

Universidad Católica de Santa María

Facultad de Ciencias Farmacéuticas, Bioquímicas y Biotecnológicas

Escuela Profesional de Farmacia y Bioquímica



ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN DE VERDE DE BROMOCRESOL EN AGUA USANDO OXICLORURO DE HIERRO (FeOCl) COMO CATALIZADOR HETEROGÉNEO EN LOS PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA FENTON, FOTO-FENTON Y FOTOCATÁLISIS.

Tesis presentada por la Bachiller:

Riveros Cruz, Melani Ruth

para optar por el Título Profesional de:

Químico Farmacéutico

Asesor:

PhD. Cárdenas García, Jaime

Co-asesora:

PhD. Mogrovejo Valdivia, Alejandra

Arequipa - Perú

2022

UCSM-ERP

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

Arequipa, 27 de Junio del 2022

Dictamen: 007159-C-EPEyB-2022

Visto el borrador del expediente 007159, presentado por:

2015201022 - RIVEROS CRUZ MELANI RUTH

Titulado:

ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN DE VERDE DE BROMOCRESOL EN AGUA USANDO OXICLORURO DE HIERRO (FeOCL) COMO CATALIZADOR HETEROGÉNEO EN LOS PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA FENTON, FOTO-FENTON Y FOTOCATÁLISIS.

Nuestro dictamen es:

APROBADO

**2632 - GOMEZ VALDEZ BADHIN
DICTAMINADOR**



**2782 - PAREDES FUENTES JULITZA LINDSEY
DICTAMINADOR**



**3136 - VERA LOPEZ KARIN JANNET
DICTAMINADOR**

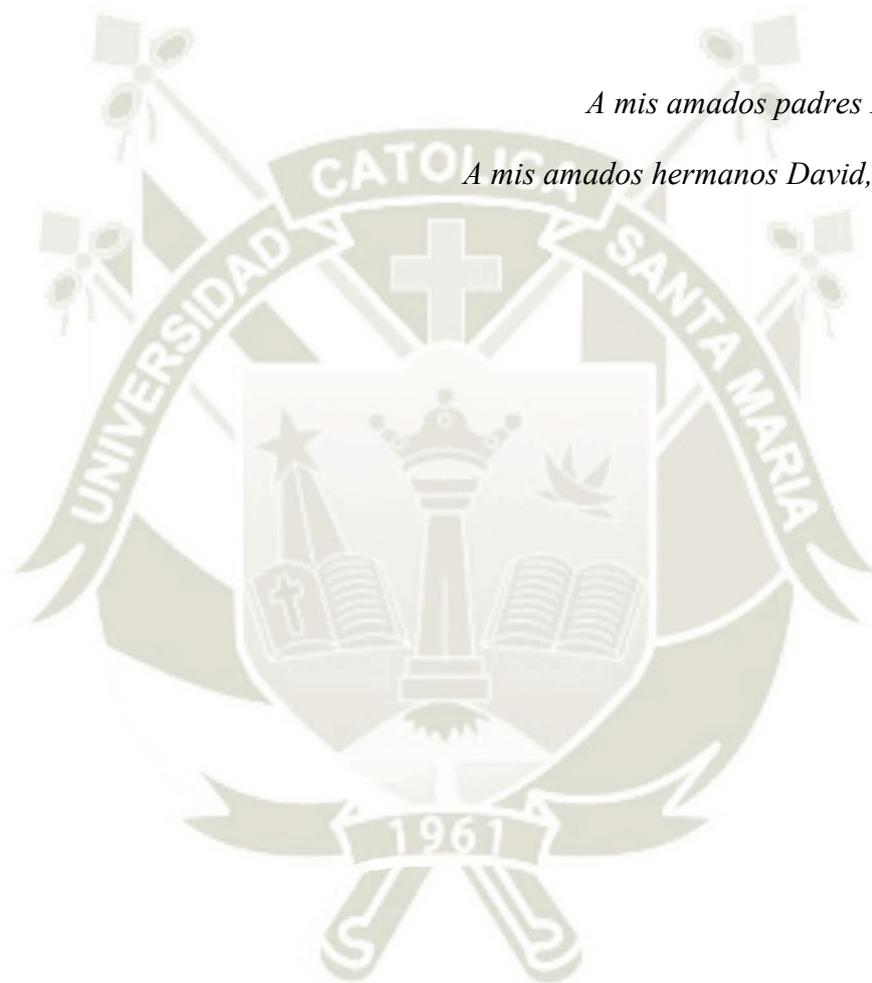


Dedicatoria

A mi creador.

A mis amados padres Marcos y Nelly.

A mis amados hermanos David, Samuel y Sara.



Agradecimientos

“Este proyecto ha sido financiado por el Consejo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación Tecnológica (CONCYTEC), Fondo Nacional de Desarrollo Científico, Tecnológico y de Innovación Tecnológica (FONDECYT) - Banco Mundial, que brindaron el financiamiento para el desarrollo del proyecto “Uso de la nanotecnología en el desarrollo de membranas para desalinización, purificación de agua e industria alimentaria”, proyecto en cual se me permitió desarrollar el trabajo de tesis titulado: “Estudio de la degradación de verde de bromocresol en agua usando oxiclورو de hierro (FeOCl) como catalizador heterogéneo en los procesos de oxidación avanzada Fenton, foto-Fenton y fotocátalisis”

Agradezco todo el grupo Memtech por brindarme la oportunidad de participar en su equipo además de brindarme valiosos amigos y la oportunidad de conocer personas admirables. A la doctora Alejandra Mogrovejo por todo su apoyo y dedicación. al doctor Alfredo Pacheco por su guía y sus valiosos consejos, a Clau mi compañera de aventura en esta travesía, a Fer, Annie, Jess, Ing. Kevin, Dr. Gilberto y Dr. Ruly. A todos quienes me han ayudado e inspirado a culminar con el presente trabajo.

Proyecto
Concytec
Banco Mundial



ÍNDICE

Dedicatoria.....	iii
Agradecimientos.....	iv
ÍNDICE	v
Índice de Figuras.....	vii
Índice de tablas.....	ix
Resumen	xi
Abstract	xii
Introducción	1
Hipótesis	2
Objetivos	3
Objetivo general.....	3
Objetivos específicos	3
Capítulo I	4
1. Marco teórico.....	4
1.1. Problemática de la contaminación del agua.	5
1.1.2. Contaminantes Emergentes (CE).	6
1.2. Procesos de Oxidación Avanzada.	7
1.2.1. Clasificación de los procesos de oxidación avanzada.....	8
1.3. Procesos Fenton.....	9
1.3.1. Procesos Fenton homogéneo.....	9
1.3.2. Procesos Fenton heterogéneo.....	10
1.3.3. Factores que influyen en el proceso Fenton.....	11
1.4. Procesos Foto-Fenton.....	13
1.5. Fotocatálisis.	13
1.6. Oxiclورو de Hierro.	14
1.6.1. Mecanismo de acción del FeOCl en la reacción Fenton.....	17
1.7. Verde de bromocresol.....	18
1.8. Espectroscopia UV/Visible.	20
Capítulo II	22
2. Materiales y métodos	22
2.1 Materiales y reactivos.	23
2.2. Metodología.	23
2.2.1. Validación de los métodos analíticos.....	23
2.3. Síntesis y caracterización del catalizador.	26
2.3.1. Síntesis.....	26

2.3.2. Caracterización del catalizador.	27
2.4. Determinación del potencial Zeta del FeOCl.....	28
2.5. Determinación del pKa del VBC y FeOCl.	29
2.6. Determinación de la propiedad de Adsorción del FeOCl.....	31
2.6.1. Propiedad de adsorción a diferentes pH.....	31
2.6.2. Isotermas de adsorción.....	32
2.7. Degradación del VBC por procesos de oxidación avanzada.	33
2.7.1. Proceso Fenton.	33
2.7.2. Proceso Foto-Fenton y Fotocatálisis Solar.....	33
Capítulo III	36
3. Resultados y Discusión.....	36
3.1. Validación de método para la determinación de VBC por espectroscopia UV-Vis.	37
3.1.1 Validación del VBC a pH 2.	37
3.1.2. Validación del VBC a pH 7.	39
3.2. Caracterización del FeOCl.....	42
3.3. Determinación del pKa.....	43
3.3.1. FeOCl.	43
3.3.2. VBC.	45
3.4. Determinación del potencial Zeta del FeOCl.....	47
3.5. Propiedad de adsorción del FeOCl.....	49
3.5.1. Influencia del pH.....	49
3.5.2. Isoterma de adsorción.	51
3.6. Degradación del VBC mediante procesos de oxidación avanzada.	53
3.6.1. Fenton.....	53
3.6.2. Foto-Fenton y Fotocatálisis.....	57
Conclusiones.	59
Perspectivas.	60
Referencias bibliográficas.	61

Índice de Figuras.

Figura 1.	Proceso de tratamiento de aguas residuales	6
Figura 2.	Mecanismo de óxido-reducción del FeOCl	11
Figura 3.	. Mecanismo del proceso Foto-Fenton	13
Figura 4.	Mecanismo de Fotocatálisis	14
Figura 5.	Estructura laminar de FeOCl.....	15
Figura 6.	(a) Vista lateral de las terminación superficial de FeOCl en la dirección {020}. (b) Estructura cristalina del FeOCl	16
Figura 7.	Posible mecanismo de reacción Fenton del FeOCl	18
Figura 8.	Estructura química del verde de bromocresol	19
Figura 9.	Viraje de color de VBC a distintos pH.....	19
Figura 10.	Equilibrio ácido base del verde de bromocresol	20
Figura 11.	Diagrama de un espectrofotómetro UV/Visible	21
Figura 12.	Esquema de síntesis de catalizador	27
Figura 13.	Sistema de humectación del catalizador	27
Figura 14.	Celda para medición de potencial Zeta	29
Figura 15.	Titulación potenciométrica de FeOCl.....	30
Figura 16.	Titulación potenciométrica de VBC.....	30
Figura 17.	Simulador Solar.....	34
Figura 18.	Fotocatálisis de VBC.	35
Figura 19.	Gráfica de calibración para Verde de Bromocresol a pH 2.	38
Figura 20.	Gráfica de calibración para Verde de Bromocresol a pH 7.	40
Figura 21.	Espectro infrarrojo de FeOCl, humectado y sin humectar.	42
Figura 22.	. Gráfico de pKa de FeOCl.....	43
Figura 23.	Gráfico de primera derivada.....	44
Figura 24.	Relación entre anión y catión de FeOCl.	45
Figura 25.	Gráfica de pKa de Verde de Bromocresol.	46
Figura 26.	Gráfico de primera derivada.....	46
Figura 27.	Relación entre anión y catión de VBC.....	47
Figura 28.	Gráfico de determinación de potencial Zeta de FeOCl.....	49
Figura 29.	Grado de adsorción a diferentes pH.....	50
Figura 30.	Cinética de Adsorción a diferentes pH.....	51

Figura 31. Isoterma de Langmuir.	52
Figura 32. Porcentaje de degradación de VBC a diferentes pH.	54
Figura 33. Cinética de Fenton a pH 2, 3.6, 7 y 10.	54
Figura 34. Comparación entre Adsorción y Fenton.	55
Figura 35. Porcentaje de degradación a diferentes dosis de peróxido de hidrógeno.	57
Figura 36. Comparación entre Fotocatálisis, Foto-Fenton y Fenton.	58



Índice de tablas.

Tabla 1.	Procesos de oxidación avanzada comunes.....	8
Tabla 2.	Antecedentes del FeOCl como catalizador	17
Tabla 3.	Obtención de las soluciones estándar para la elaboración de la gráfica de calibrado de VBC a pH 2	25
Tabla 4.	Obtención de las soluciones estándar para la elaboración de la gráfica de calibrado de VBC a pH 7.	25
Tabla 5.	Valores de las soluciones estándares para la determinación de la gráfica de calibrado a pH 2.	37
Tabla 6.	Análisis de varianza.	38
Tabla 7.	Valores para la determinación de la sensibilidad.....	39
Tabla 8.	Valores de las soluciones estándares para la determinación de la gráfica de calibrado.....	40
Tabla 9.	Análisis de varianza.	41
Tabla 10.	Valores para la determinación de la sensibilidad.....	41
Tabla 11.	Cálculos para determinación de pKa de FeOCl.....	44
Tabla 12.	Cálculos para determinación de pKa de VBC.....	47
Tabla 13.	Relación de pH y potencial Z.....	48
Tabla 14.	Parámetros de correlación de la cinética de adsorción.....	51
Tabla 15.	Parámetros de equilibrio de Langmuir para la adsorción de VBC por FeOCl.	52
Tabla 16.	Parámetros de correlación de cinética de Fenton.....	55
Tabla 17.	Estimación del orden de reacción por el método de velocidades iniciales.	57

Siglas y Abreviaturas.

POA: procesos de oxidación avanzada

CE: Contaminantes emergentes

VBC: verde de bromocresol



Resumen

El presente estudio de investigación tiene por objetivo estudiar la aplicación del oxiclورو de hierro (FeOCl) como catalizador heterogéneo en los procesos de oxidación avanzada Fenton, Foto-Fenton y Fotocatálisis sobre la degradación del colorante verde de bromocresol (VBC) usado como contaminante modelo.

El FeOCl se caracterizó usando FT-IR, evidenciando que se consiguió sintetizar el catalizador. Así mismo, se evaluaron ciertos parámetros del catalizador como determinación de potencial Zeta, determinación de pKa, y se estudió su capacidad adsorbtiva a diferentes pH del colorante (2, 3.6, 7 y 10) y a una temperatura y velocidad de agitación constante. Posteriormente se realizaron los ensayos propios de oxidación avanzada tales como Fenton donde se evaluó la cinética de degradación a diferentes pH y la influencia de las dosis de peróxido de hidrógeno (4.4mM, 6.6mM, 8.8 mM y 13.2 mM).

En cuanto a los ensayos de Foto-Fenton y Fotocatálisis se experimentó al pH del ensayo que tuvo un desempeño óptimo en Fenton, los resultados evidenciaron que el proceso de Foto-Fenton tiene un mejor desempeño degradativo del VBC respecto a Fenton y Fotocatálisis.

Los resultados concluyen que las mejores condiciones de experimentación fueron a un pH 3.6 y una dosis de peróxido de hidrógeno comprendida entre 6.6mM y 8.8mM para el caso de Fenton. Para el caso de Foto-Fenton se necesitaron solamente 4.4 mM de peróxido de hidrógeno para la degradación total de verde de bromocresol, usando una exposición de irradiancia de 100mW.cm².

Palabras Clave: Fenton, Foto-Fenton, Fotocatálisis, Adsorción.

Abstract

The objective of this research study was to study the application of iron oxychloride as a heterogeneous catalyst in the advanced oxidation processes Fenton Photo-Fenton and Photocatalysis on the degradation of bromocresol green dye as a model pollutant. The methods showed sensitivity, linearity for dye detection by UV-Vis spectrophotometric determination.

To better understand the characteristics of this catalyst, FT-IR characterization tests were carried out, showing that the catalyst was synthesized. Likewise, certain parameters of the catalyst were evaluated, such as determination of Zeta potential, determination of pKa, and its adsorption capacity was studied at different pH of the dye (2,3,6,7 and 10) and at a constant temperature and stirring speed. Subsequently, the own advanced oxidation tests were carried out, such as Fenton, where the degradation kinetics was evaluated at different pH and at different doses of hydrogen peroxide (4.4mM, 6.6mM, 8.8mM and 13.2mM).

Regarding the Photo-Fenton and Photocatalysis tests, the pH of the test that had optimal performance in Fenton was experimented with, the results showed that the Photo-Fenton process has a better degradation performance of bromocresol green compared to Fenton and Photocatalysis.

The results conclude that the best experimental conditions were at a pH of 3.6 and a dose of hydrogen peroxide between 6.6mM and 8.8mM for the Fenton case. For the Photo-Fenton case, only 4.4mM hydrogen peroxide was needed for total degradation of bromocresol green, using an irradiance exposure of 100 mW.cm².

Keywords: Fenton, Photo-Fenton, Photocatalysis, Adsorption.

Introducción

El agua es un recurso natural de gran demanda, indispensable para el sostenimiento de la vida y los distintos ecosistemas. El crecimiento industrial y las diversas actividades humanas han traído consigo una gran carga de contaminación química sobre las aguas (1). En las últimas décadas se ha reportado la incidencia de contaminantes orgánicos en cantidad traza, se tratan de compuestos capaces de acumularse y generar daños sobre el medio ambiente y la salud, están caracterizados por prevalecer y resistir los procesos de tratamiento convencionales del agua; además, carecen de regulaciones por lo cual los problemas de contaminación que han generado han pasado inadvertidos (2,3).

Con el objetivo de preservar el agua y salvaguardar el medio ambiente de tales contaminantes, es necesaria la aplicación de procesos de tratamiento que mejoren su calidad y seguridad. Los procesos de oxidación avanzada (POA) son procesos con una gran capacidad de oxidación, siendo capaces de eliminar la materia orgánica de baja biodegradabilidad y lograr la destrucción de contaminantes de alta recalcitrancia (4).

La eficiencia de los POA puede ser mejorada aplicando catalizadores que puedan conseguir la producción de las especies reactivas de manera eficiente. Por tanto, el objetivo del presente trabajo de investigación es estudiar a los procesos de oxidación avanzada, Fenton, Foto-Fenton y Fotocatálisis, procesos reportados como eficientes y de bajo costo respecto a otros POA, empleando el catalizador heterogéneo oxiclورو de hierro (FeOCl), reportado en la bibliografía como un catalizador inocuo capaz de regenerarse por el mecanismo de oxido-reducción consiguiendo una tasa eficiente de especies reactivas generadas a partir de peróxido de hidrógeno con el objetivo de degradar moléculas orgánicas recalcitrantes (5). Además, se le ha atribuido una excelente actividad en Foto-Fenton debido su estructura en capa bidimensional y sus propiedades electrónicas conferidas por sus átomos de hierro (6). En el presente estudio se aplicará en la degradación de verde de bromocresol (contaminante modelo), un colorante sintético ampliamente utilizado en laboratorio, el cual posee una estructura orgánica compleja.

Hipótesis

Debido a las características del oxiclورو de hierro conferidas por su estructura molecular, es posible emplearlo como catalizador heterogéneo en los procesos de oxidación avanzada Fenton, Foto-Fenton y Fotocatálisis en la degradación de contaminantes orgánicos como el colorante verde de bromocresol.



Objetivos

Objetivo general

Estudiar los procesos de oxidación avanzada Fenton, Foto-Fenton y Fotocatálisis empleando el catalizador heterogéneo oxiclورو de hierro (FeOCl) en el tratamiento de agua con verde de bromocresol.

Objetivos específicos

1. Sintetizar y caracterizar el catalizador de oxiclورو de hierro (FeOCl).
2. Estudiar el efecto de la adsorción del FeOCl sobre el verde de bromocresol.
3. Estudiar el efecto de las variables pH, dosis de oxidante, sobre el proceso Fenton en la degradación del verde de bromocresol.
4. Estudiar la cinética de degradación del bromocresol en los procesos Fenton, Fotocatálisis y Foto-Fenton.

Capítulo I

1. Marco teórico.



1.1. Problemática de la contaminación del agua.

El agua es un componente esencial para el sostenimiento de la vida humana y de sus actividades (7). Cerca del 19% del consumo global del agua está relacionado con la industria (8). Se ha reportado que 300 toneladas de compuestos sintéticos llegan al mar (9). Actividades antropogénicas relacionadas con la urbanización, las prácticas agrícolas, la industrialización y la expansión demográfica sumado al imperfecto control por las políticas del manejo del tratamiento del agua han llevado al deterioro de la calidad de las aguas naturales y por tanto las aguas de consumo en muchas partes del mundo y como resultado de ello, la demanda de abastecimiento de agua se ha vuelto un desafío (10).

Miklos D. et al., señala que los efluentes de las plantas de tratamiento de agua residual son los emisores principales de las trazas de productos químicos orgánicos tales como colorantes, productos farmacéuticos y productos químicos industriales ya que los procesos de tratamiento convencionales como el tratamiento físico y biológico los eliminan parcialmente siendo así descargados en las aguas superficiales (11).

En general, el tratamiento de aguas residuales tiene como objetivo eliminar los contaminantes en el agua para producir un efluente que sea adecuado para su descarga en el medio ambiente circundante. En nuestro país solo se trata el 29.1% de aguas residuales domésticas, lo cual implica que existe un gran porcentaje de aguas residuales sin ningún tipo de tratamiento apropiado ingresando al ambiente por las cuencas atmosféricas e hidrográficas y asimismo a la cadena trófica, poniendo en riesgo la salud de la población y las especies de fauna y flora que estén en continuo contacto con los contaminantes de los efluentes (12).

Los procesos de tratamiento dependen de las características del agua residual, el uso al que se busca destinar y en función del nivel de tratamiento logrado. Estos procesos de tratamiento, los cuales se señalan en la Figura 1, se clasifican como: pretratamiento, el cual consiste en la retención de sólidos gruesos y arenas; el tratamiento primario consiste en la sedimentación de los sólidos finos, el tratamiento secundario está relacionado con la remoción de sólidos disueltos y es generalmente en esta etapa donde se disponen a los ambientes naturales. Finalmente, el tratamiento terciario con procesos de pulimento para eliminar contaminantes específicos

generalmente constituye la eliminación de nutrientes y patógenos en altas concentraciones (13–16).



Figura 1. Proceso de tratamiento de aguas residuales (17)

Clásicamente el enfoque de las plantas de tratamiento de agua ha sido sobre la remoción de compuestos orgánicos sedimentables, sin embargo, existen microcontaminantes cuya persistencia y toxicidad ha sido recientemente descubierta, se tratan de los contaminantes emergentes, compuestos que constituyen un peligro para la salud y medio ambiente y se encuentran en concentraciones muy bajas (ppm-ppb), complicando así su detección y análisis, generándose de este modo su bioacumulación (18). Por tanto, la tecnología empleada en el tratamiento de las aguas definiría la calidad de los efluentes vertidos a los cuerpos naturales de agua, lo cual traería consigo consecuencias para el medio ambiente y la salud pública.

