

Universidad Nacional de Ingeniería

Facultad de Ciencias



TESIS

“Decoloración de azul de metileno a pH neutro mediante reacciones *photo-Fenton-like* usando óxidos de hierro sintetizados y minerales de yacimientos naturales”

PARA OBTENER EL TÍTULO PROFESIONAL DE

Licenciado en Química

ELABORADO POR

Astrid Brigida Choquehuanca Azaña

ASESOR

Dr. Adolfo La Rosa-Toro Gómez

LIMA – PERÚ

2023

Citar/How to cite	Choquehuanca Azaña [1]
Referencia/Reference	[1] A. Choquehuanca Azaña, " <i>Decoloración de azul de metileno a pH neutro mediante reacciones photo-Fenton-like usando óxidos de hierro sintetizados y minerales de yacimientos naturales</i> " [Tesis de pregrado]. Lima (Perú): Universidad Nacional de Ingeniería, 2023.
Estilo/Style: IEEE (2020)	

Citar/How to cite	(Choquehuanca, 2023)
Referencia/Reference	Choquehuanca, A. (2023). <i>Decoloración de azul de metileno a pH neutro mediante reacciones photo-Fenton-like usando óxidos de hierro sintetizados y minerales de yacimientos naturales</i> . [Tesis de pregrado, Universidad Nacional de Ingeniería]. Repositorio Institucional UNI.
Estilo/Style: APA (7ma ed.)	

A mí madre

Por creer en mí, y nunca limitarme.

*A mi hermana, porque sin su apoyo no hubiera logrado
cumplir mis primeros objetivos.*

*A mí compañero de vida, por el apoyo constante y el amor
que me brinda cada día. La vida es más bonita luchando por
mis sueños a tu lado.*

*A mí misma, por entender que ser feliz es fácil, por ser
valiente y seguir intentándolo muchas veces.*

*Ahora con muchos más sueños y objetivos, sé que no hay
camino, se hace camino al andar.*

Agradecimientos

Es grato agradecer a las diferentes personas que hicieron posible el desarrollo de la presente tesis, empezando por mi asesor el Dr. Adolfo La Rosa-Toro Gómez quien me brindó su confianza al permitirme participar en uno de sus tantos proyectos importantes, además de ser quien dio la dirección para este trabajo de investigación.

Agradecer también a mi co-asesor el Msc. José Ruiz Montoya quien me orientó en la toma de decisiones, apoyo en la organización de resultados y me motivó a seguir adelante durante todo este tiempo de trabajo en el laboratorio y en redacciones.

También agradezco a mis compañeros tesisistas del Proyecto 078, por su apertura al trabajo en equipo y el apoyo brindado, ha sido un gusto conocerlos y trabajar junto a ustedes.

A mis compañeros y profesores de los diferentes laboratorios y grupos de investigación de la Facultad de Ciencias, por compartir sus conocimientos y brindarme facilidades para el uso de sus diferentes equipos. En especial, a cada uno de los integrantes del Grupo de Investigación de Electroquímica Aplicada (GIEA), por los diferentes momentos compartidos y su predisposición a siempre ayudar.

Finalmente, agradecer a CONCYTEC-FONDECYT quienes financiaron el presente trabajo de tesis a través del Proyecto de Investigación 078-2018 FONDECYT /BM.

Resumen

Se evaluaron óxidos sintetizados (Fe_3O_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y $\alpha\text{-FeOOH}$) y del yacimiento Huaricolca (CP-01, CI-02 y CS-01) en la decoloración de azul de metileno (AM) a pH neutro mediante reacciones *photo-Fenton-like* empleando lámparas UV-LED y de Xe. Las caracterizaciones fueron mediante difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de energía dispersada (EDS), espectroscopía Raman, espectroscopía infrarroja (IR), fisisorción de N_2 , espectroscopía de reflectancia difusa (DRS) y dispersión dinámica de la luz (DLS). Fe_3O_4 y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ presentan alta cristalinidad con áreas superficiales (S_{BET}) de 91.7 y 10.7 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, respectivamente. $\alpha\text{-FeOOH}$ presenta estructura amorfa y mayor S_{BET} (119.4 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$). CS-01 y CP-01 tienen 42.81% y 46.69% de Fe con 28.65 y 22.64 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ de S_{BET} , respectivamente. CI-02 presenta alta cristalinidad y mayor contenido de Si (34.35%). La cuantificación de AM fue mediante espectrofotometría UV-Vis. Usando 1.25 g L^{-1} de catalizador, 0.65 mol L^{-1} de H_2O_2 y 25 mg L^{-1} AM, Fe_3O_4 , CI-02 y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ señalan mayores capacidades de adsorción (q_e : 14.79, 6.75 y 3.68 mg g^{-1} , respectivamente) y menores constantes cinéticas (k_1 : 5.31, 10.79 y 6.89 $\times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, respectivamente). Mientras que, $\alpha\text{-FeOOH}$, CP-01 y CS-01 con q_e menores a 3 mg g^{-1} lograron k_1 mayores (13.01, 11.49 y 11.68 $\times 10^{-3}$, respectivamente) por presencia de FeOOH y pares electrón-hueco. En el reuso, $\alpha\text{-FeOOH}$ y CP-01 indican mejores estabilidades catalíticas. Además, CS-01 logra k_1 mejores con 0.34 mol L^{-1} de H_2O_2 (11.74 $\times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) y 0.625 g L^{-1} de mineral (15.11 $\times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$).

Palabras Claves: *photo-Fenton-like*, óxidos de hierro, minerales de yacimientos, actividad catalítica, constantes cinéticas, azul de metileno.

Abstract

Synthesized oxides (Fe_3O_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and a-FeOOH) and from the Huaricolca deposit (CP-01, CI-02 and CS-01) were evaluated in the decolorization of methylene blue (AM) at neutral pH by *photo-Fenton-like* reactions using UV-LED and Xe lamps. Characterizations were by X-ray diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersed Spectroscopy (EDS), Raman Spectroscopy, Infrared Spectroscopy (IR), N_2 Physisorption, Diffuse Reflectance Spectroscopy (DRS) and Dynamic Light Scattering (DLS). Fe_3O_4 and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ present high crystallinity with surface areas (S_{BET}) of 91.7 and 10.7 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, respectively. a-FeOOH presents an amorphous structure and higher S_{BET} (119.4 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$). CS-01 and CP-01 have 42.81% and 46.69% Fe with 28.65 and 22.64 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ of S_{BET} , respectively. CI-02 presents high crystallinity and higher Si content (34.35%). MB quantification was by UV-Vis spectrophotometry. Using 1.25 g L^{-1} of catalyst, 0.65 mol L^{-1} of H_2O_2 and 25 mg L^{-1} MB, Fe_3O_4 , CI-02 and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ show higher adsorption capacities (q_e : 14.79, 6.75 and 3.68 mg g^{-1} , respectively) and lower kinetic constants (k_1 : 5.31, 10.79 and $6.89 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, respectively). While a-FeOOH , CP-01 and CS-01 with q_e less than 3 mg g^{-1} , achieved higher k_1 (13.01, 11.49 and $11.68 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, respectively) due to the presence of FeOOH and electron-hole pairs. In reuse, a-FeOOH and CP-01 indicate better catalytic stabilities. In addition, CS-01 achieves k_1 best with 0.34 mol L^{-1} of H_2O_2 ($11.74 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) and 0.625 g L^{-1} of CS-01 ($15.11 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$).

Keywords: *photo-Fenton-like*, iron oxides, deposit minerals, catalytic activity, kinetic constants, methylene blue.

Tabla de Contenido

Resumen	v
Abstract	vi
Prólogo	xviii
Capítulo I: Introducción	1
1.1. Descripción del problema de investigación	1
1.2. Justificación	2
1.3. Objetivos del estudio	4
1.3.1. Objetivo General	4
1.3.2. Objetivos específicos	4
1.4. Estado del arte	5
Capítulo II: Marco teórico	18
2.1. Procesos de Oxidación Avanzada (POA's)	18
2.2. Radicales hidroxilos	18
2.3. Procesos Fenton	20
2.3.1. Fenton homogéneo	21
2.3.2. Fenton heterogéneo	22
2.4. Proceso <i>Fenton-like</i>	23
2.5. Proceso <i>photo-Fenton</i>	24
2.6. Nanopartículas	25
2.7. Óxidos de hierro	26
2.7.1. Magnetita (Fe_3O_4)	27
2.7.2. Hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)	30
2.7.3. Oxihidróxidos de hierro	32
2.8. Comportamiento semiconductor	34
2.9. Catalizadores metálicos libres de hierro	34
2.10. Tintes o colorantes	35
2.10.1. Azul de Metileno	37

Capítulo III: Desarrollo del trabajo de investigación	38
3.1. Materiales y reactivos	38
3.2. Técnicas de Caracterización	38
3.2.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	38
3.2.2. Espectroscopía de energía dispersiva (EDS)	39
3.2.3. Dispersión de luz dinámica (DLS)	40
3.2.4. Difracción de Rayos X (DRX)	41
3.2.5. Espectroscopía Raman	42
3.2.6. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR)	43
3.2.7. Fisisorción de N ₂ por el método BET	43
3.2.8. Espectroscopía de reflectancia difusa (DRS)	45
3.2.9. Espectroscopía UV-vis	46
3.3. Propuesta Metodológica	47
3.4. Parte experimental	48
3.4.1. Muestreo, reducción de tamaño, homogenizado y tamizado	48
3.4.2. Síntesis de los óxidos y el oxihidróxido de hierro	50
3.4.3. Evaluación de la adsorción de AM en las diferentes muestras	52
3.4.4. Decoloración de AM por sistemas <i>Fenton-like</i> heterogéneo	53
3.4.5. Decoloración de AM por sistemas <i>photo-Fenton-like</i> heterogéneo	55
Capítulo IV: Análisis y discusión de resultados	57
4.1. Caracterizaciones fisicoquímicas de los catalizadores	57
4.1.1. Caracterización de los materiales sintetizados de hierro	57
4.1.2. Caracterización de las muestras de yacimientos naturales	65
4.2. Curva de calibración de azul de metileno	73
4.3. Decoloración de AM usando los óxidos sintetizados	75
4.3.1. Estudio de Fe ₃ O ₄ , α-Fe ₂ O ₃ y α-FeOOH en la adsorción AM	75
4.3.2. Óxidos sintetizados en sistemas <i>Fenton-like</i> y <i>photo-Fenton-like</i>	79
4.4. Decoloración de AM empleando los minerales	91
4.4.1. Estudio de las muestras naturales en la adsorción de AM	91

4.4.2. Óxidos naturales en sistemas <i>Fenton-like</i> y <i>photo-Fenton-like</i>	92
4.4.3. Efecto de H ₂ O ₂ y de catalizador en sistemas <i>photo-Fenton-like</i>	100
Conclusiones	104
Recomendaciones	106
Referencias bibliográficas	107
Anexos	118

Lista de Tablas

Tabla 1: Potencial de reducción de algunos agentes oxidantes, referidos al electrodo normal de hidrógeno.	19
Tabla 2: Lista de óxidos, hidróxidos y óxido-hidróxidos de hierro.	27
Tabla 3: Condiciones empleadas en síntesis de goethita.	33
Tabla 4: Clasificación de poros según IUPAC	44
Tabla 5: Parámetros fijados para el estudio de Fenton-like y photo-Fenton-like.	54
Tabla 6: Diámetro hidrodinámico, polidispersidad y potencial zeta, según resultados del análisis DLS.	59
Tabla 7: Datos Raman experimentales y teóricos de los óxidos de hierro en el rango de 200 a 1400 cm^{-1}	62
Tabla 8: Resumen de los resultados del área superficial ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), área microporosa ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), área mesoporosa ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), volumen de poro ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) y tamaño de poro (nm) obtenidos según los modelos BET y BJH.	64
Tabla 9: Composición elemental de los minerales de yacimiento, a partir del análisis EDS.	67
Tabla 10: Frecuencias Raman de CS-01, CI-02 y CP-01.	69
Tabla 11: Frecuencias infrarrojas (IR) (cm^{-1}) para los óxidos naturales.	70
Tabla 12: Resumen de los resultados de superficie ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), volumen de poro ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) y tamaño de poro (nm) obtenidos según el modelo BET.	71
Tabla 13: Valores promedios de las absorbancias obtenidas de los estándares de AM.	74
Tabla 14: Porcentajes de adsorción de AM en cada óxido, en un tiempo de adsorción de 120 minutos.	77
Tabla 15: Capacidad de adsorción de diferentes materiales frente a AM.	79
Tabla 16: Ecuaciones cinéticas de pseudo-primero y pseudo-segundo orden	85

Tabla 17: Constantes cinéticas de pseudo primer orden de las reacciones Fenton y foto-Fenton-like.....	85
Tabla 18: Constantes cinéticas de pseudo primer orden en la decoloración foto-Fenton de AM.....	87
Tabla 19: Constantes cinéticas de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden para la reacción Fenton-like.....	96
Tabla 20: Constante cinética de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden para la reacción photo-Fenton-like usando los minerales como catalizadores.....	100
Tabla 21: Constantes cinéticas de pseudo primer orden para las reacciones photo-Fenton-like al variar concentraciones de H ₂ O ₂ y de catalizador.	102

Lista de Figuras

Figura 1: Esquema gráfico de la problemática ambiental, económica y científica.	1
Figura 2: Especies de hierro en solución acuosa en función del pH. Las líneas punteadas indican un rango de pH de trabajo óptimo (2,8-3,2) para la reacción de Fenton (Bokare & Choi, 2014).	5
Figura 3: Formación de nanopartículas de Fe ₂ O ₃ -FeOOH de diferentes fases en una mezcla acuosa de sales de hierro y H ₂ O ₂ (Ocampo-Gaspar et al., 2018).	6
Figura 4: (a) Número de publicaciones sobre sistemas Fenton desde 2010. (b) Comparación del número de publicaciones en sistemas Fenton homogéneos y heterogéneos. Fuente: Science Direct (junio 2023).	7
Figura 5: Número de publicaciones realizadas en el 2022 según: (a) el tipo de soporte catalítico y (b) el óxido de hierro estudiado. Fuente: Science Direct (junio 2023).	8
Figura 6: Preparación de catalizadores a base de magnetita y su aplicación en la oxidación heterogénea de Fenton (Munoz et al., 2015).	11
Figura 7: Reacción superficial de goethita con ácido bórico (Mesquita et al., 2016).	11
Figura 8: Gráfica resumen del estudio comparativo de adsorción y foto-degradación de glifosato (PMG) en magnetita y goethita (Yang et al., 2018).	12
Figura 9: Representación del sistema de flujo continuo para la oxidación del azul de metileno usando como catalizador relaves del mineral hierro (de Freitas et al., 2019).	13
Figura 10: Gráfica resumen de la oxidación Fenton de contaminantes orgánicos empleando sedimentos activados con ácido ascórbico como catalizadores (Hou, Huang, Li, et al., 2018).	14
Figura 11: Efecto de los óxidos de hierro en la degradación de PCB28 mediante Fenton-like: [Óxido de hierro] = 1.0 g L ⁻¹ , [H ₂ O ₂] = 20 mM, [PCB28] = 0.1 mg L ⁻¹ , pH = 3.0 (Zhao, Lin, Ma y Dong, 2018).	15
Figura 12: Gráfica resumen de catalizadores Fenton alternativos sin hierro (Bokare & Choi, 2014).	16
Figura 13: Clasificación general del sistema Fenton (Soon & Hameed, 2011).	20

Figura 14: Representación esquemática de los fenómenos de desactivación dentro de una partícula en catálisis heterogénea (Adaptado de: Moulijn et al., 2001 y Soon & Hameed, 2011).	23
Figura 15: Variantes en la reacción Fenton tradicional que generan procesos Fenton-like.	24
Figura 16: Tipos de nanopartículas según su forma (Magnetic Nanoparticles – Sergey P. Gubin, 2009).	26
Figura 17: (a) Estructura de espinela cúbica centrada en las caras de la magnetita. (b) Ampliación de un tetraedro y un octaedro adyacentes que comparten un átomo de oxígeno. Grandes esferas marcadas por Fe ^{tet} (rojo) y Fe ^{oct} (amarillo) representan los átomos de hierro. Los átomos de oxígeno se muestran como pequeñas esferas verdes (Abraham & Robles, 2013).	28
Figura 18: Representación esquemática de los métodos químicos comúnmente utilizados para la síntesis de nanopartículas magnéticas: (a) coprecipitación; (b) descomposición térmica; (c) sol-gel; (d) microemulsión (Niculescu et al., 2022).	29
Figura 19: Ilustración de la estructura cristalina de la hematita: (a) celda unitaria hexagonal, que contiene 30 átomos y (c) celda primitiva romboédrica, que contiene 10 átomos. Los octaedros que comparten caras en (a) y (c) se muestran en (b) y (d), respectivamente (Fe = gris y O = rojo) (Tamirat et al., 2016).	31
Figura 20: Estructura cristalina de α -FeO(OH) que muestra la celda unitaria ortorrómbica y la estructura 3D de la goethita. Los vectores negros en los átomos de hierro corresponden al spin-up (+) y al spin-down (-) magnéticos de los átomos de hierro según la configuración antiferromagnética (Bassal et al., 2020).	32
Figura 21: Ilustración esquemática del comportamiento fotocatalizador de los óxidos de hierro.	34
Figura 22: Ilustración de los mecanismos de activación de H ₂ O ₂ utilizando diferentes catalizadores no ferrosos tipo Fenton. Las especies en rojo indican el catalizador Fenton activo (Bokare & Choi, 2014).	35
Figura 23: Organizador de métodos utilizados para la eliminación de colorantes (Nidheesh et al., 2018).	36

Figura 24: Estructura química del azul de metileno (El Messaoudi et al., 2016).....	37
Figura 25: Fotografía del equipo de análisis SEM-EDS (Hitachi SU-8230).	39
Figura 26: Accesorio que se acopla al equipo SEM para el análisis elemental EDS.	40
Figura 27: Variaciones rápidas y lentas generadas por partículas dispersas en agua (Weiss, 2022).....	41
Figura 28: Porta muestra y equipo para el análisis de Difracción de Rayos X.....	41
Figura 29: Microscopio Raman para análisis estructurales.	42
Figura 30: Espectrómetro FT-IR compacto ALPHA II.....	43
Figura 31: Tipos de isoterma (parte superior) y tipo de histéresis (parte inferior) (Z. Wang et al., 2020).....	44
Figura 32: Equipo de fisisorción de N ₂ y desgasificación de muestras.	45
Figura 33: Espectros UV- Vis durante la degradación de azul de metileno usando Fe-Ni / SiO ₂ como catalizadores de sistemas foto-fenton (Amed, Yaakob et al., 2015).	46
Figura 34: Puntos de muestreo de los materiales naturales CI-02, CS-01 y CP-01.....	48
Figura 35: (a) Homogenización de muestras en lonas, (b) método de las proporciones para toma de muestras y (c) el tamizado en húmedo usando la malla 400.	49
Figura 36: Muestras de minerales con tamaño de partícula menor a 38 µm, obtenidas luego de la reducción de tamaño, la homogenización, el tamizado húmedo y el secado.49	
Figura 37: Diagrama de flujo y esquema experimental de síntesis de magnetita por coprecipitación química.	50
Figura 38: Diagrama de flujo y esquema experimental de síntesis de hematita por precipitación química.	51
Figura 39: Diagrama de flujo empleado para síntesis del oxihidróxidos mediante precipitación química.	52
Figura 40: Esquema experimental para la determinación del tiempo de equilibrio adsorción-desorción y la cuantificación de AM mediante espectrofotometría UV-Vis.....	52

Figura 41: Organizador visual del experimento para la evaluación de la saturación de los óxidos sintéticos variando la concentración de AM (5, 25, 50, 75 y 100 mg L ⁻¹).....	53
Figura 42: Sistemas Fenton-like variando concentraciones de H ₂ O ₂ (con y sin tiempo previo de adsorción).	53
Figura 43: Etapas experimentales de adsorción, Fenton-like y reúso de los catalizadores.	54
Figura 44: Fotografías de los sistemas photo-Fenton-like empleando las lámparas UV-LED y de Xe.	55
Figura 45: Etapas del sistema experimental de decoloración de AM mediante adsorción, reacción Fenton-like y photo-Fenton-like.	56
Figura 46: Imágenes SEM de (a) Fe ₃ O ₄ , (c) α-Fe ₂ O ₃ y (e) a-FeOOH. Histogramas del (b) diámetro de las nanopartículas esféricas de magnetita y (d) diámetro mayor de las nanopartículas elípticas de hematita.....	57
Figura 47: Muestras sintetizadas dispersadas en agua ultrapura para el análisis DLS (a) Fe ₃ O ₄ , (b) α-Fe ₂ O ₃ , (c) a-FeOOH; y (d) evidencia del movimiento Browniano en las nanopartículas de Fe ₃ O ₄	58
Figura 48: Difractogramas de hematita, magnetita y a-FeOOH (en cada plano de difracción el plano correspondiente al pico JCPDS es colocado con asterisco para cada óxido). ...	60
Figura 49: Espectros Raman de los catalizadores sintéticos: Fe ₃ O ₄ , α-Fe ₂ O ₃ y a-FeOOH.	61
Figura 50: Espectros FTIR de hematita, magnetita y óxido amorfo, a-FeOOH.....	63
Figura 51: (a) Isotermas de adsorción y desorción de los óxidos de hierro sintetizados. (b) Distribución del diámetro de los poros según el modelo BJH para los óxidos de hierro sintetizados.....	65
Figura 52: Imágenes SEM con diferentes magnificaciones de 10 μm (derecha) y 100 μm (izquierda) para las muestras de yacimientos (a, b) CI-02, (c, d) CP-01 y (e, f) CS-01. ..	66
Figura 53: Difractogramas de rayos X de las muestras naturales (a) CP-01, (b) CI-02 y (c) CS-01.	68

Figura 54: Espectros Raman para las muestras naturales CS-01, CI-02 y CP-01.....	68
Figura 55: Espectros infrarrojos por transformada de Fourier para las muestras: CI-02, CP-01 y CS-01.....	70
Figura 56: (a) Isotermas de adsorción y desorción de los óxidos naturales. (b) Distribución del diámetro de los poros según el modelo BJH para los óxidos naturales.	72
Figura 57: (a) Reflectancia (%R) en función de la longitud de onda, y determinación del band gap (E_g) para los óxidos naturales: (b) CI-02, (c) CS-01 y (d) CP-01.....	73
Figura 58: (a) Espectro UV-Vis y estructura química de AM, (b) estándares de AM (1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 4.0, y 5.0 mg L ⁻¹) y (c) curva de calibración obtenida para la cuantificación de AM.	74
Figura 59: Adsorción de 15 mL de AM (25 mg L ⁻¹) en 20 mg de los diferentes materiales sintetizados.....	75
Figura 60: Isotermas de adsorción de AM en Fe ₃ O ₄ , α -Fe ₂ O ₃ y α -FeOOH, más el ajuste al modelo de Langmuir de magnetita (Fe ₃ O ₄).	78
Figura 61: Efecto peróxido en dos sistemas de reacción Fenton-like (durante 15 min): con 120 min de adsorción previo y sin tiempo de adsorción, utilizando 20 mg de catalizador y 20 mL de AM 100 mg L ⁻¹	80
Figura 62: (a) Decoloración de AM empleando Fe ₃ O ₄ , α -Fe ₂ O ₃ y α -FeOOH, durante 120 min de adsorción, 60 min de reacción Fenton-like y 90 min de reacción photo-Fenton-like para un sistema que contiene 1.25 mg L ⁻¹ de catalizador, 15 mL de 25 mg L ⁻¹ de AM y 0.65 mol L ⁻¹ de H ₂ O ₂ . Regresión lineal de la reacción (b) Fenton-like y (c) photo-Fenton-like.	83
Figura 63: a) Decoloración photo-Fenton-like de AM empleando 120 min de adsorción para un sistema que contiene 1.25 g L ⁻¹ de catalizador, 15 ml de 25 mg L ⁻¹ de AM y 0.65 mol L ⁻¹ de H ₂ O ₂ . b) Regresión lineal de la decoloración photo-Fenton-like de AM y c) fotografías al final del experimento.	86
Figura 64: a) Espectros UV-Vis de decoloración de AM por reacción photo-Fenton-like usando α -FeOOH como catalizador (1.25 g L ⁻¹ de catalizador, 15 mL de AM 25 mg L ⁻¹ y 0.65 mol L ⁻¹ de H ₂ O ₂). Fotografías del avance de decoloración de AM mediante la reacción photo-Fenton-like: b) 0 min, c) 90 min y d) 120 min.	88

Figura 65: Decoloración por Fenton homogéneo, foto-Fenton homogéneo y photo-Fenton-like heterogéneo, utilizando 20 mg de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0.12 mmol de Fe^{2+}) para los sistemas homogéneos y 1.25 g L^{-1} de $\alpha\text{-FeOOH}$ para el sistema heterogéneo, además de 15 mL de AM 25 mg L^{-1} y 0.325 mol L^{-1} de H_2O_2	89
Figura 66: a) Eficiencias de decoloración de AM después de 120 min de reacción photo-Fenton-like durante 3 ciclos consecutivos de reutilización de $\alpha\text{-FeOOH}$ y b) Espectros FTIR del catalizador $\alpha\text{-FeOOH}$ antes y después de la reacción foto-Fenton-like heterogénea. 90	90
Figura 67: Evaluación de la adsorción de 15 mL de AM 25 mg L^{-1} en 1.25 g L^{-1} de los minerales (CS-01, CP-01, y CI-02) durante 180 minutos bajo agitación magnética constante.....	92
Figura 68: (a) Curvas de adsorción (120 min) y reacción Fenton-like (120 minutos) empleando 15 mL de AM 25 mg L^{-1} , 1.25 g L^{-1} de óxido natural (CS-01, CI-02 y CP-01) y 0.65 mol L^{-1} H_2O_2 . Ajuste lineal al modelo cinético de (b) pseudo-primer orden y (c) pseudo-segundo orden.....	94
Figura 69: (a) Primer y segundo ciclo de uso de catalizadores naturales (CS-01, CI-02 y CP-01) mediante reacciones Fenton-like usando 15 mL de AM 25 mg L^{-1} , 1.25 g L^{-1} de óxido natural y 0.65 mol L^{-1} de H_2O_2 durante 120 minutos. (b) Gráfico de barras de la eficiencia de decoloración por reacción Fenton-like durante el primer y segundo ciclo... 97	97
Figura 70: Decoloración photo-Fenton-like de AM usando 1.25 g L^{-1} de mineral, 15 mL de AM 25 mg L^{-1} y 0.68 mol L^{-1} de H_2O_2 . (a) Curvas de decoloración por adsorción durante 120 min y reacción photo-Fenton-like durante 120 min. Ajuste lineal de (b) pseudo-primer orden y (c) pseudo-segundo orden.	98
Figura 71: Fotografías del final del experimento photo-Fenton-like, después de 120 minutos de reacción.....	99
Figura 72: Efectos de las variar concentraciones de H_2O_2 (graficas superiores) y de catalizador (graficas inferiores) en la decoloración por sistemas photo-Fenton-like usando: (a) CI-02, (b) CP-01 y (c) CS-01.	101

Prólogo

El presente trabajo de investigación lleva por título “Decoloración de azul de metileno a pH neutro mediante reacciones photo-Fenton-like usando óxidos de hierro sintetizados y minerales de yacimientos naturales”, y está constituido por cuatro capítulos cuyo contenido es el siguiente:

En el capítulo I, se describe la problemática ambiental, científica y económica en la que se enfoca la presente tesis. Además, se brinda la justificación del trabajo desarrollado, los principales objetivos y se presentan algunos trabajos científicos previos, que permiten reconocer parámetros importantes por optimizar y/o desventajas por superar.

En el capítulo II, se mencionan conceptos, métodos y de más bases teóricas necesarias para lograr el desarrollo de la presente tesis de manera óptima.

En el capítulo III, se explica la metodología del trabajo, las técnicas de caracterización y el procedimiento experimental utilizado, principalmente, para la obtención de los catalizadores y para los sistemas de decoloración de AM.

En el capítulo IV, se presentan los resultados obtenidos en las caracterizaciones de los diferentes catalizadores sintetizados y naturales. Además, se señalan los resultados experimentales de las diferentes pruebas de decoloración de AM, principalmente, en los sistemas de las reacciones *photo-Fenton-like*.

Finalmente, se presentan las conclusiones principales y algunas recomendaciones para profundizar en los diferentes sistemas eficientes *photo-Fenton-like* que se obtuvieron.

Capítulo I: Introducción

1.1. Descripción del problema de investigación

Existe una problemática ambiental que se genera con el desarrollo de las diferentes actividades de producción por un mal manejo de sus aguas residuales, llegando a afectar diferentes ecosistemas acuáticos y perjudicando a la población que consume recursos hídricos de fuentes naturales. Entre los principales contaminantes existen Compuestos Orgánicos Persistentes (COP's) que pueden ser pesticidas, fármacos, colorantes y otros. Además, en la actualidad existe una necesidad científica que consiste en la búsqueda de Procesos de Oxidación Avanzados (POA's) eficientes para la remediación de aguas industriales. Dentro de los POA's, se encuentran diferentes variantes de sistemas como: *Fenton-like* y *photo-Fenton-like*, donde los estudios científicos se centran en la búsqueda de materiales con comportamiento catalítico eficiente, estable y de bajos costos. En consecuencia, en el presente trabajo de tesis se pretende aportar una solución factible de alta eficiencia con bajos costos para tratamientos de aguas contaminadas empleando óxidos de hierro de fácil síntesis y/o minerales de yacimientos en sistemas *photo-Fenton-like* heterogéneo con la finalidad de decolorar aguas con presencia de azul de metileno (AM) como contaminante modelo.

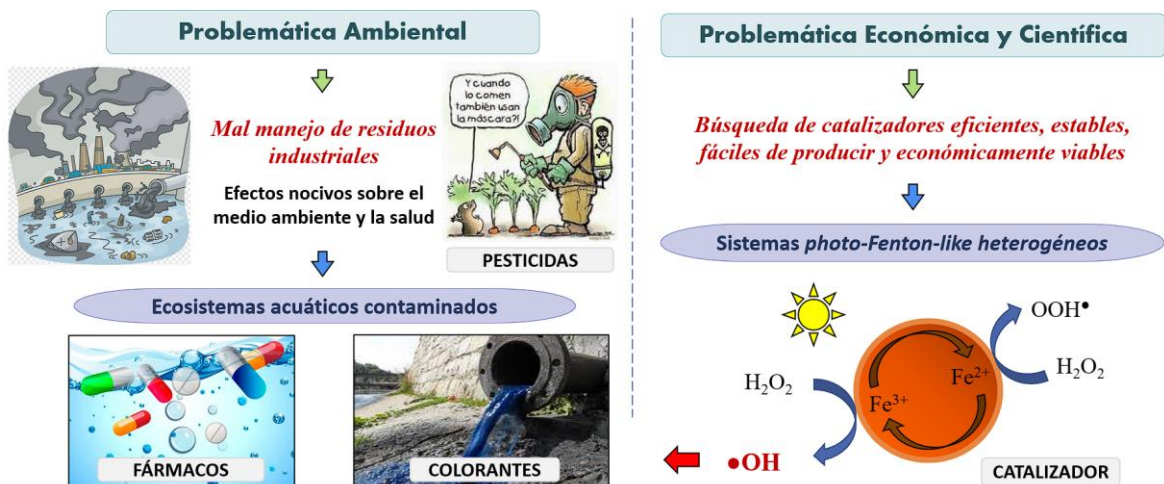


Figura 1: Esquema gráfico de la problemática ambiental, económica y científica.

1.2. Justificación

En nuestro país, las principales causas de contaminación por compuestos orgánicos persistentes en nuestras aguas son la agricultura e industrias, como textiles o farmacéuticas, esto ocasiona un potencial problema a la salud de seres vivos. En consecuencia, el presente trabajo de investigación tiene como futuras motivaciones la implementación de sistemas foto-catalíticos para la solución de problemas ambientales del país, empleando sistemas Fenton con catalizadores que sean altamente eficientes y que permitan reducir costos en cuanto a la obtención de estos. En esta investigación se realizan estudios en paralelo de la actividad catalítica de nanopartículas de óxidos de hierro (cristalinos y amorfo) sintetizados mediante precipitación o coprecipitación química, y muestras de un yacimiento natural en sistemas *photo-Fenton-like* heterogéneo para la decoloración de AM.

La reacción de *Fenton-like* heterogénea ha ganado una amplia aceptación por una mayor eficiencia de eliminación de contaminantes orgánicos en un amplio rango de pH en comparación con reacciones homogéneas. Además, los sistemas heterogéneos solucionan algunas limitaciones de sistemas homogéneos, como: la dependencia del pH del sistema (2.5 a 4), formación de lodos de hidróxido férrico a valores de pH superiores a 4.0, la obstrucción a la radiación UV en los procesos *photo-Fenton* por fangos formados y costos por acidificación y/o neutralización. Por tanto, en este trabajo se propone la aplicación de reacciones heterogéneas *photo-Fenton-like* bajo condiciones de pH natural neutro y sin costos por adición de reactivos. Otra justificación para emplear sistemas heterogéneos es la capacidad de recuperación de los catalizadores para ser reutilizados en los mismos sistemas de decoloración *photo-Fenton-like*. Estas reacciones se ven favorecidas por la presencia de hierro en los óxidos sintetizados y en los minerales del yacimiento Huaricolca, ya que poseen cationes Fe^{2+} y Fe^{3+} en su estructura, los cuales reaccionan con peróxido de hidrógeno (H_2O_2) para la obtención de los radicales hidroxilos ($\bullet OH$). Estos radicales son utilizados en distintos POA's, debido a que son fuertes

oxidantes, y participan en los sistemas desarrollados como los principales responsables de la decoloración de AM.

El presente trabajo se sustenta en las diferentes propiedades fisicoquímicas que los catalizadores presentan, como: área superficial, tamaño de poros, contenido de iones hierro en su estructura, composición elemental, etc. En cuanto a la composición elemental, es importante tener en cuenta que, si bien los iones de hierro son esenciales en los sistemas Fenton, la presencia de otros metales en la estructura de los catalizadores también pueden favorecer. Adicionalmente, en los sistemas foto-catalíticos se evidencian las capacidades semiconductoras de los óxidos sintetizados y naturales, en la formación de los pares electrón-hueco.

Las eficiencias en decoloración de AM son cuantificadas mediante espectroscopia UV-visible, y los resultados obtenidos en este trabajo tienen gran importancia para incentivar el uso eficiente de catalizadores de estructuras con baja cristalinidad y/o el empleo de recursos naturales como los minerales del yacimiento Huaricolca en procesos *photo-Fenton-like* a pH neutro.

1.3. Objetivos del estudio

1.3.1. Objetivo General

- Decoloración de azul de metileno a pH natural neutro mediante sistemas *photo-Fenton-like* empleando óxidos de hierro sintetizados y muestras de minerales extraídos del yacimiento Huaricolca como catalizadores.

1.3.2. Objetivos específicos

- Sintetizar óxidos (Fe_3O_4 y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y oxihidróxido de hierro ($\alpha\text{-FeOOH}$), mediante coprecipitación y precipitación química.
- Caracterizar fisicoquímicamente los óxidos sintetizados (Fe_3O_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y $\alpha\text{-FeOOH}$) y las muestras de minerales (CP-01, CI-02 y CS-01) mediante DRX, SEM, EDS, espectroscopía Raman, FTIR, fisisorción de N_2 , DRS y DLS.
- Determinar un tiempo de equilibrio adsorción-desorción en común para los diferentes sistemas que contienen de 20 mg de óxido sintetizado o muestra natural y 25 mg L^{-1} de AM.
- Hallar las constantes cinéticas de las reacciones *photo-Fenton-like* en los sistemas que contienen 1.25 g L^{-1} de catalizador sintetizado o natural, 0.65 mol L^{-1} de H_2O_2 y 25 mg L^{-1} AM, a condiciones naturales de pH neutro.
- Reusar los catalizadores sintetizados y naturales para el análisis de sus estabilidades en ciclos consecutivos de reacciones de decoloración de AM durante 120 minutos.
- Evaluar los efectos de concentración de H_2O_2 (0.34 y 0.65 mol L^{-1}) y de concentración de catalizador (0.625 y 1.25 g L^{-1}) en los sistemas *photo-Fenton-like* empleando los minerales del yacimiento Huaricolca (CP-01, CI-02 y CS-01), a pH neutro natural.

1.4. Estado del arte

El proceso Fenton se conoce como la reacción en la cual los iones de hierro (Fe^{2+} y Fe^{3+}) sirven como catalizadores que descomponen al peróxido de hidrógeno (H_2O_2) en radicales hidroxilos ($\cdot\text{OH}$) no selectivos, con potencial de oxidación de 2.8 V, capaces de degradar contaminantes recalcitrantes y complejos, según las reacciones (1) y (2) (Rahim Pouran et al., 2014; T. Wang et al., 2019):



A pesar de la amplia diversificación de los POA's basados en Fenton, los iones de hierro siguen siendo la mejor opción como catalizador metálico para descomponer el H_2O_2 en $\cdot\text{OH}$. Las principales ventajas del hierro catalizador son: su alta abundancia (cuarto elemento más abundante en la corteza terrestre), su compatibilidad ambiental, su baja toxicidad, su alta reactividad para Fe^{2+} y Fe^{3+} , y su bajo costo comercial. Sin embargo, la reactividad química del hierro depende estrictamente de la especiación dependiente del pH de Fe^{2+} , Fe^{3+} e hidróxidos férricos (Figura 2) (Bokare & Choi, 2014).

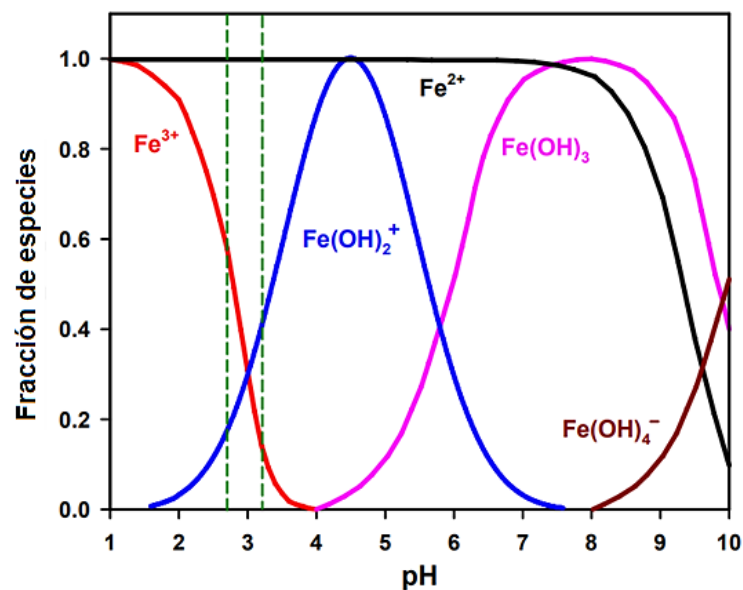


Figura 2: Especies de hierro en solución acuosa en función del pH. Las líneas punteadas indican un rango de pH de trabajo óptimo (2,8-3,2) para la reacción de Fenton (Bokare & Choi, 2014).

Las reacciones Fenton en la que se utilizan sales de hierro como catalizadores se definen como procesos homogéneos. Mientras que el proceso heterogéneo es el sistema donde el hierro se estabiliza en la estructura del catalizador (Rahim Pouran et al., 2014).

Ocampo-Gaspar et al., en el 2018 detectaron nanopartículas de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeOOH}$ de diferentes fases y baja concentración de iones de hierro en las mezclas acuosas de FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_2 y FeCl_3 con H_2O_2 a pH 2.5 y 3 (Figura 3). Bajo dichas condiciones, lograron degradar y foto-degradar dos pesticidas (Carbaryl y Basagran 480), tres colorantes textiles (RY-39, RB-69 y RR-84) y un compuesto fenólico derivado (4-clorofenol). Finalizando sus experimentos, los autores sugieren que dichas reacciones Fenton deben considerarse procesos heterogéneos, pues la actividad catalítica de las mezclas es por presencia de nanopartículas de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeOOH}$ que se comportan como material semiconductor bajo iluminación y, la otra parte, que se comporta como catalizador ácido de Lewis en condiciones de oscuridad. Además, concluyen que el orden de las eficiencias catalíticas basadas en la sal precursora de hierro es de la siguiente manera: $\text{FeSO}_4 > \text{FeCl}_3 > \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 > \text{FeCl}_2$, difiriendo del orden establecido cuando se considera este sistema catalítico como un proceso homogéneo en el cual se prioriza la presencia del Fe (II) sobre el Fe (III) (Ocampo-Gaspar et al., 2018).

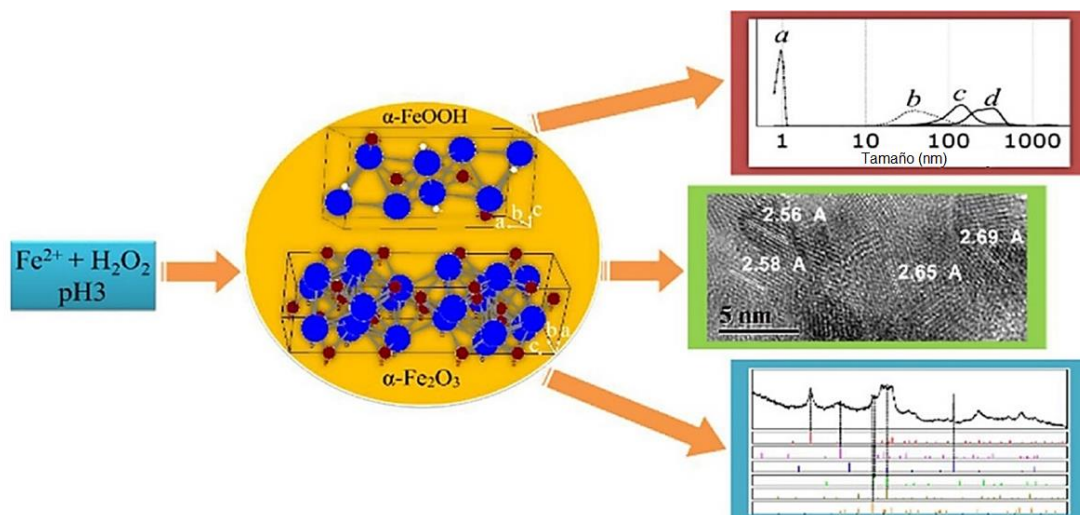


Figura 3: Formación de nanopartículas de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeOOH}$ de diferentes fases en una mezcla acuosa de sales de hierro y H_2O_2 (Ocampo-Gaspar et al., 2018).

Revisando las publicaciones enfocadas en sistemas Fenton, se evidencia un interés en crecimiento sobre estas investigaciones desde hace más de 10 años (Figura 4a). Además, al comparar el número de publicaciones científicas de sistemas homogéneos y heterogéneos, se evidencia mayor interés en catálisis heterogénea (Figura 4b).

