



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA  
ENERGÍA – ENERGÍA Y MEDIO AMBIENTE

PROCESO FENTON COMO SISTEMA CATALÍTICO HETEROGÉNEO: ESTUDIO  
EXPERIMENTAL CON DIFERENTES PRECURSORES DE HIERRO

TESIS  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
DOCTOR EN INGENIERÍA EN ENERGÍA

PRESENTA:  
M. en I. MARIBEL OCAMPO GASPAR

TUTOR PRINCIPAL:  
DR. RAÚL SUÁREZ PARRA, IER - UNAM

COMITÉ TUTOR:  
DRA. MARINA E. RINCÓN GONZÁLEZ, IER - UNAM  
DR. ISAÍAS HERNÁNDEZ PÉREZ, UAM - AZCAPOTZALCO

CIUDAD DE MÉXICO, AGOSTO 2018



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**JURADO ASIGNADO:**

**Presidente:** **Dra. Marina Elizabeth Rincón González**

**Secretario:** **Dr. Isaías Hernández Pérez**

**Vocal:** **Dr. Raúl Suárez Parra**

**1 er. Suplente:** **Dr. Juan Pablo Pérez Orozco**

**2 do. Suplente:** **Dra. Silvia Lucila Gelover Santiago**

Lugar donde se desarrolló la tesis:

INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES - UNAM.

**TUTOR DE TESIS:**

Dr. RAÚL SUÁREZ PARRA

-----  
**FIRMA**

*\*\* AGRADECIMIENTOS \*\**

*Quiero expresar mis más sinceros agradecimientos:*

*Al Dr. Raúl Suárez Parra por aceptarme bajo su dirección y brindarme su apoyo incondicional, por sus valiosos conocimientos y consejos, y lo necesario para la elaboración de esta tesis.*

*A la Dra. Marina Elizabeth Rincón González, Dra. Silvia Lucila Gelover Santiago, Dr. Isaías Hernández Pérez y Dr. Juan Pablo Pérez Orozco por sus valiosas aportaciones y comentarios para perfeccionar esta tesis.*

*A la Ing. María Luisa Ramón García, Dra. Lourdes I. Cabrera Lara, Dra. Laura Galia Luis, Dra. María Luisa Lozano Camargo, Dr. Leonardo González Reyes, Dr. Vicente Garibay Flebes y Dr. Baudel Lara Lara por el apoyo y facilidades que me brindaron en los análisis de DRX, Electroquímica, HR-TEM e ICP-OES. Al Ing. Rogelio Morán Elvira por su apoyo técnico en el laboratorio.*

*Al Instituto de Energías Renovables de la UNAM (IER - UNAM) por las instalaciones y facilidades otorgadas en el laboratorio de "Nanoestructuras y Catálisis" donde se desarrolló esta investigación.*

*Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la subvención otorgada para la realización de la tesis. Al PAPIIT por el financiamiento otorgado al proyecto IN102216 para complementar el desarrollo de esta investigación.*

*\*\*DEDICATORIA\*\**

*El presente trabajo lo dedico con cariño y afecto:*

*A la mujer espléndida, amorosa y exigente; a ti madre y abuelita (Hipólita Gaspar Carranza y Francisca Carranza Rodríguez). Por brindarme su apoyo y amor incondicional, por enseñarme a luchar y mirar hacia delante, por sus consejos, por su gran corazón y capacidad de entrega, pero sobre todo por enseñarme a ser responsable, gracias a ustedes he alcanzado esta meta.*

*A la persona que decidió unir su vida con migo, caminar juntos en la misma dirección, afrontar las dificultades de la vida, permanecer en las buenas y en las malas, por la confianza, apoyo y amor incondicional; a ti Alejandro Benítez Cervantes.*

*Al Sr. Natividad Gaspar Ponce, Arturo Gaspar Carranza, Roberto Ocampo Gaspar (esposa e hijos); por brindarme su apoyo y cariño, por ser parte fundamental de mi vida.*

*A DIOS que me dio la oportunidad de vivir y regalarme una familia maravillosa, por ser mi principal guía, por darme la fuerza para salir adelante y lograr alcanzar todos mis objetivos.*

*“Si he logrado ver más lejos, es porque siempre me he apoyado en hombros de gigantes”*

*Isaac Newton*

## Resumen

El presente trabajo está enfocado en aportar evidencias que demuestren que el proceso Fenton es un proceso catalítico heterogéneo y no un proceso catalítico homogéneo como se describe desde la primera mitad del siglo XX; donde iones de  $\text{Fe}^{2+}$  provenientes, *exclusivamente*, del sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4$ ) reaccionan con el peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) iniciando reacciones en cadena de oxidación y reducción. Por lo tanto, en este trabajo se prepararon mezclas acuosas de  $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  a pH 2.5 y pH 3 para detectar directamente la presencia de nanopartículas (NPs) de óxido de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). También se realizaron análisis para detectar nanopartículas y micropartículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  de manera directa en mezclas acuosas de  $\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{FeCl}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ . La presencia de NPs de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  se detectó con dos analizadores de partículas, que operan bajo el principio de dispersión dinámica de luz (Por sus siglas en inglés DLS). Por Microscopía de Transmisión de Electrones de Alta Resolución (por sus siglas en inglés HR-TEM) se confirmó la presencia de diferentes fases de óxido de hierro, mientras que por Difracción de Rayos X (por sus siglas en inglés XRD) se calculó el tamaño de cristal de las NPs de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en la mezcla acuosa de  $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ . En el sobrenadante de las NPs de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  se midió la concentración de los iones de hierro libre por Espectroscopia de Emisión Óptica con Plasma Acoplado Inductivamente (por sus siglas en inglés ICP-OES) encontrando una concentración de  $3.1 \times 10^{-6}$  M, estos resultados se confirmaron mediante Voltamperometría Cíclica (VC) donde se detectó una concentración de hierro libre de  $4.4 \times 10^{-6}$  M; aproximadamente cien veces menos que la concentración original en el sistema acuoso de  $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ . Bajo las condiciones de Fenton, pH 2.5 y pH 3, estas NPs de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  fotodegradaron y degradaron dos pesticidas, tres colorantes de uso textil y un compuesto derivado de fenol. Por espectroscopía UV-Vis y análisis de Demanda Química de Oxígeno (DQO) se determinó el nivel de degradación de los contaminantes. Los resultados obtenidos sugieren que el proceso Fenton debe ser considerado como un proceso catalítico heterogéneo.

## Abstract

The present work is focused on providing evidences to demonstrate that the Fenton process should be considered a heterogeneous catalytic process and not a homogeneous catalytic process as described for more than one hundred years; where  $\text{Fe}^{2+}$  ions coming, exclusively, from ferrous sulfate ( $\text{FeSO}_4$ ) react with hydrogen peroxide ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), initiating a chain of redox reactions. Therefore, in this work aqueous mixtures of  $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  were prepared at pH 2.5 and pH 3 to detect *in situ* the presence of nanoparticles (NPs) of iron oxide ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Analyzes were also performed to detect  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles and microparticles also directly in aqueous mixtures of  $\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{H}_2\text{O}_2$  and  $\text{FeCl}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ . The presence of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  NPs was detected using two particle analyzers, which operate under the principle of dynamic light scattering (DLS). High Resolution Transmission Electron Microscopy (HR-TEM) confirmed the presence of different phases of iron oxide and iron oxohydroxide, while X-Ray diffraction (XRD) was used to calculate the crystal size of the  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  NPs in the aqueous mixture of  $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ . In the supernatant of the  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  NPs the concentration of free iron ions was measured by Optical Emission Spectroscopy with Inductively Coupled Plasma (ICP-OES) finding a concentration of  $3.1 \times 10^{-6}$  M, these results were confirmed by Cyclic Voltammetry (CV) where a free iron concentration of  $4.4 \times 10^{-6}$  M was detected; approximately one hundred times less than the original concentration in the aqueous system of  $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ . Under the Fenton's conditions, pH 2.5 and pH 3, these  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  NPs photodegraded and degraded two pesticides, three textile-dyes and one phenol-compound. By UV-Vis spectroscopy and Chemical Oxygen Demand (COD) analysis, the level of pollutants degradation was determined. The obtained results suggest that Fenton process must be considered as a heterogeneous catalytic process.

# Índice

Índice de tablas.....	iii
Índice de figuras .....	iv
Glosario de términos .....	v
Introducción.....	ix
1. Hipótesis y Objetivos .....	1
1.1. Hipótesis .....	1
1.2. Objetivo general .....	1
1.2.1. Objetivos específicos .....	1
2. Marco teórico.....	2
2.1. Procesos avanzados de oxidación.....	2
2.1.1. Reactivo de Fenton .....	3
2.1.2. Fotocatálisis Heterogénea .....	6
2.1.3. Óxidos de Hierro ( $Fe_2O_3$ ).....	6
2.2. Estructura y propiedades de las nanopartículas (NPs).....	10
2.2.1. Movilidad de las partículas en suspensión .....	12
2.2.2. Catalizadores .....	12
2.3. Compuestos orgánicos recalcitrantes .....	13
3. Metodología.....	16
3.1. Síntesis de las NPs de óxido de hierro.....	16
3.2. Caracterización de las nanopartículas de óxido de hierro.....	17
3.2.1. Determinación del tamaño de partícula mediante analizadores DLS.....	17
3.2.2. Microscopía de Transmisión de Electrones de Alta Resolución .....	17
3.2.3. Difracción de Rayos X.....	17
3.3. Determinación de la concentración de los iones de hierro .....	18
3.3.1. Espectroscopia de Emisión Óptica con Plasma Acoplado Inductivamente .....	18
3.3.2. Voltamperometría Cíclica .....	18
3.4. Propiedades catalíticas de las NPs de $Fe_2O_3$ preparadas con diferentes precursores de hierro: $FeSO_4$ , $FeCl_3$ , $Fe_2(SO_4)_3$ y $FeCl_2$ .....	19
3.4.1. Demanda Química de Oxígeno .....	20
3.4.2. Curva de calibración de los contaminantes orgánicos .....	20
3.5. Estudio cinético de la degradación de los compuestos orgánicos .....	20
4. Resultados y discusión .....	21
4.1. Determinación del tamaño de partícula mediante dispersión dinámica de luz .....	21
4.1.1. Microtrac Nano-Flex .....	21
4.1.2. Malvern ZetaSizer .....	22
4.2. Análisis morfológico por Microscopía de Transmisión de Electrones de Alta Resolución .....	24
4.3. Análisis estructural mediante Difracción de Rayos X.....	28
4.4. Análisis elemental (ICP-OES) y electroquímico (Voltamperometría Cíclica).....	31

4.4.1.	ICP-OES .....	31
4.4.2.	Voltamperometría Cíclica .....	32
4.5.	Actividad Fotocatalítica y Catalítica de los compuestos orgánicos .....	37
4.5.1.	Carbarilo .....	37
4.5.2.	Basagran 480 .....	39
4.5.3.	Colorantes textiles .....	42
4.5.4.	Derivado del Fenol .....	46
4.6.	Cinética de remoción de los compuestos orgánicos .....	48
5.	Conclusiones .....	51
	Recomendaciones .....	53
	Referencias .....	54
	Anexos .....	64
	Anexo I. Determinación de la presencia de nanopartículas con ayuda del analizador DLS Microtrac Nano-Flex .....	64
	Anexo II. Análisis de Microscopía de Transmisión de Electrones de Alta Resolución (HR-TEM) .....	65
	Anexo III. Fotodegradación y degradación del Carbarilo y Basagran 480 .....	68

# Índice de tablas

Tabla 2.1 Procesos Avanzados de Oxidación para la eliminación de contaminantes .....	3
Tabla 2.2 Fases de óxidos de hierro .....	7
Tabla 2.3 Propiedades de los óxidos de hierro ( $Fe_2O_3$ ) .....	7
Tabla 2.4 Estructuras y propiedades fisicoquímicas de compuestos orgánicos recalcitrantes .....	14
Tabla 4.1 Tamaño de partículas detectadas en suspensiones acuosas de sales de hierro y peróxido de hidrógeno con el instrumento Nano-Flex .....	21
Tabla 4.2 Tamaño de partículas detectadas en suspensiones acuosas de sales de hierro y peróxido de hidrógeno con el instrumento ZetaSizer .....	23
Tabla 4.3 Fases de $Fe_2O_3$ - $FeO(OH)$ identificadas por HR-TEM a pH 2.5 .....	26
Tabla 4.4 Fases de $Fe_2O_3$ - $FeO(OH)$ identificadas por HR-TEM a pH 3 .....	28
Tabla 4.5 Fases de $Fe_2O_3$ - $FeO(OH)$ identificadas por XRD a pH 3 .....	30
Tabla 4.6 Intensidades medidas de la detección de hierro en las muestras del sobrenadante obtenidas por análisis de ICP-OES, $\lambda = 238.204$ nm .....	32
Tabla 4.7 Intensidades de pico anódico (Ipa) .....	35
Tabla 4.8 Concentración de iones de hierro libres detectados por ICP-OES y CV .....	35
Tabla 4.9 Remoción de la DQO en la degradación de los pesticidas Carbarilo y Basagran 480 .....	41
Tabla 4.10 Remoción de la DQO en la degradación de los colorantes textiles .....	46
Tabla 4.11 Remoción de la DQO en la degradación del compuesto 4-Clofenol .....	48
Tabla 4.12 Constantes de velocidad de degradación de los pesticidas y del 4-clofenol .....	49
Tabla 4.13 Constantes de velocidad de degradación de los colorantes textiles .....	50

# Índice de figuras

Figura 2.1 Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes presente en el agua y el aire.	2
Figura 2.2 Diagramas de los niveles de energía de electrones: (a) semiconductor tipo <i>n</i> (b) semiconductor tipo <i>p</i> . $E_{BC}$ , $E_{BV}$ , $E_g$ y $E_F$ representan los bordes de energía de la banda de conducción, la banda de valencia, el band gap y el nivel de Fermi.	8
Figura 2.3 Semiconductores y su Band Gap (eV) contra el potencial de hidrógeno estándar (SHE).	8
Figura 2.4 Mecanismos de reacción en un semiconductor de $Fe_2O_3$ .	9
Figura 2.5 Sitios ácidos y bases de Lewis en óxidos de hierro.	10
Figura 2.6 Dominios de tamaño de coloides y nanopartículas.	11
Figura 2.7 Estructura de un complejo de metal hexaacuoso, $M^{n+} = Fe^{2+}, Fe^{3+}, Zn^{2+}, In^{3+}, Ga^{3+}, Al^{3+}$ .	11
Figura 2.8 Dependencia de la velocidad de difusión en el radio de las partículas después de 20 segundos.	12
Figura 4.1 Distribución de tamaño de partícula detectadas en mezclas acuosas de cuatro sales de hierro con $H_2O_2$ preparadas a pH 2.5, obtenidas con el instrumento Nano-Flex.	21
Figura 4.2 Distribución de tamaño de partícula detectadas en mezclas acuosas de cuatro sales de hierro con $H_2O_2$ preparadas a pH 3, obtenidas con el instrumento Nano-Flex.	22
Figura 4.3 Distribución de tamaño de partículas detectadas en mezclas acuosas de cuatro sales de hierro con $H_2O_2$ preparadas a pH 2.5, obtenidas con el instrumento ZetaSizer.	23
Figura 4.4 Distribución de tamaño de partículas detectadas en mezclas acuosas de cuatro sales de hierro con $H_2O_2$ preparadas a pH 3, obtenidas con el instrumento ZetaSizer.	24
Figura 4.5 Micrografías HR-TEM de NPs de $Fe_2O_3$ - $FeO(OH)$ preparadas con $FeSO_4$ y $H_2O_2$ a pH 2.5.	25
Figura 4.6 Micrografías HR-TEM de NPs de $Fe_2O_3$ - $FeO(OH)$ preparadas con $FeSO_4$ y $H_2O_2$ a pH 3.	27
Figura 4.7 Difractograma de una mezcla de fases de $Fe_2O_3$ - $FeO(OH)$ preparadas con $FeSO_4/H_2O_2$ a pH 3.	29
Figura 4.8 Sistemas cristalinos de la Goethita y Hematita.	31
Figura 4.9 Curva de calibración lineal del estándar de hierro (5, 3, 1 y 0.016 mg/L), $\lambda = 238.204$ nm. Ecuación de regresión $Y = 101202.83X + 4011.17$ , $R^2 = 0.9992$ .	31
Figura 4.10 Respuestas voltamperométricas del electrolito soporte (a) y de la mezcla $FeSO_4/H_2O$ , $C_{Fe} = 1 \times 10^{-4}$ M (b). Velocidad de barrido 0.05 V/s, electrodo de trabajo carbón vítreo.	33
Figura 4.11 Respuestas voltamperométricas de las mezclas acuosas de $FeSO_4/H_2O$ con concentraciones de $1 \times 10^{-7}$ , $1 \times 10^{-6}$ y $1 \times 10^{-4}$ M (a) y Curva de calibración lineal (b). Ecuación de regresión, $I$ (mA) = $6.8436X + 0.00119$ ( $R^2 = 0.9994$ ).	34
Figura 4.12 Voltamperogramas de una mezcla acuosa fresca de $FeSO_4/H_2O_2$ a pH 3, $C_{Fe} = 1 \times 10^{-4}$ M.	34
Figura 4.13 Respuestas voltamperométricas del sobrenadante y del electrolito soporte a pH 3.	36
Figura 4.14 Fotodegradación del colorante textil RR-84 utilizando NPs de $Fe_2O_3$ a pH 3. $C_{Fe} = 1 \times 10^{-6}$ M - $CH_2O_2 = 2 \times 10^{-4}$ M, $C_{Fe} = 4 \times 10^{-6}$ M - $CH_2O_2 = 8 \times 10^{-4}$ M, $C_{Fe} = 1 \times 10^{-4}$ M - $CH_2O_2 = 0.02$ M y $C_{RR-84} = 100$ mg/L.	37
Figura 4.15 Fotodegradación (a, c) y degradación (b, d) del herbicida Carbarilo, utilizando NPs de $Fe_2O_3$ a pH 2.5 y pH 3.0.	39
Figura 4.16 Fotodegradación (a, c) y degradación (b, d) del herbicida Basagran 480, utilizando NPs de $Fe_2O_3$ a pH 2.5 y pH 3.0.	41
Figura 4.17 Fotodegradación (a, c) y degradación (b, d) del colorante RY-39, utilizando NPs de $Fe_2O_3$ a pH 2.5 y pH 3.0.	43
Figura 4.18 Fotodegradación (a, c) y degradación (b, d) del colorante RB-69, utilizando NPs de $Fe_2O_3$ a pH 2.5 y pH 3.0.	44
Figura 4.19 Fotodegradación (a, c) y degradación (b, d) del colorante RR-84, utilizando NPs de $Fe_2O_3$ a pH 2.5 y pH 3.0.	45
Figura 4.20 Fotodegradación (a, c) y degradación (b, d) del compuesto 4-Clorofenol, utilizando NPs de $Fe_2O_3$ a pH 2.5 y pH 3.0.	47

# Glosario de términos

FeSO <sub>4</sub>	Sulfato Ferroso
FeCl <sub>3</sub>	Cloruro Férrico
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Sulfato Férrico
FeCl <sub>2</sub>	Cloruro Ferroso
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Peróxido de Hidrógeno
NPs	Nanopartículas
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de Hierro
DLS	Dynamic Light Scattering (Dispersión Dinámica de Luz)
HR-TEM	High Resolution Transmission Electron Microscopy (Microscopía de Transmisión de Electrones de Alta Resolución)
XRD	X-Ray Diffraction (Difracción de Rayos X)
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards (Comité Conjunto sobre Normas de Difracción de Polvo)
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy (Espectroscopía de Emisión Óptica con Plasma Acoplado Inductivamente)
CV	Cyclic Voltammetry (Voltamperometría Cíclica)
UV-Vis	Ultravioleta - Visible
DQO	Demanda Química de Oxígeno
NaOH	Hidróxido de Sodio
HO•	Radical Hidroxilo
OH <sup>-</sup>	Ion Hidroxilo
SBA-15	Santa Bárbara Amorfos - 15
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -FeO(OH)	Relación de fases de óxidos y oxohidróxidos de hierro
PAO	Procesos Avanzados de Oxidación
V	Voltio
HA	Hidroxilamina
CH	Cavitación hidrodinámica

$Fe^{2+}$	Ion Ferroso o Iones de Hierro (II)
$Fe^{3+}$	Ion Férrico o Iones de Hierro (III)
$H_3O^+$	Ion Hidronio
$Cl^-$	Ion Cloro
$SO_4^{2-}$	Ion Sulfato
$NO_3^-$	Ion Nitrato
$PO_4^{3-}$	Ion Fosfato
$Na^+$	Ion Sodio
$NH_4^+$	Ion Amonio
$Ca^{2+}$	Ion Calcio
$Mg^{2+}$	Ion Magnesio
$FeO^{2+}$ o $FeOH^{3+}$	Complejo Ferryl
$TiO_2$	Óxido de Titanio
$ZnO$	Óxido de Zinc
$CdS$	Sulfuro de Cadmio
$WO_3$	Óxido de Wolframio
$SnO_2$	Óxido de Estaño
$ZnS$	Sulfuro de Zinc
$CdTe$	Teluro de Cadmio
$ZrO_2$	Óxido de Zirconio
eV	Electrón Voltio
BC	Banda de Conducción
BV	Banda de Valencia
$E_{BC}$	Energía de la Banda de Conducción
$E_{BV}$	Energía de la Banda de Valencia
$E_g$	Band Gap (Banda prohibida)
$E_F$	Nivel de Fermi
$h^+$	Hueco

$e^-$	Electrón
pH	Potencial de hidrógeno
pH <sub>PZC</sub>	pH del punto cero de carga
pK	Potencial de disociación
$\epsilon$	Constante dieléctrica
$\sigma$	Sigma
$D_H$	Diámetro Hidrodinámico
$k$	Constante de Boltzmann
T	Temperatura
$\eta$	Viscosidad del dispersante
D	Coefficiente de difusión traslacional
DDT	Dicloro Difenil Tricloroetano
OD	Oxígeno Disuelto
PM	Peso molecular
pKa	Potencial de disociación ácida
RY-39	Reactive Yellow 39 (Amarillo Reactivo 39)
RB-69	Reactive Blue 69 (Azul Reactivo 69)
RR-84	Reactive Red 84 (Rojo Reactivo 84)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ácido Sulfúrico
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOHCOOK	Bifalato de Potasio
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Dicromato de Potasio
HgSO <sub>4</sub>	Sulfato de Mercurio
Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sulfato de Plata
HCl	Ácido Clorhídrico
cP	Centipoise
kV	Kilo Voltios
s	Segundo
nm	Nanómetros

Cs	Factor de corrección esférica
µg	Microgramos
mg	Miligramos
L	Litros
mA	Mili Amperios
λ	Longitud de onda
M	Molar (mol/L)
Ag/AgCl	Plata/Cloruro de Plata
W	Watts
k	Constante de velocidad de degradación
Å	Angstroms
C <sub>Fe</sub>	Concentración de iones de hierro
C <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>	Concentración de peróxido de hidrógeno
E	Voltaje
I	Intensidad de corriente
E <sub>pa</sub>	Voltaje de pico anódico
I <sub>pa</sub>	Intensidad de pico anódico
SD	Desviación Estándar
p	Porcentaje de error
DRS	Espectroscopía de Reflectancia Difusa UV-Vis
BET	Brunauer, Emmett y Teller

# Introducción

A finales del siglo XIX, Henry John Horstman Fenton publicó sus resultados sobre la oxidación del ácido tartárico como un reactivo analítico. En su experimento mezcló ácido tartárico con una alícuota de sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4$ ) y peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), posteriormente alcalinizó esta mezcla con hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ ) y observó una solución con un tono de color púrpura; afirmando que, los ácidos destruyen el color y los álcalis lo restauran. Por lo tanto, esto se podría resumir como la formación de un complejo entre el hierro y el ácido tartárico en presencia de un agente oxidante y la variación del pH para restaurar y eliminar el color púrpura en la mezcla [1].

A mediados del siglo XX Haber y Weiss propusieron que los radicales hidroxilo ( $\text{HO}\cdot$ ) son el agente oxidante en el proceso Fenton [2]. Simultáneamente, Merz y Waters mostraron mediante el esquema denominado Haber-Weiss, las relaciones estequiométricas del ataque de los radicales  $\text{HO}\cdot$  en los diversos sustratos orgánicos y el destino de los radicales intermediarios [3]. En la segunda mitad del siglo XX Walling sugiere que se requiere un entorno ácido en la descomposición del  $\text{H}_2\text{O}_2$  para producir una máxima cantidad de radicales  $\text{HO}\cdot$  [3]. Otros estudios también encontraron que los niveles de pH cercanos a tres, son óptimos para oxidaciones de compuestos orgánicos con el proceso Fenton [4-6]. Más tarde otros investigadores consideraron al proceso Fenton como un proceso catalítico homogéneo que surgió de la reacción de los iones de  $\text{Fe}^{2+}$ , del precursor  $\text{FeSO}_4$ , y el  $\text{H}_2\text{O}_2$  [2, 4, 7, 8]. El proceso Fenton demostró la capacidad de degradar una gran cantidad de diferentes compuestos orgánicos [4, 9-15]. Por otro lado, este proceso también ha sido ampliamente investigado con el fin de determinar el mecanismo y la cinética de la reacción [16-19].

Algunos de los inconvenientes que presenta el proceso Fenton, se han explicado con el hecho de que las reacciones de oxidación de los contaminantes pueden ser inhibidas por el acomplejamiento de los iones de hierro o por el atrapamiento de los radicales  $\text{HO}\cdot$  por los aniones presentes en el sistema si se usa una sal diferente al sulfato ferroso [9, 10, 20-22]. En otros trabajos de investigación se propuso hacer más eficiente la reacción de Fenton adicionando una fuente complementaria de cationes de hierro al sistema catalítico para degradar diferentes compuestos orgánicos. Esta modificación a la reacción de Fenton se le

denominó proceso tipo Fenton (Fenton Like) [4, 7, 23-30]. El proceso tipo Fenton también fue investigado con iones adicionales de  $\text{Fe}^{3+}$  que se obtienen por la presencia de óxidos de hierro, en ausencia y presencia de una fuente de luz, para degradar diferentes compuestos orgánicos [31-37]. Por otro lado, Jean-Pierre Jolivet et al., [38] y otros investigadores [39-41] publicaron resultados sobre la hidroxilación de los cationes de  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  en mezclas acuosas en diferentes intervalos de pH. Estos resultados muestran que los cationes de  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  en solución acuosa no se encuentran como iones de hierro libres; es decir, se encuentran formando complejos hidroxoaquosos de hierro. Estos complejos hidroxoaquosos de hierro al interactuar con la molécula del  $\text{H}_2\text{O}_2$  forman NPs de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  por la descomposición catalítica del  $\text{H}_2\text{O}_2$  [42, 43].

Las propiedades fisicoquímicas de las diferentes fases de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  han sido ampliamente investigadas por Cornell y Schwertmann [44]. Además, el comportamiento de estas fases de óxido de hierro es desde hace tiempo objeto de estudio cuando se encuentran en tamaño nanométrico en diferentes campos de la ciencia [42, 43, 45-70]. En el campo de procesos de remediación ambiental, los óxidos de hierro se utilizan como fotocatalizadores y catalizadores, para degradar diferentes compuestos orgánicos recalcitrantes como los pesticidas [45-53], los colorantes de uso textil [54-62] y compuestos derivados del fenol [42,43, 63-67]. En algunas investigaciones estas NPs de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  fueron depositadas en algún material mesoporoso como la SBA-15 [43, 48, 49] y en otros soportes como el quitosano y grafeno [60], carbón activado [61], barras de Gohetita [62], anillos de vidrio raschig [65] y carbón mesoporoso [67]. Los óxidos de hierro también se han empleado en la investigación en conjunto con otro tipo de óxidos o metales [47, 49, 68-70] con la finalidad de aumentar la actividad catalítica de las NPs de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en el proceso de la degradación de los contaminantes orgánicos.

Suárez et al. [42] y Montiel et al. [43] mencionan sobre la detección de NPs de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a partir de la interacción de los iones de  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  con  $\text{H}_2\text{O}_2$  en sistemas similares al reactivo de Fenton. Por otro lado, Mark J. Burkitt [86] y Bernd Ensing et al. [87] reportaron que los radicales  $\text{HO}\cdot$  no son las especies oxidantes activas en el proceso Fenton, ellos encontraron que la especie activa es el complejo Ferryl ( $\text{FeO}^{2+}$ ).

Con base en los antecedentes mencionados en el párrafo anterior, se formuló la hipótesis de este trabajo doctoral “el proceso Fenton es un sistema catalítico heterogéneo, y no

homogéneo, llevado a cabo por nanopartículas de óxido de hierro”; para probar esta hipótesis se realizó una serie de análisis para obtener evidencia experimental que permita aceptarle o rechazarla. Con los analizadores de partículas DLS Microtrac NanoFlex y Malvern ZetaSizer, se detectó la presencia de nanopartículas en las mezclas acuosas de  $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{FeCl}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ ; por análisis HR-TEM y XRD se confirmó la presencia de nanopartículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , se identificaron las diferentes fases de  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO(OH)}$  y se determinó el tamaño de cristal de las nanopartículas. Para estudiar la actividad catalítica de las NPs de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  identificadas en el proceso Fenton, se degradaron dos pesticidas, tres colorantes de uso textil y un derivado del Fenol. La fotodegradación y degradación de los contaminantes orgánicos fue monitoreada por espectroscopía UV-Vis y análisis de DQO.

