



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

Remoción y oxidación de cefalexina por reacción tipo Fenton heterogénea utilizando magnetita/nanotubos de haloisita como catalizador: Diseño de experimentos

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO

PRESENTA

PINO ÁLVAREZ DIEGO ALBERTO

ASESORES: DRA. VARGAS RODRÍGUEZ YOLANDA MARINA

COASESOR: DR. OBAYA VALDIVIA ADOLFO EDUARDO

CUAUTITLÁN IZCALLI, ESTADO DE MÉXICO 28 DE MARZO DE 2022



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.

Agradecimientos

Investigación realizada gracias al Programa UNAM-PAPIIT IN229119 e IN113722 Estudio de la actividad catalítica de superficies de óxido de hierro-nanotubos de haloisita en la degradación de contaminantes emergentes y Eliminación de contaminantes de preocupación emergente a través de adsorción y reacción tipo Fenton Heterogénea utilizando materiales magnéticos soportados. Así como al proyecto de la FES Cuautitlán UNAM PIAPI 2056.

Este trabajo se realizó en el Laboratorio de Nanomateriales y Catálisis (L-11) de la Unidad de Investigación Multidisciplinaria de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la dirección de la Dra. Yolanda Marina Vargas Rodríguez y el Dr. Adolfo Eduardo Obaya Valdivia.

Agradecimientos personales

El trabajo presente, así como todos mis logros a lo largo de mi vida se los agradezco a mi madre, mi padre y a mi hermana, quienes siempre me brindaron su confianza y apoyo.

A la Dr. Vargas Rodríguez Yolanda, al Dr. Obaya Valdivia Adolfo, mis asesores, por su apoyo, sus conocimientos, su tiempo y sobre todo sus palabras de aliento que me brindaron motivación para cumplir mis metas.

A mis compañeros y amigos con los que trabajé y compartí experiencias de vida: Jair, Luis, Sergio, Daniel, Fabián, Celia, Ana y Karla.

A la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán por brindarme un espacio en el cual ampliar mis conocimientos y mejorar profesionalmente.

Por último, agradecer a todos mis profesores que me compartieron su experiencia, conocimientos y motivaron a mejorar como estudiante y como persona.

Índice

Glosario	6
Índice imágenes	9
Índice de tablas	10
Resumen	12
Introducción	13
Objetivo general	16
Objetivos particulares	16
Capítulo 1. Metodología	17
1.1. Revisión bibliográfica	17
1.2. Procedimiento experimental y diseño de experimentos	18
Capítulo 2. Resultados: Revisión bibliográfica	19
2.1. Contaminantes de preocupación emergente	19
2.1.1. Cefalexina	20
2.2. Cinética química	21
2.2.1. Catálisis	24
2.2.2. Catálisis heterogénea	24
2.2.3. Adsorción	25
2.3. Procesos de oxidación avanzada	26
2.3.1. Proceso Fenton	27
2.3.2. Fenton homogénea	28
2.3.3. Fenton tipo heterogénea	29
2.3.4. Fenton tipo heterogénea soportada	29
2.4. Óxidos de hierro	29
2.4.1. Magnetita	32
2.5. Soportes	34
2.5.1. Halosita	35
2.6. Preparación del catalizador	37
2.7. Caracterización y evaluación del catalizador	37

2.7.1. Adsorción-Desorción N ₂	38
2.7.2. Difracción de rayos-X (DRX)	42
2.7.3. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	44
2.8. Diseño de experimentos	48
2.8.1. Design Expert	48
Capítulo 3. Propuesta experimental y diseño de experimentos	49
3.1. Descripción de la síntesis del catalizador	49
3.1.1. Materiales, equipo y reactivos	49
3.1.2. Procedimiento experimental para la síntesis del catalizador	49
3.2. Procedimiento experimental para la caracterización de catalizador	50
3.2.1. Adsorción-Desorción de N ₂	50
3.2.2. Difracción de rayos-X (DRX)	51
3.2.3. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	51
3.3. Desarrollo de la técnica analítica para la cuantificación de cefalexina en medio acuoso	51
3.3.1 Materiales, equipos y reactivos	51
3.3.2. Preparación solución stock	52
3.3.3. Preparación curva de calibración (sin control de pH)	52
3.3.3. Preparación curva de calibración pH (2-3)	54
3.4 Selección de condiciones de reacción para la remoción de CFX en medio acuoso mediante una reacción Fenton heterogénea.	56
3.5. Diseño de experimentos para la eliminación de CFX en medio acuoso mediante una reacción Fenton heterogénea utilizando magnetita soportada en NHTs.	58
3.6. Experimento típico para la eliminación de CFX en medio acuoso mediante una reacción Fenton heterogénea utilizando magnetita soportada en NHTs.	61
3.6.1. Materiales, equipos y reactivos	61
3.6.2 Propuesta experimento típico para la eliminación de CFX en medio acuoso mediante una reacción Fenton heterogénea utilizando magnetita soportada en NHTs.	62
Conclusiones	64
Bibliografía.....	66
Anexo.....	73

Glosario

Å	Angstrom
A	Ampere
Ar	Argón
AOPs	Procesos de Oxidación Avanzada (por sus siglas en inglés de Advanced Oxidation Process)
As	Área Superficial
CFX	Cefalexina
CIP	Ciprofloxacina
CLA	Claritromicina
cm ³	Centímetros cúbicos
CO ₂	Dióxido de carbono
<i>D</i>	Diámetro externo
<i>d</i>	Diámetro interno
DRX	Difracción de rayos-X
Fe ²⁺	Ion ferroso
Fe ³⁺	Ion férrico
FeO	Wustita
Fe ₂ O ₃	Hematita
Fe ₃ O ₄	Magnetita
g	Gramos
h	Hora

H ⁺	Ion hidrógeno
OH·	Radical hidroxilo
H ₂ O	Agua
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrógeno
Kr	Kriptón
L	Litros
<i>L</i>	Longitud de nanotubo
m ²	Metro cuadrado
MEB	Microscopía Electrónica de Barrido
mL	Mililitros
min	Minutos
mg	Miligramos
NTHs	Nanotubos de haloisita
nm	Nanómetros
N ₂	Nitrógeno
ppm	Partes por millón
rpm	Revoluciones por minuto
RSM	Metodología de superficie de respuesta (por sus siglas en inglés de Response Superficial Methodology)
$Si_2Al_2O_5(OH)_4 * H_2O$	Haloisita
<i>T</i>	Espesor de la pared
V	Volts
<i>V_{tp}</i>	Volumen total de poro.

Vp

Volumen de poro

ZnO

Óxido de zinc

Índice imágenes

Imagen 1. Mineral de haloisita obtenido de Indiana, Estados Unidos. (Weissman, 2021).....	15
Imagen 2. Plataforma digital ScienceDirect (ScienceDirect, 2021).....	17
Imagen 3. Fórmula molecular Cefalexina.....	20
Imagen 4. Comparación de las técnicas de síntesis de óxidos de hierro mediante diferentes metodologías (Ali <i>et al.</i> , 2016).....	31
Imagen 5. Estructura espinela inversa magnetita (Carriazo <i>et al.</i> , 2016).....	32
Imagen 6. Estructura de los NHTs (Yuan <i>et al.</i> , 2015).....	35
Imagen 7. Tipos de isotermas de adsorción (Vargas-Rodríguez <i>et al.</i> , 2014).	40
Imagen 8. Identificación de compuesto CaCO ₃ , comparado con los patrones de referencia ICDD, tarjeta 05-0586 (Vargas-Rodríguez <i>et al.</i> , 2014).	43
Imagen 9. Tarjeta 05-0586, ICDD del CaCO ₃ (Vargas-Rodríguez <i>et al.</i> , 2014).	43
Imagen 10. Señales de excitación producidas por la interacción de haz de electrones con los átomos de la muestra (Vargas-Rodríguez <i>et al.</i> , 2014).	45
Imagen 11. Imagen MEB de vidrio reforzado con fibra corta termoplástica con electrones secundarios recubierta con platino (Vargas-Rodríguez <i>et al.</i> , 2014).....	46
Imagen 12. Imagen MEB de vidrio reforzado con fibra corta termoplástica con electrones retrodispersos sin recubrimiento (Vargas-Rodríguez <i>et al.</i> , 2014).....	47
Imagen 13. Montaje experimental.	50
Imagen 14. Variables y niveles de la matriz de diseño experimental de RSM.	58
Imagen 15. Respuesta de la matriz de diseño experimental de RSM.	59
Imagen 16. Efecto de la concentración de Fe ⁺² a diferentes valores de pH sobre la eficiencia de degradación de la cefalexina usando Sono-Fenton (Al-Musawi <i>et al.</i> , 2019).	63

