



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE SUPERFICIES DE ÓXIDOS DE
HIERRO -NANOTUBOS DE HALOISITA, EN LA DEGRADACIÓN DE ROJO
CONGO

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. JORGE EDUARDO GARCÍA PETRONILO

ASESORA: DRA. YOLANDA MARINA VARGAS RODRÍGUEZ
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN, UNAM

CUAUTITLÁN IZCALLI, ESTADO DE MÉXICO, JUNIO DE 2021



Universidad Nacional
Autónoma de México



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. Tatiana Klimova Berestneva

Vocal: Dr. José Luis Arias Téllez

Vocal: Dr. Gustavo Tavizón Alvarado

Vocal: Dr. Julio César Morales Mejía

Secretario: Dr. Rodolfo Zanella Specia

Lugar donde se realizó la tesis:

Laboratorio de nanomateriales y catálisis, 11 del edificio de investigación multidisciplinaria,
Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, UNAM.

TUTOR DE TESIS

Dra. Yolanda Marina Vargas Rodríguez

Agradecimientos

Agradecimientos totales a la Universidad Nacional Autónoma de México por los conocimientos que me brindó desde mis estudios desde el nivel bachillerato en el Colegio de Ciencias y Humanidades plantel Azcapotzalco, durante mis estudios en la licenciatura en Química en la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán y hasta mis estudios de maestría en el Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas.

Estudios realizados gracias al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por la beca otorgada durante mi estancia en el programa de Maestría con el número de CVU 837798.

Investigación realizada gracias al Programa UNAM-PAPIIT IN229119 Estudio de la actividad catalítica de superficies de óxidos de hierro-nanotubos de haloisita, en la degradación de contaminantes emergentes, y al proyecto de la FESC UNAM PIAPI 2056.

Agradecimientos a mi asesora de tesis, la Dra. Yolanda Marina Vargas Rodríguez, por ayudarme en mi desarrollo académico y personal, así como por siempre darme ese empujón para por fin lograr terminar este proyecto de tesis.

Agradecimientos a la Coordinación del Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas por todo su apoyo, atención y paciencia en los trámites realizados.

Agradecimientos a los miembros del jurado; Dra. Tatiana Klimova Berestneva, Dr. José Luis Arias Téllez, Dr. Gustavo Tavizón Alvarado, Dr. Julio César Morales Mejía y Dr. Rodolfo Zanella Specia por la revisión y propuestas dadas para el enriquecimiento y mejora del presente trabajo, así como por su paciencia dados por los acontecimientos actuales a nivel mundial.

A mis padres por siempre apoyarme en todos los proyectos y decisiones que tomo..

A mis compañeros de laboratorio 11 de nanomateriales y catálisis, que con las pláticas diarias en el laboratorio logré encaminar el proyecto hasta su conclusión.

Dedicatoria

A mi mamá Sofía Petronilo Navarrete y mi papá Jorge García Jiménez por haberme dado la oportunidad de continuar mis estudios, así como por brindarme su apoyo incondicional y enseñarme que con perseverancia y compromiso es posible lograr todas las metas.

A mis sobrinos Diego Alejandro García Silva y Flor Madelin García Silva, por brindarme la oportunidad de ser su tío y alegrar todos los fines de semana, mis dos tesoros este trabajo es para ustedes.

“Con todas las fuerzas en contra, perseverar. Jamás doblegarse. Mostrarse fuerte atrae el auxilio de los dioses”

Johann Wolfgang Von Goethe

Contenido

Índice de figuras	VII
Índice de tablas	X
Glosario	XII
Resumen	XIV
Abstract	XV
Introducción	XVI
1. Marco teórico	18
1.1. Contaminantes	18
1.1.1. Colorantes como contaminantes del agua	20
1.2. Tratamiento de aguas residuales	24
1.3. Procesos de oxidación avanzada	26
1.4. Reacciones Fenton	28
1.4.1. Efecto de la cantidad de hierro(II)	31
1.4.2. Efecto de la cantidad de H₂O₂	31
1.4.3. Efecto del pH	32
1.4.4. Procesos Fenton modificados	34
1.4.5. Reacciones tipo-Fenton heterogénea	35
1.5. Catálisis	36
1.6. Catálisis heterogénea	37
1.6.1. Composición de los catalizadores sólidos	38
1.6.2. Adsorción	41
1.6.3. Modelos catalíticos heterogéneos	43
1.7. Nanotubos de haloisita	46
1.8. Óxidos de hierro	50
1.8.1. Magnetita y maghemita	50
1.9. Nanocompuestos de magnetita/nanotubos de haloisita	52
2. Hipótesis	53
3. Objetivos	54
3.1. Objetivo general	54
3.2. Objetivos particulares	54
4. Desarrollo experimental	55

4.1. Preparación del catalizador de magnetita/nanotubos de haloisita	55
4.1.1. Materiales, equipos y reactivos	55
4.1.2. Preparación del catalizador	55
4.2. Caracterización	57
4.2.1. Determinación de densidad	57
4.2.2. Difracción de rayos-X	58
4.2.3. Microscopia electrónica de barrido SEM-EDXS	59
4.2.4. Adsorción/desorción de nitrógeno	59
4.3. Eliminación de rojo Congo	61
4.3.1. Materiales, equipos y reactivos	61
4.3.2. Procedimiento experimental	62
4.3.4. Tratamiento de los datos	66
5. Resultados y discusión	68
5.1. Características físicas del catalizador de óxidos de hierro/nanotubos de haloisita	68
5.2. Caracterización del catalizador Fe₃O₄/NTHs	69
5.2.1. Microscopia electrónica de barrido acoplado a espectroscopia de dispersión de energía de rayos-X (SEM-EDXS)	69
5.2.2. Difracción de rayos X	72
5.2.3. Adsorción-desorción de nitrógeno	73
6.3. Curvas de calibración patrón externo de rojo Congo	76
6.3.1. Espectro de absorción UV-VIS y curva de calibración de RC en agua	76
6.3.2. Espectro de absorción UV-VIS y curva de calibración de RC en agua a pH = 3.2. ..	77
5.4. Oxidación Fenton heterogénea de rojo Congo	80
5.4.1. Adsorción de rojo Congo	80
5.4.2. Estudio cinético de la degradación de rojo Congo	81
5.4.3. Cantidad de rojo Congo eliminado por oxidación Fenton heterogénea	89
5.4.5. Estudio termodinámico de activación de la reacción de eliminación de RC por oxidación tipo-Fenton heterogénea	91
5.4.4. Reutilización del catalizador de magnetita/nanotubos de haloisita	97
Conclusiones	98
Bibliografía	100
Anexos	a
A. Ficha PDF para la fase cristalina Magnetita (Fe₃O₄, 01-072-2303)	a
B. Ficha PDF para la fase cristalina Nanotubos de haloisita (Haloisita-7A, 00-029-1487)	b

C. Ficha PDF para la fase cristalina Cuarzo (SiO_2 , 01-086-2237)c
D. Isotherma de adsorción de N_2 BET del catalizador ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NTHs}$)..... d
E. Isotherma de adsorción de N_2 BET de los de nanotubos de haloisita (NTHs)..... f

Índice de figuras

Figura 1. Estructura química de a) bencidina, b) naftaleno y c) antraquinona.....	21
Figura 2. Estructura química del colorante rojo Congo (RC).	23
Figura 3. Tipos de isotermas de adsorción (Vargas-Rodríguez, 2014).	42
Figura 4. a) Esquema en poliedros de la capa unitaria de haloisita y b) estructura de los nanotubos de haloisita (NTHs) (Jousein, 2005; Yuan, 2015).	48
Figura 5. Magnetita (Fe_3O_4), a) celda unitaria y b) roca del mineral (Reichel, 2017).	51
Figura 6. Maghemita ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$), a) celda unitaria y b) polvo del mineral (Reichel, 2017).52	
Figura 7. Montaje experimental para la obtención del catalizador de magnetita/nanotubos de haloisita ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NTHs}$).....	57
Figura 8. Equipo Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption.	60
Figura 9. Comparativa física entre (a) Fe_3O_4 , (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NTHs}$ y (c) NTHs.	68
Figura 10. Suspensiones en agua: a) Fe_3O_4 ; c) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NTHs}$ y e) NTHs. Separación de las suspensiones por campo magnético: b) Fe_3O_4 ; d) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NTHs}$ y f) NTHs.	69
Figura 11. Micrografías electrónicas de barrido: a) NTHs; b) y c) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NTHs}$. En círculos negros se señalan a las partículas de Fe_3O_4 diseminadas sobre la superficie de los NTHs..	70
Figura 12. Espectro de dispersión de energía de rayos-X de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NTHs}$	71
Figura 13. Patrón de difracción de rayos-X de la muestra de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NTHs}$	73
Figura 14. Distribución de tamaño de poros de NTHs y $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NTHs}$, utilizando el método BJH, mostrándose la primera derivada del volumen de poro en función del diámetro de poros.	74
Figura 15. Ciclo de histéresis de adsorción-desorción de N_2 de NTHs y $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NTHs}$	75

Figura 16. Espectros de absorción UV-VIS de disoluciones de RC en agua.	76
Figura 17. Espectros de absorción UV-VIS de disoluciones de RC en agua pH = 3.2.	78
Figura 18. Espectros de absorción UV-VIS de disoluciones de RC en acetona/agua 70/30.	79
Figura 19. a) Sobrenadante de la eliminación tipo-Fenton heterogénea de RC y b) extracto del RC remanente proveniente del catalizador de Fe ₃ O ₄ /NTHs. Condiciones experimentales: [RC] ₀ = 20 mg L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂] ₀ = 30 mg L ⁻¹ ; [Fe ₃ O ₄ /NTHs] ₀ = 2000 mg L ⁻¹ ; pH = 3.2; temperatura = 70 °C, tiempo de reacción = 30 min.	82
Figura 20. Perfil cinético de la eliminación de rojo Congo. Condiciones experimentales: [RC] ₀ = 20 mg L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂] ₀ = 30 mg L ⁻¹ ; [Fe ₃ O ₄ /NTHs] ₀ = 2000 mg L ⁻¹ ; pH = 3.2; temperatura = 70 °C.....	83
Figura 21. Perfiles cinéticos de los sistemas de eliminación de RC por oxidación tipo-Fenton heterogénea. Condiciones de reacción: T = 70 °C, pH = 3.2.	85
Figura 22. Perfiles cinéticos de la oxidación tipo-Fenton heterogénea de los sistemas de reacción estudiados, evaluados en los modelos de orden a) cero, b) uno y c) dos. Condiciones de reacción: T = 70 °C, pH = 3.2.....	86
Figura 23. Eliminación de RC a los 660 s después de iniciadas las reacciones de eliminación tipo-Fenton heterogénea de RC estudiadas. 21-15, 21-30, 42-15 y 42-30 indican las cantidades iniciales de RC y H ₂ O ₂ en mg L ⁻¹ . Condiciones de reacción: temperatura = 70 °C, pH = 3.2.	89
Figura 24. Perfil cinético de la oxidación de RC por oxidación tipo-Fenton heterogénea a diferentes temperaturas. Condiciones de reacción: [RC] ₀ = 30 mg L ⁻¹ , [H ₂ O ₂] ₀ = 30 mg L ⁻¹ , [Fe ₃ O ₄ /NTHs] ₀ = 2000 mg L ⁻¹ , pH = 3.2.....	91
Figura 25. Perfiles cinéticos de la oxidación tipo-Fenton heterogénea de los sistemas de reacción estudiados llevados a cabo a 50, 60 y 70 °C, evaluados en los modelos de a) orden	

cero, b) orden uno y c) orden dos. Condiciones de reacción: $[RC]_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $[H_2O_2]_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $[Fe_3O_4/NTHs]_0 = 2000 \text{ mg L}^{-1}$ pH = 3.2..... 92

Figura 26. Gráfico de la ecuación de Arrhenius en su forma lineal para la eliminación de RC por oxidación tipo-Fenton heterogénea. Condiciones de reacción: $[RC]_0 = 21 \text{ mg L}^{-1}$, $[H_2O_2]_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $[Fe_3O_4/NTHs]_0 = 2000 \text{ mg L}^{-1}$, pH = 3.2. 94

Figura 27. Gráfico de la ecuación de Eyring. Condiciones de reacción: $[RC]_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $[H_2O_2]_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $[Fe_3O_4/NTHs]_0 = 2000 \text{ mg L}^{-1}$, pH = 3.2. 95

Figura 32. Reutilización del catalizador $Fe_3O_4/NTHs$ en la oxidación Fenton heterogénea de RC en cuatro ciclos de reacción. Condiciones de reacción: $RC = 21 \text{ mg L}^{-1}$, $H_2O_2 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $Fe_3O_4/NTHs = 2000 \text{ mg L}^{-1}$, pH = 3.2, T = 70 °C y tiempo = 1 h. 97

Índice de tablas

Tabla 1. Procesos de oxidación avanzada (AOP) fotocatalíticos y no fotocatalíticos más comunes (Ameta, 2018).....	27
Tabla 2. Principales etapas del proceso de oxidación Fenton (Zhu, 2019).	30
Tabla 3. Procesos de oxidación avanzada basados en reacciones Fenton (Bokare, 2014)..	36
Tabla 4. Propiedades texturales de nanotubos de haloisita (Yuan, 2015).	47
Tabla 5. Óxidos, hidróxidos y oxihidróxidos de hierro (Cornell, 2003).	50
Tabla 6. Materiales y equipos utilizados durante la síntesis del nanocomposito de magnetita/nanotubos de haloisita ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NTHs}$).	56
Tabla 7. Ecuaciones utilizadas en el método Barret-Joyner-Halenda (BJH).	61
Tabla 8. Materiales y equipos utilizados durante la oxidación Fenton heterogénea de rojo Congo (RC).	62
Tabla 9. Ley de rapidez para reacciones de orden cero, uno y dos (Vargas-Rodríguez, 2019).....	66
Tabla 10. Densidad de la magnetita, del material de magnetita/nanotubos de haloisita ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NTHs}$) y de los nanotubos de haloisita.	69
Tabla 11. Elementos en forma de óxidos detectados sobre la superficie de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NTHs}$ mediante espectrometría de dispersión de rayos X (EDXS).	72
Tabla 12. Propiedades texturales obtenidas del nanocomposito $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NTHs}$ y de los nanotubos de haloisita originales.....	75
Tabla 13. Curvas de calibración de RC en diferentes medios en unidades de concentración de mg L^{-1}	79

Tabla 14. Curvas de calibración de RC en diferentes medios en unidades de concentración de mol L ⁻¹	80
Tabla 15. Sistemas de reacción y cantidades iniciales de RC, H ₂ O ₂ , y Fe ₃ O ₄ /NTHs, utilizados en el estudio cinético de la eliminación de RC por oxidación tipo-Fenton heterogénea.	83
Tabla 16. Constante de rapidez R ² de los ocho sistemas de reacción evaluados en los modelos de reacción de orden cero, uno y dos.	88
Tabla 17. Constantes de reacción y R ² de los modelos de orden 1 y 2 para la eliminación de RC por oxidación tipo-Fenton heterogénea a diferentes temperaturas. Condiciones de reacción: [RC] ₀ = 21 mg L ⁻¹ , [H ₂ O ₂] ₀ = 30 mg L ⁻¹ , [Fe ₃ O ₄ /NTHs] ₀ = 2000 mg L ⁻¹ y pH = 3.2.	93
Tabla 18. Comparación de parámetros cinéticos y termodinámicos de eliminación de diversos colorantes en procesos Fenton y tipo-Fenton.	96

Glosario

Å	Angstrom
A	Factor preexponencial de la ecuación de Arrhenius
A _{BET}	Área superficial específica obtenida por el método Brunauer-Emmett-Teller
AOPs	Procesos de oxidación avanzada, por sus siglas en inglés de <i>Advance Oxidation Process</i>
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
CONAGUA	Comisión Nacional del Agua
CWPO	Oxidación catalítica húmeda de peróxido, por sus siglas en inglés, <i>catalytic wet peroxide oxidation</i>
DRX	Difracción de rayos-X
EDXS	Espectroscopía de dispersión de energía de rayos-X, por sus siglas en inglés, <i>Energy Dispersion X-ray Spectroscopy</i>
Fe ₃ O ₄	Magnetita
Fe ₂ O _{3-γ}	Maghemita
ΔG°	Energía libre de Gibbs estándar
ΔH [‡]	Entalpía de activación
k	Constante de rapidez
k ₂	Constante de rapidez de segundo orden
OH•	Radical hidroxilo
HO ₂ •	Radical perhidroxilo
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrógeno
NTHs	Nanotubos de haloisita
¹ O ₂	Oxígeno singlete

P	Presión
ΔS^\ddagger	Entropía de activación
R^2	Coefficiente de correlación
RC	Rojo Congo
WWAP	Programa Mundial de Evaluación de los Recursos Hídricos, por sus siglas en inglés, <i>World Water Assessment Programme</i> .

Resumen

Un catalizador de magnetita (Fe_3O_4) fue sintetizado de manera *in situ* por el método de coprecipitación y soportado sobre nanotubos de haloisita (NTHs). El material resultante ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NTHs}$) fue caracterizado por análisis de difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido acoplado a EDXS y por adsorción-desorción de N_2 . El $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NTHs}$ fue utilizado como catalizador en la eliminación de disoluciones acuosas del colorante rojo Congo (RC) a través del proceso de oxidación tipo-Fenton heterogénea a $\text{pH} = 3.2$. El RC fue adsorbido sobre el catalizador por 3 h antes de llevar a cabo la reacción. Se investigó el efecto de la cantidad de catalizador, la concentración de peróxido de hidrógeno (H_2O_2), la dosis de RC y la temperatura. Los resultados indicaron que la cantidad de RC eliminado disminuyó cuando aumentó la cantidad inicial de RC y de H_2O_2 . Por el contrario, cuando aumentó la cantidad de catalizador, aumentó la cantidad de RC eliminado. Los datos cinéticos se ajustaron bien con el modelo de segundo orden de reacción a las temperaturas de 50, 60 y 70 °C. Se encontró que la eliminación tipo-Fenton heterogénea del colorante RC tuvo energía de activación (E_a) de $125.92 \text{ kJ mol}^{-1}$, entalpía de activación de $123.15 \text{ kJ mol}^{-1}$ y entropía de activación de $46.048 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, lo que indicó que el proceso tuvo una alta barrera energética, fue endotérmico y rápido. El catalizador resultó ser estable después de cuatro ciclos de reacción, alcanzándose a eliminar hasta el 81.21% del colorante RC. La metodología descrita en este trabajo resultó ser extensiva para adsorber y eliminar el RC proveniente de cuerpos de agua contaminados con el colorante.

Abstract

A magnetite catalyst (Fe_3O_4) was synthesized *in situ* by the co-precipitation method and supported in halloysite nanotube (NTHs). The obtained composite ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NTHs}$) was characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) coupled with EDXS and Nitrogen adsorption-desorption. The $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NTHs}$ was used as a catalyst for the elimination of aqueous solutions of Congo red dye (RC) using a heterogeneous Fenton-like process at $\text{pH} = 3.2$. The RC was adsorbed onto the catalyst surface by 3 h before the Fenton-like reaction take place. The effect of the amount of catalyst, the concentration of hydrogen peroxide, the dose of RC and the optimal temperature were investigated. The results showed that the amount removed of RC decreased when the initial concentration of RC and H_2O_2 was increased. However, when the concentration of catalyst was increased, the amount removed of RC was higher. The degradation of RC followed a second-order kinetics at temperatures of 50, 60 and 70 °C. The heterogeneous Fenton-like process to the elimination of RC showed an activation energy of de 125.92 kJ mol^{-1} , an activation enthalpy of 123.15 kJ mol^{-1} and an activation entropy of 46.048 $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$, which indicate an very high energy barrier, an endothermic and fast process. The results showed that the catalyst is stable after four catalytic cycles reactions, achieving remove until the 81.21% of the RC dye. The methodology described in this work is useful to the adsorption and elimination of RC from dye contaminated water.

Introducción

Los contaminantes son sustancias que alteran la naturaleza o condiciones normales del medio en el que se encuentran a través de agentes físicos, químicos o biológicos a un ritmo más rápido del esperado para su dispersión, reciclaje o almacenaje en alguna forma inofensiva.

Los colorantes disueltos en cuerpos de agua, incluso en concentraciones tan pequeñas de entre 10 y 200 mg L⁻¹, son altamente visibles, considerándose como indicadores de contaminación, pues afectan la transparencia del agua y la solubilidad de gases y reducen la actividad fotosintética de la biota acuática (Wei, 2015).

El rojo Congo (RC), un colorante azoico, es considerado tóxico al exhibir genotoxicidad, hematoxicidad, neurotoxicidad, carcinogenicidad y mutagenicidad (Yaneva, 2012). El uso del colorante rojo Congo se encuentra prohibido debido a que, por el rompimiento de uno o más grupos azo, es capaz de formar aminas aromáticas tales como bencidina la cual es considerada como un agente carcinógeno en animales y humanos, desarrollando principalmente cáncer de vejiga (Pielesz, 1999; Yaneva, 2012).

En recientes años, los llamados procesos de oxidación avanzada (AOP, por sus siglas en ingles de Advanced Oxidation Process) han sido ampliamente desarrollados y utilizados para la degradación de compuestos orgánicos presentes en aguas residuales. Las reacciones Fenton son procesos de oxidación avanzada que se basan en la generación de radical hidroxilo OH• altamente oxidante, proveniente de la descomposición del peróxido de hidrógeno en presencia de iones Fe⁺² bajo condiciones ácidas (Muñoz, 2015).

Los catalizadores de óxidos de hierro y su uso en reacciones catalíticas Fenton heterogéneas han ganado importancia, en específico nanopartículas magnéticas, debido a que ofrecen una fácil separación y reciclabilidad (Lu, 2007; Tsoufis, 2017).

Nanopartículas de óxidos de hierro han sido utilizados ampliamente como catalizadores heterogéneos en la remediación de suelos contaminados, aguas subterráneas y aguas residuales debido a sus características fisicoquímicas, tales como área superficial, tamaño de poro, volumen y la estructura cristalina (Pouran, 2014).

Soportes con naturaleza altamente porosa y grandes áreas superficiales permiten la dispersión y estabilización de la fase activa: las arcillas son destacadas como soportes porque, además de cumplir estas condiciones, son relativamente baratas en comparación con otros soportes (Wang, 2016).

El objetivo de este trabajo de tesis fue sintetizar un catalizador de magnetita soportada sobre nanotubos de haloisita ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NTHs}$) y evaluar su actividad catalítica en la eliminación del colorante rojo Congo acuoso (RC) mediante oxidación tipo-Fenton heterogénea después de su previa adsorción. La influencia de las cantidades iniciales de RC, peróxido de hidrógeno y $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NTHs}$, así como de la temperatura fueron examinados. La reutilización del catalizador también fue estudiada para evaluar su reusabilidad.

1. Marco teórico

1.1. Contaminantes

La contaminación del agua es el resultado de la alteración de la pureza o condiciones normales de fuentes de agua, superficiales y subterráneas, por la presencia de agentes físicos, químicos o biológicos, a un ritmo más rápido del esperado para su dispersión, reciclaje o almacenaje en alguna forma inofensiva (Schweitzer, 2017; Ameta, 2018). Asimismo, Russell (1974) indica que frecuentemente la contaminación es ocasionada por la aceleración de un fenómeno natural o por el incremento de la concentración de sustancias de ocurrencia natural como resultado de las actividades humanas (acción antropogénica).

Como resultado de la contaminación del agua se tiene el deterioro de hábitats, la pérdida de biodiversidad y se ve comprometido el funcionamiento y servicios de sistemas acuáticos. Los ecosistemas acuáticos de ríos y arroyos albergan un alto nivel de vida, desafortunadamente éstos se encuentran entre los hábitats más vulnerables debido a perturbaciones antropogénicas derivadas de la descarga de aguas residuales domésticas e industriales, así como por escorrentías agrícolas en sus vastas cuencas (Xiong, 2019).

La contaminación del agua puede darse a través de fuentes discernibles, confinadas y discretas (fuentes puntuales), o como resultado aditivo de pequeñas cantidades de contaminantes reunidos en un espacio grande y que no se origina de una sola fuente (fuentes no puntuales). Las aguas subterráneas pueden contaminarse a través de fuentes no puntuales cuando los contaminantes presentes en el suelo llegan a entrar en los cuerpos de agua presentes debajo del mismo (Schweitzer, 2017).

La UNESCO (2017) define a las aguas residuales como cuerpos de agua cuya calidad ha sido afectada por influencia antropogénica, y son el resultado de la combinación de efluentes domésticos, agua proveniente de establecimientos comerciales e instituciones, incluidos hospitales; efluentes industriales, aguas pluviales y otras escorrentías urbanas; así como escorrentías agrícolas, hortícolas y acuícolas.

La calidad del agua correspondiente a una fuente y área geográfica en particular se encuentra descrita en función de parámetros físicos, químicos y biológicos, que son utilizados para

evaluar o monitorear la calidad de agua correspondiente a un uso en particular (Hossain, 2020). Los sabores u olores en el agua de uso y consumo humano pueden revelar la existencia de algún tipo de contaminación, indicando la presencia de sustancias potencialmente dañinas.

El color, la turbidez el material particulado y los organismos visibles también pueden ser observados por los consumidores y pueden generar preocupación respecto a la calidad y aceptabilidad de un sistema de abastecimiento de agua de uso y consumo humano. Además, el valor de pH es un parámetro operacional muy importante en el tratamiento y distribución de agua para consumo humano, el valor óptimo oscila entre 6.8 y 8 ya que se busca evitar la corrosión de las tuberías y consecuente contaminación del agua (OMS, 2018).

Para medir el grado de contaminación de muestras de agua, se utiliza la demanda química de oxígeno (DQO), que es un parámetro que permite determinar la cantidad de oxígeno requerido para oxidar sustancias disueltas o en suspensión en una muestra de agua, bajo condiciones específicas de agente oxidante, temperatura y tiempo; y se expresa como los miligramos de oxígeno diatómico por litro (mgO_2/L) totales requeridos para oxidar la materia orgánica presente (NMX-AA-030/1-SCFI-2012, 2012). Además, se utiliza la demanda bioquímica de oxígeno (DBO) en muestras de agua para determinar los requerimientos de oxígeno para la oxidación de materia orgánica presente por parte de una población heterogénea de bacterias en un periodo de incubación de 5 días a 20 °C y se expresa en miligramos de oxígeno diatómico disuelto por litro (mgO_2/L) (NMX-AA-028-SCFI-2001, 2001).

La importancia de la medición de la cantidad de oxígeno disuelto en agua radica en el hecho de que, al momento en el cual la materia orgánica provoca la disminución de la cantidad de oxígeno en sistemas acuosos, se estimula la reducción microbiana de nitrato a nitrito y de sulfato a sulfuro, así como el aumento de la concentración de hierro ferroso en disolución, con el consiguiente cambio de color del agua al entrar en contacto con el aire al salir del grifo (OMS, 2018).

Por lo general, el color en el agua de uso y consumo humano se debe a la presencia de materia orgánica coloreada, la presencia de hierro y otros metales, ya sea por impurezas naturales o

como resultado de la corrosión. También puede proceder de la contaminación de la fuente de agua con efluentes industriales y puede ser indicio de una situación peligrosa (OMS, 2018).

En 1982, el químico Allen Hazen introdujo la Escala Platino-Cobalto (escala Pt-Co o Escala Apha-Hazen), la cual es una escala de color para evaluar el nivel de contaminación en aguas naturales, residuales o residuales tratadas con tonos de color amarillo. Las muestras acuosas pueden poseer color aparente, el cual es debido a sustancias en forma disuelta y por sólidos suspendidos, realizándose la determinación en muestras sin agitación. Por otro lado, el color verdadero es el color de una muestra debido a sustancias en forma disuelta y se mide en la muestra líquida filtrada o centrifugada (NMX-AA-045-SCFI-2001, 2001).

1.1.1. Colorantes como contaminantes del agua

La presencia de color en cuerpos de agua se considera como un indicador de contaminación. Incluso concentraciones tan pequeñas de entre 10 y 200 mg/L son altamente visibles, afectando la transparencia del agua y la solubilidad de gases y reduciendo la actividad fotosintética de la biota acuática (Wei, 2015).

Antes de la mitad del siglo XIX a nivel mundial se utilizaban colorantes naturales de origen animal o vegetal, sin embargo, los colorantes naturales fueron completamente reemplazados por sintéticos a comienzos del siglo XX (Ventura-Camargo, 2013). En el Colour Index International, más de 8000 tipos de colorantes químicamente diferentes son sintetizados y consumidos por la industria textil, industrial del papel y pulpa, industrias de colorantes e intermediarios de colorantes, industria farmacéutica, industria curtiembre e industrias del blanqueo, y son las que probablemente más contribuyen en la contaminación por color (Anjaneyulu, 2005).

En México, la industria textil es el séptimo sector industrial que genera los mayores volúmenes de aguas residuales y está catalogado entre los diez principales contaminantes del ambiente (Montiel, 2017). Entre el 1% y el 15% de los colorantes utilizados se vierten directamente en efluentes de agua o se pierden durante el proceso de coloración textil (Galindo, 2001).

Muchos colorantes están hechos a partir de carcinógenos conocidos tales como la bencidina (figura 1a), naftaleno (figura 1b) y otros compuestos aromáticos a los que podrían ser convertidos tras el metabolismo microbiano: los colorantes basados en antraquinona (figura 1c) son muy difíciles de oxidar debido a su estructura aromática fusionada, los grupos azo (-N=N-) y nitro (-NO₂-) son reducidos a aminas tóxicas de las que provienen sintéticamente y algunos colorantes dispersados han mostrado tendencia de bioacumularse (Anjaneyulu, 2005).

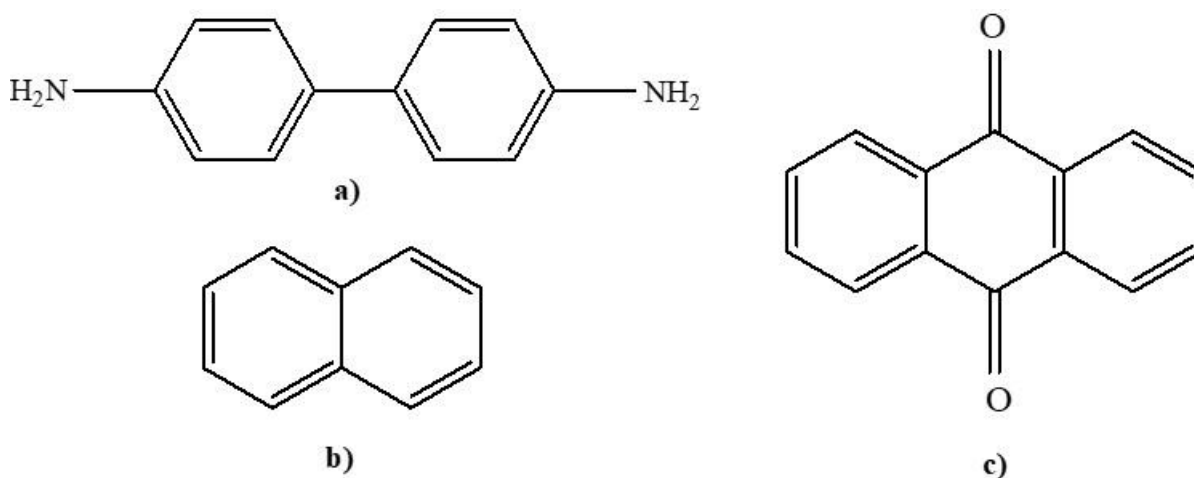


Figura 1. Estructura química de a) bencidina, b) naftaleno y c) antraquinona.

1.1.1.1. Colorantes azoicos

Cuando un haz de luz de la región visible del espectro electromagnético incide sobre una sustancia colorida, ésta absorbe luz de ciertas longitudes de onda y refleja otras. Solamente la luz a las longitudes de onda reflejadas podrá ser vista por el ojo y por tanto solamente se percibirán esos colores.

Las longitudes de onda de la luz absorbida por una molécula de colorante se determinan mediante las diferencias de energía electrónica entre los orbitales en la molécula. Los enlaces *pi* poseen electrones que se excitan de manera sencilla a orbitales de mayor energía. Es probable que los sistemas conjugados tengan orbitales vacíos de baja energía, y las transiciones hacia otros orbitales producen absorciones características (Wade, 2011).

Las moléculas de colorantes poseen grupos funcionales cromóforos responsables de la absorción de luz. Asimismo, poseen grupo funcionales auxocromos que nos son cromóforos por sí mismos, pero alteran la longitud de onda o la absorptividad molar cuando se unen a un cromóforo. Los grupos funcionales tales como $-C=C-$ (grupo etilénico), $-N=N-$ (grupo azo) y anillos aromáticos son denominados cromóforos y los grupos funcionales tales como $-NH_2$ (amino), $-OH$ (hidroxilo), $-NO_2$ (nitro) o $-COOR$ (acilo) se conocen como grupos auxocromos; modifican la intensidad de absorción y el color, desplazando la absorción a longitudes de onda más largas (de menor energía) (Wade, 2011).

Más del 50% de los colorantes producidos anualmente en el mundo son colorantes azoicos (Clark, 2011). Desde su descubrimiento en 1856 hasta nuestros días, los colorantes azoicos se han convertido en un grupo de color muy utilizado. Poseen una amplia gama de aplicaciones, especialmente en la industria textil, en la industria del papel, en la industria del curtido de pieles, plásticos, etc. (Gudelj, 2011).