# 1. Hipótesis y Objetivos

## 1.1. Hipótesis

El proceso Fenton es un proceso catalítico heterogéneo, y no homogéneo, llevado a cabo por nanopartículas de óxido de hierro; las cuales se comportan como un material semiconductor fotocatalizador en condiciones de iluminación y como catalizador ácido de Lewis en condiciones de oscuridad.

## 1.2. Objetivo general

Aportar conocimiento experimental que evidencie que el proceso Fenton es un proceso catalítico heterogéneo.

### 1.2.1. Objetivos específicos

- Determinar la presencia de nanopartículas en las mezclas acuosas de  $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{FeCl}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ .
- Corroborar e identificar por HR-TEM la presencia de las fases de óxidos de hierro en la mezcla  $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ .
- Determinar por XRD el tamaño de cristal de las NPs  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  que se obtuvieron de la mezcla acuosa  $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ .
- Determinar por voltamperometría cíclica la concentración de iones de  $\text{Fe}^{2+}$  libres en la mezcla acuosa  $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ .
- Determinar por ICP-OES la concentración de iones de  $\text{Fe}^{2+}$  libres en el sobrenadante de las NPs  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .
- Evaluar la actividad catalítica de las NPs  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en la degradación de dos pesticidas, tres colorantes de uso textil y un derivado del Fenol.
- Determinar las constantes de velocidad de degradación de dos pesticidas, tres colorantes de uso textil y un derivado del Fenol.

## 2. Marco teórico

### 2.1. Procesos avanzados de oxidación

Los Procesos Avanzados de Oxidación (PAO) involucran la generación y uso de especies oxidantes transitorias poderosas como el radical hidroxilo ( $\text{HO}\cdot$ ); debido a su potencial de oxidación estándar, 2.7 V en solución ácida y 1.8 V en solución alcalina y neutra, este potente oxidante químico se ha empleado en diferentes procesos de tratamiento de aguas residuales para degradar una amplia gama de contaminantes orgánicos [8, 11, 14, 19, 20, 23, 26, 27, 33, 34, 37, 50, 71-78]. Además de los procesos fotoquímicos, fotocatalíticos y catalíticos se han propuesto una gran variedad de procesos de tratamiento de aguas residuales (Figura 2.1).

A lo largo de varios años se ha investigado y en la actualidad se investiga sobre los diferentes procesos que generan radicales  $\text{HO}\cdot$  para eliminar infinidad de compuestos orgánicos. Este hecho se exhibe en innumerables publicaciones científicas en diversas revistas que se ocupan de las tecnologías ambientales. En la Tabla 2.1 se enlistan las investigaciones publicadas en los últimos años.



Figura 2.1 Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes presente en el agua y el aire.

Fuente: Tomado de T. Oppenländer, 2003 [84].

Tabla 2.1 Procesos Avanzados de Oxidación para la eliminación de contaminantes

PAO	Contaminante	Referencia
Fotocatálisis heterogénea	Pesticida malation	[47]
Catalítica heterogénea / Ozono	Ibuprofeno	[49]
Catálisis heterogénea	Metil paration y 4-Nitrofenol	[52]
Proceso Fenton con Hidroxilamina (HA) ( $\alpha$ -FeOOH / HA / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	Colorantes, pesticidas y antibióticos	[53]
Nanocatálisis magnética	Negro reactivo 5 y Amarillo reactivo 84	[54]
Fotocatálisis heterogénea + ultrasonido	Colorantes de uso textil	[55]
Catálisis heterogénea	Rojo congo	[57]
FotoFenton heterogéneo	Naranja II	[58]
Degradación fotoquímica	Azul de metileno	[61]
Catálisis heterogénea	Compuestos nitroaromáticos y colorantes	[62]
Fenton heterogéneo	Fenol	[64]
Tipo Fenton heterogéneo / Proceso Fenton	Fenol	[67]
Irradiación $\gamma$ / Proceso Fenton	Sílice	[71]
FotoFenton / Fotocatálisis heterogénea	Hongos patógenos	[74]
Cavitación hidrodinámica / O <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2, 4, 6 - Triclorofenol	[75]
Tipo Fenton heterogéneo	Alaclor	[76]
FotoelectroFenton / ElectroFenton / Oxidación anódica	Atrazina y subproductos	[77]
Cavitación hidrodinámica (CH) + UV / CH+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / CH+O <sub>3</sub> / CH+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +O <sub>3</sub>	Carbamazepina	[78]
FotoFenton heterogéneo	Desechos de petroquímica	[79]
Proceso electroquímico	Detección de Hidroquinona en solución acuosa	[80]
Fenton heterogéneo	Fenol	[81]
Fotocatálisis heterogénea	Azul de metileno y Rodamina B	[82]
ElectroFenton	Azul de metileno	[83]

### 2.1.1. Reactivo de Fenton

El Reactivo de Fenton se define, hasta este momento, como una mezcla homogénea de iones de Fe<sup>2+</sup> provenientes **exclusivamente** de la sal FeSO<sub>4</sub> con moléculas de peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). En esta mezcla, que no es estática, se generan los radicales HO• de acuerdo a la Ecuación 2.1 [2-4, 7-12, 18]. El ion ferroso (Fe<sup>2+</sup>) inicia y cataliza la descomposición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, lo que resulta en la generación de radicales HO• [4, 11, 15]. Estos radicales HO• son el agente oxidante, que destruyen a las moléculas de los contaminantes orgánicos, en el proceso Fenton [2, 3, 9].



Ecuación 2.1



Ecuación 2.2

Las etapas de oxidación y reducción que se desencadenan a partir de la Ecuación 2.1 y Ecuación 2.2, son descritas por varios autores en numerosas revistas de investigación [2-4, 9-12, 18]. El proceso Fenton (Ecuación 2.1) se investigó ampliamente y se encontró que se requiere la presencia de iones hidronio ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) en la descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , lo que indica la necesidad de un entorno ácido para producir la máxima cantidad de radicales  $\text{HO}^\bullet$  por lo que se definió que los niveles de pH cercanos a 3 suelen ser óptimos para las oxidaciones de compuestos orgánicos [2, 4, 7, 8, 10, 12, 13, 15].

Con el objetivo de hacer más eficiente la reacción de degradación de diferentes tipos de contaminantes orgánicos, el proceso Fenton evolucionó haciendo dos modificaciones al proceso original. La primera variable que se implementó al sistema catalítico fue una fuente de energía radiante, denominando a este sistema como proceso FotoFenton. El proceso FotoFenton fue investigado para eliminar compuestos orgánicos recalcitrantes, como los herbicidas y compuestos fenólicos [11, 14]. La segunda variable que se agregó al sistema catalítico, fue la estimulación directa de este sistema por una fuente complementaria de cationes de hierro, denominando a este proceso como tipo Fenton homogéneo, o tipo Fenton heterogéneo cuando se adicionan catalizadores sólidos [4, 7, 23-30, 32, 72, 76]. Además, también se estudió la fotodegradación de compuestos orgánicos implementando el proceso tipo FotoFenton [31, 33, 35-37].

Algunos de los inconvenientes que presenta el proceso Fenton fueron investigados por E. Chamarro et al., 2001 [9], J. J. Pignatello, 1992 [10], ellos encontraron que los  $\text{HO}^\bullet$  son atrapados por los iones de  $\text{Fe}^{3+}$  o el  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; J. De Laat et al., 2004 [20], L. Gomathi Devi et al., 2011 [21] y J. Soler et al., 2009 [22] reportaron que las reacciones de oxidación de los contaminantes también pueden ser inhibidas por la formación de complejos de los iones de  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  con los radicales  $\text{HO}^\bullet$  y algunos iones inorgánicos, o por la presencia de iones inorgánicos presentes en el agua residual o añadidos como reactivos ( $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), tales como  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , entre otros.

### 2.1.1.1. Controversias del proceso Fenton

Como ya se mencionó anteriormente, el proceso Fenton se basa en la formación de especies altamente oxidantes ( $\text{HO}\cdot$ ) por la reacción de iones de  $\text{Fe}^{2+}$  con el  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Ecuación 2.1) sin embargo, la naturaleza de estas especies es un tema de controversia. Cabe señalar que durante muchos años ha existido una interpretación alternativa, sobre la interacción, de los iones de  $\text{Fe}^{2+}$  con el  $\text{H}_2\text{O}_2$  que sugieren la formación de complejos, como es el caso del complejo Ferryl ( $\text{FeO}^{2+}$  o  $\text{FeOH}^{3+}$ ) [2, 7, 12, 13, 85-87]. Por lo tanto, se han propuesto dos vías de reacción para el proceso Fenton: una vía radical que considera la producción de radicales  $\text{HO}\cdot$  (Ecuación 2.1) y una vía no radical que supone la producción del complejo Ferryl (Ecuación 2.3) [7, 87].



Por otro lado, M. J. Burkitt, 2003 [86] reportó que los radicales  $\text{HO}\cdot$  generados por el proceso Fenton no son las especies oxidantes activas en el metabolismo celular del hierro. B. Ensing et al., 2004 [87] encontraron que el complejo Ferryl es la especie activa en el reactivo de Fenton para la oxidación de compuestos orgánicos.

Cabe señalar también que J. Jean-Pierre et al., 2004 [38] reportaron que los iones de  $\text{Fe}^{2+}$ , sin importar su precursor, se encuentran “libres” en un intervalo amplio de pH (0-8), lo cual da soporte a cualquiera de las hipótesis de formación del radical hidroxilo o del complejo Ferryl. Sin embargo, en el proceso Fenton esto es cierto sólo con iones de  $\text{Fe}^{2+}$  provenientes de la sal sulfato ferroso porque si se usa otra sal, por ejemplo cloruro ferroso, el proceso Fenton es muy limitado. Al mismo tiempo, A. Stefánsson, 2007 [39], M. A. Shchapova et al., 2002 [40], D. M. Kurtz Jr., 1990 [41] y R. M. Cornell y U. Schwertmann, 2003 [44] reportaron que los iones de  $\text{Fe}^{3+}$  en presencia de agua forman complejos hidroxoaqueos de hierro desde un pH 0. R. Suárez-Parra et al., 2011 [42] encontraron que los oligómeros de  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  al interactuar con el  $\text{H}_2\text{O}_2$  en un pH 4.2 forman diferentes fases de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en sistemas de  $\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{FeCl}_2/\text{H}_2\text{O}_2$  y E. Montiel-Palacios et al., 2009 [43] también encontraron la formación de materiales nanoestructurados de óxidos de hierro en mezclas acuosas de  $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3/\text{H}_2\text{O}_2$  en un pH 6.

Como se mencionó anteriormente, el proceso Fenton ha sido ampliamente estudiado sin embargo, aún existen varias contradicciones que hacen necesario un estudio sistemático

que permita elucidar y evidenciar, que efectivamente el proceso Fenton puede ser un sistema catalítico heterogéneo, el cual procede a través de la formación de nanopartículas de óxido de hierro y/o oxohidróxidos de hierro.

### 2.1.2. Fotocatálisis Heterogénea

La fotocatálisis es definida como la aceleración de la velocidad de una reacción química inducida por la absorción de luz por un fotocatalizador. Tales fotocatalizadores son la parte importante de la fotocatálisis heterogénea. Un fotocatalizador es un material que puede inducir la reacción después de una absorción de luz eficiente [45, 50, 82, 88, 92, 93, 98].

Los fotocatalizadores pueden clasificarse en compuestos basados en materiales semiconductores, óxidos complejos, compuestos orgánicos o complejos organometálicos tales como la porfirina, ftalocianina, metaloporfirinas y metaloftalocininas [88]. Los semiconductores inorgánicos han sido investigados como los fotocatalizadores más exitosos en la fotocatálisis heterogénea. Estas sustancias se encuentran en forma de óxidos, sulfuros y óxidos complejos. Algunos ejemplos de estos sólidos semiconductores son  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{CdTe}$ ,  $\text{ZrO}_2$ , entre otros [55, 59, 66, 73, 88, 99].

Algunos semiconductores como el  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  pueden ser excitados principalmente por fotones del espectro en la región UV, utilizando entre un 3-6% de la radiación solar [45, 55, 65, 66, 82, 93, 101]. En este contexto, el óxido de hierro puede considerarse un fotocatalizador de alta promesa debido a su estrecha energía de banda prohibida, 2.3 eV, [44, 45, 50, 55, 65, 66, 82, 87, 91-99], alta estabilidad química, bajo costo y baja toxicidad debido a que se encuentra ampliamente en la naturaleza en forma natural; además de que podría absorber y utilizar aproximadamente el 40% de la luz solar [55, 65, 82, 92].

### 2.1.3. Óxidos de Hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )

Los óxidos de hierro se encuentran distribuidos ampliamente en la naturaleza en forma natural, también pueden ser sintetizados en el laboratorio para ser empleados como fotocatalizadores y catalizadores [42-67, 91-98]. Existen 16 fases de óxidos de hierro (Tabla

2.2), estos compuestos pueden ser óxidos, hidróxidos u oxohidróxidos referidos a ellos de manera general como óxidos de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) [44, 91, 94].

Tabla 2.2 Fases de óxidos de hierro

Hidróxidos u oxohidróxidos	Óxidos
Goethita ( $\alpha\text{-FeO(OH)}$ )	Hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )
Lepidocrocita ( $\gamma\text{-FeO(OH)}$ )	Maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )
Akaganeíta ( $\beta\text{-FeO(OH)}$ )	Épsilon ( $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )
Ferrihidrita ( $\text{Fe}_5\text{O}_8\text{H} \cdot 4\text{H}_2\text{O} - \text{FeO(OH)}$ )	Magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Fe}^{\text{II}}\text{O} \cdot \text{Fe}_2^{\text{III}}\text{O}_3$ )
Bernalita ( $\text{Fe(OH)}_3$ )	Wüstita ( $\text{FeO}$ )
Feroxihita ( $\delta'\text{FeO(OH)}$ )	Bixbyíta ( $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )
Alta presión ( $\text{FeO(OH)}$ )	
$\delta\text{-FeO(OH)}$	
$\text{Fe(OH)}_2$	
Schwertmannita ( $\text{Fe}_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})_y(\text{SO}_4)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$ )	
Royas verdes ( $\text{Fe}_x^{\text{III}}\text{Fe}_y^{\text{II}}(\text{OH})$ )	

Fuente: Tomado de R. M. Cornell y U. Schwertmann, 2003 [44].

Todos los óxidos de hierro son cristalinos, excepto Schwertmannita y Ferrihidrita que son poco cristalinos [44, 91]. En la Tabla 2.3 se aprecian algunas propiedades características de los  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; con más detalle los describen R. M. Cornell y U. Schwertmann, 2003 [44].

Tabla 2.3 Propiedades de los óxidos de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )

Compuesto	Sistema cristalográfico	Tipo de semiconductor	Band Gap (eV)	Referencia
Goethita	Ortorrónica	n	2.1	[44, 97]
Lepidocrocita	Ortorrónica	p	2.06	[44]
Akaganeíta	Tetragonal	n	2.12	[44]
Ferrihidrita	Hexagonal	n	1.9	[44]
Hematita	Rombohedral	n	2.2	[44, 82, 92, 94, 95, 97, 99, 100, 101]
Magnetita	Cúbica	n, p	0.1	[44, 98]
Maghemita	Cúbica	n	2.03	[44, 96]
Bixbyíta	Ortorrónica	n	1.7	[93]
Épsilon	Ortorrónica	n	2.0	[93]
Wüstita	Cúbica	p	2.3	[44, 98]

### 2.1.3.1. Semiconductores

Así como los átomos o moléculas de un sólido cristalino se agrupan en cierto orden, los niveles de energía se agrupan en forma de bandas. La teoría de banda prohibida presenta dos bandas para un sólido cristalino: la banda de conducción (BC) y la banda de valencia (BV). Estas dos bandas están separadas por una zona prohibida llamada band gap ( $E_g$ ), ver

Figura 2.2 [88]. Para que un compuesto pueda ser un semiconductor, la característica esencial es que la separación entre la BC y la BV tiene que ser menor a 5 eV [44].

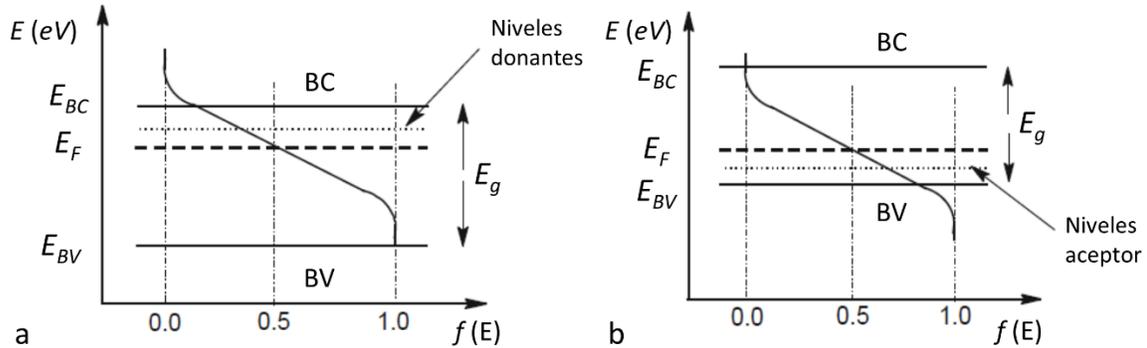


Figura 2.2 Diagramas de los niveles de energía de electrones: (a) semiconductor tipo *n* (b) semiconductor tipo *p*.  $E_{BC}$ ,  $E_{BV}$ ,  $E_g$  y  $E_F$  representan los bordes de energía de la banda de conducción, la banda de valencia, el band gap y el nivel de Fermi.

Fuente: Tomado de U. Ibrahim Gaya, 2014 [88].

En un semiconductor tipo *p*, la conductividad se da vía huecos ( $h^+$ ) y en un semiconductor tipo *n* implica electrones ( $e^-$ ) [44, 88]. Una gran variedad de materiales han sido reconocidos como semiconductores y cada uno se caracteriza por poseer cierto Band Gap como se observa en la Figura 2.3.

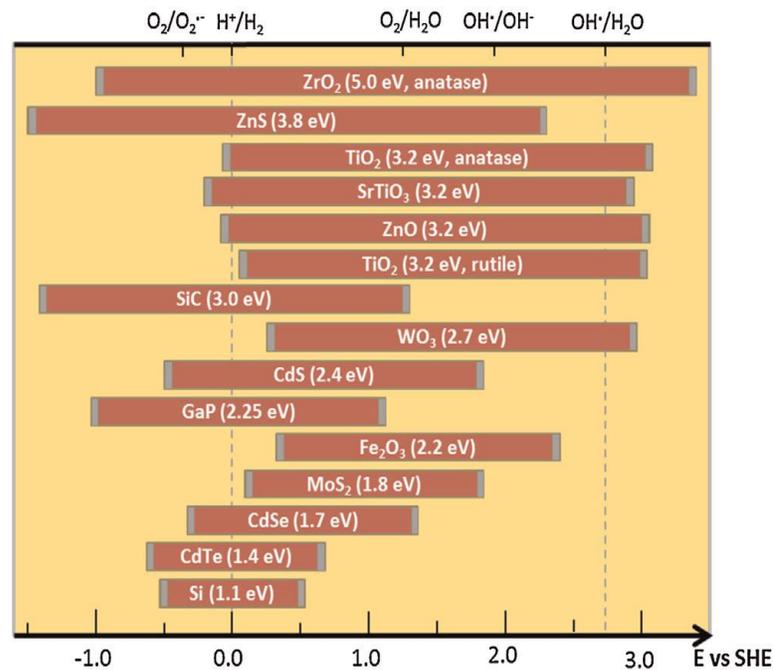


Figura 2.3 Semiconductores y su Band Gap (eV) contra el potencial de hidrógeno estándar (SHE).

Fuente: Tomado de R. Ahmad et al., 2016 [100].

El proceso fotocatalítico en un semiconductor (Figura 2.4) ocurre con la absorción de la radiación de luz de igual o mayor que la energía del band gap del semiconductor. Cuando la energía de la luz incidente es mayor que la energía del band gap del semiconductor, los electrones en la banda de valencia se excitarán y migrarán a la banda de conducción dejando huecos en la banda de valencia [44, 45, 50, 67, 92, 93, 100, 105].

La absorción de la luz causará la formación de un par de electrón/hueco ( $e^-/h^+$ ) en la región interfacial del sólido y en presencia de un campo eléctrico (cuando el sólido se encuentra en un electrolito) los electrones migrarán hacia adentro, hacia la mayor parte del sólido, y los huecos se moverán hacia la superficie del sólidos [44, 45, 50, 66, 67, 79, 92, 93, 100, 101, 105].

Los electrones en la banda de conducción podrían reaccionar con el  $H_2O_2$  y reducirlo a  $HO\cdot$  ver Ecuación 2.4 [44, 45, 65, 67, 73, 88]



Parcialmente, los huecos en la banda de valencia reaccionarán con las moléculas de agua y los iones hidroxilo para generar más radicales hidroxilo, ver Ecuación 2.5 y Ecuación 2.6. [45, 50, 67, 73, 88, 92, 100]



Las especies altamente reactivas ( $HO\cdot$ ) reaccionarán con los compuestos orgánicos recalcitrantes hasta degradarlos en compuestos inocuos.

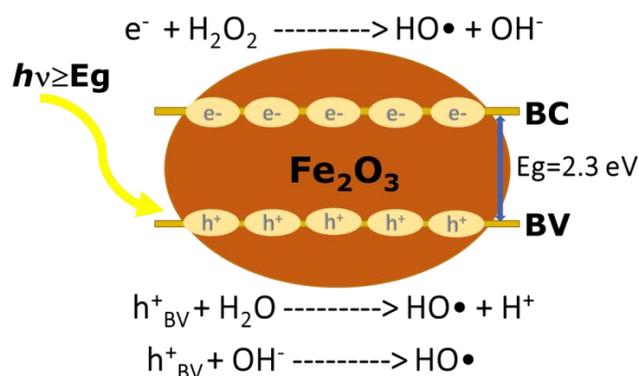


Figura 2.4 Mecanismos de reacción en un semiconductor de  $Fe_2O_3$ .

### 2.1.3.2. Ácidos de Lewis

Las propiedades de superficie del catalizador son un factor importante a considerar. Estas propiedades pueden ser físicas y químicas. Las propiedades físicas generalmente son el área superficial específica, el volumen de poro, la distribución del tamaño de poro y la resistencia mecánica. Las propiedades químicas juegan un papel más significativo en el mecanismo catalítico [51].

La superficie de los óxidos de hierro en solución acuosa es fácil de hidroxilar mediante la quimisorción disociativa de las moléculas de agua. Estos grupos hidroxilo pueden liberar protones y actuar como sitios ácidos de Brönsted. Por otro lado, las moléculas de agua adsorbidas pueden desorberse, generando la formación de cationes metálicos y oxígeno coordinado insaturado, que pueden actuar como ácidos y bases de Lewis respectivamente (Figura 2.5) [49, 51]. Los grupos hidroxilo superficiales y los sitios de Lewis son los responsables de las reacciones catalíticas [51, 106, 107].

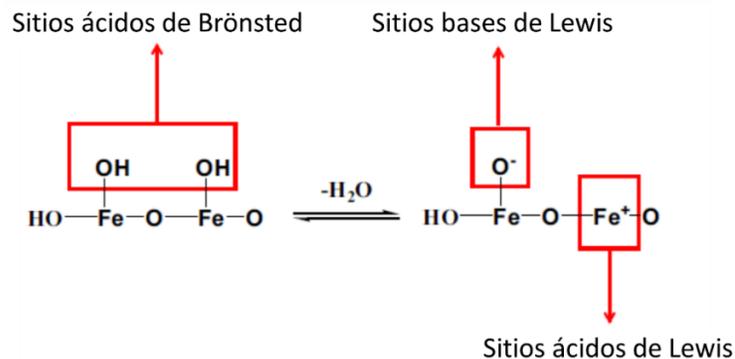


Figura 2.5 Sitios ácidos y bases de Lewis en óxidos de hierro.

Fuente: Tomado de J. Wang y Z. Bai, 2017 [51].

Se cree que tanto el sitio ácido de Brönsted como el sitio ácido de Lewis son los centros activos catalíticos de los catalizadores basados en hierro [49, 51, 106, 107].

## 2.2. Estructura y propiedades de las nanopartículas (NPs)

Las nanopartículas se definen como partículas con una dimensión entre 1 a 100 nm y se encuentran en el subconjunto de partículas coloidales (Figura 2.6) [101, 103, 108-110]. Un sistema coloidal es un sistema de dos fases constituido por un medio de dispersión y un

medio disperso. Ej. dispersiones (sólidos en líquido), emulsiones (líquido en líquido) y aerosoles (sólido, o líquido, en gas) [103].

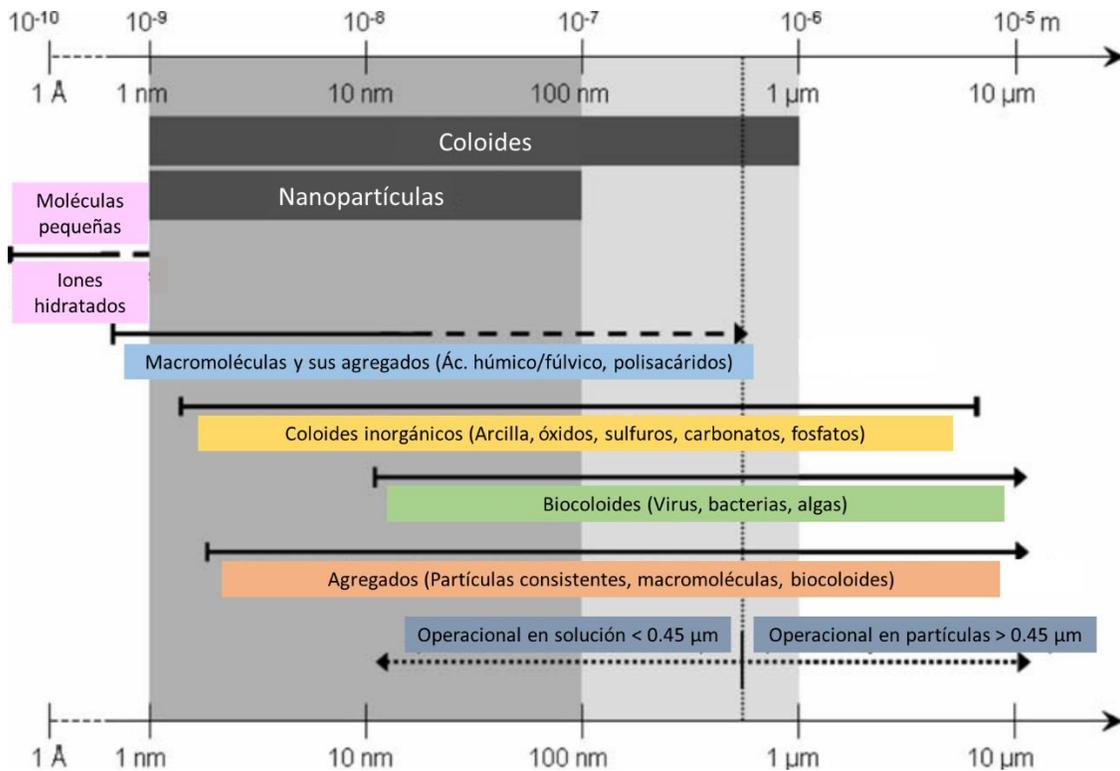


Figura 2.6 Dominios de tamaño de coloides y nanopartículas.

Fuente: Tomado de P. Christian et al., 2008 [103].

El agua juega un papel fundamental como solvente, gracias a su alta polaridad y constante dieléctrica ( $\epsilon = 80$ ) permite la disociación de especies iónicas; pero también, se puede comportar como un donante sigma ( $\sigma$ ) y reaccionar como un ligando nucleofílico para formar especies solvatadas del tipo  $M(H_2O)_n$  (ver Figura 2.7) [102].

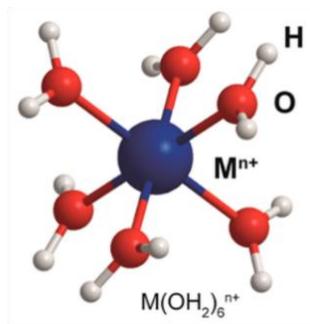


Figura 2.7 Estructura de un complejo de metal hexacuoso,  $M^{n+} = Fe^{2+}, Fe^{3+}, Zn^{2+}, In^{3+}, Ga^{3+}, Al^{3+}$ .

Fuente: Tomado de Y. S. Rim et al., 2015 [102].

