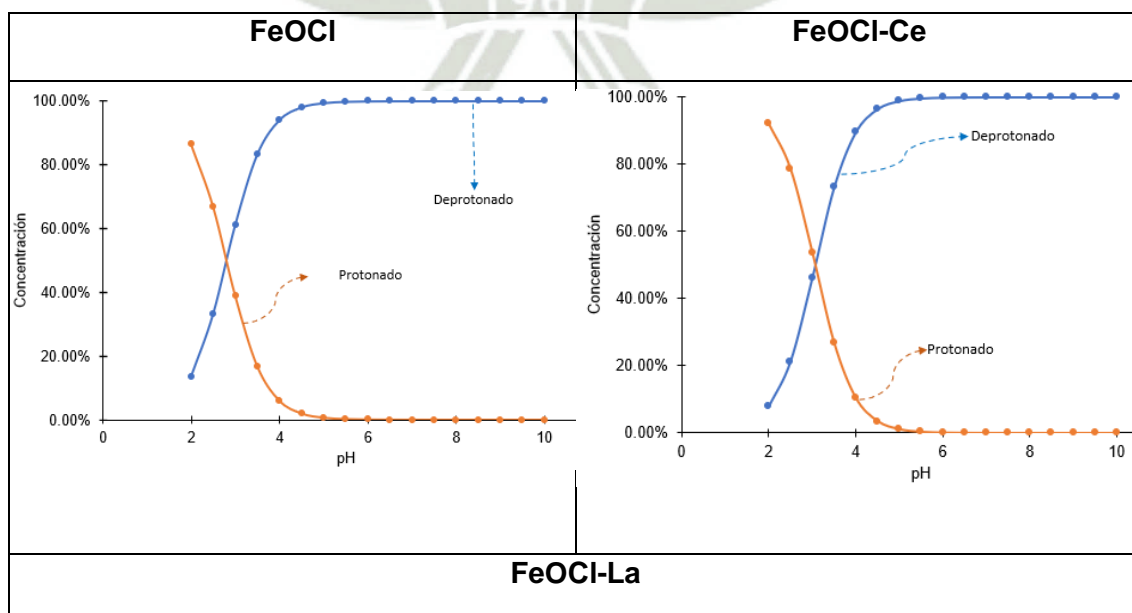


Figura 24: Curva de titulación potenciométrica del FeOCl sin dopar y dopado.

La estructura del FeOCl tiene una molécula de H_2O (**Figura 7**) responsable de la protonación o deprotonación de la molécula. En la **Figura 24** se aprecia que los catalizadores dopados se superponen en la curva de titulación potenciométrica y que el catalizador sin dopar está más desplazado hacia la derecha, es decir, que se necesitó una mayor cantidad de mEq para alcanzar el punto de equivalencia. De acuerdo a los valores obtenidos en el pKa, el FeOCl dopado de cerio y de lantano son ácidos ligeramente más débiles que el FeOCl sin dopar, no obstante, no hay una gran diferencia. El H_2O_2 al tener un pKa de 11.7 es la base en la reacción Fenton, por ende, el FeOCl dopado o sin dopar sería el encargado de donar el H^+ para la formación de los radicales libres (53,55).



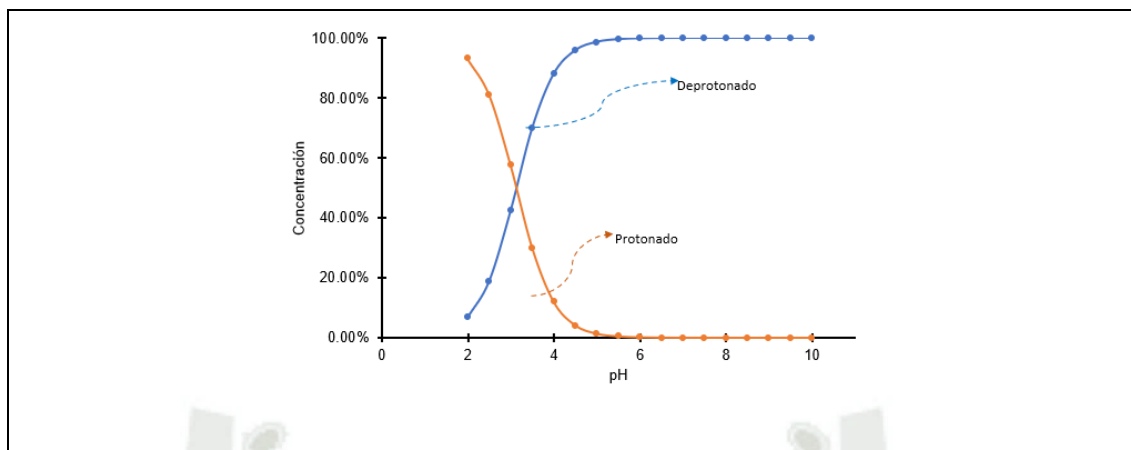


Figura 25: Concentración de los catalizadores protonados y desprotonados a distintos pH.

En la **Figura 25** se muestran la concentración de los catalizadores protonados y desprotonados, en todos los casos a un pH ácido estos se encuentran protonados casi en su totalidad y desprotonados totalmente a partir de un pH aproximado de 5.

3.3. Potencial Z del FeOCl sin dopar y dopados

La **Figura 26** superpone los 3 potenciales Z de los catalizadores utilizados durante los ensayos, al variar el pH la carga superficial de la molécula varía y tiene una tendencia a disminuir conforme va aumentando el pH debido a la desprotonación de las H_2O presentes en la molécula del FeOCl. Los pH usados para pruebas posteriores de adsorción y Fenton fueron 2, 3.6, 7 y 10, por ende, en la **Tabla 15** se resaltan los valores de los pH más cercanos a estos. Adicionalmente durante la modificación de los pH de los catalizadores se observó que entre los pH 6 a 8 se formaban pequeños flóculos y la solución pasaba a ser heterogénea a diferencia de los otros pH. Tal como se observa en la **Figura 26 y la Tabla 15** en el rango de pH 6 a 8 el potencial Z tiene un valor muy cercano a 0 por lo que los catalizadores se han desestabilizado eléctricamente y al ser un valor prácticamente neutro precipita formando los flóculos observados durante la experimentación. Comparando el pH inicial de los catalizadores, el catalizador dopado con cerio incrementa el potencial Z tal como se había planteado en el trabajo de Zhang J. et al., lo que explicaría que tenga una mejor actividad que el no dopado debido al incremento de su actividad electrostática (46), no obstante, a diferencia del cerio, el lantano sólo incrementa ligeramente el potencial Z del catalizador por lo que no habría una buena interacción electrostática y la adsorción del contaminante disminuiría, perjudicando también la degradación.

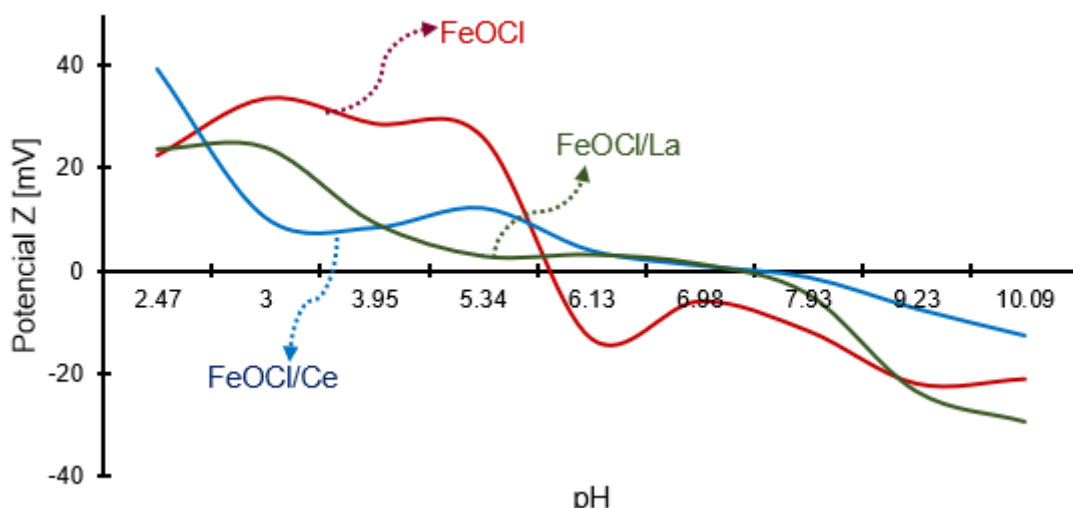


Figura 26: Potencial Z de los catalizadores.

Tabla 15: Tabla resumen del potencial Z de los catalizadores.

FeOCl			FeOCl-Ce			FeOCl-La		
pH	Potencial Z	Proporción de la forma deprotonada y protonada	pH	Potencial Z	Proporción de la forma deprotonada y protonada	pH	Potencial Z	Proporción de la forma deprotonada y protonada
2.51	22.4	0.5104	2.62	39.3	0.3584	2.47	23.6	0.2173
3.02	33.5	1.6516	3.02	10.4	0.9003	3.00	23.9	0.7362
4.04	28.6	17.2947	4.04	8.45	9.4275	3.95	9.29	6.5615
5.10	26.0	198.5699	5.10	12.3	108.2421	5.34	2.79	161.0658
6.19	-13.3	2442.9435	6.04	4.03	942.7490	6.13	3.09	993.1237
7.26	-6.04	28702.0833	7.00	1.10	8597.9727	6.98	1.28	7030.7777
8.08	-11.8	189632.7840	8.07	-1.15	101017.3705	7.93	-4.57	62661.8720
9.17	-22.1	2332992.9209	8.56	-7.28	312173.5187	9.23	-23.5	1250268.7171
10.13	-21.2	21277148.3112	10.01	-12.5	8798245.1696	10.09	-29.4	9057396.1886

4. Ensayos de adsorción a diferentes pH

El FeOCl no tiene un mayor grado de adsorción en las pruebas realizadas a los distintos pH trabajados, no obstante, se puede apreciar que la mayor adsorción se da a un pH de 10 con un valor máximo de 0.818 a los 180 minutos, lo cual se podría explicar ya que a un pH de 10 la carga mostrada en el potencial Z del FeOCl es de -35.7, es decir, negativa por lo que tendría una mejor interacción electrostática con el colorante que es catiónico. El pH 2 es el que presenta el menor grado de adsorción con un valor mínimo de 0.96 al minuto 20 con respecto a los demás ya que al bajar el pH la solución tiende a tener una carga más positiva repeliendo al colorante y por ende evitando que pueda existir una adsorción. Por otro lado, los pH 3.6 y 7 muestran un comportamiento bastante similar y

un grado máximo de adsorción en ambos casos a los 240 minutos de 0.85 y 0.89 respectivamente (**Figura 27**). Se realizó la cinética de adsorción empleando el modelo de orden cero únicamente para el pH 10 de los tres catalizadores, las constantes de adsorción (k) demuestran que, a pesar de ser el mejor pH de adsorción, hay una pobre interacción entre el colorante y los catalizadores sin dopar y dopados (**Figura 28 y Tabla 16**).

Como se puede observar en todos los pH el grado de adsorción no es constante ni tiene una tendencia a solamente bajar ya que para que se pueda tener un equilibrio en la reacción sería necesario un ensayo de por lo menos 24 horas. En la presente prueba se extendió el ensayo a 4 horas con el fin de determinar únicamente la cinética de adsorción.

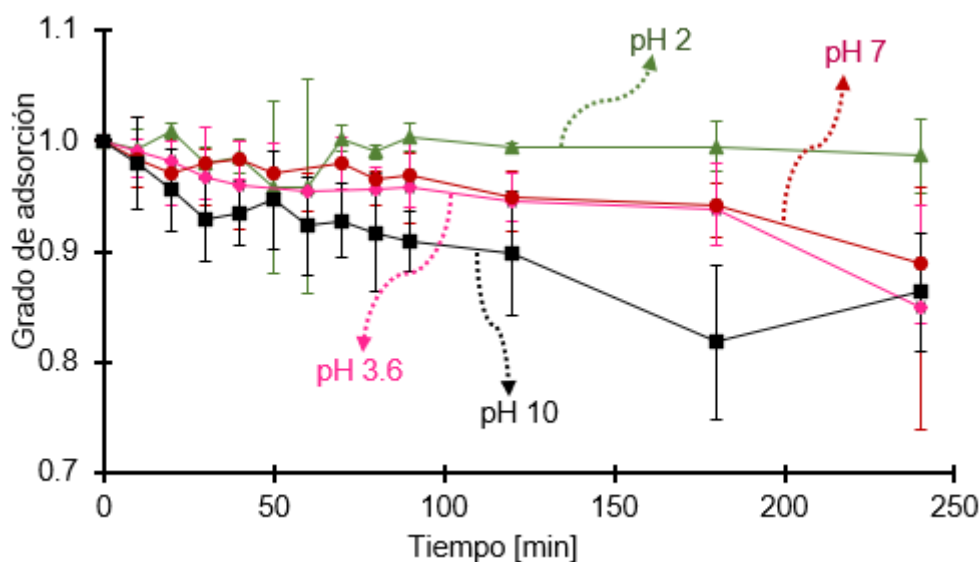


Figura 27: Prueba de adsorción a distintos pH.