Índice de tablas

Tabla 1. Propiedades físicas y químicas de Cefalexina (PubChem Compound Summary, Cephalixin, 2021).	20
Tabla 2. Leyes de rapidez (Vargas-Rodríguez & Obaya, 2019).	24
Tabla 3. Clasificación de AOPs convencionales (Zhu <i>et al.</i> , 2019).	27
Tabla 4. Clasificación y fórmula de óxidos de hierro (Ortiz de la Plata, 2009).	30
Tabla 5. Características generales de la magnetita natural (Carraiazo <i>et al.</i> , 2016).	33
Tabla 6. Área superficial de los soportes más utilizados (Vargas-Rodríguez & Obaya-Valdivia, 2019).	34
Tabla 7. Parámetros morfológicos y texturales de haloisita de diferentes depósitos naturales (Yuan <i>et al.</i> , 2015).	36
Tabla 8. Clasificación de poros (Vargas-Rodríguez <i>et al.</i> , 2014).	38
Tabla 9. Método de cálculo para la obtención del As y propiedades texturales de los materiales en función del mecanismo de reacción (Vargas-Rodríguez <i>et al.</i> , 2014).	42
Tabla 10. Materiales, equipos y reactivos utilizados en la preparación del catalizador.	49
Tabla 11. Materiales, equipos y reactivos utilizados en la cuantificación de CFX en medio acuoso.	52
Tabla 12. Curva de calibración de CFX sin control de pH.	53
Tabla 13. Absorbancia en función de la concentración con control de pH.	53
Tabla 14. Curva de calibración de CFX en medio acuoso a pH 2, 2.5 y 3.	55
Tabla 15. Absorbancia en función de la concentración a pH 2, 2.5y 3.	55
Tabla 16. Resumen de los estudios sobre la eliminación de CFX basados en procesos Fenton.	56
Tabla 17. Condiciones de reacción del estudio de eliminación de CFX en medio acuoso en medio acuoso mediante una reacción Fenton heterogénea utilizando Fe ₃ O ₄ /NHTs.	57
Tabla 18. Variables y niveles del diseño de experimentos de la remoción de CFX en medio acuoso mediante una reacción Fenton heterogénea utilizando Fe ₃ O ₄ /NHTs.	58
Tabla 19. Matriz de diseño experimental de RSM de CFX.	60
Tabla 20. Matriz de diseño experimental codificada de RSM.	61

Tabla 21. Materiales, equipos y reactivos utilizados en el experimento típico para la eliminación de CFX en medio acuoso por Fenton heterogénea con Fe ₃ O ₄ /NHTs.	62
Tabla 22. Matriz Box-Behnken de remoción de Cefalexina.	74
Tabla 23. Valores codificados de la matriz Box-Behnken de remoción de Cefalexina.	76

Resumen

La cefalexina (CFX) fármaco de uso común, es un contaminante de preocupación emergente debido a su baja tasa de degradación y la capacidad de formar cepas ambientales. Con el objetivo de eliminar CFX en medio acuoso mediante una reacción Fenton heterogénea, utilizando magnetita soportada en nanotubos de haloisita (NTHs) como catalizador y adsorbente, se investigó la síntesis de catalizadores de óxidos de hierro, diferentes técnicas de caracterización de catalizadores, y las condiciones óptimas para llevar a cabo la reacción de remoción. La coprecipitación, método químico para la síntesis de magnetita, presenta un menor costo de producción y alto rendimiento, en comparación a otros métodos físicos o biológicos. Se seleccionaron tres técnicas analíticas de caracterización: Difracción de rayos-X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Adsorción-Desorción de N₂. La eficiencia óptima de eliminación se obtiene a valores de pH 2-3, concentración de H₂O₂ de 20-60 mg L⁻¹, concentración de CFX de 50–100 mg L⁻¹ y cantidad de catalizador 1-2 g L⁻¹. La metodología de superficie de respuesta Box-Behnken (RSM) con 5 puntos centrales, 1 bloque, determina un total de 29 corridas experimentales.

Abstract

Cephalexin (CFX), a commonly used drug, is a contaminant of emerging concern due to its low rate of degradation and ability to form environmental strains. With the objective of removing CFX in aqueous medium by means of a heterogeneous Fenton reaction, using magnetite supported on halloysite nanotubes (NTHs) as catalyst and adsorbent, the synthesis of iron oxide catalysts, different catalyst characterization techniques and the optimal conditions to carry out the elimination reaction, were investigated. Coprecipitation, a chemical method for magnetite synthesis, has lower production cost and high yield, compared to other physical or biological methods. Three analytical characterization techniques were selected: X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) and N₂ Adsorption-Desorption. Optimum removal efficiency is obtained at pH values of 2-3, H₂O₂ concentration of 20-60 mg L⁻¹, CFX concentration of 50-100 mg L⁻¹ and catalyst quantity of 1-2 g L⁻¹. The Box-Behnken response surface methodology (RSM) with 5 center points, 1 block, determines a total of 29 experimental runs.

Introducción

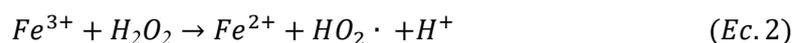
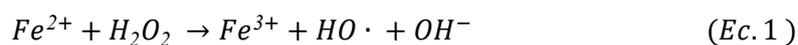
La producción de farmoquímicos permanece en constante aumento debido a su alta demanda, sin embargo, la mayor parte de los residuos de estos fármacos ingresan a un flujo de desechos en el medio acuático. Este flujo puede ser generado como consecuencia de las descargas de antibióticos durante el procedimiento de fabricación, la eliminación inadecuada de formulaciones antibióticas y la excreción humana y ganadera de residuos de antibióticos activos (Antonin *et al.*, 2019). También, las plantas de tratamiento de aguas son fuentes con altos niveles de contaminantes de preocupación emergentes.

Antibióticos de diferentes tipos como fluoroquinolonas, macrólidos y cefalosporinas han sido detectadas en aguas residuales de todo el mundo. Dentro de estos grupos, la Ciprofloxacina (CIP) y la Claritromicina (CLA) han sido incluidas en listas de sustancias prioritarias y de vigilancia, mientras que la Cefalexina (CFX) es uno de los antibióticos más recetados en el mundo. Procesos como la adsorción y tratamiento biológico son algunos de los métodos aplicados para la remoción de CIP, CLA y CFX en medio acuoso (Basturk *et al.*, 2021). Sin embargo, los métodos tradicionales que emplean para su eliminación no son completamente eficientes (Sun *et al.*, 2013).

Entre los métodos no convencionales para eliminar este tipo de contaminantes, se encuentran los procesos de oxidación avanzada (por sus siglas en inglés AOP). Alternativas muy prometedoras, ya que son capaces de oxidar contaminantes orgánicos y organometálicos (Antonin *et al.*, 2019). Los AOP presentan numerosas ventajas sobre los métodos convencionales para el tratamiento de aguas contaminadas. La capacidad de generar especies reactivas de oxígeno, principalmente el radical hidroxilo, un agente altamente oxidante ($E^\circ=2.80$ V), con un potencial de oxidación mayor que el de oxidantes tradicionales como ozono ($E^\circ=2.07$ V), dióxido de cloro ($E^\circ=1.57$ V) y cloro ($E^\circ=1.36$ V) únicamente superado por el flúor (Ortiz de la Plata, 2009) y altamente reactivo, no corrosivo para el equipo de trabajo, con la capacidad de reaccionar con compuestos orgánicos hasta la mineralización completa de estos compuestos sin generar contaminantes secundarios (Antonin *et al.*, 2019).

Hace más de un siglo H. J. H Fenton demostró la posibilidad de oxidar numerosas moléculas orgánicas en solución acuosa mediante la aplicación de un catalizador de hierro y peróxido de hidrógeno (H_2O_2). La eliminación se realizó bajo condiciones ácidas, sin la necesidad de utilizar altas presiones o temperaturas y con el uso de equipo convencional (Rubio-Clemente *et al.*, 2014).

El proceso Fenton consiste en la adición de sales de hierro en presencia de H_2O_2 , en medio ácido (el rango óptimo es generalmente entre 2 y 4) (Dinçer *et al.*, 2021), para la formación de radicales $OH\cdot$. Además, de formarse radicales $OH\cdot$, se generan radicales per-hidroxilo $HO_2\cdot$, los cuales inician una reacción en cadena para eliminar el compuesto problema (Ec. 1 y 2). (Rubio-Clemente *et al.*, 2014).



Dentro de los AOPs previamente reportados para eliminación de CFX se encuentra la técnica electro-Fenton. Otras técnicas como la Fotocatálisis para la degradación de este fármaco reportan una su degradación utilizando nanocables de ZnO bajo luz solar simulada (He *et al.*, 2019). Los artículos de investigación revelan que bajo condiciones de pH y concentración de H₂O₂ específicas se obtienen porcentajes elevados de remoción (Basturk *et al.*, 2021).

Diversas investigaciones han analizado el uso de diferentes sólidos para su utilización en procesos Fenton heterogéneos, entre los que destacan los contenedores naturales de hierro como lepidocrocita, hematita y magnetita (Ortiz de la Plata, 2009). En particular la magnetita, es un óxido fácil de sintetizar, con una superficie muy activa para la absorción o inmovilización de metales y ligandos y que se puede separar por decantación magnética posterior de la reacción, lo que lo convierte en un catalizador sostenible (Gawande *et al.*, 2013).

En las reacciones tipo Fenton heterogénea, se encuentran mejores resultados cuando la fuente de hierro se dispersa en un soporte. Un soporte de origen natural son los nanotubos de haloisita (NHTs), que son aluminosilicatos con una estructura tubular predominantemente hueca en el rango submicrométrico, que se ha olvidado inmerecidamente. Es una materia prima económicamente viable que se puede extraer de depósitos naturales (Shchukin *et al.*, 2015).