### 2.2.1. Movilidad de las partículas en suspensión

El proceso de difusión de las partículas en el sistema de dispersión está controlado por varios factores, como las fuerzas gravitatorias, la flotabilidad y el movimiento browniano. Todos estos factores se pueden tomar en cuenta utilizando la ecuación de Stokes-Einstein (Ecuación 2.7) [103, 112]:

$$D_H = \frac{kT}{3\pi\eta D} \quad \text{Ecuación 2.7}$$

Dónde,  $D_H$ =Diámetro hidrodinámico,  $k$ =Constante de Boltzmann,  $T$ =Temperatura,  $\eta$ =Viscosidad del dispersante y  $D$ =Coeficiente de difusión traslacional.

En la Figura 2.8 se muestra una gráfica de las distancias promedio de la movilidad de las partículas de diferentes tamaños después de 20 unidades de tiempo. Esto muestra que la distancia alcanzada por una partícula de mayor tamaño (50 nm) será un orden de magnitud menor que la de una partícula de menor tamaño (0.5 nm) [103, 111, 112].

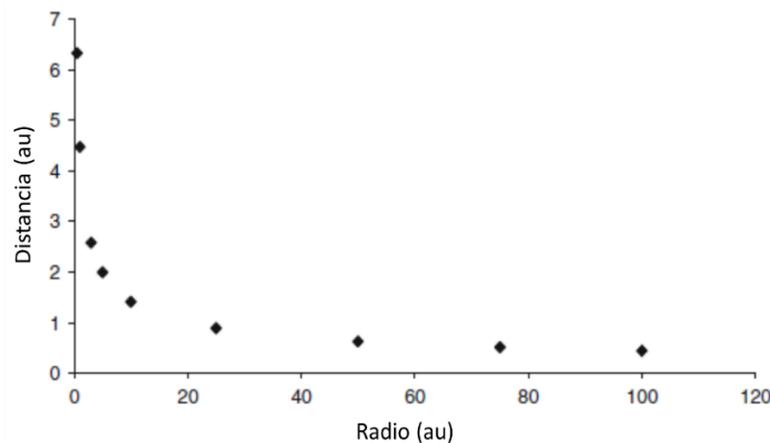


Figura 2.8 Dependencia de la velocidad de difusión en el radio de las partículas después de 20 segundos.

Fuente: Tomado de P. Christian et al., 2008 [103].

### 2.2.2. Catalizadores

Cualquier nanopartícula tendrá una relación de área de superficie a volumen muy alta. La relación del área de superficie al volumen se escala con el inverso del radio. Esto significa

que el porcentaje de átomos disponibles en la superficie de una partícula para catalizar una reacción también se escalará con el inverso del radio de la partícula [103].

Por ejemplo, P. Christian et al., 2008 [103] encontraron que una nanopartícula de oro con un diámetro de 5 nm tendrá un 31% de sus átomos en la superficie, mientras que a 50 nm esta disminuirá a un 3.4% y a 1 micra esta reducirá al 0.2%.

Es evidente que la interacción de los contaminantes con las nanopartículas depende de las características nanopartículas tales como: tamaño, composición, morfología, estructura, porosidad, agregación / desagregación. Sin embargo, se requiere más investigación para determinar y cuantificar esta dependencia.

### **2.3. Compuestos orgánicos recalcitrantes**

Los pesticidas representan una solución eficaz para controlar o matar roedores, hongos, insectos y malas hierbas indeseadas en los cultivos, escuelas, industrias, áreas recreativas, hogares, entre otros. Además, aseguran una mayor producción de alimentos y previenen enfermedades transmitidas por vectores [50, 77, 114-116].

Por otra parte, estas sustancias químicas tóxicas son dañinas para la flora y la fauna del medio ambiente. La mayoría de estos compuestos orgánicos recalcitrantes al no ser tratados adecuadamente, pueden persistir en suelos y sedimentos acuáticos; en donde suelen bioacumularse en numerosas especies y biomagnificarse a través de todas las redes tróficas. Simultáneamente, estos compuestos tóxicos pueden causar cáncer, acidificación, eutrofización, ecotoxicidad, alergias, resistencia a antibióticos, trastornos endocrinos, entre otros [48, 51, 77, 78, 114-120].

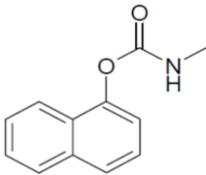
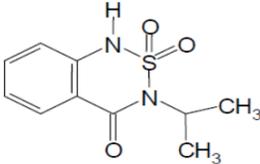
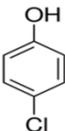
Desde el descubrimiento del DDT (Dicloro difenil tricloroetano) en 1940, numerosos pesticidas (organoclorados, organofosforados, piretroides, carbamatos, derivados de triazinas, entre otros) y derivados del Fenol se han fabricado y utilizado ampliamente en todo el mundo [46, 48, 50, 114-117, 120]. Los compuestos fenólicos ampliamente utilizados en productos farmacéuticos, tintes, fotografía, industrias papeleras, cosméticos y otros; también son considerados altamente peligrosos y persistentes a la degradación, su alta toxicidad afecta a los seres humanos, animales y plantas [48, 64, 80, 81, 123].

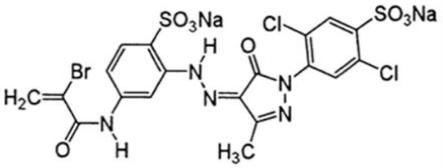
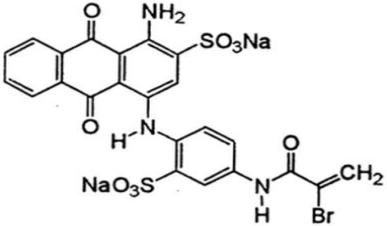
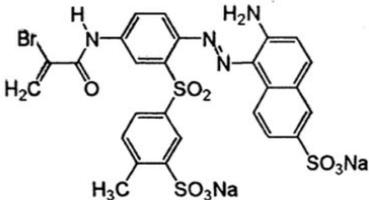
Por otro lado, los colorantes de uso textil considerados también como compuestos orgánicos recalcitrantes por poseer una estructura química difícil de degradar se clasifican en: azo, antraquinonas, quinonas, ftalocianinas y flavonoides. Estas estructuras moleculares que posee cada colorante los cataloga como los compuestos más problemáticos en el medio ambiente, debido a que son compuestos tóxicos persistentes [54, 57, 124, 125].

Al mismo tiempo, los colorantes utilizados en el teñido de textiles e hilos, industrias del cuero, cosméticos, impresiones y plásticos representan un problema después de ser utilizados. Si los desechos de los diferentes procesos no son tratados adecuadamente y son vertidos al drenaje o a los cuerpos de agua, estas mezclas coloridas contaminan las barrancas y los ríos e impiden el paso de la luz solar, agotan el oxígeno disuelto (OD) y las moléculas de los colorantes se descomponen en subproductos potencialmente cancerígenos. En consecuencia, la flora y la fauna mueren y el agua es inasequible para el uso cotidiano del ser humano [54, 55, 57, 61, 83, 124-126].

En la Tabla 2.4 se muestran algunas propiedades fisicoquímicas de los compuestos orgánicos recalcitrantes que se utilizaron como contaminantes modelo en los procesos de fotodegradación y degradación en esta investigación.

Tabla 2.4 Estructuras y propiedades fisicoquímicas de compuestos orgánicos recalcitrantes

Compuesto / Familia química	Estructura química	PM (g/mol)	pKa	Referencia
Carbarilo / Carbamatos		201.2	10.4	[115]
Basagran 480 / Benzotiadiazol		240.28	3.3	[121, 122]
4-Clorofenol / Fenol		128.6	9.37	[123]

RY-39 / Azoico		699.25	-	[124 -127]
RB-69 / Antraquinonas		666.39	-	[128]
RR-84 / Azoico		753.53	-	[90, 126, 129]

### 3. Metodología

Los reactivos químicos utilizados en esta investigación se adquirieron de diferentes distribuidores y se utilizaron sin ninguna purificación adicional. Los pesticidas Carbarilo y el Basagran 480 fueron adquiridos de los distribuidores Bayer y BASF respectivamente. Los colorantes de uso textil Reactive Yellow 39 (RY-39), Reactive Blue 69 (RB-69) y Reactive Red 84 (RR-84) se adquirieron de la industria textil Tamakani, ubicada en el estado de Morelos. El compuesto 4-Clorofenol se adquirió de Aldrich. Las sales de hierro  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  y  $\text{FeCl}_2$ , el Peróxido de Hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) al 30 %, el Ácido Sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) al 98-99 %, el Biftalato de Potasio ( $\text{C}_6\text{H}_4\text{COOHCOOK}$ ) al 99.9 %, el Dicromato de Potasio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) al 99.4 %, el Sulfato de Mercurio ( $\text{HgSO}_4$ ) al 99.8 % y el Sulfato de Plata ( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ) al 99.5 % se obtuvieron de FERMONT. El Ácido Clorhídrico ( $\text{HCl}$ ) al 36.5-38 % se adquirió de J. T. BAKER. El agua desionizada se obtuvo a partir de un sistema de agua Milli-Q (18.2 M $\Omega$ ).

#### 3.1. Síntesis de las NPs de óxido de hierro

La síntesis de las NPs de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  utilizadas en esta investigación se obtuvieron empleando las condiciones del proceso Fenton ( $\text{pH} \leq 3$ ,  $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ ). Por esta razón, se prepararon soluciones acuosas frescas de sales de hierro de  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  y  $\text{FeCl}_2$  a una concentración de 0.001 M a pH 2.4 y pH 2.9, cada una de estas mezclas fueron almacenadas en frascos de plástico color ámbar de 1 L para ser utilizadas según los experimentos a realizar. Una alícuota de estas soluciones de sal de hierro se diluyó con agua desionizada y finalmente se añadió  $\text{H}_2\text{O}_2$  para obtener en el sistema una  $C_{\text{Fe}^{n+}} = 0.0001$  M y  $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0.02$  M respectivamente. La mezcla, si era necesario, se ajustó a pH 2.5 o pH 3 con Ácido Sulfúrico o Ácido Clorhídrico dependiendo del anión presente en la sal de hierro. El volumen final del sistema catalítico se fijó en 0.5 L.

## 3.2. Caracterización de las nanopartículas de óxido de hierro

### 3.2.1. Determinación del tamaño de partícula mediante analizadores DLS

Para detectar la presencia de nanopartículas, en el sistema Fenton a pH 2.5 y pH 3, se emplearon dos analizadores detectores de partículas DLS de las marcas Microtrac Nano-Flex y Malvern ZetaSizer. En cuatro vasos de precipitado de vidrio, se vertieron en cada uno 100 mL de las mezclas acuosas de:  $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{FeCl}_2/\text{H}_2\text{O}_2$  preparadas como se describe en la sección 3.1. La sonda externa del instrumento Microtrac Nano-Flex midió directamente cada una de las mezclas acuosas durante 1 minuto, tomando como referencia el índice de refracción de la Hematite (2.94) y el índice de refracción del agua (1.33) en condiciones de temperatura ambiente. Para el caso del instrumento Malvern ZetaSizer una alícuota de la muestra se colocó en una celda de  $1 \text{ cm}^3$  para realizar el análisis; también tomando como referencia el índice de refracción de la Hematite (2.94), el índice de refracción del agua (1.33), la viscosidad dinámica (0.887 cP) y la temperatura del agua (25 °C).

### 3.2.2. Microscopía de Transmisión de Electrones de Alta Resolución

Para corroborar la presencia de nanopartículas e identificar las fases del material que se forman en el sistema Fenton a pH 2.5 y pH 3, se utilizó un Microscopio de Transmisión de Electrones de Alta Resolución. En una rejilla de cobre se colocaron dos gotas de la mezcla acuosa de  $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  y el agua se evaporó en una atmósfera de nitrógeno. Posteriormente las NPs formadas se analizaron en un microscopio Tecnai G2-F30, operado a 300 kV con una resolución puntual de 0.20 nm y  $C_s = 1.2 \text{ nm}$ .

### 3.2.3. Difracción de Rayos X

Para confirmar el tamaño de cristal promedio de las NPs del material obtenido y corroborar las fases de los materiales presentes en el sistema Fenton se realizaron análisis de XRD. Para cumplir con este objetivo, se prepararon 16 L de mezcla acuosa de  $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  a pH 3. Después de 10 días de reposo se obtuvo un precipitado de las NPs de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  aglomeradas en el fondo del reactor. Posteriormente se decantó el sobrenadante y se evaporó el agua remanente, a temperatura ambiente, en una caja de guantes burbujeando en el "reactor"

gas nitrógeno. El sólido obtenido de color marrón rojizo se analizó por XRD. El difractómetro que se empleó para estos análisis fue de la marca RIGAKU, modelo DMAX 2200, con una fuente de Rayos X, una Cuka  $1.54 \text{ \AA}$  y un monocromador de grafito secundario. Los difractogramas se midieron a una velocidad de barrido de  $0.02^\circ$  y 2 segundos en cada etapa que opera a 40 kV, 40 mA.

### **3.3. Determinación de la concentración de los iones de hierro**

Los análisis por ICP-OES y voltamperometría cíclica se llevaron a cabo después de haber determinado por HR-TEM y XRD que las NPs y el precipitado obtenidos son compuestos de hierro.

#### **3.3.1. Espectroscopia de Emisión Óptico con Plasma Acoplado Inductivamente**

Por ICP-OES se determinó la concentración de iones de hierro libres en el sobrenadante que se obtuvo al dejar precipitar a las NPs de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  de la mezcla acuosa  $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  (Como se describe en la sección 3.1). Para determinar la concentración de los iones de hierro libre en el ICP-OES se determinó la curva de calibración al estándar de Hierro puro (> 99 %). La curva de calibración se estableció para una serie de concentraciones de 5, 3, 1 y 0.016 mg/L de Fe. En el ICP-OES se buscó la longitud de onda espectral correspondiente al Hierro ( $\lambda = 238.204$ ) para determinar a esa longitud de onda las intensidades correspondientes a cada una de las concentraciones de la curva de calibración y de las muestras del sobrenadante. A la curva de calibración se le aplicó regresión lineal para determinar la ecuación, dado que existe una relación lineal entre la variable medida “Y” (Intensidad) y la concentración del estándar de Hierro, “X”. El equipo empleado para estas mediciones fue un ICP-OES de la marca HORIBA, modelo ULTIMA 2.

#### **3.3.2. Voltamperometría Cíclica**

Con el fin de detectar la posible presencia de iones de hierro libre en el sistema Fenton ( $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ ) se realizaron mediciones voltamperométricas in situ. Para determinar la concentración de los iones de hierro libre se estableció la curva de calibración para una serie de concentraciones de  $1 \times 10^{-7}$ ,  $1 \times 10^{-6}$  y  $1 \times 10^{-4}$  M de hierro. También se analizó el

electrolito soporte ( $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ ), la mezcla acuosa del  $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}$  y el sobrenadante que se obtuvo al dejar precipitar las NPs de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Todas las muestras antes de ser analizadas se mantuvieron durante 3 minutos en condiciones de agitación, al mismo tiempo se burbujeó gas nitrógeno con el fin de eliminar la presencia de oxígeno. Para la determinación de los análisis de voltamperometría cíclica se utilizó un Potenciostato-Galvanostato de la marca Bas 100 W. Para llevar a cabo el proceso de medición electroquímica se utilizó una celda de vidrio Pyrex® y tres electrodos. Como contraelectrodo se utilizó un espiral de platino; como electrodo de referencia se usó un electrodo de Plata/Cloruro de Plata ( $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ) y como electrodo de trabajo se utilizó un electrodo de carbón vítreo. Con el fin de conseguir una superficie limpia y reproducible, el electrodo de trabajo fue pulido con alúmina de diferentes tamaños de partícula hasta alcanzar un brillo especular, posteriormente fue sometido a ultrasonido para eliminar las impurezas durante 4 minutos cada vez que se realizaba el análisis. La ventana de potencial del proceso de electroanálisis se estableció en un intervalo de -0.2 a 1 V, con una velocidad de barrido de 0.05 V/s.

### **3.4. Propiedades catalíticas de las NPs de $\text{Fe}_2\text{O}_3$ preparadas con diferentes precursores de hierro: $\text{FeSO}_4$ , $\text{FeCl}_3$ , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ y $\text{FeCl}_2$**

Mezclas sintéticas de pesticidas: Carbarilo y Basagran 480; Colorantes: RY-39, RB-69 y RR-84; y 4-Clorofenol se utilizaron como contaminantes modelo para probar las propiedades catalíticas de las NPs de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Al comienzo de la reacción de degradación la concentración inicial de los contaminantes fue de 100 mg/L, excepto para el Carbarilo fue de 60 mg/L. La mezcla de reacción se colocó en un reactor discontinuo de 0.6 L y los contaminantes se degradaron bajo agitación constante y condiciones de iluminación u oscuridad. Para los procesos fotocatalíticos se utilizó una lámpara de uso doméstico de 15 W con un espectro de emisión radiación visible y una cantidad mínima de radiación UV ( $\leq 3\%$ ) [42]. La reacción en condiciones de oscuridad se garantizó usando matraces actínicos Erlenmeyer.

Para monitorear los cambios en la concentración de los contaminantes durante la reacción química, se utilizó un espectrofotómetro UV-Vis de la marca Hach DR-6000. Los niveles de mineralización de los contaminantes se garantizaron determinando la DQO al inicio y final de la reacción.

### 3.4.1. Demanda Química de Oxígeno

La curva de calibración para los análisis de DQO se estableció con una solución patrón de Biftalato de Potasio ( $C_6H_4COOHCOOK$ ). La solución digestora se preparó con Dicromato de Potasio ( $K_2Cr_2O_7$ ), Ácido Sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), Sulfato de Mercurio ( $HgSO_4$ ) y agua desionizada. La solución ácida se preparó con Sulfato de Plata ( $Ag_2SO_4$ ) y Ácido Sulfúrico ( $H_2SO_4$ ). Para el análisis de DQO se tomaron muestras al principio y al final de la reacción catalítica. Estas muestras se disolvieron con solución ácida y solución digestora de baja concentración ( $< 100$  mg/L) de acuerdo con el procedimiento de la Norma Mexicana NMX-AA-030-SCFI-2001.

### 3.4.2. Curva de calibración de los contaminantes orgánicos

La curva de calibración se determinó con la finalidad de estar completamente seguros que el intervalo de concentración que se estableció para cada contaminante es confiable. Para el Carbarilo se observó una linealidad en un intervalo de concentración de 5 - 60 mg/L, el Basagran 480 presento una linealidad en un intervalo de 5 - 100 mg/L, los colorantes de uso textil RY-39, RB-69 y RR-84 la linealidad se estableció en un intervalo de 2.5 - 100 mg/L y para el 4-Clorofenol en un intervalo de 20 - 240 mg/L.

## 3.5. Estudio cinético de la degradación de los compuestos orgánicos

Se aplicó un análisis estadístico a los datos obtenidos de los procesos de fotodegradación y degradación de los pesticidas, los colorantes textiles y del 4-Clorofenol. Con la finalidad de obtener la cinética de degradación que representa a cada una de las reacciones de fotodegradación y degradación. También se determinó que precursor de hierro es más eficiente en el proceso de reacción, determinando las constantes de velocidad de degradación ( $k$ ). Simultáneamente se obtuvo el nivel de significancia que existe entre cada uno de los precursores de hierro aplicando una comparación de medias con un nivel de confianza del 95 %.

## 4. Resultados y discusión

### 4.1. Determinación del tamaño de partícula mediante dispersión dinámica de luz

#### 4.1.1. Microtrac Nano-Flex

Se prepararon mezclas acuosas frescas de  $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{FeCl}_2/\text{H}_2\text{O}_2$  a pH 2.5 y pH 3, como se menciona en la sección 3.1, para ser analizadas con el instrumento Nano-Flex y determinar la presencia de material nanoestructurado.

Este análisis sugiere la presencia de nanopartículas y micropartículas en mezclas acuosas de sales de hierro con peróxido de hidrógeno preparadas a pH 2.5 y pH 3, los cuales se aprecian en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1 Tamaño de partículas detectadas en suspensiones acuosas de sales de hierro y peróxido de hidrógeno con el instrumento Nano-Flex

Suspensiones acuosas	Distribución de tamaño (nm),	
	pH 2.5	pH 3
$\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$	< 3	< 3
$\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	20 - 110	90 - 110 y 400 - 800
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{H}_2\text{O}_2$	70 - 500	80 - 120 y 400 - 600
$\text{FeCl}_2/\text{H}_2\text{O}_2$	110 - 800	90 - 600 y 700 - 3000

En la Figura 4.1 y la Figura 4.2 se muestran la distribución de tamaño de partícula promedio obtenida a pH 2.5 y pH 3 para cada sistema acuoso.

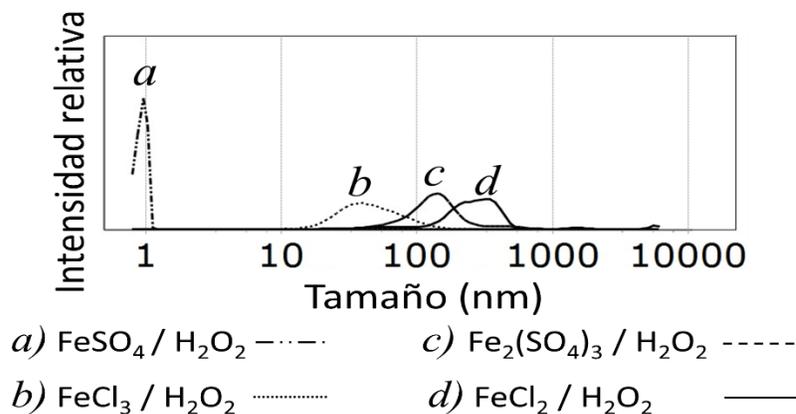


Figura 4.1 Distribución de tamaño de partícula detectadas en mezclas acuosas de cuatro sales de hierro con  $\text{H}_2\text{O}_2$  preparadas a pH 2.5, obtenidas con el instrumento Nano-Flex.

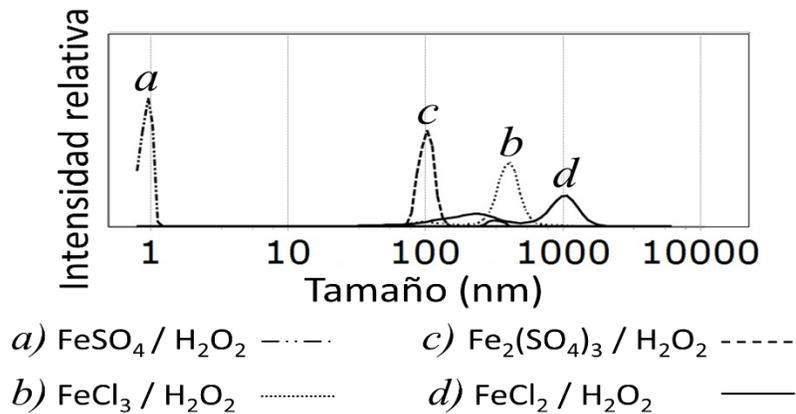


Figura 4.2 Distribución de tamaño de partícula detectadas en mezclas acuosas de cuatro sales de hierro con  $\text{H}_2\text{O}_2$  preparadas a pH 3, obtenidas con el instrumento Nano-Flex.

Los resultados de este primer análisis indican la presencia de partículas de diferentes tamaños desde 1 - 100 nm y otras con tamaño micro ( $> 100$  nm). Para confirmar estos datos se utilizó otro equipo analizador de partículas DLS (Malvern ZetaSizer).

#### 4.1.2. Malvern ZetaSizer

La corroboración de la presencia de partículas y nanopartículas en las mezclas acuosas frescas de  $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{FeCl}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ , pH 2.5 y pH 3, se realizó con el equipo ZetaSizer.

En la Tabla 4.2 se muestra el tamaño de la partícula detectadas en mezclas acuosas de sales de hierro con peróxido de hidrógeno preparadas a pH 2.5 y pH 3. Estos resultados corroboran la presencia de partículas de diferentes tamaños desde 1 - 100 nm y otras con tamaño micro ( $> 100$  nm), coincidiendo con los resultados obtenidos con el equipo Nano-Flex.

También se puede observar que con ambos equipos de DLS a pH 2.5 y pH 3 el sistema de  $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  muestra la distribución de tamaño de partícula más pequeño y el sistema  $\text{FeCl}_2/\text{H}_2\text{O}_2$  muestra la distribución de tamaño de partícula más grande. Los sistemas  $\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{H}_2\text{O}_2$  tienen un tamaño de partícula intermedio entre los dos sistemas mencionados anteriormente. Es decir, estos resultados sugieren que hay una variación en el tamaño de las nanopartículas dependiendo el precursor de hierro siguiendo

este orden  $\text{FeSO}_4 < \text{FeCl}_3 < \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 < \text{FeCl}_2$ . Por consiguiente, ya desde este momento se puede esperar que en los procesos fotocatalíticos y catalíticos haya una influencia por el tamaño de partícula; así, menor tamaño de partícula mayor área de superficie y actividad catalítica mayor.

Tabla 4.2 Tamaño de partículas detectadas en suspensiones acuosas de sales de hierro y peróxido de hidrógeno con el instrumento ZetaSizer

Suspensiones acuosas	Distribución de tamaño (nm), pH 2.5	Distribución de tamaño (nm), pH 3
$\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$	< 3 y 20 - 40	20 - 40 y 70 - 100
$\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	2 - 4, 15 - 40 y 100 - 400	30 - 80 y 100 - 400
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{H}_2\text{O}_2$	3 - 6 y 400 - 600	2 - 4, 50 - 70 y 100 - 300
$\text{FeCl}_2/\text{H}_2\text{O}_2$	20 - 40, 70 - 200 y 400 - 600	60 - 80 y 200 - 400

La Figura 4.3 y la Figura 4.4 revelan la distribución de tamaño de partícula obtenida a pH 2.5 y pH 3 para cada sistema acuoso.

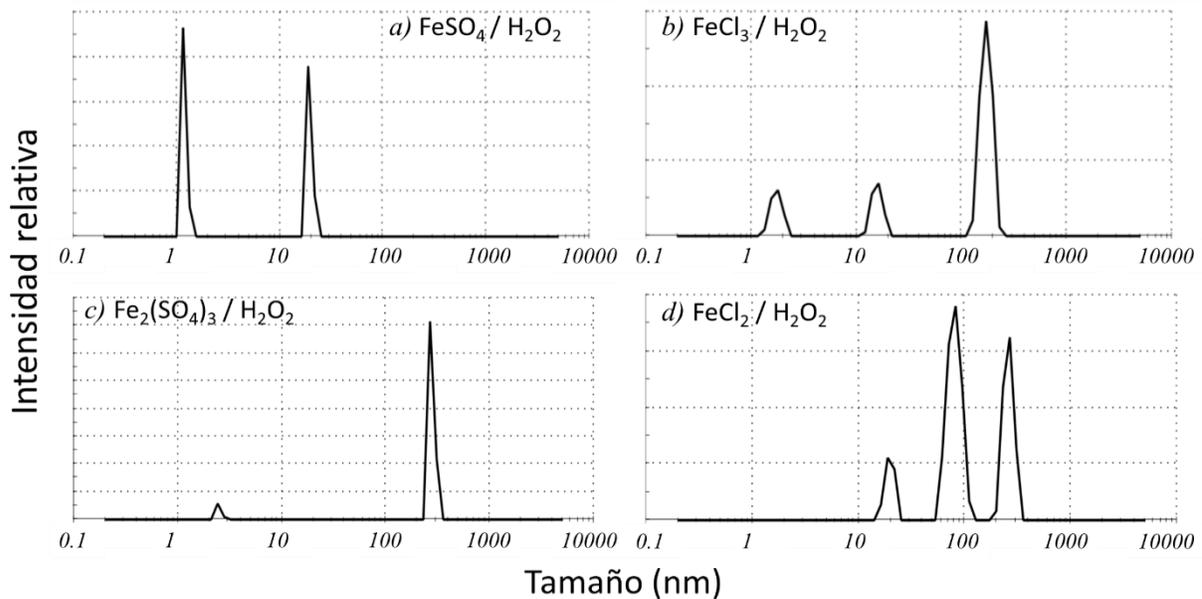


Figura 4.3 Distribución de tamaño de partículas detectadas en mezclas acuosas de cuatro sales de hierro con  $\text{H}_2\text{O}_2$  preparadas a pH 2.5, obtenidas con el instrumento ZetaSizer.