Los colorantes azoicos se caracterizan por la presencia de por lo menos un grupo azo ($-N=N-$) entre anillos aromáticos, con presencia de grupos hidroxilo, sulfona o amino auxocromáticos. Dependiendo de la cantidad de enlaces en la estructura molecular, se dividen en monoazo, diazo, triazo, tetraazo y poliazo (Gudelj, 2011).

Todos los colorantes azoicos se sintetizan con la finalidad de ser estables durante el lavado, ante la presencia de agentes químicos y microbiológicos y en manifestación de luz. Debido a estas propiedades, los colorantes azoicos son difíciles de biodegradar y tienden a acumularse en la naturaleza (Gudelj, 2011).

Las propiedades xenobióticas de los colorantes azoicos y su alta resistencia a la degradación han atraído el interés de diversos investigadores para su eliminación de aguas residuales (Gudelj, 2011). La dificultad de su eliminación se basa en su origen artificial y su compleja estructura química. El grupo azo, puede ser protegido por diferentes estrategias: sustituyentes voluminosos colocados en posición orto con respecto al grupo azo impiden el ataque al enlace $-N=N-$; la estabilidad aumenta si los sustituyentes pueden formar enlaces de hidrógeno con el cromóforo; los sustituyentes atractores de electrones impiden la disponibilidad de electrones sobre los átomos de nitrógeno, aumentando la resistencia ante la luz (como el

grupo sulfónico y $-CF_3$) y la formación de complejos metálicos, especialmente con cobre, cromo y cobalto, amplifican la estabilidad y oscurecimiento del colorante (Clark, 2011).

Por otro lado, los colorantes azoicos son cancerígenos, mutagénicos, de color intenso y causan reacciones alérgicas en humanos. La toxicidad de estas sustancias incrementa con el aumento del número de anillos de benceno en su estructura química. La carcinogenicidad de los colorantes azoicos depende tanto de la estructura de la molécula como del mecanismo de degradación. Diversas aminas aromáticas se obtienen como productos de degradación, las cuales también pueden tener propiedades cancerígenas (Gudelj, 2011; Clark, 2011).

1.1.2. Rojo Congo

El rojo Congo es un colorante aniónico basado en bencidina, presenta un grupo bifenilo en el centro y dos grupos naftalénicos simétricos (figura 2). Su nomenclatura es bencidinazo-bis-1-naftalamina-4-sulfonato de sodio. En presencia de disolución alcalina presenta coloración roja, mientras que en disolución ácida es de color azul. Su masa molar es de 696.7 g/mol; posee solubilidad en agua de 6.97 mg/mL, también es soluble en etanol, ligeramente soluble en acetona y prácticamente insoluble en éter.

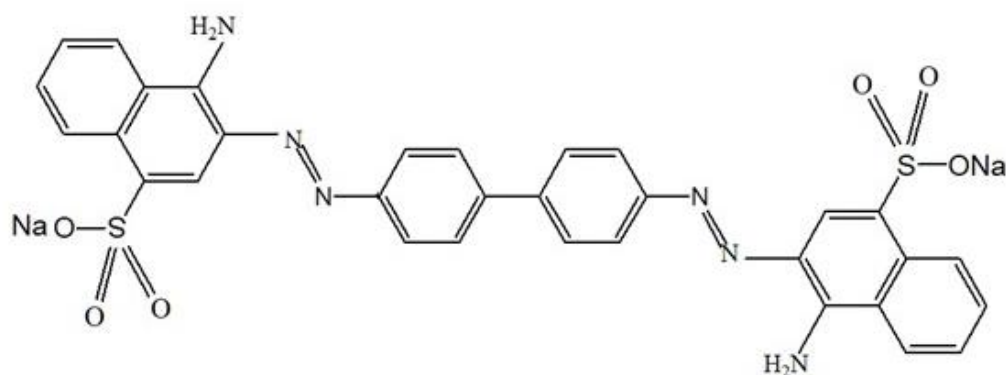


Figura 2. Estructura química del colorante rojo Congo (RC).

El rojo Congo es importante porque tiene amplias aplicaciones en las industrias textil, de la celulosa, de pinturas, de pieles, del caucho y de plásticos (Ferrarini, 2016), en la producción de dispositivos de visualización, películas ópticas, capas de alineación, sensores de fibra

óptica, etc., y también ha sido utilizado para la tinción de muestras biológicas (Yaneva, 2012).

El colorante rojo Congo es considerado tóxico, exhibiendo genotoxicidad, hematotoxicidad, neurotoxicidad, carcinogenicidad y mutagenicidad (Yaneva, 2012). Además, la exposición al colorante rojo Congo causa reacciones alérgicas (Raymundo, 2010). El uso del colorante rojo Congo se encuentra prohibido debido a que, por el rompimiento de uno o más grupos azo, es capaz de formar aminas aromáticas tales como bencidina (Pielesz, 1999; Yaneva, 2012).

En disolución acuosa (pH ~ 8), el rojo Congo presenta una banda de absorción en longitudes de onda en 488-500 nm correspondiente al monómero aniónico, y con dos bandas de absorción asociadas en la región UV en 235 y 347 nm, atribuidos a los anillos de benceno y naftaleno, respectivamente (Yaneva, 2012). La banda principal del monómero a 488-500 nm gradualmente cambia a longitudes de onda más largas, entre 595.5 y 537.5 nm a pH 2 y 4, respectivamente. En ambiente ácido, las moléculas del colorante se auto asocian como dímeros aniónicos en arreglos cara a cara para minimizar su interacción hidrofóbica, disminuyendo la intensidad de absorción y cambiando hacia el rojo (Yaneva, 2012).

1.2. Tratamiento de aguas residuales

Las aguas residuales están compuestas de 99.9% agua y el resto de material disuelto o suspendido (Ameta, 2018). En México, la descarga de aguas residuales se clasifica en municipales (aquellas que son generadas en los núcleos de población y colectadas en los sistemas de alcantarillado urbano y rural), y no municipales, aquellas que tienen origen por otros usos, como pueden ser la industria autoabastecida y que se descargan directamente a cuerpos de agua nacionales sin ser recolectadas por sistemas de alcantarillado. Durante 2018, el caudal de aguas residuales municipales fue de 215.2 m³/s, mientras que el de aguas residuales no municipales fue de 218.1 m³/s. De las aguas residuales municipales y aguas no municipales solamente 135.6 y 83.7 m³/s fueron tratadas (respectivamente), por lo que los vertidos de aguas residuales representan una importante fuente de contaminación (CONAGUA, 2018).

Los métodos de tratamientos de aguas residuales convencionales consisten en una combinación de procesos físicos, químicos y biológicos, y operaciones diversas para eliminar sólidos, materia orgánica y, en algunas ocasiones, nutrientes de las aguas residuales (UNESCO, 2017).

El fin del tratamiento de aguas residuales es obtener efluentes de agua que no presenten riesgos a la salud ni al ambiente, que sean reutilizables o que puedan ser vertidos al ambiente. Los diferentes procesos de tratamiento de aguas residuales que suelen llevarse a cabo en plantas de tratamiento se comprenden de tres niveles (UNESCO, 2017):

- **Primario:** enfocado en la eliminación de los sólidos en suspensión. Los tratamientos primarios más comunes son la sedimentación primaria y los tratamientos fisicoquímicos. Los sólidos orgánicos e inorgánicos sedimentables se eliminan mediante procesos de sedimentación bajo la acción exclusiva de la gravedad, la escoria y demás sustancias flotantes son removidas mediante decantación. Los tratamientos fisicoquímicos suelen emplear sustancias químicas que permiten reducir la cantidad de materia en suspensión, con la eliminación adicional de algunos sólidos coloidales al incrementar su tamaño y densidad mediante procesos de coagulación-floculación.
- **Secundario:** está encaminado a la eliminación de materia orgánica y sólidos suspendidos residuales que no se eliminaron en la etapa primaria, utilizando procesos de oxidación bioquímica bajo condiciones aerobias. La oxidación bioquímica se lleva a cabo por microorganismos (principalmente bacterias), que metabolizan la materia orgánica presente en aguas residuales, produciendo productos inorgánicos finales (principalmente CO₂, NH₃ y H₂O) y biosólidos.
- **Terciario:** el tratamiento terciario también es conocido como tratamiento avanzado. En muchas ocasiones se suele decir que el tratamiento terciario forma parte de las técnicas de pulido. Se emplea cuando los constituyentes específicos de aguas residuales no pueden ser eliminados durante el tratamiento secundario.

La oxidación química generalmente remueve algunos compuestos orgánicos persistentes y concentraciones sobrantes después de la oxidación bioquímica. La

desinfección utilizando ozono, cloro o hipoclorito en la oxidación química elimina bacterias y microorganismos patógenos.

Después del tratamiento oxidativo (biológico o químico) suelen emplearse tratamientos de pulido. La reactividad química de las aguas residuales puede disminuirse mediante reducción química o ajustando el pH una vez que se ha llevado a cabo la oxidación química. Entonces, los contaminantes serán removidos mediante adsorción usando carbón activado. También puede utilizarse filtración por arena o filtros de tela para el tratamiento de aguas residuales municipales.

A menudo, los procesos de tratamiento avanzados suelen combinarse con tratamientos primarios o secundarios o utilizados en lugar de este último.

Se ha investigado que la mayoría de los tratamientos de aguas residuales suelen transferir contaminantes a otra fase, requiriendo otro procesamiento de las nuevas fases contaminadas y su regeneración (Ameta, 2018). Existen otras alternativas para la remoción de varios contaminantes de aguas residuales, técnicas tales como descomposición enzimática y microbiológica, biodegradación, ozonización y procesos de oxidación avanzada (AOP, por sus siglas en inglés), entre los que destacan las reacciones catalíticas Fenton, foto-Fenton, procesos H_2O_2/UV , etc.

1.3. Procesos de oxidación avanzada

Los procesos de oxidación avanzada (AOP, por sus siglas en inglés Advanced Oxidation Proceses) quedan definidos como procesos de oxidación en los que se involucra la generación de radical hidroxilo ($OH\bullet$) para la degradación de sustancias orgánicas e inorgánicas contaminantes presentes en agua y aguas residuales. El concepto de AOP también se ha extendido a los procesos oxidativos con radical sulfato ($SO_4\bullet$) (Deng, 2015).

Cuando los AOP son aplicados en el tratamiento de aguas residuales, se espera que los radicales generados ($OH\bullet$ o $SO_4\bullet$) destruyan eficientemente contaminantes tóxicos orgánicos, contaminantes de preocupación emergente, toxinas de ocurrencia natural, pesticidas, colorantes y otros contaminantes perjudiciales (Ameta, 2018).

Para los AOP se han desarrollado diversos métodos de obtención de radical hidroxilo, durante los cuales pueden obtenerse otras especies reactivas de oxígeno, tales como el radical aniónico superóxido ($O_2^{\cdot-}$), peróxido de hidrógeno (H_2O_2), y oxígeno singlete (1O_2). Sin embargo, el radical hidroxilo es la especie química más eficiente (Ameta, 2018).

El radical hidroxilo es un agente oxidante muy utilizado en el tratamiento de aguas y posee potencial de oxidación en el intervalo de 2.8 V (pH = 0) y 1.95 V (pH = 14) contra el electrodo de calomel saturado (SCE, por sus siglas en inglés *Saturated Calomel Electrode*); es una especie química muy reactiva, poco selectiva y posee constante de rapidez de orden dos en el intervalo de $10^8 - 10^{10} M^{-1} s^{-1}$ (Deng, 2015; Bokare, 2014).

Debido a que el radical hidroxilo posee tiempo de vida media muy corto, únicamente es producido *in situ* a través de diferentes métodos, incluyendo una combinación de agentes oxidantes (tales como H_2O_2 y O_3), irradiación (tales como luz ultravioleta o ultrasonido) y catalizadores (tales como Fe^{2+}). Basados en la fuente de energía empleada para la generación de radical hidroxilo, los AOP pueden ser clasificados en fotocatalíticos y no fotocatalíticos. En la tabla 1 se observan algunos de los AOP más utilizados.

Los AOP tienen como ventajas que son rápidos, reducen la toxicidad y mineralizan los compuestos orgánicos contaminantes, no se utilizan tratamientos posteriores, y debido a la baja selectividad del radical hidroxilo, permiten eliminar a más de un compuesto orgánico contaminante simultáneamente (Ameta, 2018).

Tabla 1. Procesos de oxidación avanzada (AOP) fotocatalíticos y no fotocatalíticos más comunes (Ameta, 2018).

AOP no fotocatalíticos	AOP fotocatalíticos
Ozono (O_3)	Fotólisis (UV + H_2O_2)
Fenton ($Fe^{2+} + H_2O_2$)	Fotocatálisis (luz + catalizador)
Electrólisis (electrodos + corriente eléctrica)	Foto-Fenton (luz solar + Fenton)
Sonólisis (ultrasonido)	
Microondas + H_2O_2	

1.4. Reacciones Fenton

Las reacciones Fenton son procesos de oxidación avanzada, abarcan a todas las tecnologías de oxidación de compuestos orgánicos e inorgánicos que utilizan peróxidos como agentes oxidantes, usualmente peróxido de hidrógeno, y sales de hierro como catalizador. La historia de la química Fenton data de 1894, cuando H. J. H. Fenton encontró que H_2O_2 puede ser activado por sales de hierro(II) para oxidar ácido tartárico (Fenton, 1894). Haber y Weiss (1934) propusieron que la especie activa de la reacción Fenton es el radical hidroxilo ($\text{OH}\cdot$), especie activa de oxígeno generada a través de la reacción representada en la ecuación 1 de la tabla 2.

Neyens (2003) sugiere que la secuencia de reacciones de las ecuaciones 1, 7, 10 y 12 de la tabla 2 constituyen al actual esquema aceptado para la cadena de reactivos Fenton. Sin embargo, se considera que el mecanismo de oxidación Fenton es más complejo e incluye a otras reacciones que pueden ser agrupadas, de manera general, en tres conjuntos de reacciones de radicales libres: iniciación, propagación y terminación (Muñoz, 2015; Zhu, 2019).

Durante la etapa de iniciación se generan todas las especies activas de oxígeno ($\text{OH}\cdot$, HO_2 y $\text{O}_2\cdot^-$) mediante dos sistemas de reacción: el sistema ferroso y el sistema férrico. El sistema ferroso ocurre al inicio del proceso cuando el ion hierro(II) reacciona con peróxido de hidrógeno para formar el radical $\text{OH}\cdot$ y el ion hierro(III) (ecuación 1). El sistema férrico ocurre después, cuando el ion hierro(III) descompone peróxido de hidrógeno para formar el radical perhidroxilo ($\text{HO}_2\cdot$) y restaurar el catalizador de hierro(II) (ecuación 2) (Neyens, 2003).

Cuando la reacción Fenton es iniciada exclusivamente por iones hierro(III), el proceso es comúnmente llamado como “tipo-Fenton”, a pesar de que es un ciclo y ambas especies están presentes de manera simultánea e independientemente del ion inicial (Muñoz, 2015). Cinéticamente hablando, el proceso Fenton ($k = 40 - 80 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) es mucho más rápido que el proceso tipo-Fenton ($k = 9.1 \times 10^{-7} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). La reacción más lenta de todo el proceso Fenton es la recuperación del catalizador de hierro(II) a partir de hierro(III) y peróxido de hidrógeno (ecuación 2) (Pignatello, 2006).

A pesar de que el radical perhidroxilo también puede reaccionar con los contaminantes orgánicos, es menos sensible que el radical hidroxilo ($E^0_{\text{HO}_2\cdot/\text{H}_2\text{O}_2} = 1.7 \text{ V}$). Mediante un equilibrio rápido ácido-base, el radical perhidroxilo puede transformarse en el radical aniónico superóxido cuando el pH del medio es mayor a 4.8, que es el pka del par conjugado ácido base $\text{HO}_2\cdot/\text{O}_2\cdot^-$ (Xu, 2017).

Durante la etapa de propagación, el radical hidroxilo reacciona con los contaminantes orgánicos para producir radicales centrados en carbono. El radical hidroxilo reaccionará de diferentes maneras con los compuestos orgánicos, principalmente por abstracción de protones (provenientes de enlaces C-H, N-H u O-H), adición a enlaces C=C o adición a anillos aromáticos, generando radicales orgánicos altamente reactivos (Pignatello, 2006), cuya reacción general se representa mediante la ecuación 7.

Además, los radicales orgánicos formados pueden ser oxidados posteriormente debido a su alta reactividad. Si las concentraciones de los reactivos no son limitantes, los compuestos orgánicos son completamente convertidos a CO_2 , agua y, en el caso de sustancias orgánicas sustituidas, a sales inorgánicas (Neyens, 2003). La generación del radical hidroxilo es más rápida que la abstracción de protones ($k > 10^8$ y $k = 10^7$, respectivamente), por lo que llega ser poco importante mantener una alta proporción de $[\text{RH}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ (Walling, 1971). Sin embargo, un exceso de iones hierro(II) puede atrapar radicales hidroxilo, al igual que el mismo H_2O_2 o el radical perhidroxilo (ver ecuaciones 4, 5 y 12), inhibiendo la oxidación del contaminante.

Durante la etapa de terminación puede ocurrir reacciones tipo radical-radical o reacciones ion hierro-radical (ecuaciones 11-16). Los radicales orgánicos, producidos por la reacción entre contaminantes orgánicos presentes en las aguas residuales y el radical hidroxilo, pueden reaccionar con los iones hierro(II y III) o pueden formar dímeros (ecuaciones 9, 10 y 17) (Neyens, 2003; Pignatello, 2006).

Metales de transición, tales como hierro, son capaces de formar complejos oxo de alta valencia, y son representados como $\text{M}=\text{O}$. Especies químicas coordinadas de hierro(III) o hierro(II) pueden reaccionar con H_2O_2 , organoperóxidos o dioxígeno para formar complejos

oxo-hierro de alta valencia (ferryl), con estados de oxidación del metal de +4 y +5 (Pignatello, 2006).

Algunos contaminantes o sus subproductos pueden coordinarse al hierro, siendo posible la formación de complejos ferryl en el proceso Fenton (Pignatello, 2006). Se piensa que el radical OH• puede estar débilmente unido al ion hierro(III), siendo capaz de la oxidación intramolecular de un organoligante. Los intermediarios ferryl pueden ser FeO³⁺ (hierro(V)) y los complejos (L)Fe^{IV}=O y (L⁺)Fe^{IV}=O, donde L es un organoligante y L⁺ es un organoligante oxidado de un electrón (Pignatello, 1992). A pesar de que no existe evidencia directa de la formación del intermediario ferryl, la idea de su existencia ha sido apoyada por muchos investigadores, quienes lo tomaron en cuenta para el mecanismo de la actividad del reactivo Fenton como constituyente de complejos a pH 7 y no en medio ácido, donde solamente puede existir el sistema Fe²⁺_(ac)-H₂O₂. (Sychev, 1995).

Tabla 2. Principales etapas del proceso de oxidación Fenton (Zhu, 2019).

Etapa	Reacción	Ecuación	Constante de rapidez (M ⁻¹ s ⁻¹)
Iniciación	Fe ²⁺ + H ₂ O ₂ → Fe ³⁺ + OH• + OH ⁻	1	40 – 80
	Fe ³⁺ + H ₂ O ₂ → Fe ²⁺ + HO ₂ • + H ⁺	2	0.01
	HO ₂ • ⇌ H ⁺ + O ₂ •	3	
Propagación	H ₂ O ₂ + OH• → HO ₂ • + H ₂ O	4	(1.7 – 4.5) x 10 ⁷
	H ₂ O ₂ + HO ₂ • → O ₂ + H ₂ O + OH•	5	0.2, 3.7
	H ₂ O ₂ + O ₂ • ⁻ → O ₂ + OH• + OH ⁻	6	
	R-H + OH• → R• + H ₂ O	7	16, 0.13
	R• + O ₂ → RO ₂ •	8	>10 ⁸ - 10 ⁹
	R• + Fe ²⁺ → R ⁻ + Fe ³⁺	9	
	R• + Fe ³⁺ → R ⁺ + Fe ²⁺	10	
	Fe ³⁺ + HO ₂ • → Fe ²⁺ + O ₂ + H ⁺	11	3.1 * 10 ⁵
	Fe ²⁺ + OH• → Fe ³⁺ + OH ⁻	12	3.2 * 10 ⁸
	OH• + OH• → H ₂ O ₂	13	6 * 10 ⁹
Terminación	2OH• + 2OH• → O ₂ + 2H ₂ O	14	3.3 * 10 ⁷
	HO ₂ • + HO ₂ • → O ₂ + H ₂ O ₂	15	3.3 * 10 ⁷
	HO ₂ • + OH• → O ₂ + H ₂ O	16	1.0 * 10 ¹⁰
	R• + R• → R-R	17	3.3 * 10 ⁷

1.4.1. Efecto de la cantidad de hierro(II)

La eficiencia de la reacción Fenton depende de la cantidad de reactivos (R y $OH\bullet$) y las condiciones de reacción: $[Fe^{2+}, Fe^{3+}]$, pH, temperatura y la cantidad de constituyentes orgánicos e inorgánicos (Pignatello, 2006).

La concentración de hierro(II) es un parámetro muy importante para todos los procesos de optimización Fenton (Zhang, 2019). El ion hierro(II) cataliza la descomposición de peróxido de hidrógeno para la generación del radical $OH\bullet$, el cual es una especie química altamente oxidante. Usualmente el incremento de la cantidad de hierro(II) beneficia la rapidez de remoción de los contaminantes orgánicos a eliminar; sin embargo, no puede añadirse sin limitación alguna (Wang, 2016; Zhang, 2019).

Durante un proceso Fenton, la excesiva cantidad de hierro(II) provoca que éste actúe más bien como reactivo que como catalizador. Bajo estas condiciones, el radical hidroxilo reacciona principalmente con el ion hierro(II) que con H_2O_2 , terminando rápidamente la cadena de reacciones de radicales libres y disminuyendo la eficiencia de la reacción Fenton. La reacción entre $OH\bullet$ y Fe^{2+} ($k = 3.2 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) es diez veces más rápida que entre $OH\bullet$ y H_2O_2 ($k = (1.7-4.5) \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), favoreciéndose el proceso cinéticamente más rápido (Neyens, 2003).

1.4.2. Efecto de la cantidad de H_2O_2

El efecto de la concentración de peróxido de hidrógeno en la degradación de compuestos orgánicos por varios procesos de optimización Fenton es similar al de la concentración de hierro(II) (Zhang, 2019). El peróxido de hidrógeno es la fuente principal de radicales hidroxilo bajo la acción catalítica del ion hierro(II).

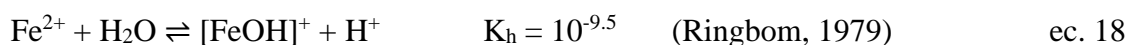
Cuando la cantidad de peróxido de hidrógeno se encuentra en exceso con respecto a la cantidad de catalizador ($[H_2O_2]_0/[Fe^{2+}]_0 \gg 1$), se observa la disminución de la eficiencia de eliminación de compuestos orgánicos contaminantes del proceso Fenton. Bajo estas condiciones, el H_2O_2 reacciona con el radical $OH\bullet$ obteniendo como producto el radical $HO_2\bullet$ mediante la reacción de la ecuación 5. El radical $HO_2\bullet$ puede participar en la etapa de

propagación reduciendo el ion hierro(III) a hierro(II) (ecuación 11), reiniciando así la cadena de reacciones de radicales libres (Neyens, 2003)

La dosis adecuada de peróxido de hidrógeno, así como la del catalizador (Fe^{2+}), para la degradación Fenton de compuestos orgánicos contaminantes debe ser obtenida de manera experimental para una sustancia dada.

1.4.3. Efecto del pH

Usualmente se obtienen las condiciones óptimas para la reacción Fenton a pH ligeramente por debajo de 3; principalmente como resultado de la especiación del hierro. En disolución ácida y sin ligantes complejantes, el ion hierro(II) existe predominantemente como Fe^{2+} , el cual puede llegar a hidrolizarse (ecuación 18) (Pignatello, 2006). La especie química de Fe^{2+} es estable en intervalos de $\text{pH} < 9.5$. Cuando en el medio acuoso se alcanza el valor de $\text{pH} = 9.5$, se observa la formación del hidroxocomplejo $[\text{FeOH}]^+$ (ecuación 18).



Las reacciones Fenton catalizadas por Fe(III) usualmente alcanzan un máximo ligeramente por debajo de $\text{pH} = 3$. A $\text{pH} > 3$, en ausencia de ligantes quelantes, el catalizador de hierro(III) comienza a precipitar en forma de oxihidróxidos hidratados inactivos.

En disoluciones fuertemente ácidas y en ausencia de H_2O_2 y contraiones complejantes (ClO^- o NO_3^-), la especie química predominante es Fe^{3+} . Conforme aumenta el pH, este ion se somete a hidrólisis extensa, terminando en la precipitación de oxihidróxidos amorfos de hierro(III) (ecuación 19) (Pignatello, 2006; Ifelebuegu, 2011; Fan, 2013; Zhang, 2019).

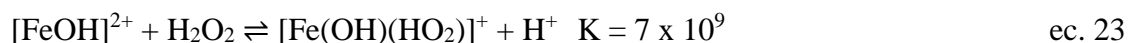
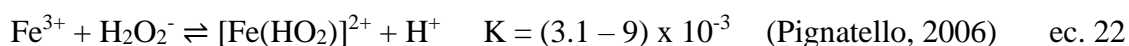


Todos los pasos de la ecuación 19, menos los dos primeros, son lentos. La especie química Fe^{3+} rápidamente se hidroliza para formar el complejo $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ por arriba de $\text{pH} = 3$ (ecuación 20); éste complejo, cuando se alcanza $\text{pH} = 3.3$ se hidroliza para formar la especie química $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$ (ecuación 21). Es importante mantener el pH del medio de reacción

durante el proceso Fenton para minimizar la presencia de hidroxocomplejos de hierro(III), pues resultan ser menos reactivos y difícilmente llegan a disolverse otra vez (Pignatello, 2006).



El pH del medio de reacción puede prevenir la formación de complejos entre peróxido de hidrógeno y especies de hierro(III), afectando el proceso Fenton. Para hierro(III) acuoso, se han identificado espectrofotométricamente los equilibrios de las ecuaciones 22 y 23 (Pignatello, 2006).

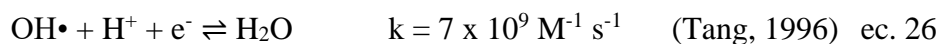


Cuando la degradación de compuestos orgánicos es iniciada por iones hierro(II) y con un gran exceso estequiométrico de H_2O_2 , cinéticamente se observarán dos etapas: una etapa rápida atribuida a la reacción de la ecuación (1), y una etapa más lenta atribuida a la reacción de la ecuación (2) como el paso de rapidez limitante, lo cual se comprueba por la constante de rapidez de cada reacción (tabla 2). Asimismo, el paso lento en la descomposición de H_2O_2 catalizada por hierro(III), es la disociación reductiva del complejo hierro(III)-peróxido (Pignatello, 2006; Gallard, 1999), proceso que se puede observar en las reacciones de las ecuaciones (24) y (25), dependiendo de la especie química de hierro(III) presente:



Otro proceso dependiente del pH que puede afectar al proceso Fenton es la reacción entre protones y radical hidroxilo. En ambientes excesivamente ácidos ($\text{pH} < 2.5$), el ion hidrógeno

(H⁺) atrapa radicales hidroxilo a través de la reacción de la ecuación 26, donde los electrones pueden ser aportados por iones hierro(II) (Tang, 1996; Wang, 2016; Zhang, 2019).



1.4.4. Procesos Fenton modificados

Para eficientizar la degradación de contaminantes orgánicos presentes en aguas residuales, se han realizado diferentes modificaciones al proceso Fenton clásico (catalizador de hierro(II) o hierro(III) y peróxido de hidrógeno como fuente de radicales OH• en fase homogénea). Todas modificaciones en el proceso Fenton para intensificar la generación de radicales OH• y/o la estabilidad del catalizador se conocen colectivamente como procesos “tipo-Fenton” (Bokare, 2014).

La generación de radical hidroxilo puede mejorarse mediante la irradiación de luz (cuya longitud de onda está en el intervalo *UV-visible*) en el proceso “foto-Fenton” también a partir de H₂O₂ generado electroquímicamente en el proceso “electro-Fenton”, o desde la disociación de agua y oxígeno tras la aplicación de radiación ultrasónica en el proceso “sono-Fenton”. Sistemas híbridos utilizando diferentes combinaciones de los procesos tipo-Fenton anteriormente mencionados también se clasifican como reacciones Fenton modificadas y pueden resumirse en la tabla 3.

Por otro lado, para lograr una eficiente transferencia de electrones hacia H₂O₂, el catalizador Fenton ideal debería presentar múltiples estados de oxidación, con el objetivo de hacer que la especie catalíticamente activa, con un estado de oxidación específico, pueda regenerarse fácilmente a partir de una forma inactiva mediante un ciclo catalítico sencillo, manteniendo ambas especies químicas disueltas en un amplio intervalo de pH (Bokare, 2014). Catalizadores tipo-Fenton basados en cationes metálicos diferentes a hierro se han utilizado en sistemas homogéneos y heterogéneos. Los catalizadores abarcan a metales tales como aluminio (Al³⁺/Al⁰), cobre (Cu²⁺/H₂O₂-HCO₃⁻) (Peng, 2016), Mn²⁺ (microondas-Mn-Fenton) (Li, 2016) y (Co²⁺/H₂O₂-HCO₃⁻) (Li, 2012).

1.4.5. Reacciones tipo-Fenton heterogénea

Dependiendo de la fase en la que se encuentre el catalizador, las reacciones Fenton pueden ser descritas como homogéneas o heterogéneas. En el proceso Fenton clásico tanto el catalizador como el compuesto orgánico a eliminar se encuentran en la misma fase. Con el uso de catalizadores sólidos, en los también llamados procesos de oxidación húmeda catalítica con peróxido (CWPO, por sus siglas en inglés de Catalytic Wet Peroxide Oxidation), se puede prevenir la pérdida del catalizador de hierro a través de la formación de lodos amorfos de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ resultantes de la reacción Fenton clásica (Pliego, 2015; Muñoz, 2015).

Actualmente, se ha puesto gran atención en catalizadores Fenton heterogéneos, en los que se incluyen a los catalizadores basados en arcillas, minerales de óxidos de hierro y otros catalizadores que contienen hierro. Entre los catalizadores basados en arcillas se encuentran a los hidróxidos dobles laminares de cobalto/hierro (Co/Fe-HDL), cobre/hierro (Cu/Fe-HDL) y níquel/hierro (Ni/Fe-HDL); arcillas pilareadas de Fe/montmorillonita, Fe-Al/montmorillonita y Co-Al/montmorillonita; y catalizadores soportados en arcillas tales como Fe/bentonita, Fe/laponita, Ag/AgCl/Fe-sepiolita, Ag_3PO_4 /Fe-montmorillonita y BiVO_4 /Fe-montmorillonita. Algunos minerales utilizados en las reacciones tipo-Fenton son magnetita, Ferrihidrita, hematita, goetita, akaganeita, lepidocrocita, maghemita y Schwertmannita. También, han sido utilizados otros catalizadores que contienen hierro como nanopartículas de hierro(0), zeolitas con intercambio de metales de transición y $\text{Bi}_x\text{Fe}_y\text{O}_z$ (Zhu, 2019).

En los catalizadores sólidos, el hierro(III) se encuentra inmovilizado dentro de una estructura y en el espacio interlaminar/poro de un soporte, en una gran área sobre la cual pequeñas partículas metálicas puedan quedar muy dispersas (Pliego, 2015; Zhu, 2019).

Durante las reacciones Fenton heterogéneas, el radical hidroxilo se genera a partir de la oxidación de peróxido de hidrógeno sin el control del pH y con limitada lixiviación del hierro del catalizador, por lo que éste puede ser reutilizado varias veces (Garrido-Ramírez, 2010; Pouran, 2014).

Tabla 3. Procesos de oxidación avanzada basados en reacciones Fenton (Bokare, 2014).