1.1.2. Contaminantes Emergentes (CE).

Son contaminantes perjudiciales no regulados, que pueden ser candidatos a serlo dependiendo de sus efectos potenciales en la salud y la monitorización de datos relacionados a su frecuencia y aparición en el medio ambiente (19).

Se trata de sustancias químicas o biológicas que pueden ser de distinta naturaleza como colorantes, nanomateriales, microplásticos, productos farmacéuticos, disruptores endocrinos, hormonas, productos de cuidado personal, pesticidas, surfactantes u otros compuestos (2).

Los CE han sido encontrados en varios entornos acuáticos, incluidos ríos, aguas marinas, lagos de agua dulce, embalses y estuarios (20). El riesgo que representan estas sustancias está relacionado con los pocos estudios acerca de su toxicología, origen y destino. Además, suelen resistir tratamientos convencionales.

En nuestro país La Norma Técnica OS.090 del Reglamento Nacional de Edificaciones, la cual norma el desarrollo de proyectos de tratamiento de aguas residuales, en su numeral 4.3.11 establece que el tratamiento mínimo que deberán recibir las aguas residuales antes de su descarga deberá ser el tratamiento primario (20). Es decir, un nivel de tratamiento capaz de remover la materia orgánica sedimentable, sin embargo, los efluentes con tratamiento primario como sedimentado, coagulación pueden arrastrar consigo contaminantes del tipo emergente en los vertimientos a los cuerpos de agua natural.

Según el estudio de Nilsen et al., la bioacumulación de contaminantes emergentes en los ambientes acuáticos es debido a que los procesos convencionales empleados por plantas de tratamiento de agua no son eficientes en su remoción, dando lugar a que los efluentes contaminados desemboquen en las fuentes de agua naturales (21). El desconocimiento de los efectos adversos de este tipo de contaminantes, las escasas regulaciones y reglamentaciones y la ineficacia de plantas de tratamiento para remover estos compuestos, constituyen un problema ambiental y de salud pública.

1.2. Procesos de Oxidación Avanzada.

En el año 1987 Glaze et al., definieron a los procesos de oxidación avanzada (POA) como *“Aquellos procesos que tratan el agua realizados a presión y temperatura cercanos a las condiciones ambientales, que implican la generación de radicales hidroxilos en cantidad suficiente para interactuar con los compuestos orgánicos del medio”* (22).

Los POA representan un grupo de métodos de oxidación química desarrollados para oxidar contaminantes orgánicos recalcitrantes contenidos en los efluentes de aguas residuales, efluentes de las industrias hospitalarias, farmacéuticas, textiles, etc (23). El principio de los POA es la generación *in situ* de especies oxidantes altamente reactivas en cantidad suficiente para la oxidación de compuestos orgánicos encontrados en fase líquida (24). Las especies oxidantes más empleadas en estos

procesos son los radicales hidroxilo (HO^\bullet) los cuales son no selectivos (reacciona con cualquier sustancia orgánica), poseen un potencial de oxidación estimado entre 2.8 y 1.9 V a un pH extremo ácido y básico respectivamente (25). Asimismo, son empleadas otras especies oxidativas como por ejemplo peróxido de hidrógeno (H_2O_2), superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$), tetraoxidosulfato (SO_4^\bullet), los cuales poseen un potencial de oxidación estimado en 1.78, 1.7, y 2.5-3.1eV respectivamente (26). El objetivo de emplear estas especies oxidantes es oxidar contaminantes orgánicos hasta mineralizarlos (convertirlos en CO_2 y H_2O) parcial o completamente o convertirlos en compuestos inocuos o más biodegradables (27).

1.2.1. Clasificación de los procesos de oxidación avanzada.

Dependiendo de la utilización de luz, los POA se dividen en procesos fotoquímicos y no fotoquímicos. La Tabla 1 indica los procesos de oxidación avanzada más comunes (28).

Tabla 1. Procesos de oxidación avanzada comunes (16).

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
<ul style="list-style-type: none"> • Ozonización • Ozonización con $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ • Procesos Fenton y derivados • Oxidación electroquímica • Radiólisis y tratamiento con haces de electrones • Oxidación en agua subcrítica y supercrítica • Irradiaciones gama • Aceleradores de electrones 	<ul style="list-style-type: none"> • Ultravioleta de vacío • UV/ H_2O_2 • UV/O_3 • UV/$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ • Fotocatálisis • Foto-Fenton

El proceso Fenton es el más usado el cual emplea iones de hierro (Fe^{2+}) en fase soluble y H_2O_2 en un medio ácido, este proceso ha sido aplicado para tratar distintos tipos de aguas residuales como textiles, de laboratorio, de pesticidas, de industria cosméticas, de colorantes, y efluentes de industria farmacéutica (29). El proceso de Foto-Fenton es un proceso fotoquímico conocido como un método eficiente y económico para el tratamiento de aguas residuales debido a que mejora la eficiencia de la reacción en los procesos de Fenton, mediante la interacción de la radiación ultravioleta o visible con los reactivos Fenton. La exposición a la luz aumenta la tasa

de formación de los radicales HO• mediante fotorreacciones de H₂O₂ y/o Fe³⁺, ya sea produciendo HO• directamente o regenerando Fe²⁺ (30). Por otro lado, un método que también emplea la energía de la luz es la fotocatalisis, es un proceso que generalmente emplea semiconductores sólidos, los cuales poseen una banda prohibida que es excitada por fotones proporcionados por una fuente de luz generando radicales HO• por la reacción con las moléculas de agua (26). El presente trabajo de investigación se centrará en los procesos de oxidación avanzada Fenton, Foto-Fenton y fotocatalisis.

1.3. Procesos Fenton.

Es una de las reacciones más conocidas de oxidación de compuestos orgánicos mediante la catálisis por metales (32). El término catálisis implica un proceso en el cual se aumentará la velocidad de una reacción química añadiendo un catalizador que no entra en la estequiometría de la reacción, sino que se regenera siendo que su cantidad de masa permanece sin cambios al final del ciclo catalítico (31).

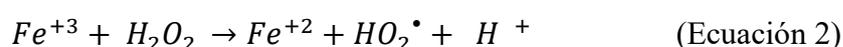
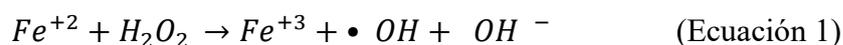
En el proceso homogéneo el catalizador puede ocurrir en la fase líquida, mientras que en el proceso heterogéneo la catálisis siempre ocurre en la superficie del catalizador (29),(33),(32).

A continuación, se describirá a detalle el proceso Fenton homogéneo y el proceso Fenton heterogéneo y los mecanismos por los cuales degradan contaminantes orgánicos.

1.3.1. Procesos Fenton homogéneo.

Como se mencionó previamente el proceso Fenton ocurre en una misma fase, este tipo de proceso generalmente emplea sales de hierro como FeSO₄, una sal soluble que proporciona iones Fe²⁺.

El mecanismo general del proceso Fenton homogéneo puede ser representado en las siguientes ecuaciones:



Donde el H_2O_2 reacciona con Fe^{2+} para generar radicales hidroxilos oxidándose el hierro a Fe^{3+} (Ecuación 1).

Las ventajas que se asocian al proceso Fenton clásico es que tiene una gran aplicación en diversos tipos de efluentes y contaminantes; presenta facilidad para degradar compuestos orgánicos refractarios, y además requiere una inversión inferior respecto a otros POA. Sin embargo, el inconveniente principal es que resulta complicado recuperar el Fe^{2+} , debido a que la cinética de reducción del Fe^{3+} a Fe^{2+} (Ecuación 2) es muy lenta, originando los lodos o precipitados de hierro que son difíciles de separar y además pueden consumir el H_2O_2 y afectar la calidad del proceso de manera significativa. También, requiere de condiciones ácidas estrictas entre pH 2 y 3, por debajo de pH 2 los protones H^+ pueden consumir los radicales libres. Sin embargo, por encima de pH 4 se forman compuestos como hidróxido férrico $Fe(OH)_3$, los cuales precipitan, de esta manera retiran al catalizador de la solución por lo que se atribuye a la baja tasa de producción de radicales $\bullet OH$ a causa de la desaparición de Fe^{2+} del medio de reacción (4),(33–35).

1.3.2. Procesos Fenton heterogéneo.

Es el proceso que se da empleando catalizadores en fase sólida, el mecanismo por el cual se da la activación del H_2O_2 es similar al del proceso Fenton homogéneo, sin embargo, la diferencia es que el ciclo de oxido-reducción Fe^{2+}/Fe^{3+} ocurre en la superficie del catalizador. La mayoría de los catalizadores existen en la forma de Fe^{3+} , por lo cual existen dos principales rutas de reacción entre el catalizador y H_2O_2 ; la primera es la reacción en la entre el hierro $\equiv Fe^{3+}$ con H_2O_2 ($\equiv Fe^{3+}$ representa el hierro presente en la superficie del catalizador), (Ecuación 3) y la segunda ruta es la reacción entre el hierro $\equiv Fe^{2+}$ con H_2O_2 (Ecuación 4) (36),(37).



Con el propósito de resolver inconvenientes del sistema clásico del Fenton homogéneo (restricción de pH y la formación de lodos), se desarrollaron distintos catalizadores sólidos como los catalizadores basados en hierro para la degradación de una amplia gama de compuestos orgánicos a un menor costo operativo, dado que

las especies de hierro son bastante estables en la estructura de dichos catalizadores en consecuencia podría evitarse el lodo de hierro; por lo cual, el reciclado del hierro por el sistema de óxido-reducción permite una amplia generación de radicales libres (38–40).

La Figura 2 es una representación esquemática del mecanismo de óxido-reducción del proceso Fenton heterogéneo empleando el catalizador heterogéneo FeOCl.

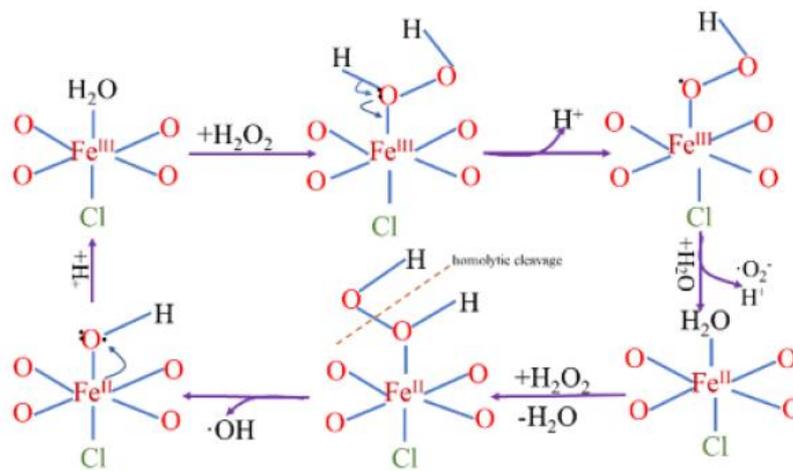


Figura 2. Mecanismo de óxido-reducción del FeOCl (Adaptado de Sun et al,2018) (41).

Como se observa en la figura, el estado de los átomos de hierro en la superficie del catalizador se encuentran en estado de oxidación +3, este reacciona con el H_2O_2 , lo que trae consigo la generación de especies oxidantes como $\text{O}_2^{\cdot-}$ y la reducción del hierro a Fe^{2+} , este reacciona con otra molécula de H_2O_2 para generar HO^{\cdot} , de este modo se completa el ciclo de oxidación-reducción (42).

Es importante mencionar que la reacción Fenton heterogénea varía en comparación con la reacción Fenton homogénea en lo que respecta al parámetro de adsorción; la producción in situ de radicales hidroxilo ataca los compuestos orgánicos adsorbidos que están en la superficie del catalizador, y los radicales hidroxilo se producen en los sitios activos que se encuentran en la superficie del catalizador (43).

1.3.3. Factores que influyen en el proceso Fenton.

Los factores más significativos que influyen la efectividad del proceso de degradación de los sistemas Fenton, puede ser la dosis de oxidante y catalizador, el pH, la temperatura y la presencia de iones (44).

- **Influencia de la dosis de oxidante y la dosis de catalizador.**

La dosis de H_2O_2 y de catalizador dependerá del tipo de contaminante que se pretenda eliminar. La cantidad óptima de H_2O_2 debe determinarse experimentalmente; una cantidad excesiva puede provocar la disminución en la efectividad del tratamiento, debido a que pueden consumir los radicales hidroxilos y reducir la descomposición de los contaminantes (45).

A veces, aumentar la cantidad de catalizadores puede ser ventajoso para mejorar la eficacia de eliminación de compuestos orgánicos en las aguas residuales; La adición en exceso en Fenton tanto homogéneas como heterogéneas puede tener una influencia negativa durante el proceso de tratamiento de aguas residuales (16).

- **Influencia del pH.**

Según Tekin et al., pH del medio en el que se produce la reacción Fenton es importante debido a que tiene interferencia con los reactantes de la reacción (32). El pH del medio en los procesos Fenton tiene influencia sobre la carga de la superficie del catalizador, por tanto, del grado de adsorción, también del grado de ionización de los contaminantes, sobre el desempeño de H_2O_2 en la producción de radicales hidroxilos. Diversos autores coinciden que un pH alrededor de 3 es óptimo para la realización del proceso Fenton homogéneo. Sin embargo, en un catalizador heterogéneo es importante debido a que un pH de la solución mayor al punto isoeléctrico del catalizador, inducirá a una carga negativa del mismo; en consecuencia, atraerá a contaminantes catiónicos, por otro lado, a valores bajos de pH los grupos funcionales del catalizador se protonan, lo cual induce una carga positiva en la superficie que atraerá contaminantes aniónicos (46), (47).

- **Influencia de la temperatura.**

Los estudios relacionados a la reacción Fenton en la mayoría de los casos se llevan a cabo a temperatura ambiente, esto se debe a que la descomposición térmica del H_2O_2 ocurre a temperaturas por encima de $50^\circ C$. Además, se ha reportado que la eficiencia

de degradación no se ve afectada cuando la temperatura aumenta de 10°C a 40°C, con una temperatura óptima de alrededor de 30°C (44).

1.4. Procesos Foto-Fenton.

En la reacción Foto-Fenton los radicales son proporcionados por las reacciones tanto de Fe^{2+} con H_2O_2 y los huecos (electron holes) con H_2O (Figura 3).

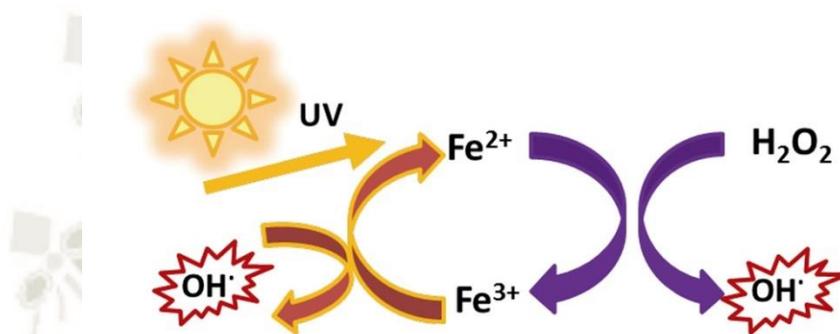
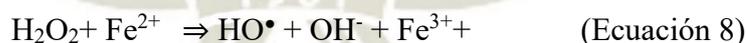


Figura 3. . Mecanismo del proceso Foto-Fenton (48).

En este proceso, la radiación UV permite al H_2O_2 generar especies reactivas, además cuando los iones Fe^{3+} y el H_2O_2 están expuestos a la radiación ultravioleta, el H_2O_2 se descompone por la actividad fotocatalítica de los iones Fe^{3+} que lleva a la generación de radicales HO^\bullet e iones Fe^{2+} como se observa en la ecuación 7 y 8.



La ventaja de este proceso es que la reducción foto-catalítica del Fe^{3+} permite la recuperación del catalizador. Además, al producirse la excitación de electrones a partir de la energía de la luz, es capaz que mejore el performance de los procesos Fenton (49).

1.5. Fotocatálisis.

La fotocatálisis se puede definir una reacción química inducida por la foto-adsorción de un material sólido (fotocatalizador), el cual permanece sin cambios en la reacción (46). La tecnología de fotocatálisis emplea una fuente de luz, ya sea sola, UV, LED, para la formación de radicales libres a partir de agua.

ha sido empleada en la degradación de materia orgánica haciendo uso de materiales semiconductores con una brecha de banda prohibida comprendida entre 2.2 y 3.6 eV.

La Figura 4 muestra el mecanismo de reacción de la fotocatalisis.

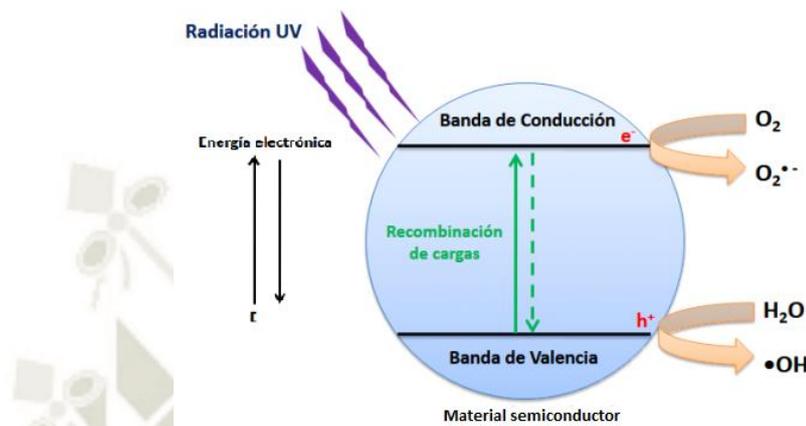


Figura 4. Mecanismo de Fotocatalisis (Adaptado de Henriquez A. 2017) (50).

La energía necesaria para la promoción de los electrones y que tiene que ser suministrada por los fotones depende de la banda prohibida (band gap) del semiconductor. Esta banda se refiere a la diferencia de energía entre el nivel de energía más alto para el electrón en la banda de valencia y el nivel de energía permitido más bajo en la banda de conducción, tras ser estos materiales semiconductores dispersados en el medio acuoso contaminado, son irradiados con luz a determinada longitud de onda (λ), si la energía de la luz es mayor al valor de la brecha de energía prohibida del material, los electrones podrán ser excitados hasta pasar a la banda de conducción, dejando un hueco con carga positiva en la banda de valencia, formándose así el par electrón-hueco, el cual reacciona con el medio para formar los radicales libres que degradarán los contaminantes orgánicos (51).

1.6. Oxiclورو de Hierro.

El oxiclورو de hierro (FeOCl) es un compuesto perteneciente a los materiales basados en hierro; posee una estructura en capas (Figura 5) (52).

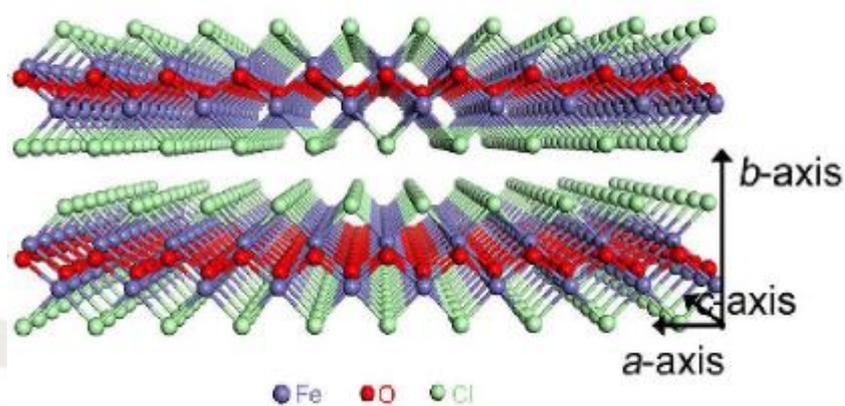


Figura 5. Estructura laminar de FeOCl

Es un compuesto sólido de color café púrpura que estructuralmente pertenece al grupo de metales de oxiclورو “MOCl” (M=metal de transición). Característicamente en este grupo están los compuestos que tienen átomos de oxígeno y cloro enlazados a un metal, poseen fuertes enlaces en el plano interno entre el metal y el oxígeno, pero interacciones débiles de Van der Waals entre las capas de cloro adyacentes (Figura 6) estas características le proporcionan una estructura bidimensional (2D) y una conformación morfológica de nan hoja (53). El hierro empleado como metal de oxiclورو ha sido propuesto como catalizador heterogéneo novedoso en la reacción Fenton, sumándose a la diversa gama de catalizadores basados en hierro empleados en la reacción Fenton (54).

Lo que hace al FeOCl un eficiente catalizador en los procesos Fenton es su eficiencia al conducir la descomposición de H_2O_2 en radicales HO^\bullet . Además, una razón por la cual el hierro es empleado ampliamente como catalizador en este tipo de proceso es debido a que es un metal abundante en la naturaleza además de ser ecoamigable.