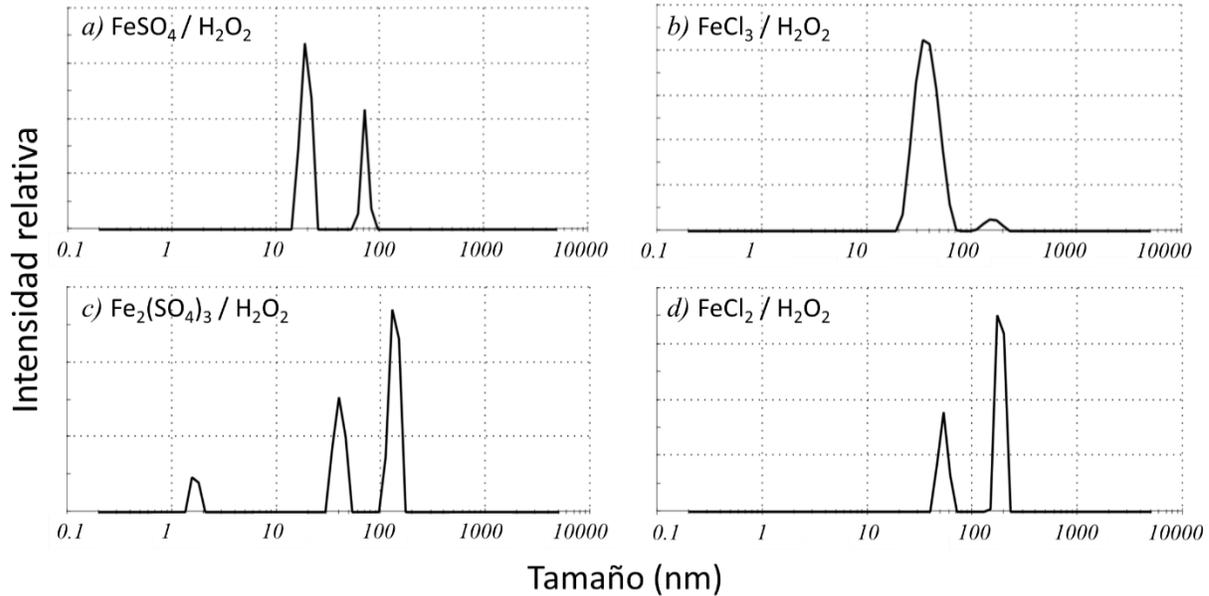


Figura 4.4 Distribución de tamaño de partículas detectadas en mezclas acuosas de cuatro sales de hierro con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> preparadas a pH 3, obtenidas con el instrumento ZetaSizer.

Evidentemente, estos resultados obtenidos por dos analizadores de partículas DLS diferentes indican que en los sistemas FeSO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y FeCl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> existe la presencia de nanopartículas y algunas micropartículas. Por lo tanto, estos resultados sugieren que la mezcla acuosa de FeSO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (proceso Fenton) es un sistema heterogéneo donde las nanopartículas suspendidas podrían ser óxidos de hierro o hidróxidos de hierro u oxohidróxidos de hierro o una mezcla de ellos que es necesario identificar.

## 4.2. Análisis morfológico por Microscopía de Transmisión de Electrones de Alta Resolución

La microscopía de transmisión de electrones de alta resolución se empleó para identificar las fases de óxidos y oxohidróxidos de hierro en mezclas acuosas frescas preparadas con FeSO<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a pH 2.5 y pH 3.

Los análisis por HR-TEM de varias muestras y de donde se seleccionó cuatro nanopartículas preparadas a pH 2.5 (Figura 4.5) y de otras cuatro nanopartículas preparadas a pH 3 (Figura 4.6), muestran una mezcla de diferentes fases de óxidos y

oxohidróxidos de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO(OH)}$ ) en cada partícula. En la Figura 4.5a, se identificaron dos fases de oxohidróxidos de hierro, Goethita ( $\alpha\text{-FeO(OH)}$ , JCPDS 29-0713) y Akaganeíta ( $\beta\text{-FeO(OH)}$ , JCPDS 34-1266) con distancias interplanares de 2.45 y 2.55 Å respectivamente y dos óxidos de hierro, Hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , JCPDS 01-1053) y Maghemita C ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , JCPDS 39-1346) con distancias interplanares de 2.51 y 2.64 Å respectivamente. En la Figura 4.5b, se encontró una fase de oxohidróxido de hierro, Goethita ( $\alpha\text{-FeO(OH)}$ , JCPDS 29-0713) con distancia interplanar de 2.58 Å y dos fases de óxidos de hierro, Hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , JCPDS 01-1053) y Épsilon ( $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , JCPDS 52-1449) con distancias interplanares de 2.51 y 2.56 Å respectivamente. En la Figura 4.5c, se identificaron dos fases de oxohidróxidos de hierro, Goethita ( $\alpha\text{-FeO(OH)}$ , JCPDS 29-0713) y Ferrihidrita ( $\text{FeO(OH)}$ , JCPDS 46-1315) con distancias interplanares de 2.25 y 3.13 Å respectivamente y dos óxidos de hierro, Maghemita C ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , JCPDS 39-1346) y Épsilon ( $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , JCPDS 52-1449) con distancias interplanares de 2.64 y 2.96 Å respectivamente. En la Figura 4.5d, se identificaron dos fases de oxohidróxidos de hierro, Goethita ( $\alpha\text{-FeO(OH)}$ , JCPDS 29-0713) y Akaganeíta ( $\beta\text{-FeO(OH)}$ , JCPDS 34-1266) con distancias interplanares de 2.45 y 2.55 Å respectivamente y una fase de óxido de hierro, Hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , JCPDS 01-1053) con distancia interplanar de 2.51 Å.

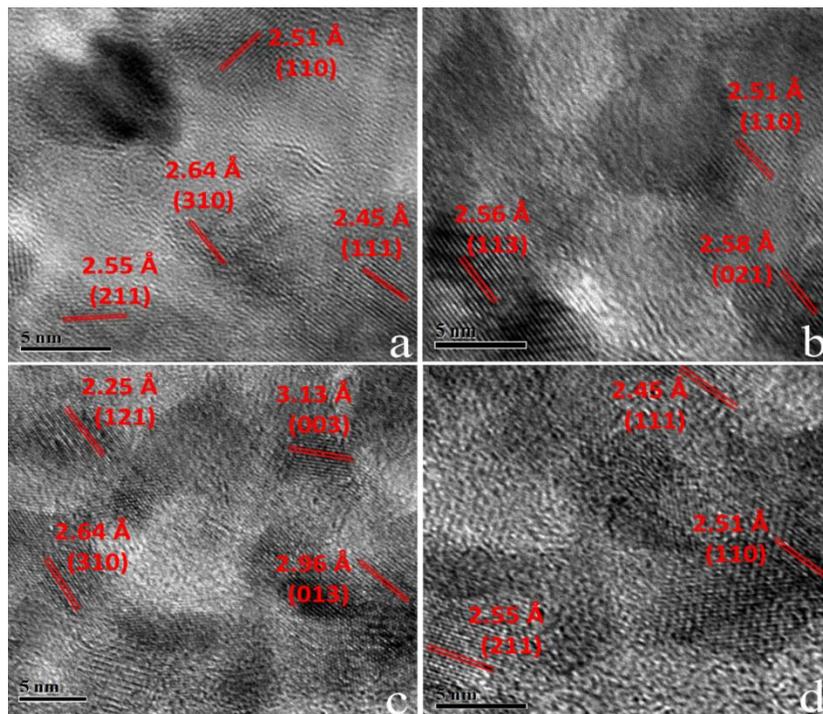


Figura 4.5 Micrografías HR-TEM de NPs de  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO(OH)}$  preparadas con  $\text{FeSO}_4$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$  a pH 2.5.

En la Tabla 4.3 se muestran las fases de  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO(OH)}$  que se identificaron en cada una de las nanopartículas a pH 2.5. En estas cuatro nanopartículas se identificaron un total de catorce fases, siete oxohidróxidos de hierro y siete óxidos de hierro. Cabe resaltar que algunas fases de  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO(OH)}$  se repiten en las cuatro nanopartículas, siendo Goethita y Hematita las que más predominan. Por otra parte, se aprecia que algunas fases de  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO(OH)}$  pueden detectarse en los mismos planos como es el caso de la Akaganeíta, Hematita y Maghemita C; sin embargo, también se observa que algunas fases de  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO(OH)}$  pueden detectarse en planos diferentes y como consecuencia con distancias interplanares diferentes, como es el caso del oxohidróxido (Goethita) y el óxido (Épsilon).

Tabla 4.3 Fases de  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO(OH)}$  identificadas por HR-TEM a pH 2.5

Micrografía	Distancia interplanar, Å	hkl	Formula	Fase	JC PDS
a	2.45	(111)	$\alpha\text{-FeO(OH)}$	Goethita	029-0713
	2.55	(211)	$\beta\text{-FeO(OH)}$	Akaganeíta	034-1266
	2.51	(110)	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Hematita	001-1053
	2.64	(310)	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Maghemita C	039-1346
b	2.58	(021)	$\alpha\text{-FeO(OH)}$	Goethita	029-0713
	2.51	(110)	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Hematita	001-1053
	2.56	(113)	$\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Épsilon	052-1449
c	2.25	(121)	$\alpha\text{-FeO(OH)}$	Goethita	029-0713
	3.13	(003)	$\text{FeO(OH)}$	Ferrihidrita	046-1315
	2.64	(310)	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Maghemita C	039-1346
	2.96	(013)	$\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Épsilon	052-1449
d	2.45	(111)	$\alpha\text{-FeO(OH)}$	Goethita	029-0713
	2.55	(211)	$\beta\text{-FeO(OH)}$	Akaganeíta	034-1266
	2.51	(110)	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Hematita	001-1053

En la Figura 4.6a, se identificó una fase de oxohidróxido de hierro, Goethita ( $\alpha\text{-FeO(OH)}$ , JCPDS 29-0713) con distancia interplanar de 2.18 Å y tres óxidos de hierro, Hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , JCPDS 01-1053), Maghemita C ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , JCPDS 39-1346) y Épsilon ( $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , JCPDS 52-1449) con distancias interplanares de 2.69, 2.64 y 2.56 Å respectivamente. En la Figura 4.6b, se encontró una fase de oxohidróxido de hierro, Goethita ( $\alpha\text{-FeO(OH)}$ , JCPDS 29-0713) con distancia interplanar de 2.58 Å y tres fases de óxidos de hierro, Hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , JCPDS 01-1053), Maghemita C ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , JCPDS 39-1346) y Épsilon ( $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , JCPDS 52-1449) con distancias interplanares de 2.20, 2.64 y 2.96 Å respectivamente. En la Figura 4.6c, se identificaron tres fases de oxohidróxidos de hierro, Goethita ( $\alpha\text{-FeO(OH)}$ ,

JCPDS 29-0713), Ferrihidrita ( $\text{FeO}(\text{OH})$ , JCPDS 46-1315) y Akaganeíta ( $\beta\text{-FeO}(\text{OH})$ , JCPDS 34-1266) con distancias interplanares de 2.58, 3.13 y 2.55 Å respectivamente y un óxido de hierro, Épsilon ( $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , JCPDS 52-1449) con distancia interplanar de 2.96 Å. En la Figura 4.6d, se encontraron dos fases de oxohidróxidos de hierro, Goethita ( $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ , JCPDS 29-0713) y Ferrihidrita ( $\text{FeO}(\text{OH})$ , JCPDS 46-1315) con distancias interplanares de 2.18 y 3.13 Å respectivamente y dos fases de óxidos de hierro, Maghemita C ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , JCPDS 39-1346) y Épsilon ( $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , JCPDS 52-1449) con distancias interplanares de 2.64 y 2.56 Å respectivamente.

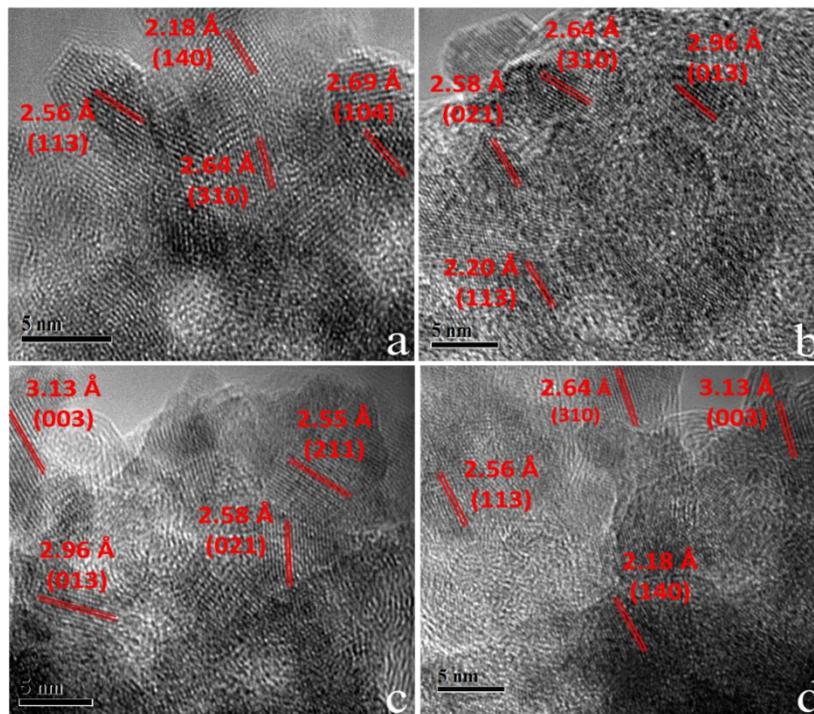


Figura 4.6 Micrografías HR-TEM de NPs de  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO}(\text{OH})$  preparadas con  $\text{FeSO}_4$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$  a pH 3.

En la Tabla 4.4 se aprecian las fases de  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO}(\text{OH})$  que se identificaron en cada una de nanopartículas obtenidas a pH 3. En estas cuatro nanopartículas se identificaron un total de dieciséis fases, siete oxohidróxidos de hierro y nueve óxidos de hierro. Cabe resaltar que algunas fases de  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO}(\text{OH})$  se repiten en las cuatro nanopartículas, siendo Goethita, Épsilon y Maghemita C las que más prevalecen. Por otra parte, se observa que algunas fases de  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO}(\text{OH})$  pueden detectarse en los mismos planos como es el caso de la Maghemita C y la Ferrihidrita; sin embargo, algunas fases de  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO}(\text{OH})$  también

pueden detectarse en planos diferentes y como consecuencia con distancias interplanares diferentes, como es el caso de la Goethita, Hematita y Épsilon.

Tabla 4.4 Fases de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-FeO(OH) identificadas por HR-TEM a pH 3

Micrografía	Distancia interplanar, Å	hkl	Formula	Fase	JC PDS
a	2.18	(140)	α-FeO(OH)	Goethita	029-0713
	2.69	(104)	α- Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Hematita	001-1053
	2.64	(310)	γ- Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Maghemita C	039-1346
	2.56	(113)	ε- Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Épsilon	052-1449
b	2.58	(021)	α-FeO(OH)	Goethita	029-0713
	2.20	(113)	α- Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Hematita	001-1053
	2.64	(310)	γ- Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Maghemita C	039-1346
	2.96	(013)	ε- Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Épsilon	052-1449
c	2.58	(021)	α-FeO(OH)	Goethita	029-0713
	2.55	(211)	β-FeO(OH)	Akaganeíta	034-1266
	3.13	(003)	FeO(OH)	Ferrihidrita	046-1315
	2.96	(013)	ε- Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Épsilon	052-1449
d	2.18	(140)	α-FeO(OH)	Goethita	029-0713
	3.13	(003)	FeO(OH)	Ferrihidrita	046-1315
	2.64	(310)	γ- Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Maghemita C	039-1346
	2.56	(113)	ε- Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Épsilon	052-1449

De esta manera, con los resultados obtenidos por HR-TEM se comprobó que las nanopartículas detectadas por los analizadores de DLS, Microtrac Nano-Flex y Malvern ZetaSizer, pertenecen a diferentes fases de óxidos de hierro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y oxohidróxidos de hierro (FeO(OH)).

### 4.3. Análisis estructural mediante Difracción de Rayos X

Por DRX se obtuvo el patrón de difracción del precipitado recolectado de la mezcla acuosa FeSO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> preparada en condiciones de pH 3, ver Figura 4.7. Como se puede observar en esta figura, el difractograma obtenido presenta diferentes picos que pueden estar relacionados con diferentes fases cristalinas de óxidos y de oxohidróxidos de hierro.

La Goethita (α-FeOOH - JCPDS 29-0713) es el compuesto dominante en la muestra con picos de difracción, de mayor intensidad, correspondiente a los planos (110), (130), (111) y (221) a 21.20°, 33.28°, 36.64° y 53.09° respectivamente y con una estructura cristalina

ortorrómbica. El pico a  $2\theta = 26.76^\circ$  indica la presencia de Akaganeíta ( $\beta\text{-FeO(OH)}$  - JCPDS 34 1266) correspondiente al plano (310) y una estructura cristalina tetragonal. A  $2\theta = 48.33^\circ$  hay un pico relacionado con Ferrihidrita ( $\text{FeO(OH)}$  - JCPDS 46-1315) correspondiente al plano (005) con una estructura cristalina hexagonal y orientación preferencial en la dirección [001]. En el difractograma también se detectó la presencia de los siguientes compuestos: Hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  - JCPDS 33-0664) con un crecimiento preferencial en los planos (104) y (110) en  $2\theta = 33.28^\circ$  y  $35.8^\circ$  respectivamente y con estructura cristalina rombohedral; Maghemita C ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  - JCPDS 39-1346) con un crecimiento preferencial en el plano (311) en  $2\theta = 35.8^\circ$  y estructura cristalina cúbica; Épsilon ( $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  - JCPDS 52-1449) con un crecimiento preferencial en los planos (122) y (131) en  $2\theta = 32.95^\circ$  y  $36.64^\circ$  respectivamente y con estructura cristalina ortorrómbica.

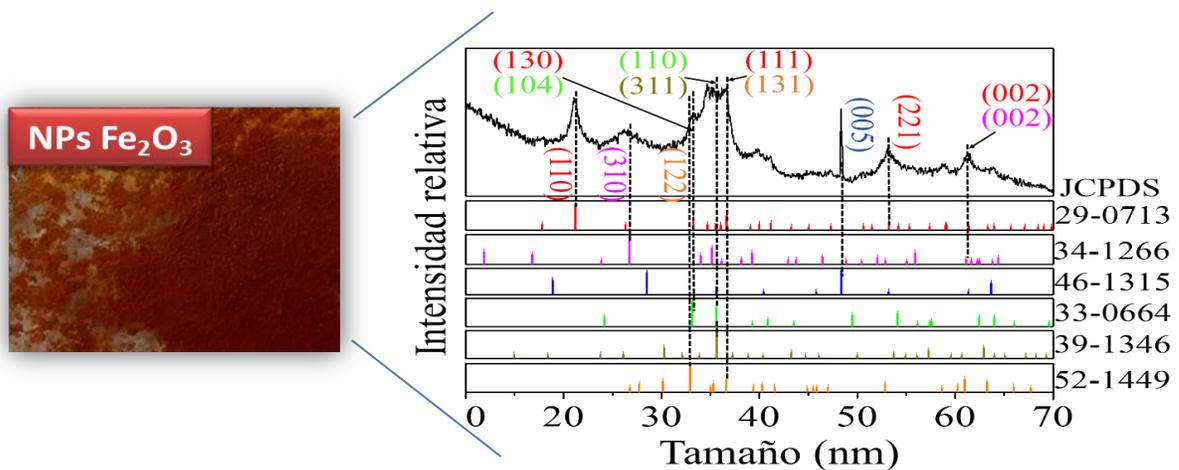


Figura 4.7 Difractograma de una mezcla de fases de  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO(OH)}$  preparadas con  $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  a pH 3.

En el difractograma también se pueden apreciar, que algunos picos de difracción de diferentes fases de oxihidróxidos y óxidos de hierro, se traslapan en la misma posición de  $2\theta$ . Por ejemplo en la posición de  $2\theta = 33.28^\circ$  se traslapa el pico de difracción de 100% de intensidad de Hematita, plano (104), con el pico de difracción de 35 % de intensidad de la Goethita, plano (130). En la posición de  $2\theta = 35.8^\circ$  se superpone el pico de difracción con 100 % de intensidad de la Maghemita C, plano (311), con el pico de difracción de la Hematita, intensidad 70 %, plano (110). En la posición  $2\theta = 36.64^\circ$  se sobrepone el pico de difracción con 50 % de intensidad de la Goethita, plano (111), con el pico de difracción de Épsilon, intensidad del 42 %, plano (131). En la posición de  $2\theta = 53.09^\circ$  se traslapa el pico

de difracción con 20 % de intensidad de la Goethita, plano (221), con el pico de difracción de Épsilon, intensidad del 42 %, plano (115). En la posición de dos theta 61.30° se traslapa el pico de difracción con 8 % de intensidad de la Goethita, plano (002), con el pico de difracción de Akaganeíta, intensidad del 9%, plano (002) y con el pico de difracción de Ferrihidrita, intensidad del 2 %, plano (115). Considerando los principales picos del difractograma se obtuvo el tamaño del cristal, Goethita 11.4 nm a  $2\theta = 21.223^\circ$  y Ferrihidrita 71 nm a  $2\theta = 48.375^\circ$ . La Tabla 4.5 muestra todas las fases  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{FeO}(\text{OH})$  determinadas por el análisis XRD. De esta manera, los resultados de XRD corroboran la presencia de las mismas fases de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{FeO}(\text{OH})$  detectadas por HR-TEM.

Tabla 4.5 Fases de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{FeO}(\text{OH})$  identificadas por XRD a pH 3

$2\theta$ (grados)	d (Å)	Goethita ( $\alpha$ - $\text{FeO}(\text{OH})$ ) JCPDS 29-0713 Ortorrónica (hkl), I (%)	Akaganeíta ( $\beta$ - $\text{FeO}(\text{OH})$ ) JCPDS 34-1266 Tetragonal (hkl), I (%)	Ferrihidrita $\text{FeO}(\text{OH})$ JCPDS 46-1315 Hexagonal (hkl), I (%)	Hematita ( $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) JCPDS 33-0664 Rombohedral (hkl), I (%)	Maghemita C ( $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) JCPDS 39-1346 Cubica (hkl), I (%)	Épsilon ( $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) JCPDS 52-1449 Ortorrónica (hkl), I (%)
21.20	4.18	(110)100					
26.179	3.40	(120)10				(211)5	
26.76	3.32		(310)100				(120)9
32.95	2.71						(122)100
33.28	2.68	(130)35			(104)100		
34.662	2.58	(021)12					
35.8	2.50	(040)10		(110)14	(110)70	(311)100	
36.641	2.45	(111) 50					(131)42
39.861	2.25	(121)14					
48.339	1.88			(005)100			
53.099	1.72	(221)20	(431)3	(114)1			(115)24
61.30	1.51	(002)8	(002)9	(115)2			

En la Figura 4.8 se muestran los sistemas cristalinos de la Goethita y de la Hematita que se obtuvieron de las NPs de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  por XRD. La Goethita con estructura cristalina Ortorrónica y la Hematita con estructura cristalina Rombohedral. Cabe resaltar que únicamente se presentan estos sistemas cristalinos debido a que la Goethita y la Hematita son las fases cristalinas que tienen más picos de difracción. Por otro lado, hay que tener en cuenta que los picos de difracción de algunas fases de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{FeO}(\text{OH})$  se traslapan por eso es difícil obtener las estructuras cristalinas.

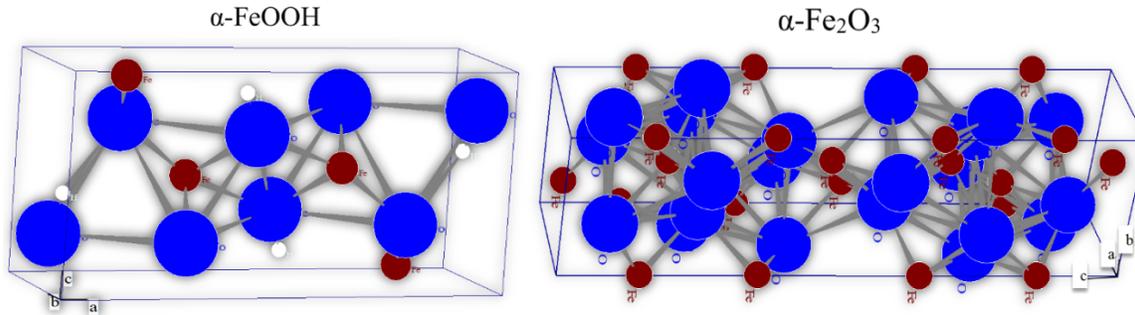


Figura 4.8 Sistemas cristalinos de la Goethita y Hematita.

## 4.4. Análisis elemental (ICP-OES) y electroquímico (Voltamperometría Cíclica)

### 4.4.1. ICP-OES

Para determinar la concentración de los iones de hierro libres al sobrenadante de las NPs de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en el ICP-OES, se estableció la curva de calibración lineal del estándar del hierro puro (> 99 %), Figura 4.9. A estas diluciones del estándar de hierro, con concentraciones conocidas, se ajustaron a una regresión lineal para determinar la concentración de la muestra de interés. En esta curva de calibración se observa que aunque los datos se ajusten al origen, la curva de linealidad se ajusta nuevamente a esos datos disminuyendo el porcentaje de error a un 4 %. Este error puede estar influenciado por los errores sistemáticos y aleatorios que se cometen a la hora de preparar las muestras o al error inevitable que se produce por eventos únicos imposibles de controlar durante el proceso de medición.

Figura 4.9 Curva de calibración lineal del estándar de hierro (5, 3, 1 y 0.016 mg/L),  $\lambda = 238.204 \text{ nm}$ . Ecuación de regresión  $Y = 101202.83X + 4011.17$ ,  $R^2 = 0.9992$ .

Las muestras que se analizaron por ICP-OES fueron tres muestras del sobrenadante, este sobrenadante es el agua decantada envejecida por diez días que se obtuvo después de la precipitación de las NPs de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en condiciones de pH 3. Con ayuda de la ecuación de la curva de calibración lineal del estándar de hierro se determinó la concentración de los iones de hierro libres presentes en el sobrenadante (Ecuación 4.1). Las intensidades de cada una de las muestras analizadas se muestran en la Tabla 4.6.

Tabla 4.6 Intensidades medidas de la detección de hierro en las muestras del sobrenadante obtenidas por análisis de ICP-OES,  $\lambda = 238.204 \text{ nm}$

Muestra	Intensidad
1	26912.35
2	23861.72
3	20313.44
Promedio	23695.84

$$\text{Concentración de iones de hierro libre} = 0.195 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \text{ Fe} = 3.48 \times 10^{-6} \text{ M} \quad \text{Ecuación 4.1}$$

#### 4.4.2. Voltamperometría Cíclica

Con ayuda de la Voltamperometría cíclica se determinó la concentración de los iones de hierro libre en la mezcla acuosa del sulfato ferroso y peróxido de hidrógeno (FeSO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), se analizó el electrolito soporte (H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), la mezcla acuosa del FeSO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O y el sobrenadante que se obtuvo al decantar después de la precipitación de las NPs de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

En la Figura 4.10a se aprecian los voltamperogramas del electrolito soporte (agua desionizada ajustada a pH 3 con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M). En estos voltamperogramas se aprecia la electrólisis del agua en una ventana de potencial de -0.5 a 2 V Vs Ag/AgCl. El intervalo de potencial de -0.2 a 1 V Vs Ag/AgCl (acotado por dos líneas verticales) corresponde al dominio de la electroactividad, en este intervalo de potencial se puede llevar a cabo los análisis voltamperométricos.

En la Figura 4.10b se aprecian las respuestas voltamperométricas del sistema FeSO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O (C<sub>Fe</sub> = 1x10<sup>-4</sup> M) a pH 3. El proceso de VC se inicia aplicando un barrido de potencial desde un valor igual a cero (punto I), después se llega a un valor en el que inicia el proceso de electroanálisis (punto II) y como consecuencia la corriente anódica crece (punto III).

Conforme se sigue realizando el barrido de potencial la concentración de los iones de  $\text{Fe}^{2+}$  en disolución disminuye cerca de la superficie del electrodo ya que el proceso se realiza en condiciones de difusión pura (sin agitación) y el aporte de masa por medio de difusión no alcanza a mantener una concentración en estado estacionario en la región cercana al electrodo, debido a que la reacción de transferencia de electrones es mucho más rápida que la velocidad de difusión, por lo tanto la concentración de iones de  $\text{Fe}^{2+}$  se agota y es cuando la corriente llega a un máximo (punto IV). Posteriormente, al pasar el máximo se sigue realizando el barrido de potencial, ahora en condiciones limitadas por difusión, por lo que la corriente disminuye debido a que no hay más iones  $\text{Fe}^{2+}$  que pueda llegar a la superficie del electrodo (punto V). Posteriormente el barrido de potencial se invierte de E2 a E1 (punto VI) y se llega a valores en donde comienza la reducción de los iones de  $\text{Fe}^{3+}$  (punto VII-IX), generando el compuesto inicial ( $\text{Fe}^{2+}$ ). La intensidad de corriente se registra hasta que también llega a un máximo (punto X) y posteriormente disminuye (punto XI) conforme la cantidad de iones de  $\text{Fe}^{3+}$  disminuye cerca del electrodo. Por otro lado, cabe resaltar la presencia de un segundo pico de oxidación (punto a) y reducción (punto b) de menor intensidad, que puede atribuirse a una impureza.