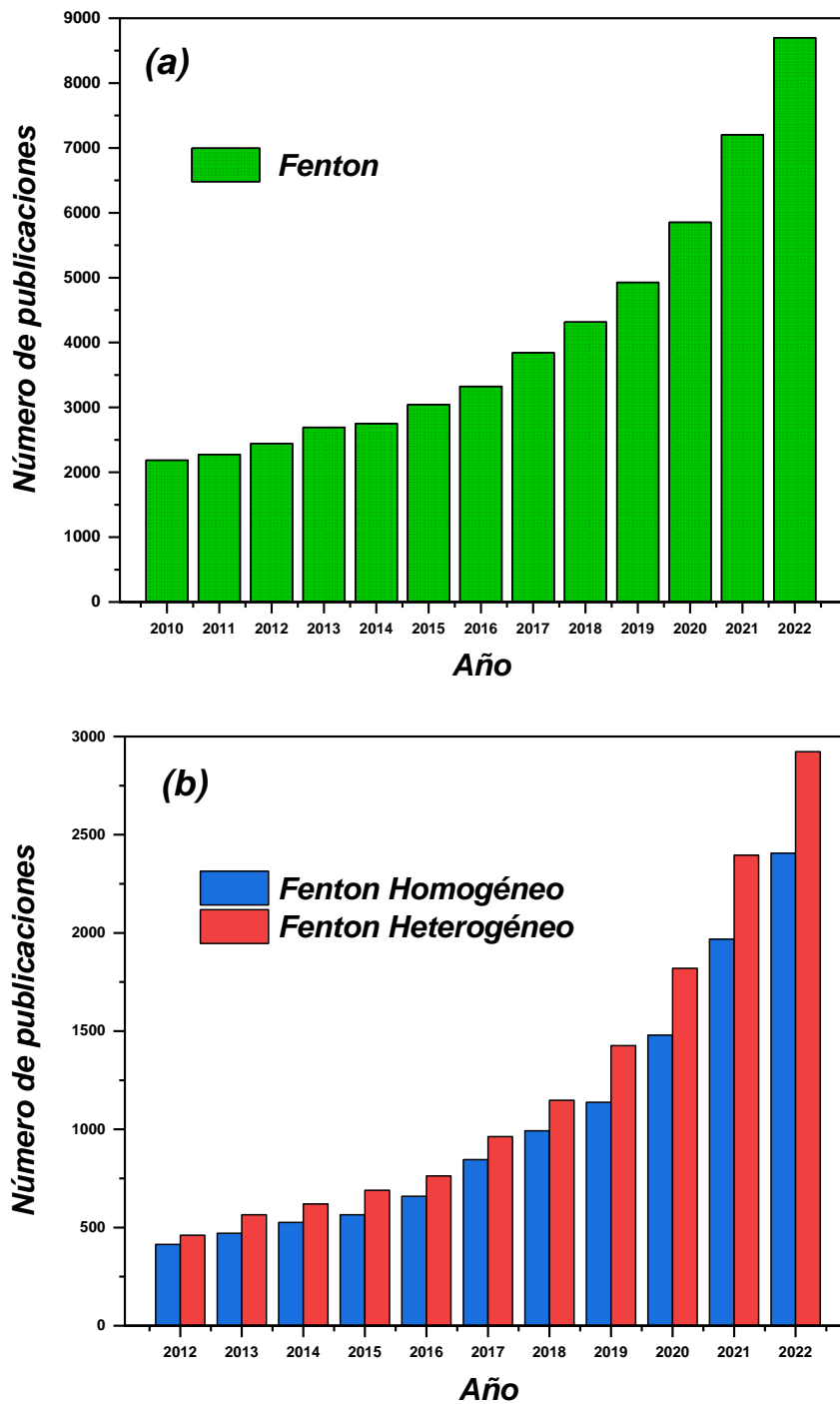


Figura 4: (a) Número de publicaciones sobre sistemas Fenton desde 2010. (b) Comparación del número de publicaciones en sistemas Fenton homogéneos y heterogéneos. Fuente: Science Direct (junio 2023).

Rahim et al. en el 2014 mencionan que la reacción de Fenton heterogénea ha ganado amplia aceptación por altas eficiencias en un amplio rango de pH, y que la diferencia de las constantes de velocidades en las reacciones (1) y (2), hace que el contenido estructural de Fe II sea influyente, por lo que el estado de oxidación del hierro en los óxidos ha sido un parámetro clave.

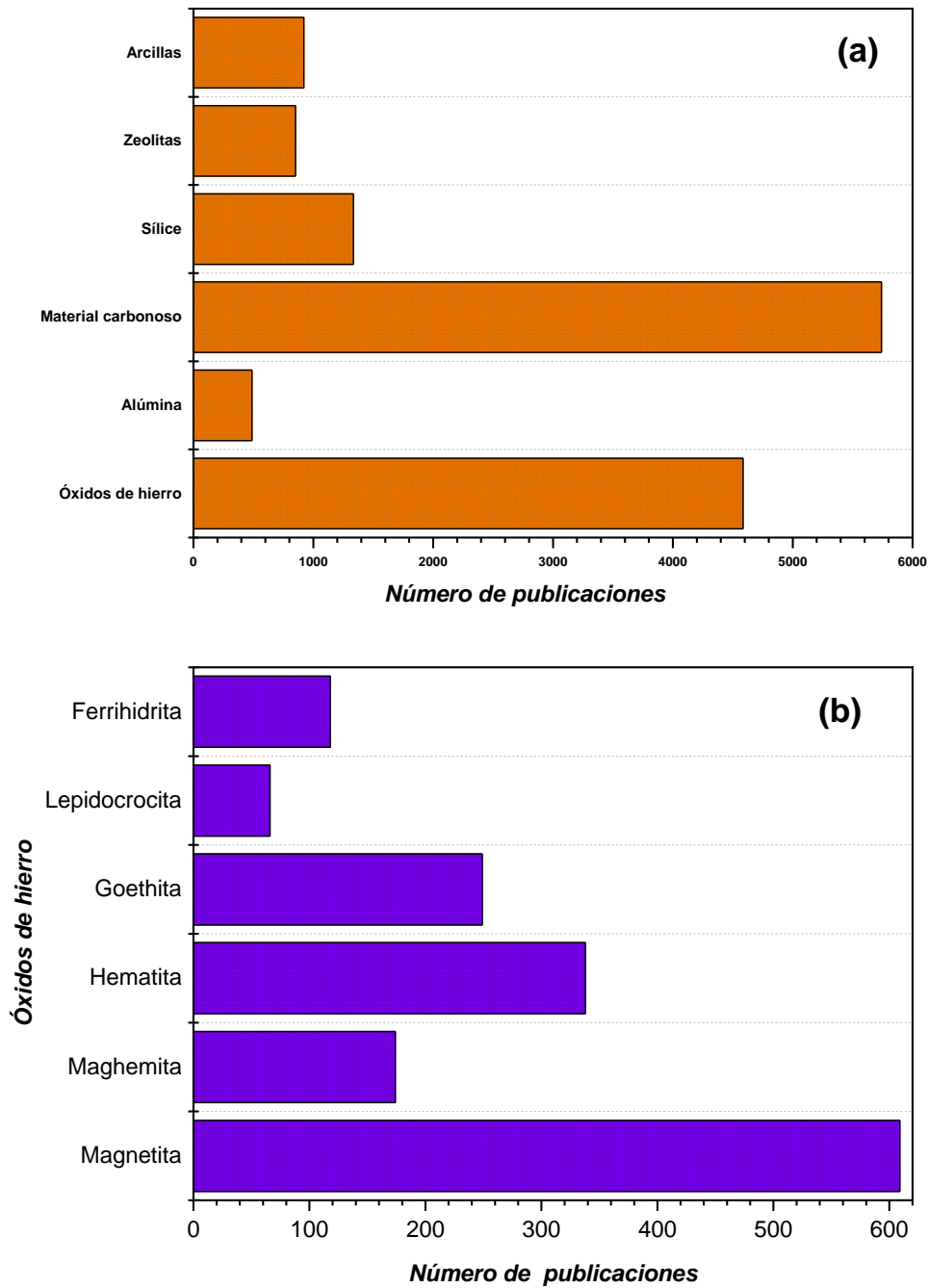


Figura 5: Número de publicaciones realizadas en el 2022 según: (a) el tipo de soporte catalítico y (b) el óxido de hierro estudiado. Fuente: Science Direct (junio 2023).

Hay estudios de óxidos de hierro en su forma pura, estructuralmente modificada, minerales portadores hierro y nanomateriales de óxido de hierro como catalizadores o soporte activo en reacciones catalíticas heterogéneas (Rahim Pouran et al., 2014). En la Figura 5a, se muestra una variedad de materiales como soportes evidenciándose que en el 2022 predominaron trabajos inclinados al uso de materiales carbonosos, óxidos de hierro y sílice.

Enfocándonos en el uso de los óxidos de hierro dentro de la literatura científica encontramos que predominan los estudios en magnetita, hematita, goethita y maghemita, en ese orden según el número de publicaciones (ver Figura 5b). Las principales características que hacen única a la magnetita son: (i) ser el óxido de hierro más abundante con Fe (II), (ii) sus sitios octaédricos en su estructura, (iii) su propiedad magnética para una separación sencilla, (iv) la mayor tasa de disolución de magnetita en comparación con otros óxidos de hierro, lo que implica mayor movilidad de electrones en su estructura, y (v) la sustitución isoestructural del hierro por metales de transición que permite sistemas más activos (Rahim Pouran et al., 2014). En cuanto a la goethita, este es uno de los minerales que contienen Fe (III) comúnmente utilizados para la degradación y foto-degradación Fenton debido a la capacidad para operar en un amplio rango de pH, el rendimiento positivo con luz solar, la estabilidad termodinámica que posee, el precio relativamente bajo de su costo y el amigable comportamiento con el medio ambiente (Rahim Pouran et al., 2014). Mientras que, la hematita (α - Fe₂O₃) se han estudiado intensamente debido a su abundancia, no toxicidad, alta estabilidad fotoquímica y banda prohibida estrecha que esta presenta (1,9 - 2,2 eV) (Tamirat et al., 2016).

Entre las principales características fisicoquímicas para la actividad catalítica de los óxidos de hierro y los minerales que hacen favorables las reacciones oxidativas están: el área superficial, el tamaño y/o volumen de los poros y la estructura cristalina. Asimismo, se señala al Fe como el metal más utilizado como fase activa en la oxidación Fenton e indica que el uso de catalizadores soportados permite aumentar el área superficial, mejora la estabilidad térmica y química del catalizador (Munoz et al., 2015).

Garrido-Ramirez et al., en el 2010 afirman que los óxidos de hierro utilizados como catalizadores en sistemas Fenton pueden recuperarse y reutilizarse porque son prácticamente insolubles en agua. En cuanto a su eficiencia, refieren que está influenciada por la concentración de H_2O_2 , el tipo de mineral, el área superficial, el pH de la solución (fuerza iónica) y características de los contaminantes. Enfocados en el tipo de mineral, señalan que los óxidos de Fe (III) son catalíticamente menos activos que los de Fe (II), esto pues hay trabajos en los que los óxidos de hierro (III) (hematita, goethita, lepidocrocita y ferrihidrita) eran menos efectivos que los minerales de Fe (II), como la magnetita y la pirita. Además, mencionan que hay investigaciones sobre el efecto de la interacción electrostática entre la superficie del catalizador y varias moléculas, durante la oxidación por H_2O_2 . Concluyendo que, en sistemas casi neutros, la solubilidad de los minerales de óxido de hierro disminuye y las interacciones electrostática superficie de catalizador–compuesto orgánico se vuelven importantes. Lo que les permite señalar que compuestos orgánicos adsorbidos en la superficie son fácilmente accesibles a la oxidación por los radicales (Garrido-Ramírez et al., 2010).

Se han empleado variedad de materiales mesoporosos, arcillas de hierro, zeolitas que contienen hierro y minerales de óxido de hierro, entre ellos, magnetita (Fe_3O_4), goethita (α - $FeOOH$), maghemita (γ - Fe_2O_3), hematita (α - Fe_2O_3), ferrihidrita, pirita y lepidocrocita (γ - $FeOOH$) (Garrido-Ramírez et al., 2010; Rahim Pouran et al., 2014).

Munoz et al. en el 2015 muestran una revisión sobre la aplicación de catalizadores basados en magnetita, donde resaltan que el potencial de estos materiales es debido a la presencia de especies de Fe (II) y Fe (III), y a sus propiedades magnéticas que permiten su fácil, rápida y económica separación del medio de reacción (Figura 6).

Los materiales magnéticos aplicados hasta ahora se pueden clasificar en tres grupos generales: minerales naturales magnéticos, materiales magnéticos producidos in situ y nanopartículas ferromagnéticas (Munoz et al., 2015).

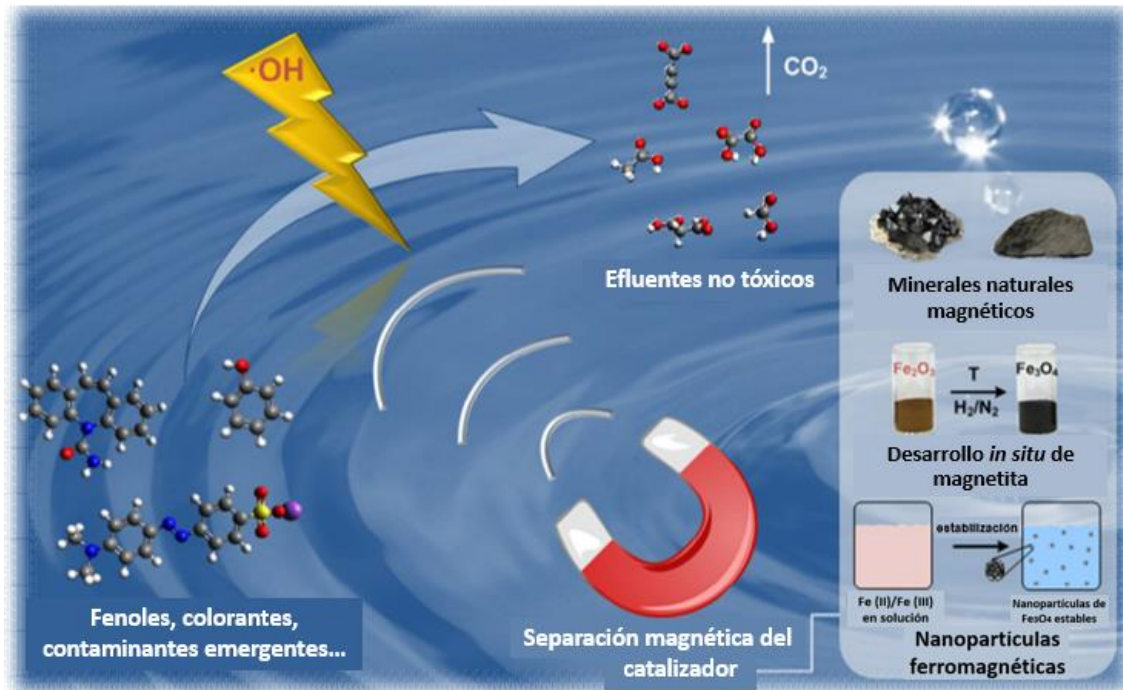


Figura 6: Preparación de catalizadores a base de magnetita y su aplicación en la oxidación heterogénea de Fenton (Munoz et al., 2015).

Mesquita, et al., en el 2016 desarrollaron óxidos de hierro (fase de goethita, α - FeOOH) para usarlos como catalizadores Fenton en la oxidación catalítica del azul de metileno (AM). La mejora de sus propiedades catalíticas lo realizaron a través de la generación de grupos más activos en sus superficies tratándolos con ácido bórico. Los resultados de caracterización mostraron la complejación del ácido bórico en la superficie de las goethitas y la reducción parcial de algunas especies de Fe (III) a Fe (II), resultando de un material híbrido que contiene las fases de goethita y magnetita (Figura 7).

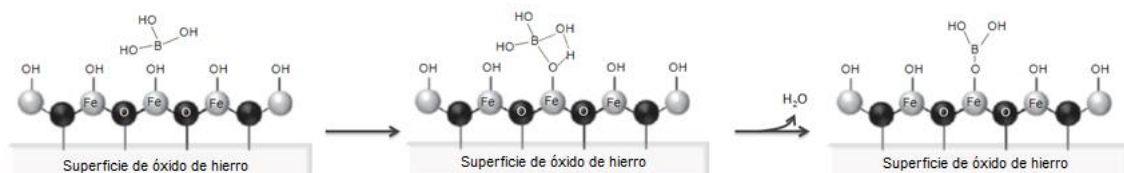


Figura 7: Reacción superficial de goethita con ácido bórico (Mesquita et al., 2016).

El nuevo catalizador obtenido exhibió una actividad catalítica mejorada en comparación con la goethita pura, logrando un catalizador que después de 240 minutos de reacción, fue capaz de degradar aproximadamente el 80% del AM en solución. El aumento

de la actividad catalítica se asignó boro como promotor en la transferencia de electrones del hierro al H_2O_2 , el aumento del área de superficie y la presencia de especies de Fe (II), que son cinéticamente más favorables para la reacción Fenton (Mesquita et al., 2016).

Yang et al., en el 2018 exploraron la diferencia entre la adsorción y la fotodegradación de glifosato usando goethita y magnetita (ver Figura 8). Sus resultados mostraron que la capacidad de adsorción en goethita (7.9 mg g^{-1}) fue mayor que en magnetita (6.7 mg g^{-1}) a $\text{pH} = 7$. Sin embargo, en la degradación Fenton del pesticida, la actividad fotocatalítica de la magnetita ($k_{app} = 1,2 \text{ h}^{-1}$) fue significativamente mayor al de goethita ($k_{app} = 0,4 \text{ h}^{-1}$), y estos resultados se justificaron por la mayor liberación de hierro en magnetita, pues esto aumenta la generación de especies reactivas de oxígeno (ROS como $O_2^{\cdot-}$ y $\cdot OH$) y con experimentos adicionales demostró la relevancia de $\cdot OH$ en la degradación (Yang et al., 2018).

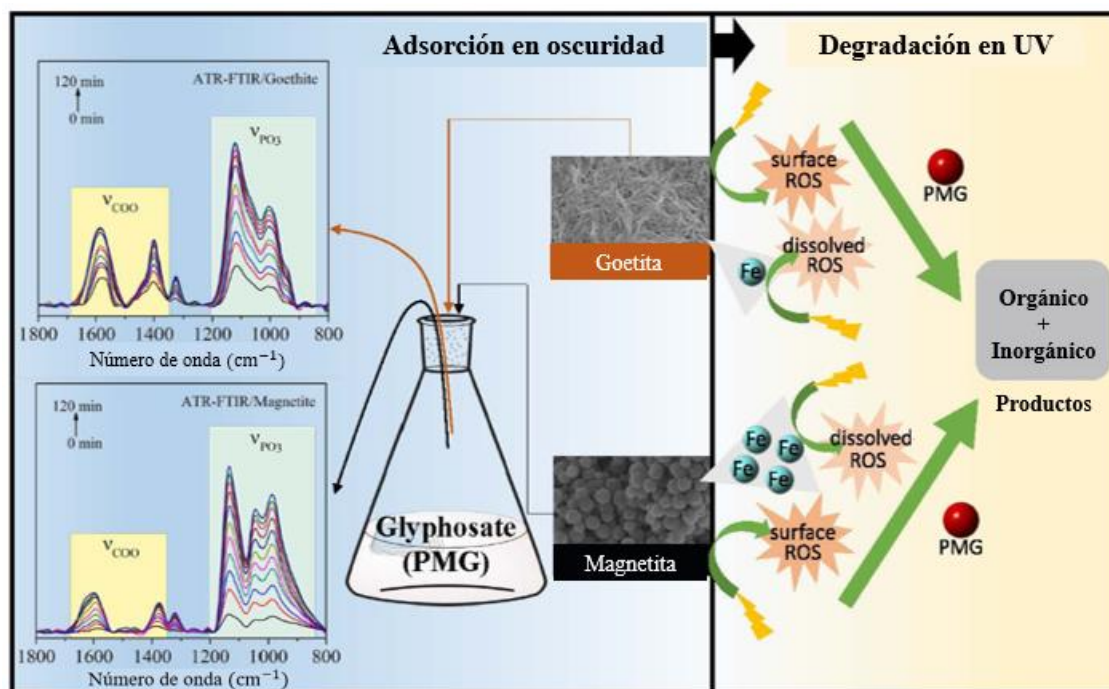


Figura 8: Gráfica resumen del estudio comparativo de adsorción y foto-degradación de glifosato (PMG) en magnetita y goethita (Yang et al., 2018).

De Freitas et al., en el 2019 proponen el uso de relaves minerales, generados por la industria del acero, como un excelente candidato a catalizador para los procesos de oxidación avanzados (POA's), especialmente el proceso de Fenton y sus derivados, debido

a que sus composiciones químicas que cuentan con mayor presencia de Fe_2O_3 y SiO_2 . El objetivo del trabajo fue transformar los relaves de mineral de hierro en catalizadores capaces de activar H_2O_2 con el fin de tratar los efluentes contaminados con AM. Las características mineralógicas de los relaves, los tamaños de partícula de los óxidos de hierro y las asociaciones entre los óxidos y el cuarzo fueron puntos favorables para su transformación en catalizadores de procesos Fenton-like. Un tratamiento previo en una atmósfera de CH_4 a $550\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h con bentonita al 10 % como agente de unión dio como resultado la eliminación de aproximadamente el 80 % del AM. Los datos de eliminación cinética muestran la buena estabilidad del catalizador en el sistema de flujo continuo (ver Figura 9), pues no hubo pérdida de su actividad catalizadora hasta después de cuatro corridas. Además, indican que existe un efecto sinérgico entre los procesos de adsorción, activación del H_2O_2 , ataque de radicales y desorción del sustrato en la superficie del catalizador, por tanto, es fácil reactivar el catalizador después de su saturación (de Freitas et al., 2019).



Figura 9: Representación del sistema de flujo continuo para la oxidación del azul de metileno usando como catalizador relaves del mineral hierro (de Freitas et al., 2019).

Hou et al., en el 2018 presentan una nueva estrategia para la remediación de la oxidación química in situ de las aguas subterráneas contaminadas mediante la conversión de H_2O_2 a $\bullet\text{OH}$ empleando la columna rellena de sedimento acuífero activado por ácido ascórbico (Figura 10). Esto pues a pesar de que el sedimento que contiene varios minerales de hierro no pudo activar el H_2O_2 de manera eficiente por sí solo. La goethita y la hematita presente en el sedimento fueron las más reactivas para activar al peróxido en

presencia del ácido ascórbico. Un inconveniente encontrado fue que el H_2O_2 podría descomponerse por la adición del ácido (pH 3). Sin embargo, junto con la degradación de p-cloronitrobenceno, el pH final de la solución aumentó a 8.3 (pH inicial de 8.9 del agua subterránea) (Hou et al., 2018).

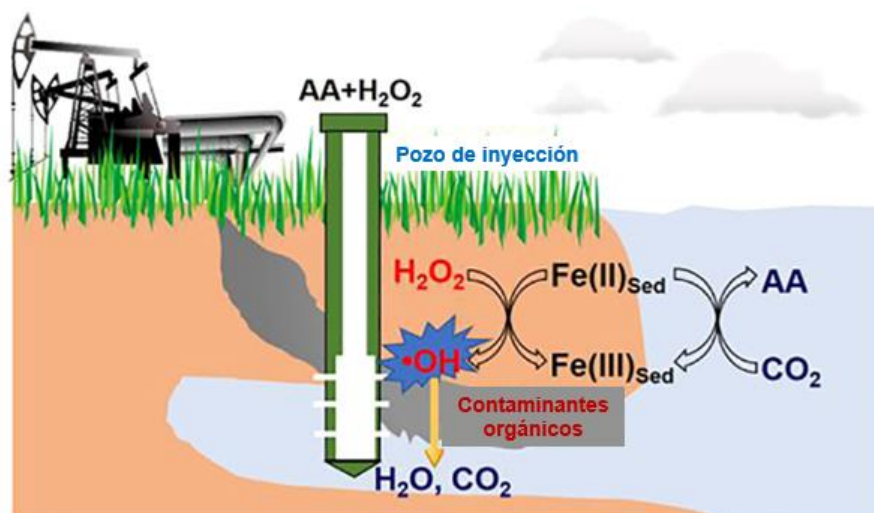


Figura 10: Gráfica resumen de la oxidación Fenton de contaminantes orgánicos empleando sedimentos activados con ácido ascórbico como catalizadores (Hou, Huang, Li, et al., 2018).

Zhao et al., en el 2018 estudiaron la actividad catalítica de diferentes óxidos de hierro para sistemas Fenton-like en la degradación de 2,4,4'-triclobenfenilo (PCB28). Los resultados mostraron un orden de degradación: goethita > magnetita > óxido de hierro (III) hidratado > hematita (ver Figura 11), y las eficiencias no fueron coherentes con la estequiometría de la generación $\bullet\text{OH}$, lo que llevo a indicar que este no fue la única especie activa responsable de la degradación de PCB28. Indicaron que las especies reductoras ($\text{HO}_2\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$) y las especies oxidativas ($\bullet\text{OH}$) contribuyeron al mismo tiempo a la degradación de PCB28. En el mismo trabajo, indicaron que los mecanismos de generación de $\bullet\text{OH}$ a partir de H_2O_2 son diferentes de acuerdo al óxido empleado como catalizador: (i) para goethita, la red de hierro de la superficie fue la principal responsable de activar el H_2O_2 para formar especies reactivas ($\bullet\text{OH}$ y $\text{HO}_2\bullet$); (ii) para la magnetita, tanto la red de hierro de la superficie como el Fe disuelto en solución desempeñaron un papel igualmente importante para formar y propagar especies reactivas; y (iii) para la hematita y el óxido de

hierro hidratado (III), la formación de especies activas de la fase en solución debe ser el mecanismo catalítico más importante, aunque la reacción en cadena se inició en la superficie (Zhao et al., 2018).

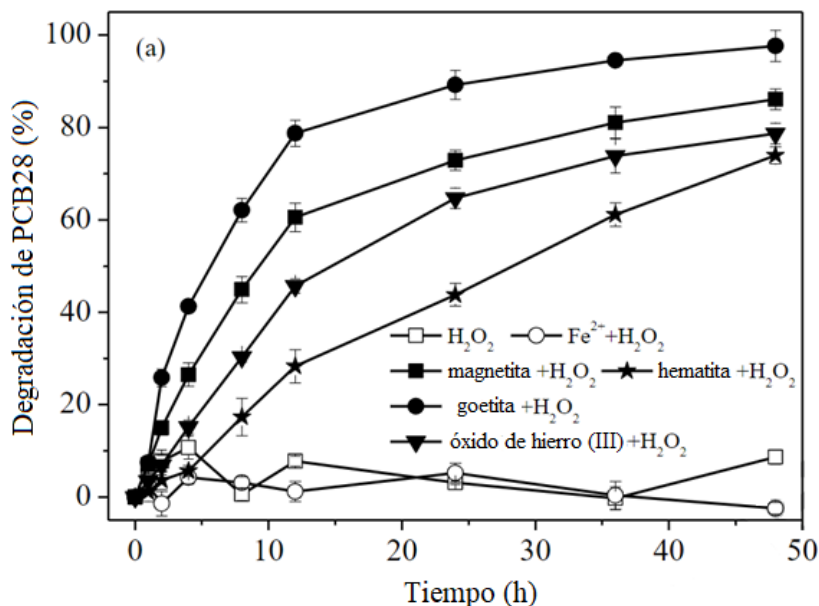


Figura 11: Efecto de los óxidos de hierro en la degradación de PCB28 mediante Fenton-like: [Óxido de hierro] = 1.0 g L⁻¹, [H₂O₂] = 20 mM, [PCB28] = 0.1 mg L⁻¹, pH = 3.0 (Zhao, Lin, Ma y Dong, 2018).

Aleksić et al., en el 2010 estudiaron la influencia de la radiación UV en procesos heterogéneos y homogéneos, concluyendo que dicha radiación afectó positivamente en ambos procesos pues produjeron una decoloración y mineralización similar, pero la concentración de iones de Fe en la masa después del tratamiento fue significativamente menor en el proceso heterogéneo. Además, indicaron que el uso de catalizadores heterogéneos permite que el proceso funcione en condiciones de pH neutro, lo que minimiza la adición de contraiones para un acondicionamiento de pH fuertemente ácido o básico, como en los procesos Fenton homogéneos (Aleksić et al., 2010).

En el año 2021, se señalaron varios compuestos de óxido de hierro y sílice que se han sintetizado para aplicarlos como catalizadores Fenton eficaces para la eliminación de azul de metileno (Nguyen et al., 2021), sin embargo, estas síntesis implican costos que pueden minimizarse mediante el uso de minerales de hierro.

Bokare & Choi en el 2014, realizaron una revisión de catalizadores Fenton alternativos sin hierro y su reactividad hacia la activación del H_2O_2 (Figura 12). Ellos mencionan que los elementos con múltiples estados de oxidación (como el cromo, el cerio, el cobre, el cobalto, el manganeso y el rutenio) descomponen directamente el H_2O_2 en $\bullet\text{OH}$ a través de vías similares a Fenton. Estos sistemas alternativos funcionan de manera eficiente incluso a pH neutro (a excepción del Al) y el mecanismo de activación del H_2O_2 es muy específico y depende de la composición del catalizador (Bokare & Choi, 2014).

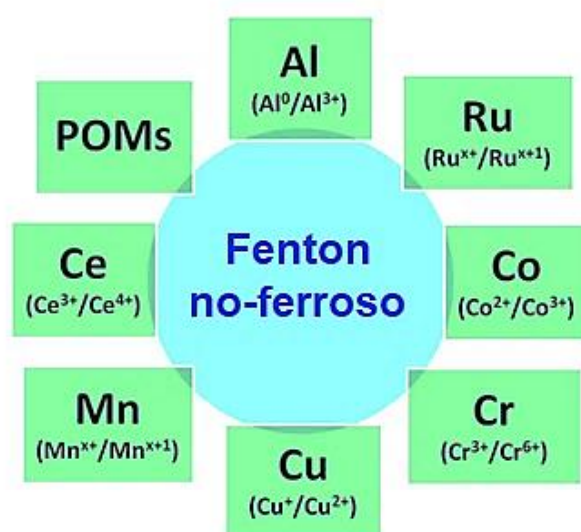


Figura 12: Gráfica resumen de catalizadores Fenton alternativos sin hierro (Bokare & Choi, 2014).

En base a los diferentes trabajos previos presentados, en la presente tesis se desarrollan estudios de sistemas *photo-Fenton-like* empleando óxidos de hierro sintetizados y minerales obtenidos del yacimiento Huaricolca como catalizadores en la decoloración de AM a un pH natural neutro. A diferencia de la mayoría de investigaciones, en nuestra propuesta se destacan las siguientes características: (i) el uso de minerales sin tratamientos que generen costos, (ii) el trabajar con materiales sintetizados y naturales de baja cristalinidad sin necesidad de modificarlos o tratarlos a condiciones complejas, (iii) el proponer sistemas sin control de pH eliminando costos por acidificación y trabajando a un pH neutro, (iv) la disolución de los catalizadores sólidos que inducen producción de los radicales $\bullet\text{OH}$ mediante reacciones adicionales homogéneas en el medio acuoso debido a

la presencia de iones Fe^{+2} y Fe^{+3} , (v) el utilizar sistemas heterogéneos que permitan el reuso de catalizadores, (vi) el empleo de una lámpara de bajo costo que simule la luz solar, (vii) la no dependencia de sistemas *photo-Fenton-like* con solo hierro como catalizador, utilizando la presencia de metales adicionales en los óxidos naturales (Al, Mn, etc.), y (viii) una adicional producción de $\bullet\text{OH}$ por el comportamiento semiconductor que poseen los materiales sintetizados y naturales.

Capítulo II: Marco teórico

2.1. Procesos de Oxidación Avanzada (POA's)

Los procesos de oxidación avanzada (POA's) son métodos oxidativos basados en la generación de radicales intermedios, principalmente radicales hidroxilos ($\bullet\text{OH}$), que se han aplicado con éxito en el tratamiento de aguas residuales para degradar muchos compuestos orgánicos (Vallejo et al., 2015). Especialmente útiles como pretratamiento antes de un tratamiento biológico para contaminantes resistentes a la biodegradación o como proceso de postratamiento para efectuar un pulido en las aguas antes de la descarga a los cuerpos receptores (Litter & Godoy, 2008).

Los POA's representan una alternativa cuando las tecnologías convencionales de tratamiento de aguas residuales no son lo suficientemente efectivas. Son tecnologías destructivas que generan pocos o ningún desperdicio y que involucran la generación de radicales hidroxilos en cantidades suficientes para oxidar la mayoría de los compuestos orgánicos presentes en la matriz del agua. Por lo tanto, son capaces de decolorar y reducir los contaminantes recalcitrantes en las aguas residuales de tintes (Aleksić et al., 2010).

La explicación de la eficiencia de estas técnicas es debido a que los procesos involucrados poseen una mayor factibilidad termodinámica y una velocidad de oxidación muy incrementada por la participación de radicales, principalmente el radical hidroxilo (Litter & Godoy, 2008).

Con respecto al tipo de energía aplicada para la generación de radicales, los POA's se pueden clasificar en términos generales en: química (p. ej., proceso Fenton y/u O_3), fotoquímica y foto-catalítica (p. ej., UV/oxidante o UV/fotocatalizador), mecánica (p. ej., ultrasónica) y eléctrica (Aleksić et al., 2010).

2.2. Radicales hidroxilos

El radical hidroxilo constituye una de las especies oxidantes más potentes ($E^0 = 2.73$ V), mucho más fuerte que otros oxidantes convencionales como el peróxido de hidrógeno

($E^0 = 1.31 \text{ V}$) o el ozono ($E^0 = 1.52 \text{ V}$) (Munoz et al., 2015). En la Tabla 1 se presentan potenciales de oxidación de distintas especies donde se evidencia que, después del flúor, el radical hidroxilo es el agente oxidante más energético (Litter & Godoy, 2008).

Tabla 1: *Potencial de reducción de algunos agentes oxidantes, referidos al electrodo normal de hidrógeno.*

<i>Especie</i>	<i>E^0 (V, 25 °C)</i>
Flúor	3.03
Radical hidroxilo	2.73 – 2.80
Oxígeno atómico	2.42
Ozono	1.52 – 2.07
Peróxido de hidrógeno	1.31 – 1.78
Radical perhidroxilo	1.70
Permanganato	1.68
Dióxido de cloro	1.57
Ácido hipocloroso	1.49
Cloro	1.36
Bromo	1.09
Yodo	0.54

Fuente: Litter & Godoy, 2008 y Munoz et al., 2015.

El radical hidroxilo ataca de forma no selectiva a la mayoría de las moléculas orgánicas con constantes de velocidad elevadas. Debido a su alta reactividad y baja selectividad, se consumen rápidamente y deben generarse continuamente in situ durante el proceso (Munoz et al., 2015). Poseen propiedades adecuadas para reaccionar desde 10^6 hasta 10^{12} veces más rápido que oxidantes alternativos como el O_3 (Litter & Godoy, 2008). Según la forma de generar radicales hidroxilos, los POA's se suelen clasificar en procesos químicos, electroquímicos, sonoquímicos y fotoquímicos. (Munoz et al., 2015).

Las reacciones del $\bullet\text{OH}$ con compuestos orgánicos dan lugar a la formación de radicales centrados en el carbono. El radical hidroxilo, siempre presente en una concentración muy pequeña, reacciona de formas bien conocidas con los compuestos orgánicos, principalmente extrayendo H de los enlaces CH, NH u OH, agregándolo a los enlaces C-C o a los anillos aromáticos (Pignatello et al., 2006).

2.3. Procesos Fenton

El proceso de Fenton es parte de los POA's que pueden degradar compuestos recalcitrantes, como: plaguicidas organoclorados, compuestos de fluorocarbono, hidrocarburos policíclicos aromáticos, o algunos colorantes sintéticos, en condiciones suaves (Rahim Pouran et al., 2014).

La reacción Fenton fue descubierta por Henry J. Fenton en 1894 en Inglaterra, este ingeniero químico se dedicaba a la oxidación de materiales orgánicos con peróxido de hidrógeno, al cual posteriormente con la búsqueda de catalizadores le agregó sales de hierro (II). Cuarenta años más tarde el mecanismo postulado por Haber-Weiss (1934) evidenció que la verdadera oxidación se debía al agente radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) (García Einschlag et al., 2015).

Este proceso puede llevarse a cabo de forma homogénea y heterogénea bajo varias combinaciones (Figura 13). La velocidad de reacción en el proceso de Fenton puede mejorarse aún más mediante la aplicación de fuentes de irradiación ultravioleta también conocidas como sistema Fenton foto-asistidos (Soon & Hameed, 2011).

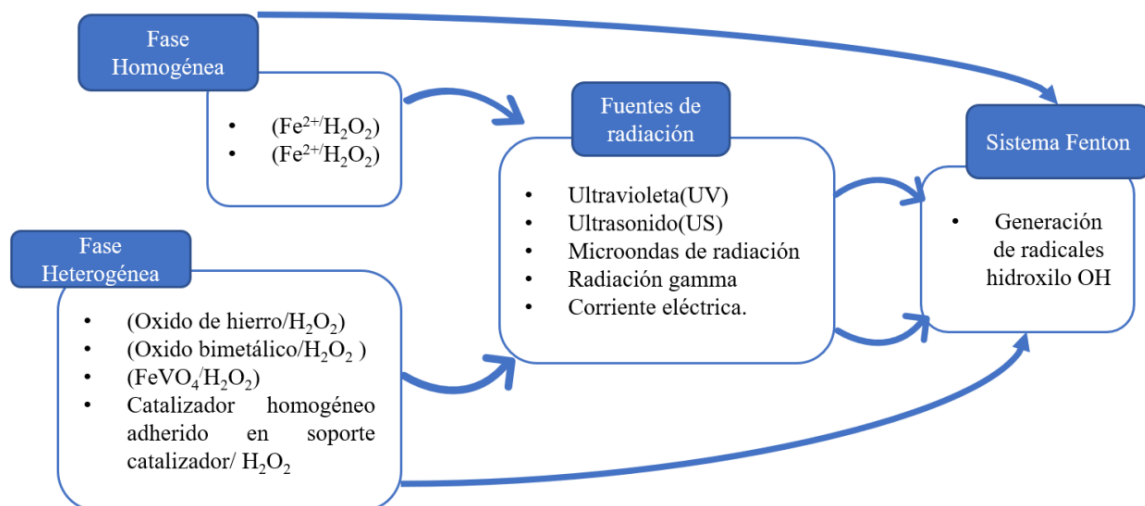


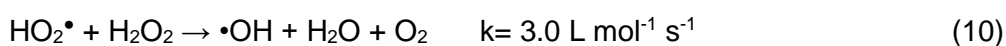
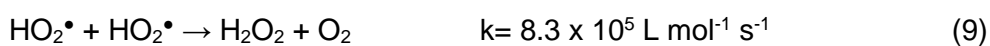
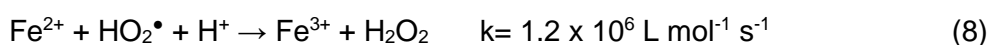
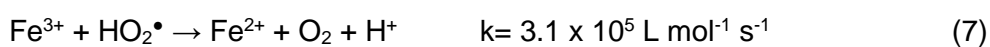
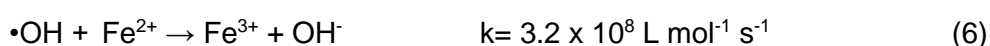
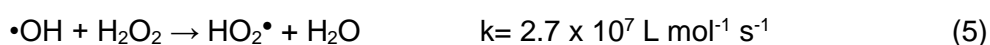
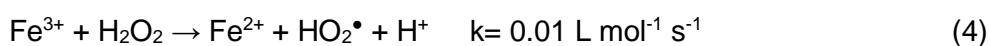
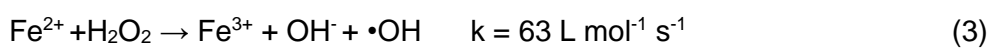
Figura 13: Clasificación general del sistema Fenton (Soon & Hameed, 2011).

Las ventajas del proceso de Fenton en relación con otras técnicas de oxidación son la simplicidad del sistema y las condiciones de funcionamiento moderadas que se emplean

habitualmente. El H₂O₂ es seguro, fácil de manejar y no representa una amenaza ambiental duradera, ya que se descompone fácilmente en agua y oxígeno. Asimismo, el hierro es económico, seguro y ecológico (Munoz et al., 2015).

2.3.1. Fenton homogéneo

El mecanismo Fenton aceptado es el que usa como catalizador a las sales de hierro (II), donde el ion Fe²⁺ se oxida a Fe³⁺ en presencia de un exceso de H₂O₂ y luego el ion férrico pueda ser reducido (ver reacciones 3 y 4). La reducción del ion Fe³⁺ es una reacción lenta y genera radicales perhidroxilo (HO₂•) los cuales también pueden atacar contaminantes orgánicos (ver reacción 4). El proceso Fenton sigue un mecanismo cíclico en términos de especies de hierro hasta que siga el consumo del H₂O₂ (García Einschlag et al., 2015). A continuación, se presenta una serie de reacciones involucradas en procesos Fenton:



La reacción 10, en comparación con las que involucran especies de HO₂•, es muy lenta y puede despreciarse (Gutierrez-Mata et al., 2017; Pignatello et al., 2006).

Aunque el proceso de Fenton ha demostrado ser eficaz para el tratamiento de una diversidad de aguas residuales industriales, tiene algunos inconvenientes que limitan una aplicación más extensa: la generación de lodos, la necesidad de ajustar el pH antes y después de la reacción y la pérdida del catalizador en el efluente. Por ello, el uso de catalizadores sólidos en la oxidación heterogénea de Fenton, son una alternativa prometedora (Munoz et al., 2015).

2.3.2. Fenton heterogéneo

Las limitaciones de los procesos Fenton homogéneos pueden superarse mediante el uso de catalizadores heterogéneos que pueden disminuir la concentración final de iones de hierro en la masa después del tratamiento y permitir operar en condiciones de pH más suaves (Aleksić et al., 2010). Sin embargo, a pesar de las ventajas del proceso Fenton heterogéneo con respecto al proceso Fenton convencional, su aplicación comercial al tratamiento de aguas residuales ha sido restringida debido a que la mayoría de los catalizadores estudiados han mostrado una actividad moderada, pero con baja estabilidad. Las principales razones están relacionadas con el envenenamiento, la reducción de la superficie del catalizador y, en general, la lixiviación de hierro. Por tanto, el desarrollo de catalizadores más activos y estables representa hoy en día uno de los retos más importantes en los procesos Fenton heterogéneos (Munoz et al., 2015).

La desactivación del catalizador heterogéneo puede ocurrir debido a la diversidad de factores (ver Figura 14), entre estos se incluyen el sinterizado de partículas del catalizador por altas temperaturas, el envenenamiento de los agentes catalíticos por los compuestos formados durante la oxidación, la deposición y la fuerte adsorción de sustancias no deseadas en la superficie del catalizador, y más comúnmente la lixiviación por la disolución de algunos óxidos metálicos de catalizadores en el medio de reacción ácido bajo el sistema Fenton (Guo & Al-Dahhan, 2006; Moulijn et al., 2001; Soon & Hameed, 2011). La acumulación de compuestos intermedios tóxicos en forma de

compuestos que contienen ácido acético, halógeno, azufre o fósforo puede causar envenenamiento durante el proceso de degradación (Pirkanniemi & Sillanpää, 2002).

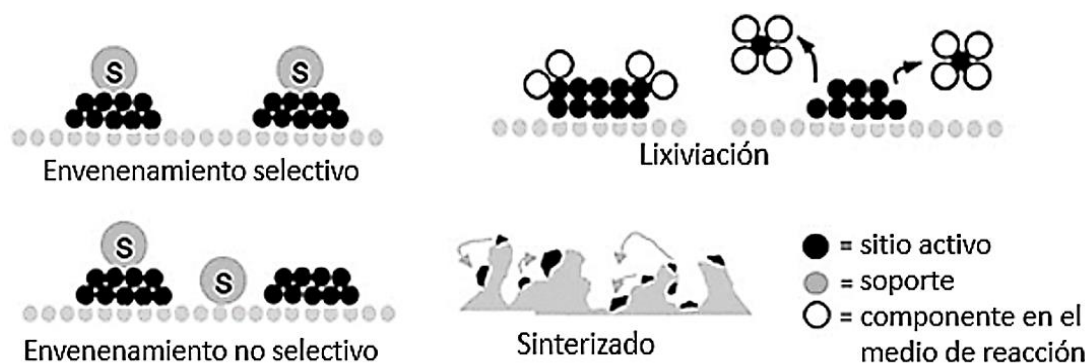
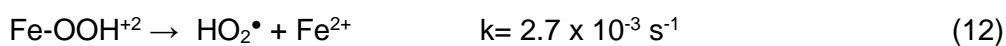
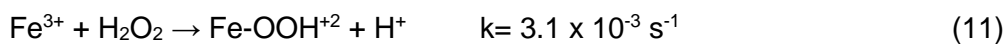


Figura 14: Representación esquemática de los fenómenos de desactivación dentro de una partícula en catálisis heterogénea (Adaptado de: Moulijn et al., 2001 y Soon & Hameed, 2011).

2.4. Proceso *Fenton-like*

El hierro férrico (III) también puede reaccionar con H_2O_2 y descomponerlo, esta reacción en particular se conoce como reacción *Fenton-like* y produce especies de radicales menos oxidantes (HO_2^\bullet) (ver reacción 4). Sin embargo, las especies de iones férricos y ferrosos están presentes simultáneamente en la reacción en cadena independientemente de cuál se use para iniciar el proceso Fenton.