Tipo de proceso Fenton	Reacción principal	Indicaciones
Fenton clásico	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}\cdot + \text{OH}^-$	Requiere sales de Fe^{2+} y H_2O_2 . Se lleva a cabo en condiciones ambientales.
Foto-Fenton (luz solar o UV)	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{OH}\cdot + \text{OH}^-$ $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}\cdot + \text{OH}^-$ $\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow 2\text{OH}\cdot$	No existen limitaciones de transferencia de masa. Reduce drásticamente los residuos de lodos de hierro. Mejora la descomposición de H_2O_2 .
Foto-Fenton (luz visible)	Colorante + $h\nu \rightarrow \text{Colorante}\cdot$ $\text{Fe}^{3+} + \text{Colorante}\cdot \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Colorante}\cdot^+$ $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}\cdot + \text{OH}^-$	Regenera fácilmente el Fe^{2+} . Requiere luz visible de baja energía.
Electro-Fenton	$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ (cátodo) $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}\cdot + \text{OH}^-$ $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ (cátodo)	La formación in situ de H_2O_2 y Fe^{2+} reduce su dosificación externa. Sales de Fe^{3+} o electrodos de sacrificio usados como fuentes de hierro.
Sono-Fenton	$\text{H}_2\text{O} +))) \rightarrow \text{H}\cdot + \text{OH}\cdot$ $2\text{OH}\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}\cdot + \text{OH}^-$ $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 +))) \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HOO}\cdot$ $\text{O}_2 +))) \rightarrow 2\text{O}\cdot$ $\text{O}\cdot + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{OH}\cdot$	Se utiliza agua y oxígeno como precursores adicionales para $\text{OH}\cdot$. El catalizador Fe^{2+} es fácilmente regenerado.
Sono-foto-Fenton	Combinación de reacciones sono-Fenton y foto-Fenton	Reduce las limitaciones de transferencia de masa en sistemas catalíticos heterogéneos. Reduce la dosis inicial de Fe^{2+} .
Sono-electro-Fenton	Combinación de reacciones sono-Fenton y electro-Fenton	Alta velocidad de mezclado y mejora la transferencia de oxígeno hacia el electrodo. Continúa limpieza de la superficie del electrodo por disolución de capas inhibidas.
Foto-electro-Fenton (luz solar o UV)	Combinación de reacciones foto-Fenton y electro-Fenton	Alto rendimiento de $\text{OH}\cdot$. Continúa regeneración de Fe^{2+} . Fotólisis completa de complejos residuales de carboxilatos férricos
Fotoelectroquímico-electro-Fenton	Ánodo + $h\nu \rightarrow h^+_{\text{vb}} + \text{e}^-_{\text{cb}}$ $\text{H}_2\text{O} + h^+ \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}\cdot$ $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-_{\text{cv}} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ (cátodo) $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ (cátodo) $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ (cátodo) $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}\cdot + \text{OH}^-$	Alto rendimiento de H_2O_2 generado <i>in situ</i> . Huecos foto-inducidos en el ánodo que también generan $\text{OH}\cdot$ a través de la oxidación de agua.

1.5. Catálisis

La *Catálisis* es una rama de la Cinética Química que estudia los fenómenos que ocurren cuando un catalizador actúa en una reacción química. Un catalizador es una sustancia que

incrementa la rapidez de una reacción química modificando el mecanismo de reacción, reemplazando la etapa lenta por una o más etapas que involucren una disminución de la energía de activación (E_a) y que no se llevarían a cabo sin la especie catalítica.

Otras características de los catalizadores son:

1. Un catalizador no puede actuar en reacciones termodinámicas no permitidas ($\Delta G^0 > 0$).
2. El catalizador no incrementa el rendimiento de una reacción, pero sí modifica el tiempo en que ésta se lleva a cabo. Esto es, no altera las condiciones de equilibrio.
3. En una reacción, los catalizadores pueden ser selectivos, es decir, pueden dirigir la conversión de reactante hacia cierto producto deseado.
4. Un catalizador que participa químicamente en el mecanismo de reacción genera un ciclo catalítico.
5. Los catalizadores tienen vida útil limitada, aunque en tiempos cortos se pueden considerar inalterados.
6. También, hay catalizadores que generan catálisis negativa. Esto es, que existen numerosas sustancias que inhiben una reacción, éstas son sustancias catalíticas, pues ponen en juego el mismo tipo de factores energéticos.

1.6. Catálisis heterogénea

En catálisis heterogénea, el catalizador es un material insoluble en el medio de la reacción, formando una fase distinta. Un sistema catalítico heterogéneo está constituido por una fase fluida en la que se encuentran moléculas por transformar o ya transformadas y el catalizador, generalmente en fase sólida.

Los catalizadores se utilizan en procesos industriales a gran escala para la conversión de sustancias químicas, combustibles y contaminantes (Deutschmann, 2009). Únicamente pocos materiales catalíticos utilizados en la industria son simples en su composición, ya que los catalizadores típicos están compuestos de muchos elementos y fases.

Para que el proceso catalítico ocurra, es necesario que se lleve a cabo una interacción química entre el catalizador y el sistema reactivos-productos, sin que se vea comprometida la naturaleza química del catalizador a excepción de su superficie mediante el proceso de adsorción (Fuentes, 1998).

1.6.1. Composición de los catalizadores sólidos

Los catalizadores pueden estar formados por diversas sustancias, las cuales aportarán características especiales al conjunto. A pesar de su composición compleja, los catalizadores pueden tener tres componentes elementales: fase activa, soporte y modificadores (promotores e inhibidores).

1.6.1.1. Fase activa

La fase activa es la parte de un catalizador responsable de la actividad catalítica. Puede estar compuesta por una fase química o un conjunto de ellas, pero por si sola se encarga de llevar a cabo la reacción en las condiciones establecidas (Fuentes, 1998).

Durante la reacción catalizada sobre la superficie del catalizador, se forma un enlace químico entre los átomos o grupos funcionales de los reactivos con los átomos superficiales del catalizador. Los átomos superficiales sobre los cuales se lleva a cabo la reacción se conocen como sitios activos. Un requerimiento obligatorio para los sitios activos es que se encuentren disponibles para la quimisorción de la fase fluida. Por lo tanto, ellos proveen sitios de coordinación libres.

Debido a que las caras expuestas de los catalizadores contienen terrazas, repizas, torceduras y vacancias con sitios de diferente número de coordinación, se considera que los sitios activos de un catalizador sólido son heterogéneos. La variación en los números de coordinación de los átomos superficiales del catalizador podría llevar a diferentes reactividades y actividades de los correspondientes sitios. La composición superficial puede ser diferente a la del bulto y diferente para cada plano cristalográfico en materiales multicomponentes, llevando a la heterogeneidad del ambiente local de un átomo superficial creando sitios no equivalentes (Deutschmann, 2009).

Además, la superficie de los catalizadores se adapta a las condiciones de una reacción en particular para minimizar la energía superficial, debido a la reconstrucción de la superficie durante la reacción. Por lo tanto, para la caracterización de los sitios activos se requiere realizar experimentos *in situ* bajo las condiciones de trabajo del sistema catalítico (Deutschmann, 2009).

Los sitios activos coordinativamente libres, en analogía con los catalizadores organometálicos homogéneos, son considerados como átomos o grupos de átomos que están incrustados en la superficie de una matriz, en donde los átomos vecinos actúan como ligantes (Deutschmann, 2009).

Entre los sitios activos se incluyen a átomos y cationes metálicos, aniones, ácidos de Lewis y Bronsted, pares ácido-base (ácidos y bases actuando en conjunto mediante quimisorción), compuestos organometálicos y enzimas inmovilizadas. Los sitios activos pueden incluir a más de una especie (o átomos) para formar multipletes o conjuntos.

La fase activa de los catalizadores puede estar soportada, no soportada o recubierta. Entre los catalizadores no soportados se incluyen a óxidos metálicos, por ejemplo, los óxidos binarios simples (alúminas, sílicas, óxido de magnesio y óxidos de metales de transición como Fe_2O_2); óxidos complejos multicomponente, como silicatos de aluminio, sílice amorfa-alúmina, zeolitas, fosfatos de aluminio, arcillas, óxidos metálicos mixtos (óxidos multifásicos multimetálicos que contienen uno o más óxidos de metales de transición y exhiben una complejidad química y estructural significativa, tales como CuCr_2O_4 , CuO , ZnCr_2O_4 , ZnO y $\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$, MoO_3), antimonitas, scheelitas, perovskitas e hidrotalcitas; metales y aleaciones metálicas; carburos y nitruros; resinas de intercambio iónico y ionómeros; catalizadores molecularmente impresos; estructuras orgánicas-metálicas (MOF's, por sus siglas en inglés *metal-organic frameworks*), y sales metálicas (Deutschmann, 2009).

1.6.1.2. Soporte

El soporte funge como una matriz sobre la cual, frecuentemente, se deposita la fase activa y le permite mejorar sus propiedades catalíticas. Los soportes aportan una gran área superficial y estabilizan la dispersión del componente activo. Para lograr grandes áreas superficiales y

estabilización de la fase activa, los soportes son típicamente porosos con alta termoestabilidad. A pesar de que los soportes se consideran inertes, generalmente no lo son, porque pueden interferir activamente en el proceso catalítico (Deutschmann, 2009).

Las interacciones entre la fase activa y el soporte son los responsables de la dispersión y el estado químico del catalizador. Estas interacciones son debidas en gran parte por la energía libre superficial de la fase activa y el soporte, y también por la energía libre interfacial entre los dos componentes.

1.6.1.3. Modificadores (promotores e inhibidores)

Los modificadores son sustancias que, añadidas en pequeñas cantidades, ajustan el comportamiento de los catalizadores en cuanto a su actividad, selectividad y estabilidad. La actividad de un catalizador queda definida por la rapidez de una reacción química dada en mol de reactivo convertido por segundo y gramo de catalizador. La selectividad de un catalizador puede ser alcanzada añadiendo sustancias que puedan inhibir reacciones paralelas o simultáneas no deseadas. Un catalizador puede deteriorarse debido a su limitada termoestabilidad durante reacciones en donde la alta rapidez del proceso eleva la temperatura (reacciones exotérmicas). La adición de un modificador que disminuya la rapidez de reacción podría mantener estables tanto la temperatura como la rapidez del proceso. En estos dos casos, el modificador actúa como inhibidor, sin embargo, también se considera un promotor porque promueve la selectividad y estabilidad del catalizador. Por otra parte, durante una reacción puede producirse, de manera indeseable algún producto que actúe como inhibidor, provocando la desactivación del catalizador.

Se conocen dos tipos de promotores: texturales y electrónicos. Los promotores texturales previenen el envejecimiento (sinterizado) del catalizador. Los promotores electrónicos permiten aumentar la actividad de un catalizador afectando la adsorción y disociación de reactivos y la energía de enlace de los mismos con los sitios activos del catalizador adyacente. Por ejemplo, el óxido de potasio y la alúmina actúan como promotores electrónico y textural, respectivamente, en la síntesis de amoníaco catalizada con hierro metálico.

1.6.2. Adsorción

El fenómeno de adsorción se considera como la tendencia que, en un sistema de por lo menos dos fases, tienen los átomos, moléculas o iones de una fase en concentrarse sobre la superficie de otra, formando un área continua (interfase) cuya composición es diferente a la del seno correspondiente de las fases progenitoras. La sustancia que es adsorbida se conoce como adsorbato, mientras que la sustancia sobre la cual ocurre la adsorción se conoce como adsorbente. Para adsorbentes sólidos, las interfases que pueden formarse son del tipo gas-líquido, líquido-sólido y sólido-sólido.

El fenómeno de adsorción es consecuencia de la necesidad que posee la superficie de un sólido por compensar el desbalance de fuerzas de los átomos superficiales del sólido. Los átomos de la superficie de un sólido poseen una o más valencias libres debido a que ven reducida la cantidad de vecinos que las mitigan, en comparación con los átomos del seno del sólido, lo que conduce a la formación de una energía libre superficial. Esta energía libre superficial es semejante a la tensión superficial que presentan los líquidos, pero tiene mayor fuerza debido a la mayor energía de cohesión en un sólido que en un líquido (Fuentes, 1998).

Cuando un átomo, molécula o ion adsorbato afín a las valencias libres de los átomos superficiales del adsorbente se acercan lo suficiente, se produce un ordenamiento electrónico en ambos tal como se observa en una reacción química, resultando en una adsorción química o quimisorción. La adsorción química se da solamente en algunos sitios superficiales específicos. Para que la adsorción química se lleve a cabo, es necesario suministrar una determinada cantidad de energía para iniciar el proceso (energía de activación, E_a). Por lo general, la energía de activación es aportada térmicamente y el calor de adsorción se encuentra en el intervalo de 40 - 800 kJ/mol. Asimismo, solamente se forma una monocapa de adsorbato sobre la superficie del adsorbente (Laidler, 1954; Emmett, 1955).

Otra forma de adsorción que se reconoce es la adsorción física o fisorción, la cual se lleva a cabo mediante interacciones del tipo Van der Waals entre el adsorbato y el adsorbente. No existen arreglos electrónicos en el sistema y solamente se producen atracciones electrostáticas o dipolares. La energía de activación se encuentra entre 8 y 40 kJ/mol, suele

llevarse a cabo espontáneamente a bajas temperaturas, y suelen formarse multicapas de adsorbato sobre la superficie de adsorbente (Brunauer, 1938).

El proceso de adsorción puede ser representado esquemáticamente a través de gráficos en donde se relaciona a la cantidad de adsorbato adsorbido sobre la superficie de adsorbente con la cantidad de adsorbato no adsorbido en el equilibrio a una temperatura fija. Dichos gráficos se conocen como isothermas de adsorción y, según la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés de *International Union of Pure and Applied Chemistry*), existen seis tipos de isothermas de adsorción que se muestran en la figura 3 (Sing, 1985).

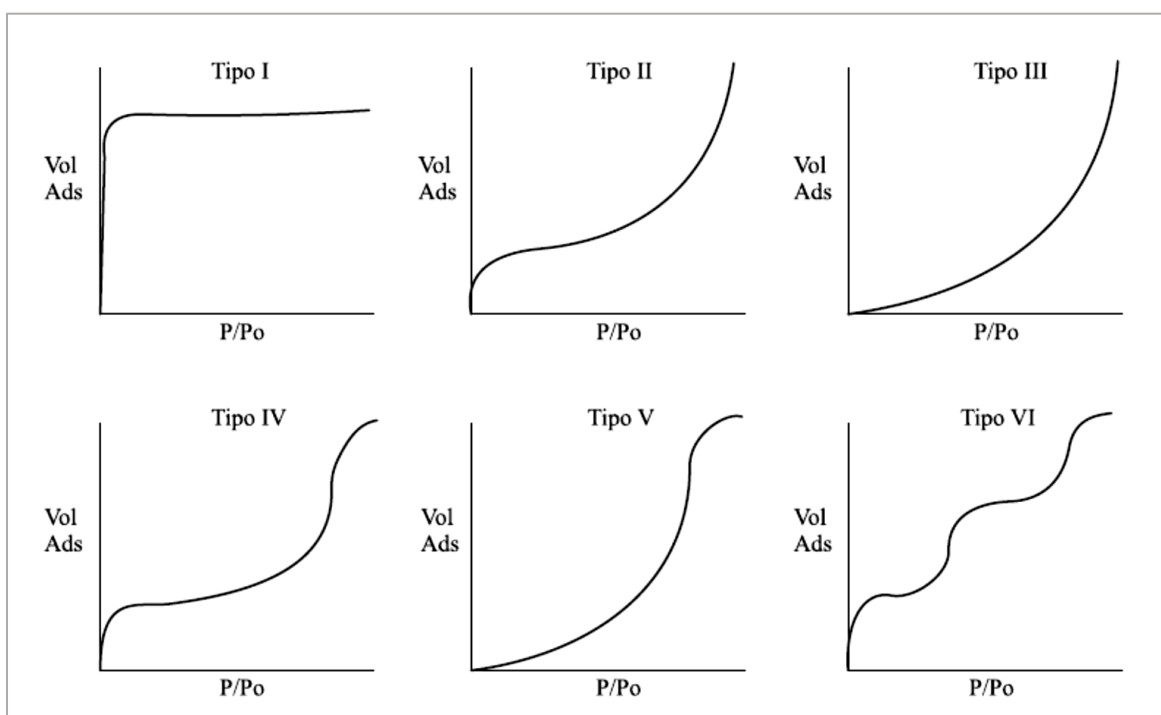


Figura 3. Tipos de isothermas de adsorción (Vargas-Rodríguez, 2014).

La isoterma tipo I está relacionada al modelo de Langmuir. Este tipo de curvas son características del fenómeno de quimisorción, ya que se forma una monocapa de adsorbato sobre el adsorbente.

En el modelo de Langmuir, la adsorción ocurre únicamente en sitios específicos sobre la superficie sin interacciones laterales entre moléculas de adsorbato, la energía de adsorción

no depende del grado de cobertura de la superficie, y la máxima capacidad de adsorción con la que cuenta una superficie para adsorber un adsorbato es representada por la región asintótica de la isoterma, que coincide con la formación de una monocapa, alcanzada debido al equilibrio de adsorción/desorción. El modelo de adsorción de Langmuir matemáticamente queda expresado como se indica en la ecuación 26.

$$\theta = \frac{KP}{1+KP} \quad \text{ec. 26}$$

Donde θ representa a la fracción de superficie cubierta por un gas adsorbido (también representado como V/V_m , donde V es el volumen de gas adsorbido y V_m es el volumen de gas adsorbido cuando la superficie se encuentra cubierta por una monocapa), K es la relación de constantes de adsorción y desorción (k_{ads}/k_{des}) y P es la presión del gas adsorbato en el equilibrio.

1.6.3. Modelos catalíticos heterogéneos

Para que una reacción se lleve a cabo sobre un catalizador heterogéneo, es necesario que por lo menos uno de los reactivos primero sea adsorbido químicamente en los sitios activos de la superficie. Si dos moléculas van a reaccionar, al menos una de ellas debe estar quimisorbida (Fuentes, 1998). Las reacciones químicas que se llevan a cabo sobre la superficie de catalizadores sólidos pueden seguir los siguientes procesos físicos y químicos:

1. Difusión de reactantes desde el seno del fluido a la superficie externa del catalizador.
2. Difusión de reactantes a través de los poros del catalizador.
3. Equilibrio de adsorción/desorción de los reactivos sobre los sitios activos.
4. Transformación química de las especies adsorbidas sobre la superficie del catalizador.
5. Equilibrio de desorción/adsorción de los productos de reacción.
6. Difusión de los productos a través de los poros del catalizador.
7. Difusión de los productos desde la superficie del catalizador al seno del fluido.

En la cinética de reacciones heterogéneas se asume que el paso limitante del proceso es la reacción catalizada sobre la superficie. Conocer la cantidad de reactivos adsorbidos sobre la superficie del catalizador es de suma importancia para derivar expresiones cinéticas del

proceso. La isoterma de Langmuir permite determinar la concentración de reactivos adsorbidos en la superficie del catalizador (Fuentes, 1998).

1.6.3.1. Modelo de Langmuir-Hinshelwood

El modelo se debe a los aportes dados por los trabajos de Irving Langmuir (1921) y Sir Cyril Norman Hinshelwood (1926). En este modelo cinético se considera que dos moléculas adsorbidas sobre sitios activos vecinos reaccionan a través de una reacción bimolecular (ecuación 29).

Las ecuaciones 27 y 28 se atribuyen a los equilibrios de adsorción/desorción de las moléculas *A* y *B* en los sitios activos libres, *S*, presentes sobre la superficie del catalizador. La ecuación 29 corresponde a la reacción bimolecular de los reactivos adsorbidos sobre el catalizador y la ecuación 30 al proceso de desorción/adsorción del producto. Los coeficientes K_A y K_B corresponden a las constantes de equilibrio de adsorción/desorción de los reactivos *A* y *B*, respectivamente. El coeficiente k_3 corresponde a la constante de rapidez de la reacción bimolecular. El proceso de adsorción/desorción del producto no posee constantes porque se considera que es un proceso rápido (Emmett, 1955; Walas, 1965).



A través de la isoterma de Langmuir se obtiene la fracción de superficie de catalizador cubierta por los reactivos (ec. 31 y ec. 32), en donde se considera que la adsorción/desorción de reactivos es un equilibrio rápido.

$$\theta_A = \frac{AS}{S_T} = \frac{K_A[A]}{1+K_A[A]+K_B[B]} \quad (\text{ec. 31})$$

$$\theta_B = \frac{BS}{S_T} = \frac{K_B[B]}{1+K_A[A]+K_B[B]} \quad (\text{ec. 32})$$

Donde S_T es la cantidad de sitios activos totales disponibles para la adsorción, $[A]$ y $[B]$ son las concentraciones de los reactivos A y B respectivamente, suponiendo que se encuentran en disolución. En el denominador aparecen tanto $[A]$ como $[B]$ en una sumatoria de la expresión de fracción de superficie cubierta para ambas sustancias, indicando la competencia existente entre los dos reactivos por adsorberse sobre los mismos sitios activos del catalizador. La ley de rapidez del proceso catalizado se presenta en la ecuación 33.

$$\frac{dP}{dt} = k_3 S_T^2 \theta_A \theta_B = \frac{k_3 S_T^2 K_A K_B [A][B]}{(1+K_A[A]+K_B[B])^2} \quad (\text{ec. 33})$$

Cuando se tienen dos tipos de sitios activos diferentes, S y X , la isoterma de Langmuir para cada reactivo y la ley de rapidez de la reacción se presentan en las ecuaciones 34, 35 y 36, respectivamente.

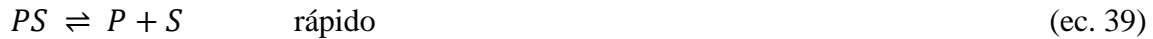
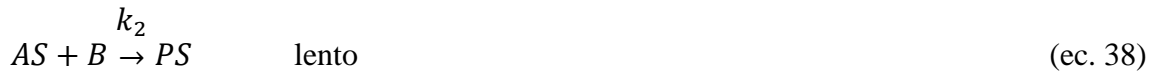
$$\theta_A = \frac{AS}{S_T} = \frac{K_A[A]}{1+K_A[A]} \quad (\text{ec. 34})$$

$$\theta_B = \frac{BX}{X_T} = \frac{K_B[B]}{1+K_B[B]} \quad (\text{ec. 35})$$

$$\frac{dP}{dt} = k_3 S_T X_T \theta_A \theta_B = \frac{k_3 S_T X_T K_A K_B [A][B]}{(1+K_A[A])(1+K_B[B])} \quad (\text{ec. 36})$$

1.6.3.2. Modelo de Eley-Rideal

Este modelo fue propuesto en 1938 por Dan Douglas Eley y Sir Eric Keightley Rideal. En este mecanismo se considera la reacción de dos moléculas, en donde solamente una de ellas se encuentra adsorbida sobre la superficie de los sitios activos del catalizador y la otra en la fase fluida (ecuaciones 37, 38 y 39).



Con base en la isoterma de Langmuir se puede conocer la concentración del reactivo A adsorbido sobre los sitios activos de la superficie del catalizador. En la ecuación 40 se muestra la expresión que permite conocer la fracción de superficie cubierta por el reactivo A.

$$\theta_A = \frac{AS}{S_T} = \frac{K_A[A]}{1+K_A[A]} \quad (\text{ec. 40})$$

La ley de rapidez dada por el modelo de Eley-Rideal se muestra en la ecuación 41. En comparación con la ley de rapidez del modelo de Langmuir-Hinshelwood, la expresión para el modelo de Eley-Rideal es mucho más simple.

$$\frac{dP}{dt} = k_3 S_T X_T \theta_A \theta_B = \frac{k_2 S_T K_A [A][B]}{1+K_A[A]} \quad (\text{ec. 41})$$

1.7. Nanotubos de haloisita

La haloisita es un mineral de arcilla de ocurrencia natural con una relación 1:1 de Al:Si, posee una capa unitaria compuesta por una hoja tetraédrica de SiO₄ y una octaédrica de gibbsita Al(OH)₃ (figura 4a), se encuentran enrolladas en forma de cilindros huecos con diámetro interno en el intervalo de 5-70 nm (dependiendo de las fuentes naturales), por lo que

frecuentemente se le conoce como nanotubos de haloisita (NTHs) (figura 4b). También se puede presentar en forma laminar y esférica, aunque estas morfologías ocurren en menor medida. Existen diferentes haloisitas, las cuales se diferencian unas de otras con respecto a la cantidad “n” de agua presente en su espacio de intercapa o interlaminar; las haloisitas tienen como fórmula general $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4 \cdot nH_2O$, donde n varía entre 0 y 2:

Haloisita hidratada o haloisita $n = 1.5 - 2.0$

Metahaloisita $n = 0.25 - 0.75$

Haloisita deshidratada $n = 0$

Debido a su forma tubular, los NTHs presentan estructuras porosas meso/macrocópicas, así como una amplia área superficial específica (ver tabla 4); poseen una superficie química bien definida y ajustable, por su estructura de aluminosilicato son durables y exhiben alta resistencia mecánica y estabilidad térmica (Tsoufis, 2017).

Tabla 4. Propiedades texturales de nanotubos de haloisita (Yuan, 2015).

Propiedad	Intervalo
Longitud de nanotubo (L)	50 – 5000 nm
Diámetro externo (D)	19 – 200 nm
Diámetro interno (d)	5 – 70 nm
Espesor de pared (E)	5 – 100 nm
Relación L/D (R)	6 – 1100
Área superficial específica (ASE)	22.1 – 81.6 m ² g ⁻¹
Volumen total de poro (VTP)	0.09 – 0.18 cm ³ g ⁻¹

El pH del medio de dispersiones de haloisita puede interferir en su carga total. Se ha encontrado que el potencial- ξ de NTHs es de -3.5, -32.4 y -44.8 mV en disoluciones de pH 2, 7 y 11 respectivamente. La diferencia química entre la superficie interna y externa de los NTHs radica en que el potencial- ζ es positivo en la superficie interna y negativo para la superficie externa en el intervalo de pH 2.5 a 8.5. Dispersiones de NTHs a pH 2 son inestables, llegando a la aglomeración para formar grandes manojos. En ambientes de pH >

8, no ocurre aglomeración ni precipitación de NTHs debido a interacciones de Van der Waals entre las partículas, y el mayor grado de dispersión se consigue a pH = 11 (Yuan, 2015).

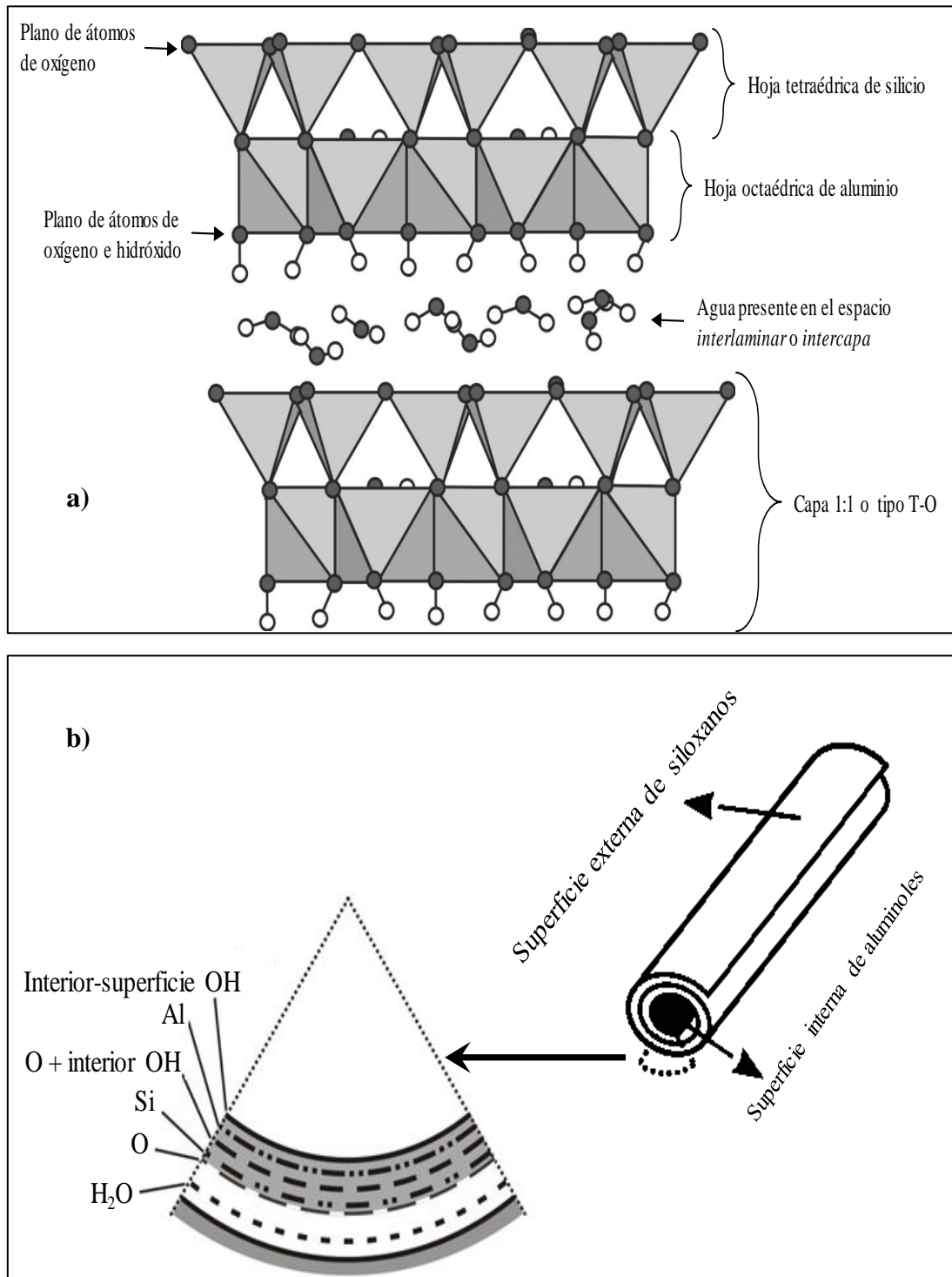


Figura 4. a) Esquema en poliedros de la capa unitaria de haloisita y b) estructura de los nanotubos de haloisita (NTHs) (Jousein, 2005; Yuan, 2015).

Si bien en intervalos de pH 2-10 la estructura química de haloisita se mantiene sin cambios, bajo condiciones fuertemente ácidas y básicas puede ocurrir respectivamente desaluminación y desilicación. Durante la corrosión ácida de NTHs, la superficie interna es atacada eliminando iones Al^{3+} , hasta llegar a eliminar iones Si^{4+} provenientes preferentemente de la superficie interna. El Si^{4+} eliminado rápidamente precipita para formar nanopartículas esféricas de SiO_2 amorfo (Yuan, 2015).

La descomposición de NTHs bajo condiciones fuertemente alcalinas es también iniciada en la superficie interna de los nanotubos, llevando a la eliminación de Si^{4+} en la disolución, cuya solubilidad en ambientes alcalinos es mayor que de Al^{3+} . La cristalización de Al^{3+} ocurre preferentemente en la superficie externa de los nanotubos para formar hojas de tamaño nanométrico, lo cual es posiblemente debido a los fragmentos parcialmente disueltos de las paredes de haloisita compuestas de octaedros de AlO_6 . Tanto por ataque ácido como básico se observa un incremento en el área superficial específica y volumen total de poros, comparado con los nanotubos de haloisita naturales (Yuan, 2015).

Antes de 2005, la haloisita solamente tenía usos en la industria cerámica, sin embargo, desde entonces nuevas aplicaciones potenciales han sido propuestas debido a sus propiedades y morfología (Papoulis, 2019). Los nanotubos de haloisita, en comparación con otras estructuras tubulares no son tóxicos, son adecuados para aplicaciones ambientales (Tsoufis, 2017). Materiales compuestos basados en haloisita han sido utilizados en aplicaciones antibacteriales, adsorbentes, catalíticas, ópticas, eléctricas, magnéticas y de almacenamiento de energía (Zhang, 2016).

En el campo de la catálisis ambiental, los nanocompuestos de NTHs ofrecen ventajas tales como el uso de cantidades catalíticas, fácil recuperación y alta actividad catalítica (Papoulis, 2019; Zhang, 2016). La forma tubular de los NTHs y su alta área superficial mejoran la dispersabilidad y actividad catalítica de magnetita en reacciones Fenton heterogénea, al prevenir la agregación de esas nanopartículas (Zhang, 2020).

1.8. Óxidos de hierro

Se considera que el hierro es el cuarto elemento más común en masa sobre la corteza terrestre, y forma compuestos en muchos estados de oxidación (Pereira, 2012). Debido a su naturaleza, el hierro es capaz de formar diversos compuestos oxidados. Se conocen 16 óxidos, hidróxidos y oxihidróxidos de hierro (tabla 5); pueden encontrarse en estado ferroso y férrico, con propiedades físicas diversas y diferentes formas de cristalización (Castaño, 1998). Algunos de los óxidos de hierro se forman de manera inherente y exclusiva en el tamaño nanométrico, son de naturaleza ubicua y se sintetizan fácilmente, hechos que propician su uso como catalizadores.

Tabla 5. Óxidos, hidróxidos y oxihidróxidos de hierro (Cornell, 2003).

Tipo	Óxido de hierro	Fórmula química
Óxidos	Wüstita (óxido de hierro(II))	FeO
	Hematita (óxido de hierro(III)- α)	Fe ₂ O ₃ - α
	Óxido de hierro(III)- β	Fe ₂ O ₃ - β
	Maghemita (óxido de hierro(III)- γ)	Fe ₂ O ₃ - γ
	Óxido de hierro- ϵ	Fe ₂ O ₃ - ϵ
	Magnetita (óxido de hierro(II, III))	Fe ₃ O ₄ (Fe ^{II} Fe ^{III} ₂ O ₄)
Oxihidróxidos e hidróxidos	Goetita	FeOOH- α
	Akaganeita	FeOOH- β
	Lepidocrocita	FeOOH- γ
		FeOOH- δ
	Feroxihita	FeOOH- δ'
	FeOOH a alta presión	FeOOH
	Bernalita	Fe(OH) ₃
	Hidróxido de hierro(II)	Fe(OH) ₂
	Ferrihidrita	Fe ₅ HO ₈ *4H ₂ O
Schwertmannita	Fe ₁₆ O ₁₆ (OH) _y (SO ₄) _z *nH ₂ O	

1.8.1. Magnetita y maghemita

La magnetita (Fe₃O₄) es un óxido de hierro de color negro que a temperatura ambiente es sólido y se encuentra de manera abundante o como mineral accesorio en rocas ígneas, sedimentarias, magmáticas, metamórficas o en depósitos minerales. Es un óxido doble de

hierro(II, III) con arreglo cristalino de espinela inversa: los iones hierro(III) ocupan tanto sitios octaédricos como tetraédricos, mientras que los iones hierro(II) solamente en sitios tetraédricos. Se trata de un material semiconductor y ferrimagnético, sin embargo, cuando las partículas poseen tamaño menor a 50 nm, se comporta como un superparamagneto. Termodinámicamente hablando, se trata de una sustancia estable, sin embargo, en un gran intervalo de pH ácido y en condiciones fuertemente oxidantes puede oxidar a hematita o maghemita (Cornell, 2003).