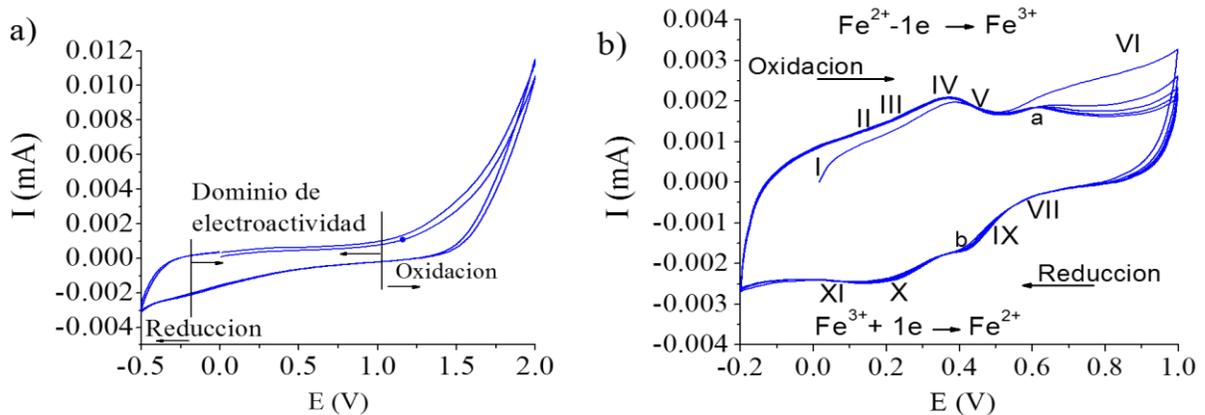


Figura 4.10 Respuestas voltamperométricas del electrolito soporte (a) y de la mezcla  $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}$ ,  $C_{\text{Fe}} = 1 \times 10^{-4}$  M (b). Velocidad de barrido 0.05 V/s, electrodo de trabajo carbón vítreo.

En la Figura 4.11a se aprecian las respuestas voltamperométricas de las mezclas acuosas frescas del  $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}$  a diferentes concentraciones,  $C_{\text{Fe}^{2+}} = 1 \times 10^{-7}$ ,  $1 \times 10^{-6}$  y  $1 \times 10^{-4}$  M, en condiciones de pH 3. En la Figura 4.11b se muestra la curva de calibración lineal de esas tres mezclas acuosas de  $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}$ . Posteriormente, con ayuda de la ecuación obtenida

de la curva de calibración lineal se determinó la concentración de los iones de hierro libres presentes en la mezcla acuosa fresca de  $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ .

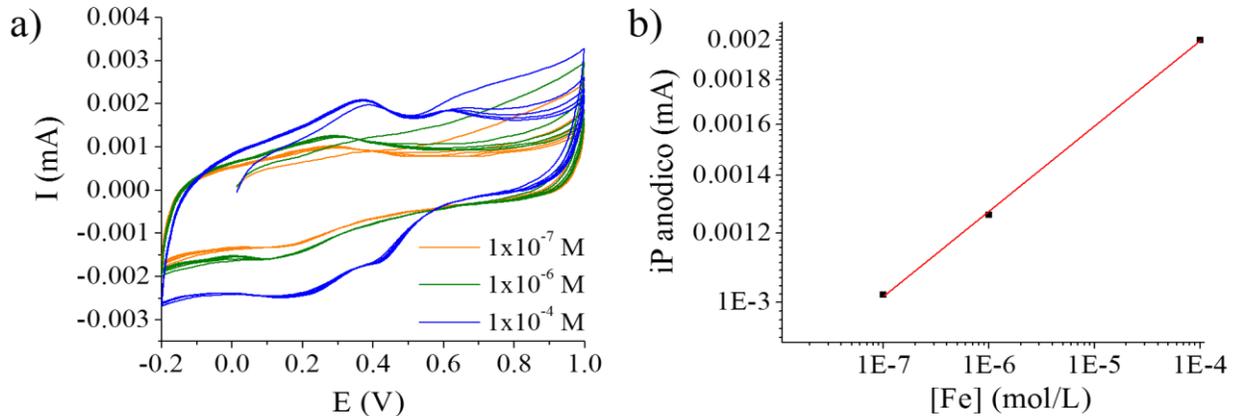


Figura 4.11 Respuestas voltamperométricas de las mezclas acuosas de  $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}$  con concentraciones de  $1 \times 10^{-7}$ ,  $1 \times 10^{-6}$  y  $1 \times 10^{-4} \text{ M}$  (a) y Curva de calibración lineal (b). Ecuación de regresión,  $I \text{ (mA)} = 6.8436X + 0.00119$  ( $R^2 = 0.9994$ ).

En la Figura 4.12 se aprecian los voltamperogramas de una mezcla acuosa fresca de  $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  a pH 3. Con las intensidades de pico anódico de estos voltamperogramas se determinó la concentración de iones de hierro libres en el sistema. En la Tabla 4.7 se aprecian las intensidades de pico anódico ( $i_{pa}$ ) y en la Ecuación 4.2 se muestra la concentración de los iones de hierro libre detectadas en la mezcla acuosa fresca de  $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ .

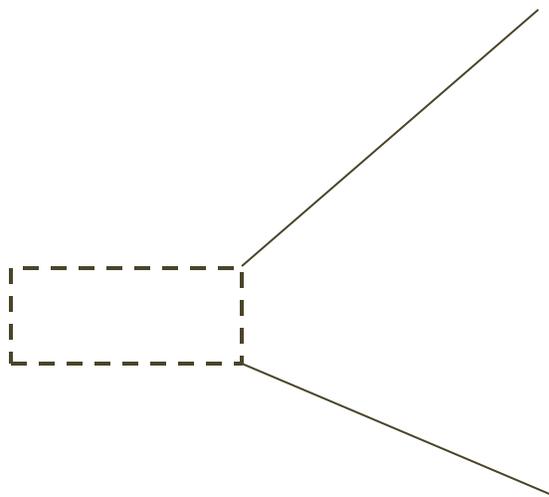


Figura 4.12 Voltamperogramas de una mezcla acuosa fresca de  $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  a pH 3,  $C_{\text{Fe}} = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$ .

Tabla 4.7 Intensidades de pico anódico (Ipa)

Ciclo	Ep anódico (V)	Ip anódico (mA)
1	0.48925	$9.945 \times 10^{-4}$
2	0.50106	$1.280 \times 10^{-3}$
3	0.50355	$1.278 \times 10^{-3}$
4	0.51537	$1.278 \times 10^{-3}$
5	0.52470	$1.278 \times 10^{-3}$

*Concentración de iones de hierro libres* =  $4.38 \times 10^{-6} M$  Ecuación 4.2

La Tabla 4.8 muestra la concentración de iones de hierro libres obtenidos de los análisis de ICP-OES y VC a pH 3. Como puede verse en esta tabla, la concentración de los iones de hierro libres que se detectó con las dos técnicas de análisis es aproximadamente dos órdenes de magnitud menor que la concentración de hierro original.

Tabla 4.8 Concentración de iones de hierro libres detectados por ICP-OES y CV

Técnica	Medio analizado	[Fe <sup>n+</sup> ]
ICP-OES	Sobrenadante, mezcla acuosa de FeSO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> de 10 días envejecida, se obtuvo después de la precipitación de las NPs de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$3.48 \times 10^{-6} M$
VC	Mezcla acuosa fresca de FeSO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$4.38 \times 10^{-6} M$

Los análisis voltamperométricos del sobrenadante (mezcla acuosa de FeSO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> que se obtuvo después de la precipitación de las NPs de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) se realizaron con el objetivo de detectar la posible presencia de iones de Fe<sup>2+</sup> libres. Al comparar las respuestas voltamperométricas del sobrenadante con las respuestas voltamperométricas de la Figura 4.10a (electrolito soporte) se encontró que hay una diferencia mínima, ver Figura 4.13a. Esta pequeña variación se puede atribuir a la presencia de iones de hierro libres presentes en el sobrenadante, debido a que es un sobrenadante de 10 días envejecido las NPs de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-FeOOH muy pequeñas que no lograron precipitar agotaron el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Al agotarse el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> por la influencia de las nanopartículas o la radiación UV-Vis los iones de hierro lixivian de las nanopartículas.

Por ICP-OES, se encontró que esta variación de la muestra del sobrenadante corresponde a una concentración de iones de hierro libres aproximadamente cien veces menor ( $C_{Fe} = 1 \times 10^{-4}$  a  $1 \times 10^{-6} M$ ) que la concentración de iones de hierro original.

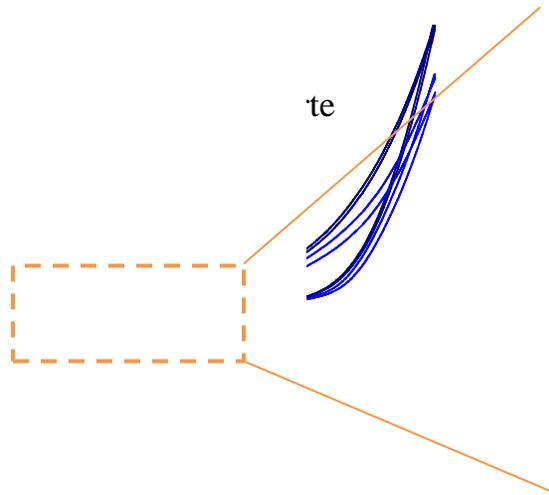


Figura 4.13 Respuestas voltamperométricas del sobrenadante y del electrolito soporte a pH 3.

Para confirmar que una concentración de iones de hierro libres muy pequeña en el sistema no es eficiente para eliminar una concentración relativamente alta de algún contaminante orgánico, se degradó 100 mg/L del colorante textil RR-84. Cuando el sistema de degradación se estableció con una  $C_{Fe} = 1 \times 10^{-6}$  M, la concentración de colorante textil RR-84 fue eliminado en un 1 % durante una hora de reacción; cuando la concentración de hierro se aumentó a  $C_{Fe} = 4 \times 10^{-6}$  M la concentración de colorante textil RR-84 disminuyó 12 % y cuando el sistema de degradación se estableció en las condiciones que se trabajó en esta investigación, con una concentración de  $C_{Fe} = 1 \times 10^{-4}$  M, la concentración del colorante RR-84 disminuyó más del 95 % (Figura 4.14). Por lo tanto, este resultado muestra que la concentración de iones de hierro libres detectada en el sistema  $FeSO_4/H_2O_2$  por ICP-OES y CV requiere de un intervalo de tiempo mayor para degradar al contaminante. Por otro lado, de acuerdo a la hipótesis mencionada y los resultados obtenidos, es necesario considerar que en estos nuevos sistemas  $FeSO_4/H_2O_2$  (donde  $C_{Fe} = 1 \times 10^{-6}$  -  $C_{H_2O_2} = 2 \times 10^{-4}$  M o  $C_{Fe} = 4 \times 10^{-6}$  -  $C_{H_2O_2} = 8 \times 10^{-4}$  M) se vuelve a establecer un nuevo equilibrio entre los iones de hierro libres y las NPs de  $Fe_2O_3$  formadas.

Figura 4.14 Fotodegradación del colorante textil RR-84 utilizando NPs de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a pH 3.  $C_{\text{Fe}} = 1 \times 10^{-6} \text{ M}$  -  $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 2 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $C_{\text{Fe}} = 4 \times 10^{-6} \text{ M}$  -  $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 8 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $C_{\text{Fe}} = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$  -  $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0.02 \text{ M}$  y  $C_{\text{RR-84}} = 100 \text{ mg/L}$ .

## 4.5. Actividad Fotocatalítica y Catalítica de los compuestos orgánicos

Considerando los resultados de la caracterización de las NPs de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , presentes en el sistema Fenton ( $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ ) y otros tres sistemas ( $\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{FeCl}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ ), se estudiaron sus propiedades catalíticas en condiciones de iluminación y oscuridad para degradar seis contaminantes orgánicos. Por otro lado, se consideró la ausencia o la influencia indetectable de la fotólisis en la degradación de los contaminantes [89] o fotólisis del  $\text{H}_2\text{O}_2$  debido a una baja intensidad de radiación UV ( $\leq 3 \%$ ) de las lámparas domésticas utilizadas [42].

### 4.5.1. Carbarilo

En la Figura 4.15 se representa la fotodegradación y degradación de Carbarilo con NPs de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a pH 2.5 y pH 3. A primera vista está claro que el proceso de degradación del Carbarilo es más rápido bajo iluminación que en condiciones de oscuridad. Por otro lado, la actividad catalítica de las NPs de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  se manifestó como una función de las propiedades de las sales precursoras en el siguiente orden:  $\text{FeSO}_4 > \text{FeCl}_3 > \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 > \text{FeCl}_2$ ; tanto en condiciones de pH, como de iluminación y oscuridad. Si observamos a la actividad catalítica de los óxidos de hierro como una función del tamaño de partícula, entonces la degradación

del Carbarilo, concuerda con los resultados obtenidos por los analizadores DLS en cuanto al tamaño de partículas que se obtuvo con cada uno de los precursores. Con el precursor  $\text{FeSO}_4$  se obtuvieron nanopartículas  $< 3 \text{ nm}$ , como consecuencia se tiene mayor área superficial para una degradación más rápida de los contaminantes. Al mismo tiempo con el precursor  $\text{FeCl}_2$  se obtuvieron partículas  $> 600 \text{ nm}$ , desencadenando degradaciones lentas. Mientras que con los precursores  $\text{FeCl}_3$  y  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  se obtuvo un tamaño de partícula y actividad catalítica intermedio a los precursores ya mencionados.

A pesar de que no se aprecia una influencia clara del pH en la fotodegradación (Figura 4.15a y Figura 4.15c), los resultados de los análisis de DQO (Tabla 4.9) evidenciaron una mejor eliminación del Carbarilo a pH 3. Estos resultados sugieren que, en este caso, la influencia principal del pH no está relacionada por la interacción de los iones hidronio  $\text{H}_3\text{O}^+$  con la molécula del Carbarilo (Tabla 2.4), en su lugar, es muy probable que el pH influya en la relación de fases de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  formados en los sistemas catalíticos. Desde ese punto de vista, el pH 3 beneficia la formación de fases fotosensibles de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , donde la mezcla de compuestos de hierro se comporta como un material semiconductor (Hematita, Goethita, Ferrehidrita, Maghemita,  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) absorbiendo la radiación visible [44] y liberando electrones para la reducción de las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}_2$  [44, 45, 65, 67, 73, 88].



En condiciones de oscuridad (Figura 4.15b y Figura 4.15d) se aprecia que hay un lento proceso de degradación del Carbarilo y parece ser más eficiente a pH 3 que a pH 2.5. Sin embargo, los análisis de DQO mostraron resultados similares (Tabla 4.9) cuando los NPs de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  fueron preparados con el precursor  $\text{FeSO}_4$ . Por otro lado, hay una mejora notable en la eliminación de Carbarilo a pH 3 que a pH 2.5 cuando las NPs de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  se prepararon con los precursores  $\text{FeCl}_3$  o  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . Mientras que con las NPs de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  preparados con el precursor  $\text{FeCl}_2$  la degradación del Carbarilo fue insignificante en ambas condiciones de pH, debido a una menor área superficial del catalizador.

Estos resultados indican que algunas fases de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  se comportan como material semiconductor bajo iluminación [42-45, 47, 50, 53, 55, 58, 61, 67, 73, 79, 82, 88, 92-94, 100, 105] y otras fases de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  se comportan como catalizador ácido de Lewis [42, 49, 51, 90, 106, 107].

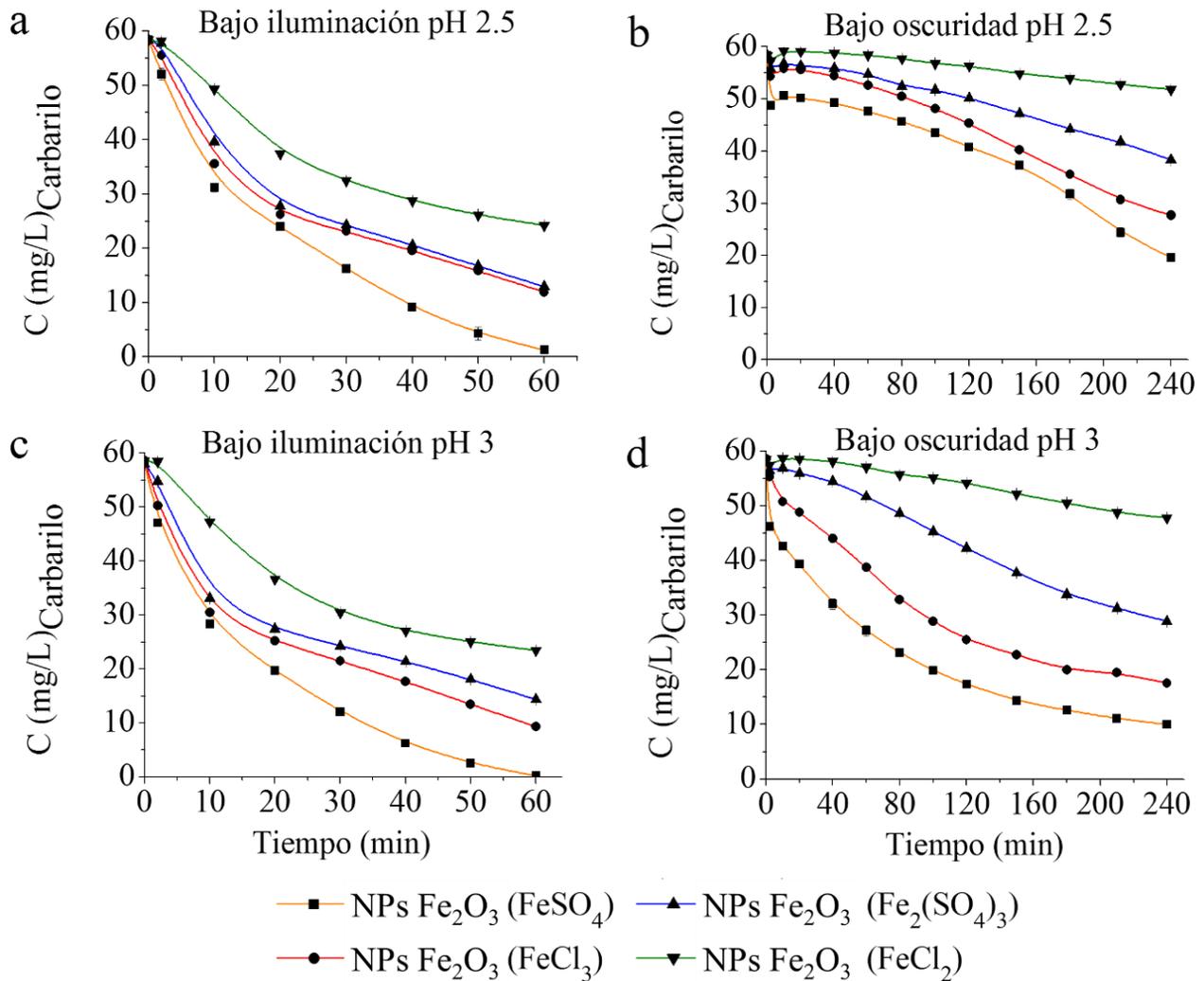


Figura 4.15 Fotodegradación (a, c) y degradación (b, d) del herbicida Carbarilo, utilizando NPs de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a pH 2.5 y pH 3.0.

#### 4.5.2. Basagran 480

En la Figura 4.16 se muestra la fotodegradación y degradación del herbicida Basagran 480 con los mismos cuatro sistemas de NPs de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a pH 2.5 y pH 3. En esta figura se observa que el proceso de fotodegradación del Basagran 480 es más rápido, que la degradación en condiciones de oscuridad, en los dos pH. En las Figura 4.16a y Figura 4.16b, en condiciones de pH 2.5, se aprecia que los sistemas de NPs de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparados con Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> y FeCl<sub>2</sub> no fotodegradaron y no degradaron a la molécula de este herbicida. Mientras que las NPs de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparados con FeSO<sub>4</sub> y FeCl<sub>3</sub> muestran al inicio de la fotorreacción, la formación

de subproductos con un coeficiente de absortividad molar similar o superior al de la molécula inicial. Aunque después de cierto tiempo de reacción el herbicida y sus subproductos son eliminados en diferentes niveles de concentración.

Por otra parte, el proceso de fotodegradación o degradación del Basagran 480, a pH 2.5, añade características interesantes que se pueden relacionar con la estructura química del herbicida. La molécula del Basagran 480 está formada por un anillo de benceno y un segundo anillo con dos heteroátomos (uno de Azufre y dos de Nitrógeno) en donde el átomo de azufre está unido con dos átomos de oxígeno (Tabla 2.4). Esta situación sugiere que a pH 2.5 los iones hidronio ( $H_3O^+$ ) se encuentran recubriendo a la molécula del contaminante, los cuales frenan a los radicales  $HO\cdot$  impidiendo que lleguen a la molécula del herbicida para degradarla; consecuentemente retrasan la eliminación del Basagran 480. Adicionalmente, en condiciones de oscuridad la degradación del contaminante es aún más lenta que en condiciones de iluminación. Por otro lado, a pH 3, donde la concentración iones hidronio  $H_3O^+$  ya es menor, el Basagran 480 así como sus subproductos también fueron fotodegradados y degradados con los cuatro sistemas catalíticos de NPs de  $Fe_2O_3$ . Los resultados obtenidos exhibieron una fotodegradación más rápida con el sistema de NPs  $Fe_2O_3$  preparado con el precursor  $FeSO_4$ , debido a que se obtienen nanopartículas muy pequeñas y por lo tanto una mayor área superficial para la degradación del Basagran 480, caso contrario se obtiene con el precursor  $FeCl_2$ .

Finalmente, estos resultados muestran una tendencia similar a la eliminación de Carbarilo utilizando los mismos cuatro sistemas catalíticos. En la Tabla 4.9 se presentan los resultados de los análisis de la DQO de la fotodegradación y degradación del Basagran 480.

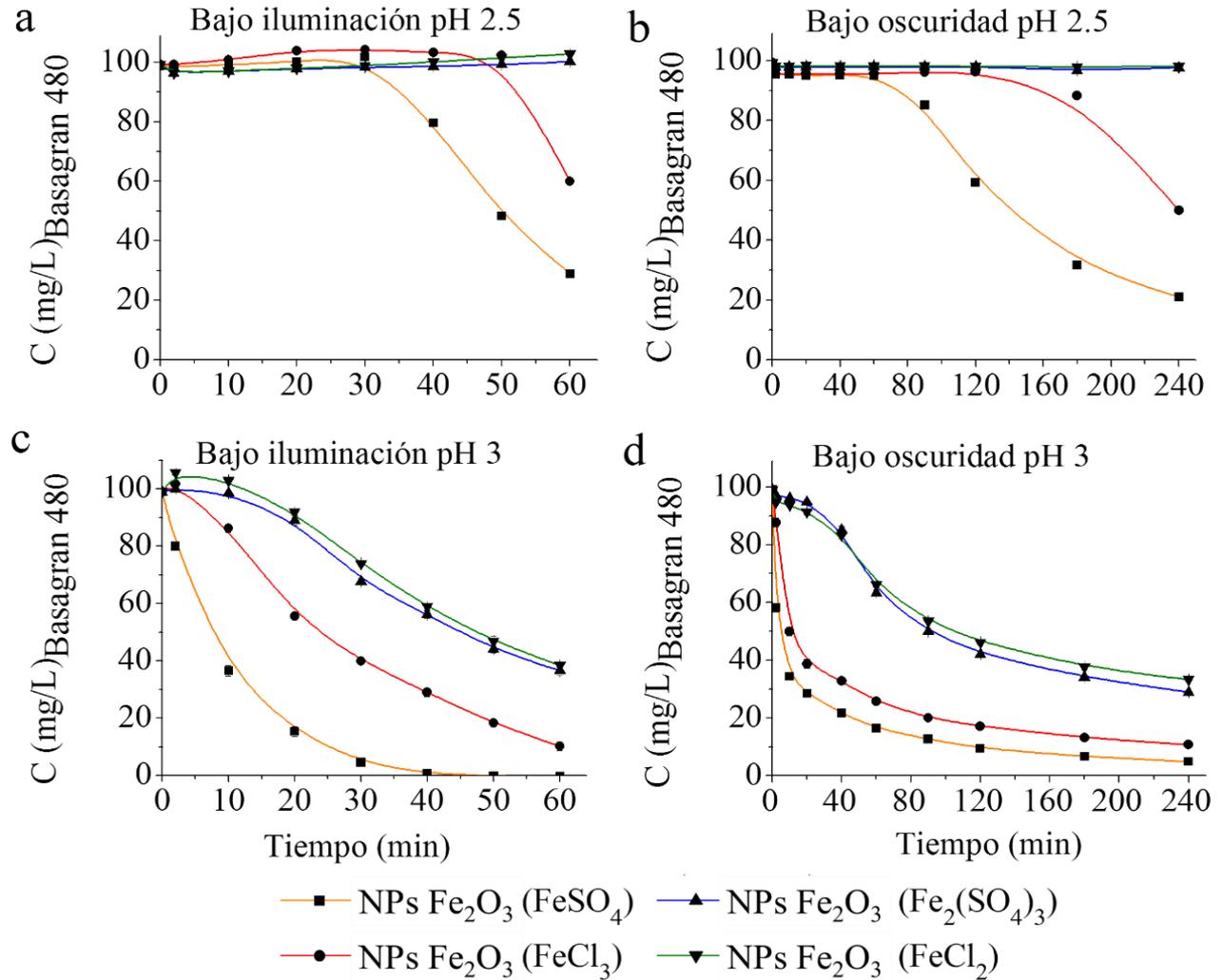


Figura 4.16 Fotodegradación (a, c) y degradación (b, d) del herbicida Basagran 480, utilizando NPs de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a pH 2.5 y pH 3.0.

Tabla 4.9 Remoción de la DQO en la degradación de los pesticidas Carbarilo y Basagran 480

Pesticida	% Remoción, DQO		NP <sub>s</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (FeSO <sub>4</sub> )	NP <sub>s</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (FeCl <sub>3</sub> )	NP <sub>s</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> )	NP <sub>s</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (FeCl <sub>2</sub> )
Carbarilo	Iluminación	pH 2.5	62	41	28	16
		pH 3	77	47	37	26
	Oscuridad	pH 2.5	18	9	2	2
		pH 3	23	20	19	2
Basagran 480	Iluminación	pH 2.5	57	38	0	0
		pH 3	89	40	28	9
	Oscuridad	pH 2.5	18	9	0	0
		pH 3	26	14	5	3

### 4.5.3. Colorantes textiles

En las Figura 4.17, Figura 4.18 y Figura 4.19, se muestran los procesos de fotodegradación y degradación de los colorantes textiles RY-39, RB-69 y RR-84 utilizando suspensiones acuosas de NPs de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , preparadas con los mismos cuatro precursores de hierro:  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$  o  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  o  $\text{FeCl}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$  en condiciones de iluminación y oscuridad a pH 2.5 y pH 3. Como puede verse en estas figuras, la actividad catalítica de las NPs de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  es de nuevo una función principal del precursor de la sal de hierro. En otras palabras, estos resultados confirman la idea de que bajo condiciones similares de pH, cada precursor de sal de hierro promueve la formación de una relación de fases de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{FeO}(\text{OH})$ . De esta manera, cada sistema muestra propiedades catalíticas específicas [42, 44, 89]. Por ejemplo, de nuevo la actividad fotocatalítica o catalítica de las NPs de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en la degradación de los colorantes y los pesticidas aumenta conforme al siguiente orden del precursor de hierro:  $\text{FeSO}_4 > \text{FeCl}_3 > \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 > \text{FeCl}_2$ .

Por otro lado, cabe resaltar que la rapidez de la degradación de los colorantes textiles también es función de la estructura química de cada compuesto orgánico (Tabla 2.4). Por ejemplo, los sistemas de NPs de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  preparados con el precursor  $\text{FeSO}_4$  decoloran en 20 minutos al colorante azo RY-39 y al colorante amino RB-69. Mientras que el mismo sistema de NPs de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  tarda 40 minutos en alcanzar el mismo nivel de decoloración del colorante azo RR-84 (95 %). En este caso, estos resultados sugieren que los radicales  $\text{HO}\cdot$  no pueden atacar fácilmente el grupo azo de la molécula RR-84. Además, aunque dos de los procesos de decoloración ocurren en tiempos similares, la eliminación de estas moléculas y subproductos es diferente para cada sistema catalítico.

También se aprecia que la degradación de los tres colorantes de uso textil sugiere dos etapas en el proceso de mineralización; la primera es un proceso de decoloración, esta etapa se observa principalmente en la Figura 4.18 que en menos de 40 minutos alcanzan un nivel de decoloración de 95 %. La segunda etapa es el proceso de mineralización en donde la DQO en los tres colorantes es menor a 28 % (Tabla 4.10). La Tabla 4.10 muestra los resultados de los análisis de DQO que exhiben que las NPs de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  preparadas con el precursor  $\text{FeSO}_4$  son el mejor catalizador para eliminar estos colorantes textiles, bajo condiciones de iluminación u oscuridad, a pH 2.5 o pH 3.

Los resultados mostrados en las Figura 4.17, Figura 4.18 y Figura 4.19 muestran que en los primeros minutos de reacción, cierta cantidad de los colorantes son adsorbidos sobre la superficie de las NPs de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; como lo comprobó C. F. Cano-Guzmán et al., 2014 [90] cuando fotodegradó el colorante textil RR-84. Este proceso de adsorción se observa principalmente con el colorante RB-69 (Figura 4.18). S. L. Orozco et al., 2008 [89] obtuvieron una cinética de degradación del colorante RB-69 similar a los obtenidos en este trabajo; por lo tanto, se infiere que la rapidez de la degradación de los colorantes textiles también es función de su estructura química.