La descomposición catalítica homogénea de H_2O_2 por iones férricos también puede estar representada mediante las siguientes reacciones (Gutierrez-Mata et al., 2017; Hussain et al., 2021):



Por otro lado, sí se utiliza un catalizador sólido en lugar de una solución acuosa en el proceso Fenton, también se conoce como proceso *Fenton-like* heterogéneo. Este proceso utiliza un catalizador sólido para activar el H_2O_2 y generar los radicales hidroxilo ($\bullet OH$) en una solución acuosa neutra o ligeramente ácida, lo que permite su aplicación en el tratamiento de aguas residuales con pH cercano a la neutralidad. Estos catalizadores

sólidos pueden ser diversos, tienen una alta superficie específica que brinda capacidad para adsorber y activar el peróxido de hidrógeno (Hussain et al., 2021).

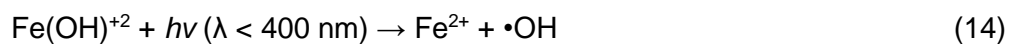
Por último, el proceso *Fenton-like* también se define como una variante del proceso Fenton que utiliza otros metales de transición en lugar del hierro o utiliza otros oxidantes diferentes al peróxido de hidrógeno, como el persulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$). Es decir, un proceso *Fenton-like* ocurre ante cualquier variación en la fase activa del catalizador, como la sustitución de Fe^{2+} por Co, Ni, Cu, Cr, V o Fe (III); o en el oxidante utilizado para generar los radicales hidroxilo (ver Figura 15) (de Freitas et al., 2019; Hussain et al., 2021).



Figura 15: Variantes en la reacción Fenton tradicional que generan procesos Fenton-like.

2.5. Proceso *photo-Fenton*

El proceso *photo-Fenton* aumenta la cantidad de radicales $\bullet\text{OH}$ con la regeneración del Fe^{2+} en la reacción (14) por la foto-reducción de $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, producido en la reacción (13) cuya concentración máxima es a $\text{pH} \sim 3.1$:



La constante de velocidad de la reacción foto-Fenton disminuirá cuando la longitud de onda de la luz ultravioleta aumente de 254 nm (región UVC) a 365 nm (región UVA). Los rayos UVA con longitud de onda de 365 nm, que es la región de la luz solar, representan el 98,7% de la radiación ultravioleta que llega a la superficie terrestre (Soon & Hameed, 2011).

Por otro lado, se ha descubierto que las reacciones Fenton, *Fenton-like* y foto-Fenton lograron una mejor eliminación de Carbono Orgánico Total (TOC, siglas en inglés) a costos más bajos que la fotocatalisis (TiO_2 , con o sin aditivos). Una comparación de los costos químicos y energéticos para la eliminación de TOC en los lixiviados de un vertedero, encontrando que tanto los costos químicos como energéticos por kilogramo de TOC disminuyeron en el siguiente orden: O_3 solo > UV/ O_3 > UV/ H_2O_2 > foto-Fenton > foto-Fenton solar (Pignatello et al., 2006).

En los últimos años, los complejos de iones férricos se utilizaron como una especie de fotocatalizador en la degradación de colorantes sintéticos. A pesar de que los rayos UVA son una puerta de transición hacia las fuentes de radiación visible, en el sistema experimental heterogéneo de Fenton también se emplean otras fuentes de lámparas, como las lámparas halógenas y las lámparas de halogenuros metálicos (Soon & Hameed, 2011).

2.6. Nanopartículas

Una nanopartícula es un nanoobjeto de dimensión casi cero (0D) en el que todas las dimensiones lineales características son del mismo orden de magnitud (no más de 100 nm). Las nanopartículas pueden diferir básicamente en sus propiedades de las partículas más grandes. Los nanorods y nanowires son nanoobjetos cuasi unidimensionales (1D). El grupo de objetos bidimensionales (2D) incluye estructuras planas (Figura 16) (Magnetic Nanoparticles – Sergey P. Gubin, 2009). Las nanopartículas se utilizan ampliamente como catalizadores para diversos procesos químicos. Las nanopartículas tienen una alta relación superficie/volumen y sus propiedades químicas se pueden regular controlando su forma (Kashin et al., 2011).

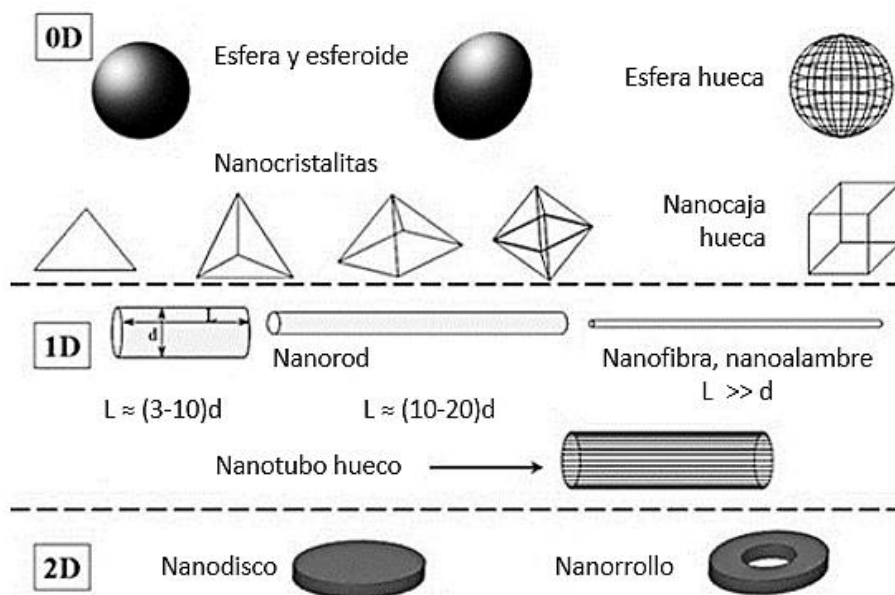


Figura 16: Tipos de nanopartículas según su forma (Magnetic Nanoparticles – Sergey P. Gubin, 2009).

2.7. Óxidos de hierro

Los óxidos de hierro han recibido una atención creciente debido a sus extensas aplicaciones, tales como, catalizadores, pigmentos, sensores de gas, dispositivos ópticos y dispositivos electromagnéticos (The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses - Rochelle M. Cornell, Udo Schwertmann, 2003). Existen en una rica variedad de estructuras (polimorfos) y estados de hidratación. Además, las propiedades físicas (magnéticas) y químicas comúnmente cambian con el tamaño de las partículas y el grado de hidratación.

Hay 16 óxidos de hierro, estos compuestos son óxidos, hidróxidos u óxido-hidróxido, mencionados colectivamente como óxidos de hierro (ver Tabla 2). Los óxidos de hierro están compuestos de Fe junto con O y/o OH. En la mayoría de los compuestos, el hierro está en el estado trivalente; tres compuestos: FeO, Fe(OH)₂ y Fe₃O₄ contienen Fe (II). Hay cinco polimorfos de FeOOH y cuatro de Fe₂O₃ (The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses - Rochelle M. Cornell, Udo Schwertmann, 2003).

Tabla 2: Lista de óxidos, hidróxidos y óxido-hidróxidos de hierro.

Óxido-hidróxidos e hidróxidos	Óxidos
Goethita α -FeOOH	Hematita α -Fe ₂ O ₃
Lepidocrocita γ -FeOOH	Magnetita Fe ₃ O ₄ (Fe ^{II} Fe ₂ ^{III} O ₄)
Akaganeita β -FeOOH	Maghemita γ -Fe ₂ O ₃
Schwertmanita Fe ₁₆ O ₁₆ (OH) _y (SO ₄) _z .nH ₂ O	β -Fe ₂ O ₃
δ -FeOOH	ϵ -Fe ₂ O ₃
Feroxihito δ' -FeOOH	Wustita FeO
FeOOH a alta presión	
Ferrihidrita Fe ₅ HO ₈ .4H ₂ O	
Bernalita Fe(OH) ₃	
Fe(OH) ₂	
Óxidos verdes Fe	

Fuente: The Iron Oxides, 2003.

Entre la familia de nanopartículas magnéticas de óxidos de hierro, los tres más populares son la magnetita (Fe₃O₄), la maghemita (γ -Fe₂O₃) y la hematita (α -Fe₂O₃). La hematita (α -Fe₂O₃) es el compuesto más estable en presencia de aire durante un largo período de tiempo, pero tiene la fuerza magnética más débil de los mencionados. La maghemita (γ -Fe₂O₃) es una fase que se forma tras la oxidación de la magnetita (Fe₃O₄) (Ganapathe et al., 2020).

2.7.1. Magnetita (Fe₃O₄)

La magnetita es un mineral de color negro o marrón con un brillo metálico (Abraham & Robles, 2013), posee propiedades muy interesantes debido a la presencia de cationes de hierro en dos estados de valencia (Fe²⁺ y Fe³⁺). La estructura de espinela inversa cúbica cristalina (Figura 17a) se da con una fórmula química de (Fe³⁺)_{tet}[Fe²⁺Fe³⁺]_{oct}O₄ donde los iones férricos (Fe³⁺) ocupan la mitad de los sitios octaédricos y todos los sitios tetraédricos, y los iones ferrosos (Fe²⁺) se colocan en la otra mitad de los sitios octaédricos (ver Figura 17b) (Niculescu et al., 2022). Los electrones rápidos que saltan en los sitios octaédricos entre los iones Fe²⁺ y Fe³⁺ podrían estimular la conductividad de la magnetita. Su estequiometría de Fe²⁺:Fe³⁺ es 1:2, donde los hierros divalentes pueden sustituirse total o

parcialmente por Zn, Mn, Co y otros iones divalentes. Por lo tanto, la magnetita podría comportarse como un semiconductor tipo n o tipo p (Ganapathe et al., 2020).

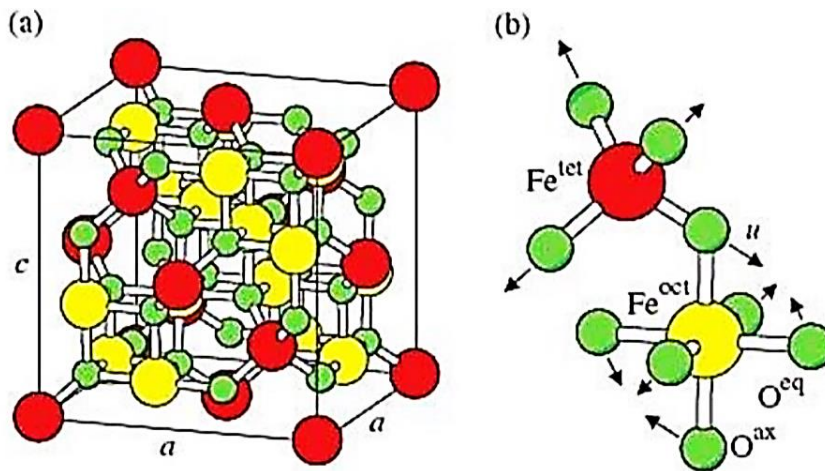
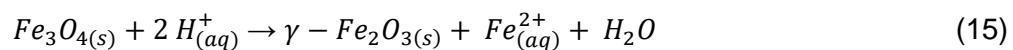


Figura 17: (a) Estructura de espinela cúbica centrada en las caras de la magnetita. (b) Ampliación de un tetraedro y un octaedro adyacentes que comparten un átomo de oxígeno. Grandes esferas marcadas por Fe^{tet} (rojo) y Fe^{oct} (amarillo) representan los átomos de hierro. Los átomos de oxígeno se muestran como pequeñas esferas verdes (Abraham & Robles, 2013).

La magnetita presenta el fenómeno de ferrimagnetismo: en la estructura cristalina los iones están distribuidos de forma que los momentos magnéticos tienen orientación opuesta. Sin embargo, el momento magnético resultante no es nulo, por lo que aparece una magnetización, la cual es la responsable de que la magnetita sea un imán (Abraham & Robles, 2013; Cortés Barrena, 2018).

Las nanopartículas de magnetita son inestables en condiciones atmosféricas y se oxidan para formar maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) según (Cortés Barrena, 2018):



Los métodos químicos de síntesis son vitales para adquirir nanopartículas con propiedades personalizadas (estructura altamente cristalina, propiedades magnéticas, morfología, forma y tamaño controlados), por lo que cada método de síntesis tiene un impacto diferente y significativo en la aplicación (Ganapathe et al., 2020).

La síntesis de nanopartículas magnéticas puede llevarse a cabo mediante diferentes métodos, como coprecipitación, microemulsión, hidrotermal, sonoquímica, en estado sólido, por pulverización de llama, descomposición térmica, solvotérmica o sol-gel, entre otros (Figura 18) (Munoz et al., 2015; Niculescu et al., 2022).

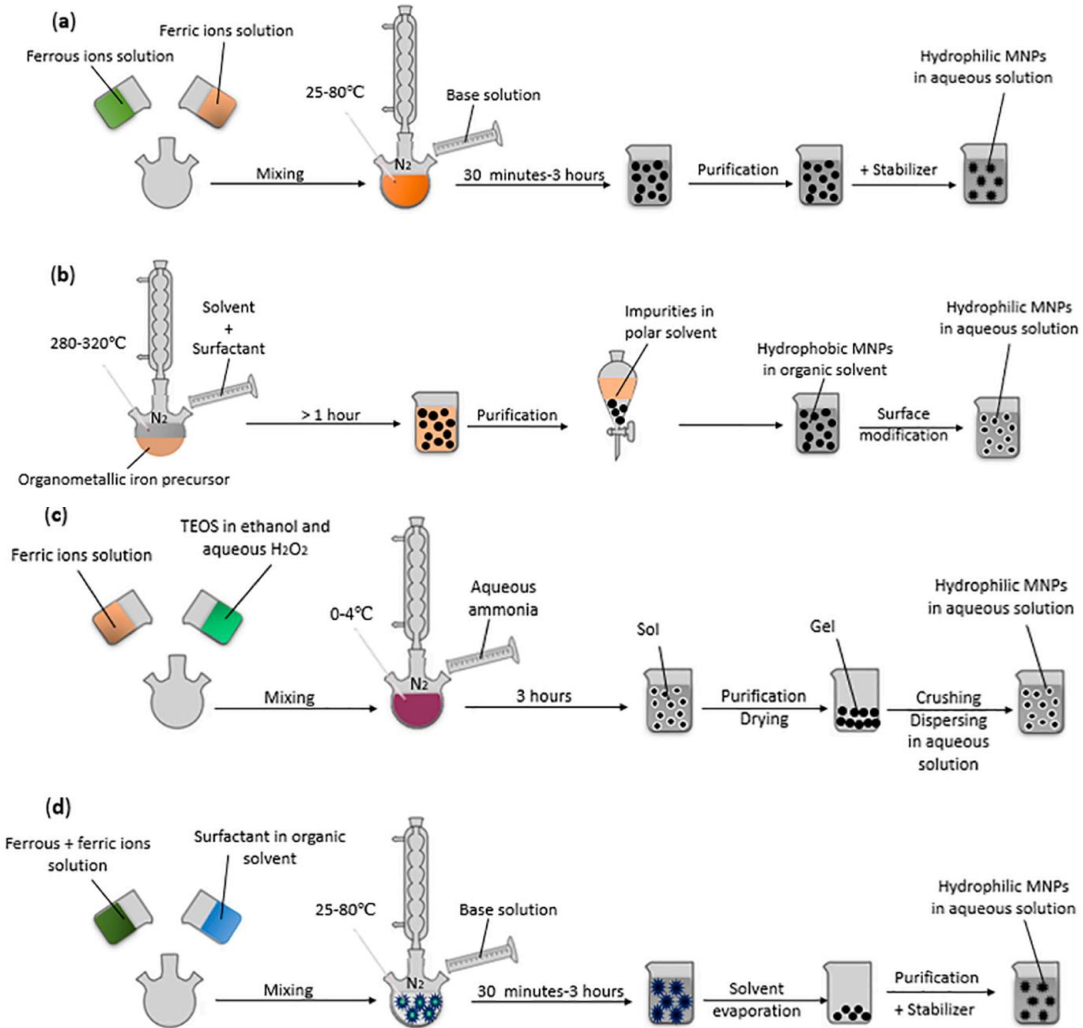
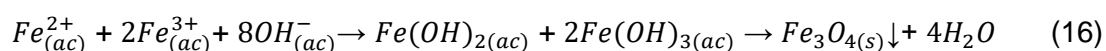


Figura 18: Representación esquemática de los métodos químicos comúnmente utilizados para la síntesis de nanopartículas magnéticas: (a) coprecipitación; (b) descomposición térmica; (c) sol-gel; (d) microemulsión (Niculescu et al., 2022).

Uno de los métodos químicos más utilizados para obtener Fe_3O_4 es la coprecipitación. Esta técnica se lleva a cabo mediante la alcalinización de sales ferrosas con iones Fe (II) y férricas con iones (III) en una relación estequiométrica 1:2 en una solución acuosa básica (NaOH) a temperatura ambiente y con la presencia de un flujo

continuo de gas inerte, como se describe mediante la siguiente reacción química (Cortés Barrena, 2018; Ganapathe et al., 2020; Niculescu et al., 2022):



La reacción de precipitación se produce entre pH 8 y 14. El ajustar el pH previene la formación de goethita y reduce el tamaño de las partículas. Si usando NH_3 , la concentración añadida de este agente precipitante no está en exceso, se forma un precipitado amorfo de color rojizo que indica la presencia de Fe_2O_3 . Además, mediante la co-precipitación, pueden sustituirse los iones Fe (II) por otros cationes divalentes como Co^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} o Zn^{2+} (Cortés Barrena, 2018).

En la coprecipitación intervienen dos procesos: (i) la nucleación, que comienza con la precipitación de partículas hasta que las especies constituyentes disminuyen, formando cristales de nanopartículas; y (ii) el crecimiento de los núcleos por difusión del soluto hacia la superficie de los núcleos. El proceso de nucleación se produce durante un período de tiempo muy corto, mientras que la fase de crecimiento es lento y controlado. Si el objetivo es obtener una distribución monodispersa de nanopartículas, la nucleación y el crecimiento deben separarse, en otras palabras, debe evitarse la nucleación durante la etapa de crecimiento (Cortés Barrena, 2018; Ganapathe et al., 2020). El éxito de este método reside en su simplicidad, alto rendimiento, potencial para escalas industriales y que consumen menos tiempo (Cortés Barrena, 2018; Niculescu et al., 2022). Sin embargo, aún tiene algunos inconvenientes en el control del tamaño de partícula, la morfología y la composición (Niculescu et al., 2022).

2.7.2. Hematita (α - Fe_2O_3)

Entre varias modificaciones cristalinas de los óxidos férricos anhidros hay dos fases magnéticas: hematita romboédrica (α - Fe_2O_3) y maghemita cúbica (γ - Fe_2O_3), y las fases menos comunes de ϵ - Fe_2O_3 . En la estructura α , todos los iones Fe^{3+} tienen una coordinación octaédrica (Magnetic Nanoparticles – Sergey P. Gubin, 2009). La fórmula

estequiométrica de este compuesto consta de dos átomos de Fe (III) y tres átomos de O (II) (Cortés Barrena, 2018). La estructura hematita trigonal-hexagonal tiene seis unidades de fórmula por celda unitaria (30 átomos) (Figura 19a) (Tamirat et al., 2016). Los cristales de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) adoptan un sistema cristalino romboédrico, donde la celda unitaria romboédrica primitiva ($a_{rh} = 0,5427$ nm y $\alpha = 55,28^\circ$) contiene dos unidades de fórmula (10 átomos) por celda unitaria primitiva (Figura 19c) (Piccinin, 2019; Tamirat et al., 2016).

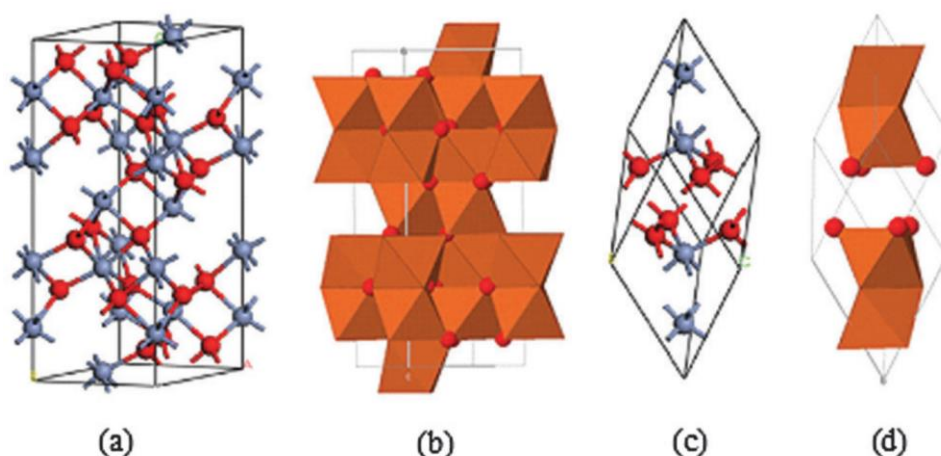


Figura 19: Ilustración de la estructura cristalina de la hematita: (a) celda unitaria hexagonal, que contiene 30 átomos y (c) celda primitiva romboédrica, que contiene 10 átomos. Los octaedros que comparten caras en (a) y (c) se muestran en (b) y (d), respectivamente (Fe = gris y O = rojo) (Tamirat et al., 2016).

La hematita es antiferromagnético a temperaturas inferiores a 950 K, mientras que por encima del punto de Morin (260 K) exhibe el llamado ferromagnetismo débil. Además, tiene una fase cristalográfica termodinámicamente estable con un band gap de 2.2 eV. Este es un material muy atractivo debido a su no toxicidad, sus propiedades de semiconductor y otros que le permite ser parte de aplicaciones en catálisis, sensores, pigmentos, pinturas, agente contra la corrosión y en electrónica (Cortés Barrena, 2018; Magnetic Nanoparticles – Sergey P. Gubin, 2009).

Se han desarrollado diferentes métodos para sintetizar partículas de hematita como: el método del poliol, el método sol-gel, por rociado pirolítico, la técnica hidrotérmica, la deposición química de vapor, precipitación y entre otras. En estos métodos de síntesis, el tamaño y la forma de los compuestos cambian dependiendo de los parámetros, como la concentración de reactivo, el tiempo y temperatura de reacción, el pH de la solución, la

fuerza iónica, los aniones, el agente superficial y la naturaleza de las sales de hierro (Lassoued et al., 2017).

El método de precipitación química es particularmente atractivo gracias a su bajo costo, alta pureza, corto tiempo de preparación, alta homogeneidad, producto bien cristalizado y temperatura de reacción relativamente baja (Lassoued et al., 2017).

2.7.3. Oxihidróxidos de hierro

El ortorrómbico α -FeOOH (goethita) es antiferromagnético y tiene $T_c = 393$ K, β -FeOOH (akagenita) es paramagnético a 300 K, γ -FeOOH (lepidocrocita) es paramagnético a 300 K y δ -FeOOH (ferroxihita) es ferrimagnético. Por regla general, el α -FeOOH está presente en las nanopartículas de hierro como una fase de mezcla (Kharisov et al., 2012). Debido a la variabilidad química y estructural de las nanopartículas que contienen FeOOH, es fundamental determinar su composición química, incluido el contenido de agua, área de superficie y tamaño de partícula (Magnetic Nanoparticles – Sergey P. Gubin, 2009).

La goethita es el oxihidróxido de hierro termodinámicamente más estable a temperatura ambiente. Su estructura es ortorrómbica y se caracteriza por una celda unitaria que contiene 4 moléculas de FeO(OH) (Figura 20) (Bassal et al., 2020).

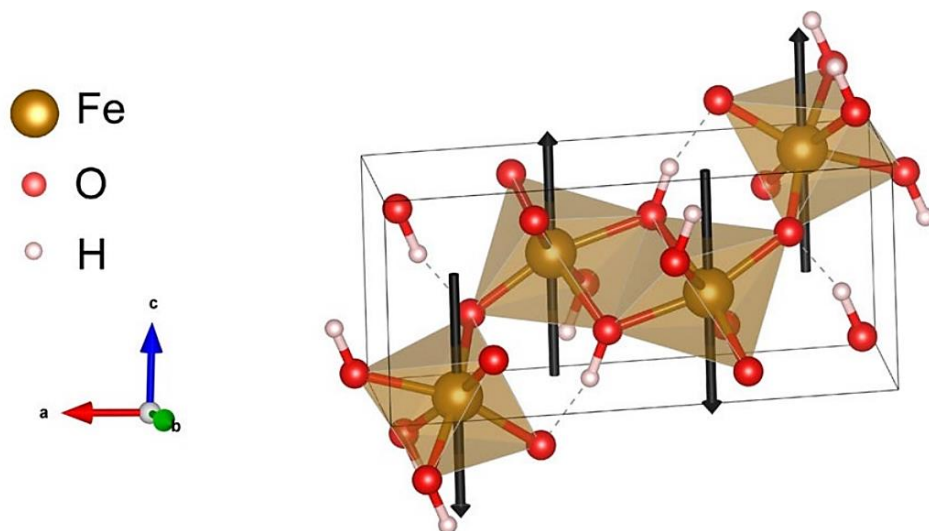


Figura 20: Estructura cristalina de α -FeO(OH) que muestra la celda unitaria ortorrómbica y la estructura 3D de la goethita. Los vectores negros en los átomos de hierro corresponden al spin-up (+) y al spin-down (-) magnéticos de los átomos de hierro según la configuración antiferromagnética (Bassal et al., 2020).

La estructura tridimensional de goethita podría describirse como una estructura construida con octaedros de $\text{Fe(III)O}_3(\text{OH})_3$ que comparten aristas y/o esquinas. Cada unidad octaédrica está compuesta por un catión Fe^{3+} central rodeado por tres aniones O^{2-} y tres OH^- que ocupan los seis vértices del octaedro (Bassal et al., 2020; Mohapatra & Anand, 2010).

La síntesis de goethita se ha estudiado durante décadas, pero continúan con la búsqueda de rutas innovadoras para obtener diversas formas y tamaños de nanopartículas. En general, su síntesis se dirige al uso de soluciones de Fe (III) o Fe (II) en presencia de un oxidante (ver Tabla 3) (Mohapatra et al., 2010).

Tabla 3: Condiciones empleadas en síntesis de goethita.

Reactivos	Concentración	Condición	Crecimiento	Limpieza	Área superficial BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
$\text{Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ KOH	50 g / 825 mL H_2O 200 mL (2.5 N)	Adición de OH^- hasta pH 12	Calentar a 60°C por 24 h	Dializado	70.9
$\text{Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ NaOH	450 g / 8.3 L H_2O 900 mL (5N)	Adición de OH^- hasta pH 12	Calentar a 60°C por 24 h	Dializado	45
$\text{Fe(NO}_3)_3$ NaOH	0.5 M 2.5 M	Neutralización lenta a pH 12	Calentar a 60°C por 90- 100 h	Dializado	105
$\text{Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ KOH	100 mL (1 M) 180 mL (5 M)	Adición de OH^- y dilución a 2 L	Calentar a 68°C por 2 meses	Lavado y secado en frío	7.9
$\text{Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ NaOH	1 mol 4 mol	Adición de OH^-	Calentar a 60°C por 24 h	Neutralizado y dializado	70
$\text{Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ NaOH	4 L (0.1 M) 800 mL (5 M)	Adición de OH^- gota a gota	Calentar a 60°C por 72 h	Dializado	70.8
$\text{Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ NaOH	50 g / 825 mL H_2O 200 mL (2.5 N)	Adición de OH^- hasta pH 12	Calentar a 60°C por 72 h	Lavado	27

Fuente: Villacís-García et al., 2015

2.8. Comportamiento semiconductor

Cuando un semiconductor absorbe fotones con energía igual o mayor que su banda prohibida, los electrones serán excitados desde la banda de valencia (VB) a la banda de conducción (CB), dejando los huecos en la VB (Figura 21). Luego, los electrones y los huecos migran a la superficie del fotoelectrodo (Tamirat et al., 2016). Este proceso de generación de pares electrón-hueco en Fe_2O_3 se puede expresar de la siguiente manera:

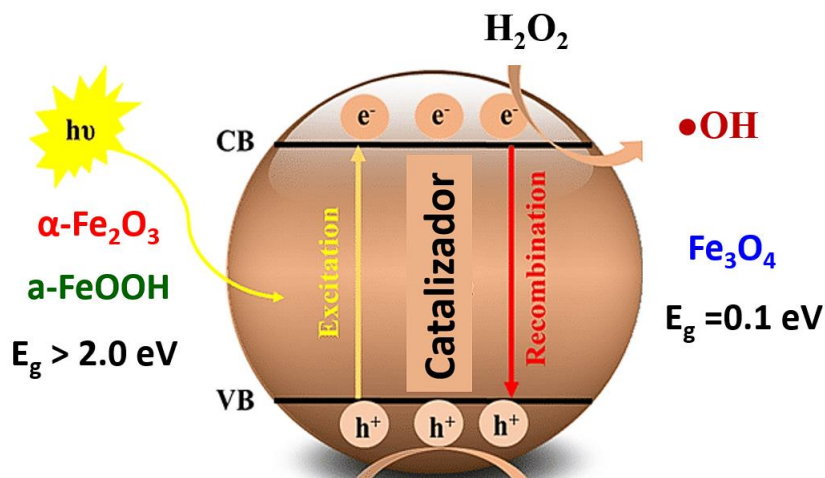
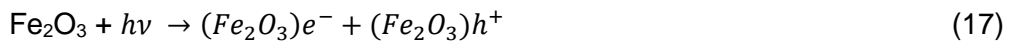


Figura 21: Ilustración esquemática del comportamiento fotocatalizador de los óxidos de hierro.

2.9. Catalizadores metálicos libres de hierro

Dado que la reacción de Fenton que utiliza un catalizador a base de hierro tiene el inconveniente importante de una región muy estrecha de pH ácido para lograr la descomposición eficiente de los colorantes, en varios trabajos de investigación se sugiere que los metales de transición distintos al hierro, como Cu, Ru, Mn y Co (tienen al menos dos estados de oxidación), pueden catalizar la formación de radicales hidroxilos a partir de H_2O_2 . Además, hay información del uso de nanopartículas coloidales de Au, Ag y Pd para la degradación del colorante AM (Javaid & Qazi, 2019). Por tanto, los elementos con múltiples estados redox descomponen eficientemente el H_2O_2 a pH neutro (Figura 22) (Bokare & Choi, 2014).

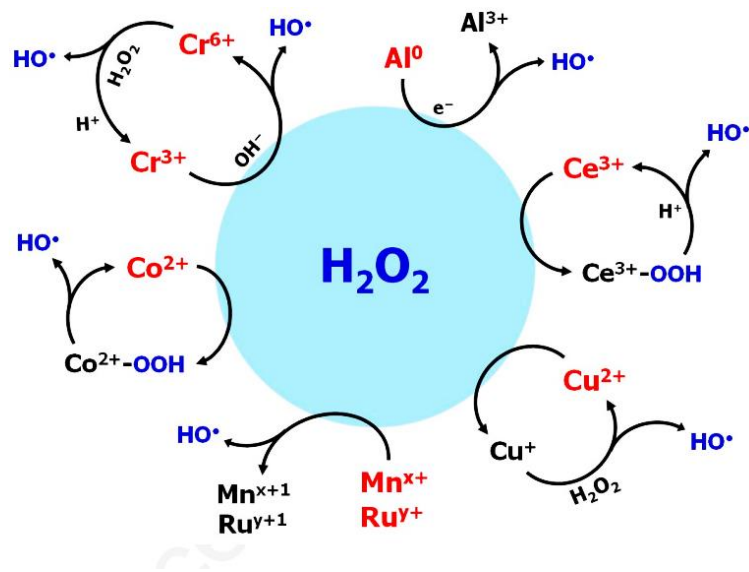


Figura 22: Ilustración de los mecanismos de activación de H_2O_2 utilizando diferentes catalizadores no ferrosos tipo Fenton. Las especies en rojo indican el catalizador Fenton activo (Bokare & Choi, 2014).

2.10. Tintes o colorantes

Un tinte es una sustancia orgánica coloreada con la propiedad de absorber la luz visible. Las moléculas de colorante tienen como componentes principales: cromóforos y auxocromos. Los cromóforos son responsables de la formación del color, mientras que los auxocromos funcionan como un aditivo y hacen que la molécula sea soluble en agua (Javaid & Qazi, 2019). Los colorantes se clasifican según: su estructura química, la existencia de cromóforos específicos y su aplicación, como colorantes azoicos, antraquinona, trifenilmetano, combustibles de metano triarilo, cianina, ftalocianina, índigo, colorantes de azufre, de sulfuro y colorantes que comprenden heterociclos (X. Li et al., 2021). Algunos cromóforos son: $-C=C-$, $-C=O$, $-N=N-$, $-NO_2$, $-C=N$ y anillos estructurales quinonoides (Javaid & Qazi, 2019).

Cada año, las industrias textiles vierten una enorme cantidad de sustancias coloreadas en las aguas vecinas sin un tratamiento adecuado, provocando una gran contaminación ambiental. La mezcla de material coloreado en el agua disminuye la penetración de la luz solar en el agua y afecta a todo el ecosistema acuático. Los compuestos tóxicos existentes en el agua son absorbidos por los peces y todos los demás

animales vivos en el agua. Cuando los humanos consumen aguas o peces contaminados, se ven afectados por las sustancias tóxicas, causando muchas enfermedades como calambres, trastornos mentales, hipertensión, etc. Los tintes sintéticos que contienen estructuras a base de bencidina se informan como cancerígenos, causando un efecto tóxico severo en la vejiga humana. Los colorantes pueden disolverse fácilmente en agua y penetrar en la piel, causando reacciones alérgicas, cáncer e irritación ocular (Javaid & Qazi, 2019). En conclusión, los colorantes son uno de los materiales más peligrosos en los efluentes industriales, pues pueden causar graves problemas de salud en los seres humanos, ya que exhiben una alta biotoxicidad y posibles efectos mutagénicos y carcinogénicos (Ai et al., 2011). Se han desarrollado varias tecnologías para su eliminación, entre ellas: tratamiento biológico, adsorción, coagulación/floculación, oxidación química, separación de membranas e intercambio iónico (Figura 23) (Ai et al., 2011).

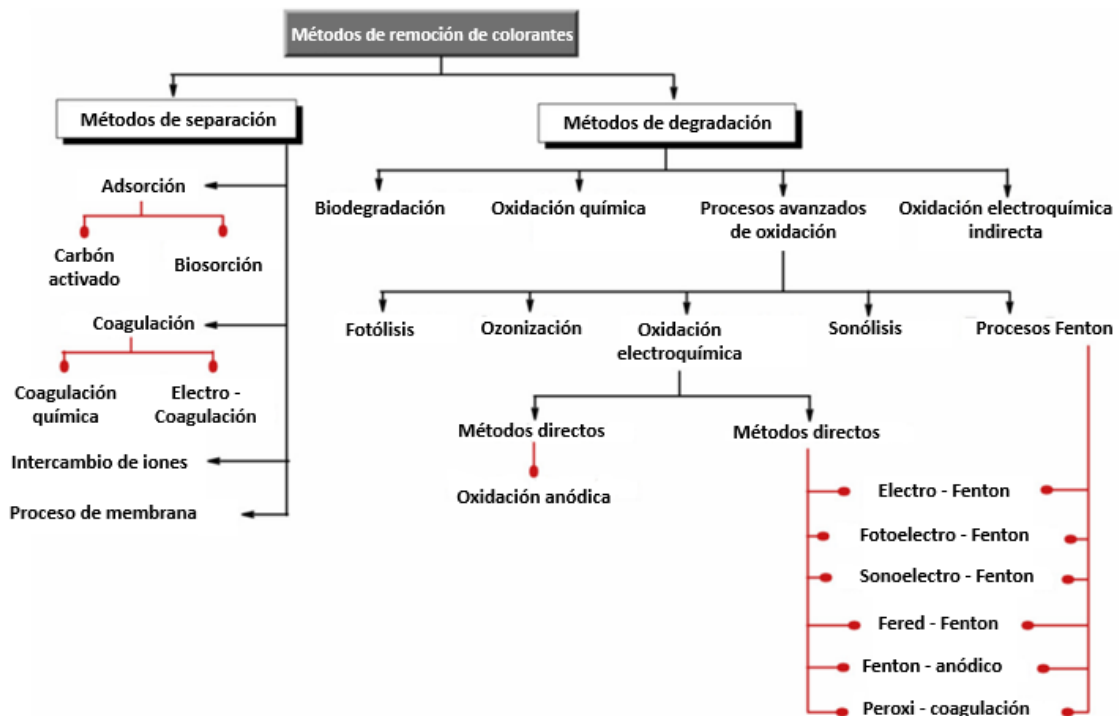


Figura 23: Organizador de métodos utilizados para la eliminación de colorantes (Nidheesh et al., 2018).

2.10.1. Azul de Metileno

El azul de metileno es un colorante catiónico de tiazina azul. El colorante es un compuesto químico aromático heterocíclico con la fórmula molecular de $C_{16}H_{18}N_3SCl$ y un peso molecular de $319.85 \text{ g mol}^{-1}$ (Figura 24).

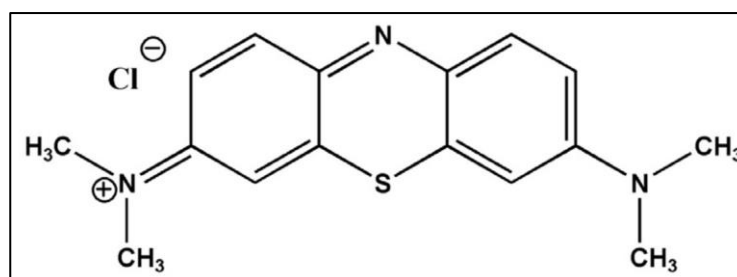


Figura 24: Estructura química del azul de metileno (El Messaoudi et al., 2016).

El azul de metileno es ampliamente utilizado, pero es altamente tóxico y persistente de medio ambiente por lo que es difícil de degradar y requieren técnicas efectivas para ser eliminados (Dali et al., 2021; Tong et al., 2022). De difícil eliminación por tratamientos convencionales y su biodegradación no permite una eliminación satisfactoria por la presencia de núcleos aromáticos en su molécula (Oussalah & Boukerroui, 2021). Según algunos autores, los colorantes catiónicos son más tóxicos que los aniónicos (El-Sayed, 2011). Es el colorante más común utilizado en la coloración del algodón, la madera y la seda. Su toxicidad se manifiesta por quemaduras y lesiones oculares permanentes. La inhalación puede causar dificultad para respirar y otras sensaciones de ardor y náuseas (Mourtah et al., 2021).

Capítulo III: Desarrollo del trabajo de investigación

3.1. Materiales y reactivos

Para las síntesis de los óxidos de hierro, todos los reactivos utilizados en la investigación fueron de calidad analítica. Cloruro de hierro (III) hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (Sigma-Aldrich) y cloruro de hierro ferroso tetrahidratado ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (Sigma-Aldrich) fueron usados como los precursores de hierro, mientras que los agentes precipitantes fueron hidróxido de amonio (NH_4OH) (Merck) y hidróxido de sodio (NaOH) (Sigma-Aldrich). Nitrato de hierro nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) y sulfato de hidrazina ($\text{N}_2\text{H}_6\text{SO}_4$) fueron usados para sintetizar el oxihidróxido (Merck). El agua ultrapura se suministró utilizando Purelab Classic Elga (18 M Ω , 298 K).

Para las diferentes pruebas de decoloración se utilizaron los reactivos de grado analítico: colorante azul de metileno ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl}$) (Merck) y peróxido de hidrogeno (H_2O_2 30%) (Sigma-Aldrich). El etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \geq 99.9\%$) (Sigma-Aldrich) se usó para lavar los diferentes catalizadores que se reutilizaron en pruebas de reciclabilidad.

Además, para los experimentos de decoloración por sistemas *photo-Fenton-like* se emplearon dos lámparas, para el estudio de los óxidos sintetizados se usó una UV-LED (365 nm), y para los óxidos del Yacimiento Huaricolca se usó una de Xe (486 nm).

3.2. Técnicas de Caracterización

3.2.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El tamaño y la morfología de las nanopartículas y micropartículas se determinaron por microscopía electrónica de barrido (SEM) usando el equipo Hitachi SU-8230 (Figura 25) en el Centro de Investigación de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería. Las micrografías se realizaron con magnificaciones desde 0.5 hasta 100 μm . Estos parámetros son los más importantes en la caracterización de las nanopartículas. Generalmente, las partículas más pequeñas ofrecen un área de superficie más grande.

Como inconveniente, las partículas más pequeñas tienden a agregarse. Por lo tanto, existe una dependencia entre un tamaño pequeño y la estabilidad de las nanopartículas (Lal et al., 2011).



Figura 25: Fotografía del equipo de análisis SEM-EDS (Hitachi SU-8230).

3.2.2. Espectroscopía de energía dispersiva (EDS)

Los análisis por Espectroscopía de energía dispersiva (EDS) nos proporcionaron información detallada sobre los elementos químicos presentes en las muestras minerales del yacimiento Huaricolca, pues esta técnica de microanálisis se utiliza para identificar y cuantificar los elementos que se encuentran en una muestra sólida a nivel microscópico, es decir, nos brinda la llamada “composición elemental”. La cual es útil para identificar la composición de la muestra y comprender su comportamiento frente a diferentes procesos (Frost et al., 2015).

La EDS, también es llamada a veces EDX o análisis de rayos X de dispersión de energía, es la herramienta de análisis químico que se utiliza como accesorio acoplado al SEM (ver Figura 25 y 26). Su sensibilidad está limitada a concentraciones del orden del

0,1 % en el volumen muestreado, y proporciona información estrictamente atómica, no molecular (Hodoroaba, 2019; Ngo, 1999).

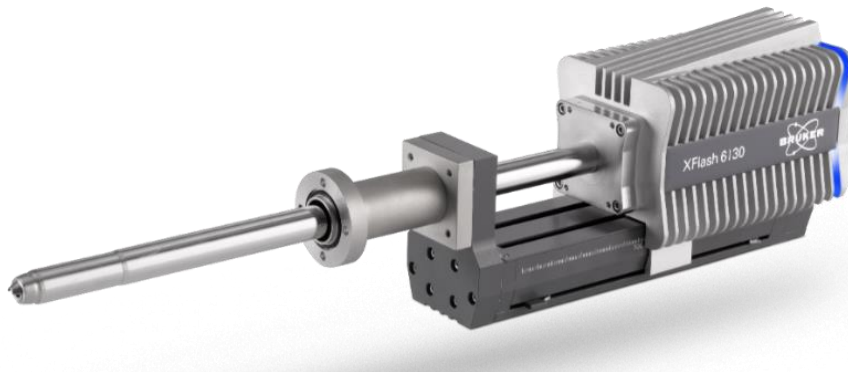


Figura 26: *Accesorio que se acopla al equipo SEM para el análisis elemental EDS.*

3.2.3. Dispersión de luz dinámica (DLS)

El tamaño (diámetro hidrodinámico) y la distribución de tamaños de partículas en suspensión fue determinado mediante la dispersión dinámica de luz (DDL o DLS, por sus siglas en inglés de "Dynamic light Scattering") en el Centro de Desarrollo de Materiales Avanzados y Nanotecnología de la Universidad Nacional de Ingeniería. Las muestras de óxidos fueron dispersadas en agua desionizada utilizando un equipo de ultrasonido.

La dispersión dinámica de luz (DLS) es una técnica sensible para evaluar las interacciones macromoleculares y para detectar la formación de agregados en solución, donde la luz láser al alcanzar numerosas partículas que hay en una suspensión, se dispersa en todas las direcciones posibles. Como consecuencia del movimiento browniano, las posiciones relativas de las partículas varían entre sí, provocando cambios en la interferencia y en la propia intensidad de dispersión. Si las partículas se mueven rápidamente (partículas pequeñas), se acelera dicha variación; mientras que, las partículas lentas (grandes) llevan a variaciones más lentas (ver Figura 27). Pues, el término "dinámica" no se refiere al movimiento de la muestra como un conjunto, sino a la "vibración" de las partículas que la componen (Cuadros-Moreno et al., 2014; Weiss, 2022).