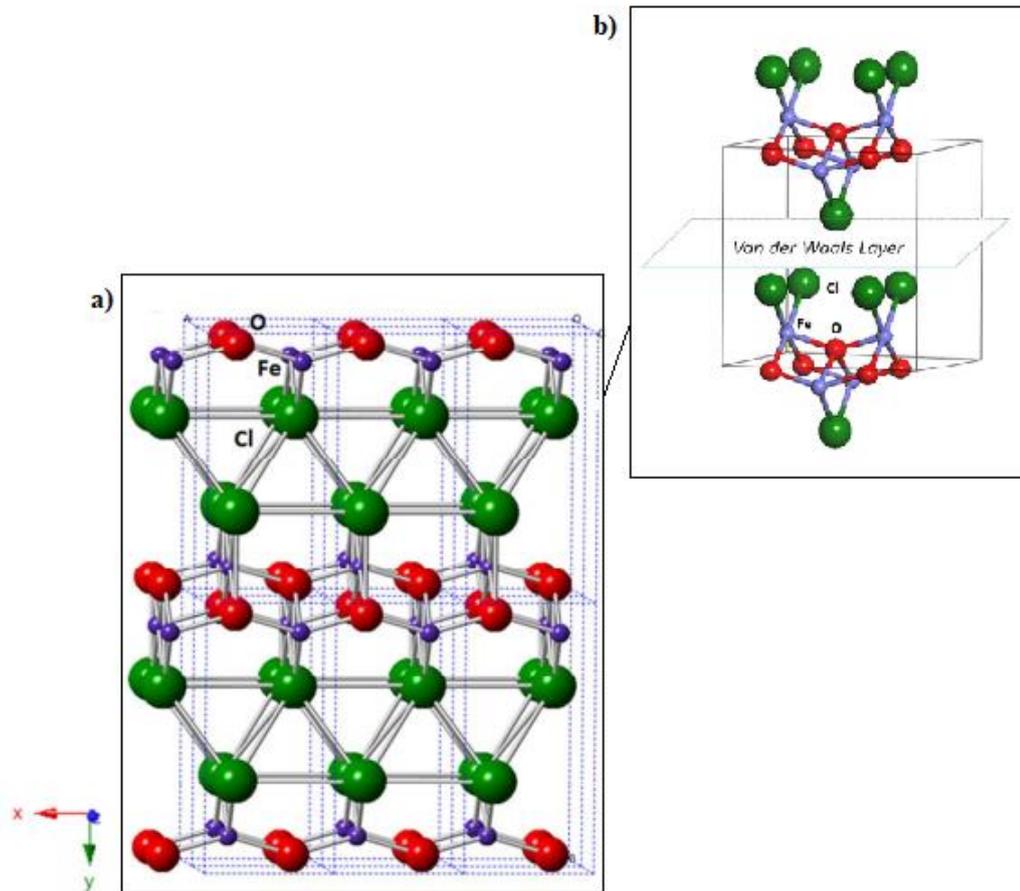


Figura 6. (a) Vista lateral de las terminación superficial de FeOCl en la dirección $\{020\}$. (b) Estructura cristalina del FeOCl (Adaptado de Yang et.al) (54) .

Los antecedentes de la aplicación del FeOCl sobre la remoción de distintos contaminantes se muestran en la Tabla 2. En estos estudios de investigación se reportan las aplicaciones del FeOCl en sí mismo y también dopado con otros compuestos. Es debido a su estrecha banda prohibida (“band gap”) cerca de 1.9 eV que hace posible la formación heterogénea con otros materiales semiconductores lo cual mejora el rendimiento foto catalítico del FeOCl (55 -56).

Tabla 2. Antecedentes del FeOCl como catalizador

Tipo de Catalizador	Concentración (g L ⁻¹)	Contaminante (mg L ⁻¹)	Referencia
FeOCl hojas ultrafinas	0.5	Plomo, 8	(57)
FeOCl/Ln	0.5	Ibuprofeno, 5	(58)
CeOx/FeOCl	0.5	Fenol, 5	(59)
2D/2D FeOCl/óxido de grafito	0.5	Rodamina B, 5	(56)
AgSCN/AgCl/FeOCl	0.5	Ibuprofeno, 10	(60)
g-C ₃ N ₄ /carbón/FeOCl	X g	Rodamina B, 5	(61)
FeOCl	0.5	Rodamina B, 20	(62)
FeOCl/hidroxido de hierro	0.5	Rodamina B, 5	(63)
FeOCl-MoS ₂	0.2	Anaranjado de metilo, 100	(64)
FeOCl/ mediador de electrones	5	Azul de metileno, 50	(65)

1.6.1. Mecanismo de acción del FeOCl en la reacción Fenton.

El eficiente proceso de catálisis de la reacción de Fenton heterogéneo mediado por el FeOCl es vía el ciclo de óxido-reducción ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$). Kiwi et al., reportaron que la

configuración lineal de las especies de Fe ([Fe-O-Fe]) (Figura 6a) puede contribuir a la generación de HO• (66). Esta configuración posee átomos de hierro expuestos en la superficie del catalizador. Este ciclo de oxido-reducción se muestra en la Figura 7.

Además, los autores Sun et al., en su artículo de investigación describieron que producto de la reacción con H₂O₂, el oxiclورو de hierro posee la facilidad de conversión de Fe³⁺ a Fe²⁺ con una producción de radical O₂•-, el Fe²⁺ generado a través de la reacción con el H₂O₂ pasa a generar HO• y completar el ciclo redox (Fe³⁺/Fe²⁺) (42). Además, describieron que la naturaleza electrofílica de los ligandos Cl y del O produciría un incremento del potencial de reducción del Fe³⁺ expuesto, produciendo una eficiente transferencia de electrones del H₂O₂ durante la reducción del Fe³⁺ a Fe²⁺, así como la escisión homolítica del H₂O₂ (HO—OH) que ocurre antes de la oxidación del Fe²⁺ a Fe³⁺ como se observó en la Figura 5.

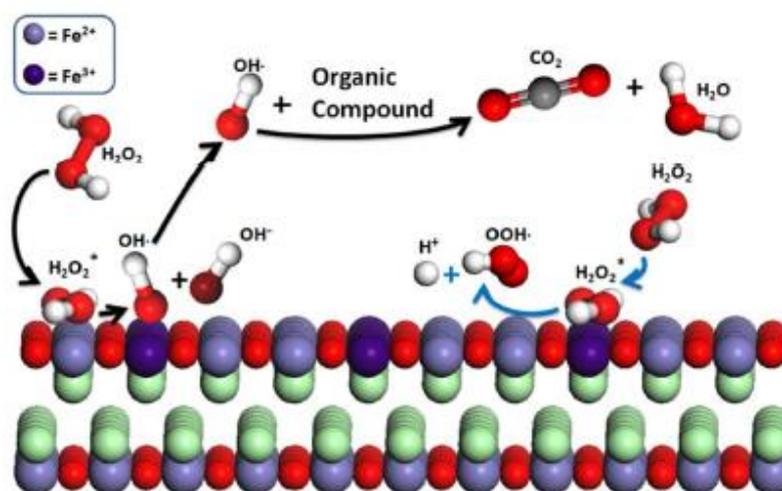


Figura 7. Posible mecanismo de reacción Fenton del FeOCl (12).

1.7. Verde de bromocresol.

El verde de bromocresol (VBC) es un compuesto utilizado ampliamente como indicador de pH (67). La molécula de VBC pertenece a los benzofuranos, también se le ha clasificado en el grupo de los colorantes de triarilmetano, los cuales son intensamente coloreados (68),(69). El VBC posee un peso molecular de 698 g/mol; su denominación IUPAC es “2,6-Dibromo-4-[7-(3,5-dibromo-4-hydroxy-2-methyl-

phenyl)- 9,9-dioxo-8-oxa-9λ6-thiabicyclo[4.3.0]nona- 1,3,5-trien-7-yl]-3-methyl-phenol (55),(70). Además, está conformado por 2 anillos bencénicos y cada uno posee dos átomos de bromo y un hidroxilo como grupos funcionales; así mismo, la molécula posee un anillo bencénico con un grupo funcional sulfona (Figura 8).

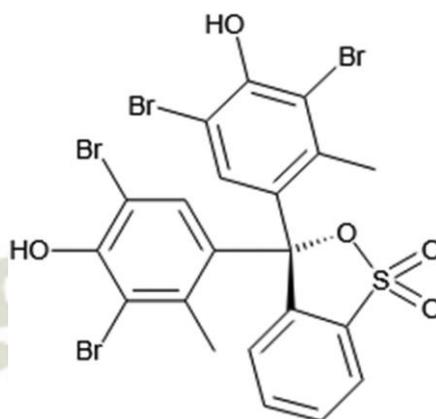


Figura 8. Estructura química del verde de bromocresol (67).

Las soluciones de ácidos fuertes con el VBC como indicador son de color amarillo a $\text{pH} = 2.1$. El color cambia a $\text{pH} > 3.1$ para volverse amarillo verdoso, pero se observa un claro cambio de color de verde a verde azulado brillante a un $\text{pH} \approx 5.0$, hacia un pH alcalino el cambio es a un color azul brillante (Figura 9) (71).



Figura 9. Viraje de color de VBC a distintos pH (72).

En la Figura 10 se muestra la forma ácida de la molécula en el lado izquierdo y en la derecha la forma básica del colorante.

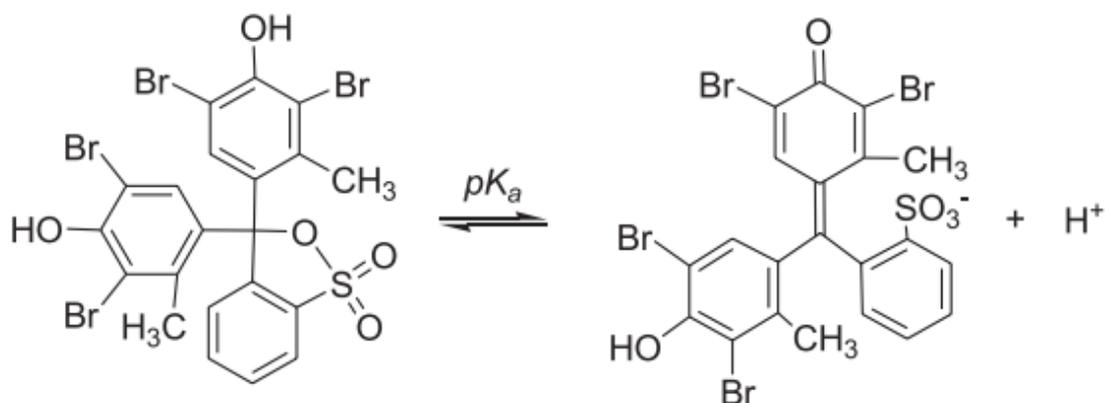


Figura 10. Equilibrio ácido base del verde de bromocresol (73).

Según lo reportado por Jansen y Shokrollahi A. et al., los valores de pKa del VBC pueden estar entre 4.7 y 4.5 empleando el método de determinación por escanometría y espectrofotometría respectivamente (67).

1.8. Espectroscopia UV/Visible.

La espectrofotometría es una técnica analítica que utiliza la radiación de la luz y la capacidad de las moléculas de absorberla con el objetivo de medir la concentración de un compuesto en una solución (74). La energía asociada con la radiación electromagnética se define por la siguiente ecuación:

$$E = h\nu$$

donde “ E ” es la energía (en julios), “ h ” es la constante de Planck (6.62×10^{-34} Js) y “ ν ” es la frecuencia (en segundos).

La espectroscopia UV/Visible es una técnica denominada así puesto que utiliza la radiación que comprende una parte del espectro electromagnético entre las longitudes de 190 y 800nm (75). Además, la absorción de radiación UV / visible se produce a través de la excitación de los electrones involucrados en los enlaces entre los átomos que forman la molécula, de modo tal que la nube de electrones que mantiene unidos a los átomos se redistribuye y los orbitales ocupados por los electrones de enlace ya no se superponen.

Ley de Lambert-Beer:

La medida de la absorción de la luz por una solución está gobernada por la Ley de Lambert-Beer:

$$\text{Log} \frac{I_0}{I_t} = A = \epsilon bc$$

Donde “ I_0 ” es la intensidad incidente de radiación, “ I_t ” es la intensidad de radiación transmitida, “ A ” es la absorbancia, medida de la cantidad de luz absorbida por la muestra. “ ϵ ” es el coeficiente de extinción molar, “ b ” es la longitud de la celda en cm, y “ c ” es la concentración del analito expresado en moles/litro.

Descripción general del equipo

El diagrama de un espectrofotómetro UV-/Vis es mostrado en la Figura 11, cuyos componentes incluyen.

- La fuente de luz: una lámpara de deuterio empleada para la región UV 190 a 350 nm, y para la región visible de 350 a 900 nm se emplea la lámpara de cuarzo halógeno o tungsteno para la región visible 350 a 900 nm.
- El monocromador: Es el detector de longitud de onda, es usado para dispersar la luz, selecciona una banda estrecha de longitudes de onda del haz incidente, esta luz atraviesa una muestra de camino óptico (b).
- Detector de luz: Está diseñado para dividir el haz de luz de modo que el haz pase a través de dos compartimentos de muestra.

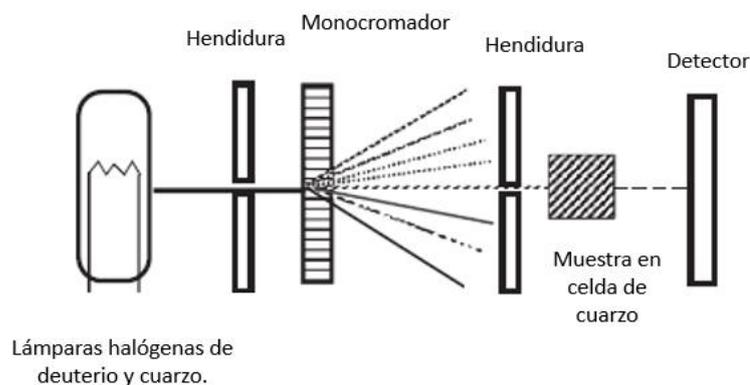


Figura 11. Diagrama de un espectrofotómetro UV/Visible (76).

Capítulo II

2. Materiales y métodos.



2.1 Materiales y reactivos.

Todos los reactivos empleados en este trabajo de tesis fueron de grado analítico. El colorante verde de bromocresol fue suministrado por Merck (Darmstadt, Germany). El peróxido de hidrogeno se adquirió de Merck EMSURE® (Darmstadt, Germany). El catalizador FeOCl se sintetizó a partir de cloruro de hierro hexahidratado (Merck EMSURE® Germany). El pH se ajustó usando HCl, HNO₃ y NaOH. Los experimentos se llevaron a cabo empleando agua destilada.

2.2. Metodología.

2.2.1. Validación de los métodos analíticos.

La validación de un método analítico es el proceso mediante el cual se establece que las características del procedimiento del método a emplear cumplen con los requisitos para las aplicaciones analíticas previstas (77).

2.2.1.1. Preparación de la gráfica de calibrado.

Se elaboraron gráficas de calibrado de VBC a un pH 2 y pH 7. Para la gráfica de calibrado a pH 2 se prepararon soluciones madre del colorante verde de bromocresol a partir de las cuales se elaborarán un conjunto de soluciones a diferente concentración para la obtención de la gráfica de calibrado; la elaboración de las soluciones madre consistió en pesar 25 mg de colorante haciendo uso de una balanza analítica previamente calibrada (OHAUS®), luego se agregó 100 mL de agua destilada y se hizo uso de un ultrasonido de sonda (marca NINGBO SJALAB) programado a sonicar en intervalos de 2 ciclos por 10 minutos, esto para mejorar la solubilidad de las partículas de VBC en agua. Posteriormente, la solución se enrasó hasta 250 mL y se homogenizó, obteniendo así una solución madre de 100 mg.L⁻¹. El proceso se repitió 5 veces, para la obtención de 5 soluciones madre, denominadas A, B, C, D y E.

Las soluciones madre elaboradas se acidificaron con una determinada cantidad de HCl de concentración conocida con el propósito de obtener todas las lecturas a una medición en longitud de onda de 444 nm longitud de máxima absorción, determinada previamente por réplicas de barrido espectral. Las lecturas fueron realizadas en el espectrómetro UV/Vis modelo Genesys 150 de la marca Thermofisher.

Para la elaboración de la gráfica de calibrado se hicieron diluciones a partir de la solución madre con el propósito de obtener soluciones a diferentes concentraciones de valor conocido (soluciones estándar), se eligieron 7 concentraciones de soluciones estándar, estas fueron 4, 8, 10, 15, 25, 35 y 40 ppm, estas concentraciones fueron elegidas porque permiten obtener lecturas en un rango aproximado de 0.1 a 1.2 de valores de absorbancia a la longitud de onda de 414nm. A las soluciones estándar se les realizaron triplicados; de este modo se obtuvo un promedio lo cual nos permitirá trazar la gráfica de calibrado.

Por otro lado, para la realización de la gráfica de calibrado a pH 7 se prepararon también soluciones madre del colorante verde de bromocresol a una concentración de 50mg L⁻¹. Para ello, se pesaron 12.5 mg de colorante haciendo uso de una balanza analítica, luego se agregó 100 mL de agua destilada y se sonicó en intervalos de 2 ciclos por 10 minutos. Posteriormente, la solución se enrasó hasta 250 mL y se homogenizó, obteniendo una solución madre de 50 mg.L⁻¹. El proceso se repitió 5 veces, para la obtención de 5 soluciones madre, denominados A, B, C, D y E.

Se tomaron los volúmenes a partir de soluciones madre de 50 mg.L⁻¹ (sin modificar el pH) para la realización de las soluciones estándar. Para modificar el pH se empleó buffer fosfato 0.01M pH 7. Se agregó 0.5 mL de buffer fosfato a cada solución estándar antes de enrasar; las concentraciones de las soluciones estándar para la elaboración de la gráfica de calibrado a pH 7 fueron 2, 4, 6, 8, 12, 16 y 20 ppm, debido a que permiten obtener lecturas en un rango aproximado de 0.1 a 1.2 de valores de absorbancia a una medición en longitud de onda de 616 nm, longitud de máxima absorción, determinada previamente por réplicas de barrido espectral.

Las soluciones estándar fueron preparados por peso en balanza analítica, con el objetivo de obtener un volumen final equivalente a 5g teniendo en cuenta la siguiente ecuación de dilución:

$$V_1 \times C_1 = V_2 \times C_2$$

Donde V_1 es el volumen de la solución madre concentrada expresado en mL, C_1 es la concentración de la solución madre expresada en ppm, y V_2 , C_2 son el volumen y concentración de la solución diluida (solución estándar).

La Tabla 3 presenta las proporciones de soluciones estándar empleadas a partir de una solución madre de 100 mg L^{-1} para la elaboración de la gráfica de calibrado a pH 2.

Tabla 3. Obtención de soluciones estándar para la elaboración de la gráfica de calibrado de VBC a pH 2

Estándar	Cantidad de solución madre de 100 mg L^{-1} (g)	Cantidad a enrasar (g)	Concentración (mg L^{-1})
1	0.2	4.8	4
2	0.4	4.6	8
3	0.5	4.5	10
4	0.75	4.25	15
5	1.25	3.75	25
6	1.75	3.25	35
7	2.25	2.75	45

La Tabla 4 presenta las proporciones de soluciones estándar empleadas a partir de una solución madre de 50 mg L^{-1} para la elaboración de la gráfica de calibrado a pH 7.

Tabla 4. Obtención de soluciones estándar para la elaboración de la gráfica de calibrado de VBC a pH 7.

Estándar	Cantidad de solución madre de 50 mg L^{-1} (g)	Cantidad a enrasar (g)	Concentración (mg L^{-1})
1	0.2	4.8	2
2	0.4	4.6	4
3	0.6	4.4	6
4	0.8	4.2	8
5	1.2	3.8	12
6	1.6	3.4	16
7	2	3	20

Para la validación de los métodos analíticos se analizaron los parámetros de linealidad, límite de detección y límite de cuantificación.

2.2.1.2. Linealidad.

Es un término estadístico empleado para describir la relación directamente proporcional entre la respuesta del método y la concentración del analito que se mide. El estudio de linealidad verifica que haya proporcionalidad entre la concentración del analito dentro del intervalo de las concentraciones definidas (78).

Los datos de linealidad se juzgan con base en el coeficiente de correlación y la intersección en el eje de la línea de regresión lineal.

La siguiente ecuación supone una relación lineal entre el analito y su concentración, que es a la que supone debe corresponder una gráfica de calibración:

$$y = a + bx$$

Dónde “y” es la absorbancia (Abs), “x” es la concentración (mg.L^{-1}), “a” es la ordenada en el origen y “b” el valor de la pendiente.

2.2.1.3. Límite de detección.

El límite de detección de un analito se puede describir como aquella concentración que proporciona una señal en el instrumento significativamente diferente de la señal del blanco (79). Se expresa en la siguiente ecuación:

$$\text{Límite de detección} = y_B + 3s_B$$

Siendo y_B la mínima señal del blanco y s_B la desviación estándar del blanco.

2.2.1.3. Límite de cuantificación.

El límite de cuantificación es la mínima concentración de un analito que se puede determinar con precisión y exactitud en ciertas condiciones dadas. Se puede expresar en la siguiente ecuación:

$$\text{Límite de detección} = y_B + 10s_B$$

2.3. Síntesis y caracterización del catalizador.

2.3.1. Síntesis.

La síntesis del catalizador FeOCl se desarrolló según el método propuesto por Sun et al., (66). Para ello, 3 g de cloruro de hierro hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) fueron colocados en un crisol con tapa y luego introducidos a la estufa (BINDER FD56) empleando una rampa de gradiente de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta alcanzar los 220°C para luego

“recocer” el reactivo durante 2 horas (Figura 12). Una vez terminado el proceso, el catalizador sintetizado se recuperó y se dejó enfriar para luego lavarlo 3 veces con agua y una vez con etanol vía centrifugación. Después, se filtró el etanol y se recuperó el catalizador, el cual se dejó secar en la estufa a 50°C por 10 minutos. Finalmente, el catalizador se tamizó con el objetivo de obtener partículas de tamaño uniforme y se guardó en un desecador para protegerlo de la humedad.



Figura 12. Esquema de síntesis de catalizador (42)

Durante el proceso de experimentación se observó que el desempeño del catalizador mejoraba en gran manera mediante un proceso de humectación. Este proceso se realizó en un sistema que mantiene el calor por 2 horas a una temperatura de 55°C suministrando humedad por la evaporación del agua (Figura 13).