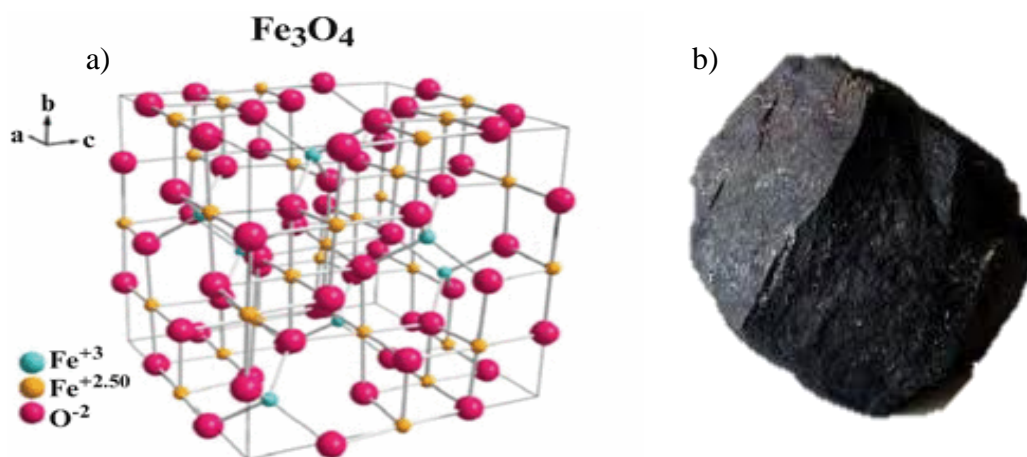


Figura 5. Magnetita (Fe₃O₄), a) celda unitaria y b) roca del mineral (Reichel, 2017).

La maghemita (Fe₂O_{3-γ}) es un material de color marrón y se encuentra poco abundante en la naturaleza, pudiéndose obtener por oxidación de Fe₃O₄ o por deshidratación de lepidocrocita. Posee una estructura cristalina de espinela y presenta vacancias en su estructura para balancear el exceso de carga positiva (Pereira, 2012). Se comporta como un material semiconductor a aislante y ferrimagnético, por lo que también se le conoce como hematita magnética (Castaño, 1998).

Se ha reportado ampliamente que la Fe₃O₄ puede funcionar como un catalizador adecuado para reacciones tipo-Fenton. Para mejorar sus propiedades catalíticas, se han utilizado estrategias tales como reemplazamiento isomórfico de hierro por otros cationes, formación de compositos y la inmovilización de complejos sobre la superficie de Fe₃O₄ (Pereira, 2012).

La Fe₃O₄ ha sido probada de manera directa en la oxidación de contaminantes orgánicos no biodegradables tales como nitrofenol, pentaclorofenol, fenol, tetrabromobisfenol-A,

colorantes diversos tales como el anaranjado de metilo e hidrocarburos aromáticos policíclicos (Muñoz, 2015; Pereira, 2012; Shaker, 2016).

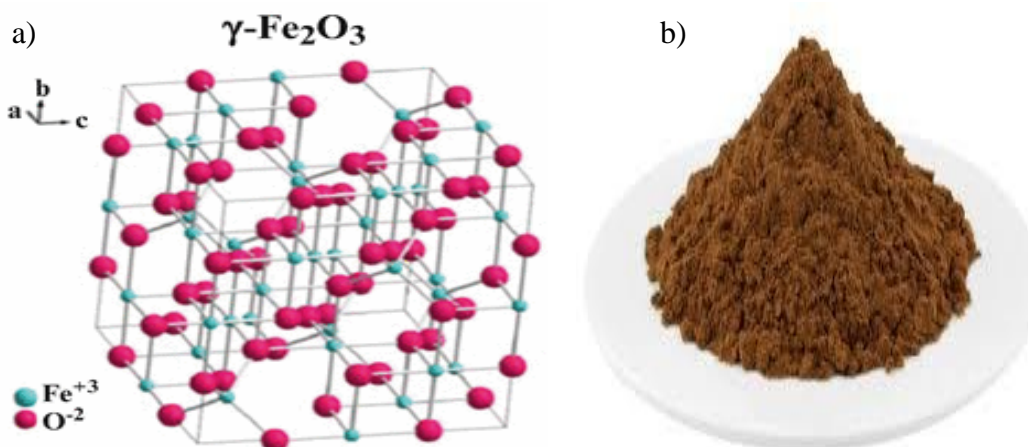


Figura 6. Maghemita ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$), a) celda unitaria y b) polvo del mineral (Reichel, 2017).

1.9. Nanocompuestos de magnetita/nanotubos de haloisita

El nanocompuesto de magnetita-nanotubos de haloisita ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NTHs}$), se ha utilizado como catalizador en la degradación oxidativa de pentaclorofenol con NaIO_4 (Tsoufis, 2017) y en la síntesis orgánica de dihidropirimidinonas (Maleki, 2018). También ha sido usado como adsorbente de colorantes tales como azul de metileno, rojo neutro y anaranjado de metilo (Xie, 2011), violeta de metilo 2B (Bonetto, 2015) y RC (Ferrarini, 2016).

Recientemente, ha sido estudiada la adsorción de RC sobre $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NTHs}$ (Ferrarini, 2016). En este estudio se ha observado que la adsorción se ve mejorada de 64% hasta 99% cuando la relación $[\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NTHs}]_0/[\text{RC}]_0$ incrementa respectivamente de 5 a 40 a $\text{pH} = 9$. Asimismo, la adsorción de RC sobre $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NTHs}$ sigue una cinética de pseudo segundo orden, en donde la constante de rapidez (k_2) indica que en experimentos con relaciones $[\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NTHs}]_0/[\text{RC}]_0 \geq 20$ alcanzan el equilibrio más rápidamente que con relaciones $[\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NTHs}]_0/[\text{RC}]_0 < 20$ y la isoterma BET describe al proceso de adsorción (adsorción en multicapas); de la misma manera, el fenómeno de adsorción no se ve afectado a $\text{pH} = 5$ y 10, ya que la cantidad de RC adsorbido es de 97.3% y 96.6%, respectivamente. Se observa que la energía libre de Gibbs (ΔG) de adsorción disminuye conforme aumenta la temperatura, yendo de -3.78 a -5.36 kJ/mol cuando la adsorción se lleva a cabo a 20 y 40 °C, respectivamente (Ferrarini, 2016).

2. Hipótesis

Considerando que el rojo Congo se adsorbe fácilmente sobre Fe_3O_4 , etapa fundamental en la catálisis heterogénea, y que las nanopartículas de Fe_3O_4 promueven la eliminación de colorantes a través de reacciones tipo-Fenton heterogéneas, entonces, al utilizar como catalizador nanopartículas de Fe_3O_4 sobre nanotubos de haloisita, se conseguirá la eliminación efectiva de rojo Congo en disolución acuosa en una reacción tipo-Fenton heterogénea.

3. Objetivos

3.1. Objetivo general

- Llevar a cabo la eliminación de rojo Congo mediante un proceso Fenton heterogéneo, utilizando peróxido de hidrógeno como precursor del agente oxidante en presencia de un catalizador de magnetita/nanotubos de haloisita, para eliminar colorantes azoicos semejantes al rojo Congo que se encuentren en aguas residuales.

3.2. Objetivos particulares

- Sintetizar un catalizador compuesto de óxidos de hierro/nanotubos de haloisita.
- Caracterizar al catalizador de óxido de hierro/nanotubos de haloisita mediante microscopia electrónica de barrido, difracción de rayos-X y adsorción/desorción de nitrógeno.
- Evaluar al catalizador en la oxidación de rojo Congo en una reacción tipo-Fenton heterogénea, variando la cantidad de H_2O_2 , rojo Congo y el tiempo de reacción.
- Determinar los parámetros cinéticos (orden de reacción, constante de reacción) y termodinámicos de activación (entropía, entalpía y energía) de la oxidación de rojo Congo.

4. Desarrollo experimental

En este capítulo, se presenta la metodología para la preparación del catalizador de magnetita/nanotubos de haloisita ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NTHs}$), su caracterización, así como la evaluación de su actividad catalítica en la eliminación de RC por oxidación tipo-Fenton heterogénea.

4.1. Preparación del catalizador de magnetita/nanotubos de haloisita

La síntesis del catalizador se llevó a cabo por el método de coprecipitación/impregnación (Xie, 2011), empleando como agente basificante hidróxido de amonio (amoníaco acuoso, NH_3 ac), y dejando que el precursor de óxido de hierro (cloruro de hierro(III), FeCl_3) quede adsorbido sobre los nanotubos de haloisita. El material obtenido se llevó a una temperatura de envejecimiento, fue separado del medio de síntesis, lavado en tres ocasiones y secado en la mufla y a temperatura ambiente.

4.1.1. Materiales, equipos y reactivos

El cloruro de hierro(III) hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) fue obtenido de reactivos Meyer. El sulfato de hierro(II) heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) fue obtenido de Mallinckrodt Pharmaceuticals. El hidróxido de amonio (NH_4OH) se obtuvo de Fermont. Los nanotubos de haloisita ($\text{H}_4\text{Al}_2\text{O}_9\text{Si}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, gravedad específica de 2.53, volumen de poro de 1.26-1.34 mL/g, área superficial específica de $64 \text{ m}^2/\text{g}$, diámetro de poro de 30-70 nm y largo de 1-3 μm) fueron obtenidos de Sigma-Aldrich. Durante la síntesis se utilizó agua desionizada. Todos los reactivos fueron utilizados sin purificar. Los materiales que fueron utilizados durante la síntesis del catalizador se muestran en la tabla 6.

4.1.2. Preparación del catalizador

En la campana de extracción se montó un sistema como el que se muestra en la figura 7. Los NTHs fueron hidratados en agua desionizada en el matraz redondo bajo agitación magnética a 600 rpm por 30 min, manteniendo la temperatura a $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

Por separado, se adicionó cloruro de hierro(III) hexahidratado y sulfato de hierro(II) heptahidratado, manteniendo la temperatura a 60 °C y la agitación magnética a 600 rpm por 60 min.

Tabla 6. Materiales y equipos utilizados durante la síntesis del nanocomposito de magnetita/nanotubos de haloisita (Fe₃O₄/NTHs).

Materiales	Equipos
Condensador	Balanza analítica Ohaus CP214
Barra magnética	Baño recirculador con calentamiento y enfriamiento SEV-PRENDO FC20
Embudo Buchner	Campana de extracción
Embudo de adición	Mufla Thermo Scientific FD1545M
Espátula	Parrilla de calentamiento con agitación magnética Labnet D0320
Matraz redondo de tres bocas de 500 mL	
Matraz Kitasato de 500 mL	
Papel Whatman	
Pipetas graduadas de 10 mL	
Soporte universal completo	
Termómetro	
Vasos de precipitados de 500 mL	

A través del embudo de adición se agregó gota a gota hidróxido de amonio. Terminada la adición, la temperatura se elevó a 70 °C y se dejó reaccionar por 2 h. Se mantuvo la agitación magnética a 600 rpm.

El producto de óxido de hierro/NTHs mediante filtración y lavado tres veces con agua desionizada. El catalizador se mantuvo en la mufla a 60 °C por 4 h y después se dejó secar a temperatura ambiente por 2 días.

De la misma manera fue sintetizada una muestra de Fe₃O₄, ignorando los pasos en los que se involucra la participación de los NTHs.



Figura 7. Montaje experimental para la obtención del catalizador de magnetita/nanotubos de haloisita ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NTHs}$).

4.2. Caracterización

Los métodos de caracterización del catalizador empleados fueron: determinación de densidad por desplazamiento de volumen, difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido acoplado a EDXS y adsorción/desorción de nitrógeno.

4.2.1. Determinación de densidad

La densidad se determinó utilizando el método de desplazamiento de volumen. Una cantidad conocida de sólido se sumerge en un volumen dado de agua contenida en una probeta previamente pesada, el volumen desplazado de agua se registra como el que ocupa el sólido. Dividiendo la masa por su volumen se puede conocer la densidad del sólido (ecuación 42).

$$\rho = \frac{w}{V} \quad \text{ec. 42}$$

4.2.1.2. Procedimiento experimental

Una muestra de óxido de hierro -nanotubos de haloisita se calentó a $60\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 h para eliminar la humedad y aire adsorbido superficialmente. Se pesó 1 g del sólido sobre una probeta graduada de 10 mL procurando no tocar las paredes del recipiente. Se adicionaron a

la probeta 5 mL de agua desionizada medidas con una pipeta volumétrica. Se midió el volumen y peso total.

4.2.2. Difracción de rayos-X

Las fases cristalinas presentes en el catalizador de óxido de hierro-NTHs fueron identificadas por difracción de rayos-X mediante la técnica de polvos a temperatura ambiente. Se utilizó un difractómetro Bruker D8 Advance con geometría Bragg-Brentano θ - θ utilizando radiación K_{α} de cobre (longitud de onda de 1.5406 Å), filtro de Ni para K_{β} en la óptica secundaria, y un detector Lynxeye de Bruker.

La muestra de óxido de hierro-NTHs se colocó en el portamuestras y después fue compactada con una lámina de vidrio para que la superficie permaneciera homogénea y se colocó en el difractómetro. El detector realizó un barrido a un ángulo 2θ de 10 a 110 grados.

Cuando la luz de rayos-X incidió sobre una muestra cristalina, los átomos de ésta reemitieron o reflejaron la radiación electromagnética incidente en todas direcciones, provocando interferencia constructiva y destructiva, lo que condujo al fenómeno de difracción, en donde un detector captó la energía difractada. Como resultado de esta medición, se obtuvo el patrón de difracción de rayos-X, en el que se graficó la intensidad de rayos-X difractados (número de cuentas) y el ángulo 2θ . En la ley de Bragg se expresa que la condición de interferencia es constructiva cuando la diferencia de caminos recorridos por los frentes de onda del haz de rayos-X incidente y el reflejado corresponden a un número entero n de veces la longitud de onda λ de la radiación incidente (ecuación 43).

$$n\lambda = 2d * \text{sen}\theta \quad \text{ec. 43}$$

Donde n es un número entero, λ es la longitud de onda de los rayos-X, d es la distancia entre los planos de la red cristalina del sólido, y θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de átomos de sólido de dispersión.

También, se determinó el tamaño de cristalito promedio al analizar el ancho de los picos en el patrón de difracción mediante la ecuación de Scherrer (ecuación 44) (Ross, 2019).

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$$

ec. 44

Donde D es el tamaño medio de cristalito, k una constante dependiente de la forma del cristal (igual a la unidad para partículas esféricas), λ la longitud de onda de radiación incidente, β el ancho del pico y θ el ángulo de incidencia.

La cuantificación de las fases cristalinas se realizó mediante el método de refinamiento de estructura cristalina de Rietveld utilizando el software TOPAS AcademicV4.1.

4.2.3. Microscopia electrónica de barrido SEM-EDXS

Se utilizó la técnica de microscopia electrónica de barrido acoplada a un detector de dispersión de energía de rayos X. Una pequeña cantidad del catalizador de óxidos de hierro -NTHs se colocó en un portamuestras y éste bajo el cañón de electrones. Enseguida se hizo incidir un haz de electrones provenientes del cañón. Las señales fueron transformadas en una imagen en escala de grises de la superficie. De manera manual, se determinó el tamaño de partícula del óxido de hierro soportado sobre los NTHs. También se obtuvo el análisis elemental de la superficie a través de espectroscopia de dispersión de energía de rayos-X.

Por lo general las señales detectadas son de electrones secundarios (electrones internos provenientes de algún átomo de la superficie de la muestra) y, cuando se cuenta con un espectrofotómetro de dispersión de energía de rayos X emitidos por el exceso de energía provocado por el paso de un electrón más externo a un hueco dejado por un electrón secundario, se realiza un microanálisis elemental de la muestra. Con un sistema de lentes electromagnéticas, el haz de electrones se focaliza y reduce a un diámetro muy pequeño, mientras que el sistema de barrido hace recorrer el haz de electrones ya focalizado sobre un área de interés (Akhtar, 2018).

4.2.4. Adsorción/desorción de nitrógeno

La técnica de adsorción-desorción de nitrógeno fue utilizada para determinar las características texturales del catalizador, tales como: área superficial específica, distribución de tamaño de poro, volumen total de poros y tipos de poros. Se llevó a cabo en un equipo

Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption (figura 8), utilizando gas nitrógeno para el análisis. Se midió la presión relativa (P/P_0 , donde P es la presión de gas y P_0 es su presión de saturación) de N_2 a una temperatura de 77.40 K, que estuvo enclaustrado en una celda junto con 0.135 g de muestra de óxidos de hierro -NTHs previamente desgasificada a 200 °C por 20 h.



Figura 8. Equipo Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption.

Utilizando el software Autosorb 1 se trazó un gráfico (isoterma de adsorción) del volumen adsorbido frente a la presión relativa de gas nitrógeno remanente al equilibrio. El área superficial específica fue calculada mediante la ecuación de Brunauer-Emmet-Teller (BET, ecuación 45), que describe la formación de multicapas sobre la muestra (Vargas-Rodríguez, 2014):

$$\frac{1}{V_{ads} \left(\frac{P_0}{P} - 1 \right)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{C V_m} \frac{P}{P_0} \quad \text{ec. 45}$$

donde P , es la presión de gas nitrógeno adsorbido; P_0 es la presión de saturación del gas adsorbido; V_{ads} es el volumen de gas adsorbido a las condiciones estándar de presión y temperatura (STP = 1 atm y 20 °C); V_m el volumen de gas adsorbido correspondiente a la formación de la monocapa y C es una constante.

La distribución de tamaño de poro se determinó por el método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH), el cual se aplica en la región de condensación capilar asumiendo que los poros son cilíndricos, y se basa en la ecuación del espesor estadístico (curva-t) seleccionado y en la ecuación de Kelvin (tabla 7) (Barrett, 1951).

Tabla 7. Ecuaciones utilizadas en el método Barret-Joyner-Halenda (BJH).

Modelo	Formulación matemática	Símbolos
Curva-t de Halsey	$t = 3.54 \left(\frac{5}{\ln \frac{P}{P_0}} \right)^{1/3}$	t = espesor de la capa P = presión de gas adsorbido P ₀ = presión de saturación. γ = tensión superficial
Ecuación BJH	$V_{p_n} = R_n \Delta V_n - R_n c \Delta t \sum_{j=1}^{n-1} A_{p_j}$ $R_n = \frac{r^2 p_n}{(r_{k_n} + \Delta t_n)^2}$	w _m = volumen molar r _k =radio del poro r _{kn} = radio de poro dependiente de t r _{pn} = radio máximo de un poro V _{pn} = volumen de poro

4.3. Eliminación de rojo Congo

En este apartado de la investigación se realizó la evaluación catalítica de óxido de hierro - NTHs en la degradación Fenton heterogénea de RC. El seguimiento de la reacción se llevó a cabo a través de la cuantificación de RC remanente utilizando espectrofotometría ultravioleta-visible y curvas de calibración patrón externo. Para la reacción, las variables bajo consideración fueron: tiempo, temperatura, cantidad de catalizador, cantidad de peróxido de hidrógeno y cantidad de RC.

4.3.1. Materiales, equipos y reactivos

El peróxido de hidrógeno (H₂O₂) fue obtenido de J.T. Baker. El ácido clorhídrico, el hidróxido de sodio, el metanol y el amoniaco fueron obtenidos de Fermont. El RC fue obtenido de Hycel de México. La acetona fue obtenida de reactivos química Meyer. Todos los reactivos fueron utilizados sin purificar. Se utilizó agua desionizada para todos los experimentos.

Tabla 8. Materiales y equipos utilizados durante la oxidación Fenton heterogénea de rojo Congo (RC).

Materiales	Equipos
Tubos de ensayo para centrífuga	Potenciómetro con electrodo de vidrio y sensor de temperatura Conductronic pH120
Matraz redondo de 100 mL	Agitador magnético con calentamiento
Barras magnéticas	Mufla Thermo Scientific FD1545M de 0.04 ft ³
Matraces aforados de 100 y 50 mL	Espectrofotómetro UV-VIS Perkin-Elmer lambda 25
Pipetas graduadas de 10 mL	
Pipetas volumétricas de 5 y 10 mL	
Micropipeta 100-1000 µL	
Puntas de plástico para micropipeta	
Vasos de precipitados de 20 mL	
Frascos de vidrio de 10 y 20 mL	
Pipetas Pasteur	
Soporte universal	
Pinzas con nueces	
Termómetro	
Recipiente de aluminio de 2 L	
Gradilla	
Varilla de vidrio	
Celdas de cuarzo de 5 mL y 1 cm de ancho para espectrofotómetro	

4.3.2. Procedimiento experimental

4.3.2.1. Curva de calibración de rojo Congo en agua

Se realizó una curva de calibración patrón externo de RC en agua en el espectro *UV-VIS*, relacionando la absorbancia de diferentes disoluciones acuosas de RC con la concentración de éstas. A partir de una disolución stock de RC 202 mg L⁻¹, se realizó una serie de diluciones para obtener disoluciones de concentración 20.2, 16.2, 12.1, 10.1, 8.1, 4.0, 2.0, 1.0 y 0.8 mg L⁻¹. Fue realizado el barrido a cada disolución en el espectrofotómetro *UV-VIS* en el intervalo de longitud de onda de 950 – 200 nm. Se determinó el cumplimiento de la ley de Beer-Lambert (ecuación 46), relacionando la absorbancia a 498 nm con la concentración de cada disolución, y mediante el método de mínimos cuadrados se obtuvo la ecuación de la recta para la curva de calibración.

$$A = \epsilon lc$$

ec. 46

Donde A es la absorbancia, ϵ y c son la absortividad ($L\ mg^{-1}\ cm^{-1}$) y la concentración ($mg\ L^{-1}$) de la sustancia en disolución acuosa respectivamente, y l es la longitud del paso óptico (ancho de la celda en cm).

4.3.2.2 Curva de calibración de RC en agua a pH 3.2:

Se realizó una curva de calibración patrón externo, relacionando la absorbancia en el espectro *UV-visible* de diferentes disoluciones de RC con la concentración de estas. A partir de una disolución stock de RC de $207\ mg\ L^{-1}$, se realizaron diluciones para obtener disoluciones de concentraciones de 20.7, 18.6, 16.6, 12.4, 8.3, 4.1, 1.2 y $0.8\ mg\ L^{-1}$ respectivamente. El pH se ajustó a 3.2 en cada disolución, con ácido clorhídrico 1 M y/o hidróxido de sodio 1 M. En el espectrofotómetro *UV-VIS* se realizaron los barridos de cada una de las disoluciones de RC preparadas en el intervalo de longitudes de onda de 950-200 nm. Con las mediciones de absorbancia obtenidas a 566 nm, se trazó el gráfico de absorbancia vs concentración de RC y se ajustó a la ecuación de Beer-Lambert (ecuación 46), y mediante el método de mínimos cuadrados se obtuvo la curva de calibración

4.3.2.3. Curva de calibración de rojo Congo en una mezcla acetona-agua 70:30 v/v

Se realizó una curva de calibración patrón externo de RC en el espectro *UV-VIS*, en una mezcla de acetona/agua 70/30 v/v (mezcla de disolventes utilizada para la desorción de RC en el catalizador). A partir de una disolución stock de RC $203\ mg\ L^{-1}$, se realizó una serie de diluciones para obtener disoluciones de concentración 20.3, 16.2, 12.2, 8.1, 4.1, 2.0, 1.0 y $0.8\ mg\ L^{-1}$. A cada disolución fue realizado el barrido en el intervalo de longitud de onda de 950 – 200 nm en el espectrofotómetro *UV-VIS*. Se determinó el cumplimiento de la ley de Beer-Lambert (ecuación 46), relacionando la absorbancia a 508 nm con la concentración de cada disolución, y mediante el método de mínimos cuadrados se obtuvo la ecuación de la recta para la curva de calibración.

4.3.2.4. Adsorción de RC sobre Fe₂O₄/NTHs

En un matraz de bola de 100 mL se agregó 5 mL de una disolución stock de RC 207 ppm y la cantidad necesaria del catalizador Fe₃O₄/NTHs, bajo agitación magnética. El volumen total de cada sistema se ajustó con agua desionizada hasta 50 mL. El sistema se dejó en agitación magnética por 3 h a 1000 rpm, a temperatura ambiente (aproximadamente 20 °C) para permitir la adsorción. Después de 3h, el sobrenadante fue separado del sólido por centrifugación a 5000 rpm por 5 min. Se realizó el barrido del sobrenadante en el espectrofotómetro *UV-VIS* en el intervalo de longitud de onda de 950 – 200 nm. A través de la interpolación en la curva de calibración de RC pH = 7 a la de absorbancia de 498 nm se determinó la cantidad de RC sin adsorber.

También se llevó a cabo la adsorción de RC a pH = 3.2, en donde el pH se ajustó utilizando disoluciones acuosas de HCl y/o NaOH 1 M. Después de la adsorción, la muestra se centrifugó a 5000 rpm por 5 min. Se realizó el barrido del sobrenadante en el espectrofotómetro *UV-VIS* en el intervalo de longitud de onda de 950 – 200 nm. A través de la interpolación en la curva de calibración de RC pH = 3.2 a la de absorbancia de 566 nm se determinó la cantidad de RC sin adsorber.

4.3.2.5. Desorción de RC

La muestra de sólido catalizador Fe₃O₄/NTHs recuperada de la adsorción de RC se llevó a la mufla a 80 °C por 24 h. Pasado ese tiempo de secado, se agregaron 10 mL de la mezcla acetona/agua 70/30 v/v para extraer el RC adsorbido. La mezcla se mantuvo en agitación magnética a la velocidad de 1000 rpm por 2 h, a temperatura ambiente (aproximadamente a 20 °C). Posteriormente, se separó el catalizador por centrifugación a 5000 rpm por 5 min. Se realizó el barrido del sobrenadante en el espectrofotómetro *UV-VIS* en el intervalo de longitud de onda de 950-200 nm. A través de la interpolación en la curva de calibración de RC en acetona/agua 70/30 a la absorbancia de 508 nm, se determinó la concentración de RC adsorbido.

4.3.2.6. Reacción Fenton heterogénea

Experimento típico: En un matraz de bola de 100 mL se agregó la cantidad necesaria de una disolución stock de RC a 207 ppm y la cantidad necesaria del catalizador Fe₃O₄/NTHs, bajo agitación magnética. El volumen total de cada sistema se ajustó con agua desionizada hasta 50 mL y el pH se ajustó a un valor de 3.2, utilizando disoluciones acuosas de HCl y/o NaOH 1 M. El sistema se dejó en agitación magnética por 3 h a 1000 rpm, a temperatura ambiente (aproximadamente 20 °C) para permitir la adsorción. Después, la temperatura fue ajustada hasta el valor deseado y se dejó bajo agitación magnética por 15 min. Por último, fue añadida la cantidad deseada de una disolución acuosa de H₂O₂, la reacción se llevó a cabo bajo agitación magnética a 300 rpm. Fueron tomadas alícuotas de 5 mL a intervalos de tiempo de 5 min. A cada alícuota se le agregó 1 mL de metanol para inhibir a los radicales libres (Sun, 2009), y se sometió a centrifugación de 4000 rpm por 4 min. El sobrenadante fue separado del sólido por centrifugación y se determinó el barrido del sobrenadante en el intervalo de longitud de onda de 950 – 250 nm en el espectrofotómetro *UV-VIS*. A través de la interpolación de la absorbancia a 566 nm de longitud de onda en la curva de calibración de RC pH = 3.2, se determinó la concentración de RC remanente (cantidad de RC que no ha reaccionado). El sólido recuperado se sometió al proceso de desorción (ver sección 5.3.2.7.). Se graficó la concentración de RC remanente frente al tiempo, obteniéndose el perfil cinético de reacción. Cada experimento se llevó a cabo por triplicado. Para determinar la cantidad oxidada de RC (*%Eliminación*) se utilizó la ecuación 47.

$$\%Eliminación = \frac{[RC]_0 - ([RC]_{A1} + [RC]_{A2})}{[RC]_0} * 100 \quad \text{ec. 47}$$

Donde $[RC]_0$ es la concentración inicial de RC (mg l⁻¹) y $[RC]_{A1}$ y $[RC]_{A2}$ son la cantidad de RC remanente en disolución y la cantidad de RC remanente adsorbido al tiempo t (mg L⁻¹).

4.3.2.7. Desorción de rojo Congo al final de la reacción

La muestra de catalizador Fe₃O₄/NTHs utilizada para la eliminación tipo-Fenton heterogénea de RC, se llevó a la mufla a 80 °C por 24 h. Pasado ese tiempo de secado, se agregaron 10 mL de la mezcla acetona/agua 70/30 v/v para extraer el RC adsorbido. La mezcla se mantuvo

en agitación magnética a la velocidad de 1000 rpm por 2 h, a temperatura ambiente (aproximadamente a 20 °C). Posteriormente, se separó el catalizador por centrifugación a 5000 rpm por 5 min. Al sobrenadante se le realizó un barrido en el espectrofotómetro *UV-VIS* en el intervalo de 950 – 200 nm, y por interpolación en la curva de calibración de RC en acetona/agua 70/30 a la absorbancia de 508 nm, se determinó la cantidad de RC desorbido.

4.3.4. Tratamiento de los datos

4.3.4.1. Determinación del orden de reacción a través del método integral gráfico.

Se evaluó el ajuste de los datos del perfil cinético de cada experimento con las expresiones de rapidez de reacción en su forma integral para procesos de orden cero, orden uno y orden dos (ver tabla 9). La evaluación del ajuste se llevó a cabo con respecto al coeficiente de determinación (R^2), correspondiente a cada experimento. Si $R^2 \sim 1$, se consideró que los datos ajustaban con el modelo de orden de reacción correspondiente. Las constantes de rapidez del proceso se determinaron directamente de la pendiente de las rectas obtenidas.

Tabla 9. Ley de rapidez para reacciones de orden cero, uno y dos (Vargas-Rodríguez, 2019).

Forma	$A \rightarrow P$		
	Orden 0	Orden 1	Orden 2
Diferencial	$-\frac{d[A]}{dt} = k'$	$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$	$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$
Integrada	$[A]_0 - [A] = k't$	$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$

4.3.4.2. Evaluación de los parámetros cinéticos y termodinámicos de activación.

Se llevaron a cabo experimentos a 50, 60 y 70 °C para evaluar los parámetros cinéticos y termodinámicos de activación para la oxidación tipo-Fenton heterogénea de RC. También se utilizaron concentraciones iniciales de colorante y peróxido de hidrógeno de 21 mg L⁻¹ y 30

mg L⁻¹, respectivamente. Se determinó el orden y las constantes cinéticas catalíticas de rapidez a cada temperatura.

La energía de activación se determinó ajustando los resultados de constantes catalíticas de rapidez y temperatura en la forma lineal de la ecuación de Arrhenius (ecuación 48), en donde k es la constante catalítica de rapidez (s⁻¹ o L mg⁻¹ s⁻¹), T la temperatura absoluta, A es el factor de frecuencia (en unidades de la constante de catalítica de rapidez), R es la constante universal de los gases (8.314 J mol⁻¹ K⁻¹), y E_a la energía de activación aparente del proceso catalítico (kJ mol⁻¹) (Frost, 1953).

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} * \frac{1}{T} \quad \text{ec. 48}$$

La entalpía de activación (ΔH^\ddagger) y entropía de activación (ΔS^\ddagger) se determinaron a partir del ajuste de los resultados en la ecuación de Eyring en su forma lineal (ecuación 49), donde k es la constante catalítica de rapidez (s⁻¹ o L mg⁻¹ s⁻¹), T la temperatura absoluta, R es la constante universal de los gases (8.31446 J mol⁻¹ K⁻¹), k_B es la constante de Boltzmann (1.38065 * 10⁻²³ J/K), y h es la constante de Planck (6.62607 * 10⁻³⁴ J s,) (Frost, 1953).

$$\ln \frac{k}{T} = \ln \left(\frac{k_B}{h} \right) + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{R} * \frac{1}{T} \quad \text{ec. 49}$$

La energía de activación de Gibbs (ΔG^\ddagger) para cada temperatura se determinó a través de la ecuación 50.

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad \text{ec. 50}$$

5. Resultados y discusión

5.1. Características físicas del catalizador de óxidos de hierro/nanotubos de haloisita

En la figura 9 se muestran al material de óxidos de hierro -NTHs, Fe_3O_4 y NTHs. La Fe_3O_4 se presentó como un polvo de color negro de partículas definidas (figura 9a) y los nanotubos de haloisita como un polvo blanco con aglomeraciones quebradizas (figura 9b). El compuesto de óxido de hierro -nanotubos de haloisita se presentó como un polvo color marrón con algunas aglomeraciones gruesas y duras. Lo anterior muestra que las características físicas del material sintetizado son intermedias a las que tienen Fe_3O_4 y NTHs por separado.