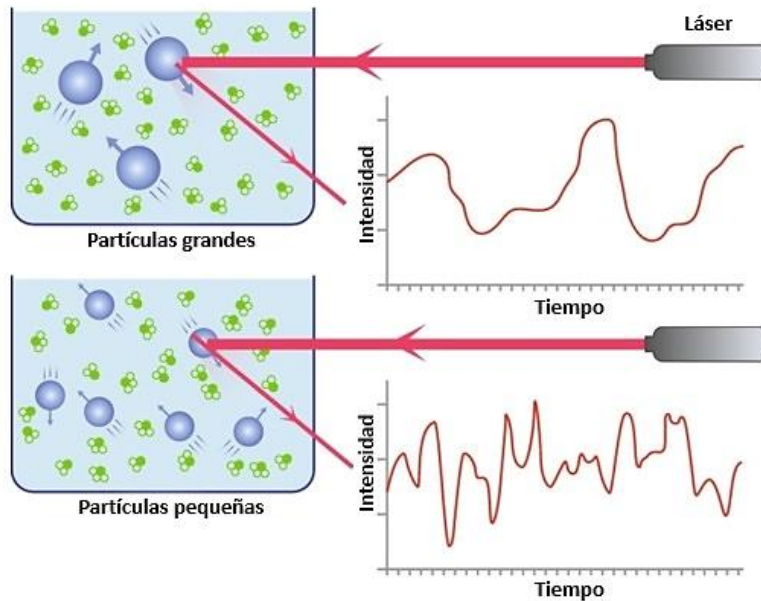


Figura 27: Variaciones rápidas y lentas generadas por partículas dispersas en agua (Weiss, 2022).

3.2.4. Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica analítica que se utiliza para determinar la estructura cristalina de un material. Los patrones de difracción de las muestras del presente trabajo se obtuvieron utilizando el difractómetro de rayos X PANalytical AERIS (Figura 28) con una fuente de $\text{CuK}\alpha$ de $1,5418 \text{ \AA}$ en el Laboratorio de Física de la Materia Condensada (LFMC). Los datos se obtuvieron en el rango de 20 a 80° a una velocidad de $0,001^\circ \text{ s}^{-1}$.



Figura 28: Porta muestra y equipo para el análisis de Difracción de Rayos X.

La información obtenida a partir del patrón de difracción se puede utilizar para determinar la estructura atómica del material, incluyendo la posición de los átomos y la

distancia entre ellos. También se puede utilizar para caracterizar estructuras amorfas donde los átomos no están ordenados en una estructura cristalina regular, por lo que los rayos X se difractan en muchas direcciones diferentes y no producen un patrón de difracción ordenado o tan definido como en los cristales (Figura 28) (Cullity, 1978).

3.2.5. Espectroscopía Raman

La espectroscopia Raman es una técnica de análisis que se utilizó para estudiar la estructura molecular y la composición de materiales naturales y sintéticos. Los espectros Raman de este trabajo de tesis se obtuvieron del equipo Horiba Scientific (Figura 29), se realizaron con una longitud de láser 532 nm y una potencia del 10%, en el Laboratorio de Electroquímica Aplicada de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería.



Figura 29: *Microscopio Raman para análisis estructurales.*

Cuando se ilumina una muestra con luz de alta energía, la luz dispersada brinda datos sobre las frecuencias de las vibraciones moleculares y las características espectrales de la muestra. Estos datos se utilizan para identificar los componentes moleculares de la muestra y para determinar su estructura y composición química (Raman Spectroscopy for Chemical Analysis - Richard L. McCreery, 2000).

3.2.6. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR)

La espectroscopia infrarroja (IR) es una técnica ampliamente usada para la identificación de diversos de grupos funcionales específicos mediante la absorción de radiación infrarroja por los enlaces de la molécula estudiada. Cada radiación IR es absorbida por un enlace en particular de una molécula, pues cada enlace tiene su propia frecuencia de vibración. Por lo tanto, dos moléculas con diferentes estructuras no tienen el mismo espectro infrarrojo (Khan et al., 2018), y cada molécula origina picos espectrales característicos descritos en gráficas de transmitancia (%) vs. número de onda (cm^{-1}) (Novais et al., 2019).

Los espectros infrarrojos por transformada de Fourier (FT-IR) para las muestras naturales y sintéticas se obtuvieron empleando un espectrómetro FT-IR compacto ALPHA II (Figura 30), usando un rango espectral de 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} y resolución de 4 cm^{-1} , en el Laboratorio de investigación TECMARA de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería.



Figura 30: Espectrómetro FT-IR compacto ALPHA II.

3.2.7. Fisisorción de N_2 por el método BET

El análisis de superficies permite obtener información sobre el área superficial y porosidad, para ello se desarrollan isothermas de adsorción y desorción graficando la cantidad adsorbida de $\text{N}_{2(g)}$ vs. la presión relativa (P/P_0) a una temperatura constante de 77 K. A partir de dicha isoterma también se calcula el área superficial específica mediante

la ecuación de Brunauer-Emmett-Teller, el cálculo del área se realiza entre 0.01 y 0.3 de presiones relativas. También puede analizarse el tamaño de poros (mesoporos) mediante las ecuaciones modificadas de Kelvin propuesto por Barrett, Joyner y Halenda (BJH) (Thommes et al., 2015). La clasificación de materiales porosos se presenta en la Tabla 4.

Tabla 4: Clasificación de poros según IUPAC

Clasificación	Diámetro de poro (nm)
Microporo	$d < 2$
Mesoporo	$2 < d < 50$
Macroporo	$d > 50$

En la Figura 31, se muestra cada tipo de isoterma obtenida de la fisisorción y los tipos de bucle de histéresis asociados a la etapa de condensación capilar. Con el tipo de isoterma e histéresis se puede definir las porosidades de los materiales y su proceso de adsorción-desorción (Z. Wang et al., 2020).

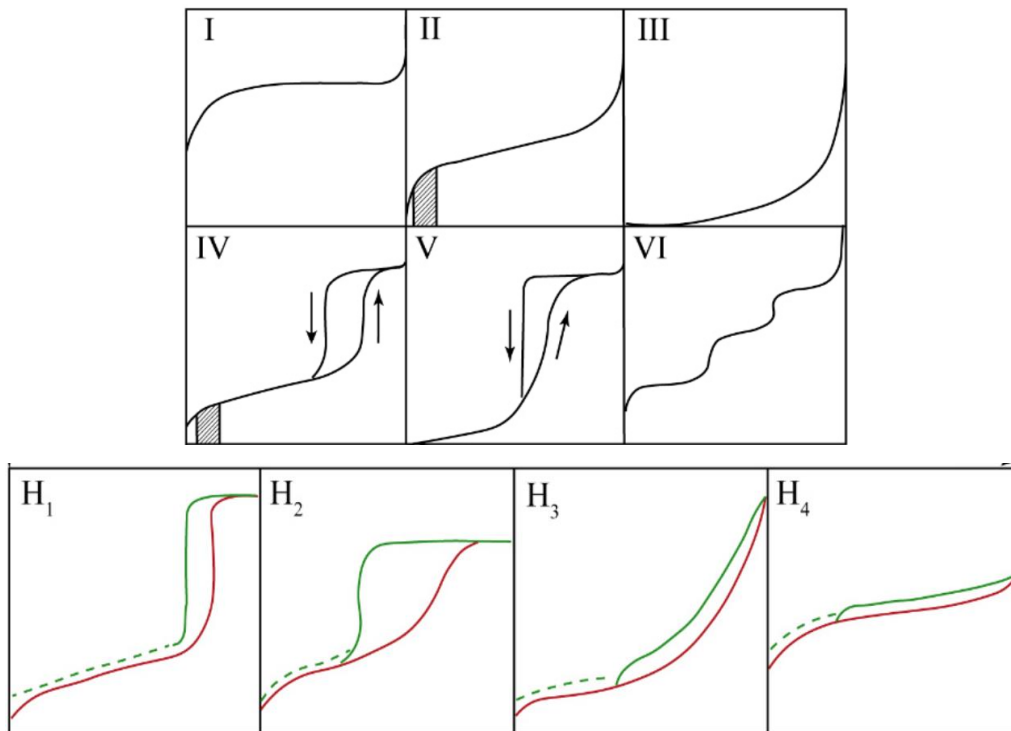


Figura 31: Tipos de isoterma (parte superior) y tipo de histéresis (parte inferior) (Z. Wang et al., 2020).

Por todo lo mencionado, la fisisorción de $N_{2(g)}$ permitió determinar las áreas superficiales BET, los tamaños de poros (BJH) y los volúmenes de poros de todos los materiales empleados en el presente trabajo, a través de la adsorción de nitrógeno a 77 K usando el equipo Micromeritics ASAP 2000 (Figura 32).



Figura 32: Equipo de fisisorción de N_2 y desgasificación de muestras.

3.2.8. Espectroscopía de reflectancia difusa (DRS)

La espectroscopia de reflectancia difusa a través del modelo clásico de Kubelka-Munk (K-M) es una técnica útil para determinar energía de banda prohibida óptica (E_g) o Band Gap de un material. La medición de la reflectancia de una muestra en diferentes longitudes de onda de la luz incidente. Los espectros de reflectancia difusa de las muestras naturales del yacimiento Huaricolca se midieron en el rango de 200 a 900 nm con un espectrofotómetro UV-Vis SHIMADZU UV-2600 en el Centro de Desarrollo de Materiales Avanzados y Nanotecnología de la Universidad Nacional de Ingeniería.

La reflectancia de un material cambia en función de la energía de los fotones incidentes, lo que significa que el material puede absorber ciertos rangos de energía de la luz. La absorción de luz en el rango de longitud de onda correspondiente al Band Gap se asocia con el paso de un electrón del estado de valencia al estado de conducción, lo que significa que los electrones no pueden existir en ese rango de energía. Por lo tanto, el Band

Gap queda definido como la cantidad de energía necesaria para excitar un electrón de la banda de valencia a la de conducción (Landi et al., 2022).

3.2.9. Espectroscopía UV-vis

La espectroscopia UV-vis un método comúnmente utilizado para determinar experimentalmente las velocidades de reacción, pues puede medir el cambio de las concentraciones de reactivos o productos a lo largo del tiempo, mediante las absorbancias. El espectro de absorción depende, fundamentalmente, de la estructura química de la molécula. A partir del espectro de absorción se obtiene el valor de la longitud de máxima absorbancia ($\lambda_{\text{máx}}$) que se utiliza a la hora de hacer determinaciones cualitativas y cuantitativas del compuesto (Figura 33) (Amed, Yaakob et al., 2015).

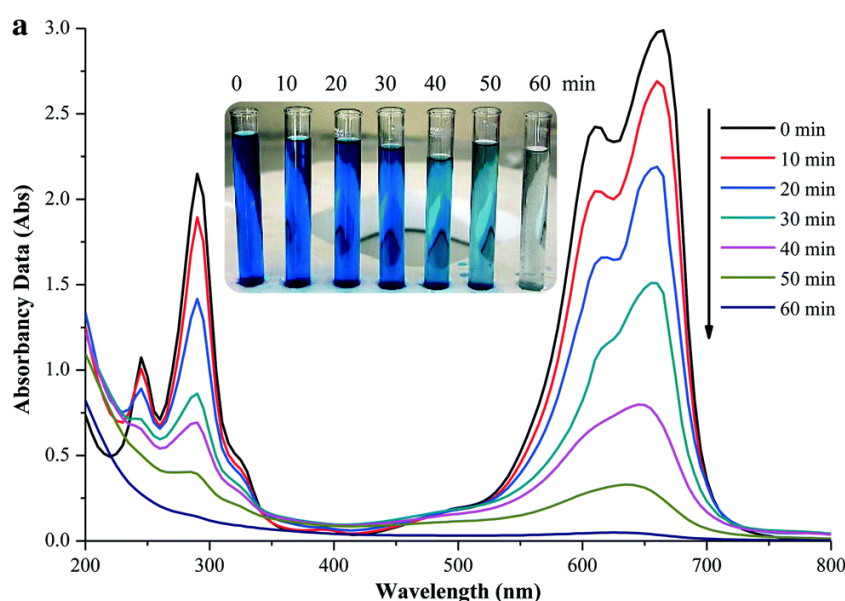


Figura 33: Espectros UV- Vis durante la degradación de azul de metileno usando Fe-Ni / SiO₂ como catalizadores de sistemas foto-fenton (Amed, Yaakob et al., 2015).

La absorbancia a diferentes longitudes de onda se estudia frente a un blanco que contenga el disolvente de la muestra a caracterizar. La magnitud de la absorbancia está determinada por la ley de Lambert-Beer, que relaciona la intensidad de la absorción con la concentración y el espesor de la cubeta que se utiliza (Picollo et al., 2019).

Para cuantificar la concentración de AM en los diferentes sistemas de decoloración estudiados en la presente tesis (adsorción, *Fenton-like* o *photo-Fenton-like*) se utilizó un espectrofotómetro UV-Vis Genesys 10 S, ThermoScientific, usando como blanco el agua ultrapura, y se seleccionó la longitud de onda de máxima absorbancia a 664 nm.

3.3. Propuesta Metodológica

El presente trabajo de tesis propone decolorar azul de metileno (AM) mediante sistemas *photo-Fenton-like* heterogéneos empleando óxidos de hierro sintetizados y minerales del yacimiento Huaricolca como catalizadores. Para el desarrollo de esta propuesta se establece como metodología, el siguiente orden:

- (i) *El muestreo de los óxidos naturales*, extraídos del yacimiento minero ubicado en el distrito Huaricolca de la provincia de Tarma, Junín.
- (ii) *La reducción de tamaño, homogenizado y tamizado de los óxidos naturales* realizado en el Laboratorio de Metalurgia de la Facultad de Ingeniería Geológica, Minera y Metalúrgica de la Universidad Nacional de Ingeniería.
- (iii) *Las síntesis de los óxidos y el oxihidróxido de hierro* mediante coprecipitación y precipitación química. Dichas síntesis se desarrollaron en el Laboratorio de Investigación de Electroquímica Aplicada en el Centro de Investigación de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería.
- (iv) *La caracterización de los catalizadores sintetizados y naturales*, mediante DRX, SEM, EDS, espectroscopía Raman, FT-IR, fisisorción de N₂, DRS y DLS.
- (v) *La evaluación de los óxidos sintetizados y naturales en la decoloración de AM*, empleando la espectroscopía UV-Vis para la cuantificación de AM usando como longitud de onda de máxima absorbancia a 664 nm. Los diferentes experimentos que se realizaron para la evaluación de los materiales fueron:
 - Pruebas de adsorción de AM para determinar el tiempo de equilibrio adsorción-desorción adecuado para el estudio de las reacciones catalíticas posteriores.

- Estudio comparativo de sistemas *Fenton-like* y *photo-Fenton-like*.
- Evaluación de las cinéticas en las reacciones *photo-Fenton-like* al usar los catalizadores sintetizados y naturales.
- Pruebas de reúso de los diferentes catalizadores para evaluar su estabilidad.
- Efectos al variar concentración de catalizador y de H₂O₂ en los sistemas *photo-Fenton-like*.

3.4. Parte experimental

3.4.1. Muestreo, reducción de tamaño, homogenizado y tamizado

Los minerales se obtuvieron llevando a cabo dos tipos de muestreo: (i) *Chips Sample*, donde en 300 m de longitud se recogió 1 kg de muestra cada 20 metros de manera superficial, llegando a obtener 6 kg de la muestra codificada como CS-01 (S: superficial); y (ii) *Trinchera*, donde se cavaron zanjas usando una máquina retroexcavadora y se recogieron 6 kg de cada una de las muestras codificadas como CI-02 y CP-01 (I: interior y P: profundo). La muestra CI-02 se observó a una profundidad de 2 m junto a otra beta de distinto color, y la muestra CP-01 se recogió a 30 m de profundidad (ver Figura 34).

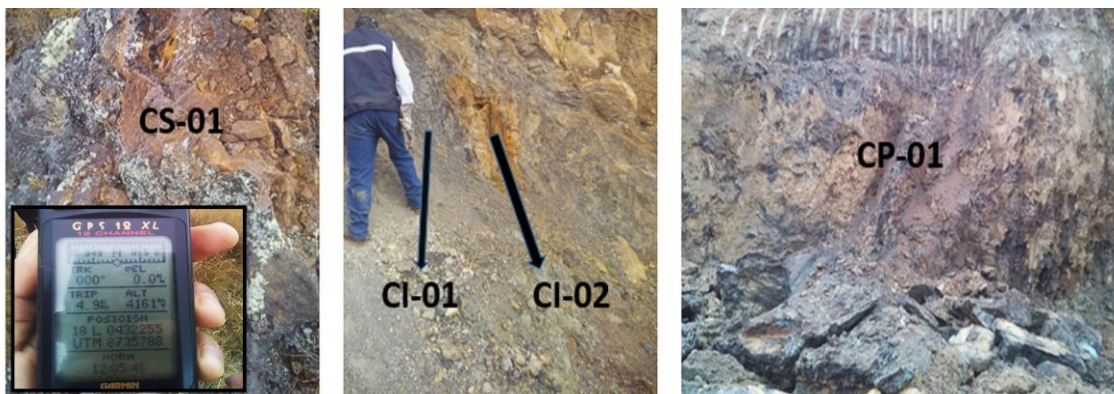


Figura 34: Puntos de muestreo de los materiales naturales CI-02, CS-01 y CP-01.

El proceso de reducción de tamaño de las muestras, de trozos grandes a fragmentos pequeños, se realizó en dos etapas:

- (i) *Trituración*: se empleó dos chancadoras quijada marca Denver de 6x5 pulgadas y 5x4 pulgadas, obteniéndose una reducción a 0.3149 pulgadas.

(ii) *Molienda*: se empleó un Molino de Rodillos marca Denver, obteniendo un polvo fino con partículas diferentes tamaños, pero menores a 2 mm.

Finalmente, en lonas se homogenizan las muestras (Figura 35a) y por el método de las proporciones se toman muestras (Figura 35b) para dar inicio al tamizado húmedo utilizando la malla 400 (Figura 35c) y agua. La parte de muestra mojada que pasó la malla 400, se dejó sedimentar por 10 minutos. Luego se decantó (separación sólido-líquido) y se llevó en una bandeja a la estufa a 80°C por 4 horas, obteniendo como producto un material fino con un tamaño granulométrico menor a 38 micras.

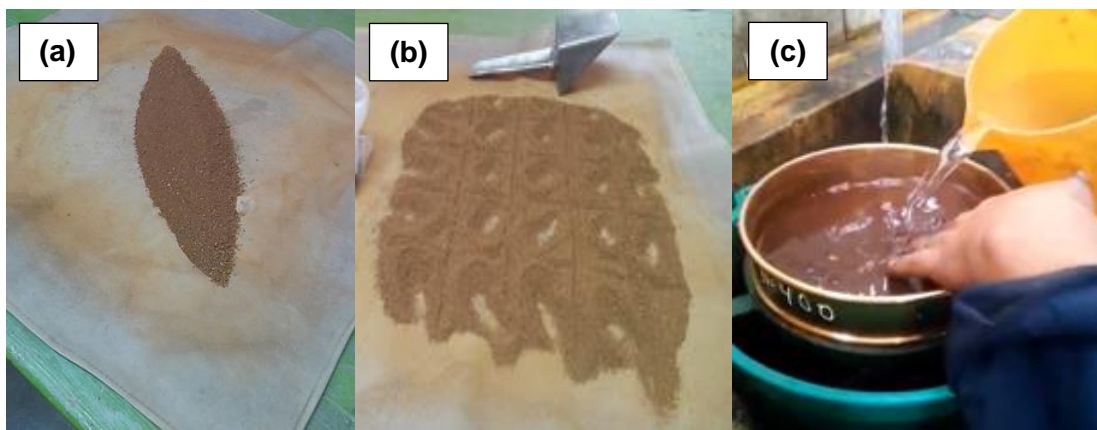


Figura 35: (a) Homogenización de muestras en lonas, (b) método de las proporciones para toma de muestras y (c) el tamizado en húmedo usando la malla 400.

Para el presente trabajo, los diferentes estudios de la decoloración de AM emplearon únicamente las partículas con tamaños menores de 38 μm , los cuales se denominaron de igual manera que los puntos de muestreos respectivos: CS-01, CI-02 y CP-01 (Figura 36).

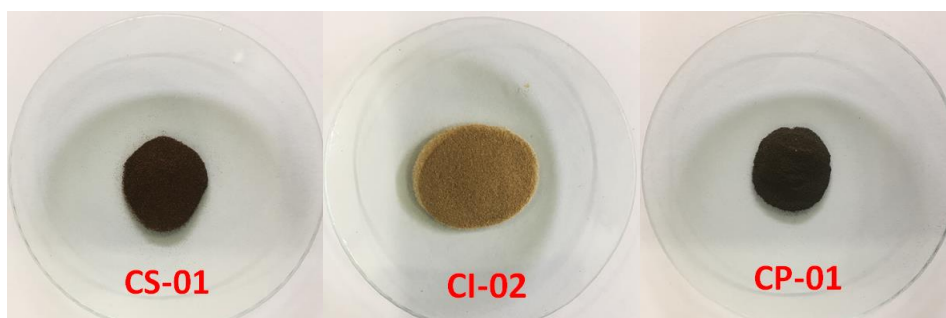
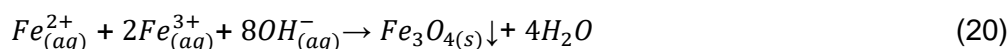
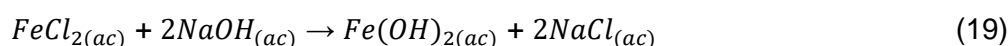
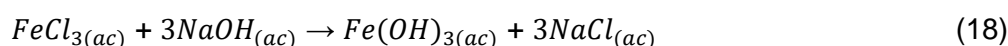


Figura 36: Muestras de minerales con tamaño de partícula menor a 38 μm , obtenidas luego de la reducción de tamaño, la homogenización, el tamizado húmedo y el secado.

3.4.2. Síntesis de los óxidos y el oxihidróxido de hierro

La magnetita se sintetizó usando sales de hierro con una relación molar de 1:2 ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$). Las soluciones se obtuvieron al disolver 46.74 mmol de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 23.37 mmol de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, por separado en 40 mL de H_2O ultrapura (bajo atmósfera de $\text{N}_2(\text{g})$). La síntesis se inició en un balón de 3 bocas donde se mezclaron las soluciones de hierro, se adaptaron un agitador mecánico, una bureta para dosificación del agente precipitante ($\text{NaOH } 1.5 \text{ mol L}^{-1}$) y una manguera para el ingreso de $\text{N}_2(\text{g})$. La adición del hidróxido se realizó de manera rápida hasta alcanzar un $\text{pH} = 11$ (aprox. 130 mL de $\text{NaOH}_{(\text{ac})}$). Al adicionar $\text{NaOH } 1.5 \text{ mol L}^{-1}$ se da la aparición de un precipitado negro correspondiente a la formación de las nanopartículas de Fe_3O_4 , según (Niculescu et al., 2022):



La nucleación y crecimiento fue durante 40 minutos en atmosfera inerte. Finalmente, se realizó el lavado con agua ultrapura, para la separación se empleó un imán de neodimio y el secado fue durante toda una noche a 50°C (Figura 37).

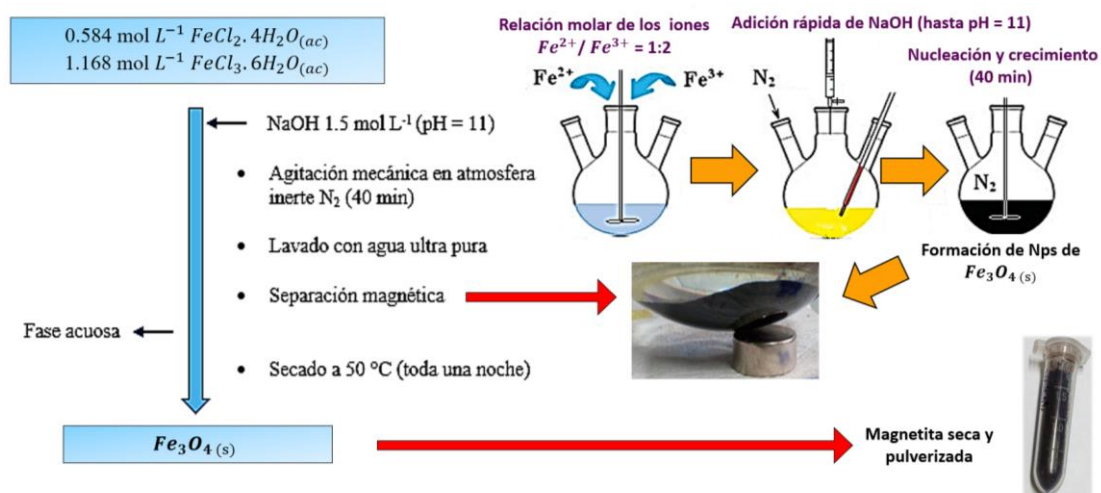


Figura 37: Diagrama de flujo y esquema experimental de síntesis de magnetita por coprecipitación química.

La hematita se sintetizó partiendo de una solución de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ preparada en agua ultrapura desoxigenada (atmósfera inerte de N_2) sometida a $80\text{ }^\circ\text{C}$ durante 30 minutos en agitación constante para obtener una concentración de 0.05 mol L^{-1} . Una vez ya obtenida la solución de Fe^{3+} se inició con la adición gota a gota del agente precipitante ($\text{NH}_4\text{OH } 2\text{ mol L}^{-1}$) hasta alcanzar el $\text{pH} = 11$ evidenciándose un color naranja ladrillo. Se volvió a calentar el recipiente a $80\text{ }^\circ\text{C}$, por un intervalo de 3 horas, bajo agitación. El precipitado final se lavó con agua ultrapura varias veces hasta obtener el pH neutro y se separó de la fase acuosa mediante centrifugación. Finalmente, se realizó una calcinación a $700\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 horas en la mufla sin condiciones inertes (Figura 38).

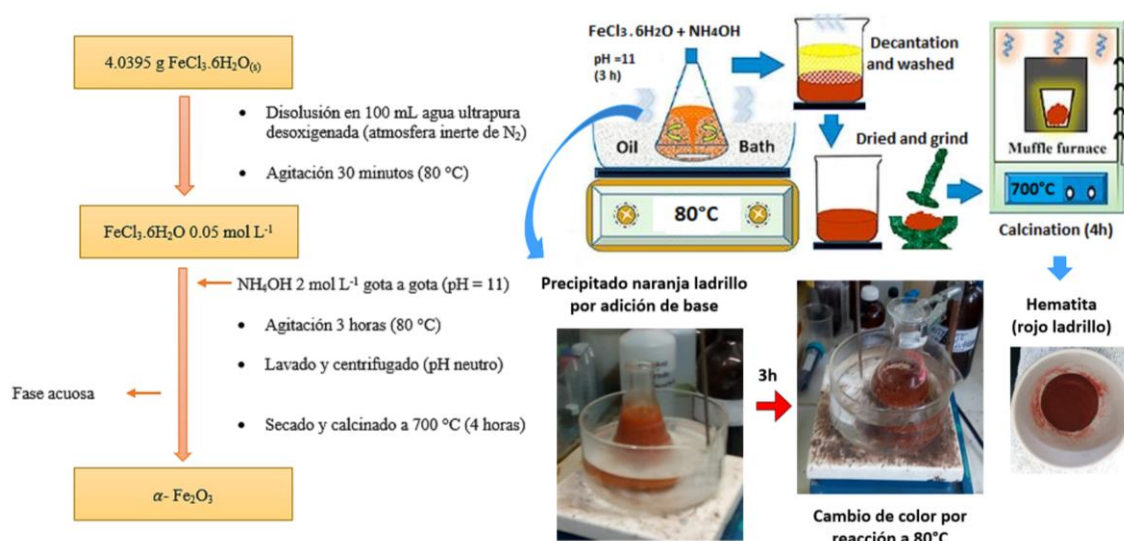


Figura 38: Diagrama de flujo y esquema experimental de síntesis de hematita por precipitación química.

El oxihidróxido se sintetizó partiendo de 100 mL de solución acuosa de nitrato férrico 0.1 mol L^{-1} en un balón de dos bocas, seguido de la adición de 0.75 g de $\text{N}_2\text{H}_6\text{SO}_4$ bajo agitación magnética. La solución clara resultante se calentó a $90\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 h en un balón completamente cerrado, luego se dejó enfriar. Inicialmente, se encontró un pH muy ácido (menor a 3) que se ajustó a $\text{pH } 3$ mediante la adición gota a gota de una solución de $\text{NaOH } 1.5\text{ mol L}^{-1}$ (aproximadamente 11 mL). El precipitado formado se lavó con agua ultrapura hasta pH neutro y se separó de la fase acuosa mediante filtración al vacío.

Finalmente, el producto obtenido se secó en una estufa durante 24 h a 100 °C, obteniéndose el oxihidróxido de color amarillo ocre (Figura 39).

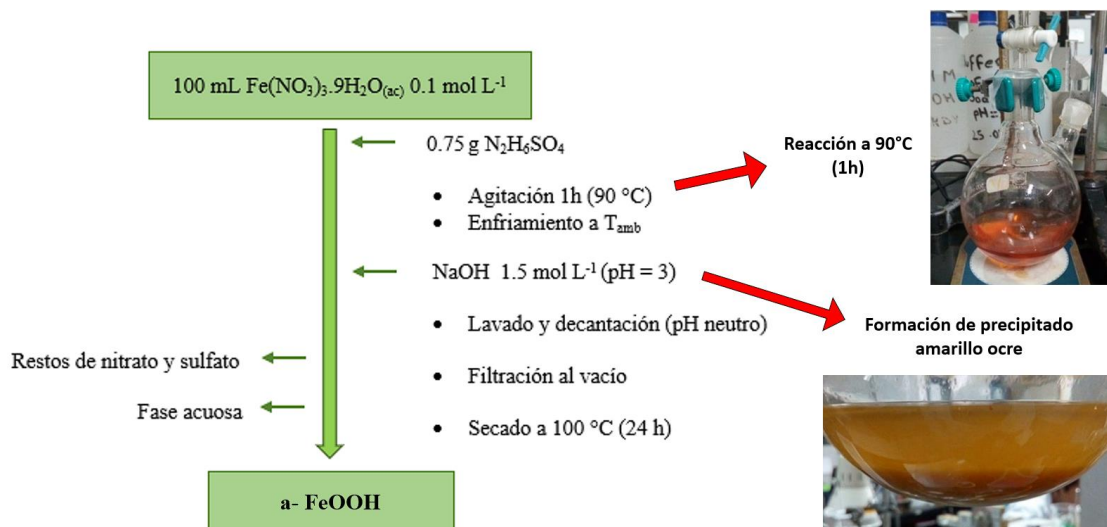


Figura 39: Diagrama de flujo empleado para síntesis del oxihidróxido mediante precipitación química.

3.4.3. Evaluación de la adsorción de AM en las diferentes muestras

Para encontrar un tiempo de equilibrio de adsorción en común para las diferentes muestras, se realizaron pruebas de adsorción empleando 20 mg de catalizador y 15 mL de AM 25 mg L⁻¹ bajo agitación constante. El estudio de adsorción se realizó durante 180 minutos, en dicho tiempo se tomaron alícuotas de 200 µL que fueron diluidas con 1800 µL de H₂O y centrifugadas para separar algún sólido que pueda interferir en la cuantificación de AM mediante espectrofotometría UV-Vis (Figura 40).



Figura 40: Esquema experimental para la determinación del tiempo de equilibrio adsorción-desorción y la cuantificación de AM mediante espectrofotometría UV-Vis.

Para determinar una concentración de AM adecuada para los experimentos posteriores de decoloración de AM mediante los sistemas *Fenton-like* y *photo-Fenton-like*, se realizó una evaluación de la saturación de las muestras sintetizadas. La prueba consistió en utilizar 20 mg de catalizador sintetizado y 20 mL del AM a diferentes concentraciones (5, 25, 50, 75 y 100 mg L⁻¹) durante 120 minutos como tiempo de equilibrio adsorción-desorción (obtenido a partir del experimento anterior) bajo agitación constante empleando un shaker (Figura 41).



Figura 41: Organizador visual del experimento para la evaluación de la saturación de los óxidos sintéticos variando la concentración de AM (5, 25, 50, 75 y 100 mg L⁻¹).

3.4.4. Decoloración de AM por sistemas *Fenton-like* heterogéneo

Se determinó una concentración de H₂O₂ adecuada para el estudio de decoloración de AM, esto evaluando diferentes concentraciones de H₂O₂ (0.65, 0.975 y 1.30 mol L⁻¹) durante 15 minutos de reacción *Fenton-like*. Los experimentos se realizaron sin dejar un tiempo previo de adsorción y con un tiempo de adsorción de 120 min para evidenciar un posible efecto sinérgico entre la adsorción y degradación *Fenton-like* (ver Figura 42).



Figura 42: Sistemas *Fenton-like* variando concentraciones de H₂O₂ (con y sin tiempo previo de adsorción).

Con los experimentos de adsorción y decoloración por reacción *Fenton-like*, se fijaron los parámetros influyentes para los sistemas a estudiarse, entre ellos: el tiempo del equilibrio adsorción-desorción, la concentración del catalizador, el volumen del colorante, la concentración de peróxido de hidrógeno y la concentración del AM (ver Tabla 5).

Tabla 5: Parámetros fijados para el estudio de *Fenton-like* y *photo-Fenton-like*.

Parámetro	Valor fijado
Tiempo de equilibrio de adsorción-desorción	120 min
Concentración de catalizador	1.25 g L ⁻¹
Volumen de solución de azul de metileno	15 mL
Concentración de azul de metileno	25 mg L ⁻¹
Concentración de H ₂ O ₂	0.65 mol L ⁻¹
pH natural del sistema (sin uso de aditivos)	6.5

Para determinar las constantes de velocidades de las reacciones *Fenton-like*, se trabajó empleando los parámetros fijados en la Tabla 5, tomándose muestras de 200 µL de la solución en reacción cada cierto intervalo de tiempo definido. Además, las reacciones *Fenton-like* se llevaron a cabo durante 120 minutos adicionales a los minutos previos de adsorción. Se tomó como tiempo inicial ($t = 0$) el instante de la adición de H₂O₂, es decir, el inicio de la reacción *Fenton-like* (ver Figura 43).

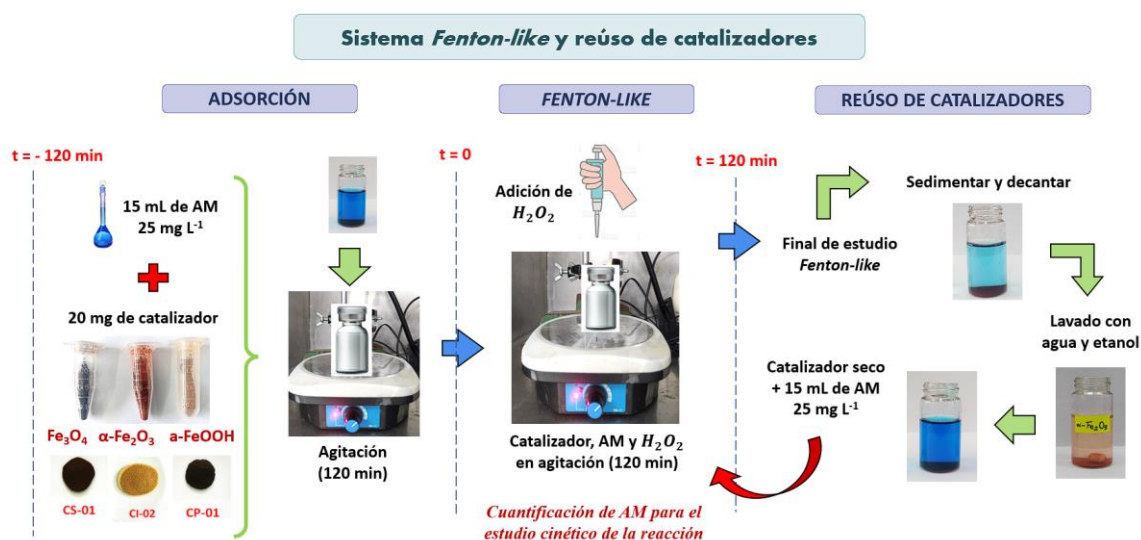


Figura 43: Etapas experimentales de adsorción, *Fenton-like* y reúso de los catalizadores.

Es importante mencionar que la reacción *Fenton-like* se desarrolló bajo agitación constante, desde inicio hasta el final de cada experimento, para asegurar que todos los sitios activos de los catalizadores estén en contacto con el AM. Los ensayos de reúso de catalizadores emplearon los parámetros ya fijados en la Tabla 5, solo se añadió un proceso de lavado con etanol y agua al finalizar cada ciclo de reacción *Fenton-like* para su reúso.

3.4.5. Decoloración de AM por sistemas *photo-Fenton-like* heterogéneo

La decoloración fotocatalítica de AM se estudió utilizando los mismos parámetros de la Tabla 5, en constante agitación magnética. Para estos sistemas la única variación es la incorporación de una lámpara de mano UV-LED (365 nm) colocada a una distancia perpendicular de ~ 4 cm en la superficie de la solución de reacción, para el estudio de los óxidos sintetizados, y una lámpara de Xe comercial de carro (8000 W, $\lambda_{\text{máx}} = 486$ nm) junto a una fuente de potencial, para las muestras naturales (Figura 44).

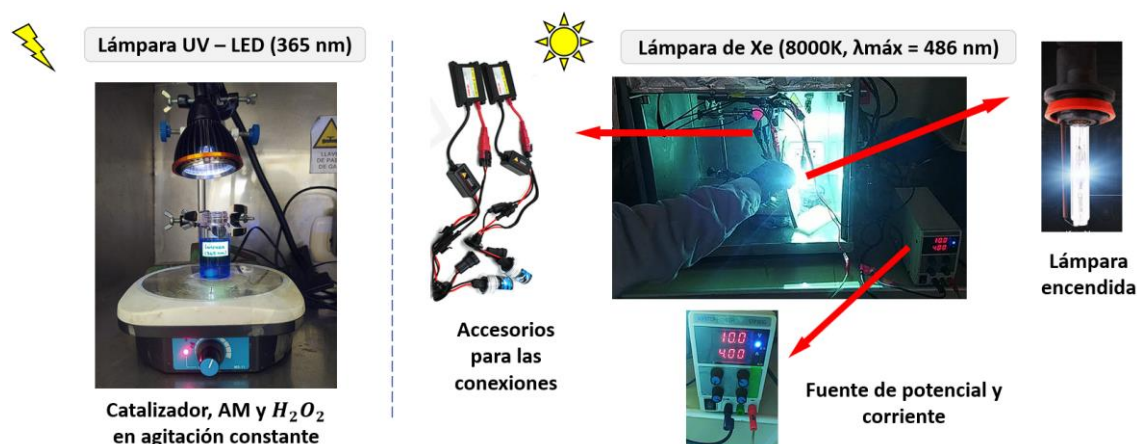


Figura 44: Fotografías de los sistemas *photo-Fenton-like* empleando las lámparas UV-LED y de Xe.

El efecto generado en la velocidad de reacción al emplear un sistema *photo-Fenton-like* frente a un sistema *Fenton-like*, se estudió al establecer un esquema experimental que consistió en 3 etapas: (i) adsorción, (ii) *Fenton-like* y (iii) *photo-Fenton-like* (ver Figura 45).

Adicionalmente, se realizaron estudios de la capacidad en ser reusado de cada catalizador en los sistemas *photo-Fenton-like*. Por ello, terminando con los experimentos

de fotocatalisis, se procedió al lavado de los catalizadores con agua y etanol, y se trataron nuevamente de manera análoga al reúso en los sistemas *Fenton-like* (Figura 43).

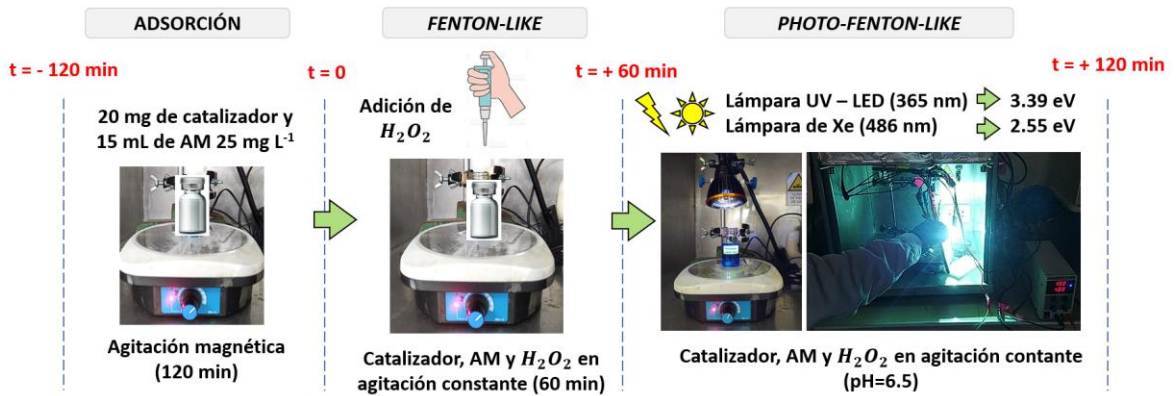


Figura 45: Etapas del sistema experimental de decoloración de AM mediante adsorción, reacción *Fenton-like* y *photo-Fenton-like*.

Capítulo IV: Análisis y discusión de resultados

4.1. Caracterizaciones fisicoquímicas de los catalizadores

4.1.1. Caracterización de los materiales sintetizados de hierro

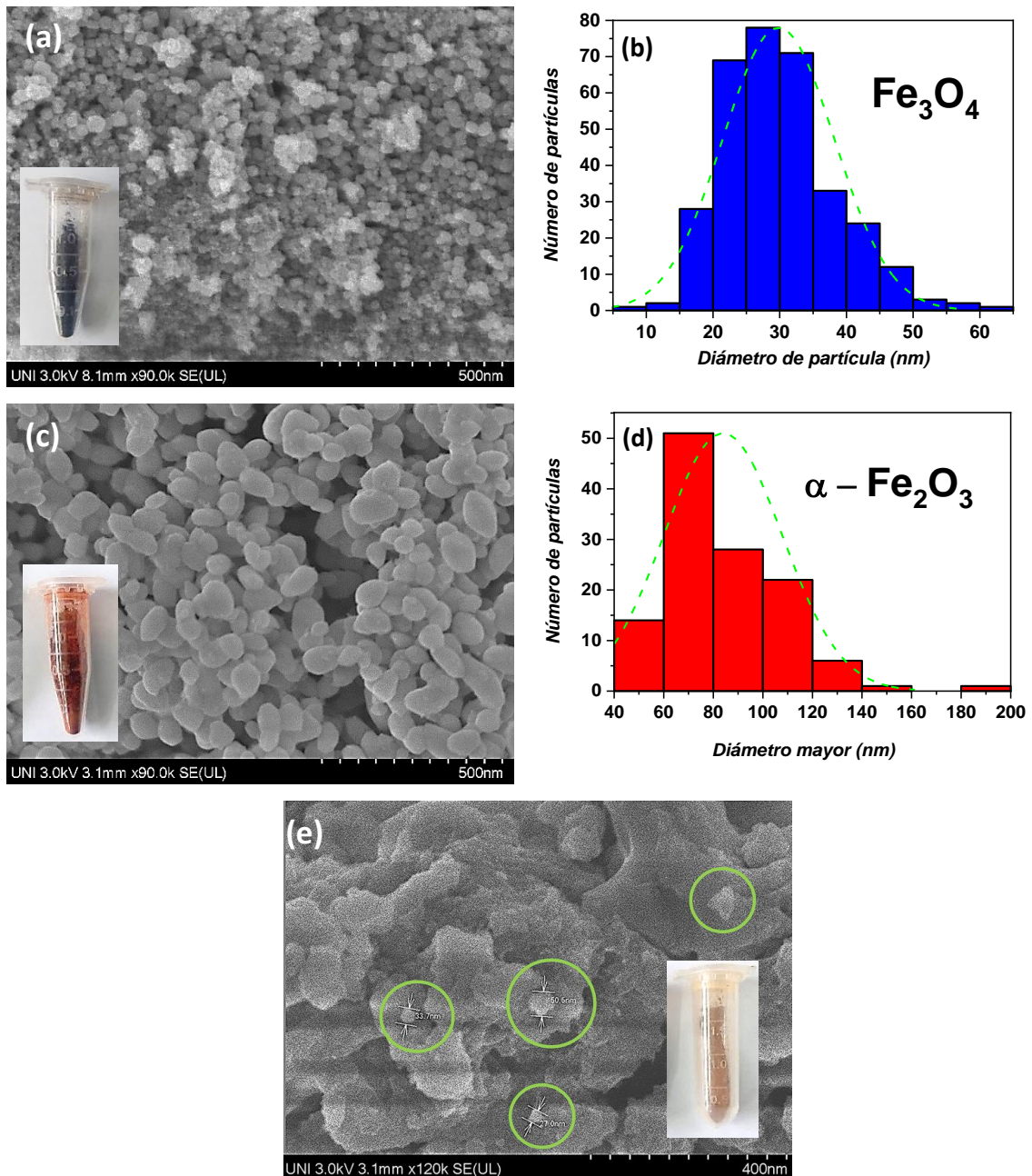


Figura 46: Imágenes SEM de (a) Fe₃O₄, (c) α-Fe₂O₃ y (e) a-FeOOH. Histogramas del (b) diámetro de las nanopartículas esféricas de magnetita y (d) diámetro mayor de las nanopartículas elípticas de hematita.