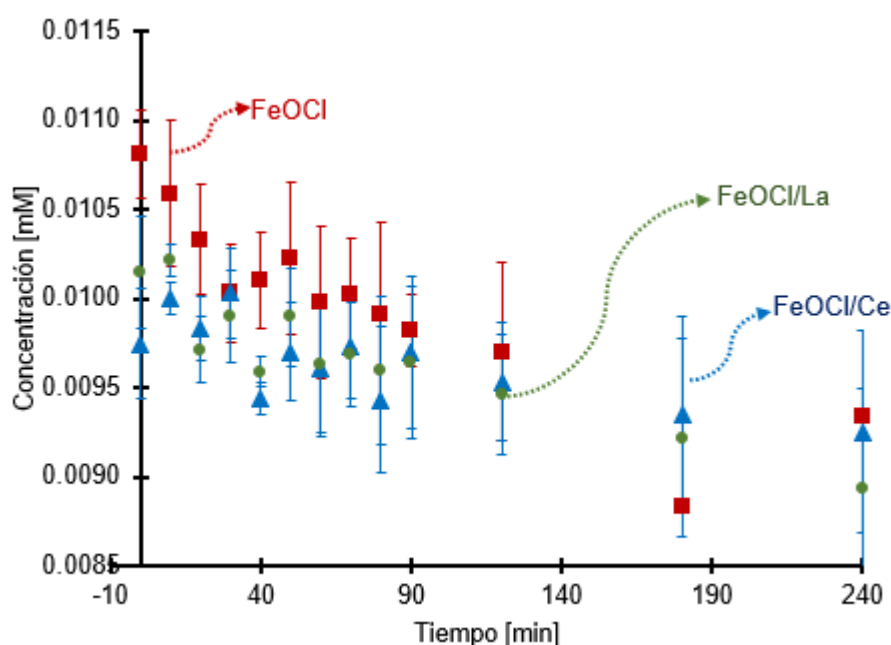


Figura 28: Cinéticas de adsorción a pH 10.

Tabla 16: Tabla resumen de las constantes de adsorción a pH 10.

Catalizador	Constante de adsorción
FeOCl	7.00E-06
FeOCl-Ce	3.00E-06
FeOCl-La	5.00E-06

5. Fenton FeOCl a distintos pH

La mejor degradación (100% a los 70 minutos) ocurre en el pH 3.6 que es el pH de la solución sin ajustar el pH. En segundo lugar, está el pH 2 y en tercer y cuarto lugar están los pH 7 y 10 respectivamente. En estos 3 casos los valores de las cinéticas van disminuyendo conforme van aumentando los pH ya que como se observó en la **Tabla 15** el potencial Z del catalizador FeOCl tiene una carga cada vez más negativa a medida que el pH se incrementa promoviendo que el colorante interactúe electrostáticamente, adhiriéndose al catalizador gradualmente, evitando de esta forma que el H_2O_2 pueda interactuar con el FeOCl para formar los radicales libres que serán los encargados de degradar a la molécula de rodamina B en la reacción Fenton. En el pH 2, a pesar de no haber una tan buena degradación como el pH 3.6, se logra una degradación más lenta de más del 90% a los 240 minutos, lo cual daría a entender que si bien una adherencia de la molécula de la rodamina B al catalizador no es beneficioso en el proceso Fenton

se necesita cierto grado de interacción electrostática del colorante con el catalizador para que pueda degradarse (**Figura 29**).

Las cinéticas de degradación se analizaron gráficamente, también se calcularon las velocidades de degradación a través del tiempo de vida media (**Figura 30 y Tabla 17**) y se halló la cinética de la velocidad inicial de la reacción. Todos los pH tienen un orden de degradación de pseudo-primer orden ya que el H_2O_2 se encuentra en una proporción mucho mayor que el colorante; a un pH de 3.6 la degradación ocurre rápidamente gracias a la buena interacción entre el colorante, el catalizador y el H_2O_2 ya que al estar deprotonado a pH 3.6 la RhB se adhiere parcialmente y favorece la degradación con los radicales hidroxilo, a su vez, si bien a un pH de 10 la degradación no es significativa, el catalizador se encuentra totalmente deprotonado así como el colorante que va a tener aun así una carga positiva por su grupo imino cuaternario, entonces habrá una reacción de adsorción mas no de degradación. Asimismo, a un pH de 2 tanto el catalizador como el colorante se encontrarán protonados, logrando así una interacción electrostática pobre o casi nula, dependiendo únicamente de los radicales libres que puedan degradar al colorante. Por último, a un pH de 7 el catalizador también se encuentra deprotonado como el pH 10, además de tener una carga del potencial Z casi 0 precipitando en la solución.

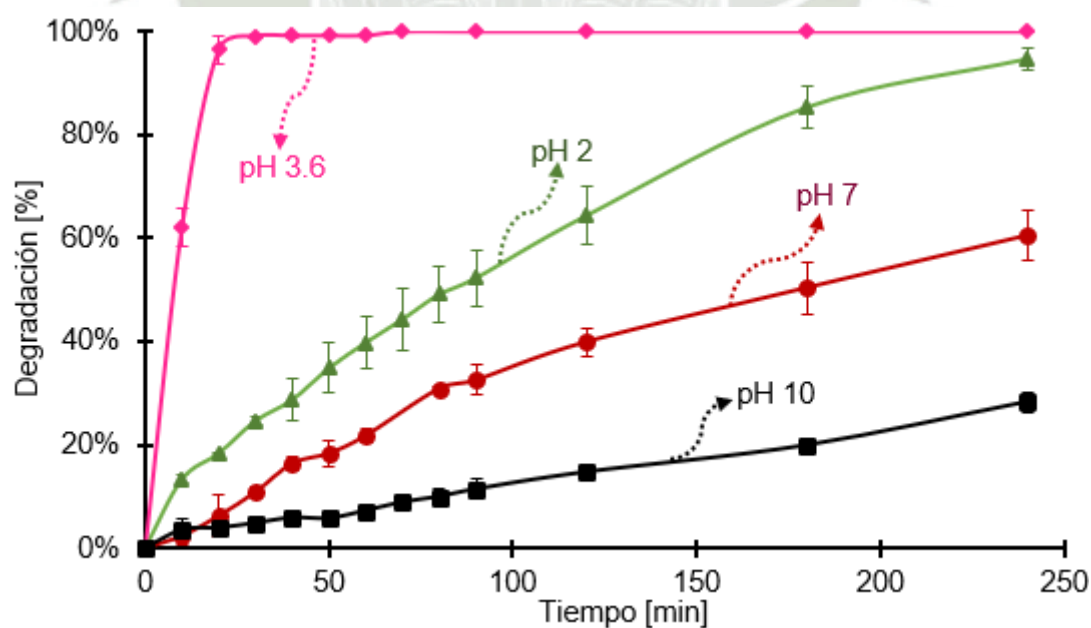


Figura 29: Reacción Fenton $FeOCl$ a distintos pH.

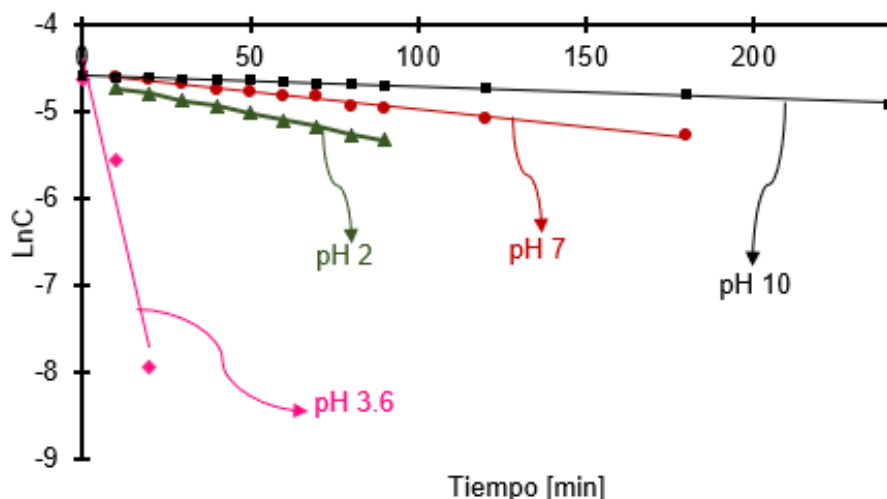


Figura 30: Cinéticas de degradación Fenton a distintos pH.

Tabla 17: Constantes de Reacción.

pH	Orden de la reacción	Constante hallado por la pendiente	Constante por tiempo de vida media	Constante de la velocidad inicial
2	Pseudo-primer orden	0.00770	0.00796	0.000135
3.6	Pseudo-primer orden	0.1658	0.07655	0.000589
7	Pseudo-primer orden	0.0041	0.00439	0.000102
10	Pseudo-primer orden	0.0013	Muy lenta no se puede calcular	0.0000366

6. Adsorción vs Fenton a distintos pH

La **Figura 31** representa el grado de remoción comparando los ensayos de adsorción y Fenton a los diferentes pH trabajados. Tal como se puede apreciar, el pH 3.6 no presenta un mayor grado de remoción por adsorción, no obstante, la degradación Fenton es la más rápida de los 4 pH trabajados. Esto quiere decir, que el colorante ha sido degradado en su gran mayoría y el grado de remoción observado es explicado debido a una destrucción de la estructura de la rodamina B en la reacción Fenton con la adición de los 92.5 mM de H₂O₂. Por otro lado, el pH 10 que tiene el menor grado de remoción, muestra que no hay una mayor diferencia entre los ensayos de Adsorción y

Fenton, por lo tanto, los valores se deben prácticamente a la adsorción del colorante al catalizador FeOCl y no a una posible degradación del colorante. El pH 2 tiene un grado de remoción por adsorción parecido al pH 3.6 y su grado de remoción también se debería a una ruptura de la estructura de la rodamina B, no obstante, la degradación en la reacción Fenton es bastante más lenta debido a que tanto el colorante como el catalizador se encuentran bastante protonados. Por último, en el pH 7 el colorante es adsorbido en un porcentaje bastante bajo y la degradación por Fenton a las 4 horas apenas llega a ser más del 40%, como se pudo observar en el potencial Z el FeOCl a este pH tiende a tener una carga electrostática casi neutra por lo que no interaccionaría completamente con el colorante a pesar de estar en constante agitación durante toda la reacción. El medio ácido favorece la generación de radicales $^*\text{OH}$ ofreciendo a la vez mayor potencial de oxidación y menor velocidad de recombinación de los radicales $^*\text{OH}$, por lo tanto, mayor concentración de estos radicales se encuentra a condiciones ácidas incrementando la degradación (56).