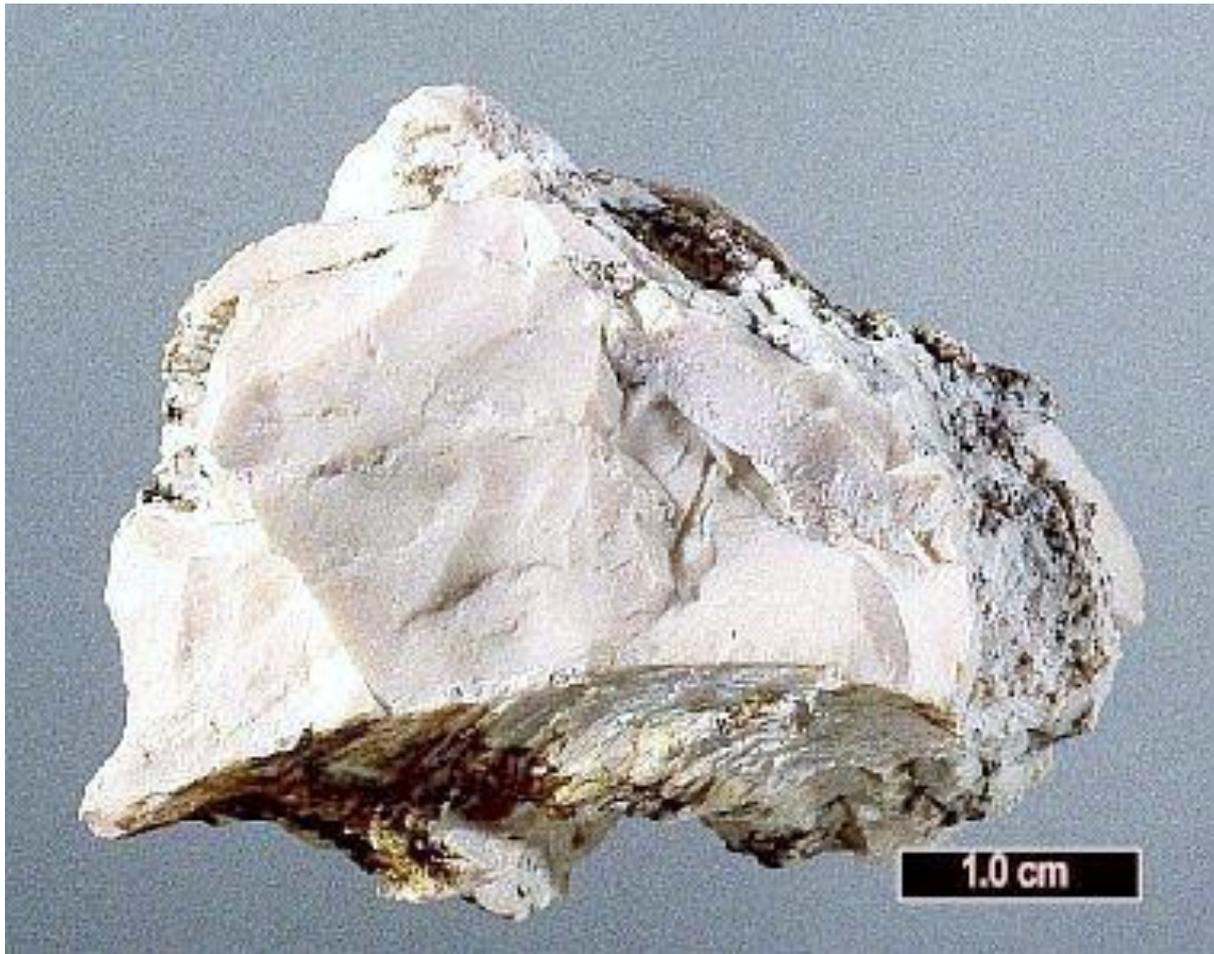


Imagen 1. Mineral de halosita obtenido de Indiana, Estados Unidos. (Weissman, 2021).

En adición a otros métodos empleados para la eliminación de contaminantes de preocupación emergente, se propone en el presente trabajo se propone un proceso tipo Fenton heterogéneo como alternativa para el estudio de la eliminación de CFX en medio acuoso, mediante la utilización de magnetita soportado en NHTs.

Objetivo general

Describir el procedimiento experimental de la síntesis y caracterización de un catalizador de magnetita soportado en nanotubos de haloisita a través de una investigación bibliográfica para realizar un diseño experimental aplicado a la remoción (eliminación) de Cefalexina en medio acuoso mediante una reacción de tipo Fenton heterogénea bajo diferentes condiciones.

Objetivos particulares

- Identificar y describir la problemática de la Cefalexina como contaminante de preocupación emergente.
- Estudiar y analizar las propiedades fisicoquímicas de la Cefalexina.
- Investigar las reacciones tipo Fenton heterogénea para la degradación de contaminantes en medio acuoso.
- Realizar una revisión bibliográfica acerca de la síntesis de nanomagnetita soportado en nanotubos de haloisita.
- Describir la importancia y las características más importantes de la caracterización de catalizadores a través tres diferentes técnicas analíticas: Adsorción-Desorción de N₂, Difracción de Rayos-X (DRX) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).
- Recabar las condiciones de reacción en los procesos de oxidación avanzada y elegir las mejores condiciones para la eliminación de Cefalexina a través de una reacción tipo Fenton heterogénea.
- Proponer el desarrollo analítico para realizar la cuantificación de Cefalexina por espectrofotometría UV en medio acuoso mediante la información obtenida en la revisión bibliográfica.
- Hacer una propuesta experimental para la eliminación de Cefalexina en medio acuoso por medio de reacciones tipo Fenton heterogénea.
- Plantear el diseño experimental para la eliminación de Cefalexina en reacciones tipo Fenton a través del software digital Design Expert.

Capítulo 1. Metodología

1.1. Revisión bibliográfica

Para el desarrollo del presente trabajo, fueron necesarios conocimientos teóricos y experimentales adquiridos en materias como: Cinética Química y Catálisis, Fisicoquímica V, Materiales Avanzados, Química Analítica (I, II, III, IV, V) e Investigación bibliográfica, entre otras. Sin embargo, fue necesario actualizar y adquirir información a través la búsqueda en diferentes fuentes de investigación digital como: ScienceDirect, Biblioteca Digital UNAM, SciEIELO, Google Académico, etcétera (imagen 2).

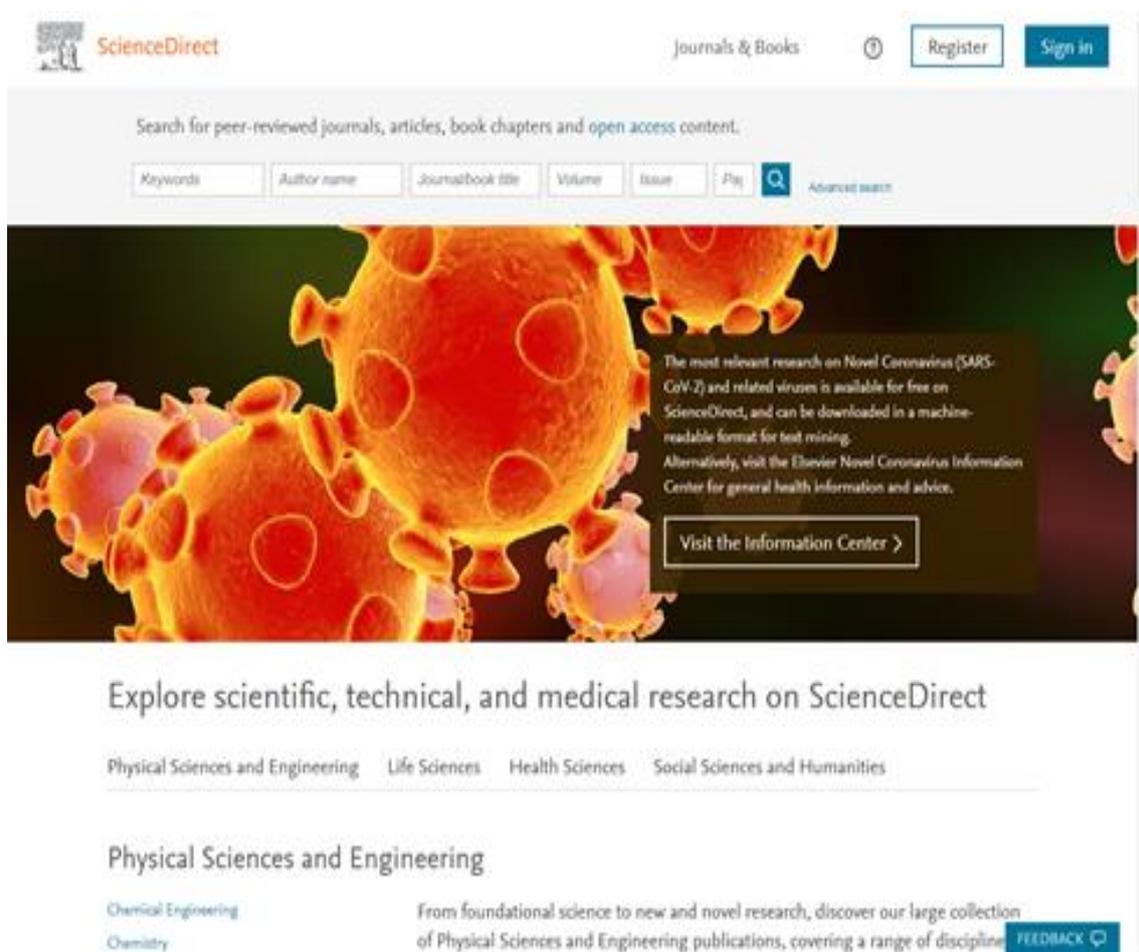


Imagen 2. Plataforma digital ScienceDirect (ScienceDirect, 2021).