Las nanopartículas de los óxidos de hierro se sintetizaron obteniéndose colores característicos: negro, rojo ladrillo y amarillo ocre, asociados a magnetita, hematita y al

oxihidróxido, respectivamente. En la Figura 46 se muestran las microscopías electrónicas de barrido (SEM) de estos materiales sintetizados.

Las nanopartículas de Fe_3O_4 y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ tienen forma esférica y elíptica, respectivamente (Fig. 46 a y c). El oxihidróxido de hierro, denotado $\alpha\text{-FeOOH}$, evidencia una mezcla de aglomerados pequeños y grandes sin forma definida, las partículas pequeñas más visibles fueron entre 20 y 50 nm aproximadamente (ver Fig. 46e). Usando el software *Image J*, se obtuvieron los histogramas mostrados en la Fig. 46 d y e, para magnetita se encontró un diámetro promedio de 30 nm, y para hematita se encontró un diámetro mayor, en promedio, igual a 85 nm (ver Fig. 46 d y e).

La interacción de los materiales sintetizados en el medio acuoso se analizó mediante dispersión dinámica de luz (DLS), para ello las muestras se dispersaron en agua ultrapura (Figura 47 a, b y c) con ayuda de un equipo de ultrasonido. La cantidad de muestra dispersada fue la mínima que permita un paso de luz en forma continua para que no exista obstrucción del haz de luz del equipo de análisis, esto se verificó usando un láser simple de mano (Figura 47d).

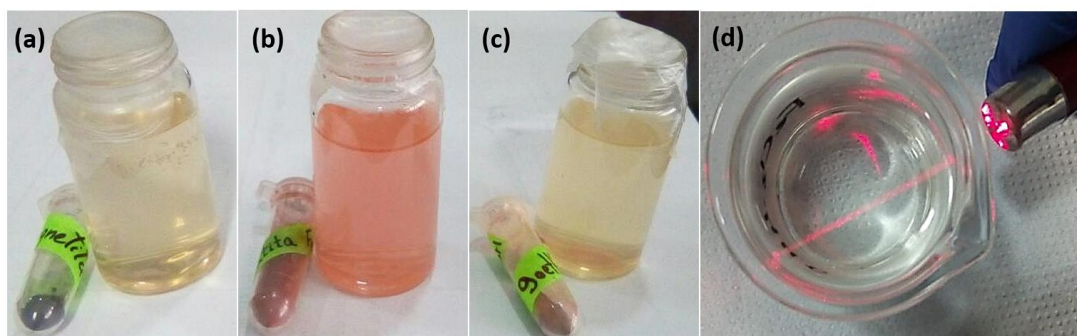


Figura 47: Muestras sintetizadas dispersadas en agua ultrapura para el análisis DLS (a) Fe_3O_4 , (b) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, (c) $\alpha\text{-FeOOH}$; y (d) evidencia del movimiento Browniano en las nanopartículas de Fe_3O_4 .

Los resultados del análisis DLS señalan que el diámetro hidrodinámico más pequeño lo posee $\alpha\text{-FeOOH}$ (201.7 nm), mientras que el más grande es de Fe_3O_4 (350.7 nm), esto indicaría que la capa de solvatación o doble capa eléctrica que se forma sobre la superficie de la magnetita, debido a la interacción de la nanopartícula con el entorno circundante (es decir, con las moléculas de agua), es más voluminosa. Una capa de

solvatación más extensa puede relacionarse a una mayor proporción de superficie en relación con el volumen en las nanopartículas más pequeñas, lo que permite una mayor interacción con las moléculas del medio dispersante (Barrientos et al., 2021). Por lo tanto, es importante conocer que el diámetro hidrodinámico incluye tanto el tamaño de la partícula sólida central como la capa de solvatación que la rodea, por ello cuanto más grande sea la capa de solvatación, mayor será el diámetro hidrodinámico de una partícula. Dicha información nos permite entender que la magnetita a pesar de ser la nanopartícula más pequeña (30 nm, según las imágenes SEM) posee el diámetro hidrodinámico más grande.

En cuanto a la polidispersidad, un valor alto indica una mayor variabilidad en los tamaños de las partículas, lo que sugiere amplias distribuciones de tamaños para los tres óxidos. Sin embargo, hay menor variabilidad de tamaños en α -FeOOH (0.144) y α -Fe₂O₃ (0.147), respecto a la Fe₃O₄ (0.261, ver Tabla 6).

Tabla 6: Diámetro hidrodinámico, polidispersidad y potencial zeta, según resultados del análisis DLS.

Nombre de la muestra	Diámetro hidrodinámico (nm)	Polidispersidad	Potencial zeta (ζ, mV)
α-FeOOH	201.7	0.144	-28.62
α-Fe₂O₃	256.6	0.147	-28.89
Fe₃O₄	350.7	0.261	-28.69

Otra característica importante en sistemas heterogéneos es el potencial zeta (ζ), una medida de la carga eléctrica en la capa de solvatación que rodea a las nanopartículas y se utiliza para evaluar la estabilidad y las interacciones electrostáticas entre las partículas en suspensión (Barrientos et al., 2021). Cuando las nanopartículas tienen un potencial zeta alto (positivo o negativo de ± 20 a 30 mV o mayor), indica una alta carga superficial y una mayor repulsión electrostática entre partículas de igual carga, lo que conduce a una mayor estabilidad coloidal, ya que las partículas cargadas tienen menos tendencia a agregarse o sedimentarse (Titus et al., 2019). En la Tabla 6 se indican los valores de potencial zeta obtenidos para los tres materiales sintetizados, donde la carga superficial neta negativa

obtenida a partir de un potencial zeta negativo indica que predominan cargas negativas en la superficie de las partículas, lo que favorece la interacción con azul de metileno, ya que este es un colorante catiónico (Hameed & Ahmad, 2009; Y. Li et al., 2013b).

Los difractogramas rayos X de los catalizadores sintetizados se muestran en la Figura 48. El patrón estándar de Fe_3O_4 (tarjeta JCPDS N°. 19-0629) coincide en cinco picos característicos, 30.1° , 35.5° , 43.2° , 57.0° y 62.8° (asteriscos azules) que se atribuyen a los planos (220), (311), (400), (422) y (511), indicando una estructura espinela inversa para la magnetita sintetizada (Rahman et al., 2012). El patrón estándar de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (tarjeta JCPDS N°. 33-664) coincide en los siguientes picos, 24.16° , 33.12° , 35.63° , 40.64° , 49.57° , 54.08° , 57.42° , 62.51° , 64.12° , 72.07° y 75.50° (asteriscos rojos), que se atribuyen a los planos (012), (104), (110), (113), (024), (116), (018), (214), (300), (119) y (220), que se asignan a la estructura hexagonal de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y la alta intensidad de los picos espectrales indican una alta cristalinidad para la hematita sintetizada (Song et al., 2015). En el caso del oxihidróxido de hierro su estructura amorfa es evidente, debido a que solo la línea espectral alrededor de 35.5° es ligeramente visible y comparable con el patrón de difracción estándar de goethita (tarjeta JCPDS N°. 29-0713 asterisco verde) (Li et al., 2022).

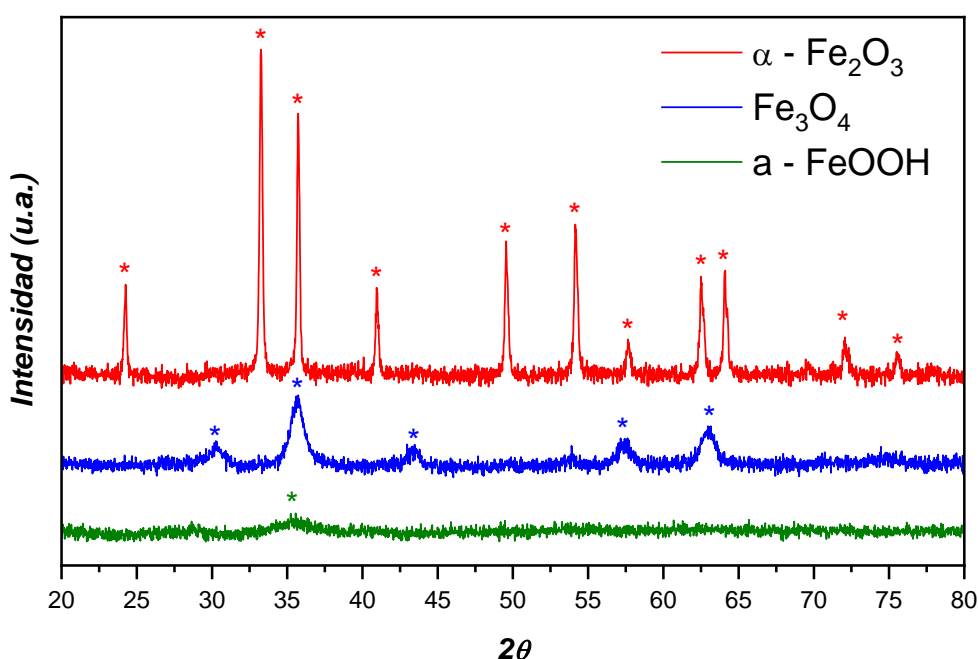


Figura 48: Difractogramas de hematita, magnetita y $\alpha\text{-FeOOH}$ (en cada plano de difracción el plano correspondiente al pico JCPDS es colocado con asterisco para cada óxido).

En la Fig. 49 se muestran los espectros Raman de las muestras sintetizadas, donde los picos obtenidos para magnetita son comparables a los de hematita, debido a que la potencia del láser transforma Fe_3O_4 en $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. La presencia del pico a 278 cm^{-1} sugiere un comienzo de oxidación, especialmente cuando se asocia con líneas alrededor de 386 y 1300 cm^{-1} , pues estos pertenecen a la firma característica de la hematita. Sin embargo, la presencia de una banda centrada a 675 cm^{-1} asociada con el modo A_{1g} es importante pues es característica de la magnetita con una estructura cristalina de espinela inversa (Shebanova & Lazor, 2003). En el espectro de la hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), los picos 211 y 478 cm^{-1} pueden asociarse con los modos A_{1g} , mientras que los picos de 231 , 273 , 386 y 574 cm^{-1} están relacionados con el modo E_g . Además, se puede registrar una banda media ancha a 1298 cm^{-1} , que se asigna a una vibración del segundo armónico. Por otro lado, el espectro de un cristal de hematita perfecto no contiene ninguna señal cerca de 660 cm^{-1} , pues dicha señal puede atribuirse a la falta de orden o presencia de impurezas, por lo que se denomina “banda de desorden” (Zoppi et al., 2005). Algunos lo interpretaron como un modo A_1 de impurezas de magnetita (Fe_3O_4) o un modo A_{1g} de impurezas de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), actualmente, se postula como un modo E_1 atribuido a la ruptura inducida por el desorden de las propiedades de simetría (Marshall et al., 2020).

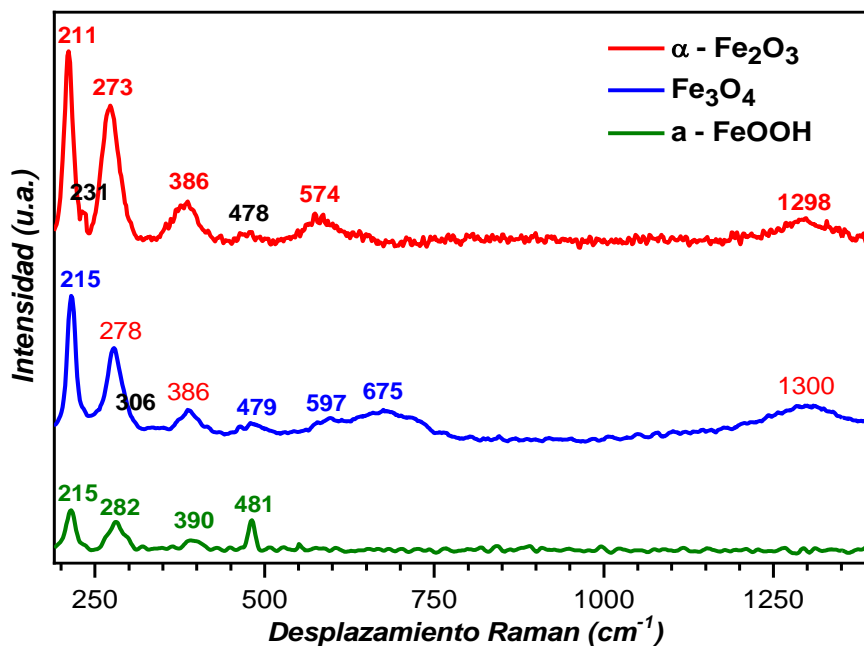


Figura 49: Espectros Raman de los catalizadores sintéticos: Fe_3O_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y $\alpha\text{-FeOOH}$.

Para evaluar el espectro obtenido del material amorfo (α -FeOOH), se realiza la comparación con trabajos científicos publicados de espectros Raman de estructuras de oxihidróxidos como: goethita (α -FeOOH), lepidocrocita (γ -FeOOH) y akaganeíta (β -FeOOH) (Das et al., 2013; Richmond et al., 2004), donde se obtiene que los picos 215, 282, 390 y 481 cm^{-1} evidencian una estructura de goethita, principalmente (Abrashev et al., 2020) (ver Tabla 7).

Tabla 7: Datos Raman experimentales y teóricos de los óxidos de hierro en el rango de 200 a 1400 cm^{-1} .

	Fe_3O_4	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-FeOOH}$	$\alpha\text{-FeOOH}$	$\gamma\text{-FeOOH}$	$\beta\text{-FeOOH}$
Desplazamiento Raman experimental (cm^{-1})	215	211				
	278	231	215			
	386	273	282			
	479	386	390	-	-	-
	597	478	481			
	675	574				
	1300	1298				
Desplazamiento Raman teórico (cm^{-1})		225		206		
		245		247		
		294		301	214	
	226	298		387	248	314
	306	412	-	401	305	400
	472	500		419	345	550
	570	612		483	374	720
	668	660		551	520	
		1319		686	645	
				1003		

Los espectros FT-IR de los materiales sintetizados se muestran en la Fig. 50, dichos espectros muestran que Fe_3O_4 y α -FeOOH tienen bandas comunes cerca de 3400 y 1632 cm^{-1} , correspondientes a bandas de vibración del agua adsorbida (Cui et al., 2013a). Además, la aparición de dos bandas a 515 y 430 cm^{-1} en el espectro IR de la hematita puede atribuirse a las vibraciones de flexión y estiramiento del enlace Fe – O (Lassoued et al., 2017). Asimismo, en los espectros de magnetita y el material amorfo (α -FeOOH), se observan los picos de 540 cm^{-1} y 589 cm^{-1} , característicos de las vibraciones de Fe – O, respectivamente. Los picos en 787 y 878 cm^{-1} se asocian como modos deformacionales

(δ) fuera del plano de los hidroxilos en la goethita (Ruan et al., 2001). Finalmente, picos adicionales de 1185 y 1007 cm^{-1} pueden asociarse a vibraciones de los enlaces Fe – OH, lo que podría atribuirse a una estructura del tipo lepidocrocita (γ -FeOOH) (Cui et al., 2013a; Zhou et al., 2015). Por lo tanto, diferentes picos en α -FeOOH relacionados con vibraciones asociadas con estructuras de α -FeOOH, γ -FeOOH y ferrihidrita.

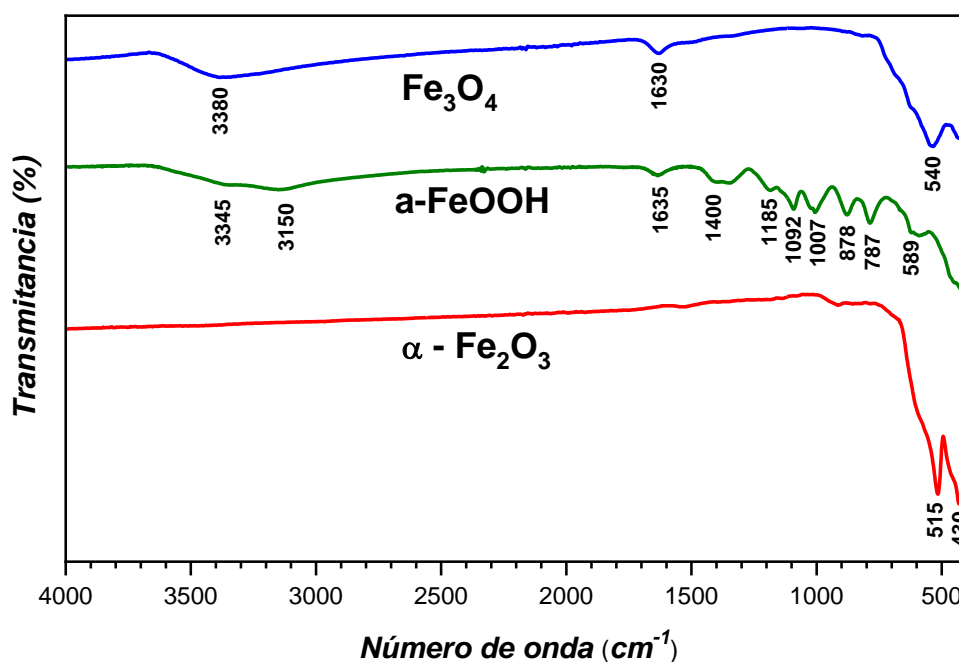


Figura 50: Espectros FTIR de hematita, magnetita y óxido amorfo, α -FeOOH.

El estudio de la superficie de cada material sintetizado se realizó mediante la isoterma de adsorción-desorción de $\text{N}_{2(g)}$ (ver Figura 51a). Los resultados de área superficial BET muestran un mayor valor para α -FeOOH ($119.43 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) frente al de Fe_3O_4 ($91.70 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Sin embargo, este óxido amorfo presenta menor área mesoporosa ($69.16 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) que la magnetita ($91.61 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) (ver Tabla 8). Dichos resultados, indicarían mayor capacidad de adsorción para Fe_3O_4 , pues su alta área mesoporosa se asocia a la presencia de poros grandes (entre 2 a 50 nm) capaces de adsorber grandes moléculas. Mientras que en el caso de la hematita (α - Fe_2O_3) se obtuvo el área superficial más baja ($10.7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) de los tres óxidos sintetizados, pero toda su área es mesoporosa (ver Tabla 8). Adicionalmente, es importante señalar que las áreas superficiales BET también se relacionan con las actividades catalíticas de los materiales. Por ello, la mayor área

superficial BET para el material amorfo (α -FeOOH) sugiere sistemas catalíticos eficientes al emplear este oxihidróxido (X. Wang et al., 2016a).

Tabla 8: Resumen de los resultados del área superficial ($m^2 g^{-1}$), área microporosa ($m^2 g^{-1}$), área mesoporosa ($m^2 g^{-1}$), volumen de poro ($cm^3 g^{-1}$) y tamaño de poro (nm) obtenidos según los modelos BET y BJH.

Óxidos de hierro	Área superficial BET ($m^2 g^{-1}$)	Área microporosa ($m^2 g^{-1}$)	Área mesoporosa ($m^2 g^{-1}$)	Volumen de poro BJH ($cm^3 g^{-1}$)	Diámetro de poro (nm)
Fe_3O_4	91.70	0.09	91.61	0.32	12.16
α - Fe_2O_3	10.70	-	10.70	0.03	10.92
α -FeOOH	119.43	50.27	69.16	0.11	4.18

Analizando los tipos de isotermas y las histéresis se puede describir la porosidad de los materiales. Los óxidos sintetizados (Fe_3O_4 , α - Fe_2O_3 y α -FeOOH) mostraron isotermas de adsorción-desorción de N_2 del tipo IV y V, indicando mesoporosidad y microporosidad (ver Fig. 51a). El rasgo distintivo de estas isotermas son sus histéresis asociadas al mecanismo de llenado y vaciado de sus poros (Z. Wang et al., 2020). En el caso de la magnetita (Fe_3O_4) se visualiza una histéresis tipo H_1 evidenciada por el crecimiento rápido de las curvas de adsorción y desorción (a partir de $P/P_0 = 0.8$ al acercarse a 1), donde se destaca la presencia de poros cilíndricos, principalmente. Por su parte, α -FeOOH presenta histéresis H_2 caracterizada por un punto de inflexión visible en la desorción (alrededor de $P/P_0 = 0.5$) que indica presencia de poros tipo cuello de botella. Para la hematita (α - Fe_2O_3) se identificó una histéresis tipo H_3 debido al crecimiento poco pronunciado de las curvas de adsorción y desorción, en comparación a las curvas obtenida para la magnetita (H_1). Los poros tipos placas paralelas y cuñas son predominantes para las histéresis tipo H_3 (Z. Wang et al., 2020).

El tamaño de poros se analizó mediante el método propuesto por Barrett, Joyner y Halenda (BJH). En la Fig. 51b observamos la distribución del diámetro de poro, los resultados obtenidos para Fe_3O_4 indican un tamaño de poro de 12.16 nm y gran cantidad de mesoporos, que asociado a su alta superficie mesoporosa favorece su capacidad de

adsorción. Por otro lado, α -Fe₂O₃ presenta una menor cantidad de poros debido a su alta cristalinidad, que se puede verificar en el difractograma mostrado en la Figura 48. En el caso del material amorfo (a-FeOOH), se presentan pocos y pequeños poros (4.18 nm) siendo concordante con su alta microporosidad y justificando una baja capacidad de adsorción (Thommes et al., 2015).

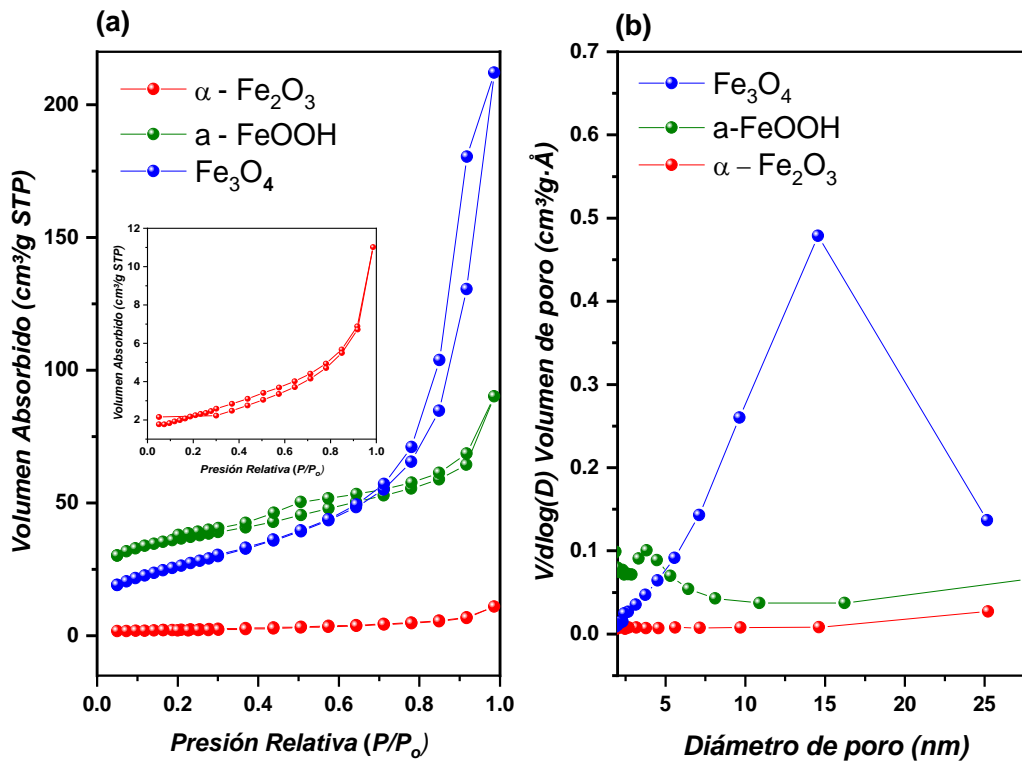


Figura 51: (a) Isothermas de adsorción y desorción de los óxidos de hierro sintetizados. (b) Distribución del diámetro de los poros según el modelo BJH para los óxidos de hierro sintetizados.

4.1.2. Caracterización de las muestras de yacimientos naturales

En la Fig. 52, se presentan las imágenes SEM de las muestras naturales (CI-02, CP-01 y CS-01), donde se evidencian morfologías poco definidas y rugosas. Usando el software *Image J*, con la magnificación de 100 μ m se encontraron aglomerados grandes de micropartículas (en promedio, de 53.36, 45.60 y 46.45 μ m para CI-02, CP-01 y CS-01, respectivamente). Mientras que en la magnificación de 10.0 μ m, se lograron ver micropartículas muy pequeñas de 2.91 μ m en tamaño promedio, para CI-02; y de 0.72 μ m en la muestra CS-01.

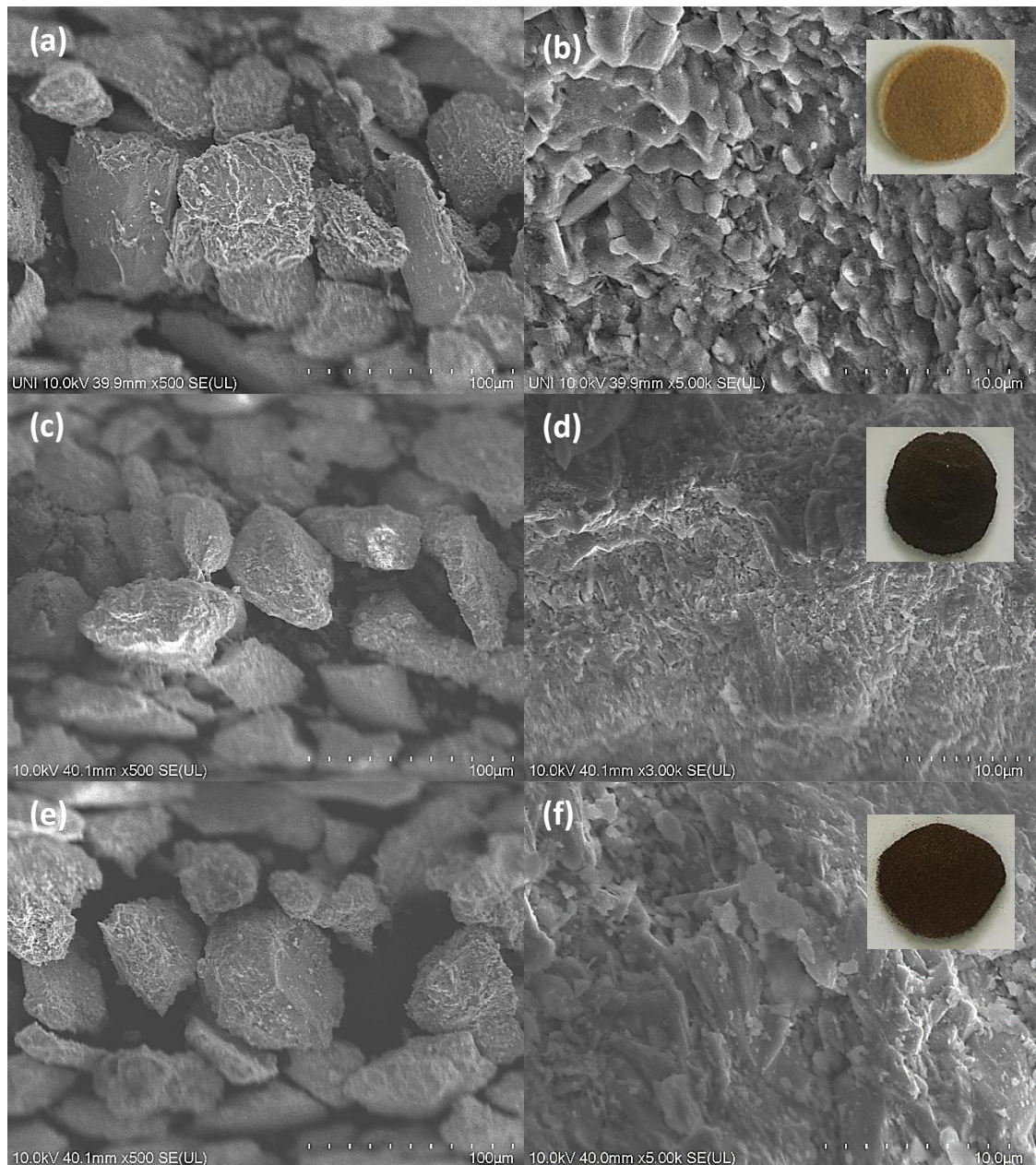


Figura 52: Imágenes SEM con diferentes magnificaciones de 10 μm (derecha) y 100 μm (izquierda) para las muestras de yacimientos (a, b) CI-02, (c, d) CP-01 y (e, f) CS-01.

Los resultados mostrados en la Tabla 9, fueron obtenidos mediante EDS, estos junto a los DRX (Fig. 53), indican la presencia de SiO_2 cristalino en todos los materiales, pero con mayor proporción porcentual en CI-02 (34.35% Si). Las muestras CS-01 y CP-01 presentan mayor contenido de Fe elemental (42.81% y 46.69%, respectivamente), en comparación a CI-02 que presenta solo 0.70 % de Fe, esta característica de mayor contenido de Fe que favorece su cinética de degradación Fenton (Rahim Pouran et al.,

2014). Además, se evidencia la presencia de C y Al en todas las muestras minerales, Mn elemental en la muestra CP-01, y K en los óxidos naturales CI-02 y CP-01.

Tabla 9: Composición elemental de los minerales de yacimiento, a partir del análisis EDS.

Nombre de la muestra	%C	%O	%Al	%Si	%K	%Mn	%Fe
CI-02	10.30	50.15	3.38	34.35	1.13	-	0.70
CP-01	7.94	39.19	0.76	2.08	0.20	3.14	46.69
CS-01	10.02	42.85	1.34	2.99	-	-	42.81

En la Fig. 53 se visualizan los patrones de difracción de rayos X de los catalizadores naturales. La muestra CI-02 exhibió alto grado de cristalinidad mostrando picos finos bien definidos que corresponde a una estructura hexagonal asociada a los planos de difracción de cuarzo alfa, donde la sílice (SiO_2 , tarjeta JCPDS N°. 46-1045, líneas punteadas anaranjadas) fue identificada como la fase principal presente (Abbasi et al., 2021). Este resultado es contrastado con los resultados obtenidos mediante EDS ya que existe un mayor porcentaje en masa de Si en dicha muestra (34.35%, ver Tabla 9). Sin embargo, todas las muestras de minerales exhibieron como una de las principales fases cristalinas al cuarzo, y su intensidad en 26.5° , aumenta según el mayor contenido de cuarzo (ver Figura 53b) (Kherifi et al., 2021). El patrón de difracción del material CP-01 se asocia a una estructura ortorrómbica de $\alpha\text{-FeOOH}$ (tarjeta JCPDS N°. 29-0713, líneas punteadas verdes), pues se lograron apreciar cuatro picos característicos de dicha fase centrados en 21° , 33° , 37° y 53° (ver Fig. 53a). Estos picos son moderadamente anchos, lo que indica un bajo grado de cristalinidad en comparación a la muestra CI-02 (Y. Li et al., 2022). En el difractograma de CS-01 se encontró que esta muestra tiene como fases principales $\alpha\text{-FeOOH}$ y SiO_2 . Los picos a 20° y 26° en el patrón son asociados a cuarzo (tarjeta JCPDS N°. 46-1045, líneas punteadas anaranjadas) y los demás picos fueron asignados a goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$, tarjeta JCPDS N°. 29-0713, líneas punteadas verdes) (ver Fig. 53c). Además, esta muestra presentó similar grado de cristalinidad a CP-01.

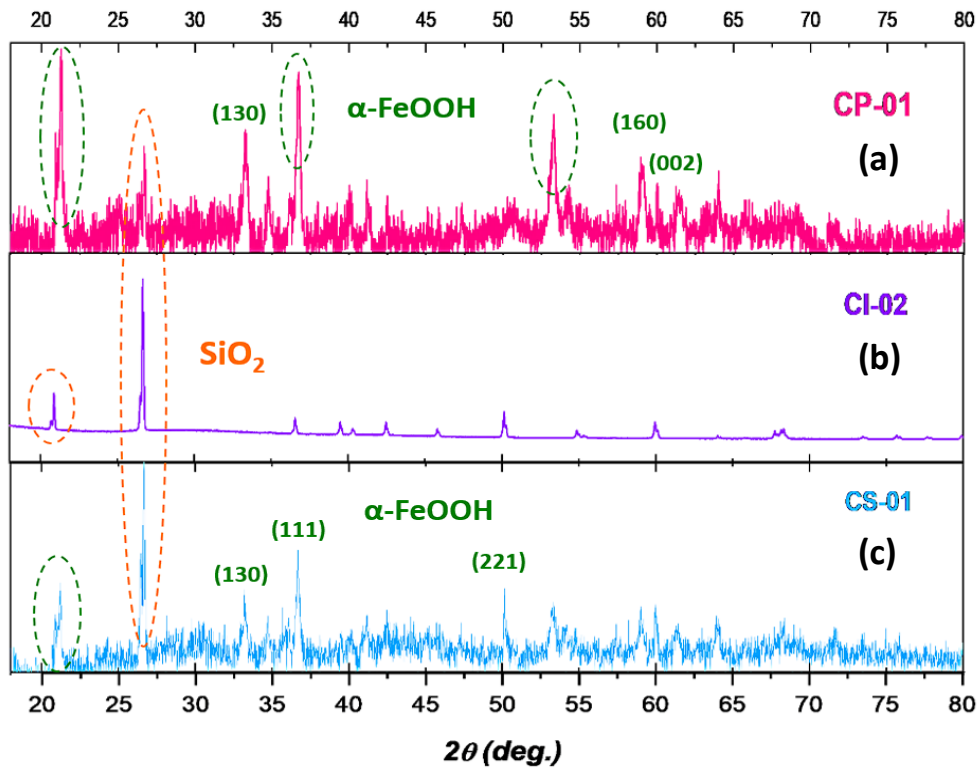


Figura 53: Difractogramas de rayos X de las muestras naturales (a) CP-01, (b) CI-02 y (c) CS-01.

En la Fig. 54 se muestran los espectros Raman de cada muestra natural. Para CI-02 se obtuvo coherencia con los resultados en DRX y EDS, pues la banda intensa a 504 cm^{-1} y las débiles a 247 , 315 , 372 y 429 cm^{-1} evidencian al cuarzo (Lafuente et al., 2017).

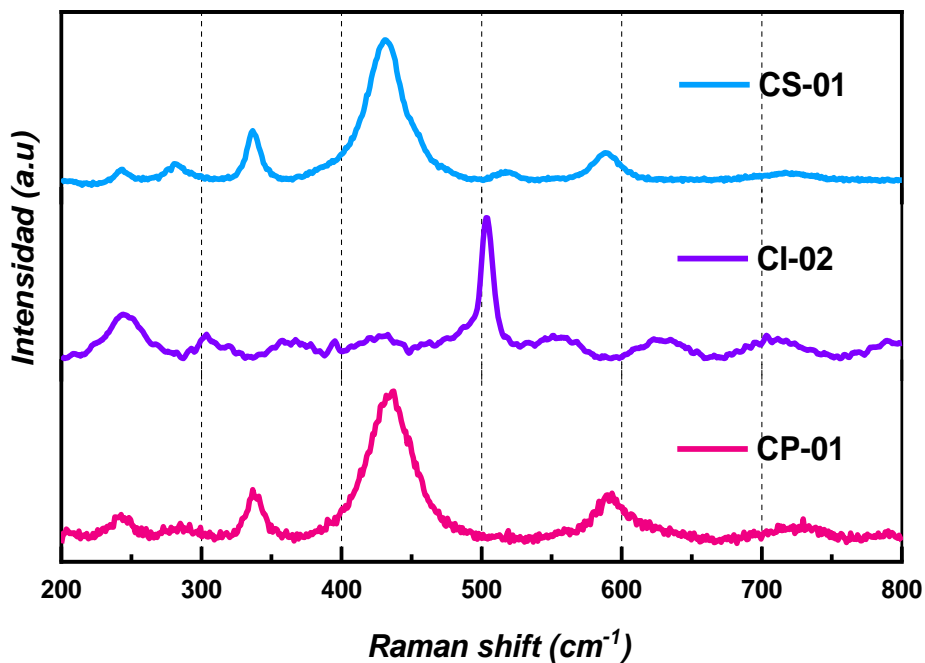


Figura 54: Espectros Raman para las muestras naturales CS-01, CI-02 y CP-01.

En las muestras CP-01 y CS-01 se mostraron picos característicos de goethita a aproximadamente 340 y 290 cm^{-1} correspondientes al estiramiento simétrico Fe-O y Fe-OH, respectivamente. Así mismo, en ambas muestras se evidencia una banda a 590 cm^{-1} con intensidad débil que corresponde al estiramiento asimétrico Fe-OH (Abrashv et al., 2020). Adicionalmente, en la Tabla 10 resume la información obtenida de los espectros Raman, y sus atribuciones correspondientes a cada muestra del yacimiento natural.

Tabla 10: Frecuencias Raman de CS-01, CI-02 y CP-01.

Muestra	Frecuencias (cm^{-1})	Atribución
CI-02	504 (s), 429(w), 372(w), 315 (w) y 247(w)	Cuarzo
CS-01	432 (s), 244 (w), 282 (w), 337(w) y 589 (w)	Goethita
CP-01	437 (s), 338(w) y 589 (w)	Goethita

Nota: s (intensidad fuerte) y w (intensidad débil).

Los grupos funcionales en la superficie de cada muestra mineral se caracterizó mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) (Figura 55). En los espectros de CP-01 y CS-01 se evidencia una banda de vibración alrededor de 3100 cm^{-1} correspondiente al estiramiento O-H de los oxihidróxidos (Cui et al., 2013). Adicionalmente, es posible observar en la muestra CS-01 vibraciones de flexión en 888 y 791 cm^{-1} que corresponden al enlace O-H, la presencia de estas bandas proporcionan información sobre la cristalinidad y el grado de sustitución; así mismo las frecuencias de estas vibraciones dependen tanto del sitio OH como de los fenómenos de resonancia (The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses - Rochelle M. Cornell, Udo Schwertmann, 2003). En la muestra CI-02 se visualiza una banda de vibración de flexión a 1039 cm^{-1} que corresponde al enlace Fe-O (Zhang et al., 2017), en la región de baja frecuencia ($< 600 \text{ cm}^{-1}$) es posible observar picos a 447 y 519 cm^{-1} que corresponden a los estiramientos del enlace Fe-O (Adegoke et al., 2013), y bandas de vibración a 797, 776 y 695 cm^{-1} que son características del cuarzo. Los estiramientos del enlace Fe-O, también se evidenciaron para CP-01 (452 y 595 cm^{-1}) y CS-01 (454 y 526 cm^{-1}) en la región de baja

frecuencia (Adegoke et al., 2013), los desplazamientos de las bandas hacia frecuencias menores están atribuidas a posibles sustituciones de Al por Fe en las estructuras de las muestras (Salama et al., 2015).

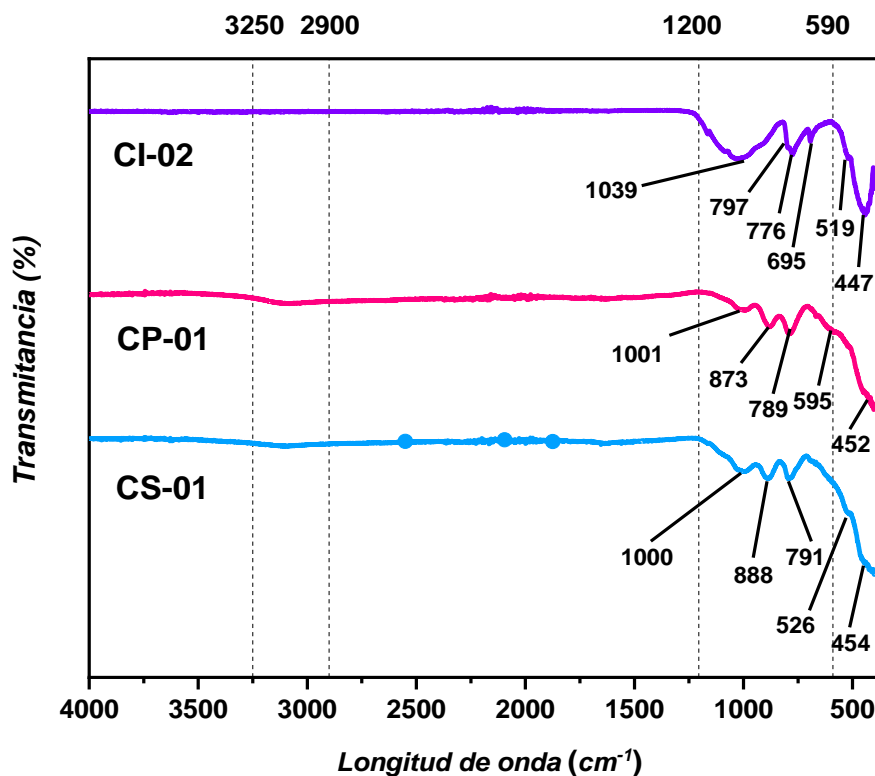


Figura 55: Espectros infrarrojos por transformada de Fourier para las muestras: CI-02, CP-01 y CS-01.

En la Tabla 11 se aprecia algunas de las asignaciones de simetría correspondiente a los modos vibracionales obtenidos de los espectros FT-IR de cada muestra natural.

Tabla 11: Frecuencias infrarrojas (IR) (cm^{-1}) para los óxidos naturales.

CI-02	CP-01	CS-01	Vibración	Simetría específica
-	-	3100 cm^{-1}	Estiramiento v O-H	B _{2u}
-	-	888 cm^{-1}	Flexión dentro del plano δ_{OH}	B _{2u}
-	-	791 cm^{-1}	Flexión fuera del plano γ_{OH}	B _{1u}
-	-	454 cm^{-1}	Torsión τ_{O}	B _{1u}
447 cm^{-1}	452 cm^{-1}	454 cm^{-1}	Estiramiento Fe-O	-
519 cm^{-1}	595 cm^{-1}	526 cm^{-1}	Estiramiento Fe-O	-

Las isotermas obtenidas de la fisisorción de N₂ se muestran en la Figura 56 y en la Tabla 12 se indican los resultados obtenidos según el modelo BET y BJH. Los materiales CS-01 y CP-01 presentan áreas superficiales medianamente bajas (28.65 y 22.64 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$,

respectivamente), pero con un mayor porcentaje de área microporosa (cerca al 30 %) en comparación a la muestra CI-02 que tiene un área superficial muy baja ($1.95 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) con mayor porcentaje de área mesoporosa (84 % aproximadamente). Estos valores obtenidos influirán en los procesos de adsorción y degradación de los procesos de Fenton (X. Wang et al., 2016).

Analizando las isotermas de adsorción-desorción de N_2 , se evidencia que los tres óxidos naturales exhibieron isotermas del tipo IV, característica de sólidos mesoporosos, con bucles de histéresis que brinda información de sus tipos de poros predominantes (ver Fig. 56a). La muestra CI-02 presenta una histéresis tipo H_1 característica de poros cilíndricos y placas paralelas. Para CS-01 se identifica indica una histéresis H_3 con poros de placas paralelas y cuñas, principalmente. En cuanto al mineral CP-01, se le asigna una histéresis H_2 con poros en forma de cuello de botella, por una inflexión a una presión relativa (P/P_0) cercana a 0.5, aproximadamente (Z. Wang et al., 2020).

Tabla 12: Resumen de los resultados de superficie ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$), volumen de poro ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$) y tamaño de poro (nm) obtenidos según el modelo BET.