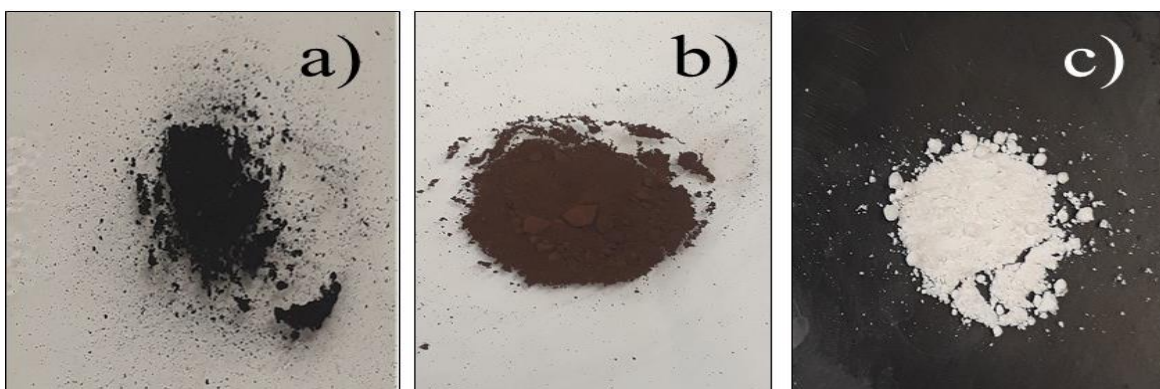


Figura 9. Comparativa física entre (a) Fe_3O_4 , (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NTHs}$ y (c) NTHs.

Se comparó, de manera cualitativa, el comportamiento que presenta una suspensión del material de Fe_3O_4 (figura 10a), de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NTHs}$ sintetizado (figura 10c) y de los NTHs (figura 10e). Al acercarlos un imán, tanto $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NTHs}$ como Fe_3O_4 fueron atraídos por el imán y precipitaron rápidamente al fondo (figuras 10b y 10d, respectivamente), sin embargo, los nanotubos de haloisita no siguieron el mismo camino (figura 10f). Este comportamiento indica que $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NTHs}$ presenta propiedades magnéticas y que probablemente éstas son dadas por la fase magnetita (un óxido de hierro) y no por la fase nanotubos de haloisita. Asimismo, no se observó la separación de la fase óxido de hierro de la de nanotubos de haloisita durante la suspensión o tras la aplicación del campo magnético.

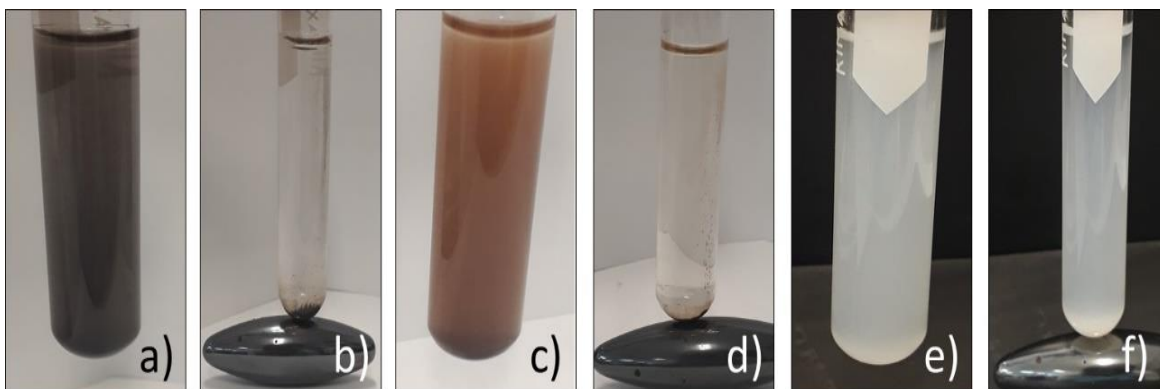


Figura 10. Suspensiones en agua: a) Fe_3O_4 ; c) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NTHs}$ y e) NTHs. Separación de las suspensiones por campo magnético: b) Fe_3O_4 ; d) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NTHs}$ y f) NTHs.

En la tabla 10 se muestran los valores de densidad para el material sintetizado $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NTHs}$, Fe_3O_4 y los NTHs por separado. Al comparar la densidad de cada material, se encontró que la muestra de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NTHs}$ presentó una densidad intermedia (3.336 g cm^{-3}) entre las muestras de Fe_3O_4 (5.001 g cm^{-3}) y NTHs (2.53 cm^{-3}).

Tabla 10. Densidad de la magnetita, del material de magnetita/nanotubos de haloisita ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NTHs}$) y de los nanotubos de haloisita.

Material	Densidad (g cm^{-3})
Magnetita (Fe_3O_4)	5.001
Magnetita/nanotubos de haloisita ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NTHs}$)	3.336
Nanotubos de haloisita (NTHs)	2.530

5.2. Caracterización del catalizador $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NTHs}$

5.2.1. Microscopia electrónica de barrido acoplado a espectroscopia de dispersión de energía de rayos-X (SEM-EDXS)

En la figura 11 se observan las micrografías obtenidas por SEM de las muestras de NTHs y $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NTHs}$, respectivamente. En la figura 11a se presenta la micrografía de la muestra de NTHs originales con una superficie externa lisa, con diámetro externo promedio de 81 nm y longitud promedio de 973 nm.

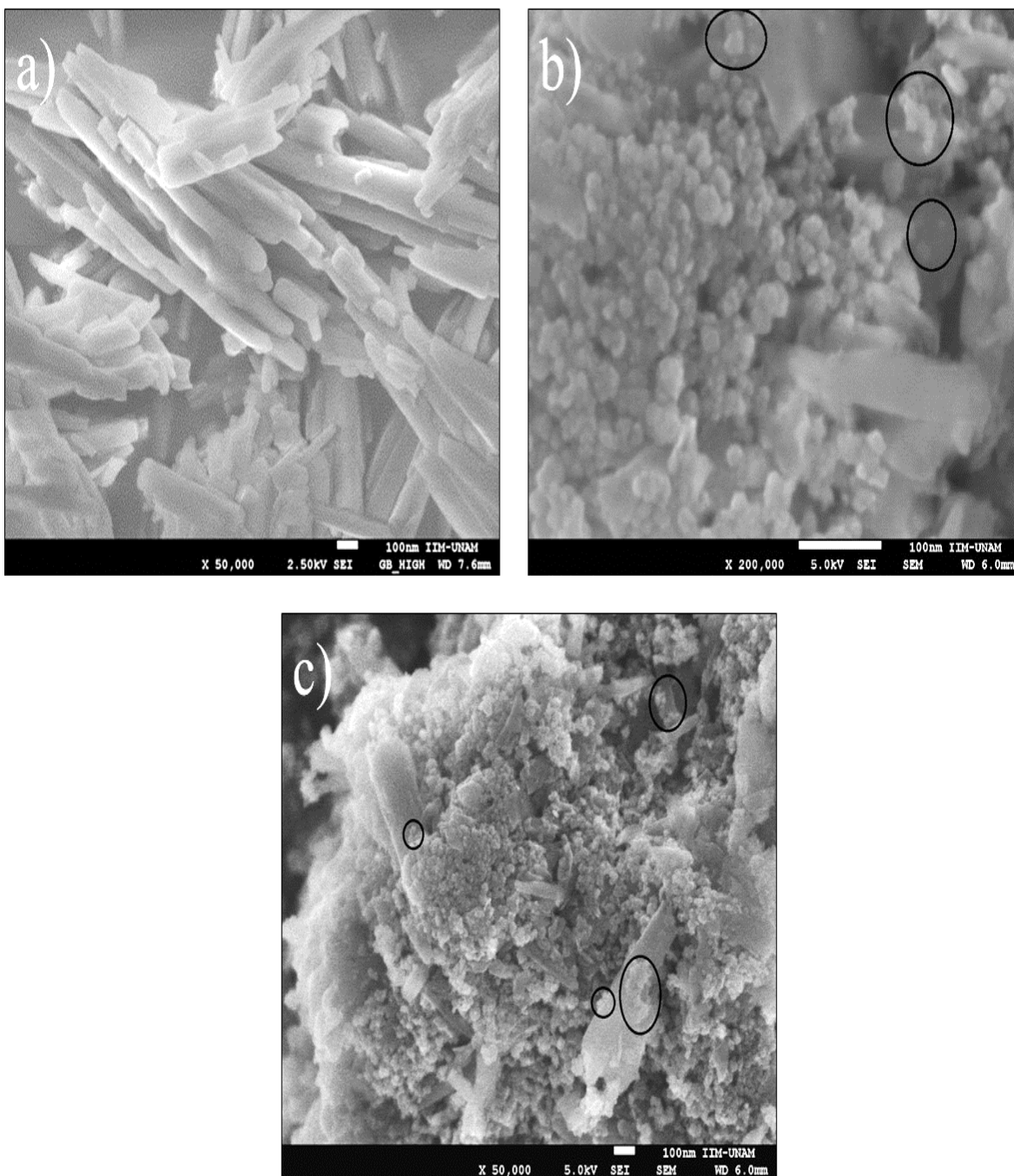


Figura 11. Micrografías electrónicas de barrido: a) NTHs; b) y c) Fe₃O₄/NTHs. En círculos negros se señalan a las partículas de Fe₃O₄ diseminadas sobre la superficie de los NTHs.

En las figuras 11b y 11c se muestran las micrografías de la muestra de Fe₃O₄/NTHs, observándose partículas esféricas uniformes con tamaño medio de 27.28 nm asignadas al óxido de hierro sintetizado por coprecipitación. También es posible visualizar estructuras tubulares correspondientes a los NTHs. Cabe mencionar que las nanopartículas Fe₃O₄ se

encontraron mezcladas con los nanotubos de haloisita formando un nanocomposito, sin que se aprecie el anclaje o decorado de la superficie de los nanotubos de haloisita por las nanopartículas esféricas como lo describen otros autores (Xie, 2011; Amjadi, 2015; Bonetto, 2015; Fayazi, 2016; Owoseni, 2016; Tsoufis, 2017; Zhu, 2017; Riahi-Madvaar, 2017; Almasri, 2018).

El comportamiento anterior puede deberse a que en las técnicas descritas en la literatura se utilizan suspensiones y disoluciones de NTHs y sales de hierro(III) y hierro(II) del orden de 0.98 – 8.33, 8.1 y 3.04 g L⁻¹, mientras que en este trabajo se utilizaron concentraciones de 60, 243.3 y 106.3 g L⁻¹ respectivamente, lo que indica que la síntesis se realizó con concentraciones altas. Sin embargo, se aprecian algunos aglomerados de óxido de hierro diseminados sobre la superficie de NTHs (enmarcados en círculos negros).

Utilizando un microscopio electrónico de barrido acoplado a EDXS, se obtuvo el espectro de dispersión de energía de rayos X (figura 12). A través de esta técnica se obtuvo el análisis elemental de la superficie del sólido. Se observaron como elementos principales en forma de óxidos. FeO sin distinción del estado de oxidación (59.98% en masa), alúmina (17.98% en masa) y óxido de silicio (SiO₂, 20.17% en masa) (tabla 11).

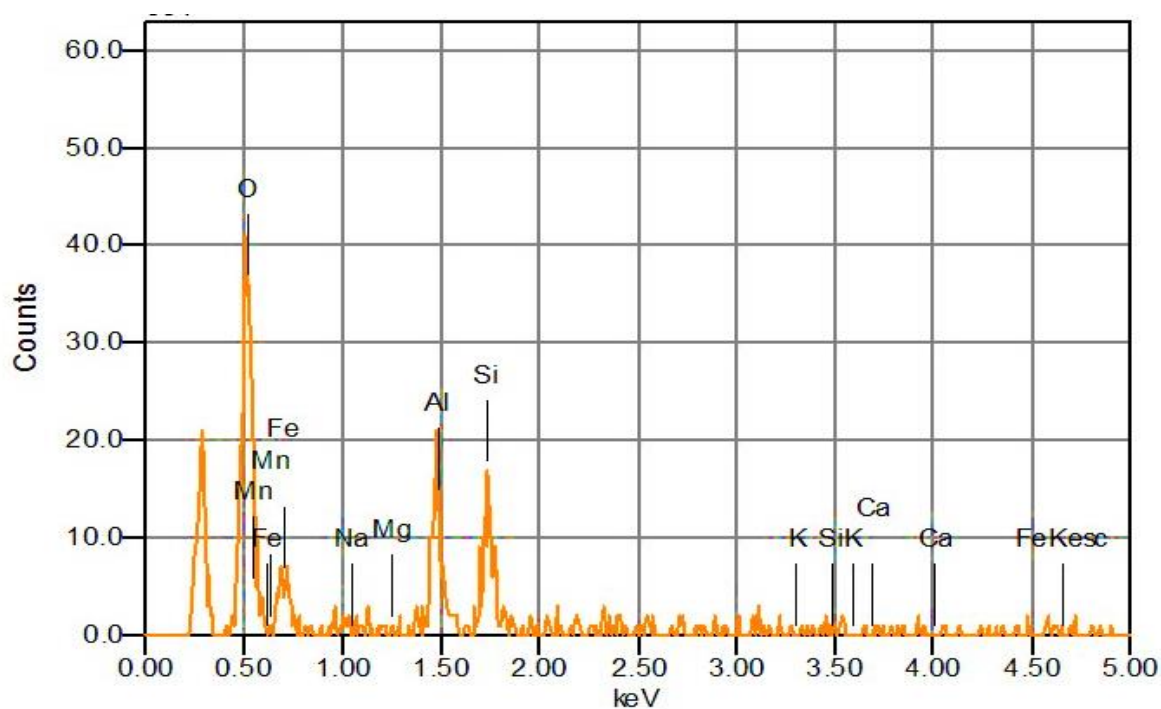


Figura 12. Espectro de dispersión de energía de rayos-X de Fe₃O₄/NTHs.

Tabla 11. Elementos en forma de óxidos detectados sobre la superficie de Fe₃O₄/NTHs mediante espectrometría de dispersión de rayos X (EDXS).

Fórmula química	% masa	% mol	Catión	Sigma	Neto	radio K	Línea
Na ₂ O	0.03	0.04	0.01	0.37	1	0.0000016	K
MgO	0.5	0.90	0.14	0.35	15	0.0000238	K
Al ₂ O ₃	17.98	12.74	4.08	1.28	487	0.0008732	K
SiO ₂	20.17	24.26	3.89	1.55	461	0.0009482	K
CaO	1.34	1.73	0.28	0.67	21	0.0001222	K
FeO	59.98	60.34	9.67	5.95	143	0.0049930	K
Total	100.00	100.00	18.08				

5.2.2. Difracción de rayos X

El patrón de difracción de rayos X correspondiente a la muestra de Fe₃O₄/NTHs se presenta en la Figura 13. Las fases cristalinas identificadas fueron magnetita, metahaloisita y cuarzo, de acuerdo con las correspondientes fichas PDF (Powder Diffraction Pattern) 01-089-2355, 00-029-1487 y 01-086-2237. La metahaloisita (nanotubos de haloisita deshidratada) se identificó mediante las reflexiones $d_{001} = 7.4700$, $d_{020} = 4.4436$ Å, $d_{110} = 4.4005$ Å y $d_{-112} = 3.0844$ Å; la magnetita se identificó mediante las reflexiones $d_{111} = 4.847$ Å, $d_{220} = 2.9686$ Å, $d_{311} = 2.5316$ Å, $d_{400} = 2.0991$ Å, $d_{333} = 1.2159$ Å y $d_{440} = 1.4843$ Å; y el cuarzo se identificó con las reflexiones $d_{100} = 4.296$ Å, $d_{101} = 3.346$ Å, $d_{110} = 2.481$ Å, $d_{112} = 1.819$ Å y $d_{211} = 1.544$ Å.

La determinación cuantitativa de las fases cristalinas se realizó mediante refinamiento de estructuras cristalinas por el método de Rietveld. Los resultados indicaron que la muestra Fe₃O₄/HNTs contiene 66.67 % de NTHs (metahaloisita), 31.94 de Fe₃O₄ y 1.39% de cuarzo.

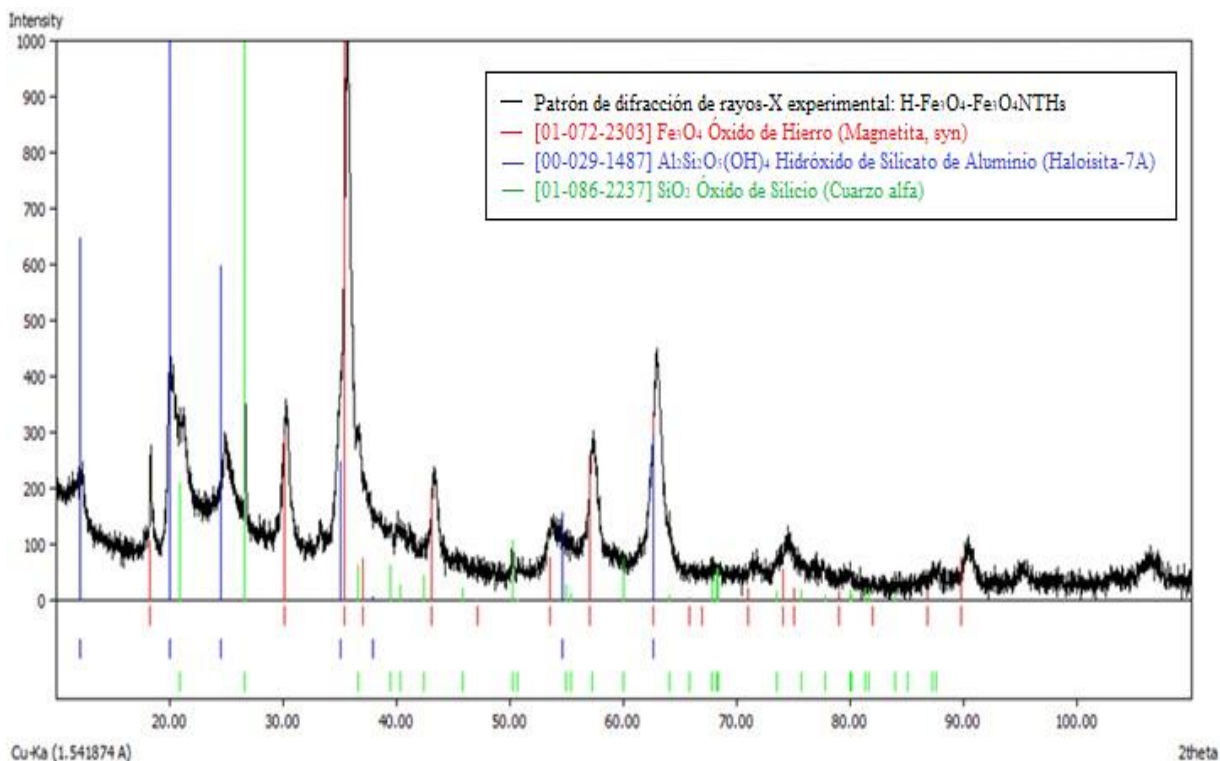


Figura 13. Patrón de difracción de rayos-X de la muestra de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NTHs}$.

El tamaño de partícula promedio de la fase cristalina de magnetita se determinó por el método de Scherrer (ecuación 43). El tamaño medio determinado para las nanopartículas de Fe_3O_4 fue de 24.8 nm.

5.2.3. Adsorción-desorción de nitrógeno

En la figura 13 se presenta la distribución de tamaño de poro obtenida por el método BJH (Barret-Joyner-Halenda), correspondiente a la muestra de NTHs originales y a la muestra del catalizador $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NTHs}$. En la figura, se observa que tanto la muestra de NTHs como la muestra del catalizador $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NTHs}$ son materiales mesoporosos porque sus respectivas distribuciones de tamaño de poro se encuentran en el intervalo de 20 a 500 Å.

La distribución de tamaño de poro de la muestra del catalizador $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NTHs}$ es multimodal, presentando tres máximos en 23.92, 33.97 y 55.57 Å respectivamente, mientras que la muestra de NTHs presenta distribución bimodal con dos máximos en 33.57 y 96.5 Å. La muestra de catalizador $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NTHs}$ presenta máximos de tamaño de poro de menor dimensión en comparación con los presentados por la muestra de NTHs originales.

Asimismo, el tamaño medio de poro para la muestra de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NTHs}$ y la muestra de NTHs originales se encuentran en 112 y 141 Å. Sin embargo, la muestra de NTHs originales presentó menor volumen total de poro que el catalizador de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NTHs}$, como se observa en la tabla 12. El cambio en las propiedades texturales se atribuye a que entre los cristales nanométricos de Fe_3O_4 y sus aglomeraciones se formaron espacios vacíos, así como que en el momento de la síntesis del catalizador de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NTHs}$, los iones hidróxido probablemente adelgazaron la superficie interna de los NTHs debido a la ruptura parcial de las capas de alúmina (Yuan, 2015).

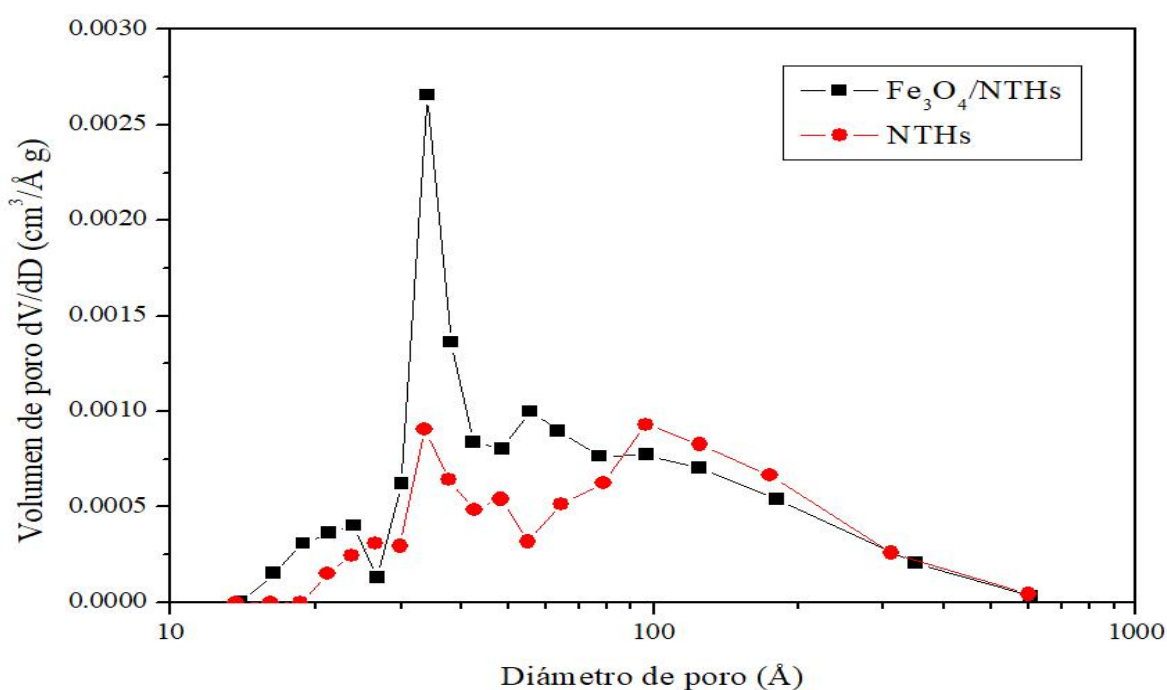


Figura 14. Distribución de tamaño de poros de NTHs y $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NTHs}$, utilizando el método BJH, mostrándose la primera derivada del volumen de poro en función del diámetro de poros.

En la figura 15 se presentan los ciclos de histéresis de la adsorción-desorción de nitrógeno obtenidos para las muestras de NTHs y de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NTHs}$. En ambas muestras se observa un ciclo de histéresis en el intervalo de presión relativa de nitrógeno de 0.4 – 1. Este comportamiento es consecuencia del tamaño de los poros, en el intervalo de los mesoporos (2 – 50 nm), es en donde se lleva a cabo el proceso de condensación capilar (Leofanti, 1998). Los gráficos de la figura 15 presentan ciclo de histéresis del tipo H3, los cuales son

característicos para materiales con aglomeraciones de poros en forma de rendija o laminares con forma y/o tamaño no uniforme (Sing, 1985).

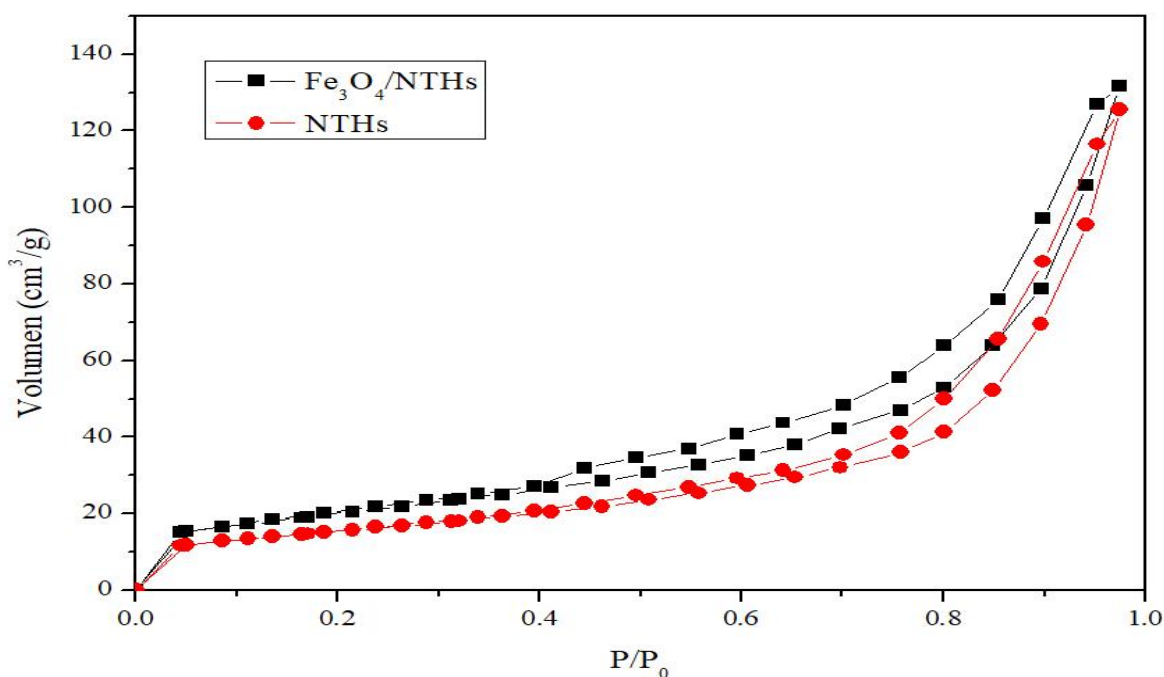


Figura 15. Ciclo de histéresis de adsorción-desorción de N₂ de NTHs y Fe₃O₄/NTHs.

Por otro lado, el área superficial específica para las muestras de catalizador Fe₃O₄/NTHs y la muestra de NTHs originales, fue determinada utilizando el método BET (A_{BET}), en la región previa a la formación de la monocapa (intervalos de presión relativa para ese caso de 0 – 0.3). Se determinó que el A_{BET} para las muestras de Fe₃O₄/NTHs y NTHs fueron de 72.04 y 54.42 m² g⁻¹, respectivamente. El área superficial específica de la muestra de catalizador Fe₃O₄/NTHs aumentó en comparación con los NTHs originales, siendo justificado por la presencia de las nanopartículas de óxidos de hierro.

Tabla 12. Propiedades texturales obtenidas del nanocomposito Fe₃O₄/NTHs y de los nanotubos de haloisita originales.

Muestra	Área superficial específica (m ² g ⁻¹)	Volumen total de poro (cm ³ g ⁻¹)	Tamaño medio de poro (nm)
NTHs (nanotubos de haloisita)	54.42	0.1931	14.1

6.3. Curvas de calibración patrón externo de rojo Congo

6.3.1. Espectro de absorción *UV-VIS* y curva de calibración de RC en agua

En la figura 16 se observa el espectro de absorción *UV-VIS* de las disoluciones de RC utilizadas para la obtención de la curva de calibración patrón externo en agua. Las disoluciones acuosas de RC mostraron una banda de absorción máxima principal en 498 nm, característica de la banda de absorción del monómero aniónico, y asociada con dos bandas de absorción en la región ultravioleta encontradas en 236 y 345 nm, atribuidas a los anillos benzoico y naftaleno, respectivamente (Nadjia, 2012; Movahedi, 2009; Yaneva, 2012).

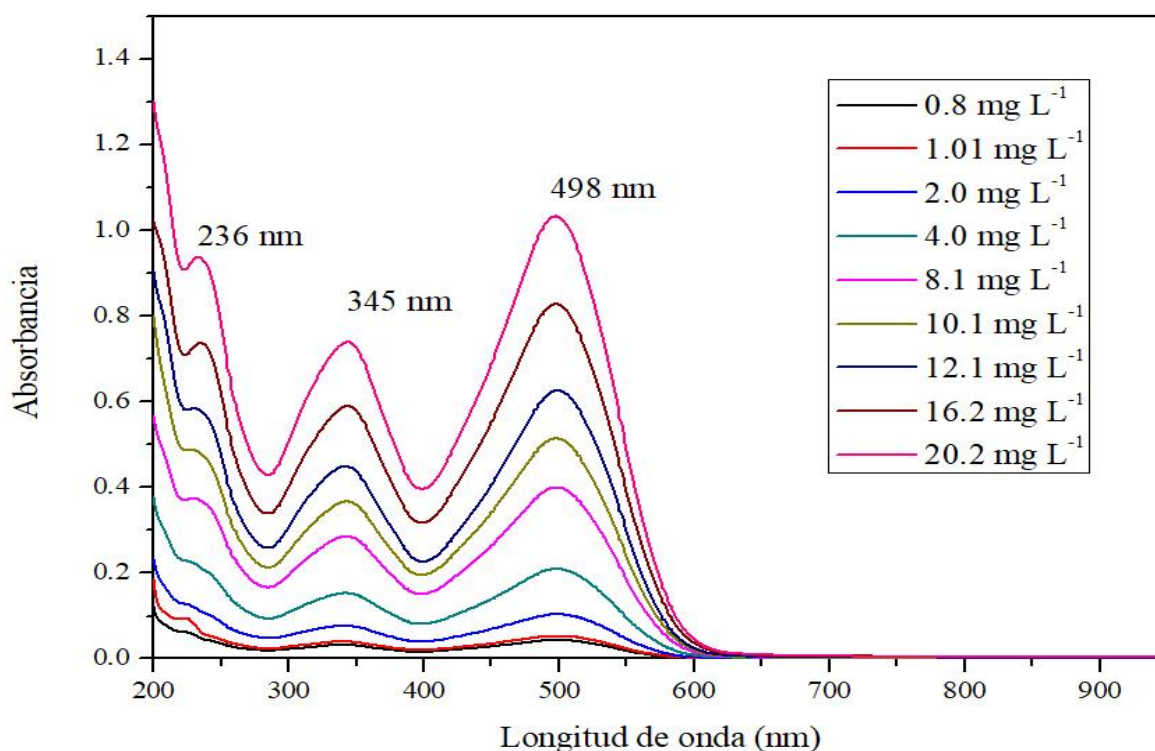


Figura 16. Espectros de absorción *UV-VIS* de disoluciones de RC en agua.

Después de ajustar a una línea recta los resultados de absorbancia a 498 nm de las diferentes disoluciones de RC en agua en el intervalo de concentración de 0.8 – 20.2 mg L⁻¹ se observa que se cumple con la ley de Beer-Lambert debido a que la curva de calibración presentó R² con un valor muy cercano a la unidad. La ecuación de la curva de calibración patrón externo, la absorptividad molar de RC y el coeficiente de determinación (R²) de la curva se muestran en las tablas 12 y 13.

5.3.2. Espectro de absorción *UV-VIS* y curva de calibración de RC en agua a pH = 3.2

En la figura 17 se observa el espectro de absorción *UV-VIS* de las disoluciones de RC utilizadas para la obtención de la curva de calibración patrón externo en agua a pH = 3.2. La banda de absorción máxima principal de RC se encontró en la longitud de onda de 566 nm, y se observó la banda de absorción máxima asociada a 333 nm. El desplazamiento batocrómico (desplazamiento hacia el rojo) en la longitud de onda de absorción máxima principal (Silverstein, 1967), y la disminución de la intensidad de absorción se atribuyen a la auto asociación parcial de los monómeros de RC como dímeros aniónicos en disposición cara a cara para minimizar su interacción hidrofóbica con el agua (Nadjia, 2011; Movahedi, 2009; Yaneva, 2012).