En primer lugar, se llevó a cabo una investigación sobre el origen, difusión, interacción con el hombre y sus efectos en el medio ambiente de los contaminantes de preocupación emergentes, para posteriormente centrar la investigación en el sujeto de estudio, Cefalexina (CFX). Para proponer una metodología experimental fue necesario investigar propiedades físicas y químicas de la CFX como; solubilidad, coeficiente de absortividad molar, entre otras.

Con el objetivo de presentar un diseño experimental, fue necesario conocer los fundamentos teóricos sobre el método de eliminación, por lo que realizó una búsqueda de información teórica sobre Cinética Química, Catálisis, Catálisis Heterogénea y Adsorción.

Se llevó a cabo una investigación acerca de las técnicas de eliminación de contaminantes de preocupación emergentes convencionales y en desarrollo, y en particular el proceso Fenton heterogéneo. Se estudiaron sus diferentes clasificaciones, principios básicos, aplicaciones y beneficios en comparación a otras técnicas.

1.2. Procedimiento experimental y diseño de experimentos

La magnetita (Fe_3O_4), un óxido de hierro, será el catalizador designado para el diseño de experimentos. En primer lugar, se investigaron sus fuentes de obtención naturales, su composición química, actividad catalítica y su comportamiento magnético. También se estudiaron las técnicas de síntesis de magnetita, así como las condiciones de reacción (temperatura y pH), material, reactivos y equipo necesario. También se investigó el uso y aplicación de la magnetita en diferentes campos de la ciencia.

Para conocer las propiedades y características más importantes del catalizador, se recolectó información sobre los fundamentos teóricos de la caracterización de catalizadores a través de tres técnicas analíticas: Adsorción-Desorción de N_2 , Difracción de rayos-X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). También se estudió el equipo, programas computacionales y la metodología experimental necesarios para llevar a cabo cada técnica analítica.

Posteriormente, se realizó una revisión bibliográfica en artículos de investigación que describen la cuantificación de CFX en medio acuoso por mediante espectrofotometría UV. Dentro de esta investigación, se realizó la búsqueda de materiales, reactivos, equipos, la longitud de onda máxima condiciones de reacción (concentración y pH) necesarias para llevar a cabo la cuantificación.

También, se efectuó la investigación de diferentes procedimientos experimentales aplicados en la remoción CFX en medio acuoso con la finalidad de seleccionar las condiciones óptimas de reacción: pH, concentración de H_2O_2 , concentración de CFX y concentración de catalizador. Estas condiciones serán utilizadas e interpretadas como variables y niveles.

La presentación del diseño de experimentos necesitó la investigación de paquetes estadísticos, como Design Expert 11, utilizados en el tratamiento de información estadística. En particular, se investigó una de sus funciones, la metodología de superficie respuesta de Box-Behnken (RMS) y su uso en el modelado y optimización de parámetros de reacción. Para utilizar adecuadamente el software Design Expert 11, se también utilizaron conocimientos previos adquiridos en material audiovisual y escrito proporcionado en la materia de paquete terminal, Quimiometría.

Capítulo 2. Resultados: Revisión bibliográfica

En este capítulo se presentan los resultados de la revisión bibliográfica, en los que se describe el origen de los contaminantes de preocupación de emergente, en particular de la Cefalexina, conceptos de cinética química, adsorción y catálisis. Así como los fundamentos de los procesos de oxidación avanzada y de las técnicas analíticas para la caracterización del catalizador.

2.1. Contaminantes de preocupación emergente

Los contaminantes de preocupación emergente, también llamados micro contaminantes, son compuestos químicos producto de las actividades humanas que se realizan en la vida cotidiana como la higiene personal o el cuidado de la salud, que se vierten en el agua y que no están regulados. Se trata de sustancias de diferente origen y composición química de las que se conoce relativamente poco con respecto al impacto que tienen en el ambiente y en el ser humano. Entre todos los contaminantes de preocupación emergente, los medicamentos, suscitan mayor preocupación.

Se designa a un medicamento como un producto farmacéutico para la prevención, diagnóstico o tratamiento de una enfermedad. Los medicamentos están formados por dos componentes, los principios activos y los excipientes. El principio activo es el encargado de producir el efecto medicinal en el organismo, mientras que los excipientes son sustancias inactivas que se agregan al principio activo para poder ser administrado. Sin embargo, al ser ingeridos no son totalmente absorbidos por nuestro cuerpo, se estima que después de la etapa de consumo, en la excreción se presentan residuos entre un 30% y 90% de la dosis ingerida, permitiendo que estos compuestos terminen en cuerpos de agua, propagándose en el medio ambiente (Jaime *et al.*, 2020).

En la industria farmacéutica, la fabricación, distribución y comercialización de productos químicos farmacéuticos ha generado como consecuencia que una gran diversidad de residuos farmacéuticos logre mezclarse con los cuerpos de agua, generando así agua residual. Su constante ingreso al ecosistema aumenta la concentración de contaminantes de preocupación emergente en los cuerpos de agua, lo que genera a largo plazo un riesgo para los organismos acuáticos y terrestres. Otra fuente de este tipo de contaminantes de preocupación emergente, son los hospitales. Esto se debe a diferentes actividades como la excreción de pacientes, residuos de laboratorio, actividades de investigación, entre otras.

Con los avances en las técnicas para detectar y cuantificar productos químicos a nivel de trazas, ahora pueden ser identificados y cuantificados estos analitos en bajas concentraciones, con el propósito de estudiar los efectos que estos productos químicos tienen sobre el medio ambiente y la salud humana (Peña-Álvarez & Castillo-Alanís, 2015).

2.1.1. Cefalexina

La cefalexina (ácido 8-(2-amino-2-fenil-acetil) amino-4-metil-7-oxo-2-thia-6-azabicyclo [4.2.0] oct-4-ene-5-carboxílico) mostrada en la imagen 3, pertenece al segundo grupo de antibióticos más consumidos en el mundo y se caracteriza por un anillo de β -lactama dentro de su estructura y alta solubilidad en agua (Perea Cuesta, 2019). Está formado por grupos funcionales orgánicos como: amina, amida, tioéter y ácido carboxílico. Presenta una cadena lateral compuesta por una amida, una amina primaria y un anillo de benceno; y un esqueleto característico de la clase de cefalosporinas. (Serra *et al.*, 2015).

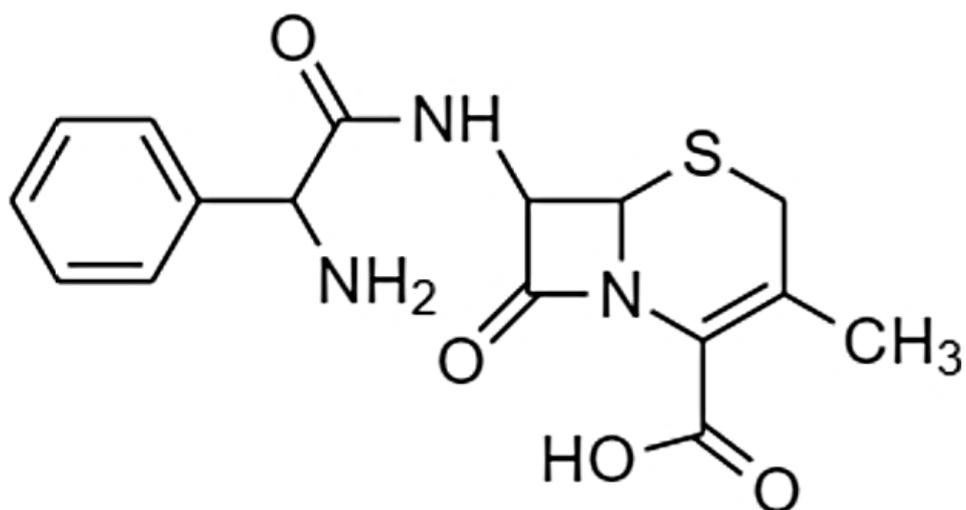


Imagen 3. Fórmula molecular Cefalexina

Tabla 1. Propiedades físicas y químicas de Cefalexina (PubChem Compound Summary, Cephalexin, 2021).

Sustancia	Cefalexina
Descripción física	Sólido
Color	Blanco
Fórmula molecular	C ₁₆ H ₁₇ N ₃ O ₄ S
Peso molecular	347.39 (g mol ⁻¹)
Solubilidad en agua	1790 (mg L ⁻¹)
Punto isoeléctrico	4.5-5
pKa's	3.26, 7.3

Las cefalosporinas de primera generación, grupo al que pertenece la cefalexina (CFX), son utilizadas tradicionalmente como opción en el tratamiento para infecciones del tracto urinario inferior (Nguyen & Graber, 2020), infecciones causadas por bacterias en la piel, la garganta por amígdalas (Perea Cuesta, 2019). La CFX se administra por vía oral como cefalexina o cefalexina clorhidrato, ambas en forma de monohidratos. Ambas sales son estables frente a los ácidos, se absorben rápidamente en el tracto gastrointestinal (Cuentas Alejo, 2016).