Óxidos naturales	Área superficial BET ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	Área microporosa ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	Área mesoporosa ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	Volumen de poro BJH ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	Diámetro de poro (nm)
CS – 01	28.65	7.14	21.51	0.023	3.7
CP – 01	22.64	6.91	15.73	0.018	3.6
CI – 02	1.95	0.32	1.63	0.002	4.2

En la Fig. 56b, la gráfica BJH obtenida para CP-01 y CS-01 indican una mayor cantidad de poros en comparación a CI-02, ello asociado a que esta muestra posee alta cristalinidad según su patrón de difracción de rayos X (Figura 53). Además, las tres muestras naturales presentan baja cantidad de poros y, a su vez, estos son muy pequeños.

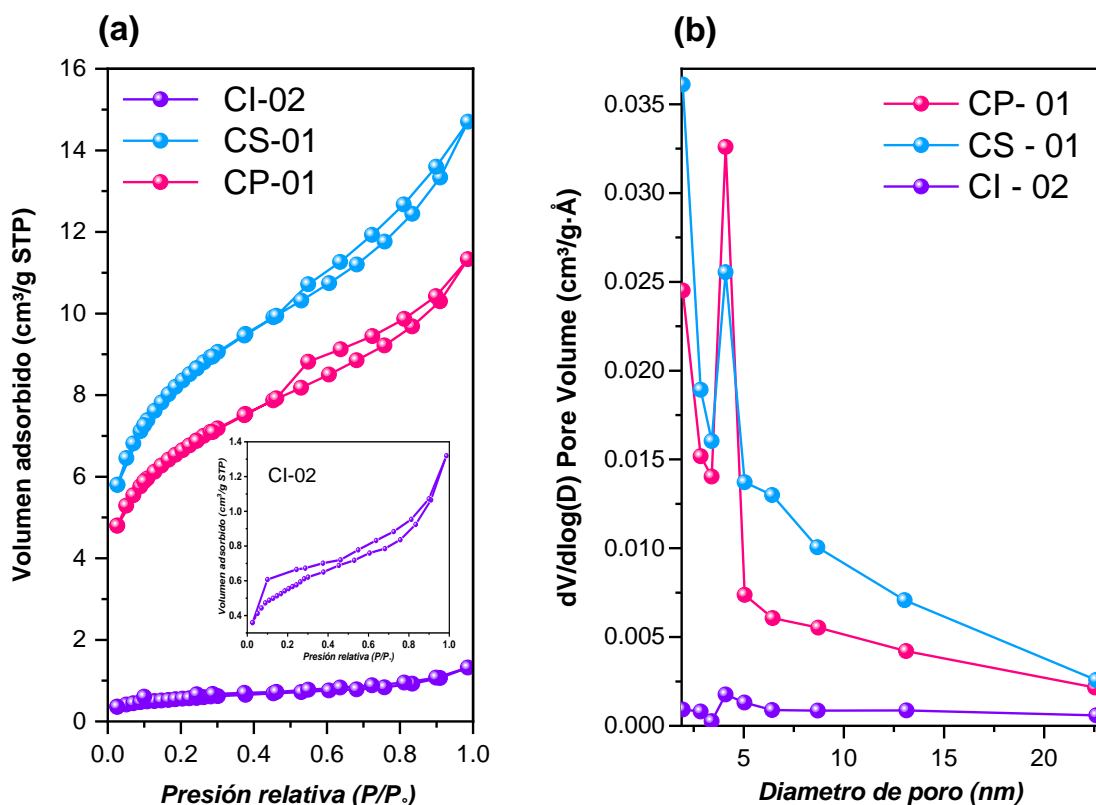


Figura 56: (a) *Isotermas de adsorción y desorción de los óxidos naturales.* (b) *Distribución del diámetro de los poros según el modelo BJH para los óxidos naturales.*

Para un estudio más completo del comportamiento de las muestras de óxidos naturales como semiconductores frente a la luz en los experimentos de foto-decoloración, se realizó el análisis del GAP de energía mediante estudios de los espectros de reflectancia difusa (DRS) mostrados en la Figura 57a. Con los gráficos de Kubelka-Munk (ver Fig. 57 b, c y d) se obtuvieron que los band gap (E_g) para CS-01, CP-01 y CI-02 fueron 2.18, 2.14 y 2.86 eV, respectivamente. Comparando estos resultados, CI-02 al tener un mayor band gap E_g (2.86 eV) requiere de mayor energía para lograr ser un eficiente fotocatalizador. Caso contrario para CS-01 y CP-01, pues estos sí tendrían un mejor comportamiento fotocatalítico, coherente con el mayor contenido de Fe (42.81 y 46.69 %, respectivamente) y otros metales (Al, K y Mn), según la composición elemental de estos (ver los resultados de EDS en la Tabla 9).

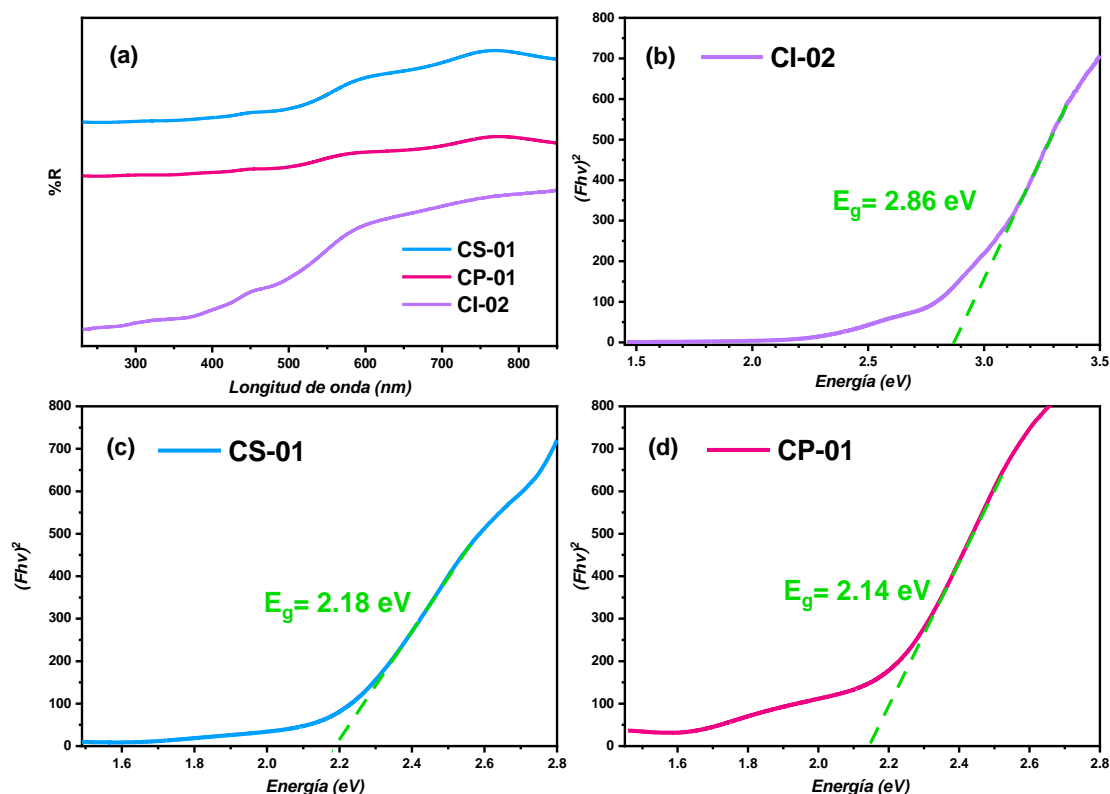


Figura 57: (a) Reflectancia (%R) en función de la longitud de onda, y determinación del band gap (E_g) para los óxidos naturales: (b) CI-02, (c) CS-01 y (d) CP-01.

Al comparar los valores de band gap que se obtuvieron para los óxidos naturales con la energía que brinda la lámpara de Xe (2.55 eV a 486 nm de longitud de onda), se entiende que dicha energía empleada en las reacciones *photo-Fenton-like*, es suficiente para la formación del par electrón-hueco en las muestras CS-01 y CP-01, más no en la muestra CI-02.

4.2. Curva de calibración de azul de metileno

Para la cuantificación de la concentración de AM en los diferentes experimentos de decoloración del colorante, se inició con la preparación de la curva de calibración utilizando 6 estándar de diferentes concentraciones obtenidos mediante diluciones a partir de una solución madre de 100 mg L^{-1} de AM (ver Tabla 13), cabe resaltar que las mediciones de absorbancias se realizaron por triplicado.

Tabla 13: Valores promedios de las absorbancias obtenidas de los estándares de AM.

<i>Estándar</i>	<i>Concentración (mg L⁻¹)</i>	<i>Abs promedio (u. a.)</i>
1	1.500	0.283
2	2.000	0.392
3	2.500	0.473
4	3.000	0.567
5	4.000	0.755
6	5.000	0.890

En la Fig. 58a, se muestra la estructura química del AM y su espectro de absorción UV-Vis donde cuatro picos característicos (246, 291, 615 y 664 nm), reportados en trabajos previos (Paulino et al., 2015). En la región visible se tiene al pico a 664 nm que corresponde a su grupo cromóforo (enlace dimetilamino), mientras que en la región UV los picos a 246 y 291 nm, se atribuyen a sus anillos bencénicos (Paulino et al., 2015). Los 6 estándares utilizados para la elaboración de la curva de calibración con su ecuación de ajuste lineal (donde Abs es la absorbancia cuantificada de AM mediante espectrofotometría UV-Vis y C_{AM} es la concentración de AM obtenida del ajuste lineal) y sus principales parámetros: coeficiente de correlación (R^2) de 0.9984, límite de cuantificación (LOQ) de 0.0631 y límite de detección (LOD) de 0.0208 se muestran en la Figura 58c.

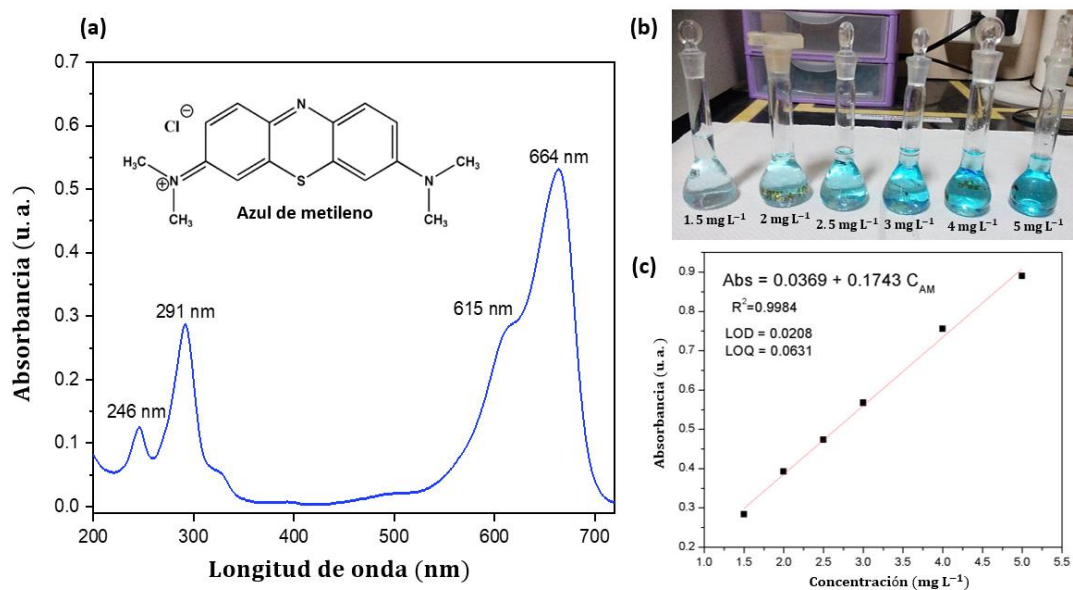


Figura 58: (a) Espectro UV-Vis y estructura química de AM, (b) estándares de AM (1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 4.0, y 5.0 mg L⁻¹) y (c) curva de calibración obtenida para la cuantificación de AM.

4.3. Decoloración de AM usando los óxidos sintetizados

4.3.1. Estudio de Fe_3O_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y $\alpha\text{-FeOOH}$ en la adsorción AM

En la Fig. 59 se muestra la variación del porcentaje de adsorción AM en el tiempo, utilizando 20 mg de óxido y 15 mL de AM de 25 mg L^{-1} . La mayor capacidad de adsorción la posee Fe_3O_4 con 14.79 mg g^{-1} (o 78.9 % de adsorción de AM en magnetita), seguida de hematita con 3.675 mg g^{-1} (o 19.6 % de adsorción de AM) a pesar de tener una muy baja área superficial ($7.9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Estos resultados se sustentan en los potenciales zeta de Fe_3O_4 y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (-28.69 y -28.89 mV, respectivamente) de carga negativa interacciona con la carga positiva del colorante catiónico. En el caso de $\alpha\text{-FeOOH}$, este no presenta adsorción significativa a pesar de su elevada área superficial ($119.4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), esto último se asocia a que el oxihidróxido posee una limitada cantidad de poros muy pequeños que influyen negativamente en su capacidad de adsorción. Por el contrario, la muestra sintetizada de Fe_3O_4 posee una gran cantidad de mesoporos por lo que este se comporta como un eficiente adsorbente frente al AM. Por lo tanto, se puede inferir que el potencial zeta y los poros de un material son parámetros importantes para la adsorción de AM.

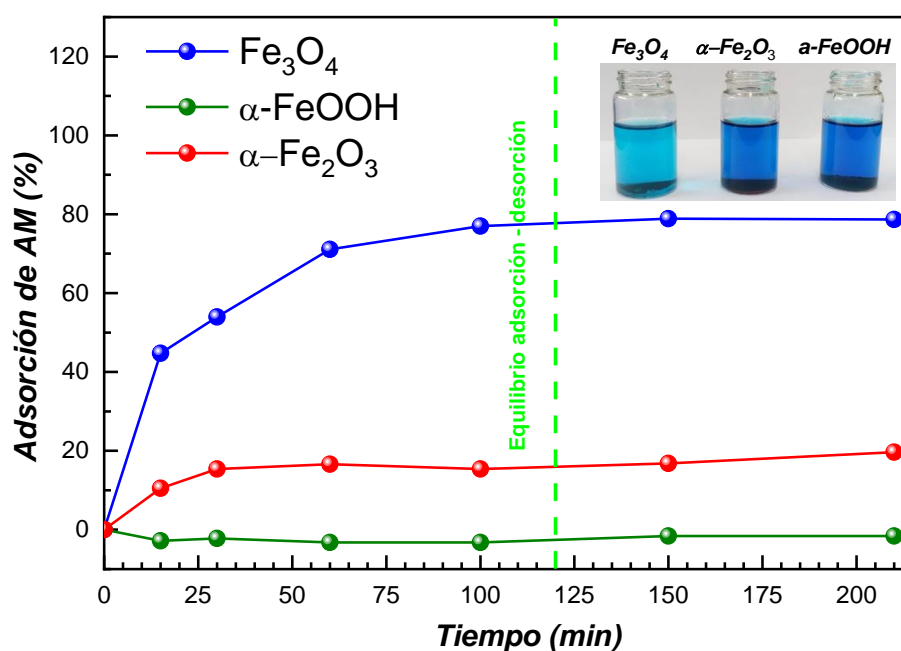


Figura 59: Adsorción de 15 mL de AM (25 mg L^{-1}) en 20 mg de los diferentes materiales sintetizados.

Profundizando en los valores de adsorción que se obtienen debemos considerar que la superficie del catalizador exhibe una carga positiva y negativa para pH menores y mayores que el punto de carga cero (PZC); respectivamente. Los valores reportados de PZC para Fe₃O₄ oscila entre pH 6.5 y 7.3 (Alfredo Reyes Villegas et al., 2020), mientras que para hematita, goethita y lepidocrocita, varían entre 7.1 y 8.5; otros trabajos adicionales muestran valores más altos para goethita (de 7.3 a 10), y a su vez valores de PZC muy bajos para magnetita y hematita (3.2 y 4.2, respectivamente) (Mei et al., 2019).

Los valores teóricos de PZC dependen del método de síntesis, pureza, cristalinidad, grado de hidratación y método de medición (Gasca et al., 1980). Sin embargo, podemos inferir una carga superficial positiva (+) sobre α -FeOOH, lo que explica que este no adsorba AM por ser un colorante catiónico (con carga positiva). Para Fe₃O₄ se infiere una carga superficial negativa (-) que favorece la adsorción de AM (+). La hematita tiene ambas posibilidades (carga superficial positiva o negativa), por tanto existe el caso de una baja adsorción de AM. Adicionalmente, a partir de la Fig. 59, se logró establecer que el tiempo en común de equilibrio adsorción–desorción adecuado para las muestras sintéticas es 120 min (líneas punteadas verde claro).

En paralelo al estudio de adsorción se estudió la saturación de los catalizadores con diferentes concentraciones de AM, esto con la finalidad de poder definir parámetros convenientes. En la Tabla 14, se muestran los porcentajes adsorbidos de AM en cada material sintetizado usando 20 mg de óxido y 20 mL de solución de AM a diferentes concentraciones (5, 25, 50, 75 y 100 mg L⁻¹), durante 120 min. Para el cálculo de dichos porcentajes hemos utilizado la siguiente ecuación:

$$\% Ads = \frac{(C_o - C_e)100\%}{C_o}$$

Donde C_o (mg L⁻¹) es la concentración inicial de AM, mientras que C_e (mg L⁻¹) es la concentración a 120 minutos de adsorción (en el equilibrio adsorción-desorción).

Tabla 14: Porcentajes de adsorción de AM en cada óxido, en un tiempo de adsorción de 120 minutos.

C ₀ de AM (mg L ⁻¹)	% Ads en Fe ₃ O ₄	% Ads en Fe ₂ O ₃	% Ads en α-FeOOH
5	99.770	83.678	30.805
25	33.747	7.080	1.747
50	11.241	1.310	1.322
75	12.134	1.322	0.966
100	0.908	0.989	0.425

De los resultados mostrados en la Tabla 14, se evidencia a la magnetita (Fe₃O₄) como mejor adsorbente, debido a lo ya mencionado, su potencial zeta de mayor carga negativa (-28.69 mV) que permite una mayor afinidad con el AM (colorante catiónico). Y a su vez, se puede observar que la menor capacidad de adsorción es para α-FeOOH, esto relacionado a que presenta poros muy pequeños y limitados en cantidad.

Además, algo importante por tener en cuenta, es que en la Tabla 14 también se logra ver la mayor facilidad de adsorber los 5 mg L⁻¹ de AM en los tres materiales, por lo que dicha concentración no resultaría útil para el estudio cinético *Fenton-like* o *photo-Fenton-like*. Mientras que, por el contrario, con 100 mg L⁻¹ la adsorción es mínima, llevándonos a pensar en una posibilidad de saturación de la superficie de las muestras sintéticas.

Para entender con más detalle el comportamiento de cada material sintético frente al AM, se determinaron sus isotermas de adsorción (ver Figura 60) a partir de los mismos datos obtenidos del experimento de saturación (Tabla 14), mediante el cálculo de las capacidades de adsorción (q_e), según:

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m}$$

Donde m es la masa del adsorbente en gramos (g), mientras que V es el volumen de AM en litros (L).

En la Fig. 60 se muestran las isotermas de adsorción de los materiales sintetizados, donde la forma de la isoterma obtenida para Fe₃O₄ (empleando 20 mg del óxido y 20 mL de AM a diferentes concentraciones entre 5 y 100 mg L⁻¹), fue la única que se ajustó al

modelo de Langmuir ($R^2 = 0.9995$) obteniendo un $Q_{\text{máx}}$ de $9,08 \text{ mg g}^{-1}$, que representa la capacidad de adsorción de magnetita frente AM. Para $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y $\alpha\text{-FeOOH}$, la isoterma de adsorción no siguió un modelo de Langmuir, pues la cantidad de adsorción de AM disminuyó con el aumento de la concentración inicial del colorante. Esto último, podría relacionarse a la diferente solubilidad de los materiales sintetizados en los sistemas (sólido – líquido) altera el proceso de adsorción.

La información más importante que podemos obtener a partir de esta gráfica de isotermas de adsorción (Figura 60) es que a partir de 25 mg L^{-1} de AM aproximadamente se logra la máxima de capacidad de adsorción para la magnetita por lo que podemos fijar esta concentración como la ideal para los sistemas siguientes a estudiar.

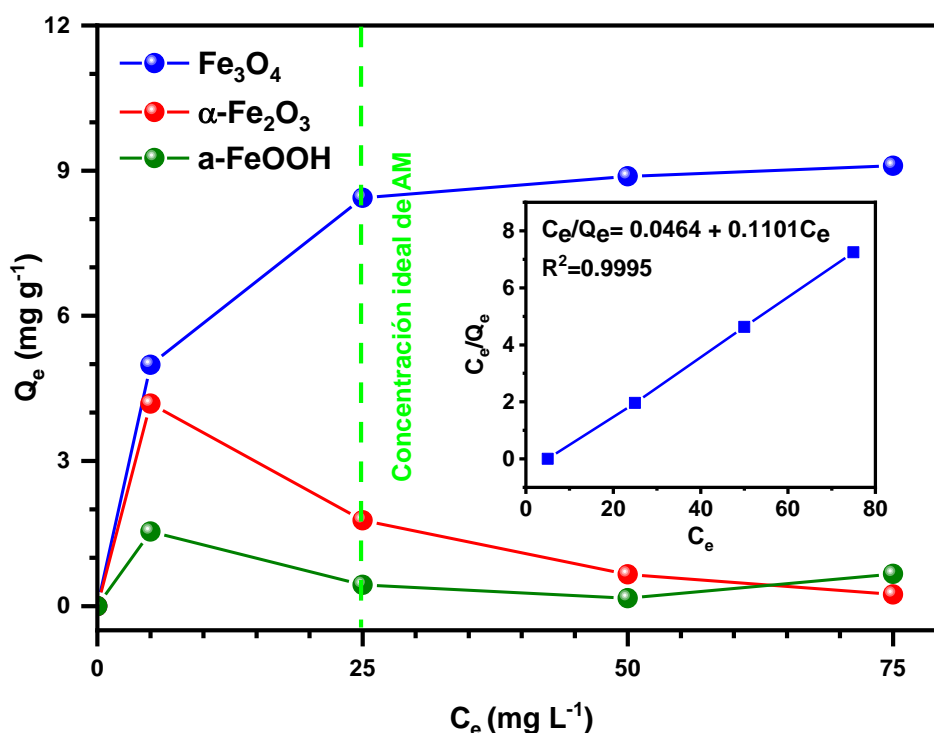


Figura 60: Isotermas de adsorción de AM en Fe_3O_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y $\alpha\text{-FeOOH}$, más el ajuste al modelo de Langmuir de magnetita (Fe_3O_4).

Trabajos previos a esta tesis, muestran una baja capacidad de adsorción de AM en óxidos de hierro (ver Tabla 15), esto indicaría que la decoloración de AM por los óxidos de hierro estará altamente relacionadas a los procesos *Fenton-like* y *photo-Fenton-like*.

Tabla 15: Capacidad de adsorción de diferentes materiales frente a AM.

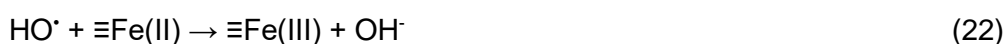
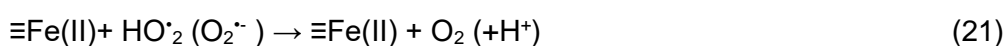
Óxidos de hierro	Capacidad de adsorción (mg g ⁻¹)	Referencia
α-FeOOH	8.93	(Nassar & Ringsred, 2012)
MnP ¹	25.54	(Păcurariu et al., 2016)
Polvo de Fe ₃ O ₄	20.74	(Giri et al., 2011)
Fe ₃ O ₄	9.08	
α-Fe ₂ O ₃	-	Este trabajo
a-FeOOH	-	

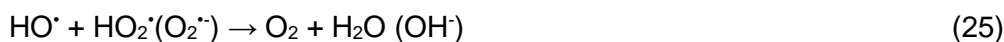
Nota: ¹ Nanopolvo de óxido de hierro magnético (MnP).

4.3.2. Óxidos sintetizados en sistemas *Fenton-like* y *photo-Fenton-like*

En la Fig. 61 se muestra el porcentaje de decoloración de 100 mg L⁻¹ de AM después de 15 minutos de reacción de *Fenton-like* usando diferentes concentraciones de H₂O₂ (0.65, 0.98 y 1.3 mol L⁻¹) bajo dos sistemas: (i) con 120 min de adsorción previo a la reacción *Fenton-like* y (ii) sin tiempo previo de adsorción, con la finalidad de evidenciar un posible efecto sinérgico entre los procesos de adsorción y *Fenton-like*.

Para el material amorfo (a-FeOOH) se logra mayores eficiencias de decoloración en comparación con α-Fe₂O₃ y Fe₃O₄, debido a que la elevada área superficial del oxihidróxido en contacto con el H₂O₂ genera alta formación de especies reactivas oxigenadas (*reactive oxygen species*, ROS). Sin embargo, para este mismo, se evidencia que a mayores concentraciones de H₂O₂ hay una disminución en la eficiencia de decoloración de AM, esto justificado porque un exceso de H₂O₂ reaccionaría con las ROS, formando especies no-radicales, según:





Además, si las eficiencias de decoloración por efecto de la reacción *Fenton-like* durante 15 minutos usando $\alpha\text{-FeOOH}$, se compara con el porcentaje de adsorción al emplear 100 mg L^{-1} durante 120 minutos (0.425 %, indicado en la Tabla 14), se puede entender que existe una mayor capacidad como catalizador de sistemas *Fenton-like*, que como adsorbente del AM.

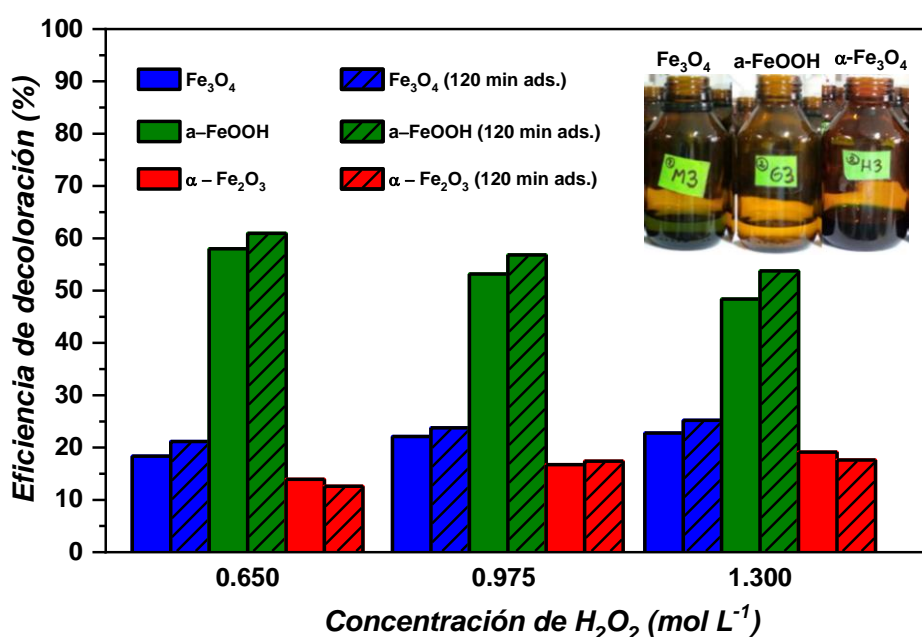


Figura 61: Efecto peróxido en dos sistemas de reacción *Fenton-like* (durante 15 min): con 120 min de adsorción previo y sin tiempo de adsorción, utilizando 20 mg de catalizador y 20 mL de AM 100 mg L^{-1} .

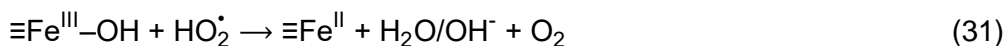
En la Figura 61, también se observa que los óxidos con mayor capacidad de adsorción, Fe_3O_4 y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ presentan baja eficiencia de decoloración que puede asociarse a superficies saturadas por una concentración elevada de AM (100 mg L^{-1}), lo que podría dificultar la interacción catalizador- H_2O_2 (es decir, la formación de radicales hidroxilos). A pesar de ello, al comparar los porcentajes de decoloración con y sin tiempo de adsorción, se logra evidenciar que sí existe un efecto sinérgico al trabajar con 120 min de adsorción previa al sistema *Fenton-like*, y dicha sinergia se justifica porque los radicales hidroxilos

logran degradar las moléculas de AM absorbidas con mayor velocidad por su cercanía a la superficie del catalizador.

La Figura 62a muestra las curvas de decoloración de AM (C_f / C_0) en función del tiempo, considerando tres procesos en la decoloración de AM: (i) adsorción, (ii) *Fenton-like* y (iii) *photo-Fenton-like* con irradiación de una lámpara de UV-LED (365 nm).

En la adsorción de AM durante 120 minutos, se logró una decoloración de aproximadamente del 5 % y 12 % para $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($C_f / C_0 = 0.95$) y Fe_3O_4 ($C_f / C_0 = 0.88$), respectivamente. Mientras que $\alpha\text{-FeOOH}$ no presentó adsorción significativa.

Los procesos *Fenton-like* (de 0 a 60 minutos, ver en la Figura 62a) son cinéticamente lentos para $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y Fe_3O_4 que tienen una decoloración de 4.4 y 6.4 %, respectivamente; mientras que el oxihidróxido amorfo ($\alpha\text{-FeOOH}$) presenta una decoloración del 28.8 %. Para comprender los procesos *Fenton-like* en la superficie de los óxidos, se plantearon las siguientes reacciones que explican la interacción de los materiales sintetizados de hierro y el H_2O_2 (Lin & Gurol, 1998):

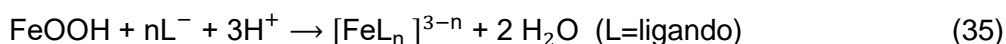
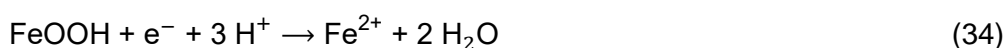


En el caso de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, se piensa que solo Fe^{III} está presente en su estructura, justificando así una cinética lenta debido a que solo mediante las reacciones 18, 19 y 20 se generan la formación de $\bullet\text{OH}$. Sumado a ello, su baja área superficial de $10.7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ que implica una menor superficie para la interacción entre $\equiv\text{Fe}^{\text{III}}$ y H_2O_2 . En cuanto al uso de $\alpha\text{-FeOOH}$, la alta decoloración se debe posiblemente a la elevada área superficial que posee

de 119.4 m² g⁻¹ y a la presencia de especies como: FeOOH, Fe²⁺ y Fe³⁺, durante la adición de H₂O₂. Las especies de Fe²⁺ podrían formarse a partir de la disolución de la estructura del oxihidroxido (FeOOH) que está presente en goethita (α-FeOOH), lepidocrocita (γ-FeOOH), akaganeita (β-FeOOH) y similares, de acuerdo con la siguiente reacción (Y. Li & Zhang, 2010):



El modelo de coordinación de superficies explica la disolución de óxidos y señala que las principales reacciones para liberar el Fe de los óxidos de hierro en fase sólida son protonación, reducción y complejación, según (Mei et al., 2019):



Por lo tanto, la alta eficiencia de decoloración para el oxihidróxido amorfo queda justificada por su elevada area superficial y sus dos vías de generación de radicales •OH que se proponen: (i) reacciones heterogéneas (27-31), y (ii) reacciones homogéneas (36-38) que pueden darse por la disolución del ≡Fe^{III} presente en α-FeOOH (Lu, 2000; Wu et al., 2012).



Trabajos previos señalan que las reacción homogénea generan nanopartículas de Fe₂O₃-FeO(OH) para el proceso Fenton (Ocampo-Gaspar et al., 2018). Por ello, podríamos indicar que las estructuras de FeO(OH) y Fe₂O₃ son las principales especies para la

reacción de *Fenton-like*, siendo esto coherente con las eficiencias de decoloración encontradas para el proceso de *Fenton-like* en la Figura 62a. Adicionalmente, como el presente trabajo se realizó a pH neutro, es de esperar procesos *Fenton-like* lentos, pues según trabajos publicados previamente, los sistemas *Fenton-like* logran mejores eficiencias en medio ácido (Hou et al., 2018; Mesquita et al., 2016).

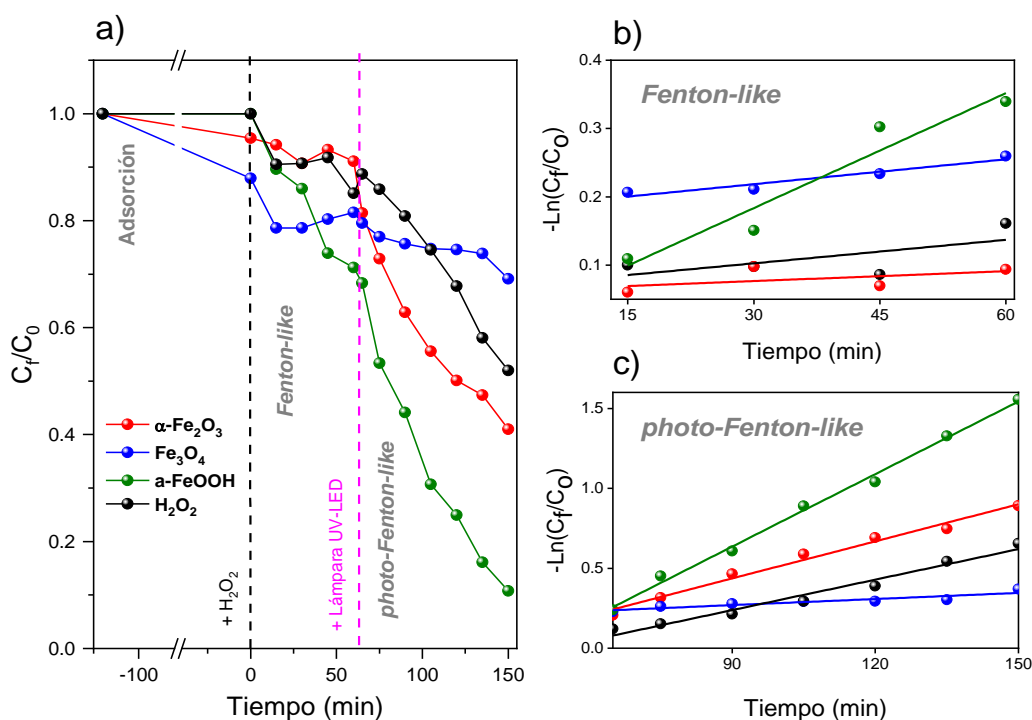
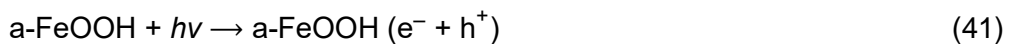


Figura 62: (a) Decoloración de AM empleando Fe_3O_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y $a\text{-FeOOH}$, durante 120 min de adsorción, 60 min de reacción *Fenton-like* y 90 min de reacción *photo-Fenton-like* para un sistema que contiene 1.25 mg L^{-1} de catalizador, 15 mL de 25 mg L^{-1} de AM y 0.65 mol L^{-1} de H_2O_2 . Regresión lineal de la reacción (b) *Fenton-like* y (c) *photo-Fenton-like*.

Después de los 60 min de reacción de *Fenton-like* se encendió la lámpara UV-LED (líneas punteadas de color fucsia en la Fig. 62a), dando inicio a los procesos *photo-Fenton-like*. En esta sección, la curva de decoloración por solo presencia H_2O_2 mejoró en su cinética (en la Tabla 17 se comparan las constantes cinéticas y, en las Figuras 62 b y c, las pendientes de *Fenton-like* y *photo-Fenton-like*, respectivamente), esta mejora se debe a la generación de radicales $\bullet\text{OH}$ por fotólisis del H_2O_2 que ocurre principalmente con luz UV en λ menores a 365 nm (Cataldo, 2014), según:



Las decoloraciones generadas por $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y a-FeOOH también mejoraron en sus cinéticas (ver pendientes rojas y verdes en las Figuras 62 b y c), sin embargo para Fe_3O_4 no se dio un cambio muy importante. Estas mejoras y cambios en la decoloración de AM pueden asociarse a que la irradiación con luz UV genera, en la superficie de los catalizadores de hierro, electrones en la banda de conducción ($e^-_{(bc)}$) y huecos en la banda de valencia ($h^+_{(bv)}$). Los valores de band gap mostrados en la literatura para hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$), akaganeita ($\beta\text{-FeOOH}$), lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$) y magnetita (Fe_3O_4) son 2.20, 2.10, 2.12, 2.06 y 0.1 eV, respectivamente (Leland & Bard, 1987; H. Liu & di Valentin, 2017). Estos valores teóricos indican que las estructuras oxihidróxidos y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ generan el par electrón-hueco con band gap mayores a 2.0 eV; mientras que magnetita con un valor muy bajo del band gap generaría un par electrón-hueco fácil de recombinar. Los diferentes pares [$e^-_{(bc)}$; $h^+_{(bv)}$] generados y las especies reactivas sucesivas (por ejemplo, OH^\bullet y $\text{O}_2^{\bullet-}$) ayudan en la decoloración de AM, según las siguientes reacciones (Abdelrahman et al., 2019; Baba et al., 2015; Chen & Zhu, 2007):



Además, se evidencia que los ($e^-_{(bc)}$) pueden reducir $\equiv\text{Fe}^{\text{III}}$ a $\equiv\text{Fe}^{\text{II}}$ (ver reacción 45), esto indicaría que la luz UV ayudaría a que $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y a-FeOOH generen más $\bullet\text{OH}$, según la reacción entre $\equiv\text{Fe}^{\text{II}}$ y H_2O_2 para producir $\equiv\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OH}$ y $\bullet\text{OH}$ (reacción heterogénea 29).

Para realizar los estudios cinéticos de la decoloración de AM por las reacciones *Fenton-like* y *photo-Fenton-like* se estudiaron los modelos cinéticos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden (He et al., 2022), ver en la Tabla 16.

Tabla 16: Ecuaciones cinéticas de pseudo-primer y pseudo-segundo orden

Orden de reacción	Modelo matemático
Pseudo-primer orden	$\ln \frac{C_t}{C_0} = -k_1 t$
Pseudo-segundo orden	$\frac{t}{C_t} = \frac{1}{k_2 \cdot C_e^2} + \frac{t}{C_e}$

Nota: Donde C_0 , C_e y C_t (mg L^{-1}) son concentraciones iniciales, en el equilibrio y en el tiempo t (min), respectivamente. Las constantes de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden están representadas por k_1 y k_2 (min^{-1}).

La comparación de las constantes de velocidades de pseudo primer orden que se obtuvieron de los estudios cinéticos del sistema *Fenton-like* (Fig. 62b) y *photo-Fenton-like* (Fig. 62c) se muestran en la Tabla 17. Con los valores de dichas constantes se hace más evidente que existe una ventaja importante de los sistemas *photo-Fenton-like* sobre sistemas *Fenton-like*. El mayor cambio en la constante de un sistema a otro se dio empleando $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ como fotocatalizador; mientras que los sistemas con $\alpha\text{-FeOOH}$ son los de mejores constantes de velocidad de reacción *Fenton-like* y *photo-Fenton-like*.

Tabla 17: Constantes cinéticas de pseudo primer orden de las reacciones *Fenton* y *foto-Fenton-like*.

Catalizador	k_1 (min^{-1})	
	<i>Fenton-like</i>	<i>photo-Fenton-like</i>
H₂O₂	$1,15 \times 10^{-3}$	$6,36 \times 10^{-3}$
Fe₃O₄	$1,21 \times 10^{-3}$	$1,27 \times 10^{-3}$
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$0,48 \times 10^{-3}$	$7,74 \times 10^{-3}$
$\alpha\text{-FeOOH}$	$5,61 \times 10^{-3}$	$15,14 \times 10^{-3}$

Para un estudio cinético exclusivo de reacciones *photo-Fenton-like*, se trabajaron curvas de decoloración de AM (C_t / C_0) en función del tiempo, considerando solo procesos de: (i) adsorción y (ii) *photo-Fenton-like*, tal como se muestra en la Figura 63a. Estos experimentos se trabajaron durante 120 min de adsorción, transcurrido dicho tiempo se encendió la lámpara UV-LED para iniciar la fotocatalisis por 120 min adicionales. Las

curvas obtenidas permiten identificar que existe una mayor eficiencia de decoloración del AM empleando α -FeOOH y α -Fe₂O₃ (curvas de decoloración verde y roja en la Figura 63a); mientras que los sistemas con magnetita, a pesar de su mayor decoloración en el proceso de adsorción, presenta prácticamente el mismo punto final de decoloración que el H₂O₂ (curvas de decoloración azul y negra en la Figura 63a). Esto último se explica porque a pH neutro la magnetita puede presentar complejación de Fe³⁺ o inhibición del radical •OH (Kavitha & Palanivelu, 2005; Ozbey Unal et al., 2019; Reza et al., 2016). Sumado a ello, existe una posible recombinación inmediata del par [e⁻_(bc); h⁺_(vb)] en la superficie de la Fe₃O₄.

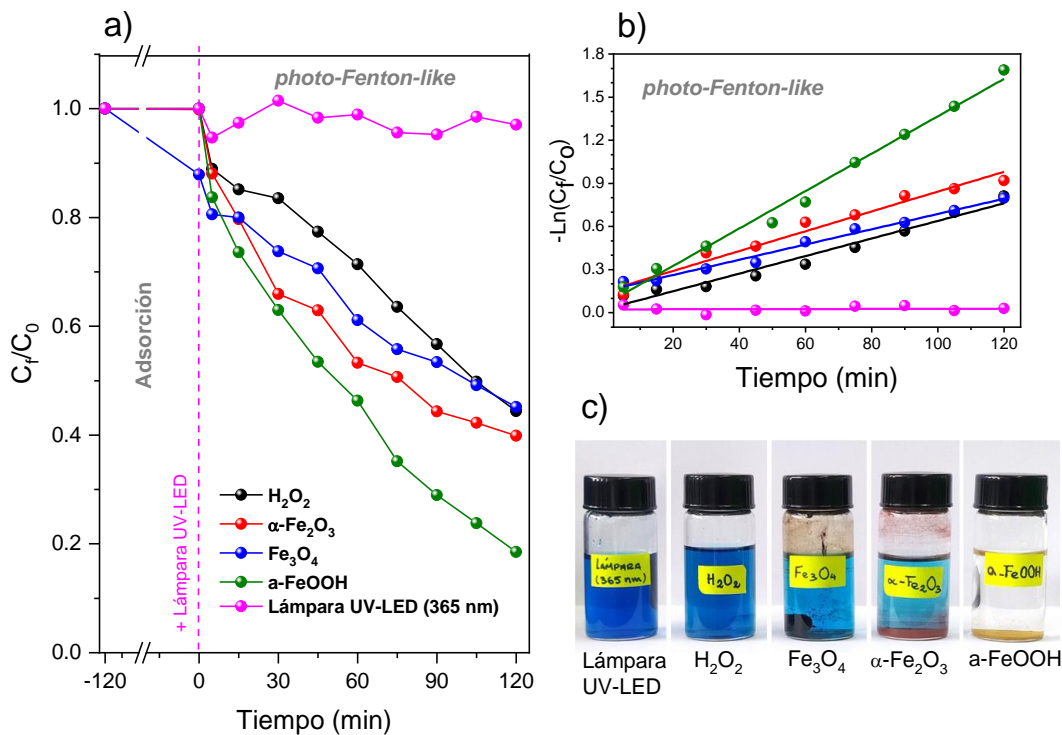


Figura 63: a) Decoloración *photo-Fenton-like* de AM empleando 120 min de adsorción para un sistema que contiene 1.25 g L⁻¹ de catalizador, 15 ml de 25 mg L⁻¹ de AM y 0.65 mol L⁻¹ de H₂O₂. b) Regresión lineal de la decoloración *photo-Fenton-like* de AM y c) fotografías al final del experimento.

En la Fig. 63b se muestra que el modelo de pseudo-primero orden se ajusta satisfactoriamente a la reacción *photo-Fenton* para decoloración de AM empleando los tres catalizadores sintéticos de hierro. Las constantes de velocidad de la reacción *photo-Fenton-like* para Fe₃O₄, α-Fe₂O₃, α-FeOOH y H₂O₂ se muestran en la Tabla 18, estos resultados indican al óxido amorfo como el catalizador más eficiente en la decoloración AM

mediante sistemas *photo-Fenton-like*, lo cual se evidencia también en las fotografías de los finales de reacción (Figura 63c).