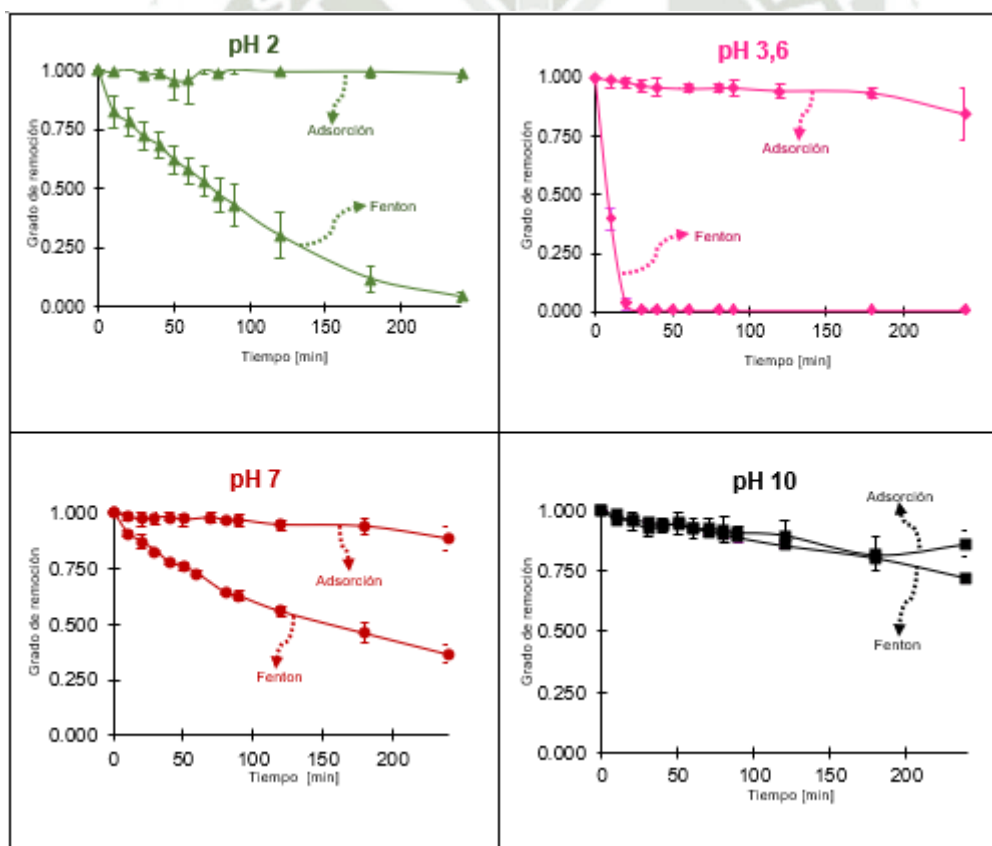


Figura 31: Gráficas comparativas de adsorción vs Fenton a distintos pH.

7. Fenton con distintas dosis de H_2O_2

La dosis máxima de 92.5 mM aplicada en la reacción Fenton fue la que presentó la mejor cinética de degradación. Asimismo, con la dosis de 50 μL la cinética disminuye notablemente no alcanzando una degradación del 100% aún a los 180 minutos de

reacción. Las dosis de 46.3 y 61.7 mM tienen una cinética de degradación bastante similares entre sí, sin embargo, se puede apreciar que ambas dosis tienen una cinética intermedia entre la máxima y la menor dosis. Esto quiere decir que una mayor concentración de H₂O₂ influye positivamente en la reacción Fenton y que la reacción es dependiente de los radicales libres formados durante el proceso de oxidación avanzada para lograr la ruptura de los enlaces presentes en el colorante rodamina B lo cual se verá reflejado en el porcentaje de degradación que alcanzó más del 90% con 150 µL a los 30 minutos (**Figura 32**).

Para la cinética de degradación se tomó el modelo de pseudo-primer orden (**Figura 33**, **Tabla 17 y Anexo 1**), las constantes de degradación tienden a incrementarse conforme va aumentando la cantidad de peróxido de hidrógeno añadido durante la reacción llegando a septuplicarse la velocidad de reacción de 50 µL con la de 150 µL ya que proporcionalmente se formarán los radicales OH⁻ presentes en Fenton. Dicho de otra manera, en las reacciones de pseudo primer orden las reacciones van ocurriendo proporcionalmente a la cantidad de material presente, en la **Ecuación 18**, **A** es la rodamina B, **P** es el producto principal (CO₂ y H₂O) y **R** son los sub-productos de la reacción. Por ende, **P** se irá formando más rápidamente conforme haya una mayor cantidad de H₂O₂ presente en la reacción (57).

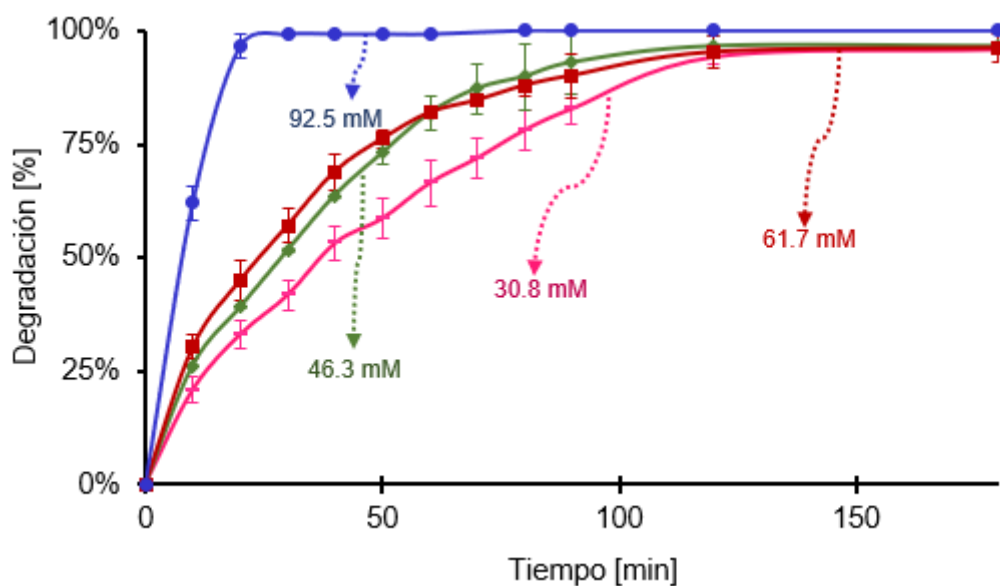


Figura 32: Fenton con distintas dosis de H₂O₂ a pH 3.6.

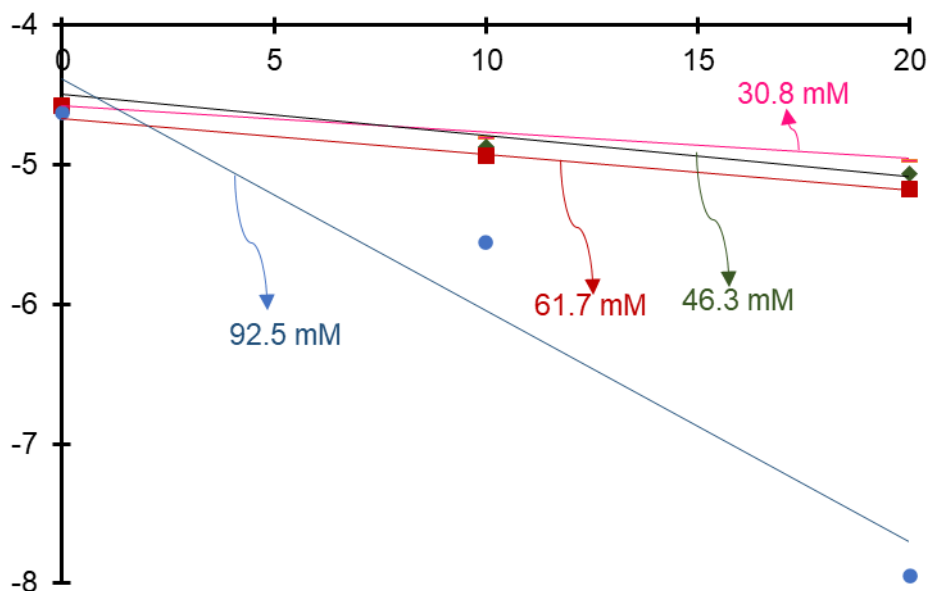


Figura 33: Cinética de degradación distintas dosis de H_2O_2 .

Tabla 18: Cuadro resumen de las constantes de degradación halladas por distintos métodos.

Cantidad de H_2O_2 [mM]	Orden de la reacción	Constante hallado por la pendiente	Constante por tiempo de vida media	Constante de velocidad inicial
30.8	Pseudo-primer orden	0.0188	0.0195	0.000215
46.3	Pseudo-primer orden	0.0296	0.0248	0.000272
61.7	Pseudo-primer orden	0.0257	0.0309	0.000311
92.5	Pseudo-primer orden	0.1658	0.0882	0.000588

8. Fenton comparativo FeOCl sin dopar y dopados

Para el primer ensayo Fenton comparativo de los catalizadores sin dopar y dopados se añadió 92.5 mM de H_2O_2 ya que con esta dosis se observó en los ensayos previamente desarrollados que la cinética era la mejor. Como se puede observar en la **Figura 34** el catalizador dopado con lantano alcanza más del 90% de degradación a los 20 minutos, le sigue el dopado con cerio que logra dicha degradación a los 25 minutos y por último está el catalizador sin dopar que logra este porcentaje de degradación recién a los 30 minutos del inicio de la reacción.

En el segundo ensayo Fenton comparativo con los catalizadores sin dopar y dopados se añadió 46.3 mM de H_2O_2 , ya que al adicionar una menor cantidad del peróxido de hidrógeno la reacción sería más lenta y se lograría observar mejor la cinética de degradación y con ello establecer una mejor comparación de los tres catalizadores probados en estos ensayos. Tal como lo demuestra la **Figura 35**, la reacción esta vez se prolonga hasta los 50 minutos y se aprecia mejor la cinética de degradación comparativa y el lantano una vez más, presenta la mejor cinética de degradación a diferencia del no dopado que tiene la cinética más lenta.

Cuando se desarrollaron las cinéticas de degradación para la concentración de 46.3 mM (**Figura 36 y Tabla 19**), si bien todos son de pseudo-primer orden, se pudo establecer lo siguiente:

- En el catalizador sin dopar los radicales libres serán los encargados de degradar a la rodamina por medio del catalizador $FeOCl$ presente durante la reacción.
- El catalizador dopado con cerio presenta una cinética más lenta que la del dopado con lantano, ya que como había sido planteado en un trabajo previo realizado por Chen X. et al., este lantánido interferiría la acción de los $*OH$ atrapándolos (58).
- El catalizador dopado con lantano presenta la cinética más rápida de los catalizadores, ya que, a diferencia del cerio, los $*OH$ presentes en la reacción estarán en una mayor cantidad y el lantánido no los atrapará degradando de esta forma al colorante en un menor tiempo.

Siendo la misma dosis de peróxido la empleada para los tres catalizadores en los dos ensayos, así como las otras condiciones de reacción, el lantano presenta la mejor actividad seguida del cerio. Tal como se plantea en los artículos presentados por Zhang J. et al. y Shi X. et al. (45,46), los lantánidos mejoran la actividad del catalizador $FeOCl$ evitando que se produzca la recombinación de los electrones entre las bandas de valencia y conducción, además de generar sub-brechas energéticas que promoverán la producción de los radicales libres encargados de la ruptura de la molécula de rodamina B para pasar a formar CO_2 , H_2O y subproductos.

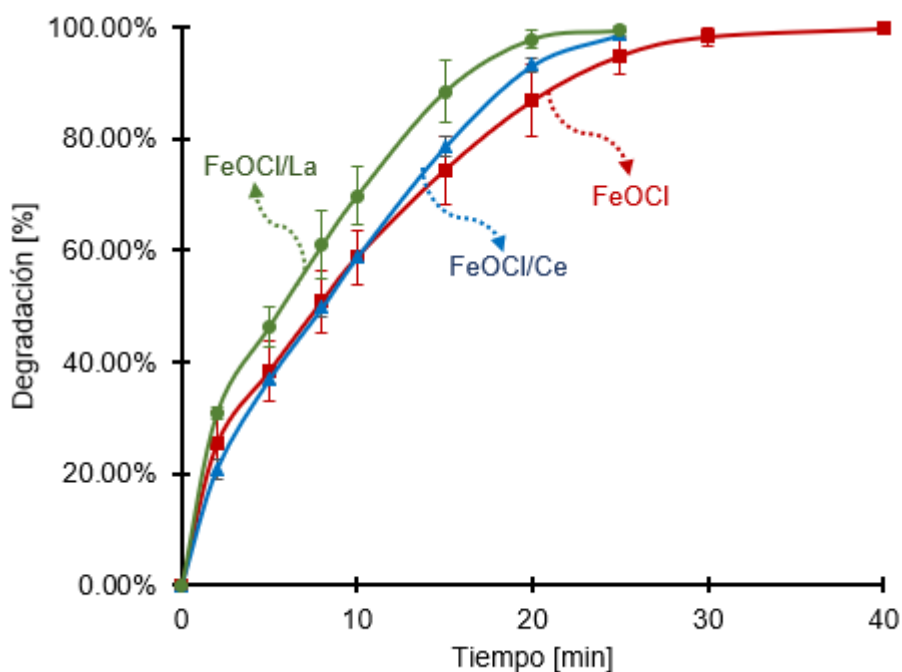


Figura 34: Fenton del FeOCl sin dopar y dopado con 92.5 mM de H₂O₂.