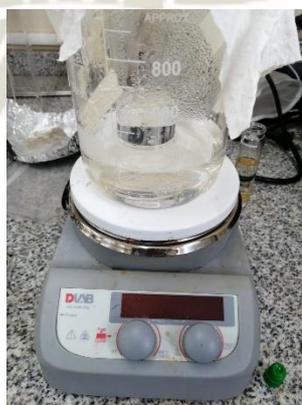


Figura 13. Sistema de humectación del catalizador.

2.3.2. Caracterización del catalizador.

Análisis por FT-IR

La caracterización del catalizador obtenido se desarrolló mediante la técnica de FT-IR. Para ello, la muestra de FeOCl previamente tamizada, se envió al laboratorio F-409 al equipo FT-IR modelo Nicolet Summit de la marca Thermo Fisher.

Se enviaron muestras de catalizador tras el proceso de humectación y catalizador sin humectar para ser analizadas en el equipo de FT IR, identificando así si los productos obtenidos tras el proceso de síntesis eran FeOCl.

El análisis empleó el reactivo Bromuro de Potasio (KBr) para la técnica de empastillado, que consiste en mezclar determinada cantidad de KBr con la muestra, esta mezcla se pulveriza y se presiona en un troquel hasta obtener una un disco transparente el cual se coloca en la trayectoria del haz del equipo para su examen espectroscópico (80).

2.4. Determinación del potencial Zeta del FeOCl.

El potencial zeta podría definirse como la carga que se desarrolla en la interfaz entre una superficie sólida y su medio líquido. Consiste en un potencial electrocinético en el plano de deslizamiento (el límite entre la capa compacta y la capa difusa (líquida) cerca de una interfaz sólido-líquido donde la velocidad del líquido es cero) (81).

En pocas palabras, el potencial Zeta nos brinda información de la carga superficial de las nanopartículas en solución; en este caso de la carga de la superficie del FeOCl. El potencial Zeta se puede estimar experimentalmente a partir de la movilidad electroforética de las partículas haciendo uso de una celda para medición la cual posee unos electrodos, las partículas se moverán hacia el electrodo de carga opuesta como se puede ver en la Figura 14.

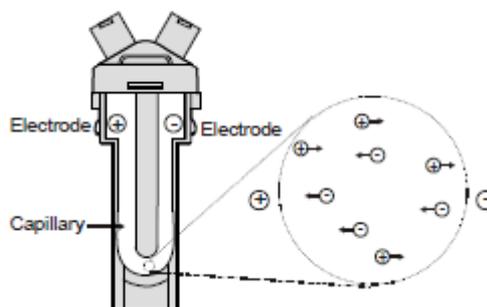


Figura 14. Celda para medición de potencial Zeta (82).

Con el fin de determinar la carga del FeOCl, se realizó la medición de potencial Zeta, a los pH de 2, 3, 4, 5, 6, 7,8,9, y 10 respectivamente. Para ello, se sonicó el catalizador en agua ultrapura, por 30 minutos, para que las partículas estén dispersas homogéneamente en la solución. Luego, se decantaron las partículas más pesadas por centrifugación. Finalmente, haciendo uso de soluciones ácido (HNO₃) y base (NaOH), se tomaron muestras a los pH descritos anteriormente, cada muestra fue introducida en la celda para medición de potencial Zeta para hacer la lectura en el equipo Zetasizer de la marca Malvern.

2.5. Determinación del pKa del VBC y FeOCl.

El pKa es un parámetro que mide la fuerza ácida o básica de las moléculas (76). El valor del pKa de un compuesto es una de las propiedades más importantes ya que define la forma molecular que prevalecerá bajo diferentes condiciones de pH (83).

El valor del pKa de un compuesto es definido como:

$$pKa = -\log Ka$$

Donde Ka es la constante ácida de ionización para cualquier especie acida en agua,

La determinación experimental del pKa del FeOCl y el VBC se realizaron empleando el método de titulación potenciométrica, debido a que es un método que ofrece simplicidad para la determinación del punto final además de una mayor exactitud (84).

Para la determinación de los pKa se empleó 150 mL de solución de colorante a 0.2722×10^{-4} M. y del catalizador en agua FeOCl a 0.4194×10^{-4} M. La titulación se realizó con el pHmetro marca Jenway modelo 3510 y se emplearon soluciones de

NaOH 0.05N y HNO₃ 1N. El proceso se realizó utilizando un agitador magnético para homogenizar la mezcla del titrando agregado (Figura 15 y 16).

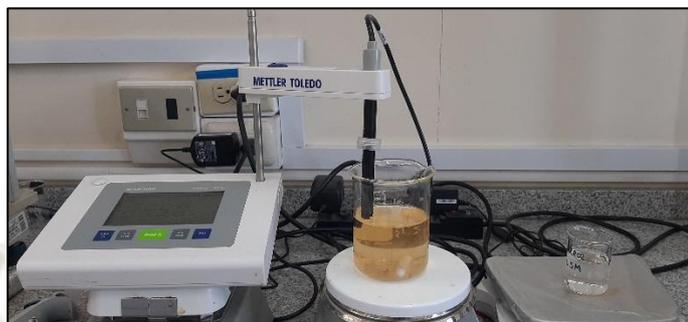


Figura 15. Titulación potenciométrica de FeOCl.



Figura 16. Titulación potenciométrica de VBC.

Para la determinación del punto de equivalencia en el proceso de titulación se registró el volumen consumido de la solución titulante (NaOH 0.05N). Durante este proceso se puede observar un pico máximo cuando excede un valor umbral y hay un salto que es el punto de equivalencia de la titulación el cual se identifica tomando la primera derivada de la curva y se corrobora con la segunda derivada de los datos obtenidos.

Cálculo de los resultados

Para la determinación del punto de equivalencia, se registraron los datos del pH inicial de la solución hasta llegar al pH 11. Posteriormente, se realizó el cálculo de obtención de miliequivalentes añadidos, el volumen acumulado, y el promedio del volumen acumulado con el objetivo de calcular la primera y segunda derivada.

La primera derivada se halla de acuerdo con la fórmula siguiente:

$$\frac{\Delta pH}{\Delta V}$$

Donde: ΔpH es el cambio de pH entre las adiciones sucesivas del titrando y ΔV el volumen acumulado (85).

La segunda derivada de una curva de titulación se emplea más que la primera derivada, debido a que el punto final se halla en la intersección con el eje del volumen y se representa como el promedio de los dos volúmenes según la siguiente fórmula:

$$\frac{\Delta^2 pH}{\Delta V^2}$$

Donde: $\Delta^2 pH$ es la diferencia entre el cambio de pH entre las adiciones sucesivas del titrando y ΔV^2 es la diferencia entre promedio del volumen acumulado.

Se grafican la primera derivada y la segunda derivada, los puntos de inflexión indican el punto de equivalencia de la titulación, de esta manera se halla el valor del pKa.

2.6. Determinación de la propiedad de Adsorción del FeOCl.

La adsorción es la adhesión de un adsorbato (puede ser un líquido, un fluido o un gas), mediante la creación de una capa delgada o película en la superficie de un adsorbente ya sea de naturaleza líquida o sólida, esta unión entre el adsorbato y el adsorbente puede ser de naturaleza física o química (86).

Como se mencionó previamente se sabe que los compuestos con estructuras de capas laminares son un material de adsorción bastante excelente, y siendo que FeOCl posee esta característica y que hasta el momento hay muy pocos reportes concernientes al desempeño de adsorción del FeOCl. se decidió estudiar su propiedad de adsorción.

2.6.1. Propiedad de adsorción a diferentes pH.

Primero se evaluó la propiedad de adsorción del catalizador FeOCl a diferentes pH: 2, 3.6, 7 y 10. Para ello, se prepararon soluciones del colorante verde bromocresol a 19 ppm. Luego se añadió 30 mg de FeOCl a cada solución y se modificó el pH empleando soluciones estandarizadas de ácido clorhídrico 0,1N e hidróxido de sodio 0.05N.

Posteriormente, las soluciones se llevaron a agitación a 500 rpm a 25°C en total oscuridad. Luego, cada 10 min se extrajeron alícuotas de 3 mL las cuales fueron

llevadas a centrifugación para después leerlas por espectroscopia UV-visible a una longitud de onda de 444 nm para las soluciones a pH 2 y 3.6 o de 616 nm para las soluciones a pH de 7 y 10. Los ensayos se realizaron por triplicado.

2.6.2. Isotermas de adsorción.

El proceso de adsorción es estudiado a una determinada temperatura, este proceso se reconoce como isoterma de adsorción, la cual se puede describir como una función matemática, se construyen por la relación entre la capacidad de adsorción del adsorbente y la concentración en equilibrio del adsorbato. Una de ellas es la isoterma de adsorción de Langmuir (87), (88).

El modelo de isoterma de Langmuir propone que la adsorción se localiza en una monocapa, los sitios de adsorción son homogéneos mientras que no ocurre interacción entre las moléculas de adsorbato.

La isoterma de Langmuir es aplicable en sistemas donde:

- Las moléculas adsorbidas no forman más que una monocapa en la superficie
- Cada sitio de adsorción es equivalente en términos de energía de adsorción
- No hay interacciones entre moléculas adsorbidas adyacentes (89). Se expresa en la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{k_L \cdot q_{\max}} \cdot \frac{1}{c_e} + \frac{1}{q_{\max}}$$

Donde

q_e : Adsorbato adsorbido (mg/g)

C_e : Concentración en equilibrio de la fase líquida (mg/L)

K_L : Constante de equilibrio de Langmuir (L/mg)

q_{\max} : Constante de capacidad de adsorción de la monocapa

Para la determinación de los isotermas de adsorción se empleó la solución de colorante al pH donde hubo una mejor adsorción de este pero, empleando diferentes concentraciones: 5,8,10,20,30 y 40 ppm. Las muestras se coloraron bajo agitación a 200 rpm y a una temperatura constante de 25°C empleando el agitador orbital TOU-

50. Se tomaron muestras a tiempo inicial y después de 24 h, las muestras fueron leídas por espectroscopia UV-visible. Los ensayos se realizaron por triplicado.

2.7. Degradación del VBC por procesos de oxidación avanzada.

2.7.1. Proceso Fenton.

Con el propósito de estudiar el desempeño del proceso Fenton empleando FeOCl se realizaron los ensayos de reacción Fenton en diferentes pH, para estudiar su influencia y la influencia de la dosis de H_2O_2 los cuales se llevaron a temperatura constante de 25°C en oscuridad, con una dosis fija de catalizador de 30 mg por 100mL de solución de colorante VBC.

2.7.1.1. Influencia del pH.

Para el estudio de la influencia del pH se realizaron las reacciones Fenton a pH 2, 3.6, 7 y 10.

Para los experimentos a un pH 2 y 3.6, se utilizó 30 mg de catalizador en 100 mL de VBC a 40 ppm de concentración. Por otro lado, se empleó una concentración de VBC de 19 ppm para los ensayos de un pH 7 y 10. Luego se añadió 150 uL de H_2O_2 . A cada intervalo de tiempo de (0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 120, 160 y 240 minutos) se tomaron 3 mL de alícuota en un tubo de ensayo que contenía 0.5 mL de etanol, el cual se utilizó para detener la reacción (90). Luego, las muestras fueron centrifugadas por 10 minutos a 1000 rpm para separar el catalizador y que quede retenido en la parte inferior. Posteriormente se realizaron las lecturas en el espectrofotómetro UV a 414 nm para los ensayos de un pH ácido, para los ensayos de un pH alcalino se realizaron las lecturas a 616nm.

2.7.1.1. Influencia del H_2O_2 .

Se estudió la influencia de la concentración de H_2O_2 en la tasa de degradación de VBC en las condiciones de dosificación de FeOCl de 300 mg L^{-1} y pH de 3.6.

Los volúmenes de H_2O_2 aplicadas fueron de 150 uL 100 uL 75uL y 50uL a un volumen de 100mL de colorante lo que corresponde a dosis de 13.2 mM, 8.8mM 6.6mM 4.4mM respectivamente.

2.7.2. Proceso Foto-Fenton y Fotocatálisis Solar.

Para la evaluación de la degradación del colorante mediante los procesos de Foto-Fenton y Fotocatálisis solar se empleó el equipo de simulación solar modelo SciSun-300 de la marca SCIENCETECH (Figura 17) a una distancia de 25.3cm de la base del reactor a la placa de emisión de luz y una irradiancia máxima de $100\text{mW}\cdot\text{cm}^2$, en ambos casos.

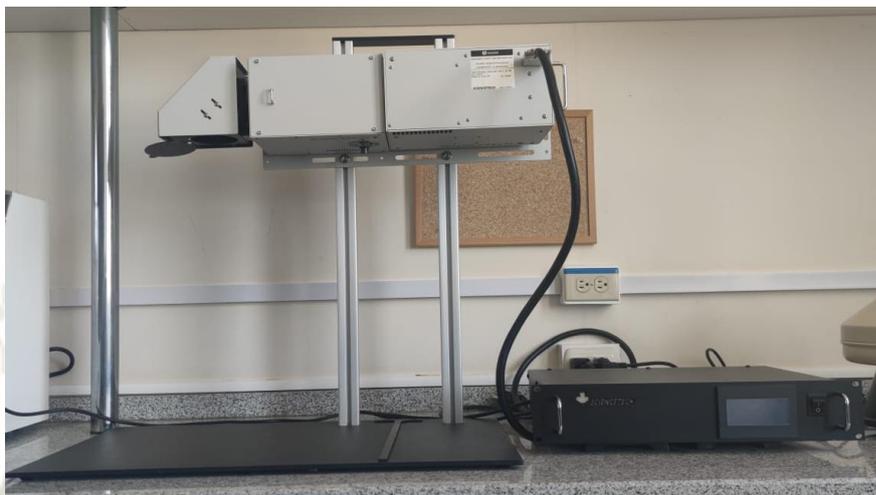


Figura 17. Simulador Solar.

- **Foto-Fenton:**

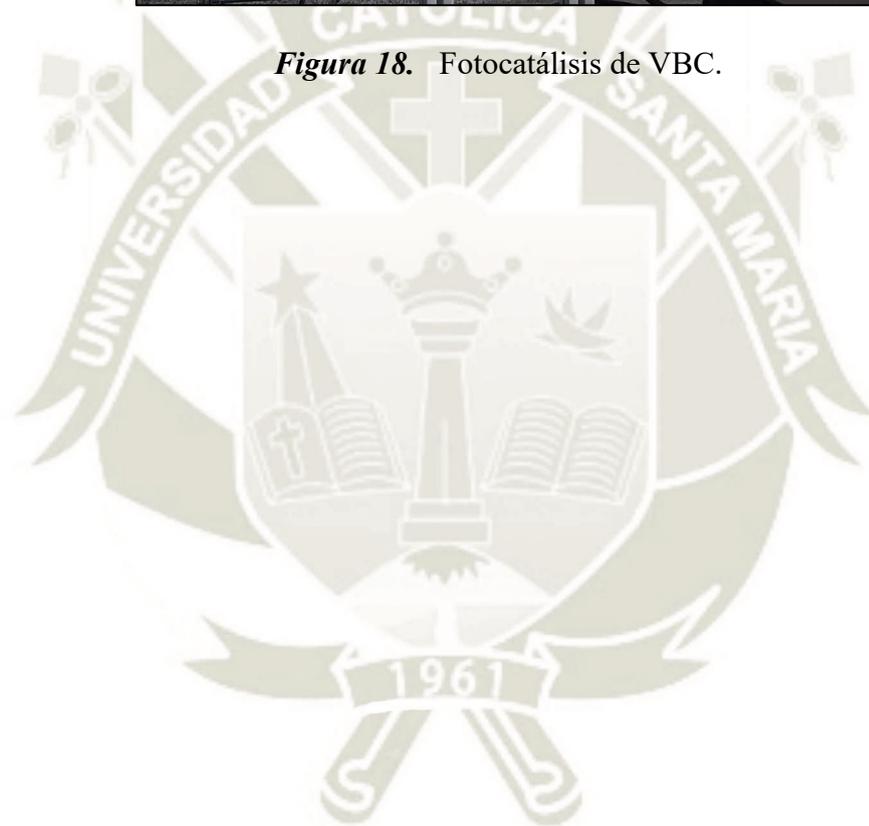
Para los ensayos de Foto-Fenton se empleó la dosis mínima de H_2O_2 lo que corresponde a un volumen de 50 μL , y se empleó 30mg de FeOCl por 100 mL de colorante a una concentración de 40 ppm. El pH de reacción fue de 3.6. A cada tiempo de evaluación (0, 1, 5, 10, 15, 20 y 25 minutos) se tomaron 3 mL de alicuota, las cuales se transfirieron a tubos de ensayo que contenía etanol para detener la reacción. Finalmente, las muestras fueron centrifugadas y analizadas en el espectrofotómetro UV-visible. Los ensayos se realizaron por triplicado.

- **Fotocatálisis:**

Para los ensayos de fotocatalisis (Figura 18), se utilizó la misma dosis de catalizador, mismo pH y concentración de colorante respecto a Foto-Fenton. Sin embargo, los tiempos evaluados fueron: 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 45, y 60 minutos. Luego, se tomaron alicuotas de 3 mL, las cuales fueron transferidas a tubos de ensayos para su posterior centrifugación. Finalmente, las muestras se analizaron en el espectrofotómetro UV-visible. Los ensayos se realizaron por triplicado.



Figura 18. Fotocatálisis de VBC.



Capítulo III

3. Resultados y Discusión.



3.1. Validación de método para la determinación de VBC por espectroscopia UV-Vis.

Se realizó con el objetivo de determinar la validación de la técnica de cuantificación de colorante VBC a pH 2 y pH 7, para lo cual se analizaron los parámetros de linealidad, y sensibilidad mediante la determinación de límite de detección y límite de cuantificación.

3.1.1 Validación del VBC a pH 2.

3.1.1.1. Linealidad.

El estudio de linealidad verifica que haya proporcionalidad entre la respuesta del método y la concentración del analito dentro del intervalo de las concentraciones definidas.

Para la determinación de la linealidad se realizó la relación entre las concentraciones propuestas y la absorbancia del colorante a un pH 2 mediante una recta de regresión. Los valores empleados para la elaboración de la gráfica son presentados en la Tabla 5 se presentan los resultados de las absorbancias correspondientes a las concentraciones propuestas a un pH 2.

Tabla 5. Valores de las soluciones estándares para la determinación de la gráfica de calibrado a pH 2.

Conc. (ppm)	Absorbancias promedio a 444nm						Promedio	D S
	A	B	C	D	E			
4	0.1157	0.1127	0.1045	0.1030	0.1033	0.1078	0.0059	
8	0.2263	0.2280	0.2160	0.2187	0.2167	0.2211	0.0056	
10	0.2803	0.2873	0.2690	0.2787	0.2703	0.2771	0.0076	
15	0.4217	0.4343	0.4050	0.4187	0.4170	0.4193	0.0105	
25	0.7103	0.7283	0.6823	0.7093	0.7053	0.7071	0.0165	
35	0.9957	1.0043	0.9703	0.9970	0.9947	0.9924	0.0129	
45	1.2800	1.3037	1.2520	1.2780	1.2797	1.2787	0.0183	

Posteriormente se realizó la gráfica de regresión lineal, la Figura 19, la cual relaciona las concentraciones de soluciones estándar y el valor promedio de las absorbancias medidas.

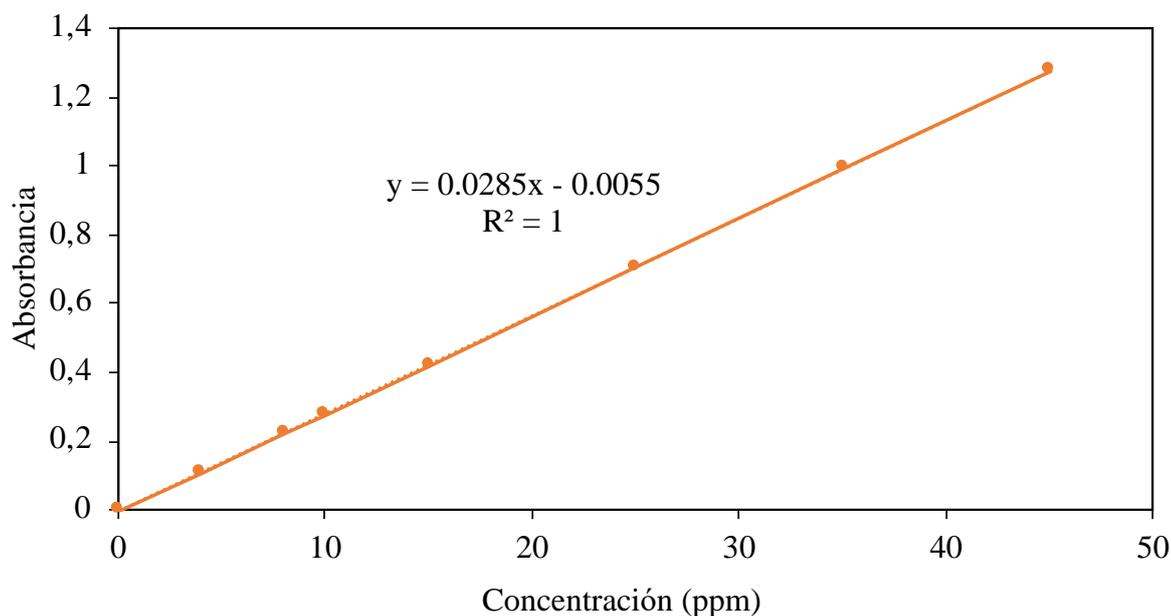


Figura 19. Gráfica de calibración para Verde de Bromocresol a pH 2.

El parámetro de linealidad se evaluó mediante la determinación del coeficiente de correlación. Además, se corroboró mediante el análisis estadístico ANOVA, la cual confirma que existe una correlación en la gráfica de calibrado.