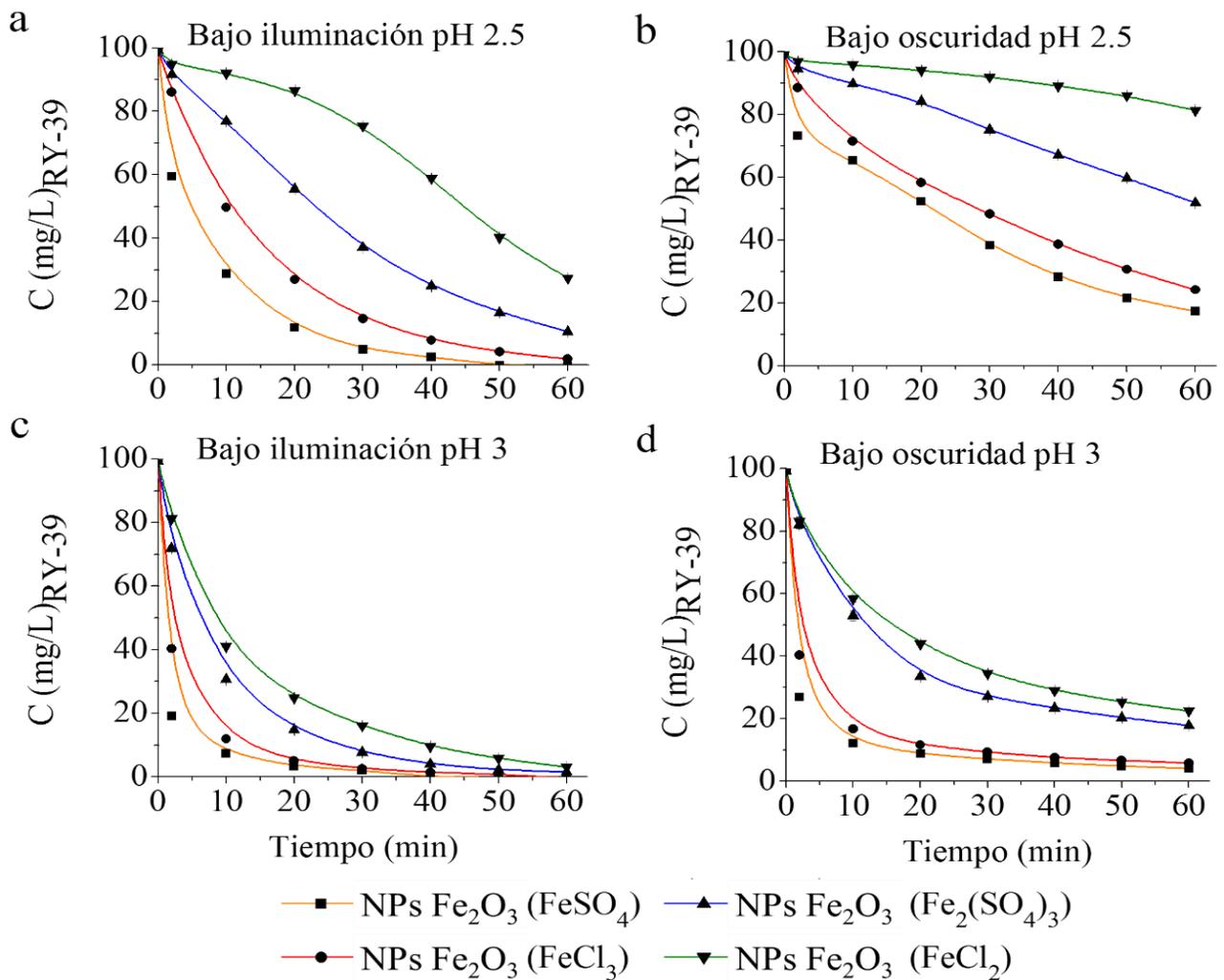


Figura 4.17 Fotodegradación (a, c) y degradación (b, d) del colorante RY-39, utilizando NPs de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a pH 2.5 y pH 3.0.

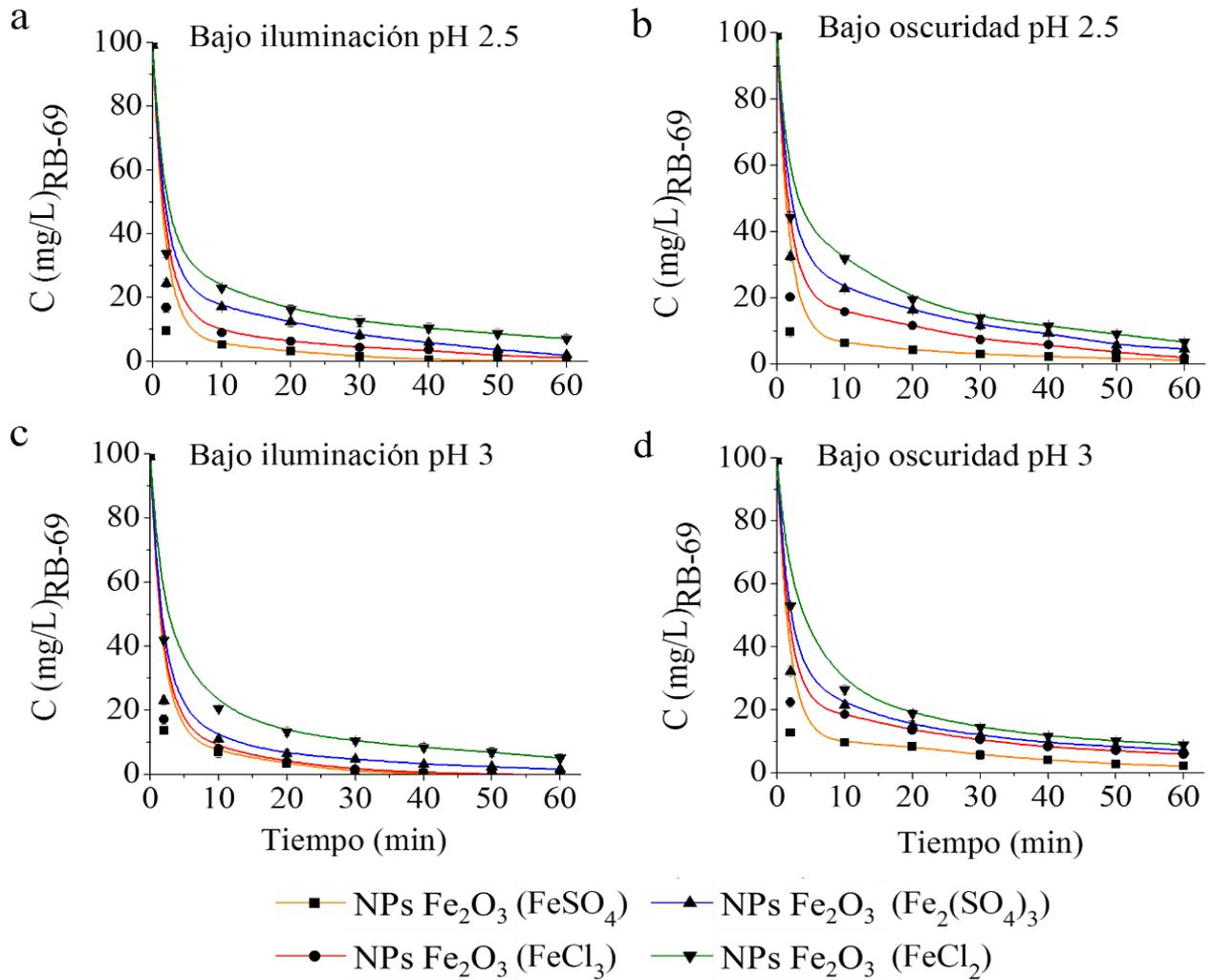


Figura 4.18 Fotodegradación (a, c) y degradación (b, d) del colorante RB-69, utilizando NPs de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a pH 2.5 y pH 3.0.

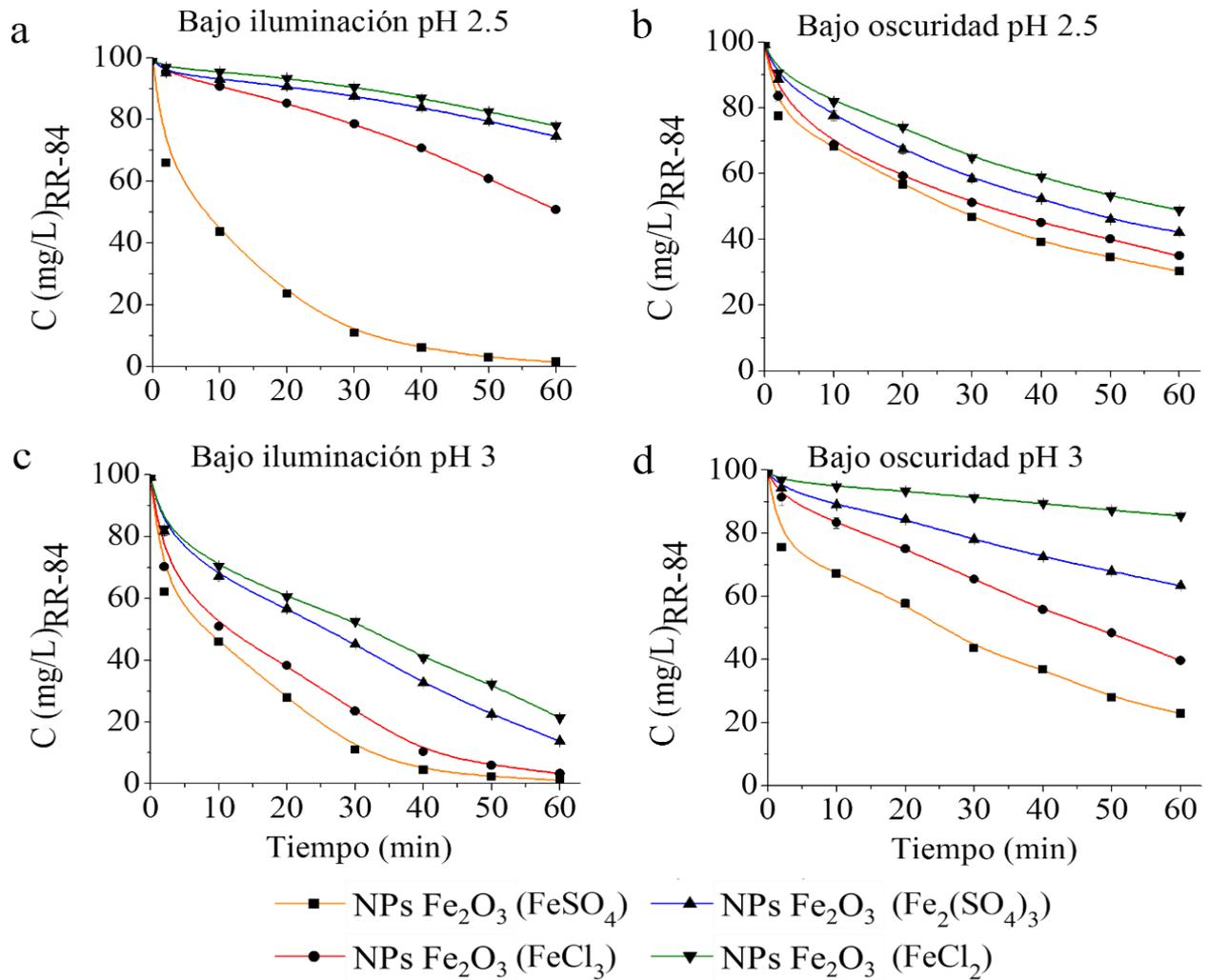


Figura 4.19 Fotodegradación (a, c) y degradación (b, d) del colorante RR-84, utilizando NPs de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a pH 2.5 y pH 3.0.

Tabla 4.10 Remoción de la DQO en la degradación de los colorantes textiles

Colorante	% Remoción, DQO		NPs Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (FeSO <sub>4</sub> )	NPs Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (FeCl <sub>3</sub> )	NPs Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> )	NPs Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (FeCl <sub>2</sub> )
RY-39	Iluminación	pH 2.5	24	20	15	11
		pH 3	28	25	20	18
	Oscuridad	pH 2.5	8	5	3	1
		pH 3	13	10	5	3
RB-69	Iluminación	pH 2.5	22	19	15	10
		pH 3	25	20	13	11
	Oscuridad	pH 2.5	13	10	7	4
		pH 3	12	7	5	3
RR-84	Iluminación	pH 2.5	25	11	6	4
		pH 3	26	22	16	14
	Oscuridad	pH 2.5	10	7	5	3
		pH 3	12	8	4	2

#### 4.5.4. Derivado del Fenol

En la Figura 4.20 se aprecia la eliminación del compuesto 4-Clorofenol con los cuatro sistemas catalíticos de NPs de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en condiciones de iluminación y oscuridad a pH 2.5 y pH 3. Como se puede observar en esta figura, la actividad catalítica invariable de las NPs de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en función del precursor de hierro no cambia; donde nuevamente el sistema catalítico de NPs de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> óptimo, para eliminar el 4-Clorofenol, se obtuvo con la sal de hierro FeSO<sub>4</sub>. El sistema catalítico de NPs de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> menos eficiente fue el que se preparó con el precursor FeCl<sub>2</sub>.

Por otro lado, cabe resaltar que los mejores procesos de fotodegradación y degradación se desarrollaron a pH 2.5 para los sistemas de NPs Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparados con los diferentes precursores de hierro. Estos resultados podrían estar relacionados con la estructura de la molécula del contaminante (Tabla 2.4). La molécula del 4-Clorofenol puede considerarse como una estructura química polarizable; por la presencia de grupos hidroxilos y cloruros con una alta intensidad que atraen a los electrones del anillo del benceno. Además, la alta concentración de iones hidronio es una influencia negativa en la estabilidad estructural del anillo de benceno debido a que los iones del hidronio, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, se unen con los electrones no compartidos de los grupos hidroxilo y cloruro que tensan la estabilidad del enlace 2 - 3 y 5 - 6 en el anillo del benceno y facilitando el ataque de los radicales HO• en estos puntos. Ahora

bien, la cinética de reacción de la eliminación del 4-Clorofenol indica que los subproductos formados presentan un coeficiente de absortividad molar más alto que el compuesto de 4-Clorofenol y por esta razón se incrementa la absorbancia en el sistema catalítico en el primer tiempo de reacción. Posteriormente, el contaminante y sus subproductos son eliminados como se aprecia en la Tabla 4.11.

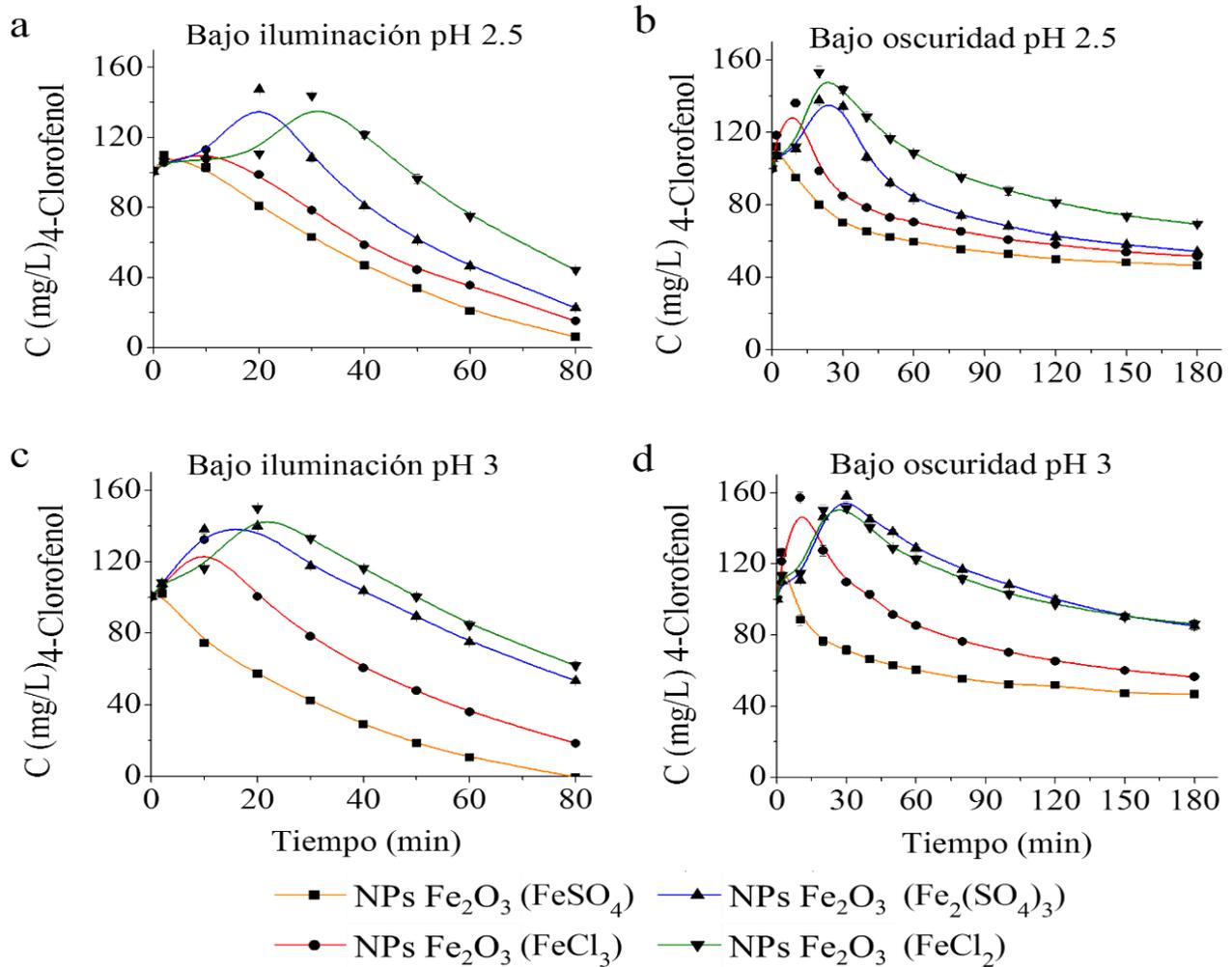


Figura 4.20 Fotodegradación (a, c) y degradación (b, d) del compuesto 4-Clorofenol, utilizando NPs de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a pH 2.5 y pH 3.0.

Tabla 4.11 Remoción de la DQO en la degradación del compuesto 4-Clofenol

% Remoción, DQO		NPs Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (FeSO <sub>4</sub> )	NPs Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (FeCl <sub>3</sub> )	NPs Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> )	NPs Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (FeCl <sub>2</sub> )
Iluminación	pH 2.5	46	36	24	22
	pH 3	44	30	15	19
Oscuridad	pH 2.5	25	20	18	11
	pH 3	23	15	8	5

#### 4.6. Cinética de remoción de los compuestos orgánicos

Se realizó un análisis estadístico de los datos experimentales de los procesos de fotodegradación y degradación de los pesticidas, los colorantes textiles y del 4-Clorofenol, con la finalidad de establecer la cinética de degradación que describe cada proceso. Los datos experimentales obtenidos se ajustaron, en todos los casos, a una reacción de pseudo primer orden:  $C = C_0 \exp^{-kt}$ . Excepto en el caso del herbicida Basagran 480 a pH 2.5 donde no hay degradación con los precursores de hierro Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> y FeCl<sub>2</sub>, no se determinó el ajuste estadístico.

Por otro lado, en el caso del 4-Clorofenol al comienzo de la reacción se produce la formación de subproductos con mayores coeficientes de absortividad molar. Después de este período el 4-Clorofenol y sus subproductos son eliminados, los datos experimentales también se ajustaron a una reacción de pseudo primer orden. A las constantes de velocidad de degradación se les aplicó una comparación de medias empleando el análisis de varianza (ANOVA) por el método de Tukey con un nivel de confianza del 95 %.

Estos resultados corroboran estadísticamente que el mejor precursor del Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es el FeSO<sub>4</sub> seguido por FeCl<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> y FeCl<sub>2</sub>. En condiciones de iluminación los compuestos orgánicos son eliminados en menor tiempo y las constantes de velocidad de degradación son mayores que las que se obtuvieron en condiciones de oscuridad (ver Tabla 4.12 y Tabla 4.13). La degradación de los contaminantes está influenciada principalmente por la relación de fases Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-FeO(OH) que se forman con cada uno de los precursores de hierro y por la estructura de la molécula del contaminante. Por otra parte, el pH influye en la velocidad de degradación dependiendo las propiedades fisicoquímicas del compuesto orgánico.

Tabla 4.12 Constantes de velocidad de degradación de los pesticidas y del 4-clofenol

Contaminante	pH	Precursor de hierro	Iluminación, k ± SD	Oscuridad, k ± SD
Carbarilo	2.5	FeSO <sub>4</sub>	0.04883 ± 0.00138 <sup>a</sup>	0.00361 ± 0.00011 <sup>a</sup>
		FeCl <sub>3</sub>	0.03136 ± 0.00027 <sup>b</sup>	0.00260 ± 0.00001 <sup>b</sup>
		Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0.02873 ± 0.00019 <sup>c</sup>	0.00150 ± 0.000009 <sup>c</sup>
		FeCl <sub>2</sub>	0.01722 ± 0.00014 <sup>d</sup>	0.00041 ± 0.000008 <sup>d</sup>
	3	FeSO <sub>4</sub>	0.06014 ± 0.00067 <sup>a</sup>	0.01098 ± 0.00027 <sup>a</sup>
		FeCl <sub>3</sub>	0.03652 ± 0.00037 <sup>b</sup>	0.00633 ± 0.00005 <sup>b</sup>
		Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0.02895 ± 0.00058 <sup>c</sup>	0.00276 ± 0.00003 <sup>c</sup>
		FeCl <sub>2</sub>	0.01865 ± 0.00015 <sup>d</sup>	0.00078 ± 0.00002 <sup>d</sup>
Basagran 480	2.5	FeSO <sub>4</sub>	0.00943 ± 0.00013 <sup>a</sup>	0.00426 ± 0.00007 <sup>a</sup>
		FeCl <sub>3</sub>	0.00199 ± 0.00009 <sup>b</sup>	0.00138 ± 0.00003 <sup>b</sup>
		Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	-	-
		FeCl <sub>2</sub>	-	-
	3	FeSO <sub>4</sub>	0.09916 ± 0.00469 <sup>a</sup>	0.08975 ± 0.00459 <sup>a</sup>
		FeCl <sub>3</sub>	0.02988 ± 0.00078 <sup>b</sup>	0.03373 ± 0.00158 <sup>b</sup>
		Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0.01367 ± 0.00053 <sup>c</sup>	0.00618 ± 0.00009 <sup>c</sup>
		FeCl <sub>2</sub>	0.01224 ± 0.00038 <sup>c</sup>	0.00564 ± 0.0001 <sup>c</sup>
4-Chlorophenol	2.5	FeSO <sub>4</sub>	0.02246 ± 0.00080 <sup>a</sup>	0.00575 ± 0.00009 <sup>a</sup>
		FeCl <sub>3</sub>	0.01669 ± 0.00042 <sup>b</sup>	0.00448 ± 0.00007 <sup>b</sup>
		Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0.01267 ± 0.00044 <sup>c</sup>	0.00362 ± 0.000004 <sup>c</sup>
		FeCl <sub>2</sub>	0.00561 ± 0.00036 <sup>d</sup>	0.00157 ± 0.00013 <sup>d</sup>
	3	FeSO <sub>4</sub>	0.03424 ± 0.00091 <sup>a</sup>	0.00546 ± 0.00008 <sup>a</sup>
		FeCl <sub>3</sub>	0.01619 ± 0.00058 <sup>b</sup>	0.00339 ± 0.00011 <sup>b</sup>
		Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0.00448 ± 0.00026 <sup>c</sup>	0.00024 ± 0.00011 <sup>c</sup>
		FeCl <sub>2</sub>	0.00250 ± 0.00036 <sup>d</sup>	0.00037 ± 0.00008 <sup>c</sup>

Las diferentes letras sobre el valor de la constante de velocidad (k) indican diferencias significativas al 5 % (p < 0.05).

Tabla 4.13 Constantes de velocidad de degradación de los colorantes textiles

Contaminante	pH	Precursor de hierro	Iluminación, $k \pm SD$	Oscuridad, $k \pm SD$
RY-39	2.5	FeSO <sub>4</sub>	0.14662 ± 0.00180 <sup>a</sup>	0.03267 ± 0.00035 <sup>a</sup>
		FeCl <sub>3</sub>	0.06624 ± 0.00041 <sup>b</sup>	0.02470 ± 0.00023 <sup>b</sup>
		Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0.03279 ± 0.00041 <sup>c</sup>	0.01002 ± 0.00012 <sup>c</sup>
		FeCl <sub>2</sub>	0.01461 ± 0.00008 <sup>d</sup>	0.00297 ± 0.00015 <sup>d</sup>
	3	FeSO <sub>4</sub>	0.82375 ± 0.02738 <sup>a</sup>	0.64621 ± 0.01906 <sup>a</sup>
		FeCl <sub>3</sub>	0.42974 ± 0.01548 <sup>b</sup>	0.41647 ± 0.01796 <sup>b</sup>
		Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0.11350 ± 0.00110 <sup>c</sup>	0.04427 ± 0.00080 <sup>c</sup>
		FeCl <sub>2</sub>	0.07331 ± 0.00073 <sup>d</sup>	0.03418 ± 0.00030 <sup>c</sup>
BR-69	2.5	FeSO <sub>4</sub>	1.16790 ± 0.01587 <sup>a</sup>	1.16381 ± 0.06977 <sup>a</sup>
		FeCl <sub>3</sub>	0.88651 ± 0.04356 <sup>b</sup>	0.79057 ± 0.02748 <sup>b</sup>
		Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0.69232 ± 0.02806 <sup>c</sup>	0.53380 ± 0.02178 <sup>c</sup>
		FeCl <sub>2</sub>	0.51075 ± 0.02350 <sup>d</sup>	0.17106 ± 0.04250 <sup>d</sup>
	3	FeSO <sub>4</sub>	0.99225 ± 0.03710 <sup>a</sup>	1.02521 ± 0.04036 <sup>a</sup>
		FeCl <sub>3</sub>	0.87836 ± 0.04531 <sup>b</sup>	0.73976 ± 0.03594 <sup>b</sup>
		Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0.72657 ± 0.02992 <sup>c</sup>	0.54142 ± 0.02944 <sup>c</sup>
		FeCl <sub>2</sub>	0.37917 ± 0.02312 <sup>d</sup>	0.15454 ± 0.01915 <sup>d</sup>
RR-84	2.5	FeSO <sub>4</sub>	0.08302 ± 0.00146 <sup>a</sup>	0.02411 ± 0.00057 <sup>a</sup>
		FeCl <sub>3</sub>	0.00950 ± 0.00011 <sup>b</sup>	0.02080 ± 0.00024 <sup>b</sup>
		Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0.00454 ± 0.00009 <sup>c</sup>	0.01636 ± 0.00052 <sup>c</sup>
		FeCl <sub>2</sub>	0.00366 ± 0.00007 <sup>c</sup>	0.01306 ± 0.00025 <sup>d</sup>
	3	FeSO <sub>4</sub>	0.07852 ± 0.00126 <sup>a</sup>	0.02703 ± 0.00049 <sup>a</sup>
		FeCl <sub>3</sub>	0.05616 ± 0.00099 <sup>b</sup>	0.01468 ± 0.00020 <sup>b</sup>
		Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0.02969 ± 0.00028 <sup>c</sup>	0.00779 ± 0.00021 <sup>c</sup>
		FeCl <sub>2</sub>	0.02389 ± 0.00016 <sup>d</sup>	0.00264 ± 0.00013 <sup>c</sup>

Las diferentes letras sobre el valor de la constante de velocidad (k) indican diferencias significativas al 5 % ( $p < 0.05$ ).

## 5. Conclusiones

La mezcla acuosa de  $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  a pH 2.5 y pH 3 (denominada Reactivo de Fenton) reacciona y forma NPs de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . La heterogeneidad de este sistema fue identificada por dos analizadores de DLS. También se obtuvieron nanopartículas y micropartículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  mezclando  $\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{FeCl}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ .

Por HR-TEM se encontró que la mezcla acuosa de  $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  a pH 2.5 y pH 3 forma diferentes fases de  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO(OH)}$  (Goethita - JCPDS 290713, Hematita - JCPDS 011053, Épsilon - JCPDS 521449, Maghemita C - JCPDS 391346, Ferrihidrita - JCPDS 461315 y Akaganeíta - JCPDS 341266).

Por XRD se corroboró que la mezcla acuosa de  $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  a pH 3 forma diferentes fases de  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO(OH)}$ , similares a las encontradas por HR-TEM. Considerando los principales picos del difractograma se obtuvo el tamaño del cristal, Goethita 11.4 nm a  $2\theta = 21.223^\circ$  y Ferrihidrita 71 nm a  $2\theta = 48.375^\circ$ . También se determinaron los sistemas cristalinos: Goethita con estructura cristalina Ortorrómbica y Hematita con estructura cristalina Rombohedral. Por otro lado, hay algunas fases de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{FeO(OH)}$  que se traslapan lo que impidió obtener las estructuras cristalinas.