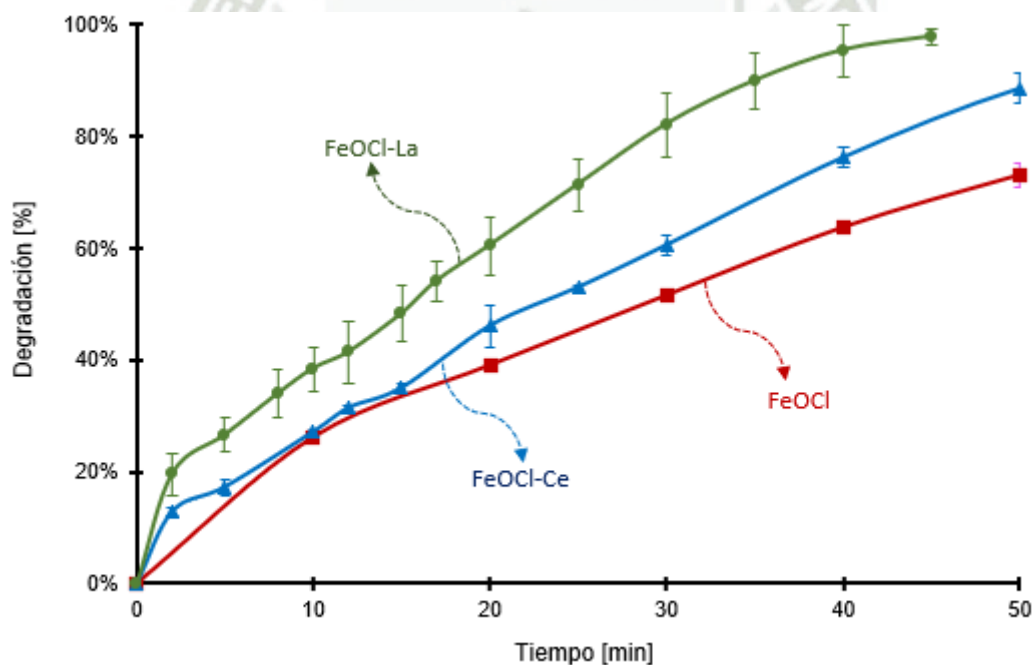


Figura 35: Fenton del FeOCl sin dopar y dopado con 46.3 mM de H₂O₂.

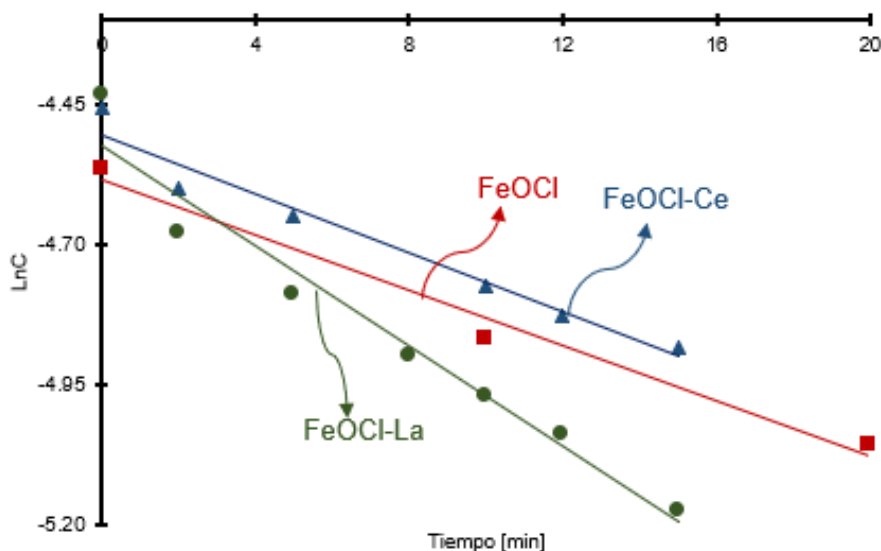


Figura 36: Cinética de degradación Fenton, FeOCl sin dopar y dopado con 46.3 μL de H_2O_2 .

Tabla 19: Cuadro comparativo de las cinéticas de degradación Fenton de los catalizadores dopados y sin dopar con 46.3 mM de H_2O_2 .

Catalizador	Orden de la reacción	Constante hallado por la pendiente	Constante por tiempo de vida media	Constante de velocidad inicial
FeOCl	Pseudo-primer orden	0.0296	0.0246	0.000272
FeOCl-Ce	Pseudo-primer orden	0.0457	0.0301	0.000773
FeOCl-La	Pseudo-primer orden	0.0452	0.0513	0.00129

9. Foto-Fenton

Los ensayos desarrollados para las reacciones de Foto-Fenton se realizaron utilizando una mínima dosis de H_2O_2 y un bajo porcentaje de irradiación, ya que en ensayos previos utilizando mayores concentraciones de H_2O_2 y una mayor irradiación, la reacción ocurría en menos de 5 minutos dificultando de esta manera las tomas de muestra para la construcción de las figuras de degradación. En la **Figura 37** se aprecia que los tres catalizadores tienen un comportamiento similar y degradan más del 90% de la RhB en 12 minutos. En la **Figura 38**, **Tabla 20** y **Anexo 2** se presentan las cinéticas de degradación de los catalizadores; Foto-Fenton a diferencia de la reacción Fenton, tiene una cinética más veloz, ya que gracias a la acción de la luz la cantidad de $\cdot\text{OH}$ estarán presentes en una mayor cantidad al formarse por la interacción con el FeOCl y también por la ruptura directa del H_2O_2 con la luz, logrando una reacción bastante rápida; asimismo, los catalizadores dopados tienen la ventaja de la no recombinación de

electrones. Adicionalmente, en la **Tabla 20** las velocidades de reacción de los catalizadores dopados son menores que el dopado, sin embargo; al observar la figura de degradación el FeOCl-La después de los 3 minutos el colorante degrada más rápido; lo que se podría explicar porque en un punto de partida la luz empieza a interactuar lentamente con el catalizador con una menor área superficial, generando así una menor cantidad de $\cdot\text{OH}$ al inicio de la reacción.

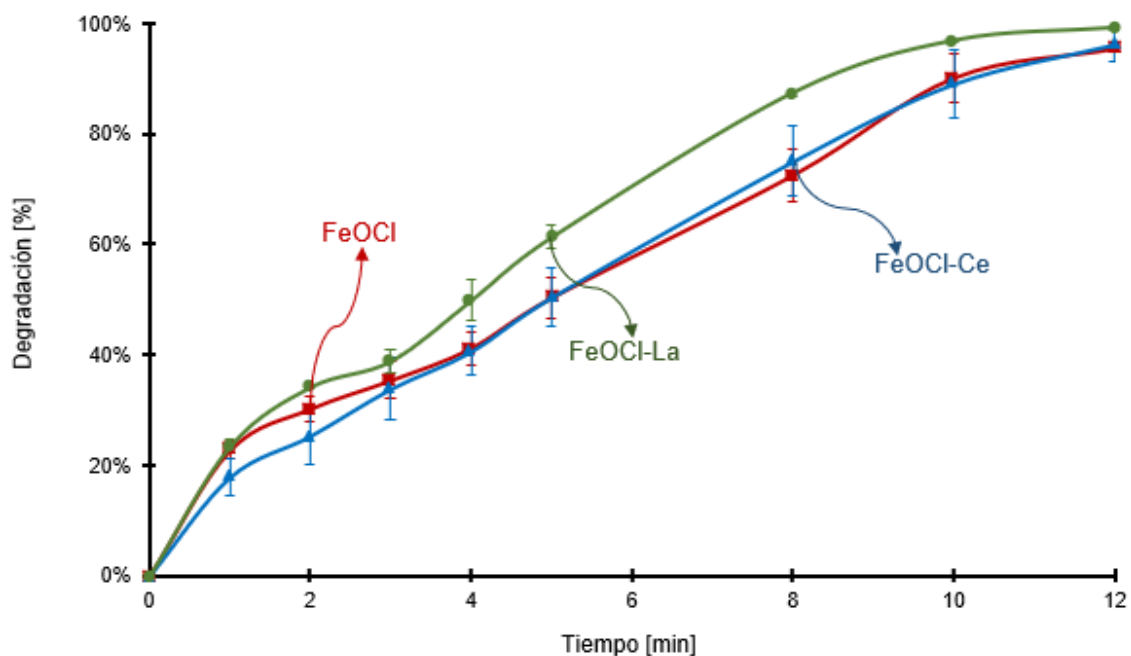


Figura 37: Ensayo de fotofenton con 12.3 mM de H_2O_2 y 0.279 soles de irradiación.

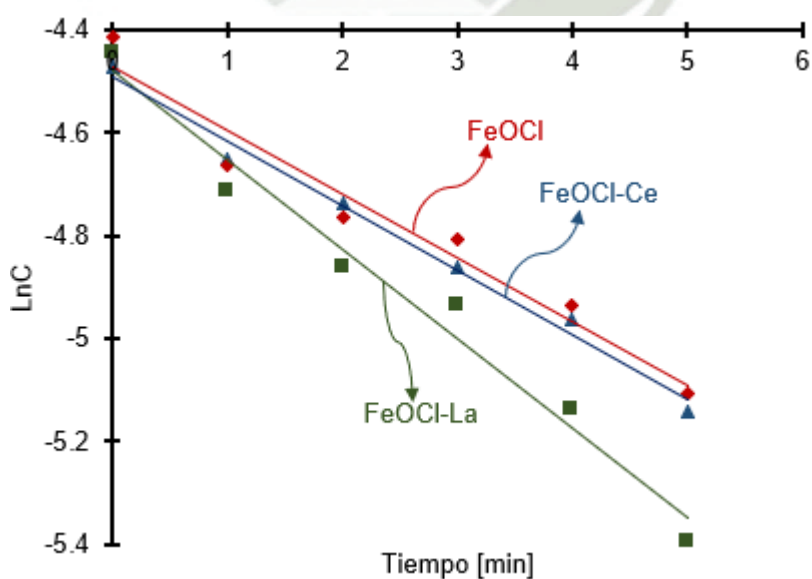


Figura 38: Cinética de degradación de los catalizadores en Foto-Fenton.

Tabla 20: Tabla resumen de las constantes de degradación en Foto-Fenton.

Catalizador	Orden de la reacción	Constante hallado por la pendiente	Constante por tiempo de vida media	Constante de velocidad inicial
FeOCl	Pseudo-primer orden	0.123	0.147	0.00303
FeOCl-Ce	Pseudo-primer orden	0.126	0.137	0.00188
FeOCl-La	Pseudo-primer orden	0.174	0.175	0.00274

10. Fotocatálisis

10.1. Fotocatálisis variando el porcentaje de irradiación

Para los ensayos de Fotocatálisis se utilizó el simulador solar que tiene la máxima potencia de irradiación de $1\ 115\ \text{W/m}^2$ (1 sol). Se hicieron ensayos a diferentes porcentajes de irradiación (**Figura 39**), donde si bien es cierto el cerio tiene la mejor actividad, el lantano también manifiesta ser bastante eficiente y ambos dopados demuestran ser mejores catalizadores que aquel sin dopar. Analizando la degradación del cerio, con 0.178 soles de irradiación la degradación apenas alcanza un 16% en 5 minutos, con 0.652 soles de irradiación la degradación aumenta a un 85% en 10 minutos y con 1 sol de irradiación se completa al 96% en tan solo 5 minutos. En la reacción de fotocatálisis al no añadirse el H_2O_2 , la formación de los OH^\cdot se producen únicamente a partir del H_2O por medio de los electrones excitados y los huecos de las reacciones de oxidación y reducción que ocurren en la banda de conducción y valencia de los semiconductores. Por ello es importante, que la luz UV aplicada durante la reacción sea la suficiente para poder excitar a los electrones y a su vez que la brecha energética sea lo más pequeña posible. Por último, se realizó un ensayo con 0.279 soles de irradiación (**Figura 40**), el catalizador sin dopar alcanza menos del 90% de degradación a los 60 minutos mientras que los dopados llegan a degradar la RhB en 10 minutos menos. Las cinéticas de degradación son mostradas en la **Figura 41 y Tabla 22** y todas las cinéticas son de pseudo-primer orden. En la **Tabla 22**, al ser la irradiación de 0.279 soles las 3 cinéticas no difieren mucho; no obstante, en la **Figura 39** se logra apreciar que con 1 sol de irradiación la maximización de la actividad de los catalizadores dopados respecto al no dopado se aprecia mucho mejor. Por lo tanto, la luz es un factor determinante en la reacción de fotocatálisis ya que será la encargada de excitar los electrones en el semiconductor (catalizador) y de esta forma generar los radicales libres encargados de degradar al contaminante.