Se obtuvo un coeficiente de correlación de 0.9999, el intercepto (a) de -0.0055 y la pendiente (b) de 0.0285 .

$$y = 0.0285x - 0.0055$$

Posteriormente se realizó el análisis estadístico, la Tabla 6 muestra el análisis de varianza para determinación de la linealidad.

Tabla 6. Análisis de varianza.

	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de los cuadrados	F	Valor crítico de F	
Regresión	1	1.4294	1.4294	178035.2	1.20E-14	
Residuos	6	4.82E-05	8.03E-06			
Total	7	1.4294				

	Coefficientes	Error típico	Estadístico t	Probabilidad	Inferior 95%	Superior 95%
Intercepción	-0.0055	0.0016	-3.4942	0.0129	-0.0093	-0.0016
Pendiente	0.0285	6.8E-05	421.9422	1.20E-14	0.0283	0.0287

La determinación de los valores de sensibilidad, mostrada en la Tabla 7, se realizó con base en la ecuación obtenida en la gráfica de calibrado (Figura 19). Para la determinación de la desviación estándar del blanco (Desviación estándar cuando el valor de X es 0) se calculó, empleando los datos de concentración y absorbancia. Los resultados obtenidos fueron corroborados por el análisis estadístico de Excel. Luego se realizaron los cálculos correspondientes para la determinación de límite de detección y límite de cuantificación.

Tabla 7. Valores para la determinación de la sensibilidad.

Determinación de la sensibilidad		
Respuesta cuando x es cero	Y_{bl}	-0.0055
Desviación estándar de la respuesta cuando x es cero	S_{bl}	0.0028
Número de datos	n	8
Pendiente	b	0.0285

3.1.1.2. Límite de detección.

El límite de detección se puede definir como la concentración de analito que proporciona una señal igual a la señal del blanco (Y_{bl}) más tres veces la desviación estándar del blanco (S_{bl}) (79). La determinación del límite de detección de un analito sirve para conocer el límite en el cual la concentración proporciona una señal significativamente distinta a la señal del blanco. El límite de detección resultó 0.2984 ppm

3.1.1.3. Límite de cuantificación.

El límite de cuantificación se puede definir como el límite inferior para medidas cuantitativas. El límite de cuantificación obtenido es de 0.9948 ppm.

3.1.2. Validación del VBC a pH 7.

3.1.2.1. Linealidad.

La Tabla 8 presenta los resultados de las absorbancias correspondientes a las concentraciones propuestas.

Tabla 8. Valores de las soluciones estándares para la determinación de la gráfica de calibrado.

Conc. (ppm)	Absorbancias (616nm)					Promedio	Desviación estándar
	A	B	C	D	E		
2	0.13	0.132	0.131	0.13	0.128	0.131	0.0017
4	0.25	0.254	0.258	0.252	0.253	0.254	0.0023
6	0.39	0.382	0.38	0.378	0.379	0.382	0.0061
8	0.52	0.509	0.511	0.503	0.505	0.509	0.0051
12	0.76	0.75	0.77	0.756	0.758	0.759	0.0073
16	1.01	1.01	1.014	1.014	1.012	1.013	0.0018
20	1.27	1.249	1.267	1.261	1.258	1.262	0.0091

La Figura 20 relaciona la absorbancia y concentración, obteniéndose la gráfica de regresión lineal relacionando las concentraciones de soluciones estándar y el valor promedio de las mediciones de absorbancia.

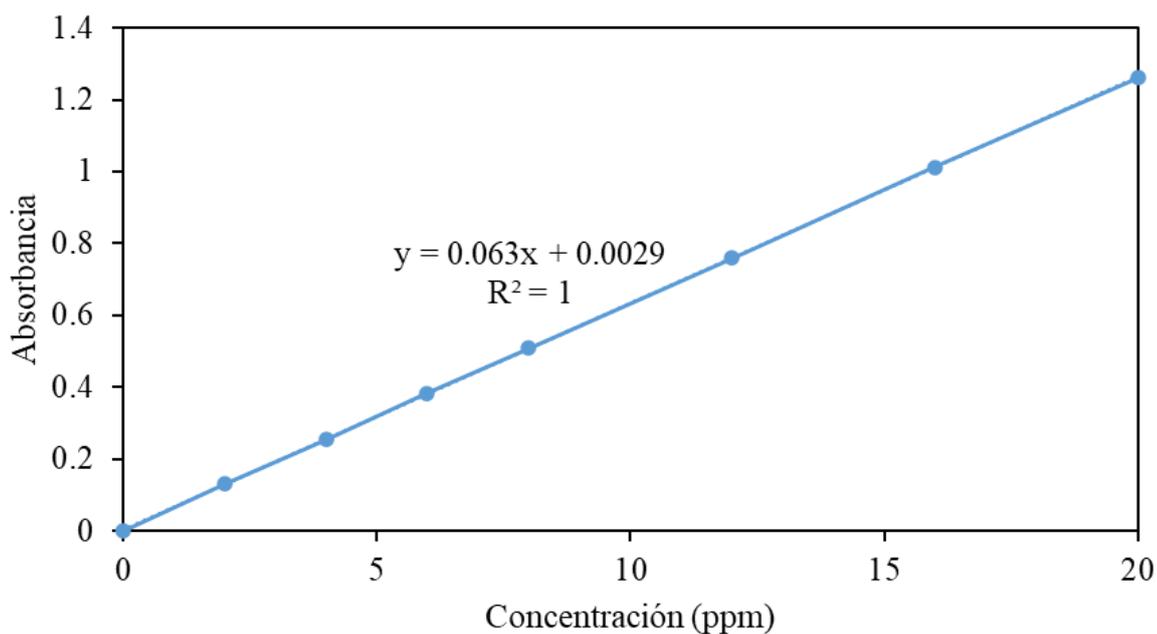


Figura 20. Gráfica de calibración para Verde de Bromocresol a pH 7.

Se obtuvo un coeficiente de correlación de 0.99999, el intercepto (a) de 0.0029 y la pendiente (b) de 0.063.

$$y = 0.0630x - 0.0029$$

La Tabla 9 muestra el análisis de varianza para determinación de la linealidad.

Tabla 9. Análisis de varianza.

	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de los cuadrados	F	Valor crítico de F
Regresión	1	1.3587	1.3587	365162.4	1.39E-15
Residuos	6	2.23E-05	3.7E-06		
Total	7	1.3587			

	Coefficientes	Error típico	Estadístico t	Probabilidad	Inferior 95%	Superior 95%
Intercepción	0.0029	0.00112	2.5649	0.0426	0.0001	0.0056
Pendiente	0.0630	0.0001	604.2867	1.39E-15	0.0628	0.0633

La Tabla 12 muestra los valores que se emplearon para la determinación de la sensibilidad del método, estos valores fueron empleados para calcular el límite de detección y límite de cuantificación.

Tabla 10. Valores para la determinación de la sensibilidad

Determinación de la sensibilidad			
Respuesta cuando x es cero	Y_{bl}		-0.0055
Desviación estándar de la respuesta cuando x es cero	S_{bl}		0.0028
Número de datos	n		8
Pendiente	b		0.0285

3.1.2.2. Límite de detección:

Se realizaron los cálculos correspondientes y se obtuvo un valor de límite de detección de 0.0918 ppm.

3.1.2.3. Límite de cuantificación:

Se realizaron los cálculos correspondientes y se obtuvo un valor de límite de cuantificación de 0.3060 ppm.

3.2. Caracterización del FeOCl.

La Figura 21 muestra los espectros obtenidos por FT-IR del catalizador FeOCl humectado (en rojo) y sin humectar (en verde). En este espectro se observa un pico en 3453 cm^{-1} y otro pico pronunciado alrededor de 1630 cm^{-1} . La diferencia significativa entre el catalizador humectado y sin humectar se encuentra en la zona de $500\text{ a }600\text{ cm}^{-1}$.

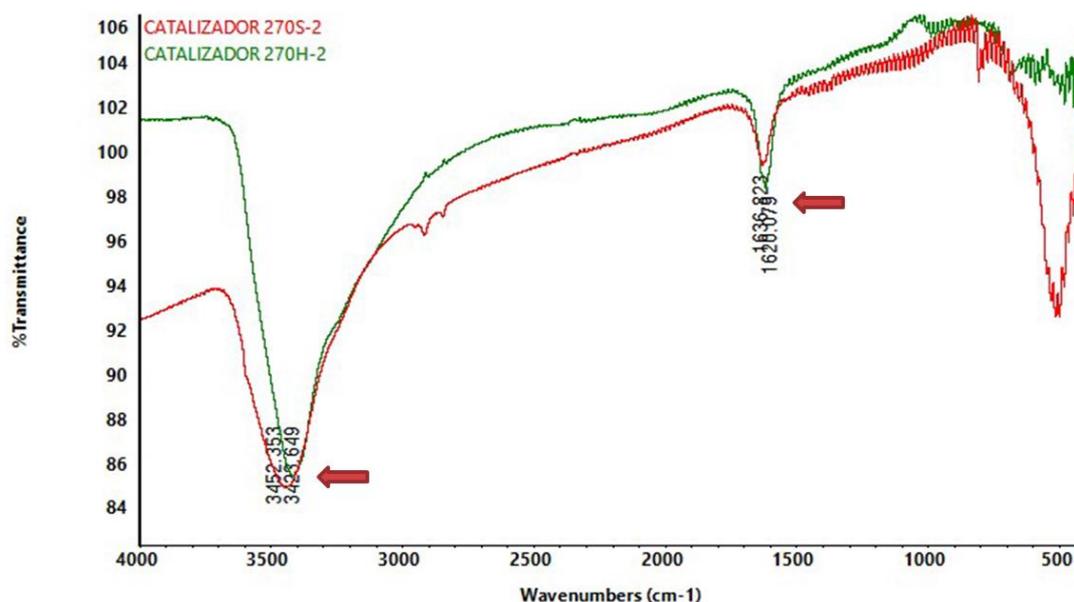


Figura 21. Espectro infrarrojo de FeOCl, humectado y sin humectar.

Según el trabajo de investigación de Lei Chen et al., los espectros obtenidos evidencian la identidad del FeOCl de acuerdo a 2 picos distintivos. Uno de ellos se presenta alrededor de 1619.94 cm^{-1} y el otro alrededor de 3387.27 cm^{-1} respectivamente. Esto correspondería a las vibraciones de estiramiento y las vibraciones de flexión concernientes al grupo OH y al agua adsorbida en la superficie del FeOCl respectivamente. Esto resulta beneficioso para la adsorción de grupos OH superficiales lo cual promovería la generación de radicales libres (91). Por otro lado, Yu et al., reportó que el pico correspondiente a 500 cm^{-1} es asignado a la vibración de Fe-O del catalizador (92).

3.3. Determinación del pKa.

3.3.1. FeOCl.

Se realizaron los cálculos respectivos para hallar el pKa del FeOCl resultando en un valor de 3.51. La gráfica de titulación se muestra en la Figura 22.

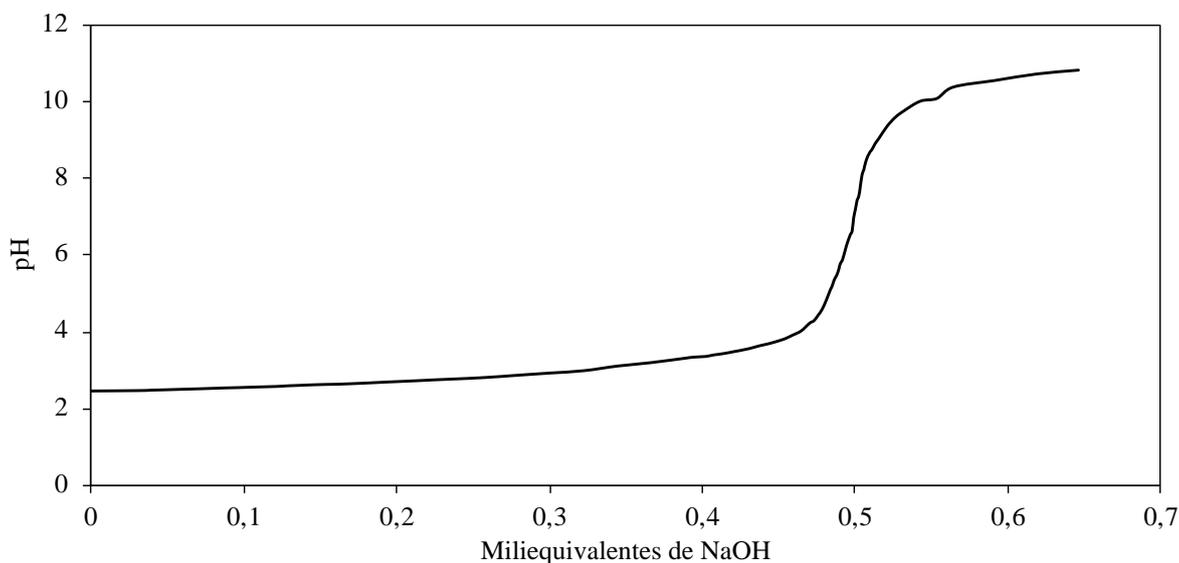


Figura 22. Gráfico de pKa de FeOCl

La determinación del punto de equivalencia, el cual corresponde al punto de inflexión en la gráfica, se dio comparando la gráfica de primera derivada y segunda derivada.

La Figura 23 corresponde a la primera derivada, se pueden observar varios picos, esto es debido a que FeOCl es un sólido que mantiene sus moléculas en capas, por ende, es posible cuantificar varias constantes de ionización de las varias moléculas de FeOCl las cuales oscilan alrededor de la misma zona, sin embargo, se

consideraron los valores del pico más pronunciado y se contrastó con el gráfico de segunda derivada para la determinación del cálculo del pKa, siendo un valor de 2.8.

Gráfico de primera derivada

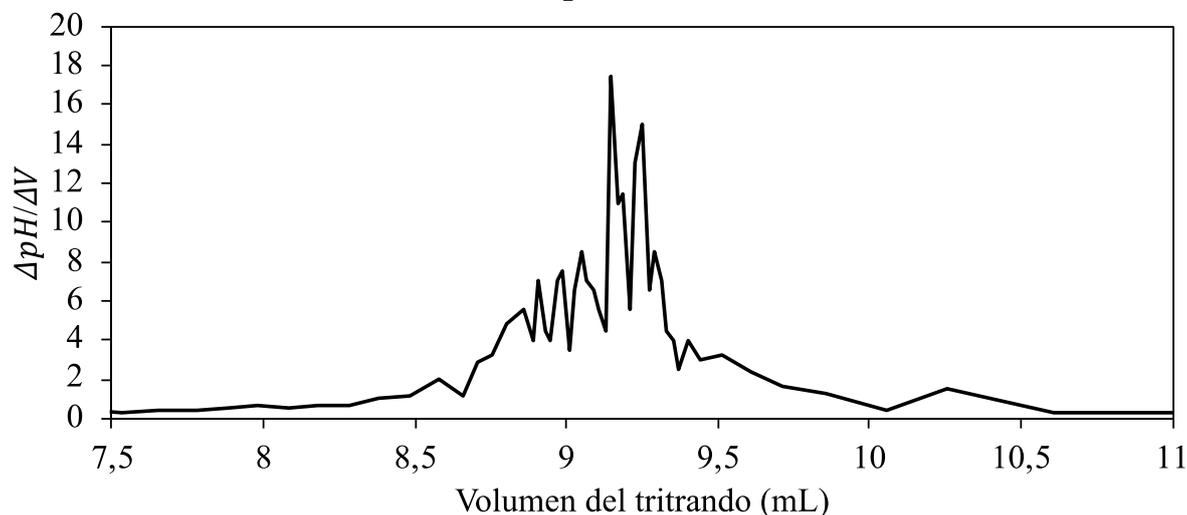


Figura 23. Gráfico de primera derivada.

Los cálculos, los cuales se muestran en la Tabla 11, se realizaron en base a la segunda derivada.

Tabla 11. Cálculos para determinación de pKa de FeOCl

Volumen equivalente	mEq de NaOH añadidos que corresponde al volumen equivalente	Molaridad FeOCl	Resta de mEq con moles de FeOCl/ Vol. Equivalente	mEq medio	pH a 0.24795 mEq de NaOH
m	-48750	18.348624	0.001874864	0.247945901	m 1.8348624
x	9.1433333	0.4977667			y 2.8029466

Anteriormente no se han reportado valores de pKa para FeOCl, sin embargo, este parámetro es imprescindible para predecir el comportamiento del catalizador a un determinado pH (85).

La Figura 24 relaciona la forma protonada y la forma deprotonada de FeOCl, la intersección entre ambos corresponde al pKa 2.8.

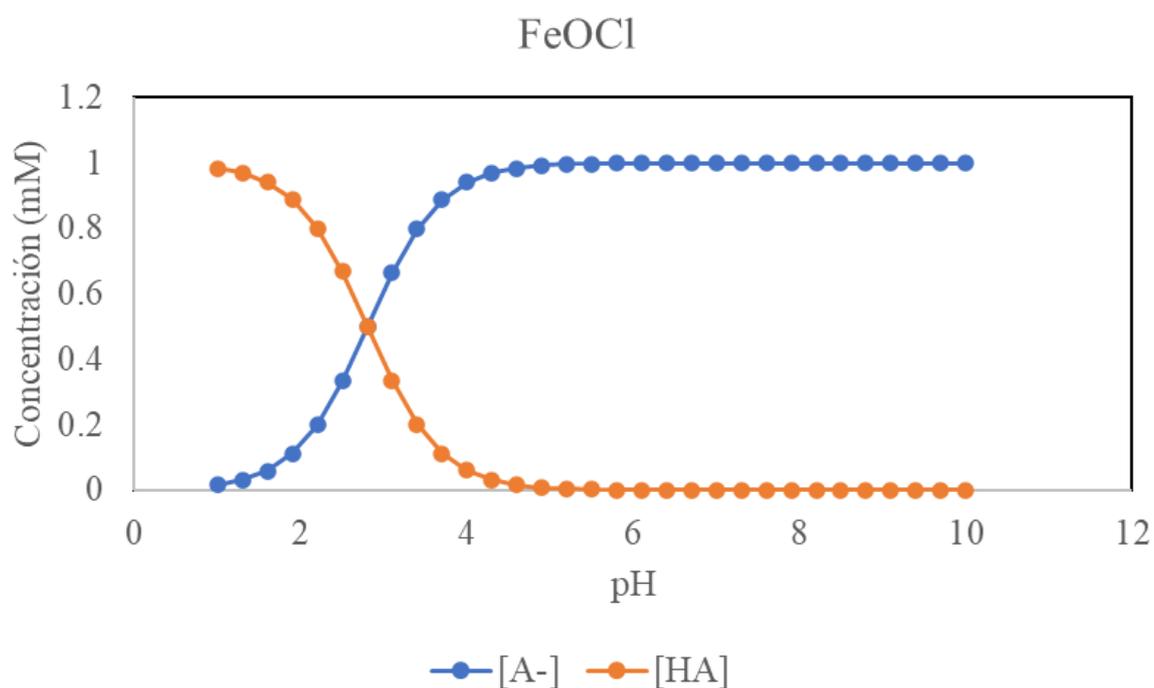


Figura 24. Relación entre anión y catión de FeOCl.

3.3.2. VBC.

Se realizaron los cálculos respectivos para hallar el pKa del VBC resultando en un valor de 4.79. La gráfica de titulación para la determinación de pKa de VBC se muestra en la Figura 25.

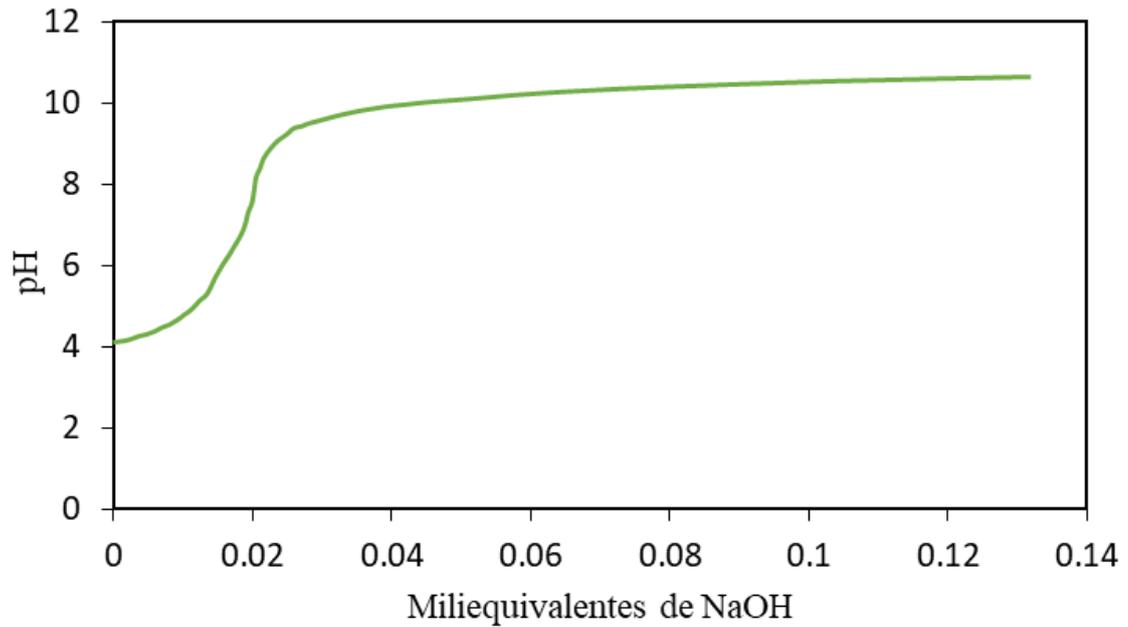


Figura 25. Gráfica de pKa de Verde de Bromocresol.

Para la determinación del pKa del VBC se determinó las gráficas de primera derivada (Figura 25) y se corroboró con la segunda derivada.