Por ICP-OES y CV se detectó una baja concentración de iones de  $\text{Fe}^{2+}$  libres ( $C_{\text{Fe}} = 4 \times 10^{-6}$  M) en el sobrenadante y en la mezcla acuosa de  $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  a pH 3. La concentración de iones de  $\text{Fe}^{2+}$  libres, detectados por las técnicas mencionadas, no es significativa para influir en la eliminación de algún tipo de contaminante orgánico con una concentración de 100 mg/L.

Las propiedades fotocatalíticas y catalíticas de todos los sistemas de óxidos de  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO(OH)}$  se evaluaron degradando dos pesticidas, Carbarilo y Basagran 480; tres colorantes de uso textil, RY-39, RB-69 y RR-84 y el 4-clorofenol. El mejor comportamiento catalítico se estableció para las nanopartículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO(OH)}$  preparadas con  $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ .

Con el fin de evidenciar la cinética de fotodegradación y degradación de los seis contaminantes orgánicos, se aplicó un análisis estadístico a los datos experimentales. En todos los casos, los datos experimentales se ajustaron a una reacción de pseudo primer orden:  $C = C_0 \exp^{-kt}$ .

Los sistemas de nanopartículas y micropartículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO(OH)}$  preparadas con los diferentes precursores de hierro, bajo iluminación se comportan como un material semiconductor y en condiciones de oscuridad se comportan como un catalizador ácido de Lewis.

La actividad catalítica depende tanto del tamaño de la partícula del catalizador como de la relación de fases de  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO(OH)}$  estableciéndose en el siguiente orden:  $\text{FeSO}_4 > \text{FeCl}_3 > \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 > \text{FeCl}_2$ . Mientras que el pH influye en la fotodegradación y degradación de los contaminantes dependiendo de las propiedades fisicoquímicas de cada una de las estructuras químicas de ellos.

Los resultados obtenidos en este trabajo permiten inferir que los procesos Fenton y fotoFenton son procesos catalíticos y fotocatalíticos heterogéneos llevados a cabo por diferentes fases nanoestructuradas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO(OH)}$ .

## Recomendaciones

- Determinar los sistemas cristalinos faltantes de las fases de óxidos u oxohidroxidos de hierro identificadas por difracción de rayos X.
- Determinar la relación de fases de  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO(OH)}$  obtenidas con los resultados de microscopía de transmisión de electrones de alta resolución.
- Determinar los subproductos de la degradación fotocatalítica y catalítica de los seis compuestos orgánicos por Cromatografía de Gases - Espectroscopía de Masas.

## Referencias

- [1] H. J. H. Fenton, M. A., Oxidation of tartaric acid in presence of iron, *Journal of the Chemical Society Transactions* 65, 899-910, 1894.
- [2] C. Walling, Fenton's reagent revisited, *Acc. Chem. Res.* 8 (4), 125-131, 1975.
- [3] F. Haber y J. Weiss, The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts, *Proceedings of the Royal Society of London, Series A, Mathematical and Physical sciences* 147 (861), 332-351, 1934.
- [4] E. Neyens y J. Baeyens, A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique, *Journal of Hazardous Materials* B98, 33-50, 2003.
- [5] L. Ming-Chun, C. Jong-Nan y H. Hsu-Hui, Role of goethite dissolution in the oxidation of 2-chlorophenol with hydrogen peroxide, *Chemosphere* 46, 131-136, 2002.
- [6] M. Y. Ghaly, G. Hartel, R. Mayer y R. Haseneder, Photochemical oxidation of p-chlorophenol by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and photo-Fenton process. A comparative study, *Waste Management* 21, 41-47, 2001.
- [7] K. Barbusiński, Henry John Horstman Fenton - Short Biography and brief History of Fenton Reagent Discovery, *Institute of Water and Wastewater Engineering* 14, 101-105, 2009.
- [8] K. Barbusiński y J. Majewski, Discoloration of Azo Dye Acid Red 18 by Fenton Reagent in the Presence of Iron Powder, *Polish Journal of Environmental Studies* 12 (2), 151-155, 2003.
- [9] E. Chamarro, A. Marco y S. Esplugas, Use of Fenton Reagent to Improve Organic Chemical Biodegradability, *Wat. Res.* 35 (4), 1047-1051, 2001.
- [10] J. J. Pignatello, Dark and photoassisted iron(3+)-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide, *Environ. Sci. Technol.* 26 (5), 944-951, 1992.
- [11] M. A. Oturana, N. Oturana, M. C. Edelahia, F. I. Podvoricac y K. E. Kacemi, Oxidative degradation of herbicide diuron in aqueous medium by Fenton's reaction based advanced oxidation processes, *Chemical Engineering Journal* 171, 127-135, 2011.
- [12] F. J. Rivas, F. J. Beltrán, J. Frades and P. Buxeda, Oxidation of p-Hydroxybenzoic Acid by Fenton's Reagent, *Wat. Res.* 35 (2) 387-396, 2001.
- [13] C. Walling y K. Amarnath, Oxidation of mandelic acid by Fenton's reagent, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (5), 1185-1189, 1982.
- [14] W. Gernjak, T. Krutzler, A. Glaser, S. Malato, J. Caceres, R. Bauer, A.R. Fernandez-Alba, Photo-Fenton treatment of water containing natural phenolic pollutants, *Chemosphere* 50, 71-78, 2003.
- [15] C. A. Murray y S. A. Parsons, Removal of NOM from drinking water: Fenton's and photo-Fenton's processes, *Chemosphere* 54, 1017-1023, 2004.

- [16] W. G. Barb, J. H. Baxendale, P. George y K. R. Hargrave, Reactions of Ferrous and Ferric Ions with Hydrogen Peroxide Part II - The Ferric Ion Reaction, Inorganic and Physical Chemistry Department, 591-616, 1951.
- [17] A. Y. Sychev y V. G. Isak, Iron compounds and the mechanisms of the homogeneous catalysis of the activation of O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and of the oxidation of organic substrates, Russian Chemical Reviews 64 (12) 1105-1129, 1995.
- [18] J. J. Pignatello, D. Liu y P. Huston, Evidence for an Additional Oxidant in the Photoassisted Fenton Reaction, Environ. Sci. Technol. 33 (11), 1832-1839, 1999.
- [19] C. K. Duesterberg, S. E. Mylon y T. Davidwaite, pH Effects on Iron-Catalyzed Oxidation using Fenton's Reagent, Environ. Sci. Technol. 42, 8522-8527, 2008.
- [20] J. De Laat, G. Truong Le y B. Legube, A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and organic compounds by Fe(II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Fe(III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Chemosphere 55, 715-723, 2004.
- [21] L. Gomathi Devi, K. S. Anantha Raju, S. Girish Kumar y Eraiah Rajashekhar K. Photodegradation of di azo dye Bismarck Brown by advanced photo-Fenton process: Influence of inorganic anions and evaluation of recycling efficiency of iron powder, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 42, 341-349, 2011.
- [22] J. Soler, A. García-Ripoll, N. Hayek, P. Miró, R. Vicente, A. Arques y A. M. Amat, Effect of inorganic ions on the solar detoxification of water polluted with pesticides, Water research 43, 4441-4450, 2009.
- [23] N. Wang, T. Zheng, G. Zhang y P. Wang, A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment, Journal of Environmental Chemical Engineering 4, 762-787, 2016.
- [24] S. Hyun-Seok, I. Jong-Kwon y Z. Kyung-Duk, A Fenton-like degradation mechanism for 1,4-dioxane using zero-valence iron (Fe<sup>0</sup>) and UV light, Water research 43, 1457-1463, 2009.
- [25] L. Xu y J. Wang, A heterogeneous Fenton-like system with nanoparticulate zero-valence iron for removal of 4-chloro-3-methyl phenol, Journal of Hazardous Materials 186, 256-264, 2011.
- [26] T. Zhou, Y. Li, J. Ji, F.S. Wong y X. Lu, Oxidation of 4-chlorophenol in a heterogeneous zero valence iron/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Fenton-like system: Kinetic, pathway and effect factors, Separation and Purification Technology 62, 551-558, 2008.
- [27] S. Papić, D. Vujević, N. Koprivanac y D. Sinko, Decolourization and mineralization of commercial reactive dyes by using homogeneous and heterogeneous Fenton and UV/Fenton processes, Journal of Hazardous Materials 164, 1137-1145, 2009.

- [28] K. Barbusiński y J. Majewski, Discoloration of Azo Dye Acid Red 18 by Fenton Reagent in the Presence of Iron Powder, *Polish Journal of Environmental Studies* 12 (2), 151-155, 2003.
- [29] M. Cao, L. Wang, L. Wang, J. Chen y X. Lu, Remediation of DDTs contaminated soil in a novel Fenton-like system with zero-valence iron, *Chemosphere* 90, 2303-2308, 2013.
- [30] M. Kallel, C. Belaid, T. Mechichi, M. Ksibi y B. Elleuch, Removal of organic load and phenolic compounds from olive mill wastewater by Fenton oxidation with zero-valence iron, *Chemical Engineering Journal* 150, 391-395, 2009.
- [31] G. B. Ortiz de la Plata, O. M. Alfano y A. E. Cassano, The heterogeneous photo-Fenton reaction using goethite as catalyst, *Water Science & Technology* 61 (12), 3109-3116, 2010.
- [32] L. Ming-Chun, C. Jong-Nan y H. Hsu-Hui, Role of goethite dissolution in the oxidation of 2-chlorophenol with hydrogen peroxide, *Chemosphere* 46, 131-136, 2002.
- [33] K. Chanderia, S. Kalal, J. Sharma, N. Ameta y P. B. Punjabi, Heterogeneous photoFenton like degradation of rhodamine B using copper loaded bentonite and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Indian Journal of Chemistry* 52A, 1416-1420, 2013.
- [34] E. G. Garrido-Ramírez, B. K. G. Theng y M. L. Mora, Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions - A review, *Applied Clay Science* 4, 182-192, 2010.
- [35] A. Derbalah, A. Ismail y S. Shaheen, Monitoring of organophosphorus pesticides and remediation technologies of the frequently detected compound (chlorpyrifos) in drinking water, *Polish Journal of Chemical Technology* 15 (3), 25-34, 2013.
- [36] G. B. Ortiz de la Plata, O. M. Alfano y A. E. Cassano, The heterogeneous photo-Fenton reaction using goethite as catalyst, *Water Science & Technology* 61 (12), 3109-3116, 2010.
- [37] S. Papić, D. Vujević, N. Koprivanac y D. Sinko, Decolourization and mineralization of commercial reactive dyes by using homogeneous and heterogeneous Fenton and UV/Fenton processes, *Journal of Hazardous Materials* 164, 1137-1145, 2009.
- [38] J. Jean-Pierre, C. Chanéac y E. Tronc, Iron oxide chemistry. From molecular clusters to extended solid networks, *Chem. Commun*, 481-487, 2004.
- [39] A. Stefánsson, Iron(III) Hydrolysis and Solubility at 25 °C, *Environ. Sci. Technol.* 41, 6117-6123, 2007.
- [40] M. A. Shchapova, S. TS. Khankhasaeva, A. A. Ryazantsev, A. A. Batoeva y S. V. Badmaeva, Preparation, Texture Parameters and Adsorption Properties of Fe-Montmorillonite, *Chemistry for Sustainable Development* 10, 347-353, 2002.
- [41] D. M. Kurtz Jr., Oxo- and Hydroxo-Bridged Diiron Complexes: A Chemical Perspective on a Biological Unit, *Chem. Rev.* 90, 585-606, 1990.

- [42] R. Suárez-Parra, I. Hernández-Pérez, E. Montiel-Palacios, J. P. Pérez-Orozco, A. Sampieri, D. Vázquez-Avella, A. E. Jiménez-González, R. Guardián-Tapia, Photodegradation of Phenol, 2-Chlorophenol and o-Cresol by Iron Oxide Nanoparticles, *Nanoscience & Nanotechnology-Asia* 1, 31-40, 2011.
- [43] E. Montiel-Palacios, A. K. Medina-Mendoza, A. Sampieri, C. Angeles-Chávez, I. Hernández-Pérez, R. Suárez-Parra, Photo-catalysis of phenol derivatives with Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles dispersed on SBA-15, *Journal of Ceramic Processing Research* 10 (4), 548-552, 2009.
- [44] R. M. Cornell, U. Eschwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions and Uses*, 2nd edition, Litges & Dopf, Heppenheim, Federal Republic of Germany, 2003.
- [45] Y. L. Pang, S. Lim, H. C. Ong y W. T. Chong, Research progress on iron oxide-based magnetic materials: Synthesis techniques and photocatalytic applications, *Ceramics International* 42, 9-34, 2016.
- [46] M. Kersten, D. Tunega, I. Georgieva, N. Vlasova y R. Branscheid, Adsorption of the herbicide 4-Chloro-2-methylphenoxyacetic acid (MCPA) by goethite, *Environ. Sci. Technol.* 48, 11803-11810, 2014.
- [47] D. M. Fouad, W. A. El-Said y M. B. Mohamed, Spectroscopic characterization of magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Au core Shell nanoparticles, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 140, 392-397, 2015.
- [48] H. Wang, H. Tian y Z. Hao, Study of DDT and its derivatives DDD, DDE adsorption and degradation over Fe-SBA-15 at low temperature, *Journal of Environmental Sciences* 24 (3), 536-540, 2012.
- [49] J. Bing, C. Hu, Y. Nie, M. Yang y J. Qu, Mechanism of Catalytic Ozonation in Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SBA-15 Aqueous Suspension for Destruction of Ibuprofen, *Environ. Sci. Technol.* 49, 1690-1697, 2015.
- [50] M. L. Maya-Treviño, J. L. Guzmán-Mar, L. Hinojosa-Reyes, N. A. Ramos-Delgado, M. I. Maldonado y A. Hernández-Ramírez, Activity of the ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst on the degradation of Dicamba and 2,4-Dherbicides using simulated solar light, *Ceramics International* 40, 8701-8708, 2014.
- [51] J. Wang y Z. Bai, Fe-based catalysts for heterogeneous catalytic ozonation of emerging contaminants in water and wastewater, *Chemical Engineering Journal* 312, 79-98, 2017.
- [52] P. Janos, P. Kurán, V. Pilarová, J. Trögl, M. Stastny, O. Pelant, J. Henych, S. Bakardjieva, O. Zivotsky, M. Kormunda, K. Mazanec y M. Skoumal, Magnetically separable reactive sorbent based on the CeO<sub>2</sub>/c-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite and its utilization for rapid degradation of the organophosphate pesticide parathion methyl and certain nerve agents, *Chemical Engineering Journal* 262, 747-755, 2015.
- [53] X. Hou, X. Huang, F. Jia, Z. Ai, J. Zhao y L. Zhang, Hydroxylamine Promoted Goethite Surface Fenton Degradation of Organic Pollutants, *Environ. Sci. Technol.* 51, 5118-5126, 2017.

- [54] C. Nadejde, M. Neamtu, R. J. Schneider, V. D. Hodoroaba, G. Ababei y U. Panne, Catalytic degradation of relevant pollutants from waters using magnetic nanocatalysts, *Applied Surface Science* 352, 42-48, 2015.
- [55] A. A. Gobouri, Ultrasound enhanced photocatalytic properties of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles for degradation of dyes used by textile industry, *Res. Chem. Intermed.* 42, 5099-5113, 2016.
- [56] F. S. Freyria, B. Bonelli, R. Sethi, M. Armandi, E. Belluso y E. Garrone, Reactions of Acid Orange 7 with Iron Nanoparticles in Aqueous Solutions, *J. Phys. Chem. C* 115, 24143-24152, 2011.
- [57] A. Debnath, K. Deb, N. S. Das, K. K. Chattopadhyay y B. Saha, Simple Chemical Route Synthesis of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles and its Application for Adsorptive Removal of Congo Red from Aqueous Media: Artificial Neural Network Modeling, *Journal of Dispersion Science and Technology* 37, 775-785, 2016.
- [58] T. Jiang, A. S. Poyraz, A. Iyer, Y. Zhang, Z. Luo, W. Zhong, R. Miao, A. M. El-Sawy, C. J. Guild, Y. Sun, D. A. Kriz y S. L. Suib, Synthesis of Mesoporous Iron Oxides by an Inverse Micelle Method and Their Application in the Degradation of Orange II under Visible Light at Neutral pH, *J. Phys. Chem.* 119, 10454-10468, 2015.
- [59] S. N. Dang, S. X. Lu, W. G. Xu y J. Sa, Dark-degradation of reactive brilliant blue X-BR in aqueous solution using  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Journal of Non-Crystalline Solids* 354, 5018-5021, 2008.
- [60] L. Li, H. Duan, X. Wang y C. Luo, Fabrication of novel magnetic nanocomposite with a number of adsorption sites for the removal of dye, *International Journal of Biological Macromolecules* 78, 17-22, 2015.
- [61] A. Nasrollahpour y S. E. Moradi, Photochemical degradation of methylene blue by metal oxide-supported activated carbon photocatalyst, *Desalination and Water Treatment* 57, 8854-8862, 2016.
- [62] L. Zhang, J. Li, X. Chu y G. C. Zhao, Facile Synthesis of Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/Ag Nanocomposite for Multifunctional and Efficient Catalytic Applications, *J Clust Sci.* 27, 227-239, 2016.
- [63] M. Minella, G. Marchetti, E. De Laurentiis, M. Malandrino, V. Maurino, C. Minero, D. Vione, K. Hanna, Photo-Fenton oxidation of phenol with magnetite as iron source, *Applied Catalysis B: Environmental* 154 (155), 102-109, 2014.
- [64] A. De, A.K. De, G.S. Panda, S. Haldar, Synthesis of iron-based nanoparticles and comparison of their catalytic activity for degradation of phenolic waste water in a small scale batch reactor, *Desalination and Water Treatment* 1-11, 2016.
- [65] J. Bandara, U. Klehm y J. Kiwi, Raschig rings-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite photocatalyst activate in the degradation of 4-chlorophenol and Orange II under daylight irradiation, *Applied Catalysis B: Environmental* 76, 73-81, 2007.

- [66] C. Karunakaran y R. Dhanalakshmi, Semiconductor-catalyzed degradation of phenols with sunlight, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 92, 1315-1321, 2008.
- [67] X. Qian, M. Ren, Y. Zhu, D. Yue, Y. Han, J. Jia y Y. Zhao, Visible Light Assisted Heterogeneous Fenton-like Degradation of Organic Pollutant via  $\alpha$ -FeOOH/Mesoporous Carbon Composites. *Environ. Sci. Technol.* 51, 3993-4000, 2017.
- [68] O. S. Ivanova, R. D. Ivantsov, I. S. Edelman, E. A. Petrakovskaja, D. A. Velikanov, Y. V. Zubavichus, V. I. Zaikovskii y S. A. Stepanov, Identification of  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano-phase in borate glasses doped with Fe and Gd, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 401, 880-889, 2016.
- [69] S. Bagheri y N. M. Julkapli, Modified iron oxide nanomaterials: Functionalization and application, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 416, 117-133, 2016.
- [70] R. B. Nasir Baig y R. S. Varma, A highly active and magnetically retrievable nanoferrite–DOPA–copper catalyst for the coupling of thiophenols with aryl halides, *Chem. Commun.* 48, 2582-2584, 2012.
- [71] M. S. Aljohani, Synergistic efficiency of the desilication of brackish underground water in Saudi Arabia by coupling  $\gamma$ -radiation and Fenton process: Membrane scaling prevention in reverse osmosis process, *Radiation Physics and Chemistry* 141, 245-250, 2017.
- [72] G. Zelmanov y R. Semiat, Iron(3) oxide-based nanoparticles as catalysts in advanced organic aqueous oxidation, *Water Research* 42, 492-498, 2008.
- [73] M. N. Chong, B. Jin, C. W. K. Chow y C. Saint, Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review, *Water Research* 44, 2997-3027, 2010.
- [74] Y. Aguas, M. Hincapie, P. Fernández-Ibáñez y M. I. Polo-López, Solar photocatalytic disinfection of agricultural pathogenic fungi (*Curvularia* sp.) in real urban wastewater, *Science of the Total Environment* 607 (608), 1213-1224, 2017.
- [75] A. J. Barik y P. R. Gogate, Hybrid treatment strategies for 2,4,6-trichlorophenol degradation based on combination of hydrodynamic cavitation and AOPs, *Ultrasonics - Sonochemistry* 40, 383-394, 2018.
- [76] M. Cheng, G. Zeng, D. Huang, C. Lai, Y. Liu, P. Xu, C. Zhang, J. Wan, L. Hu, W. Xiong y C. Zhou, Salicylic acid–methanol modified steel converter slag as heterogeneous Fenton-like catalyst for enhanced degradation of alachlor, *Chemical Engineering Journal* 327, 686-693, 2017.
- [77] S. Komtchou, A. Dirany, P. Drogui, D. Robert y P. Lafrance, Removal of atrazine and its by-products from water using electrochemical advanced oxidation processes, *Water Research* 125, 91-103, 2017.
- [78] P. Thanekar, M. Panda y P. R. Gogate, Degradation of carbamazepine using hydrodynamic cavitation combined with advanced oxidation processes, *Ultrasonics - Sonochemistry* 40, 567-576, 2018.

- [79] G. Scaratti, T. Grando Rauen, V. Zanon Baldissarelli, H. Jorge José y R. De F. Peralta Muniz Moreira, Residue-based iron oxide catalyst for the degradation of simulated petrochemical wastewater via heterogeneous photo-Fenton process, *Environmental Technology*, 1-9, 2017.
- [80] R. A. Senthil, A. Selvi, P. Arunachalam, L. S. Amudha, J. Madhavan y A. M. Al-Mayouf, A sensitive electrochemical detection of hydroquinone using newly synthesized  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-graphene oxide nanocomposite as an electrode material, *J Mater Sci: Mater Electron* 28, 10081-10091, 2017.
- [81] A. Mani, T. Kulandaivellu, S. Govindaswamy y A. M. Mohan, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticle-encapsulated mesoporous carbon composite: An efficient heterogeneous Fenton catalyst for phenol degradation, *Environ Sci Pollut Res*, DOI 10.1007/s11356-017-96634, 2017.
- [82] S. K. Lakhera, R. Venkataramana, A. Watts, M. Anpo y B. Neppolian, Facile synthesis of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cu<sub>2</sub>O nanocomposite and its visible light photocatalytic activity for the degradation of cationic dyes, *Res Chem Intermed* 43, 5091-5102, 2017.
- [83] T. M. Doa, J. Y. Byun y S. H. Kim, An electro-Fenton system using magnetite coated metallic foams as cathode for dye degradation, *Catalysis Today* 295, 48-55, 2017.
- [84] T. Oppenländer, *Photochemical Purification of Water and Air*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003.
- [85] W. H. Koppenol, The Haber-Weiss cycle – 70 years later, *Redox Report* 6 (4) 2001.
- [86] M. J. Burkitt, Chemical, Biological and Medical Controversies Surrounding the Fenton Reaction, *Progress in Reaction Kinetics and Mechanism*. 28, 75-103. 2003.
- [87] B Ensing, F. Buda, M. C. M. Gribnau y E. J. Baerends, Methane-to-Methanol Oxidation by the Hydrated Iron(IV) Oxo Species in Aqueous Solution: A Combined DFT and Car-Parrinello Molecular Dynamics Study, *J. Am. Chem. Soc.* 126, 4355-4365, 2004.
- [88] Umar Ibrahim Gaya, *Heterogeneous Photocatalysis Using Inorganic Semiconductor Solids*, Springer Dordrecht Heidelberg London New York, 2014.
- [89] S. L. Orozco, E. R. Bandala, C. A. Arancibia-Bulnes, B. Serrano, R. Suárez-Parra y I. Hernández-Pérez, Effect of iron salt on the color removal of water containing the azo-dye reactive blue 69 using photo-assisted Fe(II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Fe(III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> systems, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 198, 144-149, 2008.
- [90] C. F. Cano-Guzmán, J. P. Pérez-Orozco, I. Hernández-Pérez, L. González-Reyes, V. Garibay-Febles y R. Suárez-Parra, Kinetic Study for Reactive Red 84 Photo Degradation Using Iron (III) Oxide Nanoparticles in annular reactor, *J. Textile Sci Eng* 4 (2), 2-8, 2014.

- [91] M. Mohapatra y S. Anand, Synthesis and applications of nano-structured iron oxides/hydroxides – a review, *International Journal of Engineering, Science and Technology* 2 (8), 127-146, 2010.
- [92] M. Mishra y C. Doo-Man,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a photocatalytic material: A review, *Applied Catalysis A: General* 498, 126-141, 2015.
- [93] G. Carraro, *Is Rust a Real Must? From Design to Applications of Multifunctional Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based Nanomaterials*, Padova, printed in December 2013.
- [94] P. Mallick y B. N. Dash, X-ray Diffraction and UV-Visible Characterizations of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles Annealed at Different Temperature, *Nanoscience and Nanotechnology* 3(5), 130-134, 2013.
- [95] A. E. Green, C. Chang-Yang, H. F. Greer, A. Waller, A. Ruszin, J. Webster, Z. Niu, K. Self y W. Zhou, Growth Mechanism of Dendritic Hematite via Hydrolysis of Ferricyanide, *Cryst. Growth Des.* 17, 800-808, 2017.
- [96] R. Grau-Crespo, A. Y. Al-Baitai, I. Saadoune y N. H. De Leeuw, Vacancy ordering and electronic structure of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (maghemite): a theoretical investigation, *J. Phys.: Condens. Matter* 22, 1-7, 2010.
- [97] S. Cavaliere-Jaricot, A. Brioude y P. Miele, Ultrathin Polycrystalline Hematite and Goethite#Hematite Core#Shell Nanorods, *Langmuir*, 25 (5), 2551-2553, 2009.
- [98] T. Dlugosch, A. Chnani, P. Muralidhar, A. Schirmer, J. Biskupek y S. Strehle, Thermal oxidation synthesis of crystalline iron-oxide nanowires on low-cost steel substrates for solar water splitting, *Semicond. Sci. Technol.* 32, 1-10, 2017.
- [99] C. Sol y R. J. D. Tilley, Ultraviolet laser irradiation induced chemical reactions of some metal oxides, *J. Mater. Chem.* 11, 815-820, 2011.
- [100] R. Ahmada, Z. Ahmad, A. U. Khan, N. R. Mastoi, M. Aslam y J. Kim, Photocatalytic systems as an advanced environmental remediation: Recent developments, limitations and new avenues for applications, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 4, 4143-4164, 2016.
- [101] P. Xu, G. M. Zeng, D. L. Huang, C. L. Feng, S. Hu, M. H. Zhao, C. Lai, Z. Wei, C. Huang, G. X. Xie y Z. F. Liu, Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: A review, *Science of the Total Environment* 424, 1-10, 2012.
- [102] Y. S. Rim, H. Chen, S. Tze-Bin, B. Sang-Hoon y Y. Yang, Hexaaqua Metal Complexes for Low-Temperature Formation of Fully Metal Oxide Thin-Film Transistors, *Chem. Mater.* 27, 5808-5812, 2015.
- [103] P. Christian, F. Von der Kammer, M. Baalousha y Th. Hofmann, Nanoparticles: structure, properties, preparation and behaviour in environmental media, *Ecotoxicology* 17, 326-343, 2008.

- [104] F. Xiao-Liang, Y. Li, C. Chen, Q. Kuang, G. Xiang-Zhi, X. Zhao-Xiong, X. Su-Yuan Xie, H. Rong-Bin Y Z. Lan-Sun, pH-Induced Simultaneous Synthesis and Self-Assembly of 3D Layered  $\beta$ -FeOOH Nanorods, *Langmuir* 26 (4), 2745-2750, 2010.
- [105] M. Cherevatskaya y B. König, Heterogeneous photocatalysts in organic synthesis, *Russian Chemical Reviews* 83 (3), 183-195, 2014.
- [106] A. Corma y H. García, Lewis Acids as Catalysts in Oxidation Reactions: From Homogeneous to Heterogeneous Systems, *Chem. Rev.* 102, 3837-3892, 2002.
- [107] A. Kayo, T. Yamaguchi y K. Tanabe, The Effect of Preparation Method on the Acidic and Catalytic Properties of Iron Oxide, *Journal of Catalysis* 83, 99-106, 1983.
- [108] P. A. Hassan, S. Rana y G. Verma, Making Sense of Brownian Motion: Colloid Characterization by Dynamic Light Scattering, *Langmuir* 31, 3-12, 2015.
- [109] M. Baalousha, Aggregation and disaggregation of iron oxide nanoparticles: Influence of particle concentration, pH and natural organic matter, *Science of the Total Environment* 407, 2093-2101, 2009.
- [110] M. Baalousha, A. Manciulea, S. Cumberland, K. Kendall y J. R. Lead, Aggregation and Surface Properties of Iron Oxide Nanoparticles: Influence of pH and Natural Organic Matter, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 27 (9), 1875-1882, 2008.
- [111] A. Cuadros-Moreno, R. Casañas-Pimentel, E. San Martín-Martínez, J. Yañes Fernández, Dispersión de luz dinámica en la determinación de tamaño de nanopartículas poliméricas, *Lat. Am. J. Phys. Educ.* 8 (4), 4314-1/4314-52014.
- [112] E. H. Mamour-Sakho, E. Allahyari, O. S. Oluwafemi, S. Thomas and N. Kalarikka, Thermal and Rheological Measurement Techniques for Nanomaterials Characterization, Chapter 2: Dynamic Light Scattering (DLS), *Micro & Nano Technologies Series*, Elsevier, Volumen 3, 2017.
- [113] I. Karimzadeh, M. Aghazadeh, A. Dalvand, T. Doroudi, P. Hossein-Kolivand, M. Reza-Ganjali & P. Norouzi, Effective electrosynthesis and in situ Surface coating of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles with polyvinyl alcohol for biomedical applications, *Materials Research Innovations*, 1-8, 2017.
- [114] D. Hamilton and S. Crossley, *Pesticide Residues in Food and Drinking Water: Human Exposure and Risks*, John Wiley & Sons, Ltd, 2004.
- [115] W. Mnif, A. I. Hadj-Hassine, A. Bouaziz, A. Bartegi, O. Thomas y B. Roig, Effect of Endocrine Disruptor Pesticides: A Review, *Int. J. Environ. Res. Public Health* 8, 2265-2303, 2011.
- [116] R. U. Halden, On the Need and Speed of Regulating Triclosan and Triclocarban in the United States, *Environ. Sci. Technol.* 48, 3603-3611, 2014.