El FeOCl tiene una brecha energética de 1.77 eV (43) por lo que aplicando la ecuación de Planck (**Ecuación 19**) la longitud de onda necesaria para lograr la excitación sería de 700.95 nm. Cuando el catalizador es dopado con lantano Shi X. et al. (45) reportaron que la brecha energética aumenta a 1.85 eV cambiando el estímulo de la longitud a 670.64 nm y disminuyendo la cantidad de luz necesaria para que los electrones de la banda de valencia puedan migrar a la banda de conductividad.

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{Ecuación 19}$$

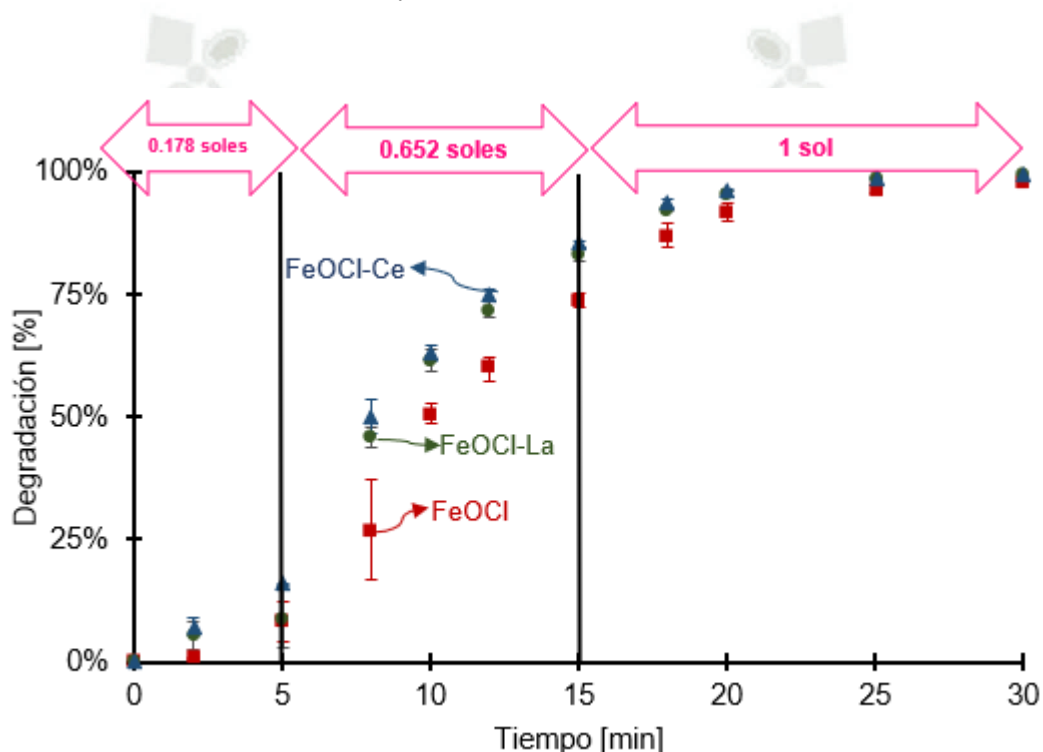


Figura 39: Ensayo de fotocatalisis con 0.178 soles, 0.652 soles y 1 sol de irradiación.

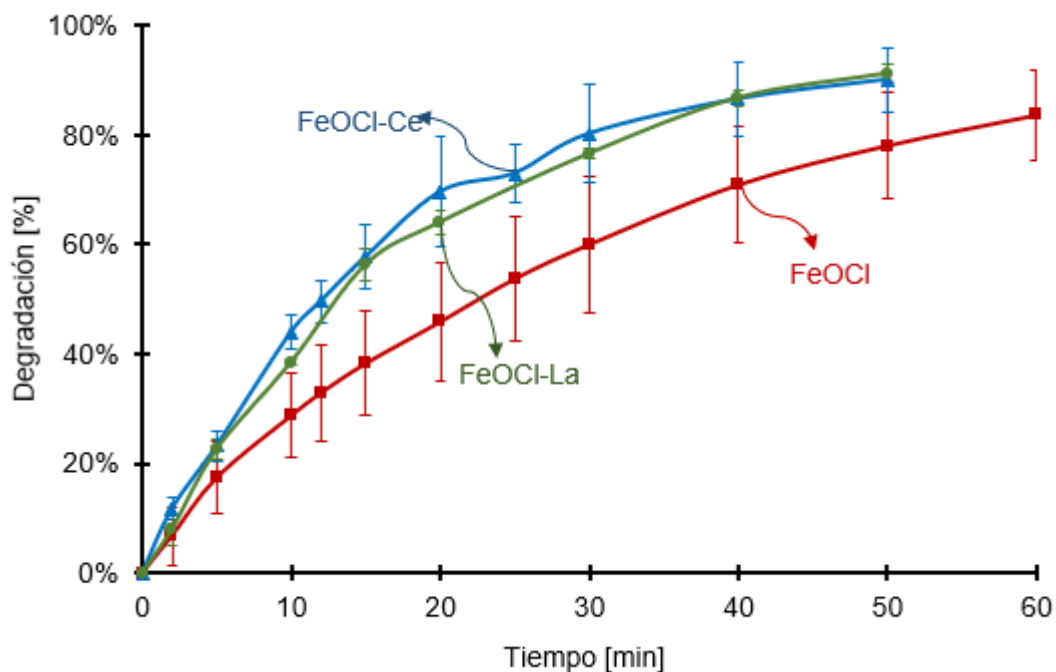


Figura 40: Ensayo de fotocatalisis con 0.279 soles.

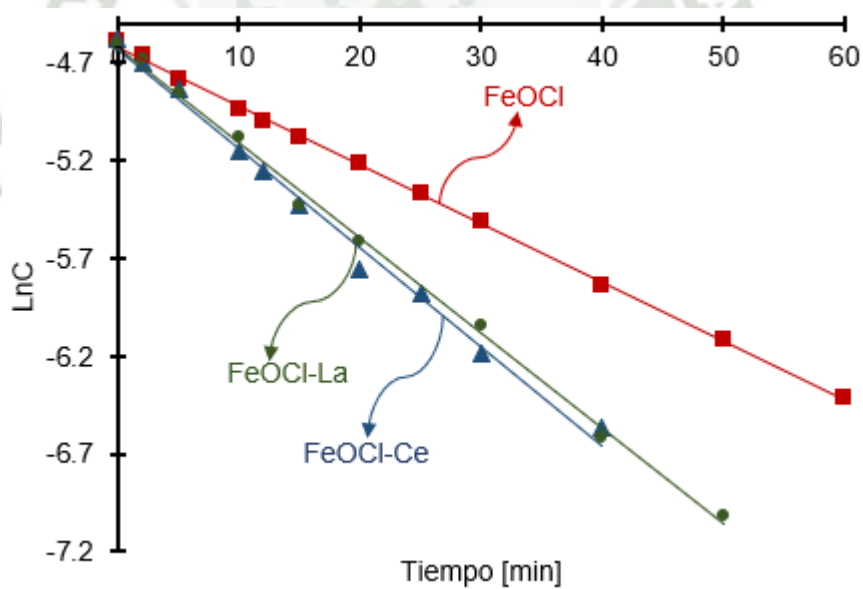


Figura 41: Cinéticas de degradación en fotocatalisis con 0.279 soles de irradiancia.

Tabla 21: Cuadro de las constantes de degradación en fotocátalisis con 0.279 soles.

Catalizador	Orden de la reacción	Constante hallado por la pendiente	Constante por tiempo de vida media	Constante de velocidad inicial
FeOCl	Pseudo-primer orden	0.03	0.0311	0.000346
FeOCl-Ce	Pseudo-primer orden	0.0508	0.0568	0.000606
FeOCl-La	Pseudo-primer orden	0.0488	0.0397	0.0004107

El equipo de simulador solar con lámpara de xenón usado en los experimentos de fotocátalisis simula el espectro emitido por la luz solar (**Figura 42**), entre los rangos de 400-700 nm se encuentra el espectro de luz visible y es el que tiene una mayor irradiancia con respecto a los rangos UV e infrarrojo. En consecuencia, se esperaría que los catalizadores dopados tengan una muy buena actividad bajo la luz solar presente en la ciudad de Arequipa durante la mayoría de los meses del año.

Spectrum of Solar Radiation (Earth)

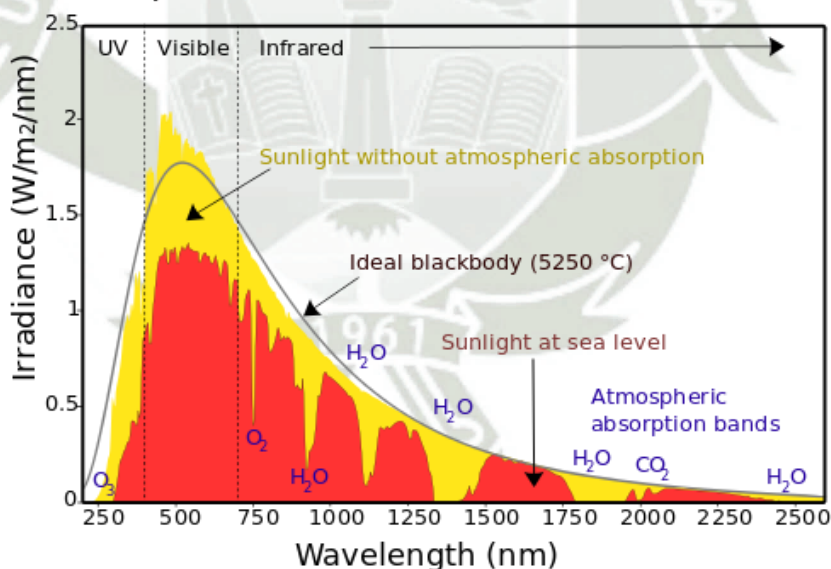


Figura 42: Espectro de la radiación solar en la tierra (59).

10. Comparación de la actividad catalítica

La **Figura 43** muestra que, si bien Fenton y Fotocátalisis muestran tener una velocidad de degradación muy similar, la de Fotocátalisis es ligeramente mejor; demostrando así que el FeOCl actúa mejor como un semiconductor que simplemente como un agente reductor con la reacción de Fenton. Por otro lado, la reacción Foto-Fenton es dos veces

más rápida que Fotocatálisis, no obstante; necesita la adición del H_2O_2 lo cual implicaría un mayor costo en la reacción y, por lo tanto, una desventaja para el proceso.