Primera derivada

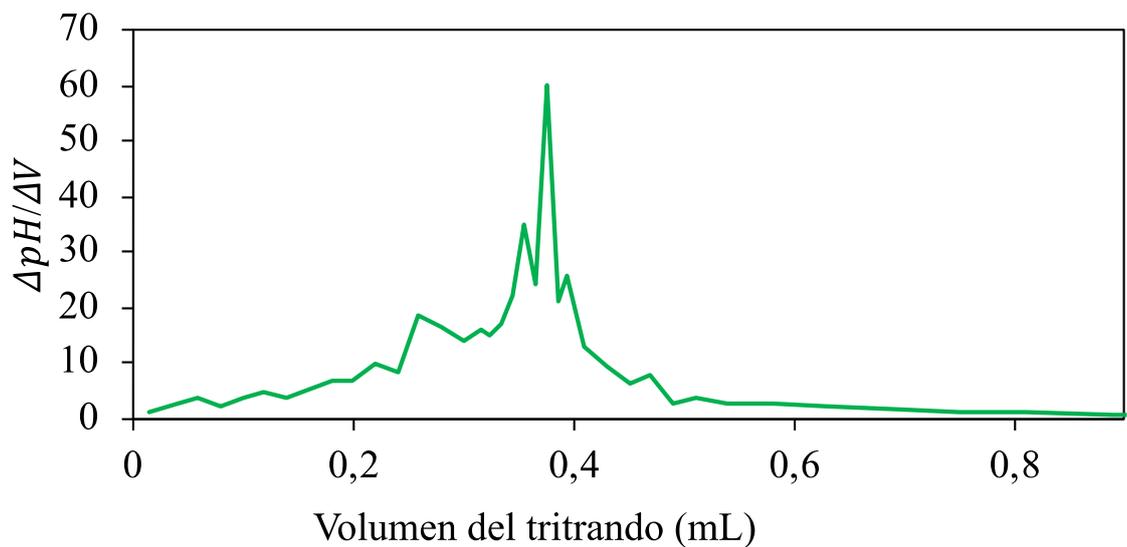


Figura 26. Gráfico de primera derivada.

Los cálculos para la determinación del pKa del verde de bromocresol pueden observarse en la Tabla 12.

Tabla 12. Cálculos para determinación de pKa de VBC

	Volumen equivalente	mEq de NaOH añadidos que corresponde al volumen equivalente		Moles VBC	Resta de mEq con moles de FeOCl/ Vol. Equivalente		pH a 0.0098 mEq de NaOH	
		m	x		m	y	m	y
m	-750000	m	18.5185	2.72E-05	0.0197	0.0098	m	0.0077
x	0.3698	x	0.0197				y	4.7900

El experimento permitió concluir que el pKa determinado experimentalmente es de 4.79, un valor similar a los reportados en bibliografía (67).

La Figura 27 relaciona la forma protonada y la forma deprotonada de VBC, la intersección entre ambos es el punto de equivalencia, que corresponde al pKa.4.79, lo cual nos permite concluir que por debajo de un valor de pH de 4.79 la molécula obtendrá una carga positiva y por encima de ese valor obtendrá una carga negativa.

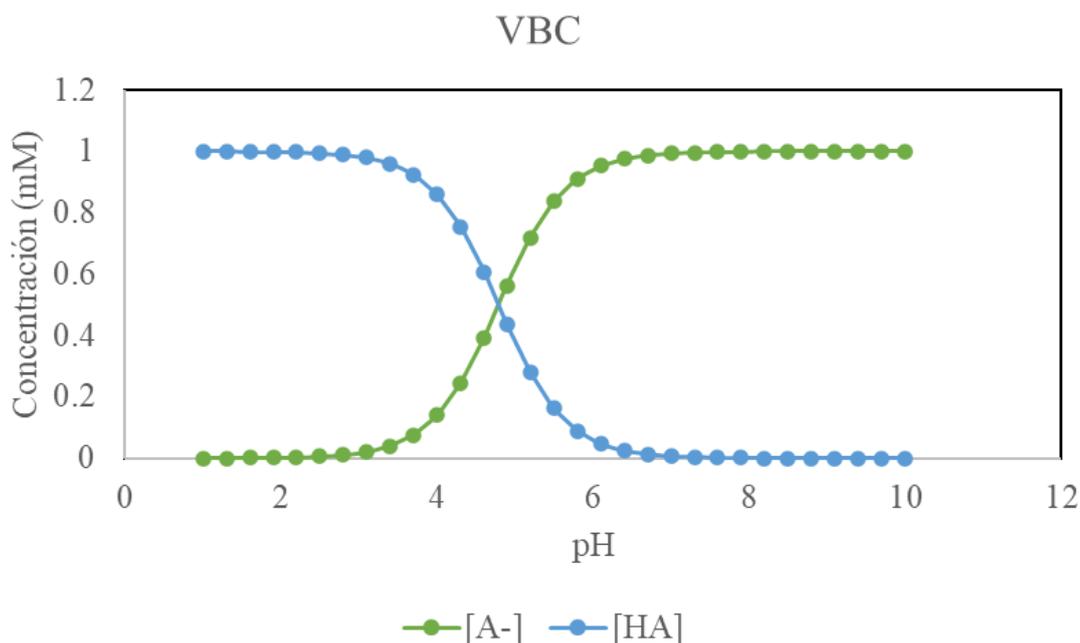


Figura 27. Relación entre anión y catión de VBC.

3.4. Determinación del potencial Zeta del FeOCl.

La determinación del potencial Zeta es trascendente para conocer la carga del catalizador y el comportamiento su comportamiento respecto al VBC en distintos pH de solución. Como se mencionó previamente la relación entre el pH y la carga del catalizador permite conocer su grado de atracción o repulsión electrostática, a un pH de la solución de VBC mayor al punto isoeléctrico del FeOCl, induciría a una carga negativa del catalizador; en consecuencia, atraería a la forma catiónica del VBC. Por otro lado, a valores bajos de pH los grupos funcionales del catalizador se protonan, lo cual induce una carga positiva en la superficie que atraerá la forma aniónica del VBC (46 - 47).

Los valores obtenidos de las mediciones de potencial Zeta a diferentes pH pueden ser observados en la Tabla 13.

Tabla 13. Relación de pH y potencial Z.

FeOCl	
pH	Potencial Z
2.51	22.4
3.02	33.5
4.04	28.6
5.1	26
6.19	-13.3
7.26	-6.04
8.08	-11.8
9.17	-22.1
10.13	-21.2

La Figura 28 muestra la relación de potencial Zeta y pH. El potencial Zeta del FeOCl permite indicar el punto isoeléctrico, es decir el pH en el cual la carga de la superficie del FeOCl cambia entre positiva y negativa (57).

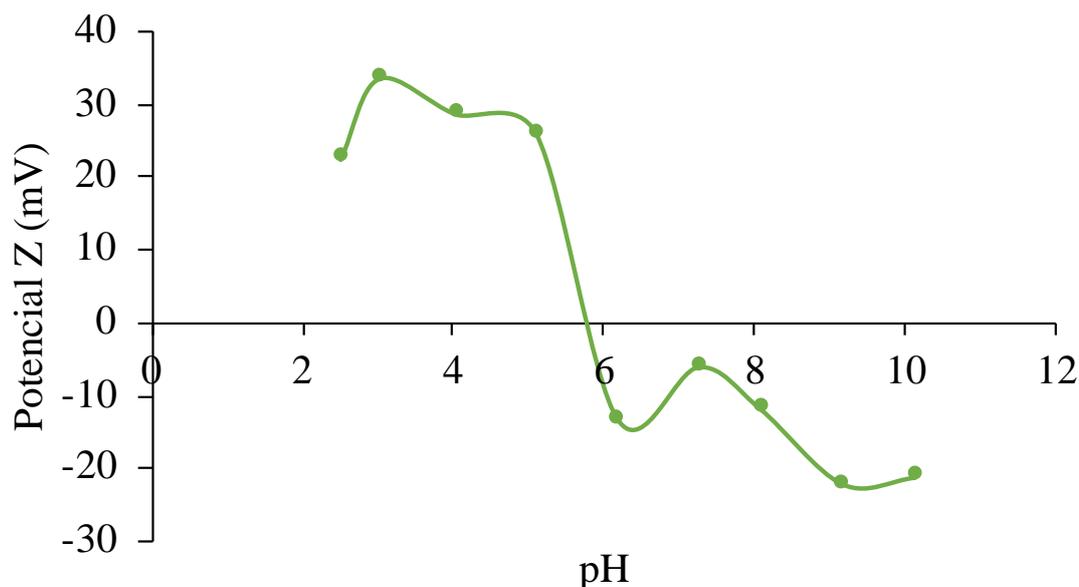


Figura 28. Gráfico de determinación de potencial Zeta de FeOCl.

El punto isoeléctrico del FeOCl se encuentra en 5.8 según los resultados obtenidos. Los resultados muestran que a valores de pH comprendidos entre 2.1 y aproximadamente 5.8 el FeOCl presentará una carga positiva en su superficie, y la electronegatividad del FeOCl entre los pH 5.8 y 10.13 promoverá la atracción electrostática entre el FeOCl y el VBC en su estado catiónico.

3.5. Propiedad de adsorción del FeOCl.

La adsorción es un parámetro de significancia para determinar la efectividad de la reacción Fenton, debido a que la producción de radicales hidroxilo atacan a los compuestos orgánicos adsorbidos en la superficie del catalizador. Además, a FeOCl se le ha atribuido una capacidad adsorptiva debido a propiedades como coordinación atómica conferidas por sus átomos de hierro (57). Para estudiar la influencia de la adsorción en la catálisis se midió la adsorción del VBC en el FeOCl en oscuridad y temperatura constante. Debido a que el pH es un factor que influye en grado de adsorción mediante el grado de ionización de los compuestos de la reacción se estudió su influencia sobre la capacidad de adsorción del FeOCl, además, se realizó una isoterma para estudiar la adsorción del FeOCl.

3.5.1. Influencia del pH.

Se investigó el efecto del pH inicial sobre la adsorción de FeOCl para el VBC, debido a que influye en la carga superficial del adsorbente (FeOCl) y el grado de ionización de las moléculas de adsorbato (VBC).

La Figura 29 muestra el grado de adsorción que presenta el FeOCl para el colorante a diferentes pH: 2, 3.6, 7, y 10 en un periodo de evaluación de 240 minutos. El pH 7 mostró una adsorción por encima del 93% lo cual podría explicarse en base al punto isoelectrico del FeOCl el cual se encuentra en un pH 5.8, es plausible que el pH inicial haya disminuido y haya ocurrido una floculación del colorante al no haber una diferencia de cargas. Sin embargo, a pH 3.6 el colorante se adsorbe a un 63%. Por otro lado, los pH de 2 y 10 presentaron una adsorción de un 28% y 1% respectivamente.

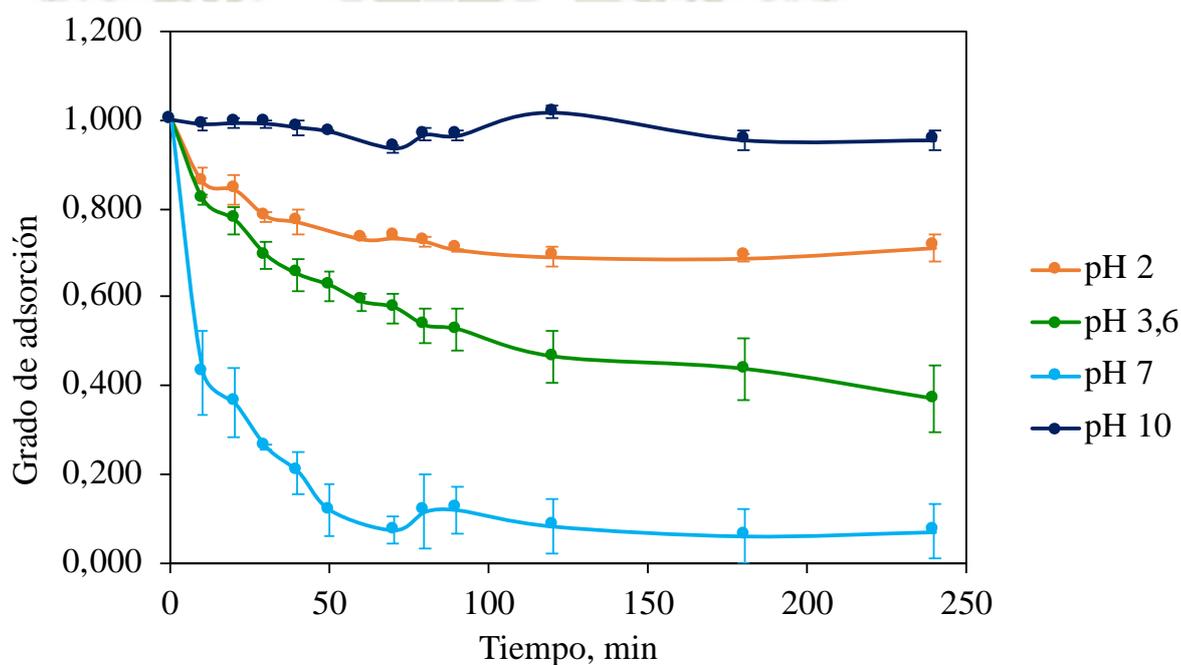


Figura 29. Grado de adsorción a diferentes pH.

La cinética de adsorción es la medida de adsorción con respecto al tiempo a una presión constante y se emplea para describir la tasa de retención de un soluto de un ambiente acuoso a la interfaz de fase sólida a una dosis de adsorbente a temperatura y pH determinados (93). Se calculó la cinética de adsorción del VBC a diferentes pH mediante la aproximación de Vermeulen, un modelo para la representación de intercambio iónico entre una fase sólida y una fase líquida con el propósito de

determinar los coeficientes de difusión, (94), (95). La Figura 30 muestra que se obtuvo una mejor cinética de adsorción a un pH 7 y en segundo lugar el pH 3.6; sin embargo, relacionando el potencial Zeta del catalizador respecto a la adsorción del VBC a un pH 7, donde el potencial Zeta indicaría que el FeOCl tiene una carga muy baja, siendo que alrededor de un pH 6 este presenta floculación, el VBC presenta cierta deprotonación a tal pH, sin embargo, es probable que la remoción del colorante haya sido influida por la carga muy baja que presenta FeOCl a tal pH. La Tabla 14 muestra los parámetros de correlación obtenidos.

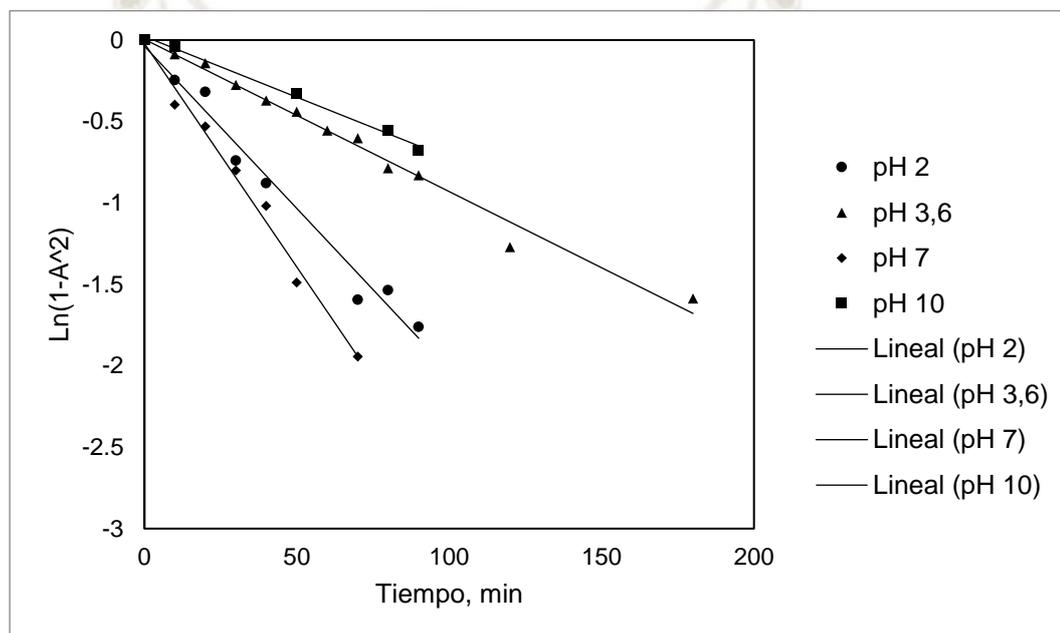


Figura 30. Cinética de Adsorción a diferentes pH.

Tabla 14. Parámetros de correlación de la cinética de adsorción.

pH	<i>K</i>	R
2	-0.0199	0.9788
3.6	-0.0094	0.9848
7	-0.0275	0.9875
10	-0.0075	0.994

3.5.2. Isotherma de adsorción.

La isoterma de adsorción relaciona la capacidad de adsorción del adsorbente y la concentración en equilibrio del adsorbato. Para ello se trabajó a diferentes concentraciones 8, 10, 20, 30 y 40 ppm de solución de VBC a pH 3.6.

El modelo de isoterma de Langmuir propone que la adsorción se localiza en una monocapa, y que los sitios de adsorción son homogéneos mientras que no ocurre interacción entre las moléculas de adsorbato, además que la máxima adsorción se da cuando la superficie del adsorbente esté completamente cubierta (96).

El resultado obtenido fue ajustado al modelo matemático de Langmuir como se puede observar en la Figura 31, indicando adsorción homogénea en todos los sitios activos. Los parámetros de equilibrio se muestran en la Tabla 15.

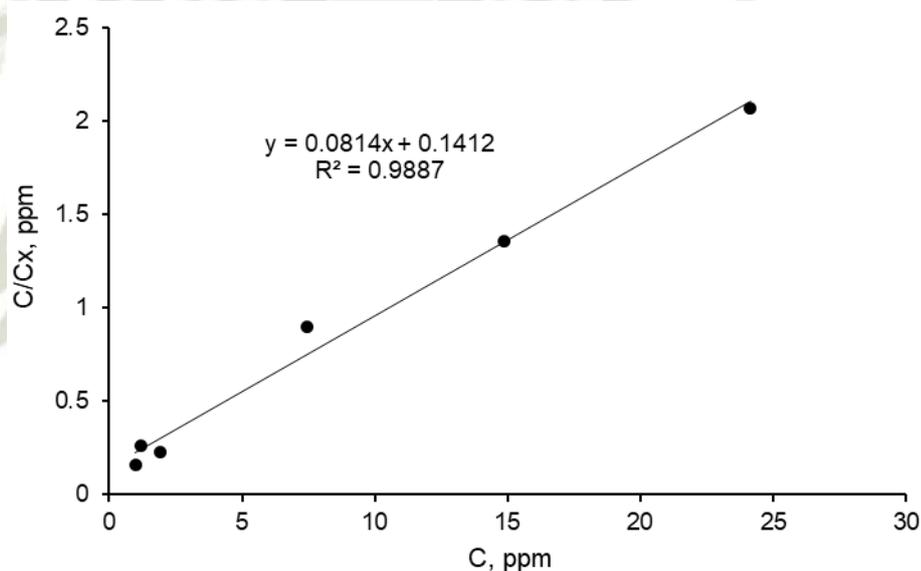


Figura 31. Isoterma de Langmuir.

Tabla 15. Parámetros de equilibrio de Langmuir para la adsorción de VBC por FeOCl.

Langmuir				
Intercepto	Pendiente	q_{\max} (mg/g)	K_L	R^2
0.1412	0.0814	7.0822	1.7346	0.9887

3.6. Degradación del VBC mediante procesos de oxidación avanzada.

3.6.1. Fenton.

Como se mencionó previamente la degradación de contaminantes en los procesos Fenton está relacionada con la influencia del pH y la dosis de oxidante, por tanto fueron parámetros a ser estudiados.

3.6.1.1. Influencia del pH.

Como se mencionó previamente el pH tiene influencia sobre los reactantes en los procesos Fenton. El FeOCl se ha reportado como un catalizador que presenta actividad y eficiencia en un amplio rango de pH. Por tanto, con el propósito de estudiar la influencia del pH del proceso heterogéneo Fenton empleando FeOCl. Se realizaron ensayos a pH 2, 3.6, 7 y 10 con réplicas por triplicado empleando una dosis de catalizador de 30 mg y una dosis de H₂O₂ 13.2mM por 100 mL de colorante de 40 ppm de concentración.

La Figura 32 compara el porcentaje de degradación de VBC a diferentes pH. Se puede observar que el pH 3.6 obtuvo el mejor desempeño respecto a los demás. Solo se necesitó 20 minutos para degradar hasta el 91% del colorante. Sin embargo, en el caso del pH 2 el porcentaje de degradación fue de 67% y 46% para el pH 7 a los 20 minutos respectivamente; y a los 180 minutos alcanzaron el 90 % de la degradación del verde de bromocresol. Este comportamiento nos permite inferir que a un pH inicial comprendido entre 2 y 7 el FeOCl mantiene un buen desempeño catalítico en el proceso Fenton respecto a otros procesos (54). En cambio, cuando la reacción Fenton ocurre a un pH alcalino extremo como lo es el pH 10, la tasa de degradación disminuye significativamente debido a que H₂O₂ es más susceptible a descomponerse en H₂O y O₂ en lugar de formar radicales libres (98).