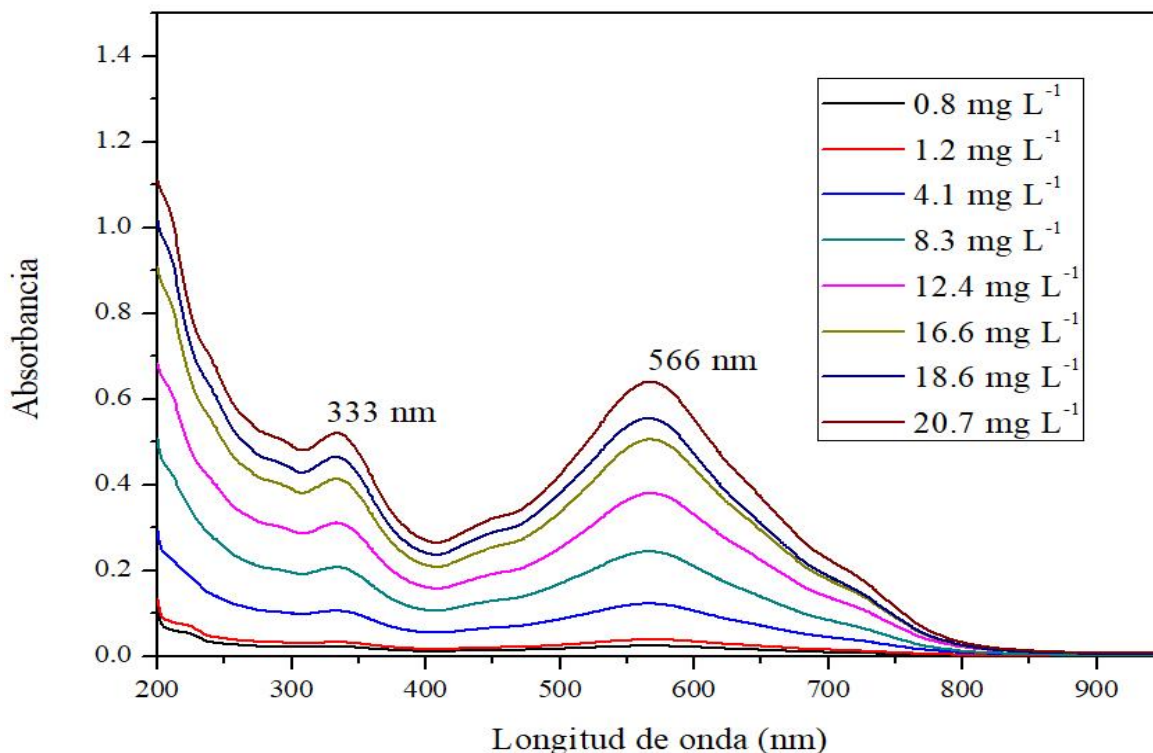


Figura 17. Espectros de absorción *UV-VIS* de disoluciones de RC en agua pH = 3.2.

El ajuste a una línea recta de los resultados de absorbancia a 566 nm de las diferentes disoluciones de RC en agua pH = 3.2 en el intervalo de concentración de 0.8 – 20.7 mg L⁻¹ se observa que se cumple con la ley de Beer-Lambert debido a que la curva de calibración presentó R² con un valor muy cercano a la unidad. La ecuación de la curva de calibración patrón externo, la absortividad molar de RC y el coeficiente de correlación (R²) de la curva se muestran en las tablas 12 y 13.

5.3.3. Espectro de absorción *UV-VIS* y curva de calibración de RC en acetona/agua 70/30

En la figura 18 se presenta el espectro de absorción *UV-VIS* de las disoluciones de RC utilizadas para la obtención de la curva de calibración patrón externo en acetona/agua 70/30. La banda de absorción máxima principal se encuentra en 508 nm, y la banda de absorción secundaria en 341 nm. El incremento de la intensidad de absorbancia y desplazamiento batocrómico de la señal probablemente se deban por interacciones de los monómeros de RC con la acetona.

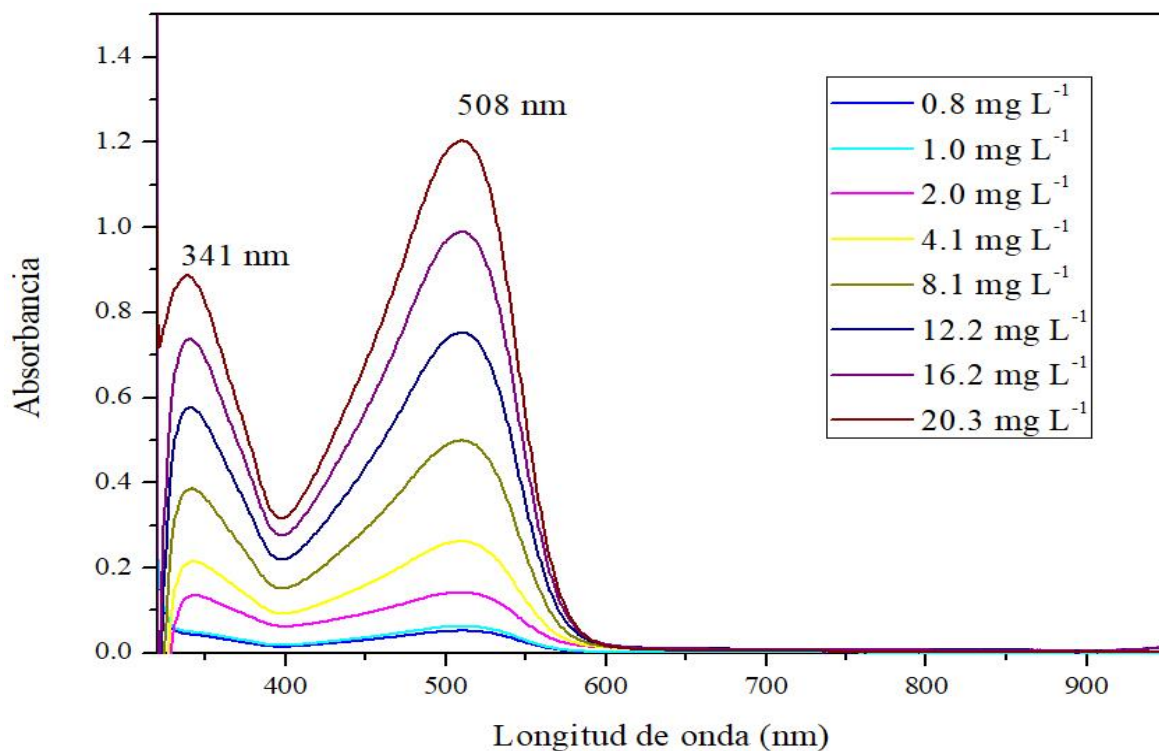


Figura 18. Espectros de absorción UV-VIS de disoluciones de RC en acetona/agua 70/30.

En las tablas 13 y 14 muestran los resultados obtenidos para la curva de calibración de RC. Las disoluciones fueron preparadas en concentraciones de 0.8 – 20.3 mg L⁻¹ en una mezcla de acetona/agua 70/30.

Tabla 13. Curvas de calibración de RC en diferentes medios en unidades de concentración de mg L⁻¹.

Medio de disolución	Ecuación lineal	Absortividad, L mg ⁻¹ cm ⁻¹	Coefficiente de determinación (R ²)
Agua pH = 7	$A_{498 \text{ nm}} = 0.0511 \text{ L mg}^{-1} [\text{RC}] + 0.0005$	0.0511	0.9998
Agua pH = 3.2	$A_{566 \text{ nm}} = 0.0305 \text{ L mg}^{-1} [\text{RC}] - 0.0025$	0.03051	0.9993
Acetona/agua 70/30	$A_{508 \text{ nm}} = 0.0305 \text{ L mg}^{-1} [\text{RC}] + 0.008$	0.0598	0.9994

Tabla 14. Curvas de calibración de RC en diferentes medios en unidades de concentración de mol L⁻¹.

Medio de disolución	Ecuación lineal	Absortividad molar, L mol ⁻¹ cm ⁻¹	Coefficiente de determinación (R ²)
Agua pH = 7	$A_{498 \text{ nm}} = 35586 \text{ L mol}^{-1} [\text{RC}] + 0.0005$	35586	0.9998
Agua pH = 3.2	$A_{566 \text{ nm}} = 21245 \text{ L mol}^{-1} [\text{RC}] - 0.0025$	21245	0.9993
Acetona/agua 70/30	$A_{508 \text{ nm}} = 41666 \text{ L mol}^{-1} [\text{RC}] + 0.008$	41666	0.9994

5.4. Oxidación Fenton heterogénea de rojo Congo

5.4.1. Adsorción de rojo Congo

Antes de llevar a cabo la eliminación de RC por oxidación tipo-Fenton heterogénea, primero se dejó que 21 mg L⁻¹ del colorante se adsorbieran sobre 2000 mg L⁻¹ de Fe₃O₄/NTHs por 3h y en disoluciones con pH neutro a temperatura ambiente. Tomando en cuenta lo obtenido por Ferrarini (2016), el tiempo de adsorción fue el suficiente para llegar al equilibrio de adsorción/desorción.

Terminado el tiempo de adsorción, el sobrenadante fue separado del material de Fe₃O₄/NTHs por centrifugación para asegurar que el sólido no quede en suspensión. El sobrenadante no presentó color, y al analizarlo por espectrofotometría *UV/VIS* no se encontraron las bandas de absorción características del RC, estos resultados sugieren que el rojo Congo quedó adsorbido completamente sobre la superficie del catalizador.

Las muestras de Fe₃O₄/NTHs obtenidas del fondo de los tubos de centrífuga fueron secadas durante 24 h y se pusieron en contacto con una mezcla de acetona/agua 70:30 durante 2 h. La mezcla de acetona/agua adquirió color rojo, indicando que el RC fue desorbido de la muestra de Fe₃O₄/NTHs. Para cuantificar la cantidad desorbida de RC, la suspensión se sometió a centrifugación con la finalidad de separar el sólido del extracto. Se determinó la absorbancia del extracto por espectrofotometría *UV-VIS* a 508 nm. Utilizando la correspondiente curva de calibración se encontró que la concentración inicial de RC se

adsorbió sobre el material de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NTHs}$ cuando el colorante se encontraba en disolución acuosa, y posteriormente se desorbió completamente de la superficie del catalizador en presencia de la mezcla acetona/agua 70:30.

También, se realizó la adsorción de RC sobre el catalizador de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NTHs}$ utilizando disoluciones acuosas de colorante a $\text{pH} = 3.2$. Tras analizar al sobrenadante y al sólido de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NTHs}$, se observó que todo el RC fue adsorbido sobre la superficie del sólido catalizador. Esto quiere decir que el cambio de pH no alteró al proceso de adsorción bajo las condiciones iniciales de RC, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NTHs}$ y temperatura trabajo.

La adsorción es uno de los métodos más ampliamente utilizados para la remoción de colorantes (Tan, 2015), por ende, en este trabajo se propuso que primeramente se lleve a cabo la adsorción *in-situ* de RC presente en cuerpos de agua utilizando $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NTHs}$, después recuperar el sólido con el colorante y llevar a cabo la eliminación de RC por separado (Unal, 2019).

5.4.2. Estudio cinético de la degradación de rojo Congo

Se llevó a cabo la eliminación de RC a través de la reacción tipo-Fenton heterogénea después de la adsorción del colorante sobre el adsorbente y catalizador $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NTHs}$ a $\text{pH} = 3.2$, y a la temperatura de $70\text{ }^\circ\text{C}$. Se utilizó esta temperatura de trabajo debido a que la oxidación Fenton en fase homogénea de fenol se ha visto favorecida en hasta el 80% cuando la temperatura del medio fue de $90\text{ }^\circ\text{C}$ (Zazo, 2011). Asimismo, para prevenir problemas tales como la pérdida de volumen de agua y los subsecuentes errores en la determinación de la concentración, se consideró a los $70\text{ }^\circ\text{C}$ como una temperatura moderada para llevar a cabo la eliminación de RC.

La reacción de eliminación tipo-Fenton heterogénea de RC comenzó una vez que fue añadido el peróxido de hidrógeno (H_2O_2). El H_2O_2 en el proceso de reacción fungió como la fuente de radical hidroxilo ($\text{OH}\cdot$), que es el agente oxidante. La producción de $\text{OH}\cdot$ fue llevada a cabo sobre la superficie del catalizador $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NTHs}$. De este modo, el $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NTHs}$ fungió como adsorbente de RC y como catalizador en la producción de $\text{OH}\cdot$.

Una vez iniciada la eliminación de RC por oxidación tipo-Fenton heterogénea, fueron tomadas muestras del seno de la reacción a determinados intervalos de tiempo. Las reacciones de radicales libres fueron terminadas añadiendo metanol a cada muestra (Sun, 2009). La fase sólida fue separada del sobrenadante por centrifugación. El RC remanente adsorbido sobre el catalizador fue extraído con una mezcla de acetona/agua 70/30 para determinar la cantidad de RC sin eliminar.

En la figura 19a) se presenta el sobrenadante de una reacción de eliminación de RC por oxidación tipo-Fenton después de la centrifugación, proveniente de una muestra extraída a los 1800 min después de iniciada la reacción. El sobrenadante de la reacción no presentó color y cuando fue analizado por espectrofotometría *UV-VIS*, no se observaron las bandas de absorción características de del RC ni alguna otra. Del catalizador separado de la muestra anterior se extrajo el RC con una mezcla de acetona/agua 70/30 v/v, y se observó una coloración roja como se muestra en la figura 19b). Después de centrifugar nuevamente para separar el catalizador, el espectro de absorción *UV-VIS* del extracto presentó las bandas de absorción características del RC en acetona/agua 70/30. A través de la curva de calibración patrón externo de RC en acetona/agua 70/30 se determinó la cantidad de RC remanente correspondiente al tiempo en que se tomó la muestra.

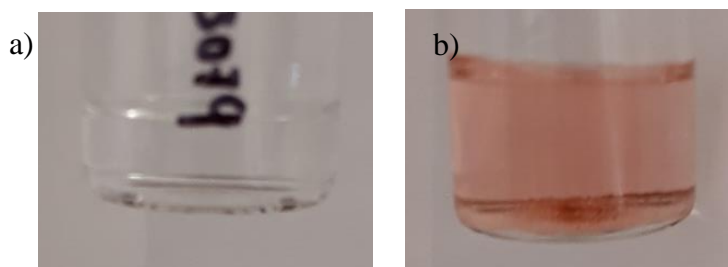


Figura 19. a) Sobrenadante de la eliminación tipo-Fenton heterogénea de RC y b) extracto del RC remanente proveniente del catalizador de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NTHs}$. Condiciones experimentales: $[\text{RC}]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NTHs}]_0 = 2000 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH} = 3.2$; temperatura = $70 \text{ }^\circ\text{C}$, tiempo de reacción = 30 min.

En la figura 20 se presenta el perfil cinético de la eliminación tipo-Fenton heterogénea de RC utilizando una concentración inicial de 20 mg L^{-1} de RC con 30 mg L^{-1} de H_2O_2 y 2000 mg L^{-1} de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NTHs}$. En el gráfico se relacionó la concentración remanente de RC ($[\text{RC}]$), extraído de la superficie del catalizador de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NTHs}$, con el tiempo transcurrido de la

reacción. Se observó que la cantidad de RC disminuyó rápidamente al inicio de la reacción. Asimismo, se observó que el perfil cinético la concentración de RC permaneció constante a partir de 720 s.

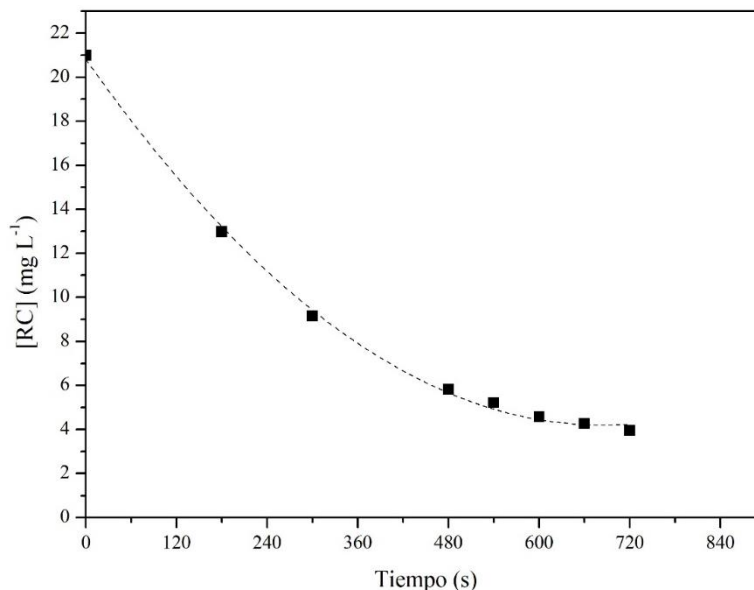


Figura 20. Perfil cinético de la eliminación de rojo Congo. Condiciones experimentales: $[RC]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$; $[H_2O_2]_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$; $[Fe_3O_4/NTHs]_0 = 2000 \text{ mg L}^{-1}$; pH = 3.2; temperatura = 70 °C.

El estudio cinético de la eliminación tipo-Fenton heterogénea de RC se llevó a cabo en diferentes sistemas de reacción. Las cantidades iniciales de RC, H_2O_2 y $Fe_3O_4/NTHs$ fueron consideradas como los factores más importantes para modificar la eficiencia del proceso de reacción. De cada factor solamente se consideraron dos cantidades iniciales. Se utilizaron 21 y 42 mg L^{-1} de RC, 15 y 30 mg L^{-1} de H_2O_2 , y 1500 y 2000 mg L^{-1} de $Fe_3O_4/NTHs$ (tabla 15).

Tabla 15. Sistemas de reacción y cantidades iniciales de RC, H_2O_2 , y $Fe_3O_4/NTHs$ utilizados en el estudio cinético de la eliminación de RC por oxidación tipo-Fenton heterogénea.

Sistema	$[RC]_0, \text{mg L}^{-1}$	$[H_2O_2]_0, \text{mg L}^{-1}$	$[Fe_3O_4/NTHs]_0, \text{mg L}^{-1}$
21-15-1500	21	15	1500
21-30-1500	21	30	1500
21-15-2000	21	15	2000
21-30-2000	21	30	2000

42-15-1500	42	15	1500
42-30-1500	42	30	1500
42-15-2000	42	15	2000
42-30-2000	42	30	2000

En la figura 21 se muestran los perfiles cinéticos de eliminación tipo-Fenton heterogénea de RC pertenecientes a los ocho sistemas de reacción utilizados para estudiar la cinética del proceso. Con la finalidad de simplificar su visualización, cada perfil cinético fue normalizado con respecto a la concentración inicial de RC utilizado en el experimento correspondiente. En todos los perfiles cinéticos se observó que al inicio del proceso la concentración de RC disminuyó rápidamente y de forma posterior la concentración de RC tendió a permanecer constante, encontrándose la cantidad máxima de eliminación.

En los sistemas 21-15-2000 y 42-15-2000 se observó que la cantidad máxima de eliminación ocurrió a los 660 s, mientras que para los perfiles cinéticos 21-15-1500, 21-30-1500, 21-30-2000 y 42-15-1500 a los 720 s. Por otra parte, los perfiles cinéticos de los sistemas 42-30-1500 y 42-30-2000 lo alcanzaron a los 1320 s. Con base a estos resultados, se distinguió de manera general los sistemas de reacción que tardaron más tiempo en llegar a la eliminación máxima de RC fueron los que contenían concentraciones iniciales mayores de RC y de H₂O₂.

Por otra parte, se observó que el sistema 21-30-2000 logró a eliminar como máximo el 81.21% del colorante, mientras que en el sistema 42-15-1500 solamente se eliminó como máximo el 59.1%.1.

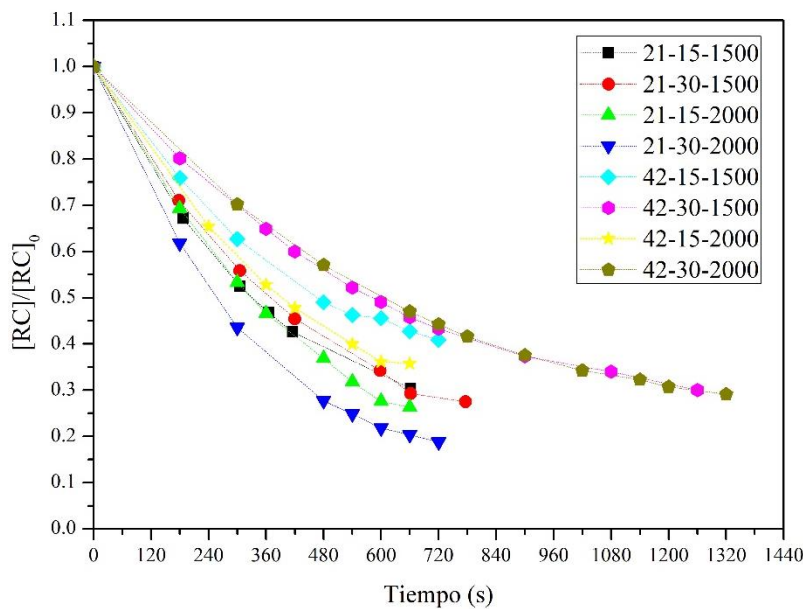


Figura 21. Perfiles cinéticos de los sistemas de eliminación de RC por oxidación tipo-Fenton heterogénea. Condiciones de reacción: $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 3.2$.

5.4.2.1. Obtención del orden de reacción para la eliminación de RC por oxidación tipo-Fenton heterogénea

Se determinó en cada uno de los ocho sistemas de reacción el orden de la eliminación de RC por oxidación tipo-Fenton heterogénea, a través del método integral gráfico en los modelos de reacción de orden cero, uno y dos. En la figura 22 se muestran los gráficos de concentración de RC en función del tiempo ($[\text{RC}]$ vs t), logaritmo natural de la concentración de RC en función del tiempo ($\ln [\text{RC}]$ vs t), y del inverso de la concentración de RC en función del tiempo ($1/[\text{RC}]$ vs t), para todos los sistemas de reacción estudiados. Únicamente, se trabajó con estos modelos porque son los que comúnmente se reportan para este tipo de reacciones (Sun, 2009; Palas, 2017).

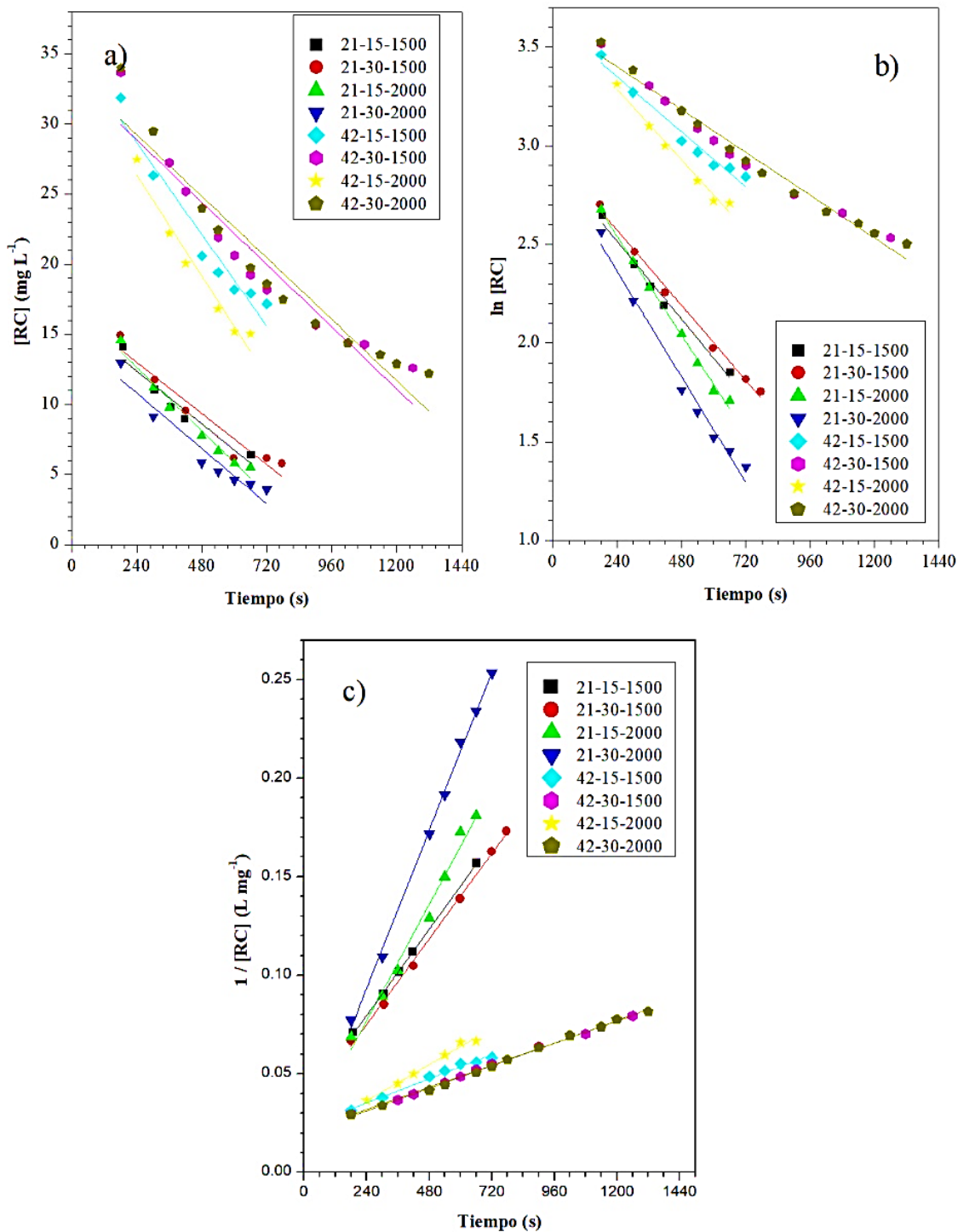


Figura 22. Perfiles cinéticos de la oxidación tipo-Fenton heterogénea de los sistemas de reacción estudiados, evaluados en los modelos de orden a) cero, b) uno y c) dos. Condiciones de reacción: T = 70 °C, pH = 3.2.

Se aplicó el método de mínimos cuadrados a cada uno de los perfiles cinéticos de la figura 22, y se determinó la ecuación de la línea recta y coeficiente de determinación (R^2) (ver tabla 16). Con base en la R^2 , se evaluó el ajuste de los datos con alguno de los modelos de orden cero, uno y dos estableciéndose la linealidad de cada gráfico. Para el modelo de orden cero, los valores de R^2 obtenidos se encontraron entre 0.89761 y 0.9833 con un promedio en 0.9347; para orden uno los valores de R^2 se encontraron entre 0.96431 y 0.99451 con un promedio de 0.97538; y para el modelo de orden dos los valores de R^2 obtenidos se encontraron entre 0.98036 y 0.99757 con un promedio de 0.9922. En general todos los gráficos presentaron una R^2 muy cercana a la unidad para orden dos, por lo tanto, la cinética de la reacción fue de orden dos, lo cual indica que la rapidez de la reacción depende de la concentración del RC así como de la concentración de los radicales hidroxilo, resultados similares se han encontrado para la eliminación de otros azocolorantes tales como la tartrazina y el rojo reactivo M5B (Behnajady, 2007; Palas, 2017).

La eliminación de colorantes por oxidación Fenton es complejo e involucra muchos pasos catalíticos (*vide supra*), sin embargo, puede ser descrito de manera general por las ecuaciones 1, 2 y 7. La generación del oxidante se observa en las ecuaciones 1 y 2, la participación del colorante orgánico RC se observa en la ecuación 5, y todas las especies químicas que atrapan a los radicales hidroxilo, consideradas como intermediarios de reacción (iones hierro(II) en exceso, peróxido de hidrógeno, radical perhidroxilo, etc.), se advierten en las ecuaciones 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16 y 17.

Asumiendo que del mecanismo Fenton la reacción del sustrato orgánico con el radical hidroxilo es una reacción elemental, la rapidez de eliminación de RC puede ser expresada en la ecuación 51 (Palas, 2017).

$$r_{RC} = \frac{d[RC]}{dt} = -k[OH^\bullet][RC] \quad \text{ec. 51}$$

Tabla 16. Constante de rapidez y R^2 de los sistemas de oxidación tipo-Fenton heterogénea estudiados, y evaluados en los modelos de reacción de orden cero, uno y dos. Condiciones de reacción: T = 70 °C, pH = 3.2.

Sistema	Orden	Coefficiente de determinación (R^2)	Constante de rapidez (k)
	0	0.9139	0.0158 mg L ⁻¹ s ⁻¹
21-15-1500	1	0.98143	0.00165 s ⁻¹
	2	0.99682	0.000182 L mg ⁻¹ s ⁻¹
	0	0.91751	0.01517 mg L ⁻¹ s ⁻¹
21-30-1500	1	0.99306	0.00159 s ⁻¹
	2	0.99678	0.000181 L mg ⁻¹ s ⁻¹
	0	0.96412	0.01882 mg L ⁻¹ s ⁻¹
21-15-2000	1	0.99451	0.00208 s ⁻¹
	2	0.98036	0.0002462 L mg ⁻¹ s ⁻¹
	0	0.91545	0.01642 mg L ⁻¹ s ⁻¹
21-30-2000	1	0.97989	0.00223 s ⁻¹
	2	0.99719	0.0003343 L mg ⁻¹ s ⁻¹
	0	0.93302	0.02716 mg L ⁻¹ s ⁻¹
42-15-1500	1	0.96431	0.00116 s ⁻¹
	2	0.98433	0.000051 L mg ⁻¹ s ⁻¹
	0	0.89761	0.01849 mg L ⁻¹ s ⁻¹
42-30-1500	1	0.97144	0.0009015 s ⁻¹
	2	0.99757	0.00004662 L mg ⁻¹ s ⁻¹
	0	0.95308	0.02995 mg L ⁻¹ s ⁻¹
42-15-2000	1	0.97925	0.00149 s ⁻¹
	2	0.987	0.0000762 L mg ⁻¹ s ⁻¹
	0	0.9833	0.02728 mg L ⁻¹ s ⁻¹
42-30-2000	1	0.97856	0.0009035 s ⁻¹
	2	0.99757	0.0000466 L mg ⁻¹ s ⁻¹

5.4.3. Cantidad de rojo Congo eliminado por oxidación Fenton heterogénea

Con la finalidad de hacer un análisis comparativo del efecto que tiene la cantidad inicial de RC, H₂O₂ y de Fe₃O₄NTHs sobre la eliminación de RC por oxidación tipo-Fenton heterogénea en las condiciones descritas en este trabajo, se determinó la cantidad eliminada de colorante en cada uno de los sistemas estudiados a los 660 s después de iniciado el proceso, que es el tiempo en el cual se alcanzó la eliminación máxima en los sistemas 21-15-2000 y 42-15-2000. En la figura 23, se muestra el gráfico de barras de la cantidad eliminada de RC en porcentaje, correspondiente a cada sistema de reacción estudiado a 70 °C y pH = 3.2. De manera general, en todos los sistemas que contaron inicialmente con 21 mg L⁻¹ de RC se observó mayor cantidad eliminada del colorante que con los sistemas con cantidad inicial de RC de 42 mg L⁻¹.

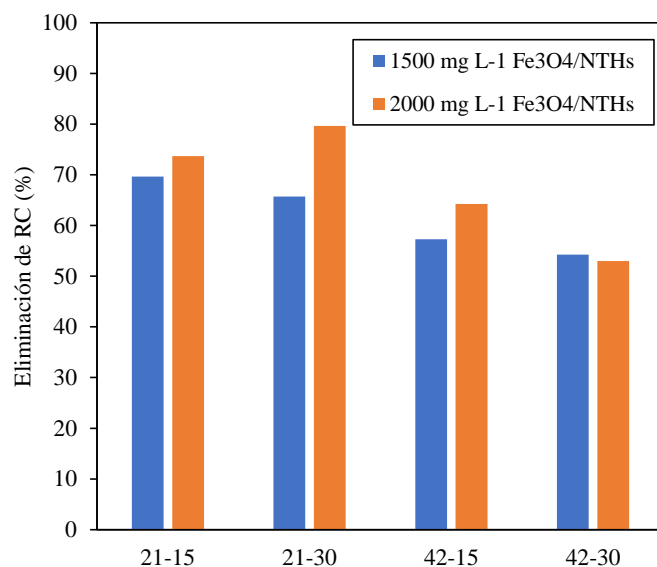


Figura 23. Eliminación de RC a los 660 s después de iniciadas las reacciones de eliminación tipo-Fenton heterogénea de RC estudiadas. 21-15, 21-30, 42-15 y 42-30 indican las cantidades iniciales de RC y H₂O₂ en mg L⁻¹. Condiciones de reacción: temperatura = 70 °C, pH = 3.2.

Por otra parte, se observa que existen cuatro grupos de sistemas en los que se mantiene constante la cantidad inicial de RC y H₂O₂, en los cuales se utiliza 1500 mg L⁻¹ de catalizador, 21-15-1500, 21-30-1500, 42-15-1500 y 42-30-1500, en donde se obtienen los porcentajes de

eliminación de 69.65, 65.73, 57.27 y 54.23%, respectivamente y otros cuatro sistemas equivalentes en donde se incrementa la cantidad de catalizador a 2000 mg L⁻¹, 21-15-2000, 21-30-2000, 42-15-2000 y 42-30-2000, en donde se obtienen los porcentajes de eliminación 73.71, 79.65, 64.24 y 53% respectivamente. En cada par de sistemas equivalentes (con la misma cantidad inicial de RC y H₂O₂, pero diferente cantidad de Fe₃O₄/HNTs), se presenta una mayor eliminación de RC cuando el sistema de reacción tiene mayor cantidad de catalizador, lo que indica claramente la actividad del catalizador.