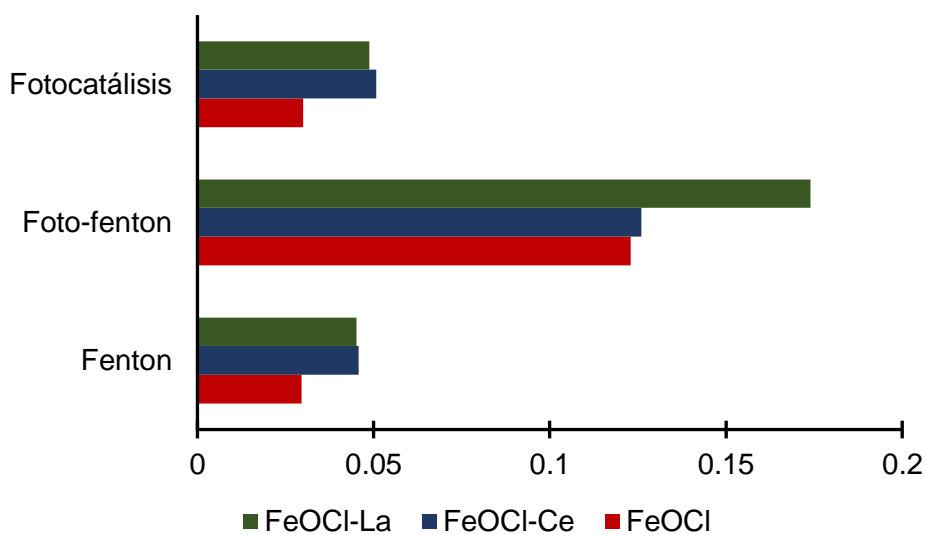


Figura 43: Comparación de las constantes de degradación de Fenton, Foto-Fenton y Fotocatálisis

CONCLUSIONES:

- Se sintetizaron los catalizadores FeOCl sin dopar y dopados con cerio y lantano a una temperatura de 220°C, no obstante, también se necesitó humectarlos con el fin de activarlos para el desarrollo de los ensayos. La caracterización fue realizada por FT-IR y SEM, donde se puede observar una semejanza con las señales del FeOCl realizado en un trabajo previo y el tamaño de partícula en el segundo.
- El colorante catiónico rodamina B no demostró ser adsorbido en gran cantidad por ninguno de los catalizadores, no obstante, el FeOCl sin dopar a un pH de 10 tuvo el mejor grado de adsorción de 0.818.
- Los catalizadores dopados con cerio y lantano tuvieron el mejor porcentaje de remoción a un pH de 3.6, logrando degradar más del 90% el colorante en 25 y 20 minutos respectivamente con una concentración 92.5 mM de H₂O₂.
- En la reacción de fotocátalisis ambos catalizadores dopados presentan una mejor cinética de degradación logrando tratar el colorante en 10 minutos. Esto se da gracias a la acción de la luz donada por el simulador solar que oxidará el H₂O presente el medio para generar los radicales *OH que fueron los responsables de degradar a la RhB, los catalizadores dopados con cerio y lantano evitarán la recombinación de electrones, generando una mayor cantidad de radicales presentes en la reacción, y de esta forma degradando al colorante con una mayor velocidad.
- Para todas las cinéticas de degradación se utilizó el modelo de pseudo primer orden, se demostraron que las mejores constantes de degradación en los procesos de oxidación pertenecen a los catalizadores dopados y son: a) Fenton cerio y lantano: 0.0457 y 0.0452 respectivamente con una concentración de 46.3 mM de H₂O₂, b) Foto-Fenton cerio y lantano: 0.126 y 0.174 con una concentración de 12.3 mM de H₂O₂ y 0.279 soles de irradiación y c) Fotocátalisis cerio y lantano: 0.0508 y 0.0488 respectivamente con 0.279 soles de irradiación.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

1. Chen Y, Miller CJ, Collins RN, Waite TD. Key Considerations When Assessing Novel Fenton Catalysts: Iron Oxychloride (FeOCl) as a Case Study. *Environ Sci Technol*. 2021;55(19):13317–25.
2. Verlicchi P, Galletti A, Petrovic M, Barceló D. Hospital effluents as a source of emerging pollutants: An overview of micropollutants and sustainable treatment options. *J Hydrol* [Internet]. 2010;389(3–4):416–28. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhydrol.2010.06.005>
3. Al-Buriah AK, Al-Gheethi AA, Senthil Kumar P, Radin Mohamed RMS, Yusof H, Alshalif AF, et al. Elimination of rhodamine B from textile wastewater using nanoparticle photocatalysts: A review for sustainable approaches. *Chemosphere* [Internet]. 2022;287(P2):132162. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132162>
4. Wang J, Zhuan R. Science of the Total Environment Degradation of antibiotics by advanced oxidation processes: An overview. *Sci Total Environ* [Internet]. 2020;701:135023. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135023>
5. Michael SG, Michael-Kordatou I, Nahim-Granados S, Polo-López MI, Rocha J, Martínez-Piernas AB, et al. Investigating the impact of UV-C/H₂O₂ and sunlight/H₂O₂ on the removal of antibiotics, antibiotic resistance determinants and toxicity present in urban wastewater. *Chem Eng J* [Internet]. 2020;388(November 2019):124383. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124383>
6. Sauvé S, Desrosiers M. A review of what is an emerging contaminant. *Chem Cent J* [Internet]. 2014 [cited 2022 Jun 23];8:15. Available from: <http://journal.chemistrycentral.com/content/8/1/15>
7. Olatunde OC, Kuvarega AT, Onwudiwe DC. Photo enhanced degradation of contaminants of emerging concern in waste water. *Emerg Contam* [Internet]. 2020;6:283–302. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2020.07.006>
8. Khan MT, Shah IA, Ihsanullah I, Naushad M, Ali S, Shah SHA, et al. Hospital wastewater as a source of environmental contamination: An overview of management practices, environmental risks, and treatment processes. Vol. 41, *Journal of Water Process Engineering*. Elsevier Ltd; 2021.
9. Younes HA, Mahmoud HM, Abdelrahman MM, Nassar HF. Seasonal occurrence, removal efficiency and associated ecological risk assessment of three antibiotics in a municipal wastewater treatment plant in Egypt. *Environ Nanotechnology, Monit Manag* [Internet]. 2019;12(May):100239. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2019.100239>
10. Ramírez-Malule H, Quiñones-Murillo DH, Manotas-Duque D. Emerging contaminants as global environmental hazards. A bibliometric analysis. *Emerg Contam*. 2020;6:179–93.
11. Khan S, Naushad M, Govarthanam M, Iqbal J, Alfadul SM. Emerging contaminants of high concern for the environment: Current trends and future research. *Environ Res* [Internet]. 2021;112609. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112609>
12. Wang J, Wang S. Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from wastewater: A review. *J Environ Manage* [Internet]. 2016;182:620–40. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.07.049>

13. Pacheco CAR, Hilares RT, de Jesús Colina Andrade G, Mogrovejo-Valdivia A, Tanaka DAP. EMERGING CONTAMINANTS, SARS-COV-2 AND WASTEWATER TREATMENT PLANTS, NEW CHALLENGES TO CONFRONT: A SHORT REVIEW. *Bioresour Technol Reports* [Internet]. 2021 Jun 7 [cited 2021 Jun 14];100731. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2589014X21001092>
14. Jiao Y, Wan C, Bao W, Gao H, Liang D, Li J. Facile hydrothermal synthesis of Fe₃O₄@cellulose aerogel nanocomposite and its application in Fenton-like degradation of Rhodamine B. *Carbohydr Polym* [Internet]. 2018;189(26):371–8. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.02.028>
15. Singh S, Kumar A, Gupta H. Activated banana peel carbon: a potential adsorbent for Rhodamine B decontamination from aqueous system. *Appl Water Sci* [Internet]. 2020;10(8):1–8. Available from: <https://doi.org/10.1007/s13201-020-01274-4>
16. Yagub MT, Sen TK, Afroze S, Ang HM. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Adv Colloid Interface Sci* [Internet]. 2014;209:172–84. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2014.04.002>
17. Verma S, Tirumala Rao B, Singh R, Kaul R. Photocatalytic degradation kinetics of cationic and anionic dyes using Au–ZnO nanorods: Role of pH for selective and simultaneous degradation of binary dye mixtures. *Ceram Int* [Internet]. 2021;47(24):34751–64. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.09.014>
18. Peña-guzmán C, Ulloa-sánchez S, Mora K, Helena-bustos R, Lopez-barrera E, Alvarez J, et al. Emerging pollutants in the urban water cycle in Latin America : A review of the current literature. *J Environ Manage* [Internet]. 2019;237(December 2018):408–23. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.02.100>
19. Paiva VAB, Paniagua CES, Ricardo IA, Gonçalves BR, Martins SP, Daniel D, et al. Simultaneous degradation of pharmaceuticals by classic and modified photo-Fenton process. *J Environ Chem Eng*. 2018 Feb 1;6(1):1086–92.
20. Ameta SC. Introduction. In: *Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Emerging Green Chemical Technology*. Elsevier Inc.; 2018. p. 1–12.
21. Weng X, Cai W, Lan R, Sun Q, Chen Z. Simultaneous removal of amoxicillin, ampicillin and penicillin by clay supported Fe/Ni bimetallic nanoparticles. *Environ Pollut* [Internet]. 2018;236:562–9. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.01.100>
22. da Silva Vilar D, Torres NH, Bharagava RN, Bilal M, Iqbal HMN, Salazar-Banda GR, et al. Emerging contaminants in environment: occurrence, toxicity, and management strategies with emphasis on microbial remediation and advanced oxidation processes. In: *Microbe Mediated Remediation of Environmental Contaminants*. Elsevier; 2021. p. 1–14.
23. Hariganesh S, Vadivel S, Maruthamani D, Rangabhashiyam S. Disinfection by-products in drinking water: detection and treatment methods. *Disinfect By-products Drink Water*. 2020 Jan 1;279–304.
24. Patiño K V., Arroyave SM, Marín JM. Electrochemical Oxidation and Ozonation Applied to the Treatment of Wastewaters from Biodiesel Production. *Inf tecnológica* [Internet]. 2012 [cited 2022 Jul 3];23(2):41–52. Available from: http://www.scielo.cl/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0718-07642012000200006&lng=en&nrm=iso&tlng=en
25. Zhang M, Dong H, Zhao L, Wang D, Meng D. *Science of the Total Environment A*

- review on Fenton process for organic wastewater treatment based on optimization perspective. *Sci Total Environ* [Internet]. 2019;670:110–21. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.180>
26. FT-TER-003 REACCIONES FENTON SERIE: TRATAMIENTOS TERCARIOS.
 27. Yang XJ, Xu XM, Xu J, Han YF. Iron oxychloride (FeOCl): An efficient fenton-like catalyst for producing hydroxyl radicals in degradation of organic contaminants. *J Am Chem Soc* [Internet]. 2013 Oct 30 [cited 2021 Feb 1];135(43):16058–61. Available from: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja409130c>
 28. Pereira MC, Oliveira LCA. Iron oxide catalysts : Fenton and Fenton- like reactions - a review. *Clay Miner*. 2012;47:285–302.
 29. Wang J, Tang J. Chemosphere Fe-based Fenton-like catalysts for water treatment: Preparation , characterization and modification. *Chemosphere* [Internet]. 2021;276:130177. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130177>
 30. Ameta R, Chohadia AK, Jain A, Punjabi PB. Fenton and Photo-Fenton Processes. In: *Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Emerging Green Chemical Technology*. Elsevier Inc.; 2018. p. 49–87.
 31. Chong MN, Jin B, Chow CWK, Saint C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Res* [Internet]. 2010;44(10):2997–3027. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.039>
 32. Bahnemann D. Photocatalytic water treatment: Solar energy applications. *Sol Energy*. 2004;77(5):445–59.
 33. Sun M, Chu C, Geng F, Lu X, Qu J, Crittenden J, et al. Reinventing Fenton Chemistry: Iron Oxychloride Nanosheet for pH-Insensitive H₂O₂ Activation. *Environ Sci Technol Lett*. 2018 Mar 13;5(3):186–91.
 34. Zhang B, Chen M, Li D, Xu H, Xia D. Quantitative investigation into the enhancing utilization efficiency of H₂O₂ catalyzed by FeOCl under visible light. *J Photochem Photobiol A Chem* [Internet]. 2020;386(August 2019):112072. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.112072>
 35. Cao Y, Cui K, Chen Y, Cui M, Li G, Li D. Efficient degradation of tetracycline by H₂O₂ catalyzed by FeOCl : A wide range of pH values from 3 to 7. *Solid State Sci* [Internet]. 2021;113(January):106548. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2021.106548>
 36. Sun S, Yao H, Fu W, Liu F, Wang X, Zhang W. Journal of Environmental Chemical Engineering Enhanced degradation of carbamazepine in FeOCl based Photo-Fenton reaction. *J Environ Chem Eng* [Internet]. 2021;9(1):104501. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104501>
 37. Chen Y, Liu Y, Zhang L, Xie P, Wang Z, Zhou A. Efficient degradation of imipramine by iron oxychloride-activated peroxymonosulfate process. *J Hazard Mater* [Internet]. 2018;353(March):18–25. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.03.050>
 38. Yang X, Xu X, Xu X, Xu J, Wang H, Semiat R, et al. Modeling and kinetics study of Bisphenol A (BPA) degradation over an FeOCl / SiO₂ Fenton-like catalyst. *Catal Today* [Internet]. 2016;276:85–96. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2016.01.002>
 39. Sabri M, Habibi-yangjeh A, Chand H, Krishnan V. Activation of persulfate by novel TiO₂ / FeOCl photocatalyst under visible light : Facile synthesis and high photocatalytic performance. *Sep Purif Technol* [Internet]. 2020;250(April):117268.