La tasa de biodegradación de la CFX es baja, 10% y el 90% restante se excreta a través de la orina sin cambios a través de la filtración glomerular y secreción tubular (Cuentas Alejo, 2016). Su presencia genera efectos adversos sobre la biodiversidad incluso en concentraciones bajas (Tavasol *et al.*, 2020). y se asocia principalmente con la proliferación de organismos resistentes a los antibióticos (Perea Cuesta, 2019)

Los métodos tradicionales para el tratamiento de aguas residuales como la floculación, adsorción, ósmosis inversa no remueven en su totalidad estos contaminantes debido a su estructura química y naturaleza microbiana (Azimi & Nezamzadeh-Ejhieh, 2015). Otras de las alternativas más prometedoras para la remoción de estos contaminantes son los AOPs. Dentro de las técnicas más favorecidas para la remoción de CFX en medio acuoso se encuentran los métodos ultrasónicos, Photo-Fenton, carbón activado magnético, entre otros (Tavasol *et al.*, 2020).

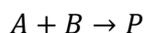
2.2. Cinética química

Al mezclar dos sustancias diferentes se puede llevar o no a cabo una reacción química. Cuando se lleva a cabo una reacción química es importante conocer cuáles son los productos, cuál es el grado de conversión de los reactantes y con qué rapidez se constituyen los productos. La cinética química se encarga del estudio de la rapidez de las reacciones químicas y además tiene como objetivo el estudio de los factores que influyen en la rapidez de un proceso químico como temperatura, cambio de concentración de reactante, adición de catalizadores, modificación de pH, fuerza iónica, constante dieléctrica, entre otros factores.

Desde el punto de vista de la cinética química, se pueden clasificar las reacciones químicas en reacciones homogéneas y reacciones heterogéneas. Las reacciones homogéneas son aquellas donde la reacción se lleva a cabo en una sola fase (fase gaseosa o líquida), mientras que las reacciones heterogéneas se producen en más de una fase. La rapidez de reacción se ve afectada solo en las reacciones del tipo heterogéneas debido a que dependen del área de la superficie expuesta a la mezcla de reacción.

La rapidez de una reacción química se expresa mediante el cambio de la concentración de un reactante o producto en función del tiempo. Para relacionar la rapidez de una reacción química con las concentraciones de reactantes o de los productos se cuenta con una expresión matemática conocida como ley de rapidez. La ley de rapidez se determina únicamente a través de un procedimiento experimental.

En una reacción:



La rapidez de reacción se representa de la siguiente manera:

$$r = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = k[A]^\alpha [B]^\beta$$

Donde la constante de proporcionalidad k es la constante específica de rapidez de reacción. La constante de rapidez de reacción al ser una constante permanece invariable, por otro lado, las concentraciones de reactantes A y B decrecen a través de la reacción por lo que la rapidez también disminuye con el tiempo. La rapidez de reacción es proporcional a las concentraciones de los reactantes elevadas a una potencia, por lo que se describe como un orden de reacción. En este caso, la rapidez es proporcional al producto de dos concentraciones de diferentes reactantes:

$$r = [A][B]$$

Al ser diferentes las concentraciones iniciales de A y B:

	A	$+$	B	\rightarrow	P
Inicio:	a		b		
Reacciona:	x		x		
Reactante a tiempo t:	$a - x$		$b - x$	x	

Donde:

$$a = V_a[A]_0$$

$$b = V_b[B]_0$$

x = Cantidad de A y B que reacciona a tiempo t

Para obtener la constante de proporcionalidad característica k de la información experimental, es necesario conocer los exponentes de cada una de las concentraciones en la expresión de la ley de rapidez. La suma de las potencias a las que están elevadas las concentraciones de los reactantes se denomina orden de reacción total (Atkins, 1999).

$$r = k[A]^\alpha[B]^\beta \quad n = \alpha + \beta$$

n = orden total de reacción

A partir de la estequiometría de la reacción se deduce que cuando la concentración de A se reduce a $[A]_0 - x$, la concentración de B es $[B]_0 - x$ (Atkins, 1999). Por lo tanto, la ecuación rapidez es:

$$\frac{dx}{dt} = k([A]_0 - x)([B]_0 - x)$$

Separando e integrando la ecuación de rapidez:

$$\begin{aligned} \int_0^x \frac{dx}{([A]_0 - x)([B]_0 - x)} &= k \int_0^t dt \\ kt &= \int_0^x \frac{dx}{([A]_0 - x)([B]_0 - x)} \\ &= \frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \int_0^x \left\{ \frac{1}{[A]_0 - x} - \frac{1}{[B]_0 - x} \right\} dx \\ &= \frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \left\{ \ln \frac{[A]_0}{[A]_0 - x} - \ln \frac{[B]_0}{[B]_0 - x} \right\} \\ &= \frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln \left[\frac{[B]_0([A]_0 - x)}{[A]_0([B]_0 - x)} \right] \end{aligned}$$

En la tabla 2, se presentan las leyes de rapidez para diferentes órdenes de reacción.

Tabla 2. Leyes de rapidez (Vargas-Rodríguez & Obaya, 2019).

Orden	Reacción	Ley de rapidez	Forma integrada
0	$A \rightarrow P$	$\frac{dx}{dt} = k$	$kt = x$
1	$A \rightarrow P$	$\frac{dx}{dt} = k[A]$	$kt = \ln \left[\frac{[A]_0}{([A]_0 - x)} \right]$
2	$A + A \rightarrow P$	$\frac{dx}{dt} = k[A]^2$	$kt = \frac{x}{[A]_0([A]_0 - x)}$
2	$A + B \rightarrow P$	$\frac{dx}{dt} = k[A][B]$	$kt = \frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln \left[\frac{[B]_0([A]_0 - x)}{[A]_0([B]_0 - x)} \right]$
$n \geq 2$	$A \rightarrow P$	$\frac{dx}{dt} = k[A]^n$	$kt = \frac{1}{n-1} \left\{ \frac{1}{([A]_0 - x)^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}} \right\}$

2.2.1. Catálisis

La Catálisis es la ciencia encargada del estudio de los fenómenos que ocurren cuando un catalizador actúa sobre una reacción química. El catalizador genera un mecanismo alterno de menor energía, donde el catalizador interacciona con el reactante para formar el producto y posteriormente el producto se separa del catalizador. Al quedar químicamente inalterado, permanece promoviendo la reacción con una nueva molécula de reactante hasta completar la reacción. En el estudio de la catálisis se clasifica de acuerdo con el tipo de catalizadores, en: Catálisis enzimática, Catálisis ácido-base, Catálisis Organometálica, Organocatálisis, Electrocatalisis, Fotocatálisis, entre otras; y según el número de fases participantes en la reacción, en: Catálisis homogénea y Catálisis heterogénea (Vargas-Rodríguez & Obaya, 2019).

2.2.2. Catálisis heterogénea

La catálisis heterogénea se ha desarrollado hasta llegar a ser una herramienta estratégica gracias a sus ventajas relacionadas con la producción, competitividad y economía. Debido a que el uso de disolventes orgánicos inflamables y reactivos tóxicos es mínimo su impacto ambiental se minimiza. Principalmente simplifican separaciones complejas en las que permite la fácil separación de los catalizadores de los

sistemas de reacción y posibilita su reutilización (Carraiazo *et al.*, 2016). El entendimiento de la superficie y estructura del material catalizador es importante para la optimización y el mecanismo de los sistemas catalíticos. Por otro lado, a nivel industrial la catálisis homogénea emplea el uso de catalizadores de elevado costo (Gawande *et al.*, 2013).

En la catálisis heterogénea el catalizador se encuentra en una fase diferente a la de reactantes y productos. En la práctica de la catálisis heterogénea, el caso más común es aquel donde el catalizador es un material sólido y los reactantes son fluidos que entran en contacto con la superficie del catalizador (Carballo Suárez, 2002).

2.2.3. Adsorción

La adsorción es un fenómeno superficial en que se extrae materia de una fase fluida (gas o líquido) y se concentra en la superficie de otra fase (sólida). Los sólidos tienen la propiedad de adsorber en su superficie las moléculas, átomos o iones que se encuentran a su alrededor.

A la sustancia retenida y concentrada en la superficie del sólido o líquido se le conoce como adsorbato, y a la sustancia que retiene (sólido o líquido) sobre su superficie al adsorbato se le conoce como adsorbente. De acuerdo con el tipo de unión entre adsorbente y adsorbato, la adsorción se puede clasificar en: fisisorción o adsorción física y quimisorción o adsorción química

En la adsorción física, se produce una interacción de van der Waals (una interacción o una interacción dipolar, por ejemplo) entre el adsorbato y el sustrato. Las interacciones de van der Waals son de largo alcance, pero son débiles (Atkins, 1999). Este tipo de adsorción consta de cuatro etapas:

- I. Adsorción de moléculas en la superficie del sólido. Esta etapa requiere mayor energía que las etapas siguientes.
- II. Formación de una monocapa sobre la superficie del sólido
- III. Formación de multicapas sobre la superficie del sólido
- IV. Saturación de moléculas sobre la superficie, por lo que se realiza una condensación capilar.