Tabla 18: Constantes cinéticas de pseudo primer orden en la decoloración foto-Fenton de AM

Catalizador	k_1 (min⁻¹)
	<i>photo-Fenton-like</i>
H₂O₂	6.11 × 10 ⁻³
Fe₃O₄	5.31 × 10 ⁻³
α-Fe₂O₃	6.89 × 10 ⁻³
α-FeOOH	13.01 × 10 ⁻³

En los barridos espectrales de AM (ver Figura 64a), durante la reacción *photo-Fenton-like* del oxihidróxido amorfo (empleando 1.25 mg L⁻¹ de catalizador, 15 ml de AM 25 mg L⁻¹ y 0.65 mol L⁻¹ de H₂O₂) bajo la acción de luz UV, se observa una reducción de la amplitud de los picos identificados inicialmente. El rápido decaimiento de la banda de absorción a 664 nm se puede atribuir a la N-desmetilación del AM, lo que corrobora la ruptura del grupo cromóforo responsable de la coloración azul del colorante. Las bandas situadas a 246 y 291 nm también disminuyeron significativamente, pero no se observaron formación de nuevas bandas. Estos resultados permiten señalar que implica una descomposición oxidativa a través de la reacción de Fenton de especies de fenotiazina sin formación de intermedios que contengan este grupo. Por lo tanto, las reacciones de N-desmetilación, desaminación y degradación oxidativa estuvieron presentes durante la reacción de Fenton con AM (Paulino et al., 2015).

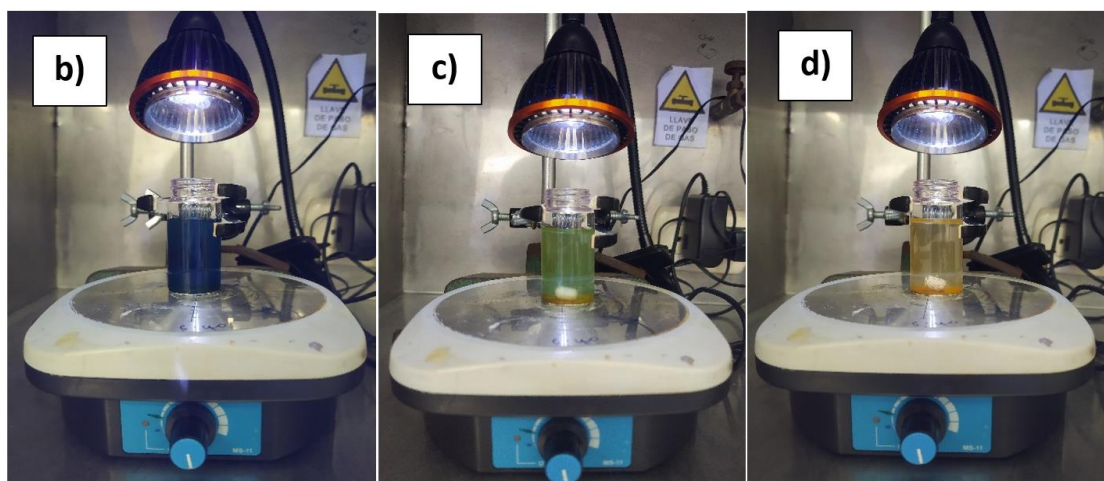
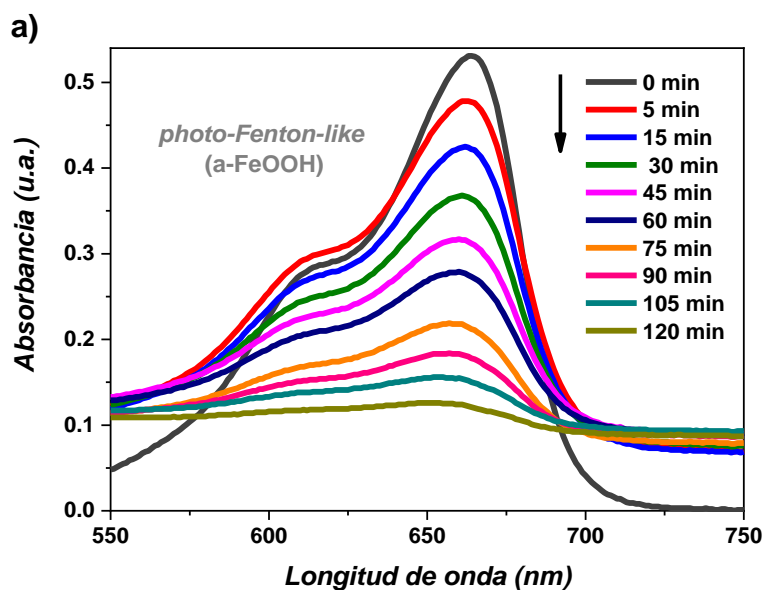


Figura 64: a) Espectros UV-Vis de decoloración de AM por reacción *photo-Fenton-like* usando *a-FeOOH* como catalizador (1.25 g L^{-1} de catalizador, 15 mL de AM 25 mg L^{-1} y 0.65 mol L^{-1} de H_2O_2). Fotografías del avance de decoloración de AM mediante la reacción *photo-Fenton-like*: b) 0 min, c) 90 min y d) 120 min.

Profundizando un poco más en el comportamiento del *a-FeOOH*, se realizó una comparación de tres sistemas: (i) Fenton homogéneo con 20 mg de FeSO_4 (0.12 mmol de Fe^{2+}), (ii) foto-Fenton homogéneo de FeSO_4 , y (iii) *photo-Fenton-like* heterogéneo de *a-FeOOH*. Al emplear 0.65 mol L^{-1} de H_2O_2 en los sistemas homogéneos, se logró ver una decoloración inmediata del AM. Sin embargo, cuando la concentración de H_2O_2 se redujo a 0.325 mol L^{-1} , la decoloración de los mismos sistemas Fenton homogéneos llegaron solo hasta eficiencias menores al 50 y 70 % después de 120 minutos de reacción Fenton

homogénea y foto-Fenton homogénea de FeSO_4 , respectivamente; mientras que empleando $\alpha\text{-FeOOH}$ se lograrón eficiencias de decoloración cercanas al 90% después solo 30 minutos de reacción *photo-Fenton-like* (ver Figura 65). Estos resultados son evidencia del efecto sinérgico que existe entre de la disolución de $\equiv\text{Fe}^{\text{III}}$ (presente en la estructura $\alpha\text{-FeOOH}$) y la generación del par $[\text{e}^{\ominus}_{(\text{bc})}; \text{h}^{\oplus}_{(\text{vb})}]$ con sus especies reactivas sucesivas en la superficie del material amorfo.

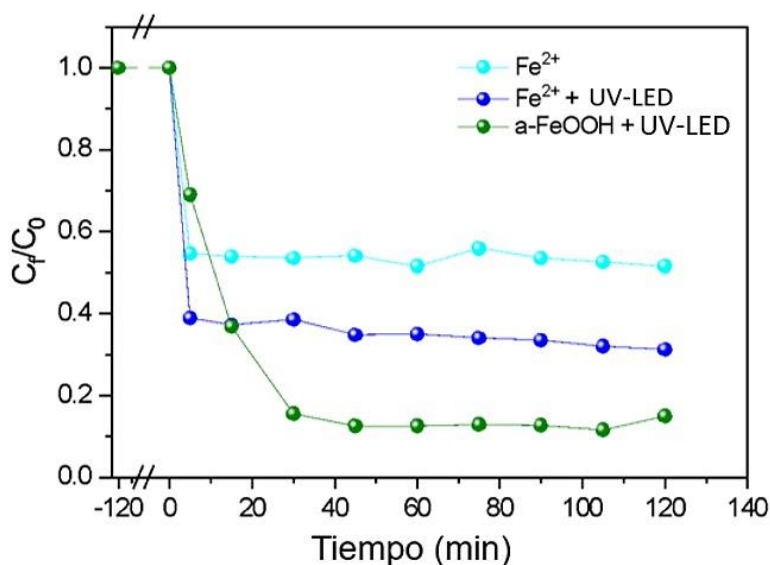


Figura 65: Decoloración por Fenton homogéneo, foto-Fenton homogéneo y *photo-Fenton-like* heterogéneo, utilizando 20 mg de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0.12 mmol de Fe^{2+}) para los sistemas homogéneos y 1.25 g L^{-1} de $\alpha\text{-FeOOH}$ para el sistema heterogéneo, además de 15 mL de AM 25 mg L^{-1} y 0.325 mol L^{-1} de H_2O_2 .

En la Fig. 66a se muestran los resultados de reutilizar $\alpha\text{-FeOOH}$ durante 3 ciclos *photo-Fenton-like*. Las eficiencias de decoloración indican estabilidad en la reutilización de este catalizador para los 2 primeros ciclos, mientras que para el tercer ciclo se observa una disminución de aproximadamente el 20% en la eficiencia de decoloración, esta menor eficiencia se puede asociar a una pérdida de masa del catalizador en los ciclos 1 y 2, debido a la disolución del $\alpha\text{-FeOOH}$ en el proceso de *photo-Fenton-like* (Biswakarma et al., 2021).

Para entender dichos cambios de eficiencias, se realizó una comparación de los cambios que se dan en los FT-IR antes y después de los 3 ciclos de uso del $\alpha\text{-FeOOH}$ como catalizador (ver Figura 66b). Los cambios más evidentes en los FT-IR fueron que,

antes de la reacción *photo-Fenton-like* se identificaron bandas características de goethita (de color rojo), y bandas pronunciadas relacionadas con la presencia de lepidocrocita (1185 y 1007 cm^{-1} de color negro); sin embargo, luego de dicha reacción, las dos bandas asociadas a $\gamma\text{-FeOOH}$ disminuyeron, es decir se evidenció una transformación entre los grupos asignados a goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) y lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$) que alteraría la eficiencia de la decoloración.

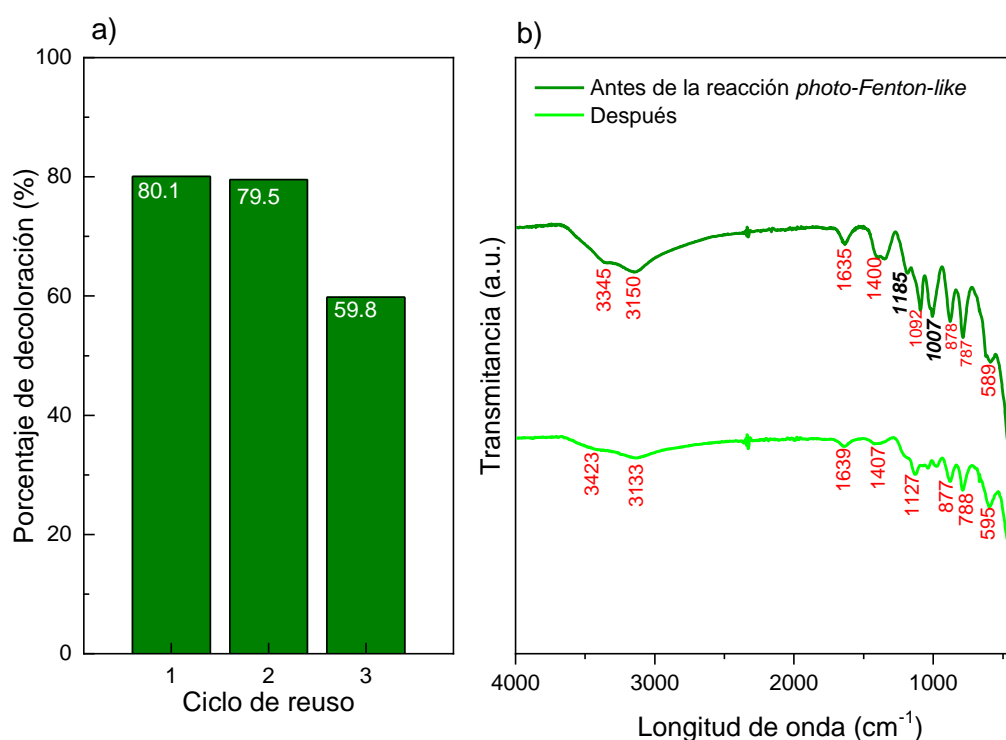


Figura 66: a) Eficiencias de decoloración de AM después de 120 min de reacción *photo-Fenton-like* durante 3 ciclos consecutivos de reutilización de $\alpha\text{-FeOOH}$ y b) Espectros FTIR del catalizador $\alpha\text{-FeOOH}$ antes y después de la reacción *photo-Fenton-like* heterogénea.

Es importante aclarar que las eficiencias mostradas en la Fig. 66a son de solo 120 minutos de reacción *photo-Fenton-like*, por lo que se debe entender que al trabajar sistemas con más tiempo de reacción se lograrían mayores eficiencias de decoloración llegando incluso a una decoloración total.

4.4. Decoloración de AM empleando los minerales

4.4.1. Estudio de las muestras naturales en la adsorción de AM

Para las muestras de minerales, en la Figura 67 se muestra una mayor capacidad de adsorción con 6.75 mg g^{-1} (o 36% de adsorción de AM) para el mineral CI-02, a pesar de tener una muy baja área superficial ($1.95 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) y menor cantidad de mesoporos. Sin embargo, con los minerales CS-01 y CP-01 que tienen áreas superficiales cercanas ($28.65 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y $22.64 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectivamente), solo CS-01 logró una capacidad de adsorción de AM de 3 mg g^{-1} (o 16 % de adsorción a los 90 min); y CP-01, no absorbió absolutamente nada del colorante. Al no ser del todo coherentes estos resultados señalados de adsorción, frente a los valores obtenidos mediante el análisis superficial BET, debemos tener en cuenta que existen múltiples parámetros a considerar que pueden sostener tales resultados. La porosidad, el tamaño de partícula, la carga superficial y la composición elemental, por ejemplo, permiten justificar dos situaciones: (i) la mayor capacidad de adsorción de AM en CI-02 por un mayor tamaño de sus poros (4.2 nm) respecto a las otras muestras en estudio, según el análisis BJH, su elevado porcentaje elemental de Si que junto a los DRX evidencian mayor presencia de SiO_2 que es afín al AM (X. Liu et al., 2018), y el mayor contenido de Al (3.38 %), Si (34.35 %) y O (50.15 %), según la composición elemental, que sugieren la formación de aluminosilicatos con cargas superficiales negativas afines a cargas catiónicas del AM; y (ii) la menor capacidad de adsorción de AM en CP-01, debido a que presenta poros muy pequeños de 3.6 nm, solo 2.08 % de Si y 1.34 % de Al, según su composición elemental.

Para nuestros posteriores estudios, de la Fig. 67 se puede inferir que donde las curvas se hacen paralelas al eje horizontal, se da el equilibrio adsorción-desorción. Por tanto, el tiempo mínimo en común de este equilibrio para los minerales naturales se da a los 120 min (líneas punteadas verde claro).

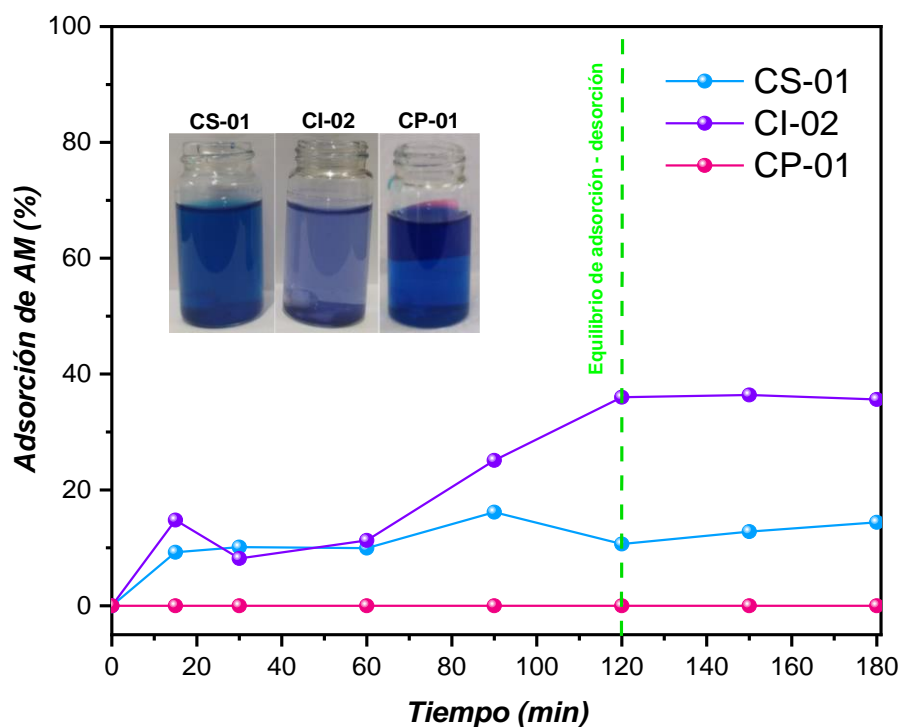


Figura 67: Evaluación de la adsorción de 15 mL de AM 25 mg L^{-1} en 1.25 g L^{-1} de los minerales (CS-01, CP-01, y CI-02) durante 180 minutos bajo agitación magnética constante.

4.4.2. Óxidos naturales en sistemas *Fenton-like* y *photo-Fenton-like*

De los experimentos de decoloración de AM por Fenton se obtuvieron las curvas mostradas en la Figura 68a, dichas curvas de decoloración en el tiempo consideran dos procesos: (i) adsorción durante 120 minutos y, al adicionar 0.65 mol L^{-1} de H_2O_2 , (ii) el sistema *Fenton-like*.

En el equilibrio adsorción-desorción ($t = 0$), se logró una decoloración menor al 10% ($C_t/C_0 > 0.90$) para CP-01; mientras que para CI-02 y CS-01 la relación C_t/C_0 se encuentra entre 0.7 and 0.8, es decir lograron adsorber entre el 20 y 30 % de AM (ver Figura 68a).

Al adicionar 0.65 mol L^{-1} de H_2O_2 , ya en contacto con los materiales naturales se inician las reacciones *Fenton-like*, donde la actividad de un catalizador sólido depende de su área superficial, composición, morfología y estructura (Nguyen et al., 2021). Los puntos finales de la curva ($t = 120 \text{ min}$) permitieron identificar una decoloración de AM del 66.4 %, muy favorecida por la adsorción, en la muestra CI-02. Mientras que, para CS-01 y CP-01 se observaron decoloraciones similares del 75.3 y 74.1 %, respectivamente (ver Fig. 68a).

Con estos resultados se afirma que, empleando las muestras de minerales como catalizadores, se obtienen procesos *Fenton-like* que son cinéticamente rápidos. Esto se justifica en el contenido de Fe, principalmente como fase goethita (α -FeOOH) en CP-01 y CS-01 (según la composición elemental, los difractogramas, y los espectros Raman), y más aún por la presencia de enlaces Fe-O y Fe-OH en la superficie de las muestras (según los espectros Raman e IR, mostrados en las Figuras 54 y 55), pues permiten el desarrollo de las reacciones heterogéneas (27-31) donde se generan los radicales hidroxilos. Para CI-02 que presenta menor contenido de Fe elemental y una baja área superficial se justifica una menor formación de las especies reactivas y, por lo tanto, una cinética menos eficiente en comparación a las de CP-01 y CS-01. Teniendo en cuenta que existen reacciones de disolución de especies como FeOOH para liberar iones de Fe (32-35), se puede inferir que catalizadores sólidos también tienen la posibilidad de generar OH• mediante las reacciones homogéneas tradicionales (36-38) (Choquehuanca et al., 2021).

Además, es importante señalar que en la composición elemental de los diferentes minerales también hay presencia de Al y Si (según la composición elemental mostrada en la Tabla 9), por lo que la presencia de fuertes interacciones de los óxidos de Fe, Al y Si podrían mejorar significativamente la reducción de Fe (III) a Fe (II) para la regeneración del catalizador del sistema *Fenton-like* (Nguyen et al., 2021). Una regeneración adicional en los catalizadores es atribuida a la incorporación de átomos de carbono, pues otros trabajos indican que los átomos de C se oxidarían durante la reacción y pasarían sus electrones al Fe³⁺ para su reducción, este efecto llamado “el sacrificio del carbono” se observó en el uso de algunos catalizadores como: óxido de grafeno-Fe₃O₄, Fe₃O₄/SiO₂/C y Fe₃O₄/TiO₂/C; por tanto, debido a que los minerales en estudio poseen C, de acuerdo a la su composición elemental obtenida mediante EDS, podría entenderse que también experimentan dicha regeneración (X. Liu et al., 2018).

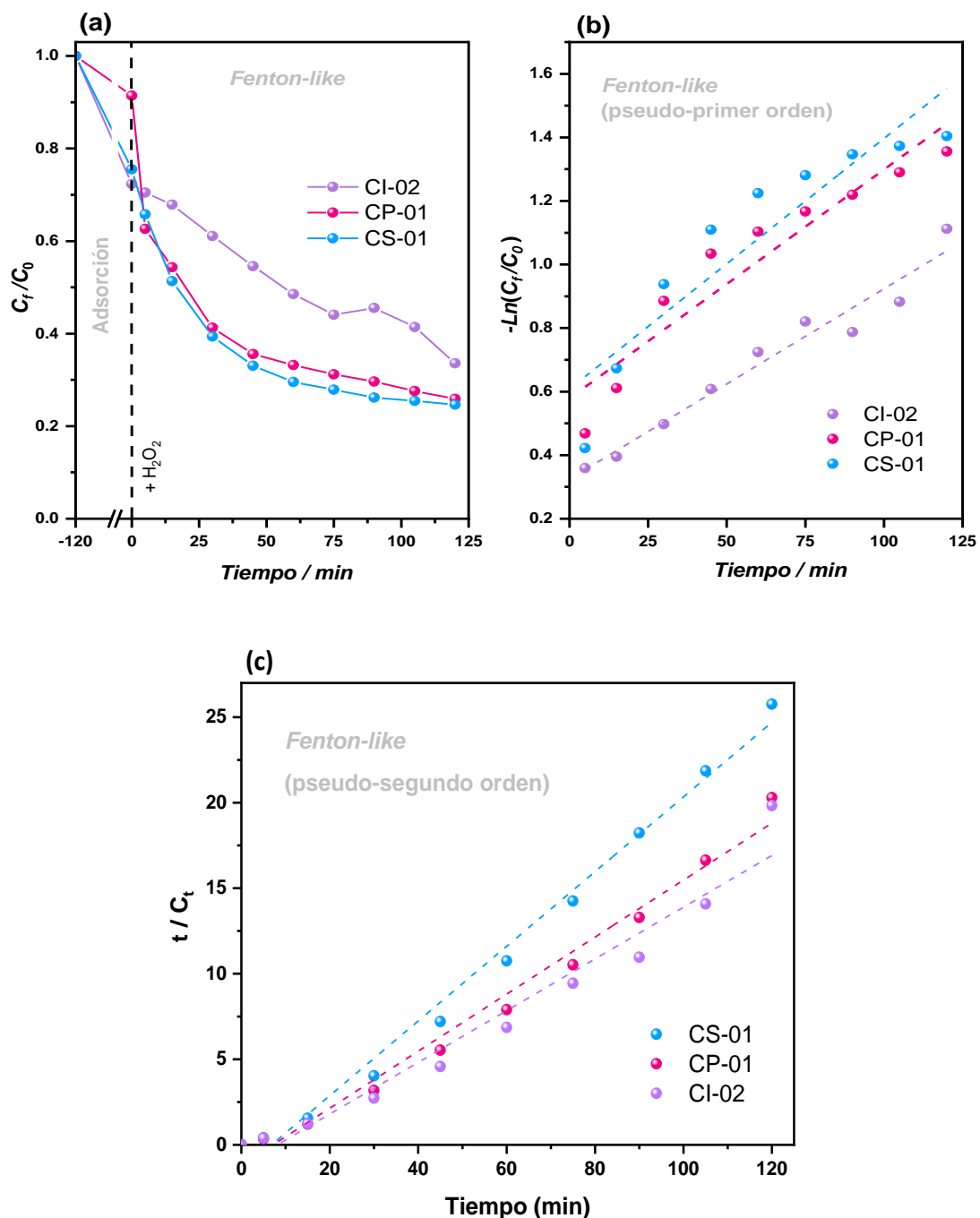
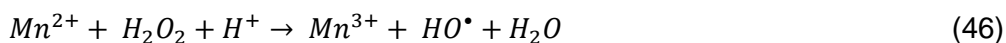


Figura 68: (a) Curvas de adsorción (120 min) y reacción Fenton-like (120 minutos) empleando 15 mL de AM 25 mg L^{-1} , $1,25 \text{ g L}^{-1}$ de óxido natural (CS-01, CI-02 y CP-01) y $0,65 \text{ mol L}^{-1} H_2O_2$. Ajuste lineal al modelo cinético de (b) pseudo-primer orden y (c) pseudo-segundo orden.

Por otro lado, el buen desempeño catalítico del CP-01 se puede atribuir adicionalmente a los sitios activos debido a la presencia de átomos de Mn, ya que estos en partes internas de los materiales son estables, mientras que el Mn en la superficie de los materiales se lixivía fácilmente en condiciones ácidas. Los iones de Mn lixiviados

también pueden activar el H₂O₂ para degradar los contaminantes, pero trabajando a pH natural se entiende que de esta manera hay poca contribución a la cinética de decoloración del AM (Yang et al., 2020). Sin embargo, según trabajos publicados es muy probable que la presencia de las especies como MnO₂-Fe₃O₄ o MnFe₂O₄ contribuyan a la generación de radicales hidroxilo según la reacción 46 (Ghasemi et al., 2021; Morais et al., 2020):



Lo mencionado, por la presencia Al y Mn en las muestras minerales para efectos de la cinética de reacción *Fenton-like*, también se sustenta en los conceptos de catalizadores Fenton alternativos sin hierro, donde mencionan a estos elementos con múltiples estados de oxidación como capaces de descomponer directamente el H₂O₂ en •OH (Bokare & Choi, 2014).

En la Tabla 19 se indican las constantes cinéticas y los coeficientes de correlación de las reacciones *Fenton-like*, que se obtuvieron a partir de las Figuras 68 b y c. Analizando los coeficientes de correlación (R²) de los ajustes lineales realizados para las reacciones *Fenton-like* de los catalizadores naturales (CS-01, CP-01 y CI-02), se logra evidenciar un mejor ajuste al modelo cinético de pseudo-segundo orden. Lo mencionado, también se puede inferir al observar la curva de decoloración *Fenton-like*, pues durante los primeros 60 min de la reacción existe una caída más pronunciada para CP-01 y CS-01, mientras que, en los 60 min siguientes, hay un cambio de pendiente (ver curvas rosada y celeste de la Figura 68a), que sugiere una cinética de pseudo segundo orden. Enfocándonos en los modelos cinéticos de pseudo-segundo orden (ver en la Tabla 19), CS-01 obtuvo la mayor constante cinética ($k_2 = 32 \times 10^{-3}$), seguida de la muestra CP-01 ($k_2 = 23 \times 10^{-3}$), esto asociado a la presencia de especies FeOOH en la superficie de dichos catalizadores (de acuerdo con los difractogramas, espectros Raman e IR), y a la elevada área superficial BET que poseen (28.65 y 22.64 m² g⁻¹, respectivamente).

Tabla 19: Constantes cinéticas de pseudo-primero orden y pseudo-segundo orden para la reacción *Fenton-like*.

<i>Muestra de minerales</i>	<i>Pseudo-primero orden</i>		<i>Pseudo-segundo orden</i>	
	R^2	k_1 (min^{-1})	R^2	k_2 (min^{-1})
CS-01	0.842	7.89×10^{-3}	0.990	32×10^{-3}
CI-02	0.886	6.99×10^{-3}	0.959	19×10^{-3}
CP-01	0.869	6.83×10^{-3}	0.985	23×10^{-3}

Después de la reacción *Fenton-like*, los catalizadores pueden reciclarse fácilmente lavándolos con agua y etanol para eliminar las moléculas de AM que no reaccionaron (X. Liu et al., 2018). En el segundo ciclo, empleando la misma muestra de catalizador usado, se procedió a iniciar con la reacción por segunda vez, sin un tiempo previo de adsorción.

La Figura 69a muestra la curva de la decoloración de AM durante un primer uso y el segundo uso, evidenciándose una disminución de la eficiencia de decoloración al comparar los puntos finales del 1er y 2do ciclo, al emplear cada uno de los óxidos naturales. Sin embargo, prevalece una mejor estabilidad de la capacidad catalítica en la muestra CP-01, pues no muestra una disminución significativa en la decoloración de AM (menos del 3%, ver las barras rosadas en la figura 69b), lo que indica una buena estabilidad estructural que puede ser asociada a la presencia de Mn. Por lo tanto, en el segundo ciclo, la concentración de iones Mn lixiviados fue significativamente menor que en el primer ciclo, ya que el Mn en la superficie se lixivias fácilmente, pero el Mn en las partes internas de los materiales es más estable, lo que conduce a menos iones Mn lixiviados durante el segundo ciclo. Para el mineral CI-02, el segundo ciclo brinda un sistema aparentemente más lento, ya que hay una caída en su eficiencia de decoloración del 18 % (ver barras de tonalidades lila en la Figura 69b), dicho resultado se justifica en diferentes posibilidades de desactivación que experimentó CI-02, entre ellas: (i) un efecto inhibitor del proceso adsorción sobre el proceso *Fenton-like*, al ocupar su superficie con moléculas de AM absorbidas, no permitiendo una generación de radicales $\text{HO}\cdot$ de manera eficiente por tener sitios activos obstruidos, (ii) la lixiviación del catalizador por disolución de algunos óxidos metálicos en medio del desarrollo de la reacción *Fenton-like* (Guo & Al-Dahhan, 2006; Moulijn et al., 2001; Soon & Hameed, 2011), o (iii) la acumulación de compuestos

intermedios tóxicos que puede causar envenenamiento durante el proceso de decoloración de AM (Pirkanniemi & Sillanpää, 2002).

Un dato en la decoloración de AM mediante el 2do ciclo de uso es que no se hizo un estudio previo de adsorción, por lo que se puede hablar de una posible sinergia entre el proceso *Fenton-like* y la adsorción de AM pues estos procesos se dan en paralelo. También, es importante tener en cuenta que un estudio *Fenton-like* usando los minerales CI-02, CP-01 y CS-01, con más tiempo a 120 minutos, nos llevaría a eficiencias de decoloración hasta del 100 % en el primer ciclo y, posiblemente, de igual manera en el segundo ciclo.

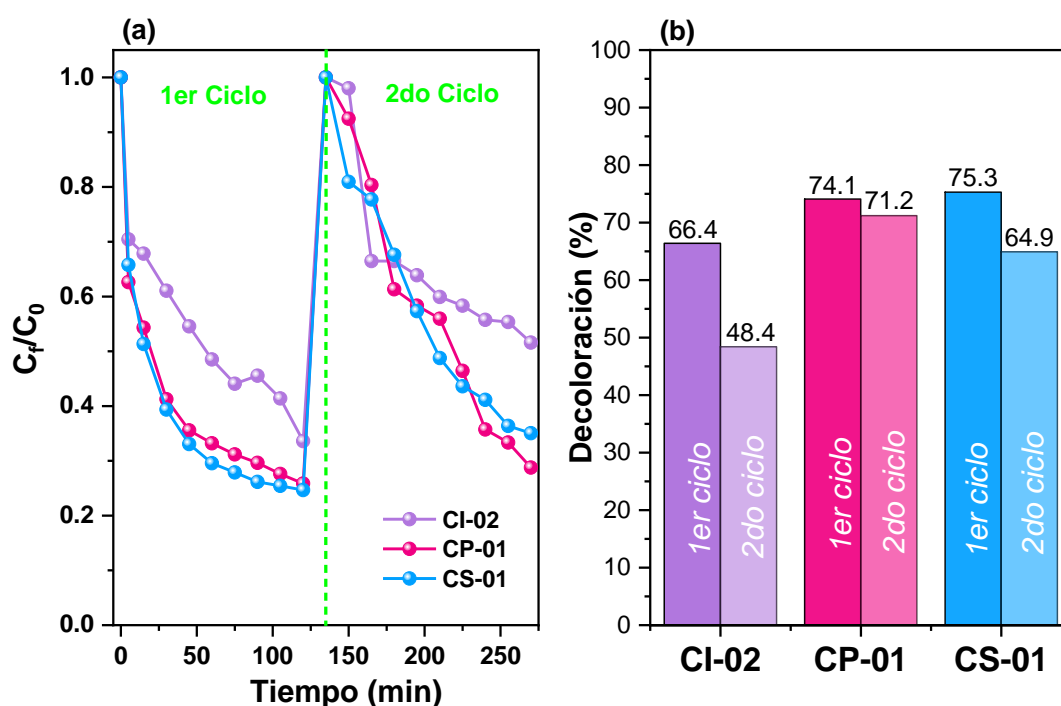


Figura 69: (a) Primer y segundo ciclo de uso de catalizadores naturales (CS-01, CI-02 y CP-01) mediante reacciones *Fenton-like* usando 15 mL de AM 25 mol L^{-1} , 1.25 g L^{-1} de óxido natural y 0.65 mol L^{-1} de H_2O_2 durante 120 minutos. (b) Gráfico de barras de la eficiencia de decoloración por reacción *Fenton-like* durante el primer y segundo ciclo.

En los sistemas *photo-Fenton-like* mostrados en las Fig. 70a, se obtiene que usando los minerales: CI-02, CP-01 y CS-01, se logra eficiencias de decoloración de AM cercanas al 80 % en 120 minutos. Los puntos finales de la decoloración de AM mediante

la reacción *photo-Fenton-like* usando estos catalizadores naturales se pueden observar en las fotografías mostradas en la Figura 71.

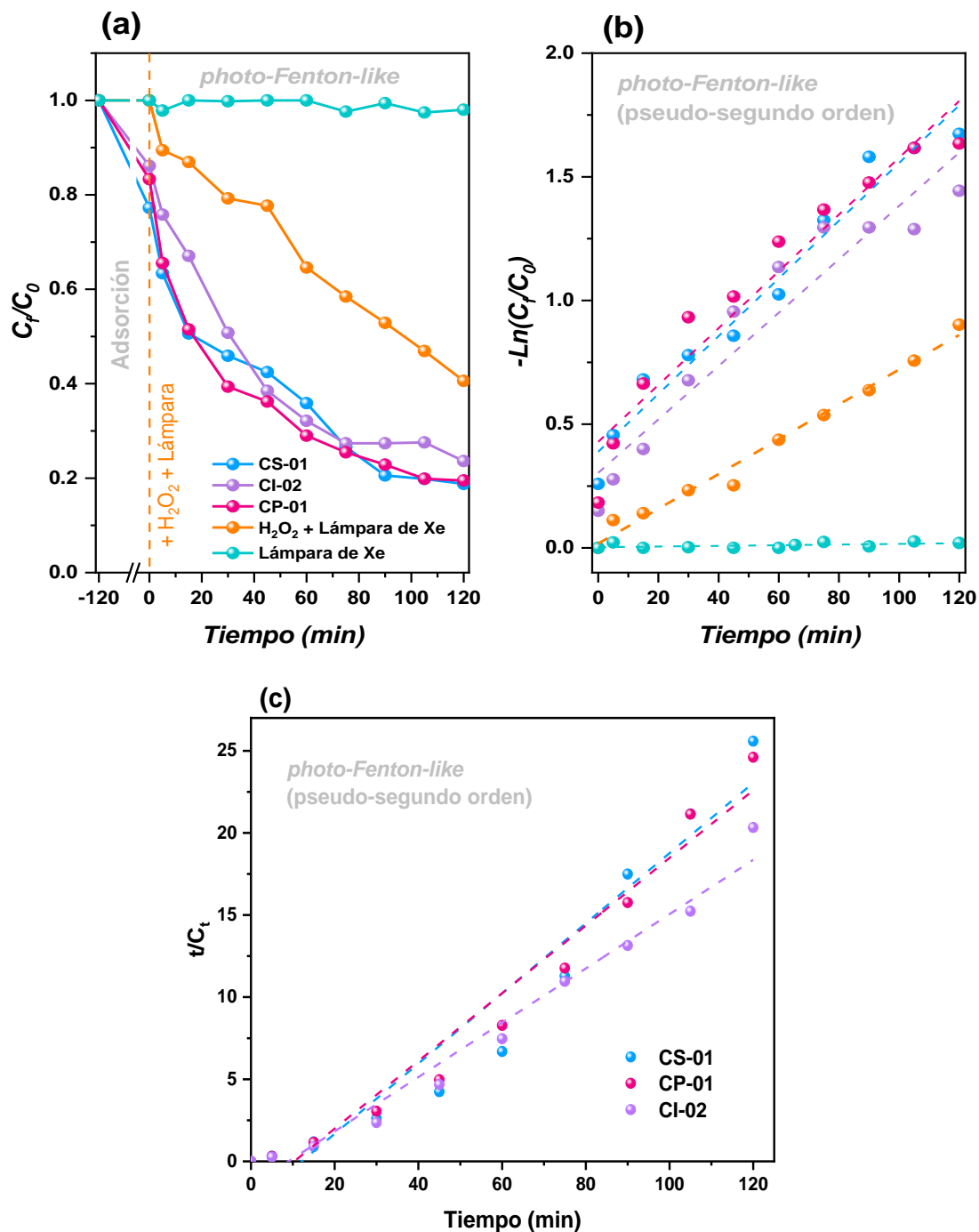


Figura 70: Decoloración *photo-Fenton-like* de AM usando 1.25 g L^{-1} de mineral, 15 mL de AM 25 mg L^{-1} y 0.68 mol L^{-1} de H_2O_2 . (a) Curvas de decoloración por adsorción durante 120 min y reacción *photo-Fenton-like* durante 120 min. Ajuste lineal de (b) pseudo-primer orden y (c) pseudo-segundo orden.

Adicionalmente, observando las curvas de decoloración de AM mostradas en la Fig. 70a se evidencia que la lámpara de Xe por sí sola no es nada eficiente (ver curva verde en la Figura 70a). Mientras que, la fotólisis del H_2O_2 genera un cambio positivo en la cinética

de decoloración de AM, por la generación de radicales hidroxilo adicionales (según la reacción 30), llegando a eficiencias de decoloración cercanas al 60 % (ver curva naranja en la Figura 70a).

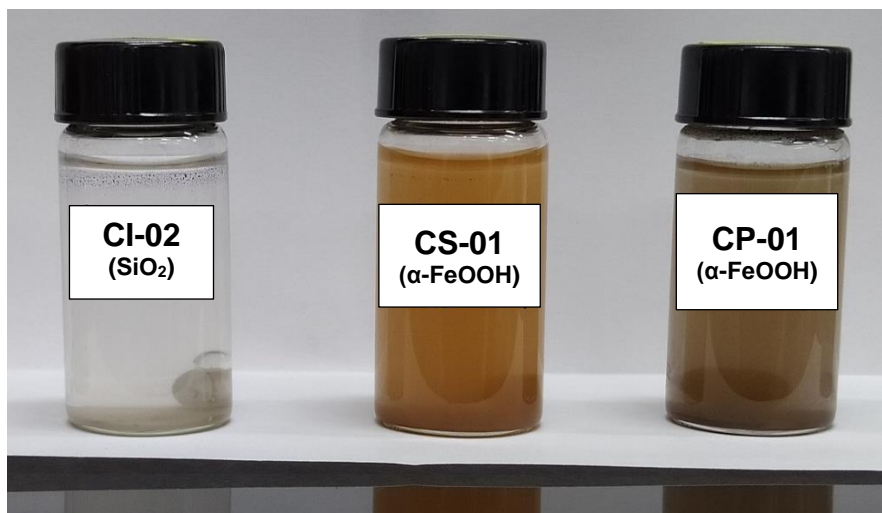


Figura 71: Fotografías del final del experimento *photo-Fenton-like*, después de 120 minutos de reacción.

En la Tabla 20, se muestran las constantes cinéticas de pseudo-primer y segundo orden, dichos valores indican que los sistemas *Fenton-like* son superados por los sistemas de *photo-Fenton-like* para los tres materiales naturales. Esta mejora es atribuida a que la irradiación con luz sobre los catalizadores genera el par $[(e^-_{(bc)}); (h^+_{(bv)})]$ que ayuda a la decoloración de AM (según las reacciones del 40 - 44). Los valores de band gap obtenidos para los minerales CI-02, CP-01 y CS-01, a partir de los estudios de los espectros de reflectancia difusa, son 2.86, 2.14 y 2.18 eV, respectivamente. Estos valores experimentales indican que las estructuras oxihidróxidos generan el par electrón-hueco con mayor facilidad, mientras que CI-02 con un valor más alto del band gap requiere de mayor energía para la formación de su par electrón-hueco. Además, como los $(e^-_{(bc)})$ pueden reducir $\equiv Fe^{III}$ a $\equiv Fe^{II}$, CP-01 y CS-01 pueden generar más $\bullet OH$ al reaccionar $\equiv Fe^{II}$ con H_2O_2 (según las reacciones 44 y 29, respectivamente).

Analizando los modelos cinéticos de pseudo-primer y segundo orden a partir de sus coeficientes de correlación (R^2), se puede afirmar que las muestras CS-01 y CP-02 en los sistemas *photo-Fenton-like*, a diferencia de su comportamiento en sistemas *Fenton-like*,

se ajustan al modelo cinético pseudo-primero orden, al presentar los coeficientes R^2 más cercanos a 1. Mientras que, la muestra CI-02 se ajusta de mejor manera al modelo cinético de pseudo-segundo orden (ver Tabla 20).

Tabla 20: Constante cinética de pseudo-primero orden y pseudo-segundo orden para la reacción *photo-Fenton-like* usando los minerales como catalizadores.

Muestras de minerales	Pseudo-primero orden		Pseudo-segundo orden	
	R²	k₁ (min⁻¹)	R²	k₂ (min⁻¹)
CS-01	0.983	11.68×10^{-3}	0.942	18×10^{-3}
CI-02	0.956	10.79×10^{-3}	0.975	19×10^{-3}
CP-01	0.967	11.49×10^{-3}	0.964	20×10^{-3}

4.4.3. Efecto de H₂O₂ y de catalizador en sistemas *photo-Fenton-like*

El mecanismo Fenton tradicional aceptado es el que usa como catalizador iones ferrosos (II) que se oxidan a iones férricos (III) en presencia de un exceso de H₂O₂, sin embargo, se debe tener en cuenta que si hay un gran exceso molar de H₂O₂, no tiene sentido distinguir reacciones Fenton del tipo "ferroso" de las "férricas", pues en ese caso todo el Fe (II) agregado inicialmente se oxidará rápidamente a Fe (III) y, a partir de entonces, el sistema se comportará independientemente del estado de oxidación inicial del hierro (Pignatello et al., 2006). Por tanto, independiente del estado de oxidación del hierro en cada estructura estudiada en la presente tesis, se profundizó en los sistemas de *photo-Fenton-like* formados con los catalizadores naturales (CI-02, CP-01 y CS-02) estudiando los efectos generados en la cinética de decoloración de AM, al variar la concentración de H₂O₂ de 0.65 a 0.325 mol L⁻¹ (ver ajustes lineales para cada catalizador en la parte superior de la Figura 72) y la concentración de los catalizadores de 1.25 a 0.625 g L⁻¹ (ver ajustes lineales de cada catalizador en la parte inferior de la Figura 72).