Adicionalmente, se observa que existen otros cuatro grupos de sistemas en los que se mantiene constante la cantidad inicial de RC y Fe₃O₄NTHs, en donde se utiliza 15 mg L⁻¹ de H₂O₂, 21-15-1500, 21-15-2000, 42-15-1500 y 42-15-2000, en donde se obtienen los porcentajes de eliminación de 69.65, 73.71, 57.27 y 64.24% respectivamente, y otros cuatro sistemas equivalentes en donde se incrementa la cantidad de H₂O₂ a 30 mg L⁻¹, 21-30-1500, 21-30-2000, 42-30-1500 y 42-30-2000, en donde se obtienen los porcentajes de eliminación de 65.73, 79.65, 54.23 y 53% respectivamente. En cada par de sistemas equivalentes (con la misma cantidad inicial de RC y Fe₃O₄/HNTs, pero diferente cantidad inicial de H₂O₂), se observa menor eliminación de RC cuando el sistema de reacción tiene mayor cantidad de H₂O₂, lo que indica que el peróxido de hidrógeno reacciona con los radicales hidroxilo generados en la reacción tipo-Fenton heterogénea, como se muestra en la ecuación 4 (Neyens, 2003). No obstante, se excluye este comportamiento en el par de sistemas con 21 mg L⁻¹ de RC y 2000 mg L⁻¹ de Fe₃O₄/NTHs (21-15-2000 y 21-30-2000), ya que el porcentaje de eliminación de RC aumentó conforme aumentó la cantidad inicial de H₂O₂.

Con base en lo anterior, se observó que el mayor rendimiento de eliminación de RC ocurre cuando se utiliza RC 21 mg L⁻¹, H₂O₂ 30 mg L⁻¹ y Fe₃O₄/NTHs 2000 mg L⁻¹ (sistema 21-30-2000), a 70 °C y pH = 3.2, llegando a remover hasta el 79.65% del colorante. Por otra parte, el sistema que presentó la menor eliminación de RC bajo las mismas condiciones de reacción, pero con 42 mg L⁻¹ de RC, llegando a remover únicamente el 56% del colorante, sugiriendo que una mayor concentración de colorante satura los sitios activos reduciendo la rapidez de reacción (Gao. 2017).

5.4.5. Estudio termodinámico de activación de la reacción de eliminación de RC por oxidación tipo-Fenton heterogénea

El estudio de la eliminación de RC por oxidación tipo-Fenton heterogénea se llevó a cabo a las temperaturas de 50, 60 y 70 °C con las cantidades iniciales de $[RC]_0 = 21 \text{ mg L}^{-1}$, $[H_2O_2]_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$ y $[Fe_3O_4/NTHs]_0 = 2000 \text{ mg L}^{-1}$, y con $pH = 3.2$. En la figura 24 se muestran los perfiles cinéticos de cada sistema de reacción estudiados a las tres temperaturas de trabajo. Se observó que la concentración de RC en el sistema llevado a cabo a 70 °C empezó a ser constante a los 720 s, mientras que, este comportamiento se observó a los 1980 y 3600 s en los sistemas llevados a cabo a 60 y 50 °C respectivamente, mostrando que conforme aumentó la temperatura la reacción tardó menos tiempo en llegar a la eliminación máxima de colorante.

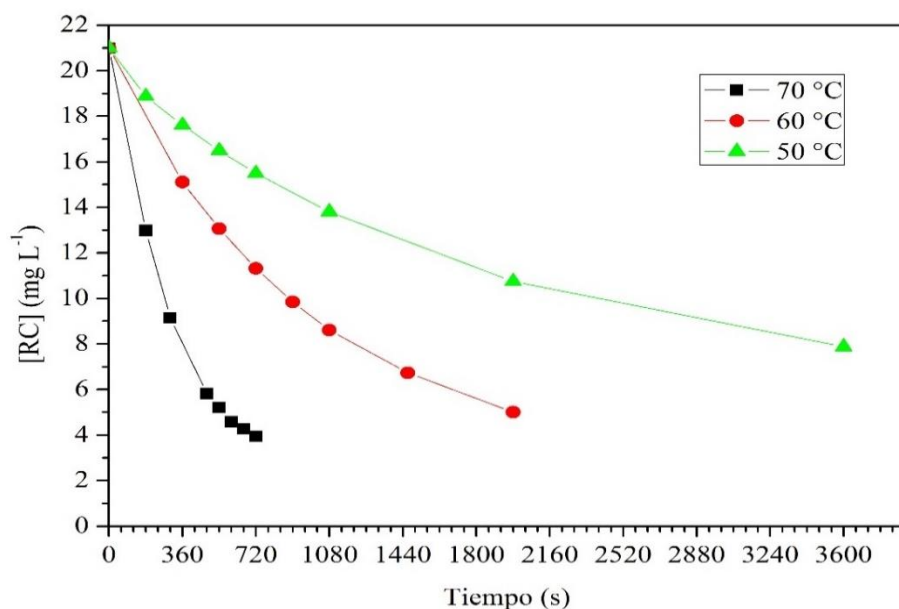


Figura 24. Perfil cinético de la oxidación de RC por oxidación tipo-Fenton heterogénea a diferentes temperaturas. Condiciones de reacción: $[RC]_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $[H_2O_2]_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $[Fe_3O_4/NTHs]_0 = 2000 \text{ mg L}^{-1}$, $pH = 3.2$.

Por otra parte, se determinó el orden de reacción de los sistemas llevados a cabo a las temperaturas de 70, 60 y 50 °C, a través del método integral gráfico. En la figura 25 se observan los gráficos de concentración de RC en función del tiempo ($[RC]$ vs t), logaritmo natural de la concentración de RC en función del tiempo ($\ln [RC]$ vs t), y del inverso de la concentración de RC en función del tiempo ($1/[RC]$ vs t) para los órdenes cero, uno y dos,

respectivamente. En la tabla 20 se observan los coeficientes de correlación y constantes de rapidez obtenidos a partir de la línea recta de los gráficos de la figura 27.

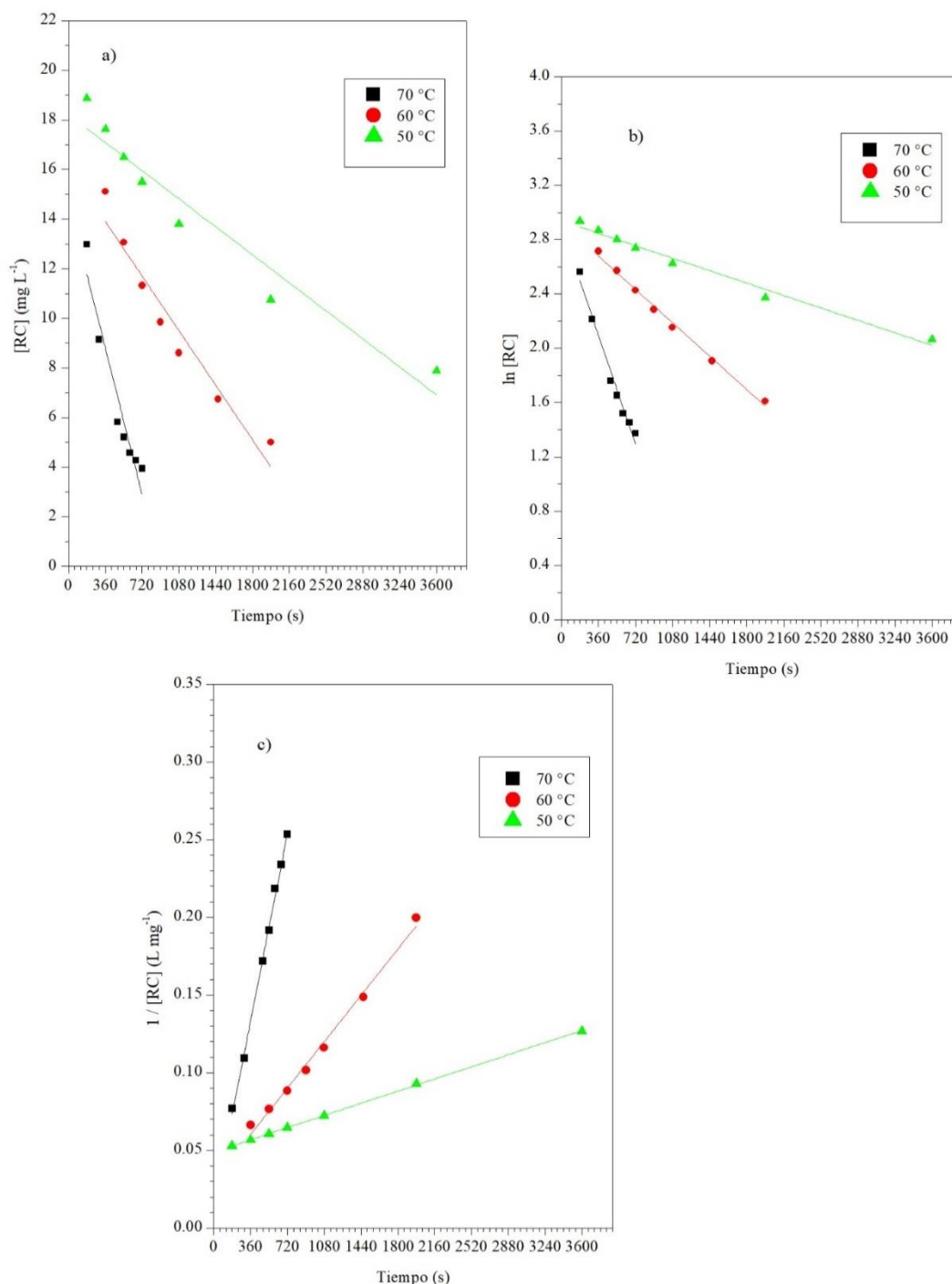


Figura 25. Perfiles cinéticos de la oxidación tipo-Fenton heterogénea de los sistemas de reacción estudiados llevados a cabo a 50, 60 y 70 °C, evaluados en los modelos de a) orden cero, b) orden uno y c) orden dos. Condiciones de reacción: $[RC]_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $[H_2O_2]_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $[Fe_3O_4/NTHs]_0 = 2000 \text{ mg L}^{-1}$ pH = 3.2.

Como se muestra en la tabla 17, los gráficos de la eliminación de 21 mg L⁻¹ de RC por oxidaciones tipo-Fenton heterogénea utilizando 30 mg L⁻¹ de H₂O₂ y 2000 mg L⁻¹ de Fe₃O₄/NTHs, y llevadas a cabo a las temperaturas de 50, 60 y 70 °C, el coeficiente de determinación para el modelo de orden cero fue encontrado entre 0.91545 y 0.92794, con un valor promedio de 0.92526; para el modelo de orden uno se encontró entre 0.97989 y 0.99328, con un valor promedio de 0.98442; mientras que para el modelo de segundo orden se encontró entre 0.9903 y 0.99966, con un promedio de 0.99582. De manera general, se observó que la R² del modelo de segundo tuvo valor muy cercano a la unidad en las tres temperaturas de trabajo, por lo tanto, las reacciones de eliminación de RC por oxidación tipo-Fenton heterogénea llevadas a cabo a las temperaturas de 50, 60 y 70 °C siguieron una cinética de orden dos. A partir de las pendientes de las ecuaciones de las rectas para el modelo de segundo orden, se obtuvieron las constantes de segundo orden de manera directa. En este caso, se obtuvo que la reacción sigue orden dos. Sin embargo, para las reacciones Fenton heterogéneas se encuentran ordenes uno o dos dependiendo del mecanismo de la reacción o del intervalo de temperaturas en que se ha trabajado como se observa en la tabla 18.

Tabla 17. Constantes de reacción y R² de los modelos de orden 1 y 2 para la eliminación de RC por oxidación tipo-Fenton heterogénea a diferentes temperaturas. Condiciones de reacción: [RC]₀ = 21 mg L⁻¹, [H₂O₂]₀ = 30 mg L⁻¹, [Fe₃O₄/NTHs]₀ = 2000 mg L⁻¹, pH = 3.2.

Temperatura	Orden de reacción	Coefficiente de correlación (R ²)	Constante de rapidez (k)
50 °C	0	0.92794	0.00314 mg L ⁻¹ s ⁻¹
	1	0.9801	0.000254 s ⁻¹
	2	0.99966	0.00002172 L mg ⁻¹ s ⁻¹
60 °C	0	0.93239	0.00611 mg L ⁻¹ s ⁻¹
	1	0.99328	0.000683 s ⁻¹
	2	0.9903	0.0000828 L mg ⁻¹ s ⁻¹
70 °C	0	0.91545	0.01642 mg L ⁻¹ s ⁻¹
	1	0.97989	0.00223 s ⁻¹
	2	0.99719	0.000334 L mg ⁻¹ s ⁻¹

La energía de activación de la reacción de eliminación tipo-Fenton heterogénea de RC se determinó utilizando la ecuación de Arrhenius en su forma lineal (ecuación 48). Se graficó

el logaritmo natural de la constante orden dos (k_2), con respecto al inverso de la temperatura absoluta (figura 26). Después de realizar una regresión lineal se obtuvo la ecuación de una línea recta con $R^2 = 0.99829$, a través de la cual se aseguró el ajuste de los datos en la ecuación de Arrhenius. La ecuación de la recta obtenida se muestra en la ecuación 51, en donde la ordenada al origen es de 36.1065 y la pendiente de -15144.79 K.

$$\ln k_2 = 36.11 - 15144.791K \frac{1}{T} \quad \text{ec. 51}$$

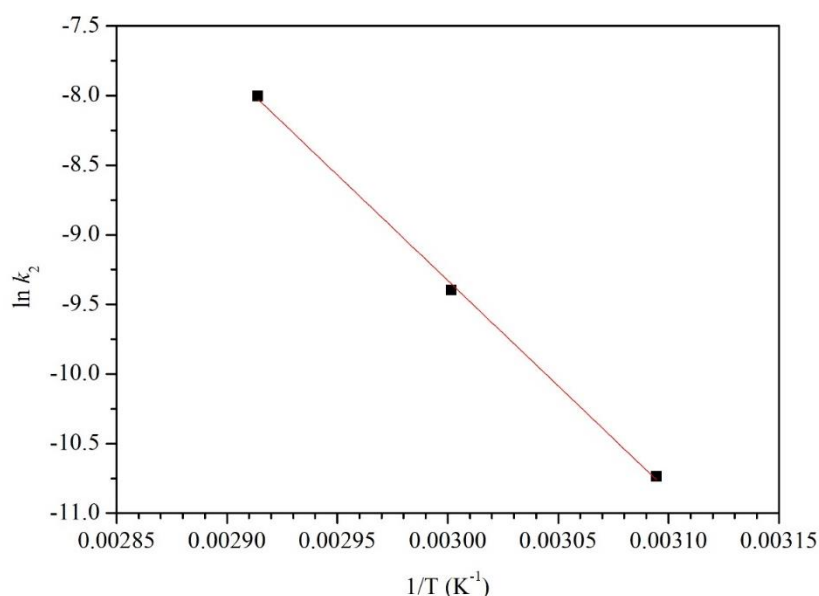


Figura 26. Gráfico de la ecuación de Arrhenius en su forma lineal para la eliminación de RC por oxidación tipo-Fenton heterogénea. Condiciones de reacción: $[\text{RC}]_0 = 21 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NTHs}]_0 = 2000 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 3.2$.

A partir de la pendiente de la ecuación 51 y tomando en cuenta a la constante de los gases ($R = 8.314472 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), se calculó la energía de activación (E_a) del proceso catalítico. Se determinó que la E_a de la eliminación de RC por oxidación tipo-Fenton heterogénea fue de $125.92 \text{ kJ mol}^{-1}$. La energía de activación para la oxidación tipo-Fenton heterogénea de RC es mayor que la encontrada para otros colorantes azo tales como el rojo M5B y el anaranjado ácido 7 (47.36 y $31.47 \text{ kJ mol}^{-1}$, respectivamente). Sin embargo, el valor encontrado es muy semejante al reportado para el azo colorante rojo amaranto ($104.71 \text{ kJ mol}^{-1}$) (Abou-Gamra, 2014), estos resultados sugieren que el RC es más refractario que estos colorantes.

Para determinar el factor preexponencial (A), se utilizó el valor de la ordenada al origen de la ecuación 51, que corresponde al logaritmo natural de A, obteniéndose un valor de A de $4.79 \cdot 10^{15} \text{ L mg}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Los parámetros termodinámicos de activación del sistema catalítico (ΔH^\ddagger y ΔS^\ddagger), se determinaron empleando la ecuación de Eyring (ecuación 49). En la figura 27 se observa el gráfico de la ecuación de Eyring, en donde se relacionó al logaritmo natural de la relación k_2/T en función del inverso de la temperatura absoluta ($1/T$). Con el método de mínimos cuadrados se obtuvo la ecuación de la recta, que se muestra en la ecuación 52. El coeficiente de determinación de la recta (R^2) tuvo valor de 0.998, lo que indicó que los datos se ajustaron a la ecuación de Eyring.

$$\ln \frac{k_2}{T} = 29.298 - 14811.889 K \frac{1}{T} \quad \text{ec. 52}$$

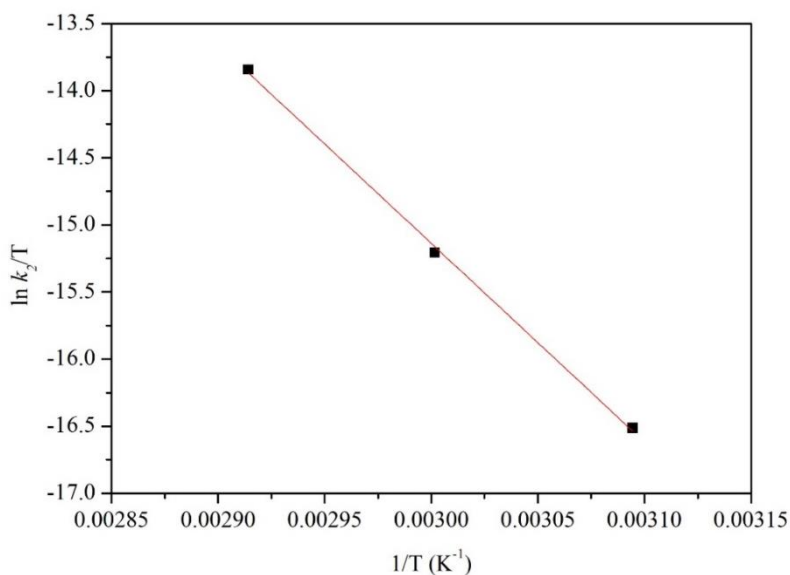


Figura 27. Gráfico de la ecuación de Eyring. Condiciones de reacción: $[\text{RC}]_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NTHs}]_0 = 2000 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 3.2$.

A partir de la pendiente de la ecuación 51 y en el valor de la constante de los gases ($R = 8.31446 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), se determinó la entalpía de activación (ΔH^\ddagger), cuyo valor fue determinado en $123.15 \text{ kJ mol}^{-1}$. El valor de la entalpía de activación indica que el proceso fue endotérmico.

Por otro lado, se despejó la entropía de activación (ΔS^\ddagger), a partir del término que la contiene y del término logarítmico de la ecuación 49. Con base en el valor de la ordenada al origen de la ecuación 51, y tomando en cuenta a la constante de Boltzmann y la constante de Planck ($k_B = 1.380649 \cdot 10^{-23}$ J/K, y $h = 6.620607 \cdot 10^{-34}$ J s, respectivamente), se determinó que la ΔS^\ddagger tiene un valor de $46.048 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Tabla 18. Comparación de parámetros cinéticos y termodinámicos de eliminación de diversos colorantes en procesos Fenton y tipo-Fenton.

Colorante	Proceso	Catalizador	Orden	Ea (kJ mol ⁻¹)	ΔH^\ddagger (kJ mol ⁻¹)	ΔS^\ddagger (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	Referencia
Verde de malaquita	Tipo-Fenton homogénea	Fe ₂ (SO ₄) ₃	2				Hashemian, 2013
Rojo Amaranto	Tipo-Fenton homogénea	FeCl ₃	1	104.79	102.23	38.76	Abou-Gamra, 2014
Rojo Congo		Cu/ZSM-5	1				Singh, 2016
Rojo reactivo M5B	Tipo-Fenton heterogénea	Fe(III) /carbón activado	1	47.36			Palas, 2017
Anaranjado ácido 7	Tipo-Fenton heterogénea	Fe ₃ O ₄ -MnO ₂	1	31.47			Fang, 2017
Azul de metileno	Fenton homogénea		1	31.5	29.0	196	Giwa, 2020
Azul reactivo 238	Tipo-Fenton	Fe/bentonita	2				Hassan, 2020
Azul de metileno	Fenton heterogénea	Magnetita /maghemita	1	58			Rivera, 2020
Rojo ácido 73	Tipo-Fenton heterogénea	Celulosa /Fe ₃ O ₄	1				Zhou, 2020
Rojo Congo	Tipo-Fenton Heterogénea		2	125.92	123.15	46.048	Este estudio

Valores de entropías de activación positivas y altos valores en el factor preexponencial son observados en reacciones tales donde iones de carga opuesta y/o moléculas bipolares se unen y concentran menor carga en el complejo activado que en los reactivos, produciendo una reducción en la electrostricción cuando se forma el complejo activado (Laidler, 1997). Como se muestra en la tabla 18, también se han encontrado valores positivos de entropía de

activación en las oxidaciones Fenton homogénea y tipo-Fenton heterogénea de azul de metileno y rojo Amaranto (196 y $38.76 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, respectivamente) (Giwa, 2020; Abou-Gamra, 2014).

5.4.4. Reutilización del catalizador de magnetita/nanotubos de haloisita

Para determinar la reusabilidad del catalizador, se llevaron a cabo experimentos en los que la cantidad de rojo Congo a eliminar fue de 21 mg l^{-1} con H_2O_2 30 mg l^{-1} y $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NTHs}$ 2000 mg l^{-1} . Esta vez, las reacciones se llevaron a cabo por 1 h , tomado como tiempo infinito para el proceso a las condiciones de trabajo. En el primer ciclo se alcanzó a remover 81.2% del colorante. En el segundo y tercer ciclos, se alcanzó a eliminar el 80.9% y 80.4% de colorante respectivamente. La remoción en el segundo ciclo prácticamente fue la misma que en el primero, mientras que en el tercer ciclo se observó una disminución en la remoción de colorante de 0.5% con respecto al segundo ciclo. En el cuarto ciclo se observó una disminución de 2.4% obteniéndose una eliminación de 78.8% en la degradación de rojo Congo con respecto al tercer ciclo. Debido a lo anterior, el catalizador resultó ser muy estable.

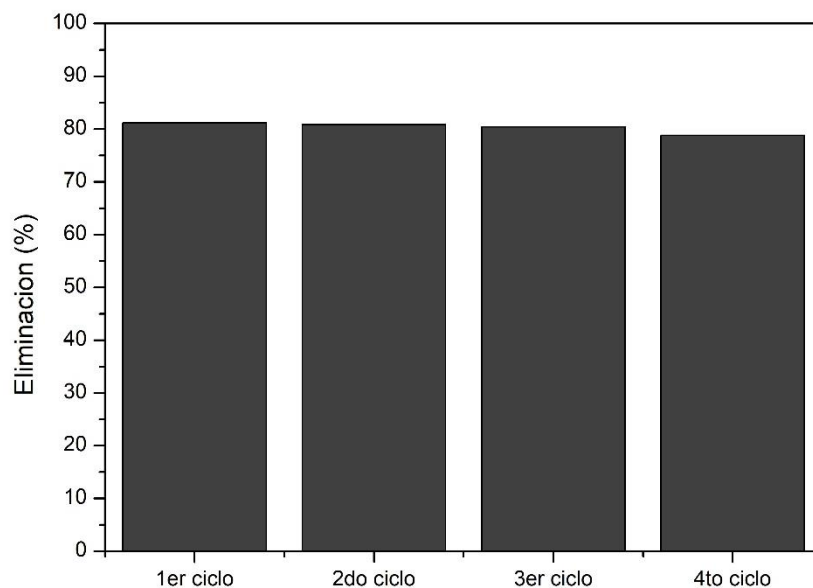


Figura 28. Reutilización del catalizador $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NTHs}$ en la oxidación Fenton heterogénea de RC en cuatro ciclos de reacción. Condiciones de reacción: $\text{RC} = 21 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NTHs} = 2000 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 3.2$, $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ y tiempo = 1 h .

Conclusiones

En el presente trabajo se sintetizó magnetita (Fe_3O_4) *in situ* sobre nanotubos de haloisita (NTHs) a través del método de coprecipitación. El material obtenido fue caracterizado mediante diferentes técnicas para obtener información acerca de su composición, textura y morfología. Al respecto, se presentan las siguientes conclusiones.

- ❖ Se realizó la síntesis y caracterización de magnetita/nanotubos de haloisita, después de ser purificada, empleándose diversas técnicas analíticas, de esta manera se adquirió un conocimiento amplio de este material:
 - Por difracción de rayos-X, se observó que el material sintetizado está compuesto por 31.94% de magnetita (Fe_3O_4), y 66.67% de nanotubos de haloisita (NTHs).
 - A través de la MEB, se determinó que la magnetita presenta una morfología de partículas esféricas con tamaño medio de 27.28 nm. También se confirmó la presencia de los nanotubos de haloisita.
 - Por adsorción-desorción de nitrógeno se determinó que $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NTHs}$ es un material mesoporoso con área superficial BET de $72.04 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.
- ❖ Después de establecer las propiedades texturales y estructurales de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NTHs}$, se adsorbió completamente el RC y se evaluó la actividad catalítica del $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NTHs}$ en la eliminación del colorante rojo Congo (RC) a través de una oxidación tipo-Fenton heterogénea, adsorbiendo previamente en su totalidad al colorante antes de llevar a cabo la reacción. Asimismo, se realizó un estudio cinético y termodinámico de activación de la reacción a través de los modelos de Arrhenius y Eyring. Derivado de lo anterior, se presentan las siguientes conclusiones.
 - El efecto de la cantidad de RC en la reacción tipo-Fenton heterogénea indica que la cantidad de RC eliminado disminuye cuando aumenta la cantidad inicial de colorante. También, el efecto de la cantidad inicial de H_2O_2 disminuye la eliminación de RC probablemente debido a la saturación de los sitios activos. Por el contrario, cuando se aumenta la cantidad de catalizador, se elimina una mayor

cantidad de RC debido a que se encuentran disponibles una mayor cantidad de sitios activos para la reacción.

- La eliminación de RC por oxidación tipo-Fenton heterogénea con $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NTHs}$ como catalizador sigue una cinética de segundo orden a las temperaturas de 50, 60 y 70 °C, y $\text{pH} = 3.2$.
- A través de la ecuación de Arrhenius se encontró que la eliminación tipo-Fenton heterogénea de RC con el catalizador $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HNTs}$, es un proceso con energía de activación de $125.92 \text{ kJ mol}^{-1}$ y factor de frecuencia, A, de $4.79 \cdot 10^{15} \text{ L mg}^{-1} \text{ s}^{-1}$.
- Mediante la ecuación de Eyring se determinaron los parámetros termodinámicos de activación de la eliminación tipo-Fenton heterogénea de RC. La entalpía de activación de proceso es de $123.15 \text{ kJ mol}^{-1}$, lo que indica que la eliminación de RC es un proceso endotérmico. La entropía de activación es de $46.048 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.
- ❖ Adicionalmente, con base en las conclusiones anteriores alcanzadas en este trabajo, se determinó que las mejores condiciones para llevar a cabo la eliminación tipo-Fenton heterogénea de RC utilizando como catalizador al material de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HNTs}$ son aquellas en las cuales se tienen concentraciones iniciales de RC, H_2O_2 y $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HNTs}$ de 21, 30 y 2000 mg L^{-1} , a la temperatura de 70 °C y $\text{pH} = 3$, alcanzándose a eliminar el 81.21% del colorante.
- ❖ Además, el catalizador mostró ser estable después de cuatro ciclos de reacción.
- ❖ Finalmente, la metodología descrita en este trabajo de tesis en la que primero se realiza la adsorción total de RC en disoluciones acuosas y la consecuente eliminación de RC adsorbido sobre el catalizador, puede hacerse extensiva para adsorber el RC proveniente de cuerpos de agua contaminados con el colorante y posteriormente realizar la eliminación de este a través de la oxidación tipo-Fenton heterogénea

Bibliografía

- Abou-Gamra, Z. (2014). Kinetic and Thermodynamic Study for Fenton-Like Oxidation of Amaranth Red Dye. *Advances in Chemical Engineering and Science*, 4, 285-291.
- Acosta, E., Steffensen, M., Tichy, S., & Simanek, E. (2004). Removal of Atrazine from Water Using Covalent Sequestration. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52, 545-549.
- Akhtar, K., Khan, S., Khan, S., & Asiri, A. (2018). Scanning Electron Microscopy: Principle and Applications in Nanomaterials Characterization. In S. S., *Handbook of Materials Characterization*. Cham: Springer.
- Almasri, D. S. (2018). Adsorption of phosphate on iron. *Scientific Reports*. Retrieved from <https://doi.org/10.1038/s41598-019-39035-2>
- Ameta, S. C. (2018). Introduction. In S. C. Ameta, & R. Ameta, *Advanced oxidation processes for wastewater treatment: emerging green chemical technology* (pp. 1-11). London: Academic Press.
- Amjadi, M. S. (2015). A composite prepared from halloysite nanotubes and magnetite (Fe₃O₄) as a new magnetic sorbent for the preconcentration of cadmium(II) prior to its determination by flame atomic absorption spectrometry. *Microchimica Acta*, 182(9-10), 1627-1633.
- Anjaneyulu, Y., Sreedhara Chary, N., & Samuel Suman Raj, D. (2005). Decolourization of industrial effluents – available methods and emerging technologies – a review. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 4, 245-273.
- Babuponnusam, A., & Muthukumar, K. (2014). A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2, 557 - 572.
- Becerril, J. E. (2009). Contaminantes emergentes en el agua. *Revista Digital Universitaria [en línea]*, 10(8). Retrieved from <http://www.revista.unam.mx/vol.10/num8/art54/int54.htm>
- Behnajady, M., Mordishahla, N., & Ghanbary, F. (2007). A kinetic model for the decolorization of C.I. Acid Yellow 23 by Fenton process. *Journal of Hazardous Materials*, 148, 98-102.
- Bokare, A., & Choi, W. (2014). Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials*, 275, 121-135.
- Bonetto, L. F. (2015). Removal of methyl violet 2B dye from aqueous solution using a magnetic composite as an adsorbent. *Journal of Water Process Engineering*, 6, 11-20.
- Brunauer, S., Emmett, P., & Teller, E. (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2), 309-319.
- Castaño, J. G., & Arroyave, C. (1998). La funcionalidad de los óxidos de hierro. *Revista de Metalurgia*, 34(3), 274-280.

- Chan, K., & Chu, W. (2003). The system design of atrazine oxidation by catalytic oxidation process through a kinetic approach. *Water Research*, 37, 3997–4003.
- Clark, M. (Ed.). (2011). *Handbook of textile and industrial dyeing Volume 1: Principles, processes and types of dyes*. Cambridge: Woodhead Publishing.
- CONAGUA. (2018). *Estadísticas del Agua en México, edición 2018*. Ciudad de México: CONAGUA. Retrieved from http://www.conagua.gob.mx/conagua07/contenido/documentos/sina/capitulo_8.pdf
- CONAGUA. (2018). *Numeragua México, 2018*. Ciudad de México: Comisión Nacional del Agua.
- Cornell, R. M., & Schwermann, U. (2003). *The Iron Oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses* (Segunda ed.). Druckhaus Darmstadt, República Federal de Alemania: Wiley-VCH.
- Deng, Y., & Zhao, R. (2015). Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. 167–176.
- Deutschmann, O., Knözinger, H., Kochloefl, K., & Turek, T. (2009). *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. New York: Wiley Online Library.
- Devitt, E., & Wiesner, M. (1998). Dialysis Investigations of Atrazine-Organic Matter Interactions and the Role of a Divalent Metal. *Environmental Science and Technology*, 32(2), 232–237.
- Emmett, P. H. (1956). *Catalysis, vol. II: Fundamental principles (part 2)*. New York: Reinhold Publishing Corporation.
- Fan, X., Hao, H., Wang, Y., & Chen, F. (2013). Fenton-like degradation of nalidixic acid with Fe³⁺/H₂O₂. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(6), 3649–3656.
- Fang, Z.-d., Zhang, K., Liu, J., Fan, J.-y., & Zhao, Z.-w. (2017). Fenton-like oxidation of azo dye in aqueous solution using magnetic Fe₃O₄-MnO₂ nanocomposites as catalysts. *Water Science and Engineering*, 10(4), 326-333.
- Farruggia, F. T., Rossmeisl, C. M., Hetrick, J. A., & Biscoe, M. (2016, Abril 12). *Refined ecological risk assessment for atrazine*. Retrieved from Regulations.gov: <https://www.regulations.gov/document?D=EPA-HQ-OPP-2013-0266-0315>
- Fayazi, M. T. (2016). Fe₃O₄ and MnO₂ assembled on halloysite nanotubes: A highly efficient solid-phase extractant for electrochemical detection of mercury(II) ions. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2228, 1-9.
- Fenton, H. (1894). Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, 65, 899-910.
- Ferrarini, F. B. (2016). Removal of Congo red dye from aqueous solutions using a halloysite-magnetite-based composite. *Water Science & Technology*, 73(9), 2132-2142.
- Frost, A., & Pearson, G. (1953). *Kinetics and Mechanism: a study of Homogeneous Chemical Reactions* (2a ed.). New York: John Wiley & Sons, Inc.