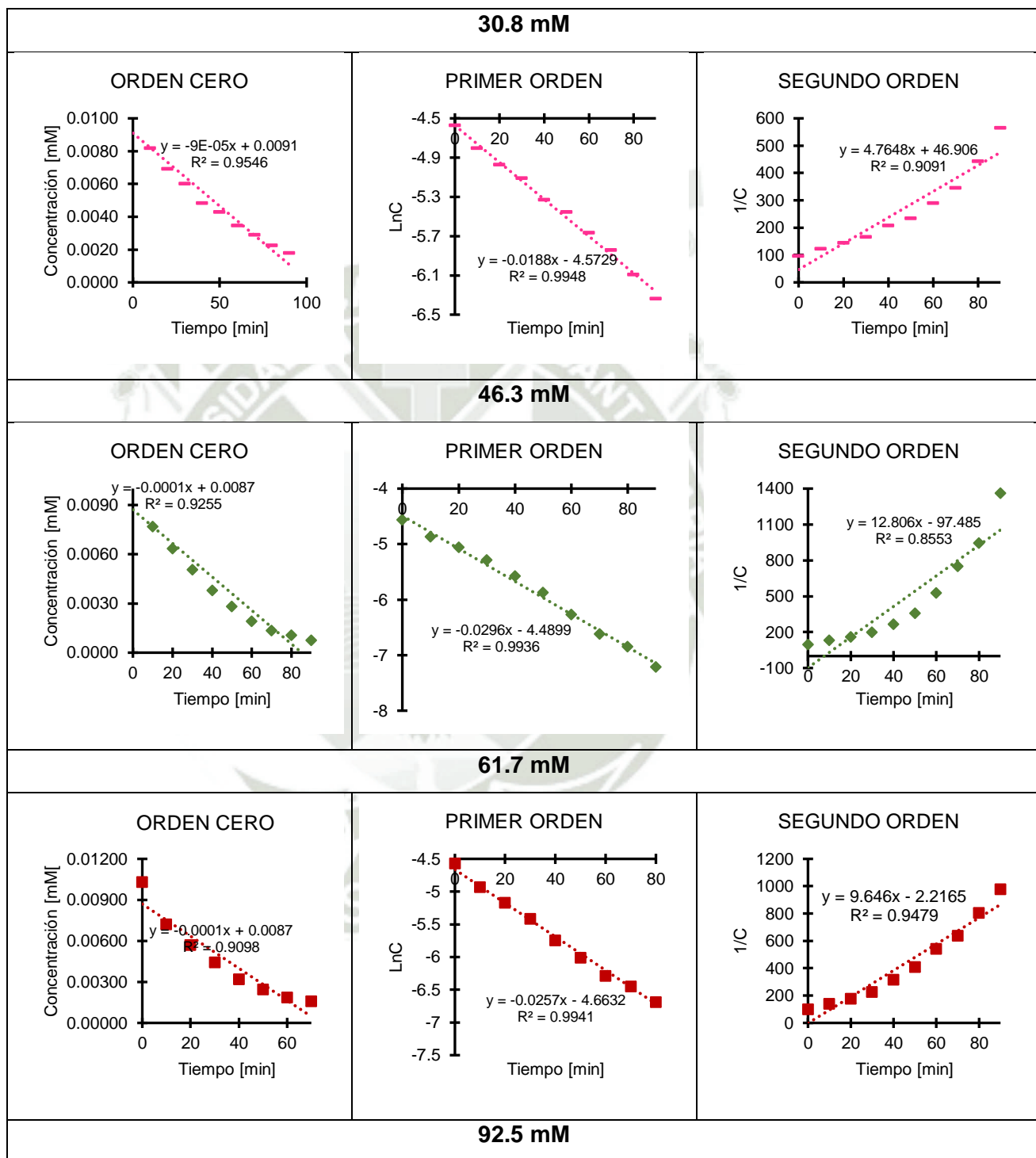
- Available from: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117268>
40. Liu Z, Wan J, Ma Y, Wang Y. Chemosphere In situ synthesis of FeOCl @ MoS₂ on graphite felt as novel electro-Fenton cathode for efficient degradation of antibiotic ciprofloxacin at mild pH. *Chemosphere* [Internet]. 2021;273:129747. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129747>
 41. Pan X, Fan X, Liang A, Zhang S, Wang W, Qu S, et al. Electron-rich CNTs modified FeOCl / Fe₂O₃ with improved Fenton catalytic performance. *Compos Commun* [Internet]. 2021;27(June):100811. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.coco.2021.100811>
 42. Tan C, Sheng T, Xu Q, Xu T, Sun K, Deng L, et al. Chemosphere Cobalt doped iron oxychloride as efficient heterogeneous Fenton catalyst for degradation of paracetamol and phenacetin. *Chemosphere* [Internet]. 2021;263:127989. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127989>
 43. Zhao J, Ji M, Di J, Zhang Y, He M, Li H, et al. Novel Z-scheme heterogeneous photo-Fenton-like g-C₃N₄/FeOCl for the pollutants degradation under visible light irradiation. *J Photochem Photobiol A Chem* [Internet]. 2020;391(December 2019):112343. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.112343>
 44. Weber AS, Grady AM, Koodali RT. Lanthanide modified semiconductor photocatalysts. *Catal Sci Technol* [Internet]. 2012 Mar 29 [cited 2021 Jul 28];2(4):683–93. Available from: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2012/cy/c2cy00552b>
 45. Shi X, Cui C, Zhang L, Zhang J, Liu G. FeOCl/Ln (Ln = La or Y): Efficient photo-Fenton catalysts for ibuprofen degradation. *New J Chem*. 2019;43(41):16273–80.
 46. Zhang J, Yang M, Lian Y, Zhong M, Sha J, Liu G, et al. Ce³⁺ self-doped CeO₂/FeOCl: An efficient Fenton catalyst for phenol degradation under mild conditions. *Dalt Trans*. 2019;48(10):3476–85.
 47. Order of Reaction - Definition, Methods and Explanation [Internet]. [cited 2022 Jul 6]. Available from: <https://www.vedantu.com/chemistry/order-of-reaction>
 48. 5.7: Using Graphs to Determine Integrated Rate Laws - Chemistry LibreTexts [Internet]. [cited 2022 Jul 6]. Available from: https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_%28Physical_and_Theoretical_Chemistry%29/Kinetics/05%3A_Experimental_Methods/5.07%3A_Using_Graphs_to_Determine_Integrated_Rate_Laws
 49. Bhattacharjee S. DLS and zeta potential - What they are and what they are not? *J Control Release* [Internet]. 2016;235:337–51. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jconrel.2016.06.017>
 50. Penner MH. *Ultraviolet, Visible, and Fluorescence Spectroscopy*. 2017;
 51. Harvey D (DePauw U. *Modern analytical chemistry*. McGraw-Hill High Educ. 2000;816.
 52. Chen L, Zuo S, Guan Z, Xu H, Xia D, Li D. The practical application and electron transfer mechanism of SR-Fenton activation by FeOCl. *Res Chem Intermed*. 2021;47(2):795–811.
 53. MCMURRY JOHN. *Química Organica (9NA.EDICION)*. 9na ed. CENGAGE LEARNING; 2018. 1176 p.
 54. Rather MY, Shincy M, Sundarapandian S. Photocatalytic degradation of Rhodamine-B by phytosynthesized gold nanoparticles. *Int J Environ Sci Technol* [Internet]. 2022;(Iravani 2011). Available from: <https://doi.org/10.1007/s13762->

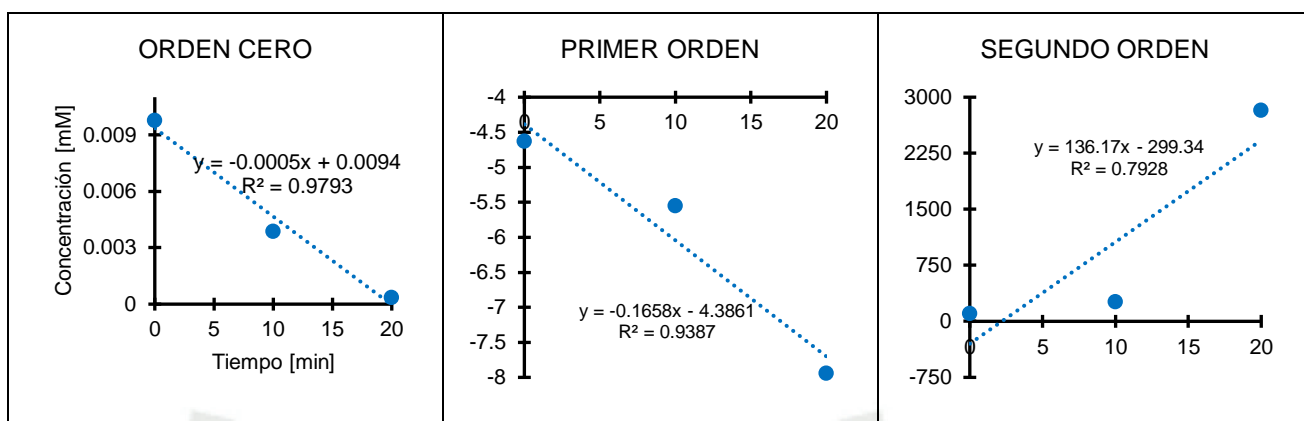
022-04123-w

55. Hydrogen Peroxide - an overview | ScienceDirect Topics [Internet]. [cited 2022 May 19]. Available from: <https://www.sciencedirect.com/topics/earth-and-planetary-sciences/hydrogen-peroxide>
56. Thanekar P, Gogate P. Application of Hydrodynamic Cavitation Reactors for Treatment of Wastewater Containing Organic Pollutants: Intensification Using Hybrid Approaches. *Fluids* 2018, Vol 3, Page 98 [Internet]. 2018 Nov 23 [cited 2022 Jul 5];3(4):98. Available from: <https://www.mdpi.com/2311-5521/3/4/98/htm>
57. First-Order Reaction - an overview | ScienceDirect Topics [Internet]. [cited 2022 May 13]. Available from: <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/first-order-reaction>
58. Chen X, Liu X, Wang H-B, Cui K-P, Weerasooriya R, He S-L, et al. Ce³⁺ triggers fenton-like processes in neutral solutions for effective catechol degradation. *Environ Eng Res* [Internet]. 2022 Dec 27 [cited 2022 Jun 29];27(1):200519–0. Available from: <http://www.eeer.org/journal/view.php?number=1254>
59. 6.4 The Solar Spectrum | METEO 300: Fundamentals of Atmospheric Science [Internet]. [cited 2022 May 13]. Available from: <https://www.e-education.psu.edu/meteo300/node/683>