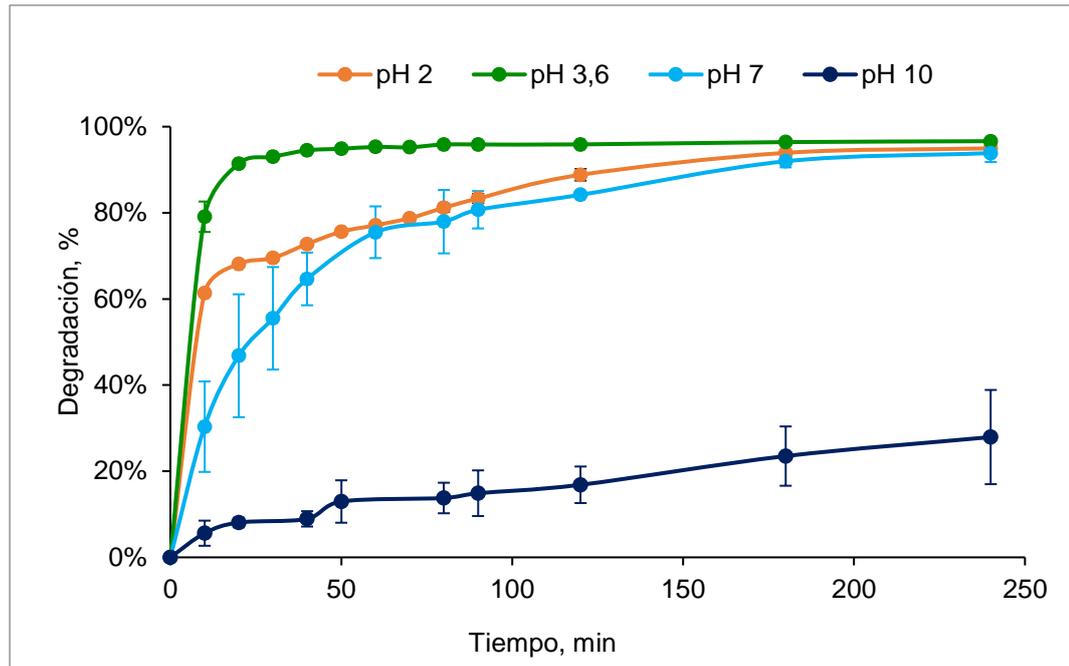


Figura 32. Porcentaje de degradación de VBC a diferentes pH.

Por otro lado, la Figura 33 muestra los valores linealizados para una cinética de primer orden donde se compara el desempeño de la degradación de colorante en los pH 2, 3.6, 7 y 10.

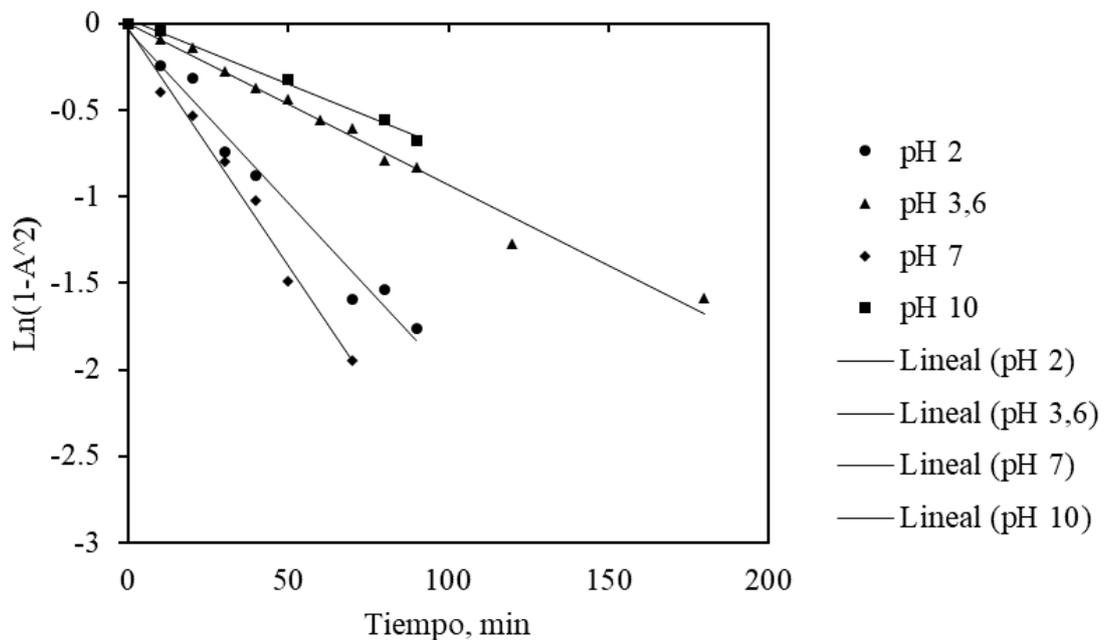


Figura 33. Cinética de Fenton a pH 2, 3.6, 7 y 10.

Tabla 16. Parámetros de correlación de cinética de Fenton.

pH	K	R^2
2	0.0097	0.9884
3.6	0.0112	0.9166
7	0.0156	0.9378
10	0.0013	0.9510

Comparación entre Adsorción y Fenton:

La Figura 34 compara la remoción de VBC por adsorción y la degradación del VBC por Fenton a distintos pH.

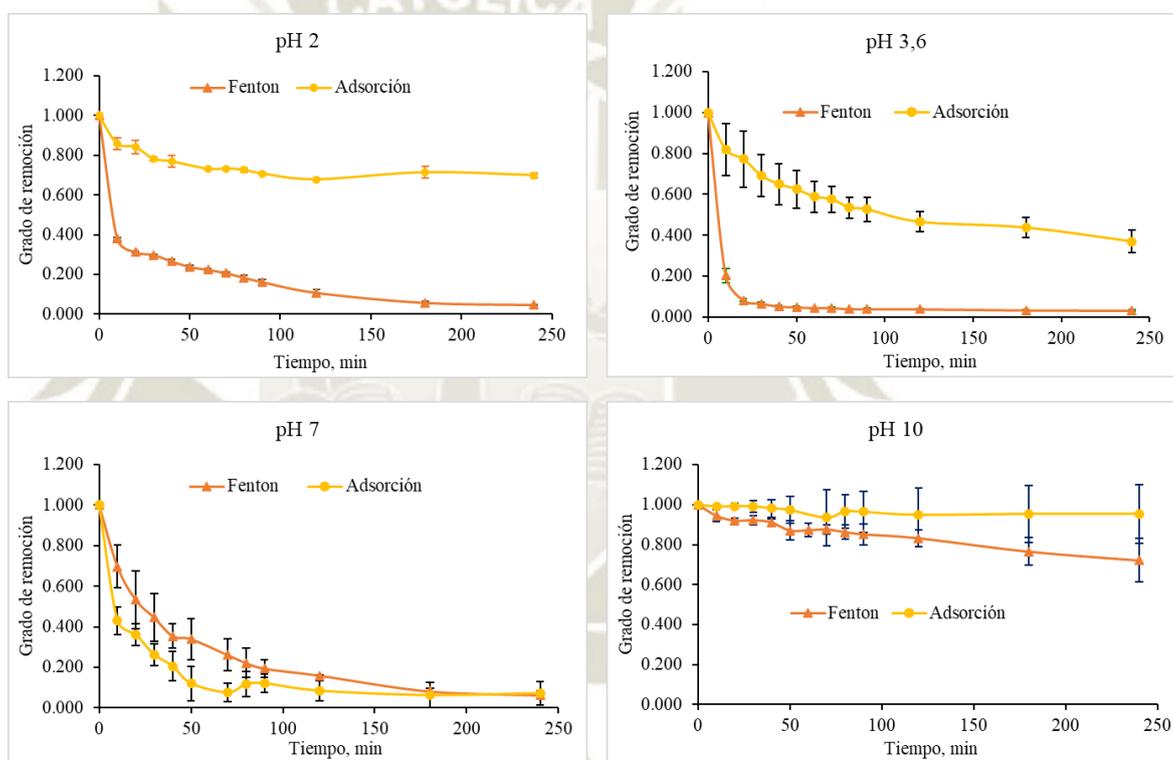


Figura 34. Comparación entre Adsorción y Fenton.

El proceso Fenton fue significativamente eficiente respecto a la adsorción en pH 2. Por otro lado, el proceso Fenton fue significativamente eficiente respecto a la adsorción en pH 3.6. El proceso de remoción fue más eficiente respecto Fenton en un pH 7, esto podría deberse a que en el ensayo de adsorción el $FeOCl$ posee una carga muy baja entonces el adsorbato pudo precipitar, sin embargo, en el ensayo Fenton no hubo un periodo de adsorción sino que el catalizador tuvo una superficie de contacto libre para desempeñar su mecanismo de óxido-reducción. En pH 10, sin

embargo, el proceso no es eficiente en ningún caso debido a que en Fenton a este pH el peróxido de hidrógeno tiende a transformarse en agua y oxígeno, y la adsorbancia no se da debido a la repulsión de cargas, la molécula de VBC a este pH se encuentra deprotonada y la carga superficial del FeOCl es negativa.

3.6.1.2. Influencia del H_2O_2 .

Cuando se estudian POA, sobretodo en el Fenton, se analiza la influencia en el agente oxidante. En este trabajo se analizó la influencia de la concentración del H_2O_2 en la degradación del verde de bromocresol. La Figura 35 muestra la degradación del colorante a diferentes concentraciones del H_2O_2 , 4.4 mM, 6.6 mM, 8.8 mM y 13.2 mM. El 90% de degradación de contaminante se logró a los 150 minutos a la dosis de 4.4mM en H_2O_2 , 80 minutos a la dosis de (6.6mM) , a los 60 minutos a la dosis de (8.8 mM) , y a los 20 minutos a la dosis de (13.2 mM).

Este experimento resultó en que la dosis de 13.2 mM (exceso) tuvo un buen desempeño lo cual nos permite inferir que no ha sido afectado por algún agente que disminuya (perjudique) su actividad oxidante. Por otro lado, las dosis de 6.6mM y 8.8mM tienen un comportamiento parecido ya que se observa un enlentecimiento en el desempeño del oxidante. En cambio, la menor dosis de H_2O_2 empleada (6.6mM) no presenta un buen desempeño en la degradación del colorante. Esto podría indicar que a menor dosis de H_2O_2 exista la probabilidad de que la catálisis de producción de radicales libres se vea afectada.

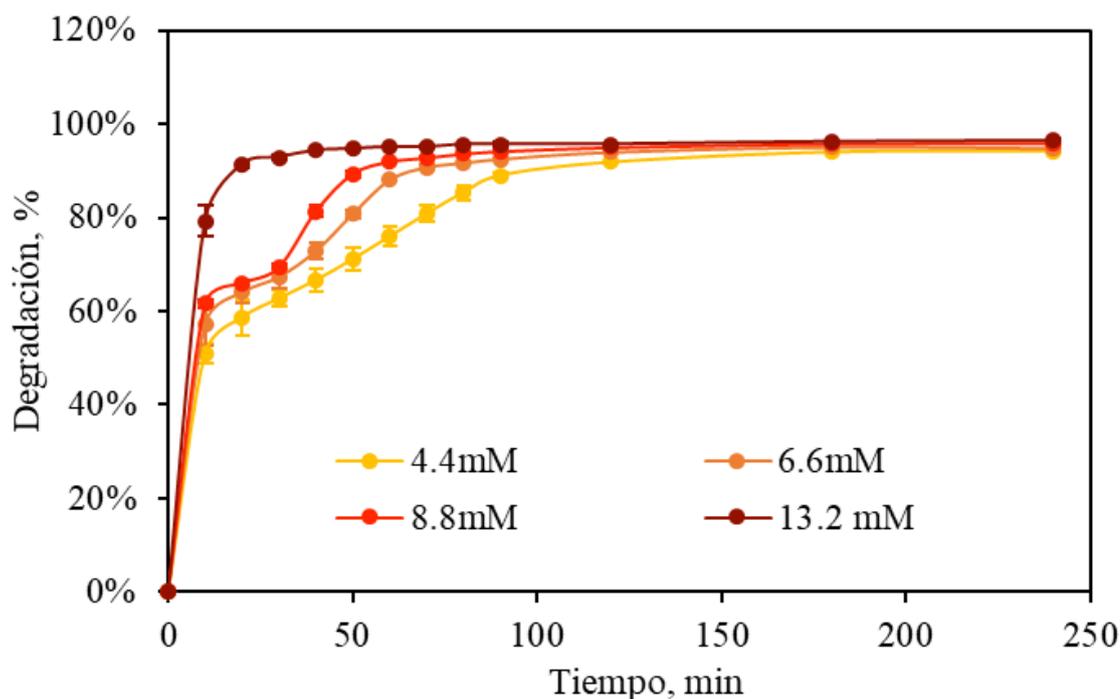


Figura 35. Porcentaje de degradación a diferentes dosis de peróxido de hidrógeno.

La Tabla 17 muestra los datos para la determinación del orden de velocidad por el método de las velocidades iniciales, resultado en orden parcial 1.

Tabla 17. Estimación del orden de reacción por el método de velocidades iniciales.

$[H_2O_2]_{inicial}$ (mM)	$[H_2O_2]_{final}$ (mM)	Δ Tiempo (min)	Velocidad inicial (mM min ⁻¹)
13.2	2.7324	10	0.2732
8.8	3.3730	10	0.3373
6.6	3.2142	10	0.3214
4.4	2.1591	10	0.2159

3.6.2. Foto-Fenton y Fotocatálisis.

Los POA Foto-Fenton y fotocatálisis se realizaron con el objetivo de evaluar el desempeño de FeOCl, como se mencionó previamente, el FeOCl posee una banda prohibida que podría ser beneficiosa en el desempeño de procesos fotoquímicos, los ensayos se realizaron a una irradiancia constante empleando el simulador SciSun 300.

Con base en los experimentos realizador en Fenton, se estimó que el pH óptimo de la reacción Fenton el cual fue 3.6, este pH fue elegido para el desarrollo de los experimentos de Foto-Fenton y fotocatalísis.

La Figura 36 muestra una comparación de la degradación del colorante empleando los 3 POA Foto-Fenton, Fotocatálisis y Fenton. El proceso Foto-Fenton a los 15 minutos demostró tener una eficiencia del 98%, sin embargo, en fotocatalísis la degradación fue de 22% y en 60 minutos de evaluación consiguió degradar un 56% de contaminante.

El desempeño de Fotocatálisis respecto a Foto-Fenton y Fenton. El desempeño de FeOCl en Fotocatálisis se podría deber a la estrecha bandgap del oxiclورو, lo cual justificaría que no haya un desempeño eficiente solo como fotocatalizador, por otro lado, el desempeño de FeOCl en la reacción de Foto-Fenton es altamente eficiente por la excitación de los electrones de su banda de valencia mediados por los fotones provistos por la irradiación de luz.

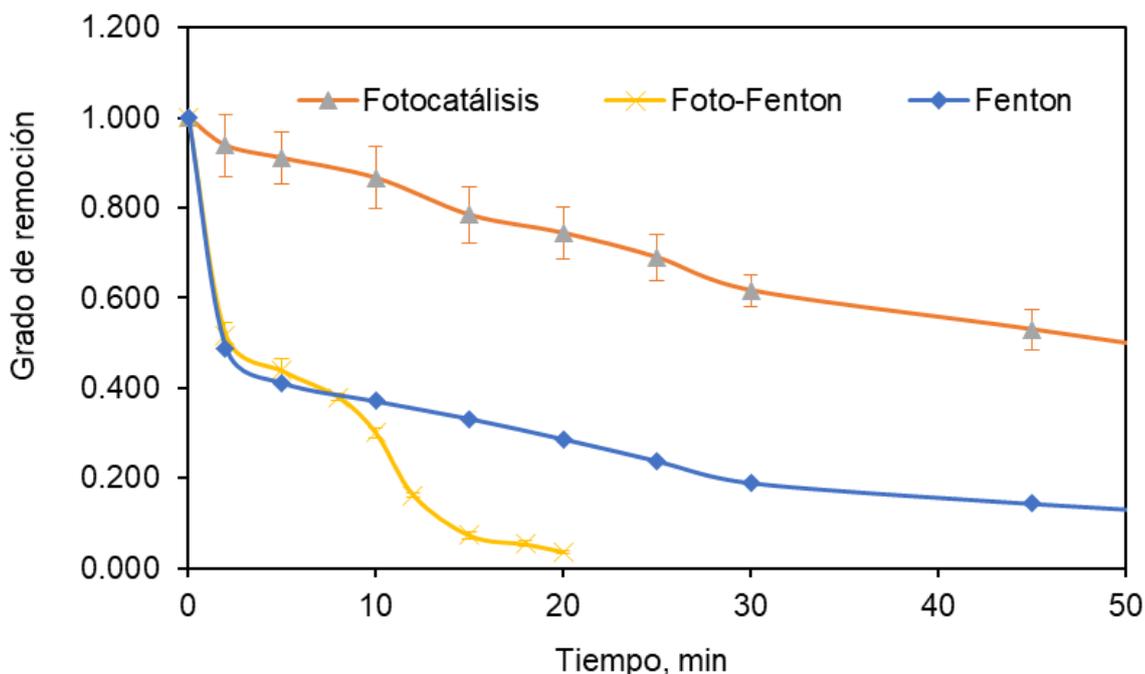


Figura 36. Comparación entre Fotocatálisis, Foto-Fenton y Fenton.

Conclusiones.

1. Se sintetizó y caracterizó el FeOCl de manera óptima.
2. Se demostró que el pH del colorante verde de bromocresol tiene una gran influencia en el desempeño tanto en la capacidad adsortiva del catalizador como en la reacción Fenton.
3. El catalizador FeOCl demostró ser eficiente en el proceso Fenton en un rango de pH de 2 a 7, presentando un mejor desempeño a pH 3.6.
4. La dosis de peróxido de hidrogeno como agente oxidante es determinante para la degradación eficiente del colorante verde de bromocresol en la reacción Fenton.
5. El proceso de Foto-Fenton fue el POA en el cual el FeOCl tuvo un mejor desempeño como catalizador con un porcentaje de degradación del 93 % en 15 minutos de reacción a una irradiancia de 100 mW.cm^2 empleando una dosis baja de peróxido de hidrógeno.
6. En el proceso de Fotocatálisis el catalizador FeOCl no mostró un desempeño óptimo para la degradación del colorante debido a la estrecha banda de bandgap de su estructura química.



Perspectivas.

- Evaluar otros parámetros que podrían influir en la eficiencia del catalizador FeOCl para la degradación del verde de bromocresol: concentración de colorante, y dosis de catalizador.
- Evaluar el proceso Foto-Fenton sobre efluentes de agua residuales como tratamiento terciario empleando la luz solar natural.
- Emplear la metodología para degradar fármacos
- Realizar estudios empleando un espectrofotómetro de masas para determinar los productos secundarios de la degradación del contaminante.
- Emplear la tecnología de membrana para recuperar el catalizador usado después de los procesos para evaluar nuevamente su eficacia.

Referencias bibliográficas.

1. Galindo-Miranda JM, Guízar-González C, Becerril-Bravo EJ, Moeller-Chávez G, León-Becerril E, Vallejo-Rodríguez R. Occurrence of emerging contaminants in environmental surface waters and their analytical methodology - A review [Internet]. Vol. 19, Water Science and Technology: Water Supply. IWA Publishing; 2019 [cited 2021 May 19]. p. 1871–84. Available from: <http://iwaponline.com/ws/article-pdf/19/7/1871/661288/ws019071871.pdf>
2. Morin-Crini N, Lichtfouse E, Fourmentin M, Ribeiro ARL, Noutsopoulos C, Mapelli F, et al. Remediation of Emerging Contaminants. 2021;1–106.
3. Sauvé S, Desrosiers M. A review of what is an emerging contaminant [Internet]. Vol. 8, Chemistry Central Journal. BioMed Central; 2014 [cited 2021 Mar 2]. p. 15. Available from: [/pmc/articles/PMC3938815/](https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/25811115/)
4. Atalay S, Ersöz G. Advanced Oxidation Processes. In Springer, Cham; 2016 [cited 2021 May 18]. p. 23–34. Available from: https://bibliotecadb.uantof.cl:2300/chapter/10.1007/978-3-319-28950-2_3
5. Ji XX, Wang HF, Hu PJ. First principles study of Fenton reaction catalyzed by FeOCl: reaction mechanism and location of active site. Rare Metals [Internet]. 2019 Aug 12 [cited 2020 Jun 20];38(8):783–92. Available from: <https://link.springer.com/article/10.1007/s12598-018-1140-9>
6. 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. Composites Communications. 2021 Oct 1;27:100811.
7. Ifebajo AO, Oladipo AA, Gazi M. Efficient removal of tetracycline by CoO/CuFe₂O₄ derived from layered double hydroxides. Environmental Chemistry Letters. 2019 Mar 1;17(1):487–94.
8. The United Nations world water development report 2015: water for a ... - Connor, Richard - Google Books [Internet]. [cited 2022 Apr 20]. Available from: https://books.google.com.pe/books?hl=en&lr=&id=zQV1CQAAQBAJ&oi=fnd&pg=PR1&ots=9j-HedeqLj&sig=w1jx_9JLWUwoSsFf09t3WPubrqQ&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false
9. Wastewater Treatment by Reverse Osmosis Process - Mudhar Al-Obaidi, Chakib Kara-Zaitri, I. M. Mujtaba - Google Books [Internet]. [cited 2022 Apr 19].
10. Kurwadkar S. Occurrence and distribution of organic and inorganic pollutants in groundwater. Water Environment Research [Internet]. 2019 Oct 1 [cited 2022 May

- 5];91(10):1001–8. Available from:
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/wer.1166>
11. Miklos DB, Remy C, Jekel M, Linden KG, Drewes JE, Hübner U. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. *Water Research*. 2018 Aug 1;139:118–31.
 12. Villena Chávez JA. Calidad del agua y desarrollo sostenible. *Revista Peruana de Medicina Experimental y Salud Publica* [Internet]. 2018 Apr 1 [cited 2022 May 6];35(2):304–8. Available from:
http://www.scielo.org.pe/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1726-46342018000200019&lng=es&nrm=iso&tlng=es
 13. Archer E, Petrie B, Kasprzyk-Hordern B, Wolfaardt GM. The fate of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs), endocrine disrupting contaminants (EDCs), metabolites and illicit drugs in a WWTW and environmental waters. *Chemosphere*. 2017;174:437–46.
 14. Gadipelly C, Pérez-González A, Yadav GD, Ortiz I, Ibáñez R, Rathod VK, et al. Pharmaceutical industry wastewater: Review of the technologies for water treatment and reuse [Internet]. Vol. 53, *Industrial and Engineering Chemistry Research*. American Chemical Society; 2014 [cited 2020 Sep 6]. p. 11571–92. Available from:
<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie501210j>
 15. Taheran M, Brar SK, Verma M, Surampalli RY, Zhang TC, Valero JR. Membrane processes for removal of pharmaceutically active compounds (PhACs) from water and wastewaters. *Science of the Total Environment*. 2016;547:60–77.
 16. Monge S, Torres A, Ribeiro R, Silva A, Bengoa C. Manual técnico sobre procesos de oxidación avanzada aplicados al tratamiento de aguas residuales industriales [Internet]. 2018. 60 p. Available from: <http://triton-cyted.com/wp-content/uploads/2019/04/Manual-sobre-oxidaciones-avanzadas.pdf>
 17. Poerio T, Piacentini E, Mazzei R. Membrane Processes for Microplastic Removal. *Molecules* 2019, Vol 24, Page 4148 [Internet]. 2019 Nov 15 [cited 2022 May 4];24(22):4148. Available from: <https://www.mdpi.com/1420-3049/24/22/4148/htm>
 18. Sousa JCG, Ribeiro AR, Barbosa MO, Ribeiro C, Tiritan ME, Pereira MFR, et al. Monitoring of the 17 EU Watch List contaminants of emerging concern in the Ave and the Sousa Rivers. *Science of The Total Environment*. 2019 Feb 1;649:1083–95.
 19. Petrie B, Barden R, Kasprzyk-Hordern B. A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring. *Water Research*. 2015 Apr 1;72:3–27.