La adsorción química, implica la formación de enlaces químicos, normalmente covalentes, con una transferencia de electrones entre el adsorbente y adsorbato. El sólido absorbe moléculas sobre la superficie en los sitios activos. Como resultado se genera una monocapa de adsorbato. Consta de tres etapas:

- I. Adsorción de adsorbato en sitios activos del sólido

- II. Reacción química entre las especies adsorbidas
- III. Desorción del producto de reacción de los sitios activos.

Para relacionar la cantidad de sustancia adsorbida sobre la superficie de un sólido y la concentración o presión de dicha sustancia en fase fluida a temperatura constante se representa a través de una isoterma de adsorción. Este gráfico provee información sobre el número de moléculas adsorbidas que puede formar el recubrimiento de una monocapa (Vargas-Rodríguez & Obaya, 2019).

2.3. Procesos de oxidación avanzada

La eliminación de contaminantes de preocupación emergente por tratamientos biológicos tradicionales se ven afectados por la naturaleza de los efluentes que contienen residuos de antibióticos. Por otro lado, los AOPs, son altamente eficientes para el tratamiento de varios componentes orgánicos tóxicos y la remoción completa de contaminantes de preocupación emergente como pesticidas, colorantes y otros contaminantes nocivos (Ameta, 2018).

Los AOPs son métodos basados en la generación de radicales intermediarios, $\text{OH}\cdot$, radicales con muy reactivos y menos selectivos que otros oxidantes. Los radicales intermediarios son producidos a partir de agentes oxidantes como el ozono (O_3) o el peróxido de hidrógeno (H_2O_2), generalmente utilizados con catalizadores metálicos o semiconductores y/o radiación UV. Los compuestos orgánicos utilizados en estos procesos se oxidan a especies menos tóxicas, más biodegradables e incluso se mineralizan a CO_2 y H_2O (Homem & Santos, 2011).

En los últimos años, se han reportado ampliamente los AOPs, donde resaltan los procesos Fenton, fotocatalisis u ozonización. La oxidación catalítica Fenton, dividida en Fenton homogéneo y heterogéneo, se considera la solución más eficaz para la eliminación de compuestos orgánicos en aguas residuales (Zhu *et al.*, 2019).

Estos procesos no requieren equipo sofisticado ni reactivos de costo elevado, se utilizan productos químicos de menor impacto ambiental y son ecológicamente viables debido a su enfoque relativamente más simple. Además, al ser de naturaleza cíclica, se necesita una menor concentración de estos productos químicos (Ameta, 2018).

En la tabla 3 se clasifican los AOPs convencionales en función de la fuente utilizada para la generación de $\text{OH}\cdot$.

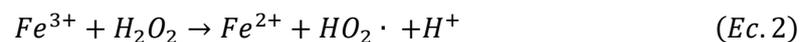
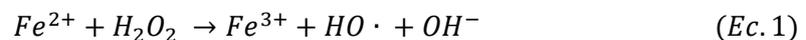
Tabla 3. Clasificación de AOPs convencionales (Zhu *et al.*, 2019).

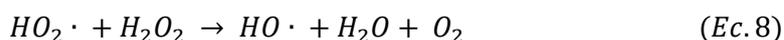
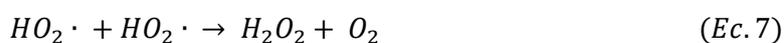
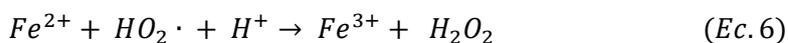
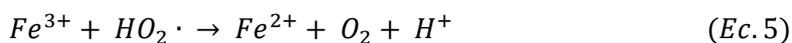
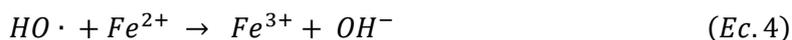
Tipo de proceso	Ejemplo	
Homogéneo	Fenton: $H_2O_2 + Fe^{2+}$	
	Sono-Fenton: US/ $H_2O_2 + Fe^{2+}$	
	Photo-Fenton: UV/ $H_2O_2 + Fe^{2+}$	
	Electro-Fenton	
	Sono-electro-Fenton	
	Photo-electro-Fenton	
	Sono-photo-Fenton	
	O_3	
	$O_3 + UV$	
	$O_3 + H_2O_2$	
	$O_3 + UV + H_2O_2$	
	Heterogéneo	$H_2O_2 + Fe^{2+}/Fe^{3+}/m^{n+}$ -sólido
		$TiO_2/ZnO/CdS + UV$
$H_2O_2 + Fe^0/Fe$		

2.3.1. Proceso Fenton

El proceso Fenton es uno de los AOPs más rentables en su relación costo beneficio. Este proceso incluye a todas las tecnologías de oxidación de compuestos orgánicos e inorgánicos en donde se utilizan peróxidos como agentes oxidantes y sales de hierro como catalizador. Fue presentado como proceso de oxidación en 1894 por Henry J. Fenton, cuando describió la oxidación de ácido tartárico con iones ferrosos y H_2O_2 (Zhu *et al.*, 2019). Sin embargo, este proceso no fue aplicado para la remoción de contaminantes orgánicos hasta finales de 1960 (Muñoz *et al.*, 2015).

El proceso convencional Fenton está basado en la generación de radicales hidroxilo por la descomposición de peróxido de hidrógeno en presencia de Fe^{2+} en condiciones ácidas y el Fe^{3+} formado se puede reducir por H_2O_2 para regenerar Fe^{2+} . Estas son las reacciones generalmente utilizadas para describir el mecanismo básico Fenton. No obstante, el proceso es mucho más complejo e incluye varias reacciones que pueden clasificarse en tres procesos generales: iniciación, propagación y terminación (Muñoz *et al.*, 2015). Algunos mecanismos para la descomposición de H_2O_2 se representan en el siguiente sistema de ecuaciones (Pignatello *et al.*, 2006).





Sin embargo, la reacción correspondiente a la ecuación 8 es extremadamente lenta ya que el $HO_2 \cdot$ comparado con el $OH \cdot$ es menos sensible, por lo que suele ser despreciada. La reacción de $OH \cdot$ con compuestos orgánicos produce radicales centrados en carbono, este radical reaccionara de distintas maneras conocidas con los compuestos orgánicos, en mayor parte abstrayendo protones. (ecuación 9). En presencia de aire, los radicales producidos reaccionan con O_2 para generar $OH \cdot$ para generar $HO_2 \cdot$ y radicales peroxilo $RO_2 \cdot$ (ecuación 10). Los intermediarios orgánicos continúan reaccionando con $HO \cdot$ y O_2 para finalmente conducir a la mineralización de CO_2 y H_2O (Pignatello *et al*, 2006).

Los radicales $OH \cdot$ altamente reactivos, son generados por la reacción de Fe^{2+} y H_2O_2 , (Ec. 1 y 2). Con un alto potencial redox el $OH \cdot$ puede eliminar con una elevada efectividad la mayoría de los contaminantes de preocupación emergente (Zhu *et al.*, 2019).

Las ventajas del proceso Fenton sobre otros procesos de eliminación son superiores, como por ejemplo una mayor eficiencia de eliminación, sin residuos y una amplia gamma para el tratamiento de contaminantes emergentes (Dong *et al*, 2020). Los resultados óptimos en valores de pH ligeramente por debajo de 3.

2.3.2. Fenton homogénea

La oxidación Fenton puede ocurrir en sistemas homogéneos y heterogéneos. En la oxidación de tipo homogénea, el reactivo Fenton es una solución de H_2O_2 y un catalizador de sal de hierro en medio ácido (Homem & Santos, 2011). El proceso incluye una cadena de reacciones que se pueden clasificar en tres pasos generales: reacciones de iniciación, propagación y terminación. Investigaciones sobre la remoción de contaminantes de preocupación emergente reportan una eliminación eficiente. Sin embargo, las aplicaciones de las reacciones de Fenton homogéneas se ven afectadas por el gran

consumo de H_2O_2 y la operación bajo condiciones limitadas como valores óptimos de pH (2 a 3) y concentraciones de iones de hierro (50-80 ppm) (Qu *et al.*, 2019). En la industria, se requiere una gran cantidad de Fe^{2+} y H_2O_2 para producir suficientes $\text{OH}\cdot$ para el tratamiento de aguas residuales. Para evitar estos efectos negativos, muchas investigaciones han optado por utilizar el proceso Fenton heterogénea como alternativa viable (Zhu *et al.*, 2019).