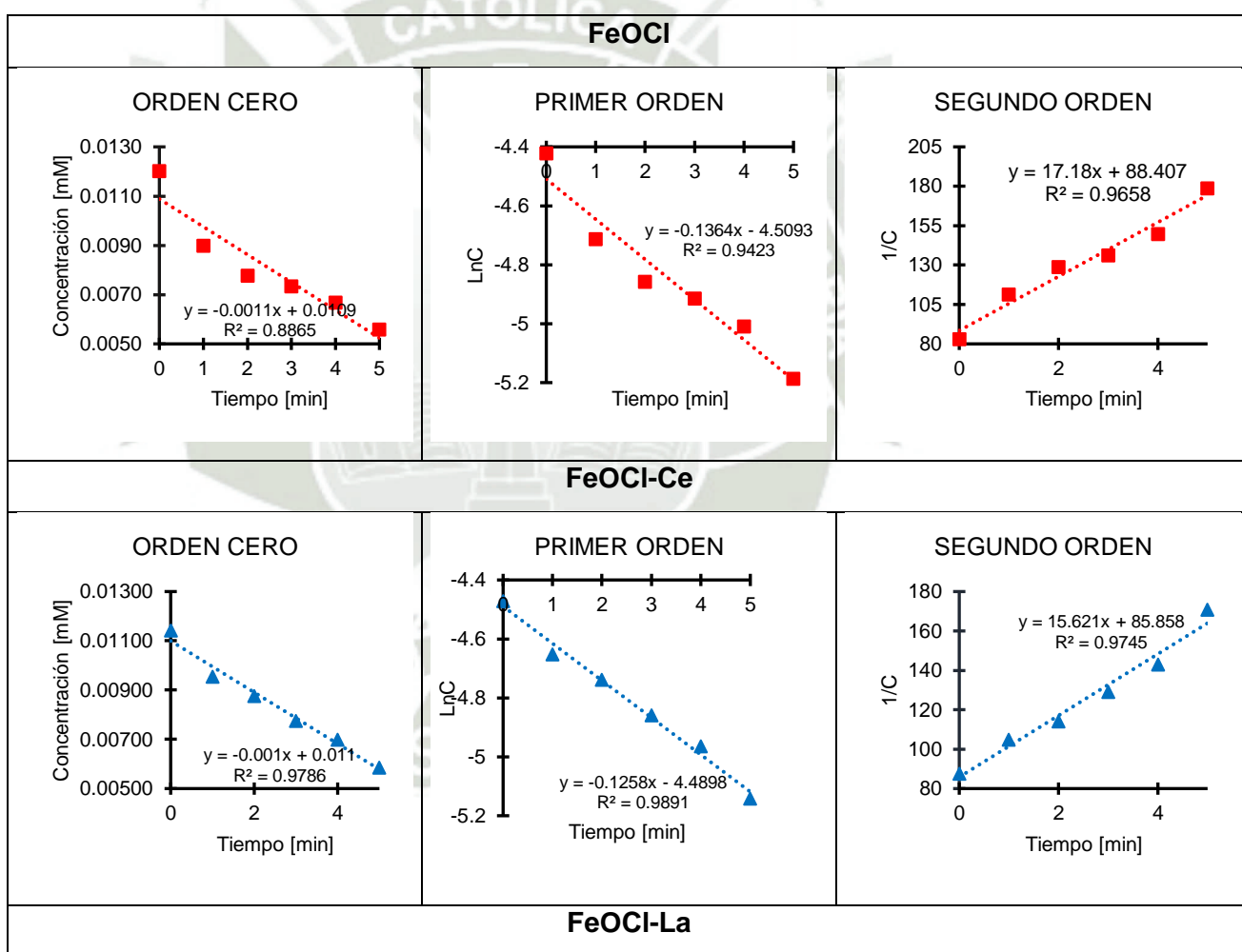
ANEXOS:

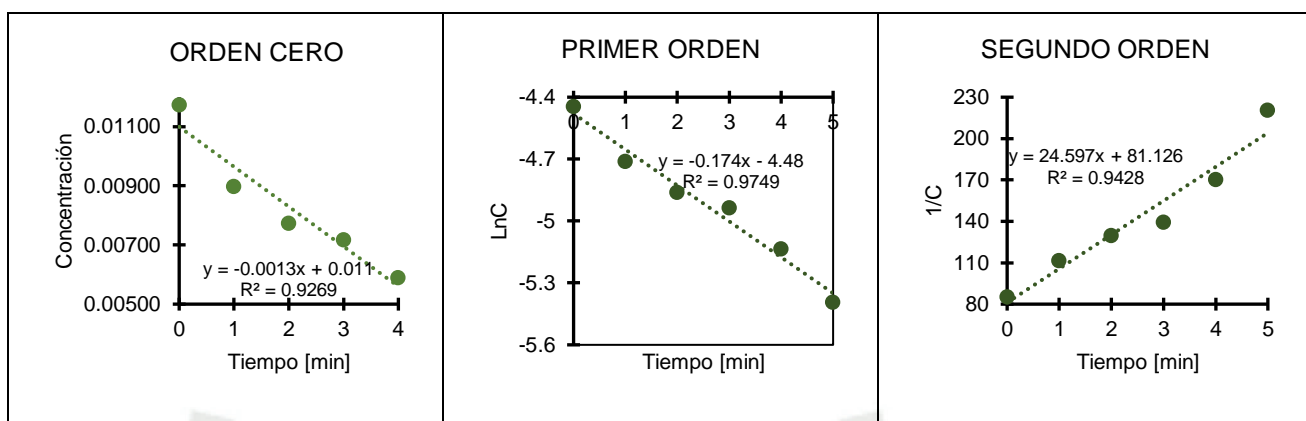
Anexo 1: Cinéticas comparativas de los diferentes órdenes de reacción para el ensayo Fenton con distintas dosis de H₂O₂.



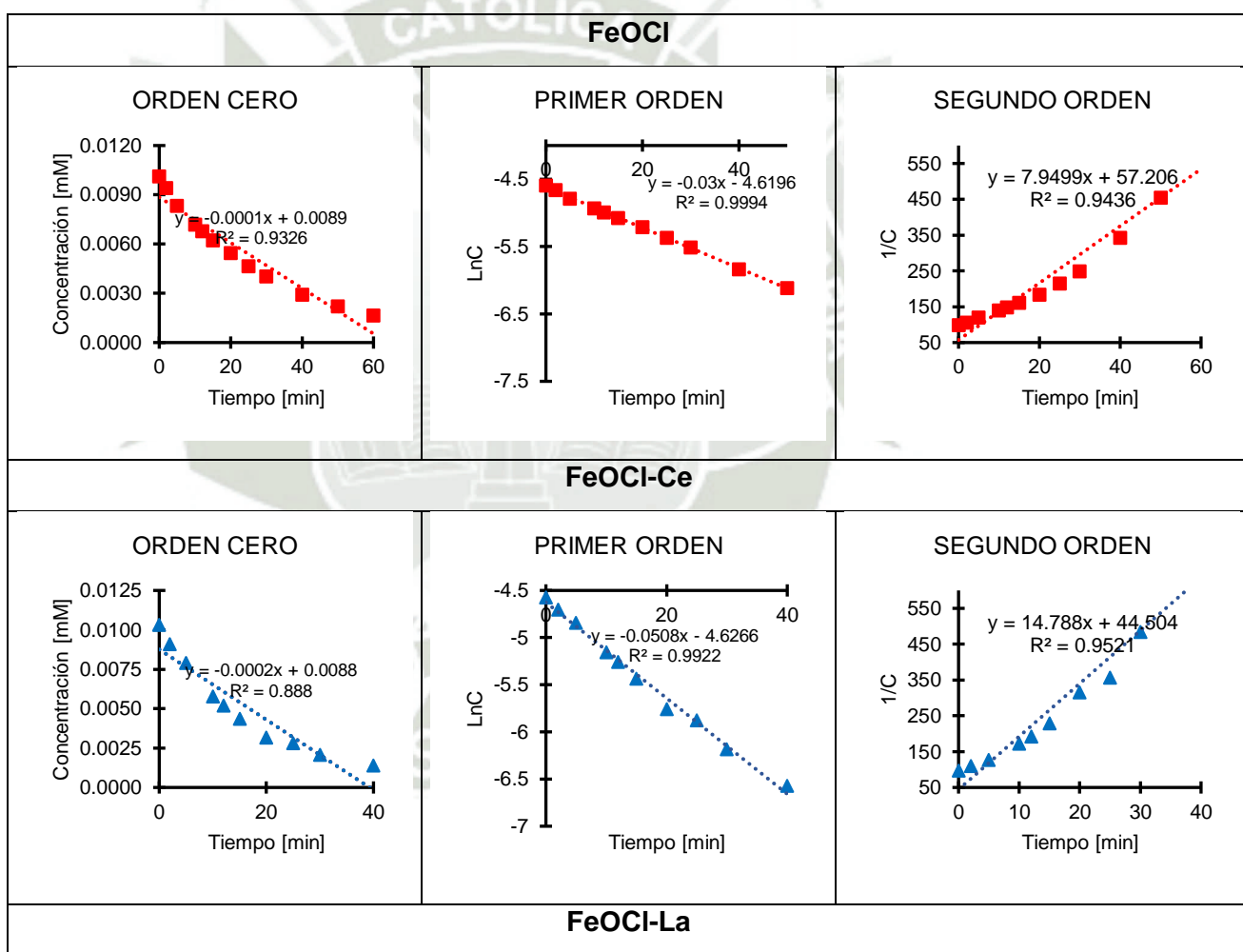


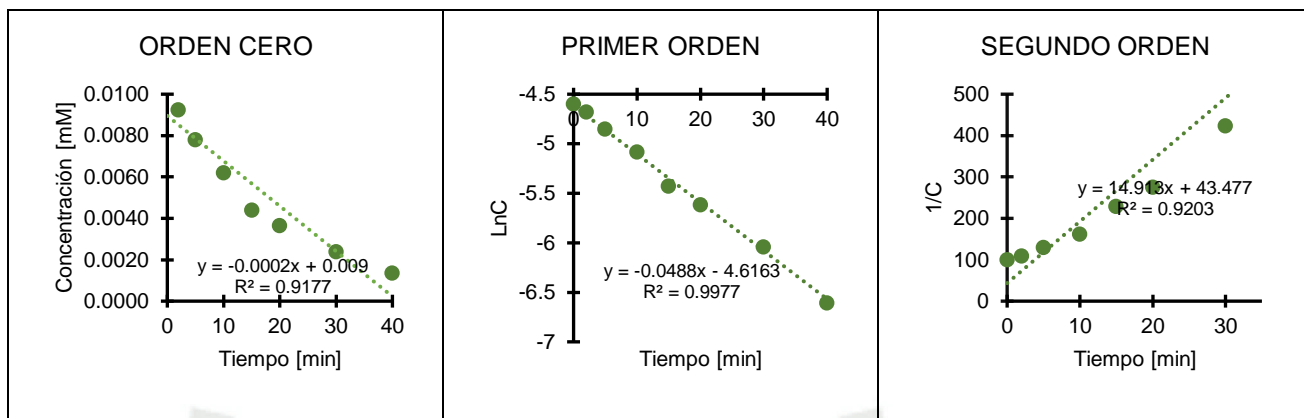
Anexo 2: Cinéticas de degradación comparativas a diferentes órdenes en la reacción de Foto-Fenton.



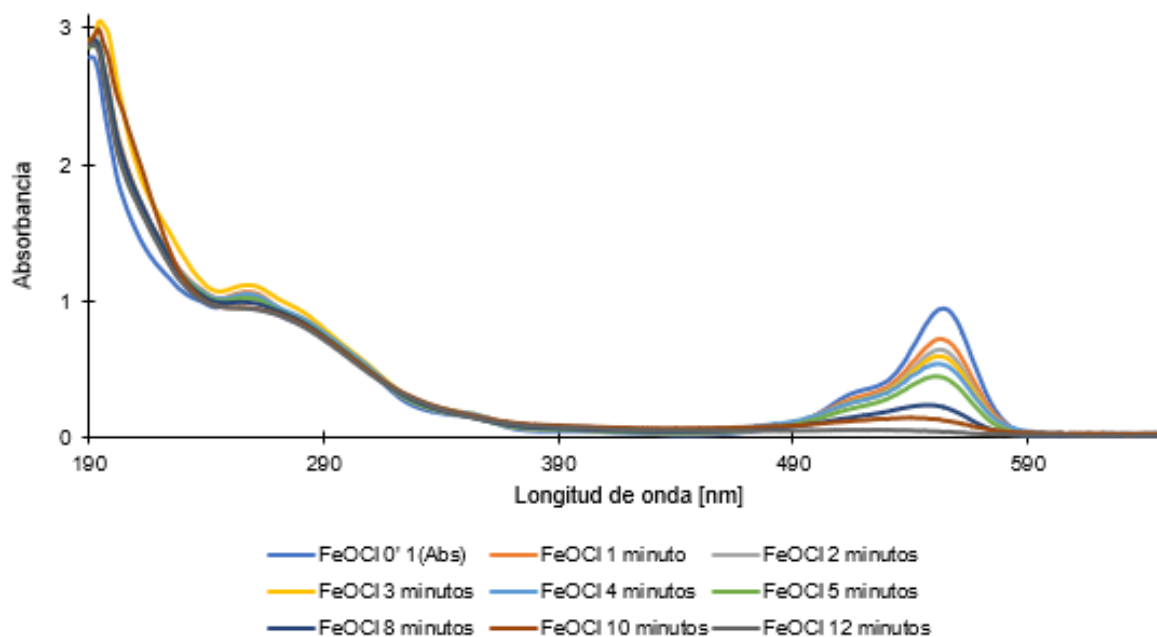


Anexo 3: Cinéticas de degradación comparativas en distintos órdenes de reacción para fotocatalisis.





Anexo 4: Barrido espectral de 190 a 650 nm en una reacción Foto-Fenton con el catalizador FeOCl.



Anexo 5: Barrido espectral de 400 a 650 nm en un ensayo de degradación en una reacción Fenton.