20. Estudio: Diagnóstico situacional de los Sistemas de Tratamiento de Aguas Residuales en las EPS del Perú y propuestas de solución [Internet]. [cited 2022 May 4]. Available from: <https://repositorio.ana.gob.pe/handle/20.500.12543/4615>
21. Nilsen E, Smalling KL, Ahrens L, Gros M, Miglioranza KSB, Picó Y, et al. Critical review: Grand challenges in assessing the adverse effects of contaminants of emerging concern on aquatic food webs. *Environmental Toxicology and Chemistry* [Internet]. 2019 Jan 1 [cited 2021 Mar 2];38(1):46–60. Available from: <http://doi.wiley.com/10.1002/etc.4290>
22. Glaze WH, Kang JW, Chapin DH. The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone: Science & Engineering* [Internet]. 1987 Sep 1 [cited 2021 May 18];9(4):335–52. Available from: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01919518708552148>
23. Pandis PK, Kalogirou C, Kanellou E, Vaitsis C, Savvidou MG, Sourkouni G, et al. Key Points of Advanced Oxidation Processes (AOPs) for Wastewater, Organic Pollutants and Pharmaceutical Waste Treatment: A Mini Review. *ChemEngineering* 2022, Vol 6, Page 8 [Internet]. 2022 Jan 18 [cited 2022 May 10];6(1):8. Available from: <https://www.mdpi.com/2305-7084/6/1/8/htm>
24. Krystynik P. Advanced Oxidation Processes (AOPs) – Utilization of Hydroxyl Radical and Singlet Oxygen. *Reactive Oxygen Species [Working Title]* [Internet]. 2021 Jun 8 [cited 2022 May 24]; Available from: [undefined/state.item.id](https://www.researchgate.net/publication/353119303)
25. Advanced Oxidation Processes - Applications, Trends, and Prospects. *Advanced Oxidation Processes - Applications, Trends, and Prospects*. 2020 Jun 12;
26. Majumder A, Gupta B, Gupta AK. Pharmaceutically active compounds in aqueous environment: A status, toxicity and insights of remediation. *Environmental Research* [Internet]. 2019 Sep 1 [cited 2020 May 3];176:108542. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0013935119303391?via%3Dihub>
27. Mirzaei A, Chen Z, Haghightat F, Yerushalmi L. Removal of pharmaceuticals from water by homo/heterogenous Fenton-type processes – A review. Vol. 174, *Chemosphere*. Elsevier Ltd; 2017. p. 665–88.
28. Xu M, Wu C, Zhou Y. Advancements in the Fenton Process for Wastewater Treatment. In: *Advanced Oxidation Processes - Applications, Trends, and Prospects* [Internet]. IntechOpen; 2020 [cited 2020 Aug 28]. Available from: www.intechopen.com

29. Wang N, Zheng T, Zhang G, Wang P. A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2016 Mar 1;4(1):762–87.
30. Sun S, Yao H, Fu W, Xue S, Zhang W. Enhanced degradation of antibiotics by photo-fenton reactive membrane filtration. *Journal of Hazardous Materials*. 2020 Mar 15;386.
31. Weckhuysen BM, Yu J. Recent advances in zeolite chemistry and catalysis [Internet]. Vol. 44, *Chemical Society Reviews*. Royal Society of Chemistry; 2015 [cited 2021 Jan 10]. p. 7022–4. Available from: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2015/cs/c5cs90100f>
32. TEKIN H, BILKAY O, ATABERK S, BALTA T, CERIBASI I, SANIN F, et al. Use of Fenton oxidation to improve the biodegradability of a pharmaceutical wastewater. *Journal of Hazardous Materials* [Internet]. 2006 Aug 21 [cited 2022 May 4];136(2):258–65. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389405008186>
33. Kuan CC, Chang SY, Schroeder SLM. Fenton-like oxidation of 4-chlorophenol: Homogeneous or heterogeneous? *Industrial and Engineering Chemistry Research* [Internet]. 2015 Aug 26 [cited 2020 Sep 7];54(33):8122–9. Available from: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>
34. Rodríguez R, Espada JJ, Pariente MI, Melero JA, Martínez F, Molina R. Comparative life cycle assessment (LCA) study of heterogeneous and homogenous Fenton processes for the treatment of pharmaceutical wastewater. *Journal of Cleaner Production*. 2016 Jun 15;124:21–9.
35. Rakhshandehroo GR, Salari M, Nikoo MR. Optimization of degradation of ciprofloxacin antibiotic and assessment of degradation products using full factorial experimental design by fenton homogenous process. *Global Nest Journal*. 2018;20(2):324–32.
36. Wang J, Tsai M che, Lu Z, Li Y, Huang G, Wang H, et al. pH-Dependent Structure–Activity Relationship of Polyaniline-Intercalated FeOCl for Heterogeneous Fenton Reactions. *ACS Omega* [Internet]. 2019 Dec 24 [cited 2021 Oct 12];4(26):21945–53. Available from: <https://bibliotecadb.uantof.cl:2093/doi/full/10.1021/acsomega.9b03008>
37. Hamd WS, Dutta J. Chapter 11 - Heterogeneous photo-Fenton reaction and its enhancement upon addition of chelating agents [Internet]. *Nanomaterials for the*

- Detection and Removal of Wastewater Pollutants. Elsevier Inc.; 2020. 303–330 p.
Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-818489-9.00011-6>
38. Litter MI, Slodowicz M. An overview on heterogeneous Fenton and photoFenton reactions using zerovalent iron materials. *Journal of Advanced Oxidation Technologies* [Internet]. 2017 Jan 1 [cited 2022 May 24];20(1). Available from: <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/jaots-2016-0164/html?lang=en>
 39. Anis M, Haydar S. Heterogeneous Fenton Oxidation of Caffeine Using Zeolite-Supported Iron Nanoparticles. *Arabian Journal for Science and Engineering*. 2019 Jan 24;44(1):315–28.
 40. Zhang S, Sun M, Hedtke T, Deshmukh A, Zhou X, Weon S, et al. Mechanism of Heterogeneous Fenton Reaction Kinetics Enhancement under Nanoscale Spatial Confinement. *Environmental Science and Technology*. 2020 Sep 1;54(17):10868–75.
 41. Photo-Fenton performance and mechanism of g-C₃N₄/FeOCl nanocomposite under simulate sunlight - Abstract - Europe PMC [Internet]. [cited 2022 May 12]. Available from: <https://europepmc.org/article/ppr/ppr449896>
 42. 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. *Environmental Science & Technology Letters* [Internet]. 2018 [cited 2020 Jun 19]; Available from: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.estlett.8b00065>
 43. Shokri A, Fard MS. A critical review in Fenton-like approach for the removal of pollutants in the aqueous environment. *Environmental Challenges* [Internet]. 2022 Apr 1 [cited 2022 May 26];7:100534. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2667010022000920>
 44. Aramyan SM. Advances in Fenton and Fenton Based Oxidation Processes for Industrial Effluent Contaminants Control-A Review. *International Journal of Environmental Sciences & Natural Resources*. 2017 Jun 2;2(4).
 45. Qiao XX, Yu K, Xu JY, Cai YL, Li YF, Cao HL, et al. Engineered nanoscale schwertmannites as Fenton-like catalysts for highly efficient degradation of nitrophenols. *Applied Surface Science*. 2021 May 15;548:149248.
 46. Ohtani B. Photocatalyst. *Encyclopedia of Applied Electrochemistry*. 2014;1529–32.
 47. Jain B, Singh AK, Kim H, Lichtfouse E, Sharma VK. Treatment of organic pollutants by homogeneous and heterogeneous Fenton reaction processes. *Environmental Chemistry Letters* 2018 16:3 [Internet]. 2018 Apr 20 [cited 2021 Aug 2];16(3):947–67. Available from: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10311-018-0738-3>

48. Regeneración de aguas mediante foto-Fenton solar, una tecnología en desarrollo - Artículos y Reportajes [Internet]. [cited 2022 May 31]. Available from: <https://www.retema.es/articulo/regeneracion-de-aguas-mediante-foto-fenton-solar-una-tecnologia-en-desarrollo-IGsBe>
49. Mouhoub I, Bouanimba N, Laid N, Sehili T. Photodegradation of Cyproheptadine using heterogeneous iron oxide–oxalate complex system under UV illumination. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2020 Jul 1;398.
50. Esteban Henríquez Poblete A, Co-guía P, Mansilla González H. Síntesis y modificación de materiales con actividad fotocatalítica para la oxofuncionalización selectiva de hidrocarburos.
51. Síntesis de partículas mesoporosas de TiO₂ y estudio cinético de la fotodegradación de azul de metileno Synthesis of TiO₂ mesoporous particles and kinetic study of the methylene blue photodegradation [Internet]. [cited 2022 May 12]. Available from: https://www.researchgate.net/publication/338412374_Sintesis_de_particulas_mesoporosas_de_TiO2_y_estudio_cinetico_de_la_fotodegradacion_de_azul_de_metileno_Synthesis_of_TiO2_mesoporous_particles_and_kinetic_study_of_the_methylene_blue_photodegradation
52. Wang J, Wen Y, Wang H, Liu H, Yang X. FeOCl and Its Intercalation Compounds: Structures, Properties and Applications. *Progress in Chemistry* [Internet]. 2021 Feb 24 [cited 2022 May 10];33(2):263. Available from: <https://manu56.magtech.com.cn/progchem/EN/10.7536/PC200457>
53. Yu T, Li Q, Zhao X, Xia H, Ma L, Wang J, et al. Nanoconfined Iron Oxychloride Material as a High-Performance Cathode for Rechargeable Chloride Ion Batteries. 2017 [cited 2021 Aug 30]; Available from: <http://pubs.acs.org/journal/aelccp>
54. Yang X jing, Xu X meng, Xu J, Han Y fan. Iron Oxychloride (FeOCl): An Efficient Fenton-Like Catalyst for Producing Hydroxyl Radicals in Degradation of Organic Contaminants. *J Am Chem Soc*. 2013 Oct 16;135(43):16058–61.
55. Zhang N, Zhang G, Huang T, Chong S, Liu Y. Fe₃O₄ and Fe₃O₄/Fe²⁺/Fe₀ catalyzed fenton-like process for advanced treatment of pharmaceutical wastewater. *Desalination and Water Treatment*. 2017 Oct 1;93:100–8.
56. Zhang J, Liu G, Liu S. 2D/2D FeOCl/graphite oxide heterojunction with enhanced catalytic performance as a photo-Fenton catalyst. *New Journal of Chemistry* [Internet]. 2018 Apr 30 [cited 2022 May 10];42(9):6896–902. Available from: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2018/nj/c8nj00647d>

57. Luo J, Sun M, Ritt CL, Liu X, Pei Y, Crittenden JC, et al. Tuning pb(ii) adsorption from aqueous solutions on ultrathin iron oxychloride (FeOCl) nanosheets. *Environmental Science and Technology* [Internet]. 2019 [cited 2022 Apr 24]; Available from: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acs.est.8b07027>
58. Shi X, Cui C, Zhang L, Zhang J, Liu G. FeOCl/Ln (Ln = La or Y): efficient photo-Fenton catalysts for ibuprofen degradation. *New Journal of Chemistry* [Internet]. 2019 Oct 21 [cited 2022 Apr 24];43(41):16273–80. Available from: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2019/nj/c9nj03746b>
59. Zhang J, Yang M, Lian Y, Zhong M, Sha J, Liu G, et al. Ce³⁺ self-doped CeO_x/FeOCl: an efficient Fenton catalyst for phenol degradation under mild conditions. *Dalton Transactions* [Internet]. 2019 Mar 5 [cited 2022 Apr 24];48(10):3476–85. Available from: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2019/dt/c8dt04269a>
60. Adityosulindro S, Julcour C, Barthe L. Heterogeneous Fenton oxidation using Fe-ZSM5 catalyst for removal of ibuprofen in wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2018 Oct 1;6(5):5920–8.
61. Asadzadeh-Khaneghah S, Habibi-Yangjeh A, Seifzadeh D, Chand H, Krishnan V. Visible-light-activated g-C₃N₄ nanosheet/carbon dot/FeOCl nanocomposites: Photodegradation of dye pollutants and tetracycline hydrochloride. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2021 May 20;617.
62. Chen M, Xu H, Zhang X, Li D, Xia D. Mechanism of heterogeneous activation of persulfate with FeOCl under visible light irradiation. *Journal of Materials Research* 2018 33:21 [Internet]. 2018 Nov 1 [cited 2022 May 9];33(21):3549–58. Available from: <https://link.springer.com/article/10.1557/jmr.2018.246>
63. Zhang J, Liu G, Wang P, Liu S. Facile synthesis of FeOCl/iron hydroxide hybrid nanosheets: Enhanced catalytic activity as a Fenton-like catalyst. *New Journal of Chemistry* [Internet]. 2017 Sep 11 [cited 2021 May 18];41(18):10339–46. Available from: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2017/nj/c7nj01993a>
64. Liu X, Zhang W, Mao L, Yin Y, Hu L. Synthesis of FeOCl-MoS₂ with excellent adsorption performance for methyl orange. *Journal of Materials Science*. 2021 Apr 1;56(11):6704–18.
65. Qu S, Wang W, Pan X, Li C. Improving the Fenton catalytic performance of FeOCl using an electron mediator. *Journal of Hazardous Materials*. 2020 Feb 15;384.

66. 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. *Environmental Science and Technology Letters*. 2018;5(3):186–91.
67. Shokrollahi A, Firoozbakht. F. Determination of the acidity constants of neutral red and bromocresol green by solution scanometric method and comparison with spectrophotometric results. *Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences*. 2016 Mar 1;5(1):13–20.
68. bromocresol green | Ligand page | IUPHAR/BPS Guide to PHARMACOLOGY [Internet]. [cited 2022 May 27]. Available from: <https://www.guidetopharmacology.org/GRAC/LigandDisplayForward?ligandId=4530>
69. Bromocresol green | C₂₁H₁₄Br₄O₅S - PubChem [Internet]. [cited 2022 May 10]. Available from: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Bromocresol-green>
70. [bromocresol green] [Internet]. [cited 2022 May 27]. Available from: <https://www.degruyter.com/database/IUPAC/entry/iupac.compound.6451/html>
71. Kahlert H, Meyer G, Albrecht A. Colour maps of acid–base titrations with colour indicators: how to choose the appropriate indicator and how to estimate the systematic titration errors. *ChemTexts* [Internet]. 2016 Jun 1 [cited 2022 Jun 8];2(2):1–28. Available from: <https://link.springer.com/article/10.1007/s40828-016-0026-4>
72. Bromocresol Green pH Tester [Internet]. [cited 2022 Jun 8]. Available from: http://mslavenda.com/bromocresol_green.htm
73. Alarcon B, Previdello F, Rodrigues De Carvalho F, Tessaro AL, Roberto De Souza V, Hioka N. O pK A DE INDICADORES ÁCIDO-BASE E OS EFEITOS DE SISTEMAS COLOIDAIIS. *Quim Nova*. 2006;29(3):600–6.
74. Harris DC. ANALISIS QUIMICO CUANTITATIVO / Daniel C. Harris. [Internet]. 2012. 942 p. Available from: https://www.academia.edu/40610014/Análisis_químico_cuantitativo_3a_ed_nodrm
75. Donald L. Pavia GML. *Introdion to spectroscopy* [Internet]. 2015 [cited 2021 Aug 30]. Available from: https://www.researchgate.net/publication/44372742_Introduction_to_spectroscopy_Donald_L_Pavia_Gary_M_Lampman_George_S_Kriz_and_James_R_Vyvyan
76. David G. Watson. *Pharmaceutical Analysis* 5th edition. 2020;394–5.
77. Guía U, Barwick LGC Pedro Morillas Bravo VP, R Ellison SL, F Gjengedal EL. *Guía Eurachem La Adecuación al Uso de los Métodos Analíticos Primera Edición*

- Española Agradecimientos Grupo del proyecto. [cited 2022 May 11]; Available from: www.eurachem.org
78. Química Analítica, 6ta Edición - Gary D. Christian | Daniel Iván Castro Lara [Internet]. [cited 2022 May 11]. Available from: https://www.academia.edu/37327304/Quimica_Analitica_6ta_Edicion_Gary_D_Christian
 79. Miller JN (James N), Miller JC (Jane C. Statistics and chemometrics for analytical chemistry. 2005;268.
 80. Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry. 2001;
 81. Chapter 10 Microfluidic methods for measuring zeta potential. Interface Science and Technology. 2004;2(C):617–40.
 82. Zetasizer Manual.
 83. Seybold PG, Shields GC. Computational estimation of pKa values. Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science. 2015 May 1;5(3):290–7.
 84. Lützenkirchen J, Preočanin T, Kovačević D, Tomišić V, Lövgren L, Kallay N. Potentiometric titrations as a tool for surface charge determination. Croatica Chemica Acta. 2012 Dec;85(4):391–417.
 85. Harvey D. Modern analytical chemistry. 2000;798.
 86. Patiha, Herald E, Hidayat Y, Firdaus M. The langmuir isotherm adsorption equation: The monolayer approach. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2016 Feb 5;107(1).
 87. Meroufel B, Benali O, Benyahia M, Benmoussa Y, Zenasni MA. Adsorptive removal of anionic dye from aqueous solutions by Algerian kaolin: Characteristics, isotherm, kinetic and thermodynamic studies. J Mater Environ Sci. 2013;4(3):482–91.
 88. Adsorción de calcio utilizando carbón activado obtenido de Cassia fistula y cáscaras de naranja (Citrus sinensis) | Ciencia [Internet]. [cited 2022 May 15]. Available from: <https://produccioncientificaluz.org/index.php/ciencia/article/view/22315>
 89. Hammond KD, Conner WC. Analysis of Catalyst Surface Structure by Physical Sorption. Advances in Catalysis. 2013 Jan 1;56:1–101.
 90. Wang L, Li B, Dionysiou DD, Chen B, Yang J, Li J. Overlooked Formation of H₂O₂ during the Hydroxyl Radical-Scavenging Process When Using Alcohols as Scavengers. Environmental Science and Technology. 2022 Mar 15;56(6):3386–96.
 91. 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. Research on Chemical

- Intermediates [Internet]. 2021 Feb 1 [cited 2022 May 5];47(2):795–811. Available from: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11164-020-04298-2>
92. Yu T, Yang R, Zhao X, Shen X. Polyaniline-Intercalated FeOCl Cathode Material for Chloride-Ion Batteries. *ChemElectroChem* [Internet]. 2019 Mar 15 [cited 2022 Jun 8];6(6):1761–7. Available from: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/celec.201801803>
93. William Kajjumba G, Emik S, Öngen A, Kurtulus Özcan H, Aydın S. Modelling of Adsorption Kinetic Processes—Errors, Theory and Application. *Advanced Sorption Process Applications* [Internet]. 2018 Nov 5 [cited 2022 May 29]; Available from: [undefined/state.item.id](https://www.item.id)
94. Li Z, Liu Y, Wang H, Tsai CJ, Yang X, Xing Y, et al. A numerical modelling study of SO₂ adsorption on activated carbons with new rate equations. *Chemical Engineering Journal*. 2018 Dec 1;353:858–66.
95. Yao C, Zhu C. A new multi-mechanism adsorption kinetic model and its relation to mass transfer coefficients. *Surfaces and Interfaces*. 2021 Oct 1;26:101422.
96. Liu X, Zhang W, Mao L, Yin Y, Hu L. Synthesis of FeOCl-MoS₂ with excellent adsorption performance for methyl orange. *Journal of Materials Science* [Internet]. 2021 Apr 1 [cited 2022 May 12];56(11):6704–18. Available from: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10853-020-05715-y>
97. Beldjebli O, Bensaha R, Selim Ocak Y, Thi L, Pung S, Sreekantan S, et al. Photocatalytic activity of ZnO nanodisks in degradation of Rhodamine B and Bromocresol Green under UV light exposure. *Journal of Physics: Conference Series* [Internet]. 2018 Aug 1 [cited 2022 Jun 5];1082(1):012085. Available from: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/1082/1/012085>
98. Lu D, Zhang Y, Lin S, Wang L, Wang C. Synthesis of magnetic ZnFe₂O₄/graphene composite and its application in photocatalytic degradation of dyes. *Journal of Alloys and Compounds*. 2013 Dec 5;579:336–42.