2.3.3. Fenton tipo heterogénea

A diferencia del proceso Fenton homogéneo, el proceso Fenton heterogéneo reemplaza Fe^{2+} en el reactivo Fenton con un catalizador sólido insoluble (Plakas *et al.*, 2019). El uso de catalizadores para el proceso Fenton incluyen el uso de minerales de hierro, catalizadores a base de arcillas y otros catalizadores que contienen hierro. Algunos ejemplos de minerales de hierro utilizados son magnetita (Fe_3O_4), hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$), pirita (FeS_2), pseudobrookita (Fe_2TiO_5). En la mayoría de estos catalizadores heterogéneos, el hierro existe principalmente en forma de Fe (III). En el proceso Fenton heterogéneo, el hierro se encuentra estabilizado dentro de la estructura del catalizador y puede generar eficazmente $\text{OH}\cdot$ a partir de la excitación de H_2O_2 sin la precipitación de hidróxido de hierro. En consecuencia, los catalizadores pueden ser recuperados fácilmente concluida la reacción, manteniendo una alta actividad después de múltiples usos. La estabilidad de los catalizadores también permite mediar un amplio rango de valores de pH, incluso a pH neutro. (Zhu *et al.*, 2019).

2.3.4. Fenton tipo heterogénea soportada

En el proceso Fenton heterogéneo se puede implementar el uso de soportes sólidos añadidos al catalizador, que permiten la deposición de las especies activas en su superficie, facilitando la recuperación del catalizador en la mezcla de reacción (Bastidas *et al.*, 2018). También se ve reducida la producción de lodo férrico y se ve mejorada la relación uso efectividad de H_2O_2 (Qu *et al.*, 2019). Los catalizadores pueden ser soportados efectivamente por varios materiales, incluidas arcillas, zeolitas, materiales de carbono, óxidos de aluminio, silicio, carburo de silicio, entre otros (Plakas *et al.*, 2019).

2.4. Óxidos de hierro

Gracias a su abundancia natural, propiedades únicas como superparamagnetismo, baja toxicidad, mayor área superficial, relación de volumen y procedimientos de separación sencillos, los óxidos de hierro son una alternativa que ha atraído la atención de los científicos e industrias (Ali *et al.*, 2016). Existen 16 tipos de óxidos, hidróxidos y oxi-hidróxidos de hierro, nombrados genéricamente todos ellos como óxidos de hierro (Ortiz de la Plata, 2009). Dentro de los principales óxidos de hierro se encuentra la FeO , Fe_3O_4 y Fe_2O_3 (Dash *et al.*, 2020). De forma resumida su clasificación y fórmula se muestra en la tabla 4.

Tabla 4. Clasificación y fórmula de óxidos de hierro (Ortiz de la Plata, 2009).

Oxi-hidróxidos e hidróxidos	Óxidos
Goetita (α -FeOOH)	
Lepidocrocita (γ -FeOOH)	Hematita (α -Fe ₂ O ₃)
Akaganeita (β -FeOOH)	Magnetita (Fe ₃ O ₄)
Schwertmanita (Fe ₁₆ O ₁₆ (OH) ₇ (SO ₄) ₂ * nH ₂ O)	Maghemita (γ -Fe ₂ O ₃)
Ferroxihita (δ' -FeOOH)	Wustita (FeO)
FeOOH de alta presión (sintético)	β -Fe ₂ O ₃ (sintético)
Ferrihidrita (Fe ₅ HO ₈ *4H ₂ O)	ϵ -Fe ₂ O ₃ (sintético)
Bernalita (Fe (OH) ₃)	
Óxidos verdes	

De forma resumida, los métodos de síntesis de óxidos de hierro son:

- Métodos físicos: Procedimiento elaborado que carece de la capacidad de controlar el tamaño de las partículas en rango nanométrico.
- Métodos químicos: Procedimientos simples, eficientes y manejables, que, a diferencia de los métodos físicos, sí posee la capacidad de controlar el tamaño de partículas. Los óxidos de hierro pueden ser sintetizados a través de la coprecipitación de Fe²⁺ y Fe³⁺ mediante la adición de una base. El tamaño, forma y composición de las nanopartículas de hierro dependen de la sal utilizada, proporción de Fe²⁺ y Fe³⁺, pH y la fuerza iónica.
- Métodos biológicos: Producto de neoformación proveniente de la alteración de rocas y suelo (Acevedo-Sandoval *et al.*, 2004), síntesis de nanopartículas por medio del uso de extractos acuosos vegetales (Pabón-Guerrero *et al.*, 2021), entre otros.

Dentro de estos métodos, los métodos de síntesis químicos son los más empleados debido a su bajo costo de producción y alto rendimiento (Ali *et al.*, 2016). Algunos de los procedimientos empleados en los métodos descritos se muestran en la imagen 4.

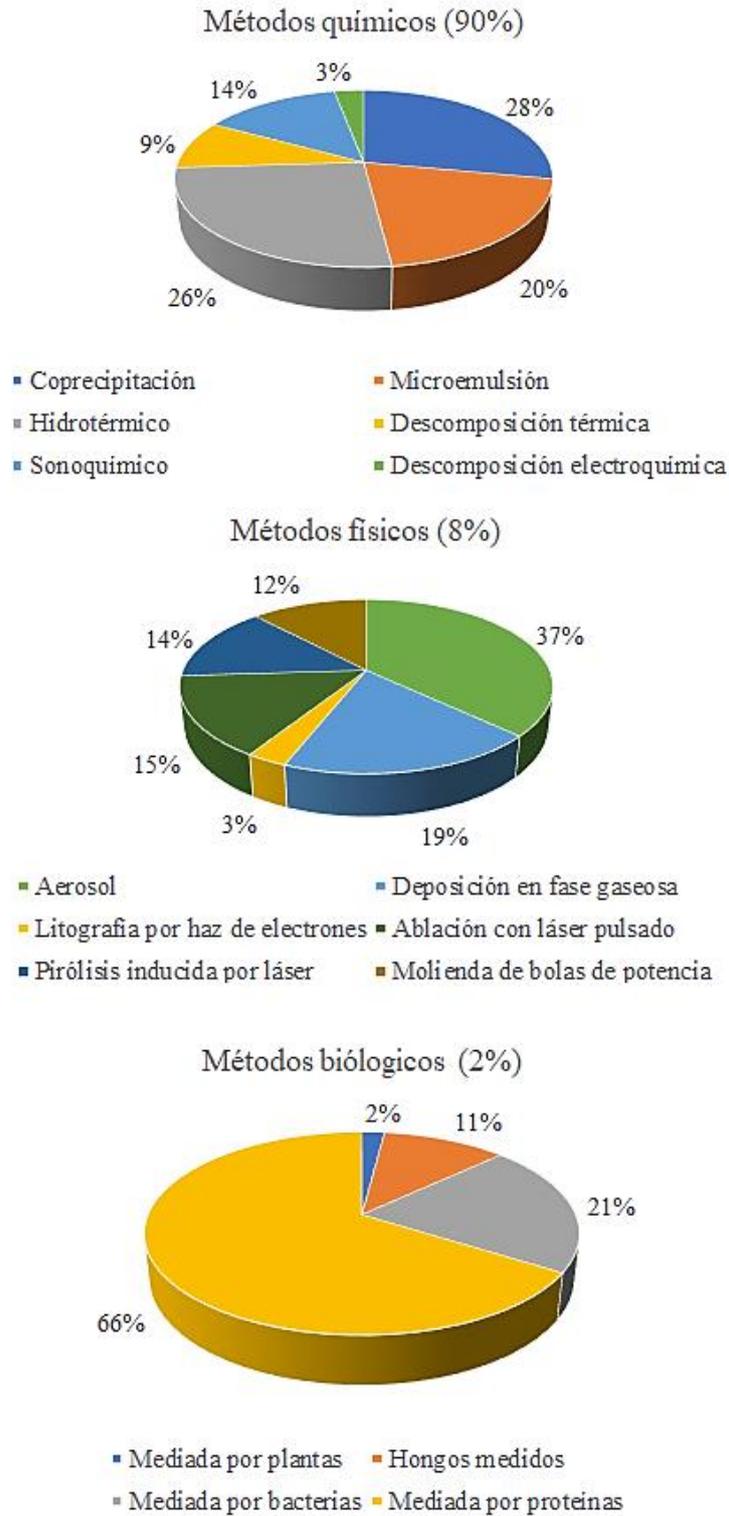


Imagen 4. Comparación de las técnicas de síntesis de óxidos de hierro mediante diferentes metodologías (Ali et al., 2016).

2.4.1. Magnetita

En la industria, la magnetita destaca gracias a que presenta una buena actividad catalítica, a la capacidad de ser modificadas a través de soportes de ciertas especies químicas y a sus propiedades ferromagnéticas que le permiten ser separada de los medios de reacción cuando se le es aplicado un campo magnético de una intensidad apropiada. Aunque puede ser preparada con facilidad, existen yacimientos a nivel mundial de los cuales puede ser extraída y posteriormente ser purificada. También es utilizada como soporte versátil de un gran número de catalizadores, así como para el tratamiento y eliminación de residuos y agentes contaminantes en agua.

Químicamente la magnetita es un óxido mixto de hierro que se compone por un 27.6% de oxígeno y un 72.4% de hierro. Cristaliza en un sistema cúbico centrado en las caras con una estructura de espinela inversa (Carriazo *et al.*, 2016). La celda unitaria cuenta con propiedades llamativas debido a la presencia de cationes no equivalentes en dos estados de valencia, Fe^{2+} y Fe^{3+} , en la estructura cristalina que conlleva a la formación de una estructura magnética única (Gawande *et al.*, 2013). Esta celda unitaria cuenta con 56 átomos, 32 son de oxígeno y 24 son cationes hierro, 16 de estos cationes están en forma férrica (Fe^{3+}) y 8 en forma ferrosa (Fe^{2+}). Los átomos de oxígeno forman una celda unitaria centrada en las caras y los cationes de hierro alojados en los espacios intersticiales, se encuentran en posiciones tetraédricas los cationes Fe^{3+} y en posiciones octaédricas se alojan cationes Fe^{3+} y Fe^{2+} por igual.