En la decoloración por procesos *photo-Fenton-like* (variando la concentración de H₂O₂) en presencia de CI-02 y CP-01, se mostró que al usar de 0.65 mol L⁻¹ de H₂O₂ y 1.25 g L⁻¹ de catalizador se logra una mayor actividad catalítica en comparación con el sistema que emplea 0.325 mol L⁻¹ de H₂O₂ (ver Tabla 21). Como en ambos casos se usó la misma cantidad de catalizador, la decoloración de AM se incrementa por la mayor generación de

más $\bullet\text{OH}$ por presencia de mayor concentración de H_2O_2 en el sistema, esto se cumpliría hasta que el sistema sea óptimo y el rendimiento catalítico tenga un efecto máximo (Kuang et al., 2013). En el caso de CS-01, ocurre una situación contraria, pues el uso de mayor concentración de H_2O_2 disminuye la constante cinética de pseudo-primer orden de reacción *photo-Fenton-like*, aunque de manera moderada, este efecto se atribuye a un exceso de H_2O_2 en el sistema que reaccionaría con $\bullet\text{OH}$ formando especies no-radicales o menos oxidantes. Entre las reacciones que se dan en exceso de H_2O_2 están las siguientes:

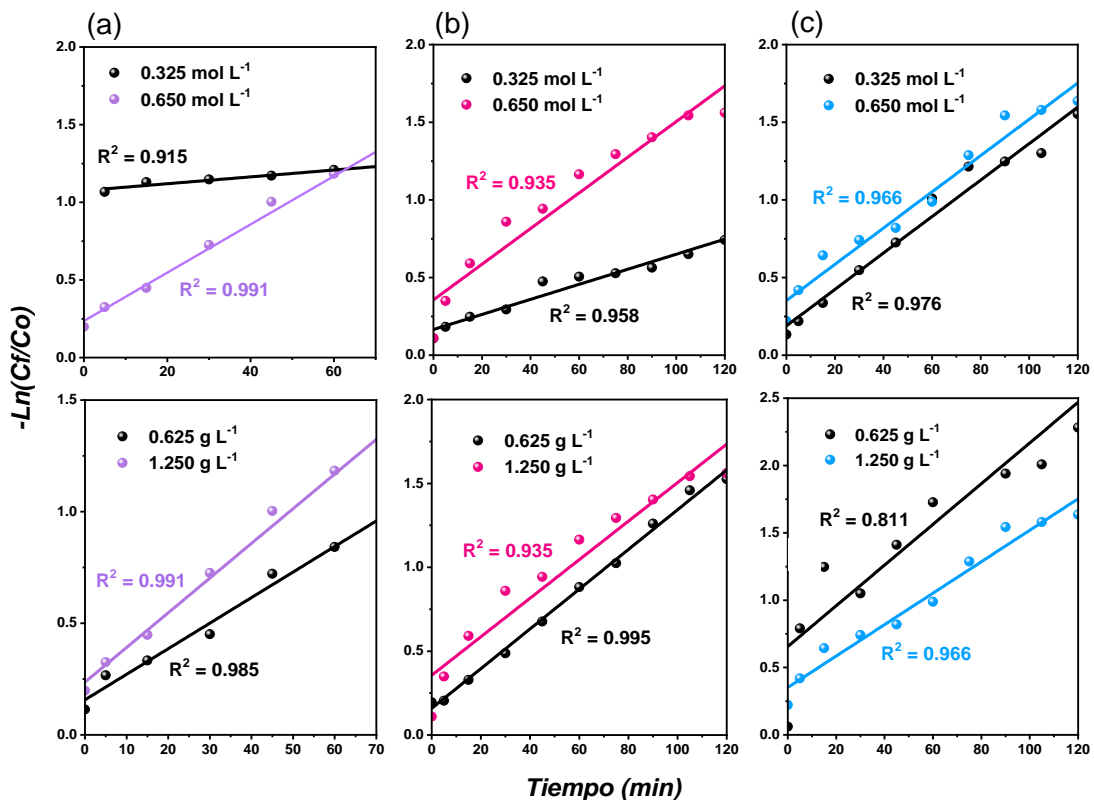


Figura 72: Efectos de las variar concentraciones de H_2O_2 (graficas superiores) y de catalizador (graficas inferiores) en la decoloración por sistemas *photo-Fenton-like* usando: (a) CI-02, (b) CP-01 y (c) CS-01.

Los efectos generados por la variación en la concentración de catalizador, se evidencian para CS-01 con un cambio drástico positivo en la catálisis *photo-Fenton-like*,

es decir hay una mejora en la constante cinética de pseudo-primer orden al trabajar con una concentración menor de 0.625 g L⁻¹ (la k_1 cambio de 11.68 a 15.11 x 10⁻³ min⁻¹), este resultado es vinculado a que con una mayor concentración de catalizador se puede hablar de un posible exceso, donde este también puede comportarse como un captador de radicales hidroxilos (Solís-López et al., 2014). La muestra CP-01, tiene el mismo comportamiento que CS-01, aunque el cambio en la constante no es muy drástico (la k_1 de 11.49 a 11.84 x 10⁻³ min⁻¹). Entre las principales reacciones heterogéneas que indicarían desventajas al tener exceso de catalizador, ya que el •OH no es selectivo, se encuentra la siguiente:



En el caso del catalizador natural CI-02 ocurre lo contrario, pues se favorece la actividad catalítica cuando hay mayor concentración del catalizador (1.25 g L⁻¹ de CI-02), lo que puede justificarse por: (i) principalmente, la capacidad de adsorción elevada de CI-02 (por la afinidad cuarzo - AM) (X. Liu et al., 2018); y (ii) la mayor producción de OH• por aumento de Fe, ya que según su composición elemental este mineral posee menor cantidad de especies de Fe (0.70 % de Fe elemental).

En la Tabla 21 se muestran los efectos generados en las constantes cinéticas de pseudo-primer orden al reducir la dosificación de catalizador y de H₂O₂.

Tabla 21: Constantes cinéticas de pseudo primer orden para las reacciones photo-Fenton-like al variar concentraciones de H₂O₂ y de catalizador.

<i>Muestra de mineral</i>	$k_1 \cdot 10^3 \text{ (min}^{-1}\text{)}$			
	<i>Concentración de H₂O₂</i>		<i>Concentración de catalizador</i>	
	<i>0.325 mol L⁻¹</i>	<i>0.650 mol L⁻¹</i>	<i>0.625 g L⁻¹</i>	<i>1.25 g L⁻¹</i>
CS-01	11.74	11.68	15.11	11.68
CI-02	5.45	10.79	9.45	10.79
CP-01	4.84	11.49	11.84	11.49

Los resultados obtenidos al variar la concentración de H₂O₂ y concentración de catalizador, nos permiten entender la importancia del estudio de cada parámetro. A su vez,

permite comprender que catalizadores naturales (CP-01, CI-02 y CS-01) al poseer diferentes características estructurales, morfológicas y fisicoquímicas, muestran comportamientos independientes ante cualquier variación de parámetros en el sistema de reacción *photo-Fenton-like*, incluso en el orden de la cinética de decoloración.

Conclusiones

La decoloración de azul de metileno mediante sistemas *photo-Fenton-like* heterogéneo a condiciones naturales a pH 6.5, sin añadir aditivos, empleando los óxidos de hierro sintetizados (Fe_3O_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y $\alpha\text{-FeOOH}$) y los minerales del yacimiento Huaricolca (CP-01, CI-02 y CS-01) como catalizadores, usando una lámpara UV-LED (365 nm) y una de Xe (546 nm), se logró de manera eficiente.

Los catalizadores sintéticos (Fe_3O_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y $\alpha\text{-FeOOH}$) y naturales (CP-01, CI-02 y CS-01) fueron caracterizados obteniéndose que: Fe_3O_4 y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ tienen alta cristalinidad y áreas superficiales de 91.7 y 10.7 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$; en la muestra $\alpha\text{-FeOOH}$ se encontró área superficial alta (119.4 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) y estructura amorfa con fases $\alpha\text{-FeOOH}$, $\gamma\text{-FeOOH}$ y ferrihidrita. Además, en las muestras CS-01 y CP-01, según su composición elemental, se encuentra mayor porcentaje elemental de Fe (42.81 % y 46.69 %, respectivamente), hay presencia de la fase goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$), y áreas superficiales BET mayores al CI-02 (28.65 y 22.64 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, respectivamente). Mientras que CI-02 presenta alta cristalinidad, mayor proporción de SiO_2 (34.35 % de Si elemental) y baja área superficial (1.95 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$).

La evaluación de los procesos de adsorción para cada material sintetizado y natural, empleando con 20 mg de óxido y 15 mL de AM 25 mg L^{-1} permitió determinar un tiempo de equilibrio de adsorción-desorción común de 120 minutos para los diferentes sistemas *Fenton-like* y *photo-Fenton-like* que se estudiaron, esto a partir de gráficas de eficiencias de decoloración en el tiempo, pues durante 180 minutos se cuantificó la cantidad de AM que cada material adsorbía empleando la espectrofotometría UV-Vis.

El estudio cinético empleando los modelos cinéticos de pseudo-primer y segundo orden, utilizando los coeficientes de correlación (R^2), permitieron identificar las reacciones *photo-Fenton-like* para los catalizadores sintéticos fueron de 1er orden y sus respectivas constantes cinéticas fueron: $5.31 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ para Fe_3O_4 , $6.89 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ para hematita y $13.01 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ para $\alpha\text{-FeOOH}$. En los sistemas *photo-Fenton-like* empleando los

minerales como catalizadores, se encontró que las reacciones son de 1er orden para las muestras CS-01 y CP-01, con constantes cinéticas iguales a 11.68×10^{-3} y $11.49 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, respectivamente. El único sistema *photo-Fenton-like* que se ajustó de mejor manera al modelo cinético de pseudo-segundo orden fue empleando la muestra del mineral CI-02, obteniéndose $k_2 = 19 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

La evaluación de los efectos de concentraciones de H_2O_2 y de catalizador en los sistemas *photo-Fenton-like* empleando los minerales como catalizadores, principalmente nos señala la importancia de optimizar cada material de manera independiente. Esto porque las características estructurales, de composición o superficial que son diferentes en los catalizadores (CP-01, CI-02 y CS-01), hacen único cada sistema. Por ello, los efectos generados en los sistemas *photo-Fenton-like* al realizar los cambios de concentraciones del oxidante y del catalizador, son distintos por cada material. Pero las condiciones que generaron mejores constantes cinéticas de pseudo-primer orden fueron: 1.25 g L^{-1} de CS-01 con 0.325 mol L^{-1} de H_2O_2 ($k_1: 11.74 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$), y 0.625 g L^{-1} de CS-01 y 0.65 mol L^{-1} de H_2O_2 ($k_1: 15.11 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$).

Los experimentos de reuso de los catalizadores sintetizados y naturales evidenciaron una mayor estabilidad de la actividad catalítica al emplear $\alpha\text{-FeOOH}$ y CP-01 en dos ciclos consecutivos de reacciones *photo-Fenton-like* y *Fenton-like*, respectivamente. Las eficiencias de decoloración en el 2do ciclo durante 120 minutos de reacción fueron del 79.5 % en el sistema *photo-Fenton-like* y del 71.4 % en sistemas *Fenton-like* usando como catalizadores al oxihidróxido amorfo ($\alpha\text{-FeOOH}$) y al mineral CP-01, respectivamente.

Recomendaciones

La presente tesis deja como posibilidad el trabajar con recursos naturales de bajo costo para la remediación de problemas ambientales e industriales. Además, debido a los resultados satisfactorios nos orientan a profundizar en los diferentes sistemas llamados *Fenton-like* y *photo-Fenton-like*.

En cuanto al estudio específico de las reacciones *photo-Fenton-like* que se han realizado queda el profundizar en los productos finales obtenidos, esto mediante pruebas de toxicidad, TOC y otros. De hecho, aquí queda también la posibilidad de optimizar parámetros para cada muestra de mineral de manera independiente, hacer mezclas y/o usar algún soporte para elevar el área superficial y lograr mejores constantes cinéticas para las reacciones *photo-Fenton-like* en la eliminación de contaminantes orgánicos que se encuentren en sistemas acuáticos a pH neutros. Además, ya con los parámetros optimizados, los mejores catalizadores pueden ser parte de un prototipo de reactor para poner en marcha la aplicación a una mayor escala, incluso usando luz solar en sistemas hídricos naturales como ríos o lagunas.

Referencias bibliográficas

- Abbasi, B., Wang, X., Chow, J. C., Watson, J. G., Peik, B., Nasiri, V., Riemenschmitter, K. B., & Elahifard, M. (2021). Review of Respirable Coal Mine Dust Characterization for Mass Concentration, Size Distribution and Chemical Composition. *Minerals 2021*, Vol. 11, Page 426, 11(4), 426. <https://doi.org/10.3390/MIN11040426>
- Abdelrahman, E. A., Hegazey, R. M., Kotp, Y. H., & Alharbi, A. (2019). Facile synthesis of Fe₂O₃ nanoparticles from Egyptian insecticide cans for efficient photocatalytic degradation of methylene blue and crystal violet dyes. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 222, 117195. <https://doi.org/10.1016/J.SAA.2019.117195>
- Abraham, M., & Robles, R. (n.d.). *Universidad Nacional Autónoma De México Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales Nanopartículas Núcleo-Coraza de Magnetita-Sílice Para Separación Magnética de ADN*.
- Abrashev, M. v., Ivanov, V. G., Stefanov, B. S., Todorov, N. D., Rosell, J., & Skumryev, V. (2020). Raman spectroscopy of alpha-FeOOH (goethite) near antiferromagnetic to paramagnetic phase transition. *Journal of Applied Physics*, 127(20), 205108. <https://doi.org/10.1063/5.0006352>
- Adegoke, H. I., AmooAdekola, F., Fatoki, O. S., & Ximba, B. J. (2013). Adsorption of Cr (VI) on synthetic hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticles of different morphologies. *Korean Journal of Chemical Engineering* 2013 31:1, 31(1), 142–154. <https://doi.org/10.1007/S11814-013-0204-7>
- Ai, L., Zhang, C., Liao, F., Wang, Y., Li, M., Meng, L., & Jiang, J. (2011). Removal of methylene blue from aqueous solution with magnetite loaded multi-wall carbon nanotube: Kinetic, isotherm and mechanism analysis. *Journal of Hazardous Materials*, 198, 282–290. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.10.041>
- Aleksić, M., Kušić, H., Koprivanac, N., Leszczynska, D., & Božić, A. L. (2010). Heterogeneous Fenton type processes for the degradation of organic dye pollutant in water - The application of zeolite assisted AOPs. *Desalination*, 257(1–3), 22–29. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.03.016>
- Alfredo Reyes Villegas, V., Isaías De León Ramírez, J., Hernandez Guevara, E., Perez Sicairos, S., Angelica Hurtado Ayala, L., & Landeros Sanchez, B. (2020). Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles for photocatalysis of nitrobenzene.

Journal of Saudi Chemical Society, 24(2), 223–235.
<https://doi.org/10.1016/J.JSCS.2019.12.004>

- Baba, Y., Yatagai, T., Harada, T., & Kawase, Y. (2015). Hydroxyl radical generation in the photo-Fenton process: Effects of carboxylic acids on iron redox cycling. *Chemical Engineering Journal*, 277, 229–241. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2015.04.103>
- Bassal, F., Roques, J., & Gautheron, C. (2020). Neon diffusion in goethite, α -FeO(OH): a theoretical multi-scale study. *Physics and Chemistry of Minerals*, 47(3). <https://doi.org/10.1007/s00269-020-01083-w>
- Biswakarma, J., Kang, K., Schenkeveld, W. D. C., Kraemer, S. M., Hering, J. G., & Hug, S. J. (2021). Catalytic effects of photogenerated Fe(II) on the ligand-controlled dissolution of Iron(hydr)oxides by EDTA and DFOB. *Chemosphere*, 263, 128188. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2020.128188>
- Bokare, A. D., & Choi, W. (2014). Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes. In *Journal of Hazardous Materials* (Vol. 275, pp. 121–135). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.04.054>
- Cataldo, F. (2014). HYDROGEN PEROXIDE PHOTOLYSIS WITH DIFFERENT UV LIGHT SOURCES INCLUDING A NEW UV-LED LIGHT SOURCE. *Former: Ann. West Univ. Timisoara-Series Chem*, 23(2), 99–110.
- Chen, J., & Zhu, L. (2007). UV-Fenton discolouration and mineralization of Orange II over hydroxyl-Fe-pillared bentonite. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 188(1), 56–64. <https://doi.org/10.1016/J.JPHOTOCHEM.2006.11.018>
- Chitrakar, R., Tezuka, S., Sonoda, A., Sakane, K., Ooi, K., & Hirotsu, T. (2006). Phosphate adsorption on synthetic goethite and akaganeite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 298(2), 602–608. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.12.054>
- Choquehuanca, A., Ruiz-Montoya, J. G., & la Rosa-Toro Gómez, A. (2021). Discoloration of methylene blue at neutral pH by heterogeneous photo-Fenton-like reactions using crystalline and amorphous iron oxides. *Open Chemistry*, 19(1), 1009–1020. <https://doi.org/10.1515/chem-2021-0077>
- Cortés Barrena, J. (2018). *Trabajo Fin de Grado: Síntesis y caracterización de nanopartículas de óxidos de hierro*.
- Cottet, L., Almeida, C. A. P., Naidek, N., Viante, M. F., Lopes, M. C., & Debacher, N. A. (2014). Adsorption characteristics of montmorillonite clay modified with iron oxide with

- respect to methylene blue in aqueous media. *Applied Clay Science*, 95, 25–31. <https://doi.org/10.1016/J.CLAY.2014.03.023>
- Cui, H., Ren, W., Lin, P., & Liu, Y. (2013a). Structure control synthesis of iron oxide polymorph nanoparticles through an epoxide precipitation route. *Journal of Experimental Nanoscience*, 8(7–8), 869–875. <https://doi.org/10.1080/17458080.2011.616541>
- Dali, N., Marouf, R., Guerrab, M., Djefal, S., & Ouadjenia, F. (2021). Adsorption–Desorption of Methylene Blue by Bentonite from Aqueous Solution. *Environmental Science and Engineering*, 33–38. https://doi.org/10.1007/978-3-030-51210-1_6/COVER
- De Freitas, V. A. A., Breder, S. M., Silvas, F. P. C., Radino Rouse, P., & de Oliveira, L. C. A. (2019). Use of iron ore tailing from tailing dam as catalyst in a fenton-like process for methylene blue oxidation in continuous flow mode. *Chemosphere*, 219, 328–334. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.12.052>
- Dewil, R., Mantzavinos, D., Poullos, I., & Rodrigo, M. A. (2017). New perspectives for Advanced Oxidation Processes. In *Journal of Environmental Management* (Vol. 195, pp. 93–99). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.04.010>
- El Messaoudi, N., el Khomri, M., Bentahar, S., Dbik, A., Lacherai, A., & Bakiz, B. (2016). Evaluation of performance of chemically treated date stones: Application for the removal of cationic dyes from aqueous solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 67, 244–253. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.07.024>
- El-Sayed, G. O. (2011). Removal of methylene blue and crystal violet from aqueous solutions by palm kernel fiber. *Desalination*, 272(1–3), 225–232. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.01.025>
- Ganapathe, L. S., Mohamed, M. A., Yunus, R. M., & Berhanuddin, D. D. (2020). Magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles in biomedical application: From synthesis to surface functionalisation. In *Magnetochemistry* (Vol. 6, Issue 4, pp. 1–35). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry6040068>
- García Einschlag, F. S., Braun, A. M., & Oliveros, E. (2015). Fundamentals and Applications of the Photo-Fenton Process to Water Treatment. *Handbook of Environmental Chemistry*, 35, 301–342. https://doi.org/10.1007/978-3-030-51210-1_6/COVER
- Garrido-Ramírez, E. G., Theng, B. K. G., & Mora, M. L. (2010). Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions - A review. In *Applied Clay Science* (Vol. 47, Issues 3–4, pp. 182–192). <https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.11.044>

- Gasca, R. M., Cornejo, J., & de Arambarri, P. (n.d.). *Estudio electroforético del punto isoeléctrico de diversos óxidos de hierro*. Retrieved February 6, 2023, from <https://digital.csic.es/handle/10261/78232>
- Ghasemi, H., Mozaffari, S., Mousavi, S. H., Aghabarari, B., & Abu-Zahra, N. (2021). Decolorization of wastewater by heterogeneous Fenton reaction using MnO₂-Fe₃O₄/CuO hybrid catalysts. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(2), 105091. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2021.105091>
- Giri, S. K., Das, N. N., & Pradhan, G. C. (2011). Magnetite powder and kaolinite derived from waste iron ore tailings for environmental applications. *Powder Technology*, 214(3), 513–518. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2011.09.017>
- Guo, J., & Al-Dahhan, M. (2006). Activity and stability of iron-containing pillared clay catalysts for wet air oxidation of phenol. *Applied Catalysis A: General*, 299(1–2), 175–184. <https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2005.10.039>
- Gutierrez-Mata, A. G., Velazquez-Martínez, S., Álvarez-Gallegos, A., Ahmadi, M., Hernández-Pérez, J. A., Ghanbari, F., & Silva-Martínez, S. (2017). Recent Overview of Solar Photocatalysis and Solar Photo-Fenton Processes for Wastewater Treatment. In *International Journal of Photoenergy* (Vol. 2017). Hindawi Limited. <https://doi.org/10.1155/2017/8528063>
- Hameed, B. H., & Ahmad, A. A. (2009). Batch adsorption of methylene blue from aqueous solution by garlic peel, an agricultural waste biomass. *Journal of Hazardous Materials*, 164(2–3), 870–875. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2008.08.084>
- Hou, X., Huang, X., Li, M., Zhang, Y., Yuan, S., Ai, Z., Zhao, J., & Zhang, L. (2018). Fenton oxidation of organic contaminants with aquifer sediment activated by ascorbic acid. *Chemical Engineering Journal*, 348, 255–262. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.05.015>
- Hussain, S., Aneggi, E., & Goi, D. (2021). Catalytic activity of metals in heterogeneous Fenton-like oxidation of wastewater contaminants: a review. In *Environmental Chemistry Letters* (Vol. 19, Issue 3, pp. 2405–2424). Springer Science and Business Media Deutschland GmbH. <https://doi.org/10.1007/s10311-021-01185-z>
- Javaid, R., & Qazi, U. Y. (2019). Catalytic oxidation process for the degradation of synthetic dyes: An overview. In *International Journal of Environmental Research and Public Health* (Vol. 16, Issue 11). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/ijerph16112066>

- Ji, F., Li, C., Zhang, J., & Deng, L. (2011). Heterogeneous photo-Fenton decolorization of methylene blue over $\text{LiFe}(\text{WO}_4)_2$ catalyst. *Journal of Hazardous Materials*, 186(2–3), 1979–1984. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.12.089>
- Kavitha, V., & Palanivelu, K. (2005). Destruction of cresols by Fenton oxidation process. *Water Research*, 39(13), 3062–3072. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2005.05.011>
- Kharisov, B. I., Rasika Dias, H. v., Kharissova, O. v., Manuel Jiménez-Pérez, V., Olvera Pérez, B., & Muñoz Flores, B. (2012). Iron-containing nanomaterials: Synthesis, properties, and environmental applications. *RSC Advances*, 2(25), 9325–9358. <https://doi.org/10.1039/c2ra20812a>
- Kherifi, D., Belhouchet, H., Ramesh, S., Lee, K. Y. S., Kenzour, A., Djoualah, S., Abbas, M. K. G., & Wong, Y. H. (2021). Sintering behaviour of fluorapatite–silicate composites produced from natural fluorapatite and quartz. *Ceramics International*, 47(12), 16483–16490. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.02.216>
- Kuang, Y., Wang, Q., Chen, Z., Megharaj, M., & Naidu, R. (2013). Heterogeneous Fenton-like oxidation of monochlorobenzene using green synthesis of iron nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 410, 67–73. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.08.020>
- Lafuente, B., Downs, R. T., Yang, H., & Stone, N. (n.d.). *The power of databases: The RRUFF project*. <http://www.wurm.info/>
- Lassoued, A., Dkhil, B., Gadri, A., & Ammar, S. (2017). Control of the shape and size of iron oxide ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) nanoparticles synthesized through the chemical precipitation method. *Results in Physics*, 7, 3007–3015. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2017.07.066>
- Leland, J. K., & Bard, A. J. (1987). Photochemistry of colloidal semiconducting iron oxide polymorphs. *Journal of Physical Chemistry*, 91(19), 5076–5083. https://doi.org/10.1021/J100303A039/ASSET/J100303A039.FP.PNG_V03
- Lin, S. S., & Gurol, M. D. (1998). Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide on Iron Oxide: Kinetics, Mechanism, and Implications. *Environmental Science and Technology*, 32(10), 1417–1423. <https://doi.org/10.1021/ES970648K>
- Litter, M. I., & Godoy, L. (2008). *PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN PARA LA ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES*.
- Liu, H., & di Valentin, C. (2017). Band Gap in Magnetite above Verwey Temperature Induced by Symmetry Breaking. *Journal of Physical Chemistry C*, 121(46), 25736–

25742. https://doi.org/10.1021/ACS.JPCC.7B09387/ASSET/IMAGES/LARGE/JP-2017-093877_0005.JPEG

- Liu, X., Sun, C., Chen, L., Yang, H., Ming, Z., Bai, Y., Feng, S., & Yang, S. T. (2018). Decoloration of methylene blue by heterogeneous Fenton-like oxidation on Fe₃O₄/SiO₂/C nanospheres in neutral environment. *Materials Chemistry and Physics*, 213, 231–238. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.04.032>
- Li, X., Yu, P., Feng, Y., Yang, Q., Li, Y., & Ye, B. C. (2021). Specific adsorption and highly sensitive detection of methyl red in wastewater using an iron paste electrode modified with a molecularly imprinted polymer. *Electrochemistry Communications*, 132, 107144. <https://doi.org/10.1016/J.ELECOM.2021.107144>
- Li, Y., Du, Q., Liu, T., Peng, X., Wang, J., Sun, J., Wang, Y., Wu, S., Wang, Z., Xia, Y., & Xia, L. (2013). Comparative study of methylene blue dye adsorption onto activated carbon, graphene oxide, and carbon nanotubes. *Chemical Engineering Research and Design*, 91(2), 361–368. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2012.07.007>
- Li, Y., Lv, Z., Zhang, S., Zhang, Y., Wu, S., & Liu, R. (2022). Controlled Fabrication and Characterization of α -FeOOH Nanorods. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 32(4), 1400–1408. <https://doi.org/10.1007/S10904-021-02190-Z>
- Li, Y., & Zhang, F. S. (2010). Catalytic oxidation of Methyl Orange by an amorphous FeOOH catalyst developed from a high iron-containing fly ash. *Chemical Engineering Journal*, 158(2), 148–153. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2009.12.021>
- Lu, M. C. (2000). Oxidation of chlorophenols with hydrogen peroxide in the presence of goethite. *Chemosphere*, 40(2), 125–130. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(99\)00213-1](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00213-1)
- Magnetic Nanoparticles* - Sergey P. Gubin, (2009). Retrieved November 23, 2022, from <https://books.google.com.mx/books>
- Mei, H., Tan, X., & Chen, C. (2019). Interactions between radionuclides and the oxide-water interfaces in the environment. *Interface Science and Technology*, 29, 39–105. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102727-1.00002-9>
- Mesquita, A. M., Guimarães, I. R., Castro, G. M. M. de, Gonçalves, M. A., Ramalho, T. C., & Guerreiro, M. C. (2016). Boron as a promoter in the goethite (α -FeOOH) phase: Organic compound degradation by Fenton reaction. *Applied Catalysis B: Environmental*, 192, 286–295. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.03.051>

- Milenković, D. A., Dimić, D. S., Avdović, E. H., Amić, A. D., Dimitrić Marković, J. M., & Marković, Z. S. (2020). Advanced oxidation process of coumarins by hydroxyl radical: Towards the new mechanism leading to less toxic products. *Chemical Engineering Journal*, 395. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124971>
- Mohapatra, M., & Anand, S. (2010). Synthesis and applications of nano-structured iron oxides/hydroxides-a review. In *International Journal of Engineering, Science and Technology* (Vol. 2, Issue 8). www.ijest-ng.com
- Mohapatra, M., Rout, K., Gupta, S. K., Singh, P., Anand, S., & Mishra, B. K. (2010). Facile synthesis of additive-assisted nano goethite powder and its application for fluoride remediation. *Journal of Nanoparticle Research*, 12(2), 681–686. <https://doi.org/10.1007/s11051-009-9779-7>
- Morais, V. S., Barrada, R. V., Moura, M. N., Almeida, J. R., Moreira, T. F. M., Gonçalves, G. R., Ferreira, S. A. D., Lelis, M. F. F., & Freitas, M. B. J. G. (2020). Synthesis of manganese ferrite from spent Zn–MnO₂ batteries and its application as a catalyst in heterogeneous photo-Fenton processes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(3), 103716. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2020.103716>
- Moulijn, J. A., van Diepen, A. E., & Kapteijn, F. (2001). Catalyst deactivation: is it predictable?: What to do? *Applied Catalysis A: General*, 212(1–2), 3–16. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00842-5](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00842-5)
- Mourtah, I., Habibi, Z., Chaouqi, Y., Eljaddi, T., Sefiani, N., Lebrun, L., & Hlaïbi, M. (2021). Oriented Membrane Processes for Selective Separation and Recovery of Direct Red 80 and Methylene Blue Dyes from Textile Wastewater. *Environmental Science and Engineering*, 471–477. https://doi.org/10.1007/978-3-030-51210-1_75/COVER
- Munoz, M., de Pedro, Z. M., Casas, J. A., & Rodriguez, J. J. (2015). Preparation of magnetite-based catalysts and their application in heterogeneous Fenton oxidation - A review. In *Applied Catalysis B: Environmental* (Vols. 176–177, pp. 249–265). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.04.003>
- Nassar, N. N., & Ringsred, A. (2012). Rapid adsorption of methylene blue from aqueous solutions by goethite nanoadsorbents. *Environmental Engineering Science*, 29(8), 790–797. <https://doi.org/10.1089/ees.2011.0263>
- Nguyen, T. T., Huynh, K. A., Padungthon, S., Pranudta, A., Amonpattaratkit, P., Tran, L. B., Phan, P. T., & Nguyen, N. H. (2021). Synthesis of natural flowerlike iron-alum oxide with special interaction of Fe-Si-Al oxides as an effective catalyst for heterogeneous

- Fenton process. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4).
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105732>
- Niculescu, A. G., Chircov, C., & Grumezescu, A. M. (2022). Magnetite nanoparticles: Synthesis methods – A comparative review. *Methods*, 199, 16–27.
<https://doi.org/10.1016/j.ymeth.2021.04.018>
- Nidheesh, P. v., Zhou, M., & Oturan, M. A. (2018). An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes. *Chemosphere*, 197, 210–227. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.12.195>
- Ocampo-Gaspar, M., Cano-Guzmán, C. F., Payan-Martínez, L. F., González-Reyes, L., Hernández-Pérez, I., Garibay-Febles, V., Pérez-Orozco, J. P., Cabrera-Lara, L. I., Ramón-García, M. L., Galicia-Luis, L., & Suárez-Parra, R. (2018). Sizing the Fenton's catalyst. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 353, 527–535.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.12.022>
- Oussalah, A., & Boukerroui, A. (2021). Cationic Dye Removal Using Alginate–Organobentonite Composite Beads. *Environmental Science and Engineering*, 85–89.
https://doi.org/10.1007/978-3-030-51210-1_15/COVER
- Ozbey Unal, B., Bilici, Z., Ugur, N., Isik, Z., Harputlu, E., Dizge, N., & Ocakoglu, K. (2019). Adsorption and Fenton oxidation of azo dyes by magnetite nanoparticles deposited on a glass substrate. *Journal of Water Process Engineering*, 32, 100897.
<https://doi.org/10.1016/J.JWPE.2019.100897>
- Păcurariu, C., Pașka, O., Ianoș, R., & Muntean, S. G. (2016). Effective removal of methylene blue from aqueous solution using a new magnetic iron oxide nanosorbent prepared by combustion synthesis. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 18(3), 705–715. <https://doi.org/10.1007/s10098-015-1041-7>
- Paulino, T. R. S., Araújo, R. dos S., & Salgado, B. C. B. (2015). Study of advanced oxidation of basic dyes by Fenton reaction (Fe²⁺/H₂O₂). *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, 20(3), 347–352. <https://doi.org/10.1590/S1413-41522015020000111627>
- Piccinin, S. (2019). The band structure and optical absorption of hematite (α-Fe₂O₃): A first-principles GW-BSE study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 21(6), 2957–2967. <https://doi.org/10.1039/c8cp07132b>
- Pignatello, J. J., Oliveros, E., & MacKay, A. (2006). Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the fenton reaction and related chemistry.

In *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* (Vol. 36, Issue 1, pp. 1–84). <https://doi.org/10.1080/10643380500326564>

- Pirkanniemi, K., & Sillanpää, M. (2002). Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review. *Chemosphere*, 48(10), 1047–1060. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00168-6](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00168-6)
- Rahim Pouran, S., Abdul Raman, A. A., & Wan Daud, W. M. A. (2014). Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions. In *Journal of Cleaner Production* (Vol. 64, pp. 24–35). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.09.013>
- Rahman, O. U., Mohapatra, S. C., & Ahmad, S. (2012). Fe₃O₄ inverse spinal super paramagnetic nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, 132(1), 196–202. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.11.032>
- Reza, K. M., Kurny, A., & Gulshan, F. (2016). Photocatalytic Degradation of Methylene Blue by Magnetite+H₂O₂+UV Process. *International Journal of Environmental Science and Development*, 7(5), 325–329. <https://doi.org/10.7763/IJESD.2016.V7.793>
- Rodríguez, E., Fernández, G., Ledesma, B., Álvarez, P., & Beltrán, F. J. (2009). Photocatalytic degradation of organics in water in the presence of iron oxides: Influence of carboxylic acids. *Applied Catalysis B: Environmental*, 92(3–4), 240–249. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.07.013>
- Ruan, H. D., Frost, R. L., & Kloprogge, J. T. (2001). The behavior of hydroxyl units of synthetic goethite and its dehydroxylated product hematite. In *Spectrochimica Acta Part A* (Vol. 57). www.elsevier.com/locate/saa
- Salama, W., el Aref, M., & Gaupp, R. (2015). Spectroscopic characterization of iron ores formed in different geological environments using FTIR, XPS, Mössbauer spectroscopy and thermoanalyses. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 136(PC), 1816–1826. <https://doi.org/10.1016/J.SAA.2014.10.090>
- Solís-López, M., Durán-Moreno, A., Rigas, F., Morales, A. A., Navarrete, M., & Ramírez-Zamora, R. M. (2014). Assessment of Copper Slag as a Sustainable Fenton-Type Photocatalyst for Water Disinfection. In *Water Reclamation and Sustainability* (pp. 199–227). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-411645-0.00009-2>

- Song, H., Chen, T., Zhang, X., & Jia, X. (2015). One-step template-free synthesis of hollow core-shell α -Fe₂O₃ microspheres with improved lithium storage and gas-sensing properties. *CrystEngComm*, 17(5), 1173–1181. <https://doi.org/10.1039/c4ce01996b>
- Soon, A. N., & Hameed, B. H. (2011). Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process. *Desalination*, 269(1–3), 1–16. <https://doi.org/10.1016/J.DESAL.2010.11.002>
- Tamirat, A. G., Rick, J., Dubale, A. A., Su, W. N., & Hwang, B. J. (2016). Using hematite for photoelectrochemical water splitting: A review of current progress and challenges. In *Nanoscale Horizons* (Vol. 1, Issue 4, pp. 243–267). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/c5nh00098j>
- The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses* - Rochelle M. Cornell, Udo Schwertmann (2003). Retrieved January 24, 2022, from <https://books.google.com.ec/books>
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9–10), 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
- Tong, Y., Jiang, B., Chen, X., Ren, X., Lu, J., & Ding, L. (2022). Synergistic degradation of methylene blue by laser cavitation and activated carbon fiber. *Optics & Laser Technology*, 155, 108417. <https://doi.org/10.1016/J.OPTLASTEC.2022.108417>
- Vallejo, M., Fresnedo San Román, M., Ortiz, I., & Irabien, A. (2015). Overview of the PCDD/Fs degradation potential and formation risk in the application of advanced oxidation processes (AOPs) to wastewater treatment. In *Chemosphere* (Vol. 118, Issue 1, pp. 44–56). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.05.077>
- Villacís-García, M., Ugalde-Arzate, M., Vaca-Escobar, K., Villalobos, M., Zanella, R., Martínez-Villegas, N., & Luis Potosí, S. (2015). *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana Volumen 67* (Issue 3).
- Wang, T., Zhou, Y., Cao, S., Lu, J., & Zhou, Y. (2019). Degradation of sulfanilamide by Fenton-like reaction and optimization using response surface methodology. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 172, 334–340. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.01.106>
- Wang, X., Yang, W., Ji, Y., Yin, X., Liu, Y., Liu, X., Zhang, F., Chen, B., & Yang, N. (2016). Heterogeneous Fenton-like degradation of methyl blue using MCM-41-Fe/Al

- supported Mn oxides. *RSC Advances*, 6(31), 26155–26162. <https://doi.org/10.1039/c6ra04709b>
- Wang, Z., Jiang, X., Pan, M., & Shi, Y. (2020). Nano-scale pore structure and its multi-fractal characteristics of tight sandstone by n₂ adsorption/desorption analyses: A case study of shihezi formation from the sulige gas filed, ordos basin, china. *Minerals*, 10(4). <https://doi.org/10.3390/min10040377>
- Wu, H., Dou, X., Deng, D., Guan, Y., Zhang, L., & He, G. (2012). Decolourization of the azo dye Orange G in aqueous solution via a heterogeneous Fenton-like reaction catalysed by goethite. *Environmental Technology (United Kingdom)*, 33(14), 1545–1552. <https://doi.org/10.1080/09593330.2011.635709>
- Xu, L., & Wang, J. (2012). Fenton-like degradation of 2,4-dichlorophenol using Fe₃O₄ magnetic nanoparticles. *Applied Catalysis B: Environmental*, 123–124, 117–126. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2012.04.028>
- Yang, Y., Deng, Q., Yan, W., Jing, C., & Zhang, Y. (2018). Comparative study of glyphosate removal on goethite and magnetite: Adsorption and photo-degradation. *Chemical Engineering Journal*, 352, 581–589. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.07.058>
- Yang, J., Zeng, D., Zhang, Q., Cui, R., Hassan, M., Dong, L., Li, J., & He, Y. (2020). Single Mn atom anchored on N-doped porous carbon as highly efficient Fenton-like catalyst for the degradation of organic contaminants. *Applied Catalysis B: Environmental*, 279, 119363. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2020.119363>
- Zhang, T., Zhao, N., Li, J., Gong, H., An, T., Zhao, F., & Ma, H. (2017). Thermal behavior of nitrocellulose-based superthermites: effects of nano-Fe₂O₃ with three morphologies. *RSC Advances*, 7(38), 23583–23590. <https://doi.org/10.1039/C6RA28502C>
- Zhao, L., Lin, Z. R., Ma, X. hong, & Dong, Y. H. (2018). Catalytic activity of different iron oxides: Insight from pollutant degradation and hydroxyl radical formation in heterogeneous Fenton-like systems. *Chemical Engineering Journal*, 352, 343–351. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.07.035>
- Zhou, X., She, C., & Liu, H. (2015). Loading and light degradation characteristics of bt toxin on nanogoethite: A potential material for controlling the environmental risk of bt toxin. *Journal of Nanomaterials*, 2015. <https://doi.org/10.1155/2015/849693>

Anexos

Anexo 1. Artículo científico publicado	1
Anexo 2. Constancia de participación en congreso nacional	2
Anexo 3. Constancia de participación en congreso internacional	3

Research Article

Astrid Choquehuanca, José G. Ruiz-Montoya, Adolfo La Rosa-Toro Gómez*

Discoloration of methylene blue at neutral pH by heterogeneous photo-Fenton-like reactions using crystalline and amorphous iron oxides

<https://doi.org/10.1515/chem-2021-0077>

received March 24, 2021; accepted July 16, 2021

Abstract: Different iron oxides were evaluated for the discoloration of methylene blue (MB) at neutral pH by heterogeneous photo-Fenton-like reactions with a UV-LED lamp. Fe_3O_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, and a-FeOOH catalysts were synthesized and characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy (SEM), Raman spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, and adsorption isotherms of N_2 . The results show high crystallinity and relatively low surface areas for Fe_3O_4 and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, and amorphous structure with high surface area for the case of a-FeOOH. The discoloration of MB by iron oxides as catalysts was studied using UV-Vis spectroscopy. Despite the relative high adsorption of MB for magnetite (12%) compared to the other oxides, it shows a slow discoloration kinetics. Besides, amorphous oxide (named a-FeOOH) shows a higher discoloration kinetics with negligible adsorption capacity. The pseudo first-order kinetic constant values for Fe_3O_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, and a-FeOOH are 5.31×10^{-3} , 6.89×10^{-3} , and $13.01 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$; and the discoloration efficiencies at 120 min were 56, 60, and 82%, respectively. It was testified that low crystallinity iron oxide can be used in the efficient discoloration of MB by photo-Fenton process with a hand UV-A lamp.

Keywords: iron oxide, photo-Fenton-like, amorphous oxide, crystalline oxide, discoloration

* Corresponding author: Adolfo La Rosa-Toro Gómez, Laboratorio de Investigación de Electroquímica Aplicada, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, 15333 Lima, Perú; Center for the Development of Advanced Materials and Nanotechnology, Universidad Nacional de Ingeniería, 15333 Lima, Peru, e-mail: toro@unl.edu.pe, tel: +51-983511601

Astrid Choquehuanca, José G. Ruiz-Montoya: Laboratorio de Investigación de Electroquímica Aplicada, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, 15333 Lima, Perú; Center for the Development of Advanced Materials and Nanotechnology, Universidad Nacional de Ingeniería, 15333 Lima, Peru

1 Introduction

Many organic compounds are resistant to different conventional degradation treatments (physicochemical, biological, chlorination, and others) because they have high stability due to their non-biodegradable nature [1,2]. This has caused an increase in interest in the Advanced Oxidation Processes (AOPs), since these processes can convert organic compounds into carbon dioxide and water, or transform them into intermediates that can be further treated [3]. AOPs focus their operation in the generation of the hydroxyl radical ($^{\bullet}\text{OH}$), which has a high standard oxidation-reduction potential ($E^{\circ} = 2.80 \text{ V}$) close to molecular fluorine ($E^{\circ} = 3.03 \text{ V}$) [4], which gives it high reactivity.

There are different types of AOPs (Fenton and Fenton-like oxidation, photocatalysis, plasma oxidation, ozonization, and others) that allow to obtain feasible and efficient processes for the treatment of organic pollutants in water and soil [5,6]. $^{\bullet}\text{OH}$ radical generated by homogeneous Fenton reactions involving iron(II) salts and hydrogen peroxide (H_2O_2) are developed according to the Haber-Weiss mechanism [7]. Homogeneous systems show high degradation efficiencies for organic compounds, such as phenol, magenta methylene blue (MB), bisphenol A, naphthol blue black, sulfamethoxazole, among others, in an acid medium; and also for glyphosate, bright blue, medium yellow 10, alizarin green, phenol red, and rhodamine B in a neutral medium [8–13]. In parallel, Fenton-like reactions, using iron(III) salts and H_2O_2 , can extend the use of iron salts or minerals.

There are comparative studies for both systems, Fenton and Fenton-like. Generally, the degradation efficiencies coincide for Fenton systems at short times. However, the degree of degradation achieved at long times is similar for both the processes [14–17]. In addition, it has been shown that the Fenton and Fenton-like processes can occur simultaneously, since some intermediate compounds of oxidation promote the regeneration of Fe(II) to Fe(III) [16,18].

Anexo 2

Constancia de participación en congreso nacional



La Sociedad Peruana de Electroquímica otorga la presente

CONSTANCIA

A Choquehuanca Azaña Astrid Brigida

Por su destacada participación bajo la modalidad de Exposición de póster en el IV Congreso Peruano de Electroquímica con el tema *“Degradación de azul de metileno mediante sistemas Fenton heterogéneo usando óxidos de hierro como catalizadores”* realizado en la Universidad Nacional de Trujillo el jueves 12 de setiembre del presente año.

Lima, 12 de setiembre de 2019




Dr. Luis Manuel Angelats Silva
Presidente del IV Congreso Peruano
De Electroquímica



Dr. Adolfo La Rosa Toro Gomez
Presidente de la Sociedad Peruana
De Electroquímica

Anexo 3

Constancia de participación en congreso internacional



XXIV Congreso de la Sociedad
Iberoamericana de Electroquímica
SIBAE 2020

Se certifica que el trabajo


Decoloración De Azul De Metileno A PH Neutro Mediante Sistemas Foto-Fenton Usando Óxidos De Hierro Cristalinos Y Amorfos

cuyos autores son: *Astrid Choquehuanca, Adolfo La Rosa-Toro, Jose Ruiz,*


fue presentado en formato **póster**

en el marco del **XXIV CONGRESO DE LA SOCIEDAD IBEROAMERICANA DE ELECTROQUÍMICA**

7 al 10 de diciembre de 2020



Fernando Zinola
Presidente
Comité Organizador



EVENTO VIRTUAL