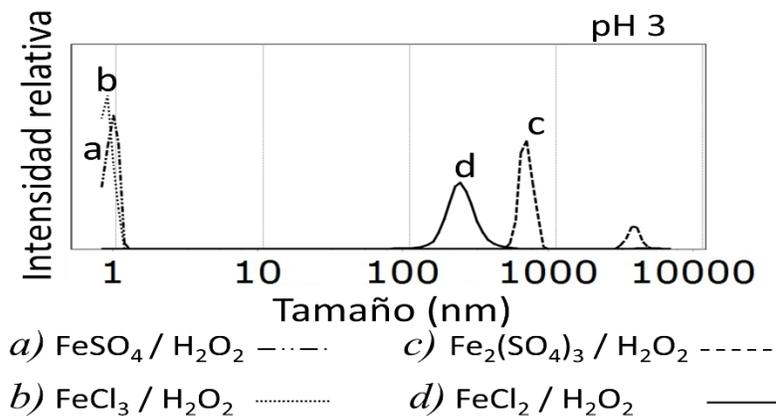
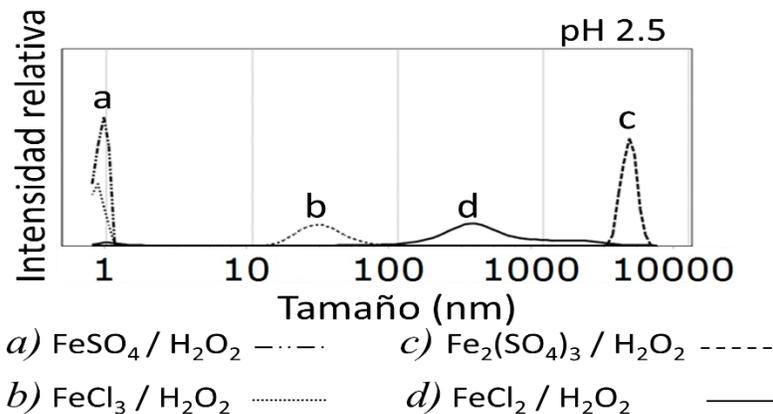
- [117] C. García-Gutiérrez y G. D. Rodríguez-Meza, Problemática y Riesgo Ambiental Por el Uso de Plaguicidas en Sinaloa, Ra Ximhai 8 (3), 1-10, 2012.
- [118] S. Tufi, P. N. H. Wassenaar, V. Osorio, J. de Boer, P. E. G. Leonards y M. H. Lamoree, Pesticide Mixture Toxicity in Surface Water Extracts in Snails (*Lymnaea stagnalis*) by an in Vitro Acetylcholinesterase Inhibition Assay and Metabolomics, Environ. Sci. Technol. 50, 3937-3944, 2016.
- [119] M. Nordborg, C. Cederberg y G. Berndes, Modeling Potential Freshwater Ecotoxicity Impacts Due to Pesticide Use in Biofuel Feedstock Production: The Cases of Maize, Rapeseed, Salix, Soybean, Sugar Cane, and Wheat, Environ. Sci. Technol. 48, 11379-11388, 2014.
- [120] R. Pourata, A. R. Khataee, S. Aber y N. Daneshvar, Removal of the herbicide Bentazon from contaminated water in the presence of synthesized nanocrystalline TiO<sub>2</sub> powders under irradiation of UV-C light, Desalination 249, 301-307, 2009.
- [121] Z. Liu, X. Yan, M. Drikas, D. Zhou, D. Wang, M. Yang, J. Qu, Removal of bentazone from micro-polluted water using MIEX resin: Kinetics, equilibrium, and mechanism, Journal of Environmental Sciences 23 (3), 381-387, 2011.
- [122] E. M. Garrido, J. L. Costa-Lima, C. M. Delerue-Matos, A. M. Oliveira-Brett, Electrochemical oxidation of bentazon at a glassy carbón electrode - Application to the determination of a commercial herbicide, Talanta 46, 1131-1135, 1998.
- [123] N. G. Rincon-Silva, J. C. Moreno-Piraján y L. Giraldo, Remoción de fenol, p-nitrofenol y p-clorofenol desde carbones activados químicamente con ácido sulfúrico desde material lignocelulosico de desecho: Efecto de la concentración del agente activante, Afinidad LXXIV 578, 112-123, 2017.
- [124] A. Khataee, B. Kayanc, P. Gholamia, D. Kalderisd, S. Akayc y L. Dinpazhoh, Sonocatalytic degradation of Reactive Yellow 39 using synthesized ZrO<sub>2</sub> nanoparticles on biochar, Ultrasonics - Sonochemistry 39, 540-549, 2017.
- [125] S. A. Figueiredo, O. Matos-Freitas, Adsorption Kinetics of Removal of Yellow Lanazol Dye using Gallinaceous Feathers, Environmental Engineering and Management Journal 12 (11), 2061-2070, 2013.
- [126] Y. Dong, W. Seok-Lyoo y J. Jang, Union Dyeing of the Photografted PET/Wool Blend Fabrics with Dimethylaminopropyl Methacrylamide, Fibers and Polymers 11 (2), 213-217, 2010.
- [127] <http://www.worlddyevariety.com/reactive-dyes/reactive-yellow-39.html>
- [128] <http://www.worlddyevariety.com/reactive-dyes/reactive-blue-69.html>
- [129] <http://www.worlddyevariety.com/reactive-dyes/reactive-red-84.html>

## Anexos

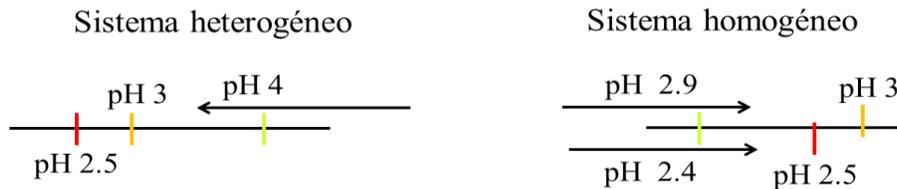
### Anexo I. Determinación de la presencia de nanopartículas con ayuda del analizador DLS Microtrac Nano-Flex

Se prepararon mezclas acuosas frescas de  $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{FeCl}_2/\text{H}_2\text{O}_2$  a pH 2.5 y pH 3. La preparación se inició desde en un pH  $\sim 4$  hasta finalizar en un pH 2.5 o pH 3. Estas mezclas se analizaron con el instrumento Nano-Flex.

Los resultados de este análisis sugieren la presencia de partículas de diferentes tamaños desde 1 - 100 nm y otras con tamaño micro ( $> 100$  nm). Por otro lado, estos resultados indican que hay una cierta formación de nanopartículas (en cuanto al tamaño) dependiendo el precursor de hierro siguiendo este orden  $\text{FeSO}_4 \leq \text{FeCl}_3 < \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \geq \text{FeCl}_2$ .



Estos resultados son similares a los obtenidos en la sección 4.1, aunque la preparación de las mezclas acuosas frescas de  $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{FeCl}_2/\text{H}_2\text{O}_2$  se prepararon por dos rutas diferentes; principalmente las condiciones de pH con el que se inició la preparación de las suspensiones. Finalmente, tanto en el sistema heterogéneo como en el sistema homogéneo (proceso Fenton) se detectan nanopartículas y micropartículas.



## Anexo II. Análisis de Microscopía de Transmisión de Electrones de Alta Resolución (HR-TEM)

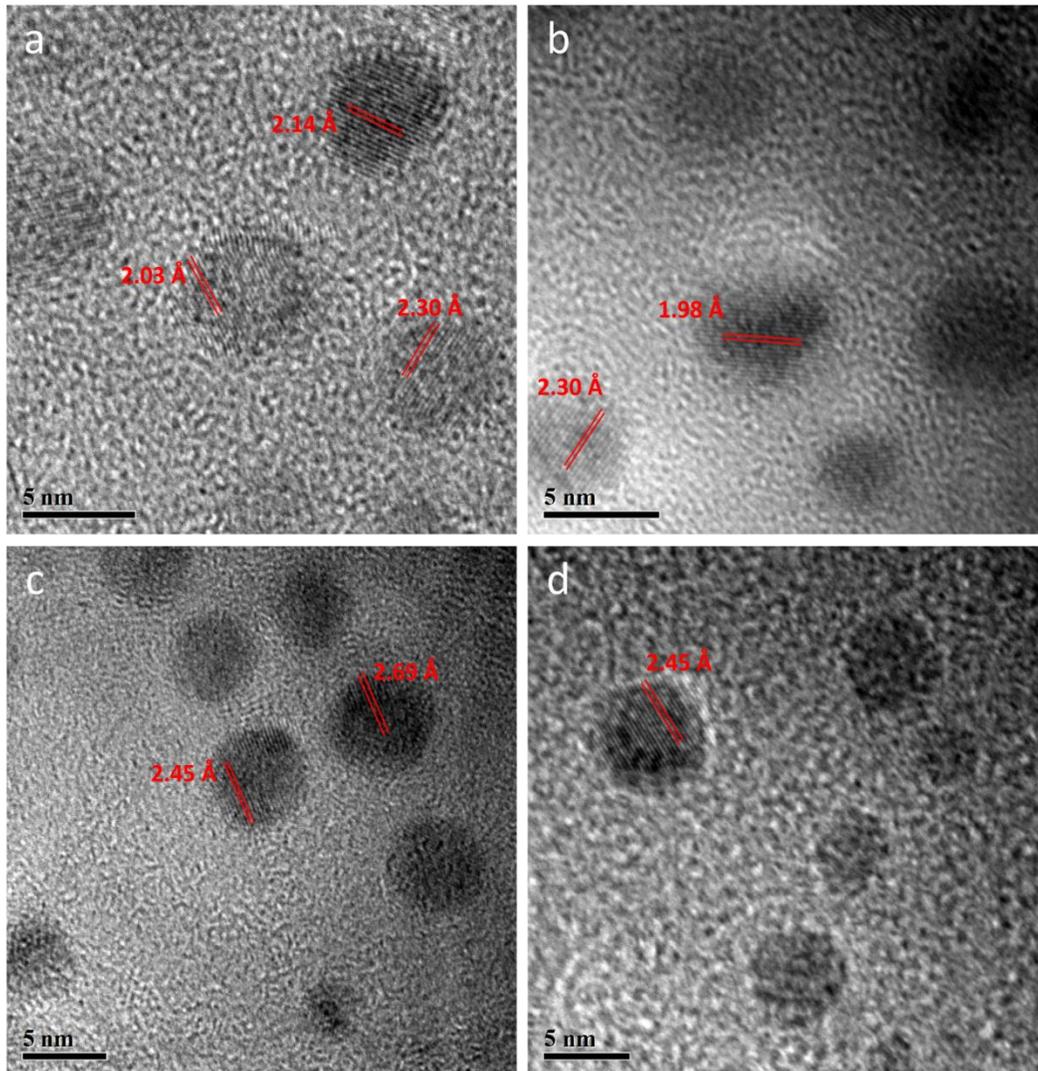
Para identificar a que fases de óxidos y oxohidróxidos de hierro pertenecen las nanopartículas y micropartículas detectadas en las mezclas acuosas frescas de  $\text{FeSO}_4$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$  preparadas desde en un pH  $\sim 4$  hasta finalizar en un pH 2.5 o pH 3, se realizaron análisis de microscopía de transmisión de electrones de alta resolución.

De los análisis de HR-TEM de varias muestras se seleccionaron cuatro nanopartículas preparadas a pH 2.5 y otras cuatro nanopartículas preparadas a pH 3. Las micrografías revelan una mezcla de diferentes fases de óxidos y oxohidróxidos de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{FeO}(\text{OH})$ ) en cada partícula.

En la muestra acuosa fresca de  $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  preparada a pH 2.5 se identificó una mezcla de óxidos y oxohidróxidos de hierro.

Nanopartícula	Fases de $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{FeO}(\text{OH})$	Distancia interplanar (Å)
a	Goethita ( $\alpha$ - $\text{FeO}(\text{OH})$ , JCPDS 29-0713)	2.3
	Wustita ( $\text{FeO}$ , JCPDS 46-1312)	2.14
	Maghemita C ( $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , JCPDS 39-134)	2.03
b	Goethita ( $\alpha$ - $\text{FeO}(\text{OH})$ , JCPDS 29-0713)	2.3
	Épsilon ( $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , JCPDS 52-1449)	1.9
c	Hematita ( $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , JCPDS 01-1053)	2.69
	Goethita ( $\alpha$ - $\text{FeO}(\text{OH})$ , JCPDS 29-0713)	2.45
d	Goethita ( $\alpha$ - $\text{FeO}(\text{OH})$ , JCPDS 29-0713)	2.45

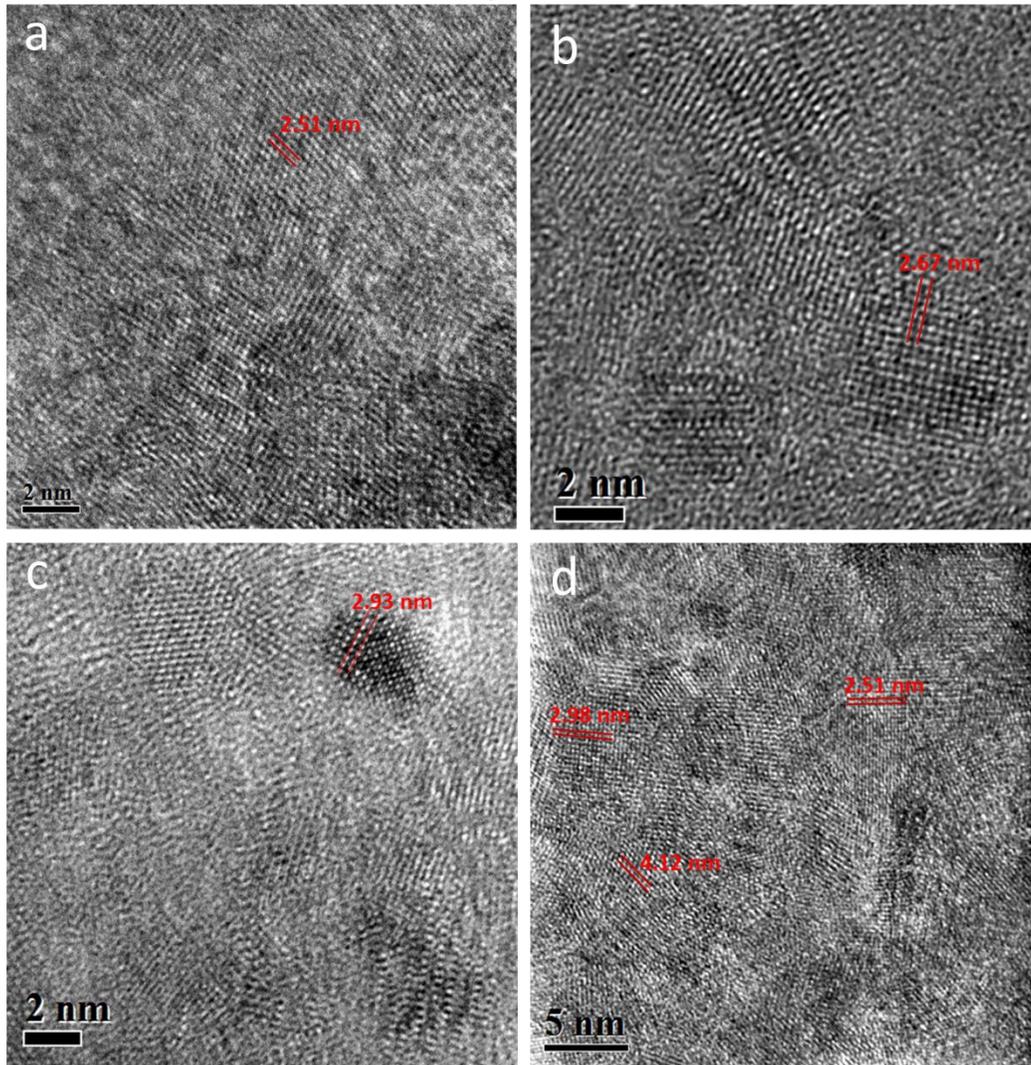
pH 2.5



Por otra parte, en la mezcla acuosa de  $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  preparada a pH 3 también se identificó una mezcla de óxidos y oxohidróxidos de hierro.

Nanopartícula	Fases de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO(OH)}$	Distancia interplanar (Å)
a	Hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , JCPDS 01-1053)	2.51
b	Goethita ( $\alpha\text{-FeO(OH)}$ , JCPDS 29-0713)	2.67
c	Maghemita C ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , JCPDS 39-134)	2.93
d	Hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , JCPDS 01-1053)	2.51
	Épsilon ( $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , JCPDS 52-1449)	2.98
	Goethita ( $\alpha\text{-FeO(OH)}$ , JCPDS 29-0713)	4.12

pH 3

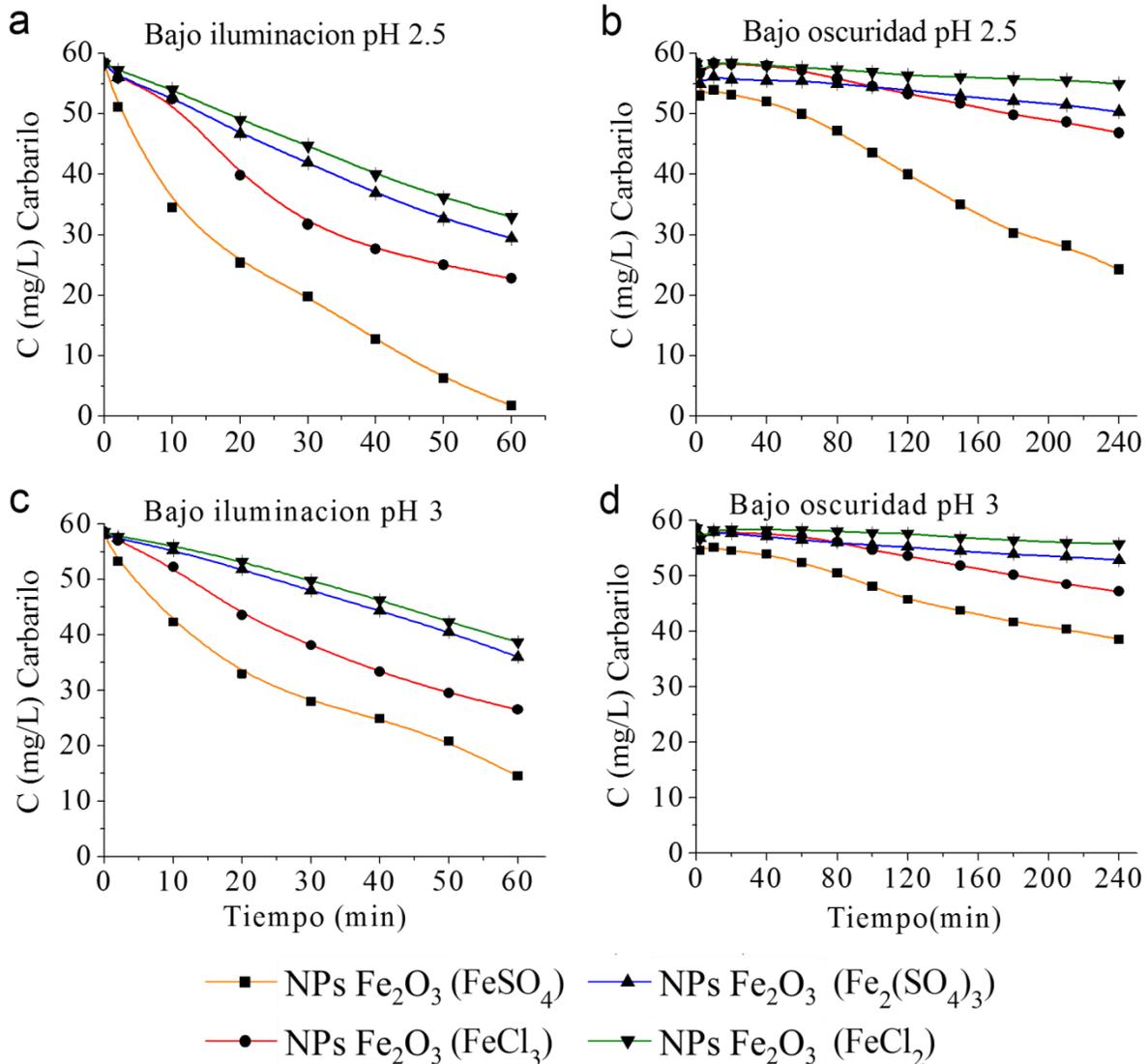


Estos resultados corroboran que las mezclas acuosas frescas de  $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  preparadas iniciando en un pH ácido  $\sim 2.4$  y  $2.9$  o iniciando en un pH  $\sim 4$  se forman nanopartículas y micropartículas que pertenecen a diferentes fases de óxidos y oxohidróxidos de hierro.

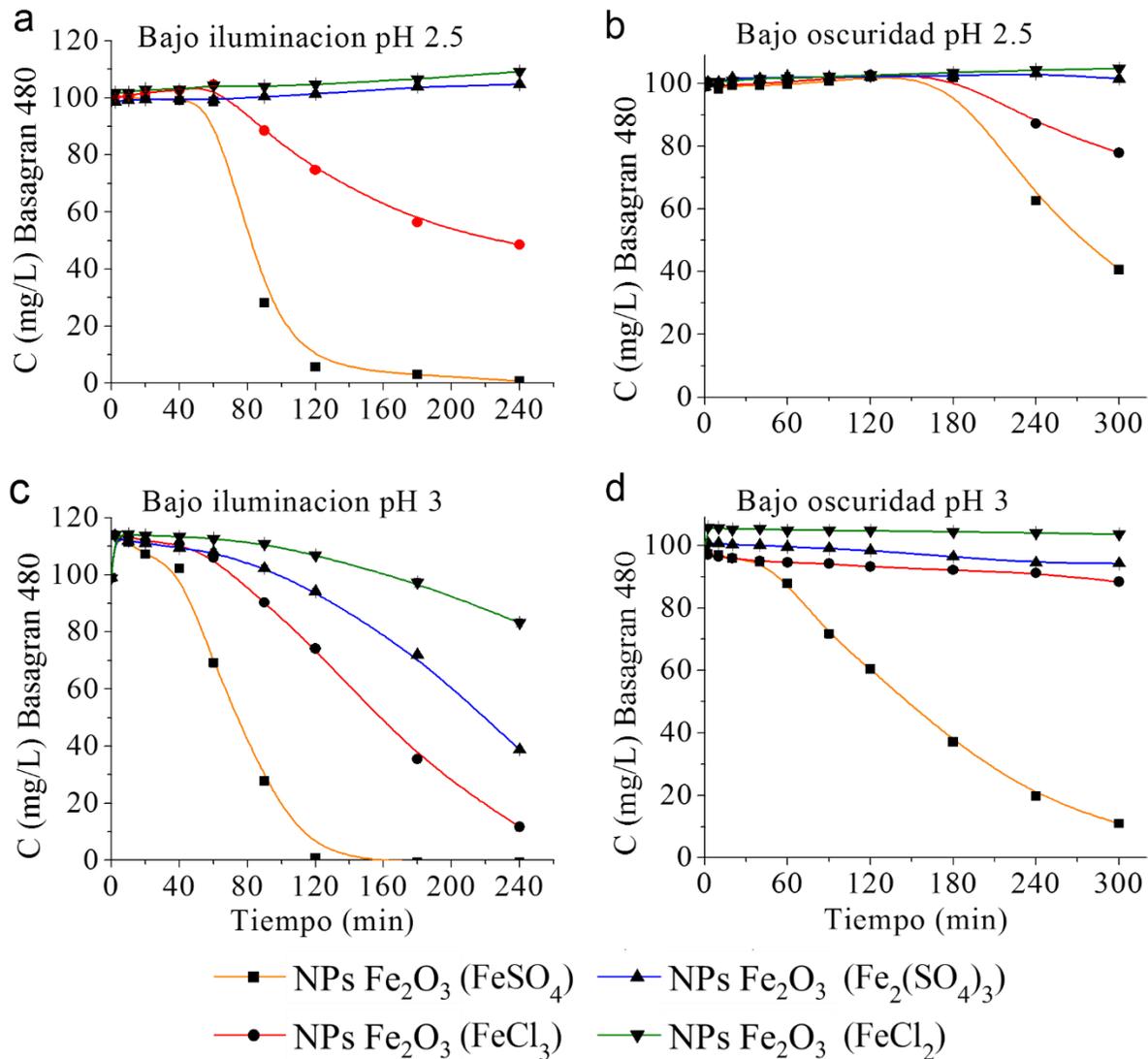
### Anexo III. Fotodegradación y degradación del Carbarilo y Basagran 480

Para determinar que la actividad catalítica de las NPs de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  preparadas desde en un pH  $\sim 4$  hasta finalizar en un pH 2.5 o pH 3 es similar a los resultados obtenidos en la sección 4.5 se fotodegradaron y degradaron dos pesticidas.

A primera vista está claro que el proceso de degradación del Carbarilo es más rápido bajo iluminación que en condiciones de oscuridad. Por otro lado, la actividad catalítica de las NPs de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  obtenidas a partir de diferentes sales precursoras mantuvieron el siguiente orden de degradación  $\text{FeSO}_4 > \text{FeCl}_3 > \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 > \text{FeCl}_2$ ; tanto en condiciones de pH, de iluminación y oscuridad.



Igualmente, los mismos cuatro sistemas de NPs de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a pH 2.5 y pH 3 que se emplearon para fotodegradar y degradar el herbicida Basagran 480; también se aprecia que en condiciones de iluminación es más rápido que en condiciones de oscuridad. Sin embargo, en condiciones de pH 2.5 se aprecia que los sistemas de NPs de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  preparados con los precursores  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  y  $\text{FeCl}_2$  no fotodegradaron y no degradaron a la molécula de este herbicida. Mientras que las NPs de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  preparados con  $\text{FeSO}_4$  y  $\text{FeCl}_3$  muestran al inicio de la fotorreacción, la formación de subproductos con un coeficiente de absorptividad molar similar o superior al de la molécula inicial. Aunque después de cierto tiempo de reacción el herbicida y sus subproductos son eliminados en diferentes niveles de concentración.



Los resultados obtenidos mostraron una fotodegradación y degradación más rápida con el sistema de NPs  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  preparado con el precursor  $\text{FeSO}_4$ , debido a que se obtienen nanopartículas muy pequeñas y por lo tanto una mayor área superficial para la degradación del Basagran 480, caso contrario se obtiene con el precursor  $\text{FeCl}_2$ . No obstante, estos resultados muestran una tendencia similar a la eliminación de Carbarilo utilizando los mismos cuatro sistemas catalíticos.

Por lo tanto, con estos resultados se corrobora que la actividad catalítica de las Nps de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  preparadas iniciando en un pH ácido  $\sim 2.4$  y  $2.9$  y las Nps de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  preparadas iniciando en un pH  $\sim 4$  siguen la misma tendencia de fotodegradación y degradación. En donde la degradación del Carbarilo y Basagran 480 está influenciada principalmente por la relación de fases  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO(OH)}$  que se forman con cada uno de los precursores de hierro y por la estructura de la molécula del contaminante. Por otra parte, el pH influye en la velocidad de degradación dependiendo las propiedades fisicoquímicas de los pesticidas.

Finalmente, el proceso Fenton es una mezcla de varias fases de  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO(OH)}$  y su actividad catalítica es similar a las fases de  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO(OH)}$  obtenidas por un sistema catalítico heterogéneo, como se muestra en estos resultados obtenidos.