- Fuentes, S., & Díaz, G. (1998). *Catalizadores. ¿La piedra filosofal del siglo XX?* Ciudad de México, México: Fondo de Cultura Económica.
- Galindo, C., Jacques, P., & Kalt, A. (2001). Photooxidation of the phenylazonaphthol AO20 on TiO₂: kinetic and mechanistic investigations. *Chemosphere*, 45(6-7), 997-1005.
- Gallard, H., De Laat, J., & Legube, B. (1999). Spectrophotometric study of the formation of iron(III)-hydroperoxy complexes in homogeneous aqueous solutions. *Water Research*, 33(13), 2929-2936.
- Garrido-Ramírez, E. G., Theng, B., & Mora, M. (2010). Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions — A review. *Applied Clay Science*, 47(3 - 4), Pages 182-192.
- Giwa, A.-R., Bello, I., Olabintan, A., Bello, O., & Saleh, T. (2020). Kinetic and thermodynamic studies of fenton oxidative decolorization of methylene blue. *Heliyon*, 6(8), e04454.
- González-Pradas, E., Socías-Viciano, M., Saifi, M., Ureña-Amate, M., Fernández-Pérez, M., Flores-Céspedes, F., & Villafranca-Sánchez, M. (2003). Adsorption of atrazine from aqueous solution on heat treated kerolites. *Chemosphere*, 51(2), 85-93.
- Gudelj, I., Hrenović, J., Dragičević, T., Delaš, F., Soljan, V., & Gudelj, H. (2011). Azo dyes, their environmental effects, and defining a strategy for their biodegradation and detoxification. *Archives of Industrial Hygiene & Toxicology*, 62(1), 91-101.
- Hashemian, S. (2013). Fenton-Like Oxidation of Malachite Green Solutions: Kinetic and Thermodynamic Study. *Journal of Chemistry*, 1-7.
- Hassan, A., Al-Kindi, G., & Ghanim, D. (2020). Green synthesis of bentonite-supported iron nanoparticles as a heterogeneous Fenton-like catalyst: Kinetics of decolorization of reactive blue 238 dye. *Water Science and Engineering*, 13(4), 286-298.
- Hossain, M., & Patra, P. (2020). Water pollution index – A new integrated approach to rank water quality. *Ecological Indicators*, 117, 106668.
- Ifelebuegu, A., & Ezenwa, C. (2011). Removal of endocrine disrupting chemicals in wastewater treatment by Fenton-Like oxidation. *Water, Air, & Soil Pollution*, 217(1-4), 213–220.
- Jousein, E., Petit, S., Theng, B., Righi, D., & Delvaux, B. (2005). Halloysite clay minerals — a review. *The Mineralogical Society*, 40(4), 383-426.
- Laidler, K., & Meiser, J. (1997). *Fisicoquímica*. México D. F.: Compañía Editorial Continental.
- Li, S., Zhang, G., Wang, P., Zheng, H., & Zheng, Y. (2016). Microwave-enhanced Mn-Fenton process for the removal of BPA in water. *Chemical Engineering Journal*, 294, 371-379.
- Li, X., Xiong, Z., Ruan, X., Xia, D., Zeng, Q., & Xu, A. (2012). Kinetics and mechanism of organic pollutants degradation with cobalt–bicarbonate–hydrogen peroxide system: Investigation of the role of substrates. *Applied Catalysis A: General*, 411-412, 24-30.

- Lu, A.-H., Salabas, E., & Schüth, F. (2007). Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application. *Angewante Chemie: International Edition*, 46(8), 1222–1244.
- Maleki, A., Hajizadeh, Z., & Firouzi-Haji, R. (2018). Eco-friendly functionalization of magnetic halloysite nanotube with SO₃H for synthesis of dihydropyrimidinones. *Microporous and Mesoporous Materials*, 259, 46-53.
- Maziarz, P. &. (2017). . Halloysite composites with Fe₃O₄ particles: the effect of impregnation on the removal of aqueous Cd(II) and Pb(II). *Mineralogia*, 48(1-4), 107-126.
- Mohamed, A.-M., & Paleologos, E. (2018). *Fundamentals of Geoenvironmental Engineering*. Oxford: Elsevier.
- Montiel Palacio, E., Vergara Sánchez, J., & Torres Segundo, C. (2017). Degradación de colorantes en aguas residuales mediante oxidación. *Inventio*, 13(31), 35-42.
- Movahedi, M., Mahjoub, A., & Janitabar-Darzi, S. (2009). Photodegradation of Congo Red in Aqueous Solution on ZnO as an Alternative Catalyst to TiO₂. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 6, 570–577.
- Muñoz, M., M. de Pedro, Z., & Casa, J. A. (2015). Preparation of magnetite-based catalysts and their application in heterogeneous Fenton oxidation - A review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 249-265.
- Nadjia, L., Abdelkader, E., & Ahmed, B. (2011). Photodegradation study of Congo Red in Aqueous Solution using ZnO/ UV-A: Effect of pH And Band Gap of other Semiconductor Groups. *Journal of nr uoJ Chemical Engineering & Process Technology*, 2(2).
- Neyens, E., & Baeyens, J. (2003). A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazards Materials B*, 98, 33-50.
- NMX-AA-028-SCFI-2001. (2001). Norma Oficial Mexicana NMX-AA-028-SCFI-2001: Análisis de agua - Determinación de la Demanda Bioquímica de Oxígeno en aguas naturales, residuales (DBO₅) y residuales tratadas - Método de prueba (Cancela a la NMX-AA-028-1981) . México: Diario Oficial de la Federación.
- NMX-AA-030/1-SCFI-2012. (2012). Norma Oficial Mexicana NMX-AA-030/1-SCFI-2012: Análisis de agua - medición de la Demanda Química de Oxígeno en aguas naturales, residuales y residuales tratadas.- Método de prueba - parte 1 - Método de reflujo abierto - (Cancela a la NMX-AA-030-SCFI-2001). México: Diario Oficial de la Federación.
- NMX-AA-045-SCFI-2001. (n.d.). Norma Oficial Mexicana NMX-AA-045-SCFI-2001: Análisis de agua - Determinación de color platino cobalto en aguas naturales, residuales y residuales tratadas - Método de prueba (cancela a la NMX-AA-045-1981). México: Diario Oficial de la Nación.
- OMS. (2018). *Guías para la calidad del agua de consumo humano*. Ginebra: OMS.

- Owoseni, O., Nyankson, E., Zhang, Y., Adams, D., He, J., Spinu, L., . . . John, V. (2016). Interfacial adsorption and surfactant release characteristics of magnetically functionalized halloysite nanotubes for responsive emulsions. *Journal of Colloid and Interface Science*, *463*, 288–298.
- Palas, B., Ersöz, G., & Atalay, S. (2017). Green catalysts for Fenton-like oxidation of Procion Red MX-5B: Influence of the activation method and the reaction parameters on dye removal. *Separation Science and Technology*, *52*(3), 404–420.
- Papoulis, D. (2019). Halloysite based nanocomposites and photocatalysis: A Review. *Applied Clay Science*, *168*, 164-174.
- Peng, J., Shi, H., Li, J., Wang, L., Wang, Z., & Gao, S. (2016). Bicarbonate enhanced removal of triclosan by copper(II) catalyzed Fenton-like reaction in aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, *306*, 484-491.
- Peña-Álvarez, A., & Castillo-Alanís, A. (2015). Identificación y cuantificación de contaminantes emergentes en aguas residuales por microextracción en fase sólida-cromatografía de gases-espectrometría de masas (MEFS-CG-EM). *Revista especializada en Ciencias Químico-Biológicas*, *18*(1), 29-42.
- Pereira, M., Oliveira, L., & Murad, E. (2012). Iron oxide catalysts: Fenton and Fentonlike reactions - A review. *Clay Minerals*, *47*, 285-202.
- Pielesz, A. (1999). The process of the reduction of azo dyes used in dyeing textiles on the basis of infrared spectroscopy analysis. *Journal of Molecular Structure*, *511-512*, 337–344.
- Pignatello, J. J. (1992). Dark and photoassisted Fe³⁺-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environmental Science & Technology*(26), 944-951.
- Pignatello, J. J., Oliveros, E., & MacKay, A. (2006). Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, *36*(1), 1-84.
- Pliego, G., Zazo, J., Garcia-Muñoz, P., Munoz, M., Casas, J., & Rodriguez, J. (2015). Trends in the Intensification of the Fenton Process for Wastewater Treatment: An Overview. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*(45), 2611–2692.
- Pouran, S. R., Raman, A., & Daud, W. (2014). Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions. *Journal of Cleaner Production*, *64*, 24e35.
- Raymundo, A., Zanarotto, R., Belisário, M., Pereira, M., Ribeiro, J., & Ribeiro, A. (2010). Evaluation of sugar-cane bagasse as bioadsorbent in the textile wastewater treatment contaminated with carcinogenic congo red dye. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, *53*(4), 931-938.
- Reichel, V., & Faivre, D. (2017). Magnetite Nucleation and Growth. In K. M. Van Driessche A., *New Perspectives on Mineral Nucleation and Growth*. Cham: Springer.

- Rhind, S. (2009). Anthropogenic pollutants: a threat to ecosystem sustainability? *Philosophical Transactions of the Royal Society B*, 364, 3391–3401.
- Riahi-Madvaar, R., Taher, M. A., & Fazelirad, H. (2017). Synthesis and characterization of magnetic halloysite-iron oxide nanocomposite and its application for naphthol green B removal. *Applied Clay Science*, 137, 101–106.
- Ringbom, A. (1979). *Formación de complejos en química analítica*. Madrid: Alhambra.
- Rivera, F., Recio, F., Palomares, F., Sánchez-Marcos, J., Menéndez, N., Mazarío, E., & Herrasti, P. (2020). Fenton-like degradation enhancement of methylene blue dye with magnetic heating induction. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 879, 114773.
- Ross, J. (2019). Chapter 5 - Catalyst characterization. In J. Ross, *Contemporary Catalysis: Fundamentals and Current Applications* (pp. 121-132). Chennai: Elsevier.
- Russell, V. (1974). Pollution: Concept and definition. *Biological Conservation*, 6(3), 157-161.
- Sanz, A. (n.d.). *La industria de los colorantes y pigmentos*. Retrieved from Química Orgánica Industrial: <https://www.eii.uva.es/organica/qoi/tema-11.php>
- Schweitzer, L., & Noblet, J. (2017). Water contamination and pollution. In B. Török, & T. Dransfield, *Green Chemistry: An Inclusive Approach* (pp. 261-290). Cambridge,: Elsevier.
- Silverstein, R., Webster, F., Kiemle, D., & Bryce, D. (1967). *Spectrometric Identification of Organic Compounds* (2a ed.). New York: Wiley.
- Sing, K., Everett, D., Haul, R., Moscou, L., Pierotti, R., Rouquérol, J., & Siemieniewska, T. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure & Applied Chemistry*, 57(4), 603-619.
- Singh, L., Rekha, P., & Chand, S. (2016). Cu-impregnated zeolite Y as highly active and stable heterogeneous Fenton-like catalyst for degradation of Congo red dye. *Separation and Purification Technology*, 170, 321-336.
- Song, X., Zhou, L., Zhang, Y., Chen, P., & Yang, Z. (2019). A novel cactus-like Fe₃O₄/Halloysite nanocomposite for arsenite and arsenate removal from water. *Journal of Cleaner Production*, 224, 573-582.
- Stipičević, S., Galzina, N., Udiković-Kolić, N., Jurina, T., Mendaš, G., Dvorščak, M., . . . Drevenkar, V. (2015). Distribution of terbuthylazine and atrazine residues in crop-cultivated soil: The effect of herbicide application rate on herbicide persistence. *Geoderma*, 259–260, 300-309.
- Strong, L., McTavish, H., Sadowsky, M., & Wackett, L. (2000). Field-scale remediation of atrazine-contaminated soil using recombinant *Escherichia coli* expressing atrazine chlorohydrolase. *Environmental Microbiology*, 2(1), 91-98.
- Sun, S.-P., Li, C.-J., Sun, J.-H., Shi, S.-H., Fan, M.-H., & Zhou, Q. (2009). Decolorization of an azo dye Orange G in aqueous solution by Fenton oxidation process: Effect of system parameters and kinetic study. *Journal of Hazardous Materials*, 161(2-3), 1052–1057.

- Sychev, A. Y., & Isak, V. (1995). Iron compounds and the mechanisms of the homogeneous catalysis of the activation of O₂ and H₂O₂ and of the oxidation of organic substrates. *Russian Chemical Reviews*, *64*, 1105-1129.
- Tan, B. K., Vakili, M., Horri, B. A., Poh, P. E., Abdullah, A. Z., & Salamatinia, B. (2015). Adsorption of dyes by nanomaterials: Recent developments and adsorption mechanisms. *Separation and Purification Technology*, *150*, 229-242.
- Tang, W. Z., & Huang, C. P. (1996). 2,4-Dichlorophenol oxidation kinetics by Fenton's reagent. *Environmental Technology*, *17*, 1371-1378.
- Tsoufis, T., Katsaros, F., Kooi, B., Bletsas, E., Papageorgiou, S., Deligiannakis, Y., & Panagiotopoulos, I. (2017). Halloysite nanotube-magnetic iron oxide nanoparticle hybrids for the rapid catalytic decomposition of pentachlorophenol. *Chemical Engineering Journal*, *313*, 466-474.
- Unal, B. O., Bilici, Z., Ugur, N., Isik, Z., Harputlu, E., Dizge, N., & Ocakoglu, K. (2019). Adsorption and Fenton oxidation of azo dyes by magnetite nanoparticles deposited on a glass substrate. *Journal of Water Process Engineering*, *32*, 100897.
- UNESCO. (2017). *Informe Mundial de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos 2017. Aguas residuales: El recurso desaprovechado*. París: UNESCO.
- Vargas-Rodríguez, Y. M., Obaya-Valdivia, A., Vargas-Rodríguez, G. I., Gómez, V., Chávez, J. Á., Ríos, H., . . . Rodríguez, S. (2014). *Caracterización de materiales, nanomateriales y catalizadores*. Cuautitlán Izcalli, México: FES-Cuautitlán, Universidad Nacional Autónoma de México.
- Ventura-Camargo, B. d., & Marin-Morales, M. A. (2013). Azo Dyes: Characterization and Toxicity—A Review. *Textiles and Light Industrial Science and Technology*, *2*(2), 85-98.
- Wade, L. (2012). *Química orgánica. Volumen 2* (Séptima ed.). Naucalpan de Juárez: Pearson Educación.
- Walas, S. (1965). *Cinética de reacciones químicas*. (J. Ocon, & G. Tojo, Trans.) Madrid: Aguilar.
- Walling, C., & Kato, S. (1971). The oxidation of alcohols by Fenton's reagent. The effect of copper ion. *Journal of the American Chemical Society*, *93*(17), 4275-4281.
- Wang, C., & Shih, Y. (2015). Degradation and detoxification of diazinon by sono-Fenton and sono-Fenton-like processes. *Separation and Purification Technology*, *140*, 6-12.
- Wang, N., Zheng, T., Zhang, G., & Wang, P. (2016). A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *4*(1), 762-787.
- Wei, S., Hu, X., Liu, H., Wang, Q., & He, C. (2015). Rapid degradation of Congo red by molecularly imprinted polypyrrole-coated magnetic TiO₂ nanoparticles in dark at ambient conditions. *Journal of Hazardous Materials*, *294*, 168-176.
- Xie, Y., Qian, D., Wu, D., & Ma, X. (2011). Magnetic halloysite nanotubes/iron oxide composites for the adsorption of dyes. *Chemical Engineering Journal*, *168*(2), 959-963.

- Xiong, W., Ni, P., Chen, Y., Gao, Y., Li, S., & Zhan, A. (2019). Biological consequences of environmental pollution in running water ecosystems: A case study in zooplankton. *Environmental Pollution*, 252, 1483-1490.
- Xu, T., Zhu, R., Zhu, G., Zhu, J., Liang, X., Zhu, Y., & He, H. (2017). Mechanisms for the enhanced photo-Fenton activity of ferrihydrite modified with BiVO₄ at neutral pH. *Applied Catalysis B: Environmental*, 212, 50-58.
- Yaneva, Z. L., & Georgieva, N. V. (2012). Insights into Congo Red Adsorption on Agro-Industrial Materials - Spectral, Equilibrium, Kinetic, Thermodynamic, Dynamic and Desorption Studies. A Review. *International Review of Chemical Engineering*, 4(2), 127-146.
- Yuan, P., Tan, D., & Annabi-Bergaya, F. (2015). Properties and applications of halloysite nanotubes: recent research advances and future prospects. *Applied Clay Science*, 112-113, 75-93.
- Zhang, M.-h., Dong, H., Zhao, L., Wang, D.-x., & Meng, D. (2019). A review on Fenton process for organic wastewater treatment based on optimization perspective. *Science of the Total Environment*, 670, 110-121.
- Zhang, Y., Tang, A., Yang, H., & Ouyang, J. (2016). Applications and interfaces of halloysite nanocomposites. *Applied Clay Science*, 119, 8-17.
- Zhou, Q., Xie, C., Gong, W., & Zhou, W. (2011). Comments on the method of using maximum absorption wavelength to calculate Congo Red solution concentration published in J. Hazard. Mater. *Journal of Hazardous Materials*, 198, 381-382.
- Zhou, Y., Shen, J., Bai, Y., Li, T., & Xue, G. (2020). Enhanced degradation of Acid Red 73 by using cellulose-based hydrogel coated Fe₃O₄ nanocomposite as a Fenton-like catalyst. *International Journal of Biological Macromolecules*, 152, 242-249.
- Zhu, K. D. (2017). Silane-modified halloysite/Fe₃O₄ nanocomposites: Simultaneous removal of Cr(VI) and Sb(V) and positive effects of Cr(VI) on Sb(V) adsorption. *Chemical Engineering Journal*, 311, 236-246.
- Zhu, Y., Zhu, R., Xi, Y., Zhu, J., Zhu, G., & He, H. (2019). Strategies for enhancing the heterogeneous Fenton catalytic reactivity: A review. *Applied Catalysis B: Environmental*(255).

Anexos

A. Ficha PDF para la fase cristalina Magnetita (Fe₃O₄, 01-072-2303)

Entry # 01-072-2303

Phase classification

Name	Iron Oxide
Mineral Name	Magnetite
Formula	Fe ₃ O ₄
Pearson symbol	cF56
I/Ic	5.130000
Quality	C (calculated)

Bibliographic data

Publication

Reference , Calculated from ICSD using POWD-12++ **132**, 110 (1960)

Crystal structure

Published crystallographic data

Space group	Fd-3m (227)
Crystal system	cubic
Cell parameters	a=8.400000 Å
Cell volume	592.700012 Å ³
Z	8

Diffraction data

Published diffraction lines

d [Å]	Int.	hkl	Remark
4.849740	120	1 1 1	
2.969850	301	2 2 0	
2.532700	999	3 1 1	
2.424870	81	2 2 2	
2.100000	207	4 0 0	
1.927090	4	3 3 1	
1.714640	87	4 2 2	
1.616580	296	5 1 1	
1.484920	374	4 4 0	
1.419860	11	5 3 1	
1.400000	1	4 4 2	
1.328160	28	6 2 0	
1.280990	73	5 3 3	
1.266350	34	6 2 2	
1.212440	23	4 4 4	
1.176240	5	5 5 1	
1.122500	30	6 4 2	
1.093590	104	7 3 1	

Experimental

Physical Properties

Meas. density	5.180000 g/cm ³
Calc. density	5.188000 g/cm ³

Remarks

Remarks

General	AB2X4.
Article Title	The electron diffraction pattern investigation of Fe ₃ O ₄
Additional pattern	See PDF 00-019-0629 and 01-082-1533.
ICSD collection code	020596
Temperature factor	ITF
Remark from ICSD/CSD	EDS.

Copyright International Centre for Diffraction Data (ICDD)

B. Ficha PDF para la fase cristalina Nanotubos de haloisita (Haloisita-7A, 00-029-1487)

Entry # 00-029-1487

Phase classification

Name Aluminum Silicate Hydroxide
Mineral Name Halloysite-7A
Formula $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
Pearson symbol hP17
Quality * (Excellent)

Bibliographic data

Publication

Reference Brindley, G., Penn State Univ., University Park, PA, USA, ICDD Grant-in-Aid, (1977)

Crystal structure

Published crystallographic data

Space group P -
Crystal system hexagonal
Cell parameters a=5.133000 Å c=7.160000 Å
Cell volume 163.380005 Å³
Z 1

Diffraction data

Published diffraction lines

d [Å]	Int.	hkl	Remark
7.300000	65	0 0 1	
4.420000	100	1 0 0	hkl generated by input software.
3.620000	60	0 0 2	
2.560000	25	1 1 0	hkl generated by input software.
2.370000	1	0 0 3	
1.681000	16	2 1 0	hkl generated by input software.
1.483000	30	3 0 0	hkl generated by input software.

Remarks

Remarks

General Specimen from Indiana, USA..

Sample source or locality Specimen from Indiana, USA.

Copyright International Centre for Diffraction Data (ICDD)

C. Ficha PDF para la fase cristalina Cuarzo (SiO₂, 01-086-2237)

Entry # 01-086-2237

Phase classification

Name Silicon Oxide
Mineral Name Quartz
Formula SiO₂
Pearson symbol hP9
I/Ic 3.020000
Quality C (calculated)

Bibliographic data

Publication

Reference , Calculated from ICSD using POWD-12++ **92**, 355 (1997)

Crystal structure

Published crystallographic data

Space group P3121 (152)
Crystal system hexagonal
Cell parameters a=4.913000 Å c=5.404000 Å
Cell volume 112.959999 Å³
Z 3

Diffraction data

Published diffraction lines

d [Å]	Int.	hkl	Remark
4.254780	237	1 0 0	
3.342970	999	1 0 1	
2.456500	73	1 1 0	
2.280930	80	0 1 2	
2.236290	40	1 1 1	
2.127390	56	2 0 0	
1.979520	28	0 2 1	
1.817620	93	1 1 2	
1.801330	6	0 0 3	
1.671490	39	2 0 2	
1.658800	17	1 0 3	
1.608160	2	2 1 0	
1.541350	75	2 1 1	
1.452630	15	1 1 3	
1.418260	2	3 0 0	
1.381920	47	2 1 2	
1.374720	51	0 2 3	
1.371800	61	3 0 1	
1.287650	21	0 1 4	
1.255780	21	0 3 2	
1.228250	8	2 2 0	
1.199640	23	1 2 3	
1.197700	13	2 2 1	
1.183780	16	1 1 4	
1.180060	25	3 1 0	
1.152900	8	3 1 1	
1.140460	2	0 2 4	
1.118150	1	2 2 2	
1.114320	2	0 3 3	

Experimental

Physical Properties

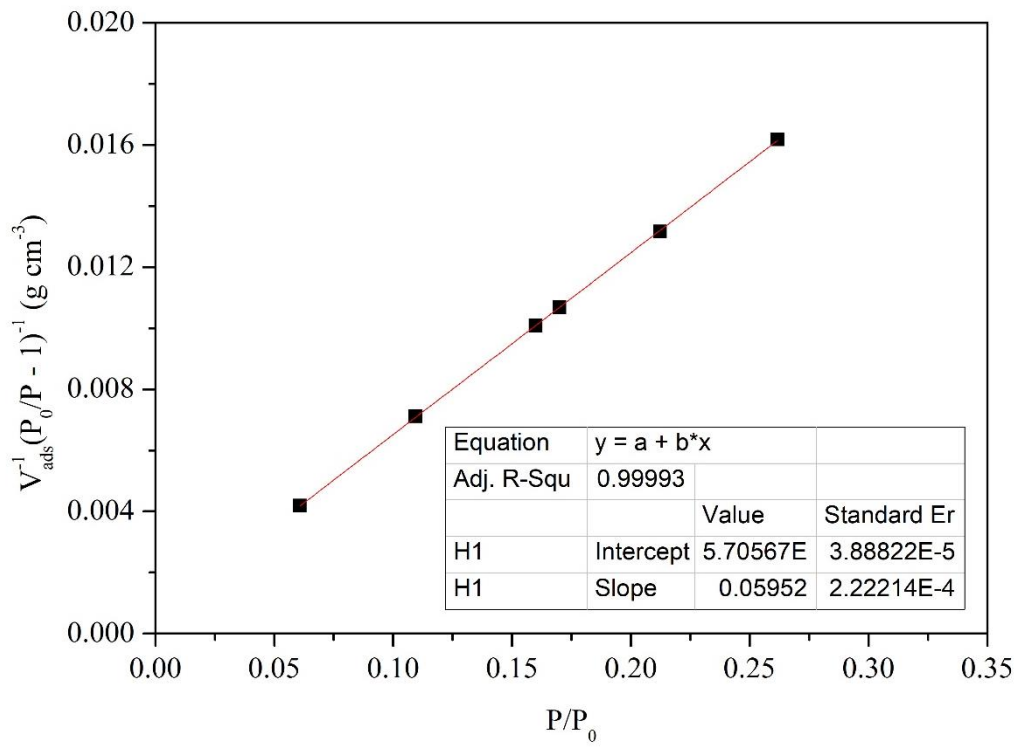
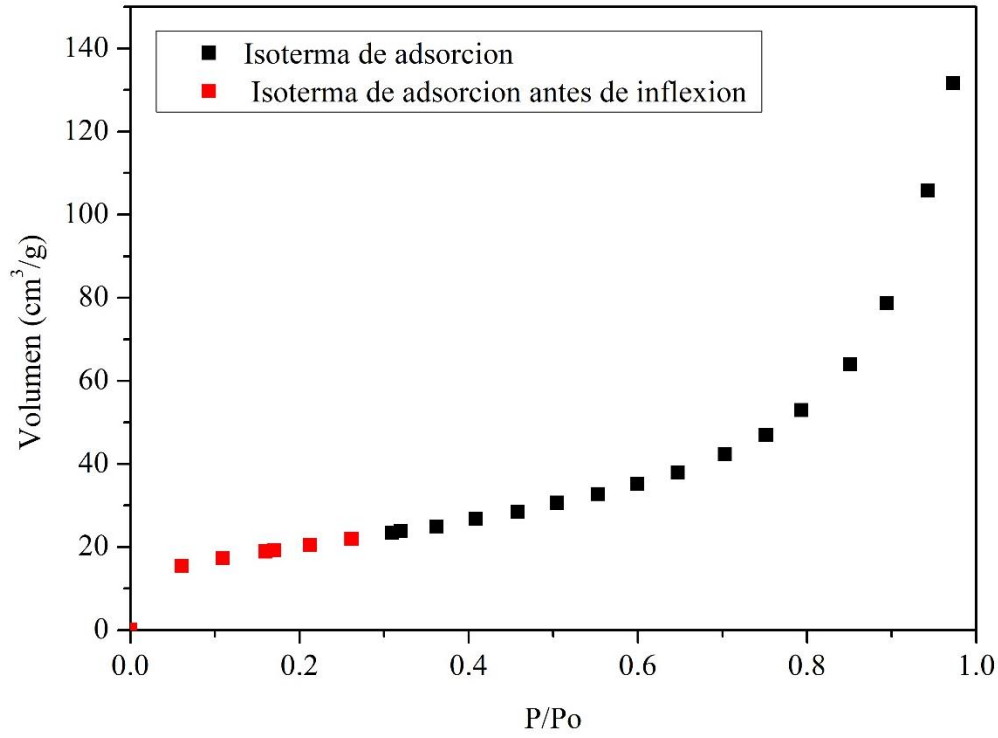
Calc. density 2.649000 g/cm³

Remarks

Remarks

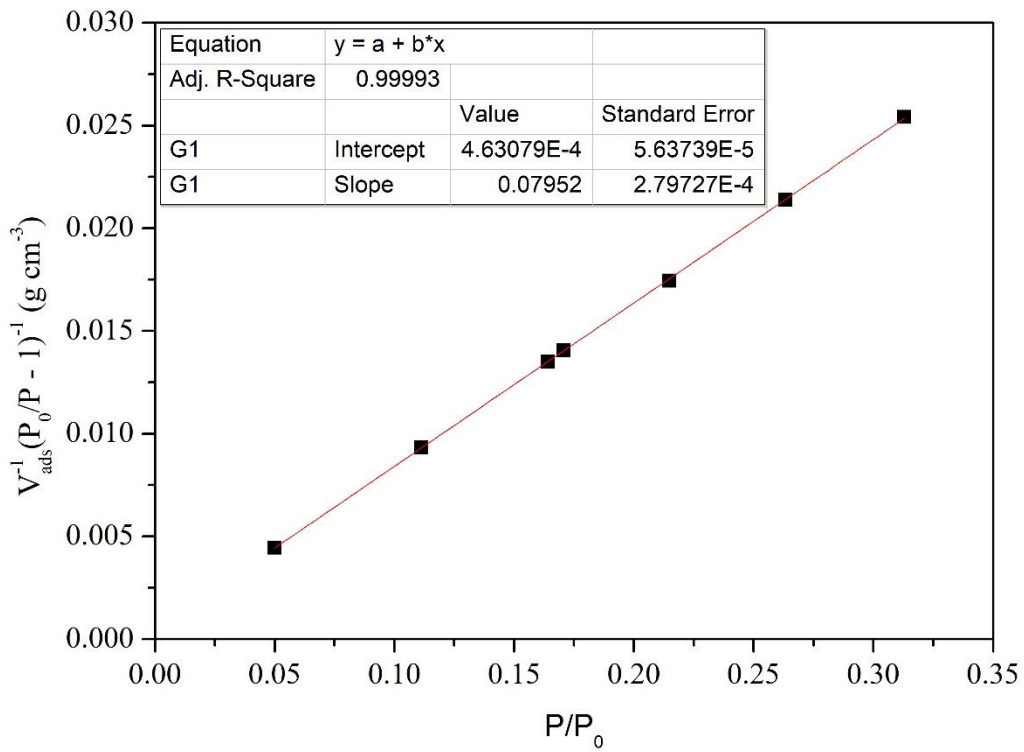
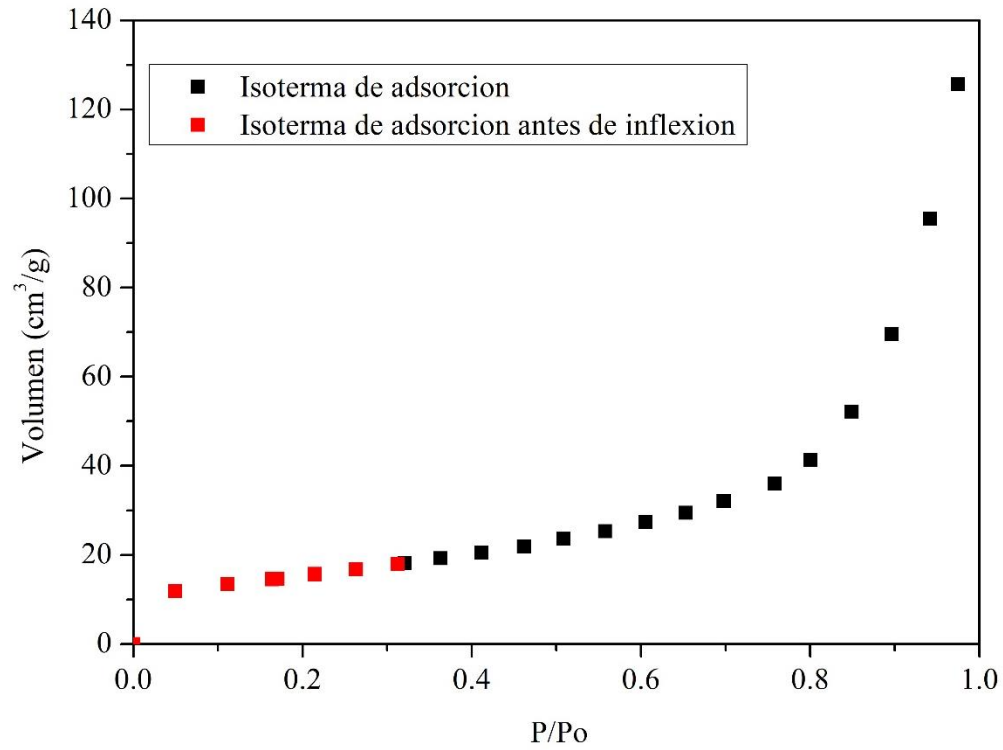
General AX2.
Article Title Die Bindung im Quarz
ICSD collection code 040009
Remark from ICSD/CSD REM M PDF 00-033-1161, z(O) changed to 1/3-z, stable below 852 K.
Copyright International Centre for Diffraction Data (ICDD)

D. Isotherma de adsorción de N₂ BET del catalizador (Fe₃O₄/NTHs).



Slope	0.059522	g/cc
Intercept	0.000571	g/cc
V _m	16.64087331	cc/g
R	82.05746	cc*atm/K*mol
P ₀	1	atm
T ₀	273.15	K
N _a	6.022E+23	molec/mol
σ	1.62E-19	m ² /molec
A _{BET}	72.4290	m ² /g
$V_m = \frac{1}{Slope + Intercept}$	$A_{BET} = \frac{P_0 V_m}{RT_0} N_a \sigma$	

E. Isoterma de adsorción de N₂ BET de los de nanotubos de haloisita (NTHs).



m	0.079516	
b	0.000463	
V _m	12.50328211	cc/g
R	82.05746	cc*atm/K*mol
P ₀	1	atm
T ₀	273.15	K
N _a	6.022E+23	molec/mol
σ	1.62E-19	m ² /molec
A _s	54.4202	m ² /g
$V_m = \frac{1}{Slope + Intercept}$		$A_s = \frac{P_0 V_m}{RT_0} N_a \sigma$