En su estructura las dos posiciones cristalinas forman parte de dos subredes cúbicas intercaladas con contribuciones de momentos magnéticos desiguales y antiparalelos. Esto da lugar al comportamiento ferromagnético a temperaturas menores a la temperatura de Curie.

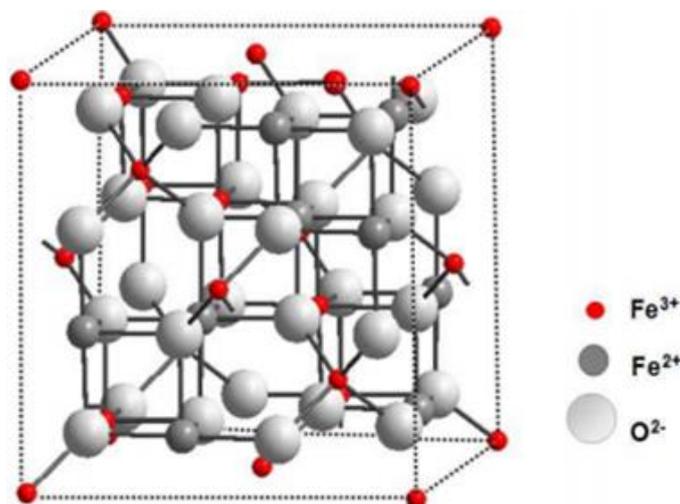


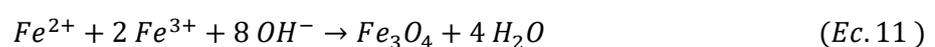
Imagen 5. Estructura espinela inversa magnetita (Carriazo *et al.*, 2016).

Por encima de la temperatura de Curie el óxido muestra un comportamiento paramagnético, es decir, al aplicar un campo externo adoptan un comportamiento magnético y al removerlo pierden este comportamiento (Rodríguez López, 2012). Las propiedades físicas y químicas pueden ser modificadas en función de las condiciones de reacción al ser sintetizada (Ali *et al.*, 2016). En la tabla 5, se presentan las características principales de la magnetita natural.

Tabla 5. Características generales de la magnetita natural (Carraiazo *et al.*, 2016).

Fórmula química	Fe₃O₄
Clase	Óxido
Grupo	Espinela
Tipo de celda unitaria	Cúbica (espinela inversa)
Grupo espacial	<i>Fd3m</i> , a = 8.40 Å; Z = 8
Posiciones en DRX	Valores del espacio interplanar <i>d</i> (Å): 2.96-2.53-1.61-1.48-1.09
Color	Negro
Brillo	Metálico
Densidad	5.2 g cm ⁻³
Óptica	Opaco, de color gris e isotrópico
Magnetismo	Ferromagnética
Forma de presentarse en la naturaleza	Cristales octaédricos, raramente en dodecaédricos. Masivo diseminado en agregados, gránulos compactos, también en arenas sueltas magnéticas

Generalmente, las magnetitas se sintetizan agregando una base a una mezcla acuosa de Fe²⁺ y cloruro de Fe³⁺ en una proporción molar 1:2, generando un sólido de color negro. La reacción química de precipitación de Fe₃O₄ (Escobaro *et al.*, 2019) es seguida mediante la ecuación 11:



En los sistemas catalíticos homogéneos, la separación de catalizador en el proceso final de la reacción es un proceso complejo. En comparación, los procesos en los catalíticos heterogéneos, el proceso de

separación es más simple. En este sentido, la Fe_3O_4 es usada con frecuencia en catálisis heterogénea por su comportamiento ferromagnético o paramagnético con una susceptibilidad magnética que puede alcanzar ordenes de magnitud de hasta 10^6 , fácil preparación, baja toxicidad, baja solubilidad, entre otras características. Entre sus aplicaciones se encuentra su uso como catalizador en síntesis orgánicas, en el campo de la medicina para tratamientos terapéuticos, como soporte de catalizadores de metales de transición, en catálisis ambiental, entre otras (Carriazo *et al.*, 2016).

2.5. Soportes

Un soporte es un sólido poroso, prácticamente inerte, en el cual se deposita y dispersa el agente catalítico. Poseen una elevada porosidad y, por tanto, una elevada área superficial para que la relación de sitios activos por unidad de volumen sea alta y la difusión de reactivos y productos a través de su estructura resulten favorecidos. En la tabla 6. se muestra el área superficial de los soportes más utilizados.

Su forma física depende de las condiciones de reacción como variación de temperatura, caída de presión o el diseño del reactor. Puede presentarse en forma esférica, anillos, mallas, hojuelas, pastillas, entre otras. Sílica de gel, alúmina, montmorillonitas, zeolitas y carbón vegetal, son algunos de los soportes más utilizados por ser económicos además de ser estables química y termodinámicamente

Tabla 6. Área superficial de los soportes más utilizados (Vargas-Rodríguez & Obaya-Valdivia, 2019).

Soporte	Área superficial (m^2g^{-1})
Sílica de gel	300-600
Alúmina	100
Montmorillonitas	50-100
Zeolitas	300-600
Carbón vegetal	200-1200

2.5.1. Haloisita

La haloisita es un aluminosilicato de dos capas (una capa octaédrica de alúmina y otra tetraédrica de óxido de silicio) de características similares al caolín, tiene una estructura tubular, predominantemente hueca. La haloisita es una materia prima económica debido a que se puede extraer como mineral bruto (Shchukin *et al.*, 2015) con una amplia distribución en suelos tropicales muy húmedos y regiones subtropicales. También, está formada por la meteorización de varios tipos de rocas ígneas y no ígnea (Carrillo *et al.*, 2014). La haloisita es un material de bajo costo, aproximadamente \$4 por kg (el precio puede variar debido al proceso de purificación) y su suministro global supera los miles de toneladas por año, a diferencia de otros materiales como nanotubos de carbón, que alcanzan un precio de \$500 por kg (Yuan *et al.*, 2015).

Esta arcilla puede ser considerada como un polimorfo hidratado de la caolinita con láminas curvas capaz de ubicar moléculas de agua en el espaciado interplanar, con una fórmula molecular $Si_2Al_2O_5(OH)_4 \cdot H_2O$. La haloisita hidratada presenta un espaciado basal de 1 nm (10 Å) y decrece a 0.72 nm (7.2 Å) con la deshidratación. La deshidratación ocurre entre 70 a 100 °C y el colapso de la estructura se presenta a 400 °C. Puede adoptar diferentes morfologías como esferas, tubos, placas o listones, sin embargo, la tubular es la morfología más comúnmente encontrada debido a que se encuentra relativamente mejor cristalizada.

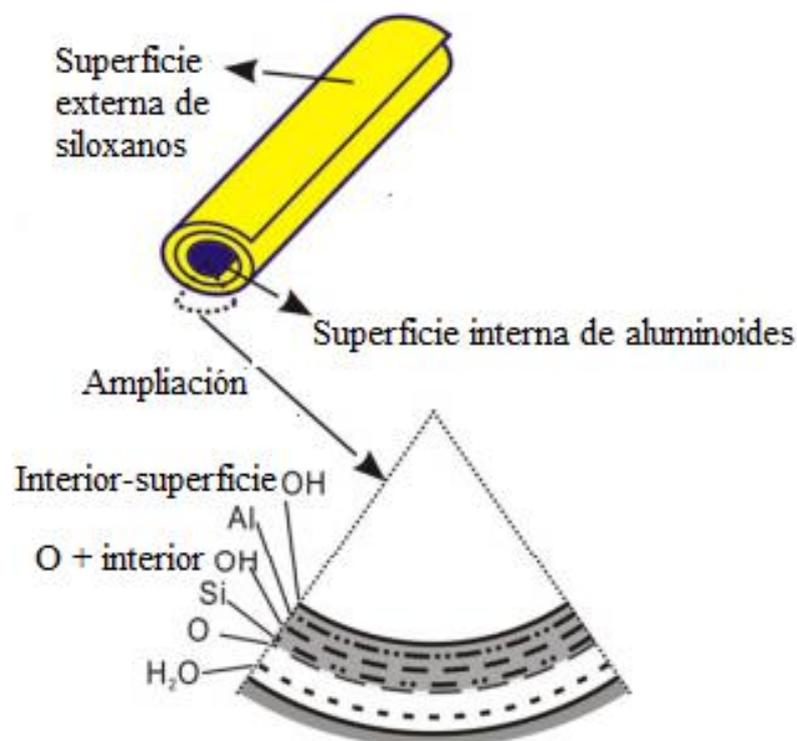


Imagen 6. Estructura de los NHTs (Yuan et al., 2015).

Los parámetros morfológicos de la haloisita como longitud, diámetro interno, diámetro externo, proporción y espesor del tubo pueden variar significativamente de acuerdo con el depósito natural del cual es extraído. Esta diversidad se debe a la formación de haloisita bajo diversas condiciones de cristalización y ocurrencias geológicas (Yuan *et al.*, 2015). En la tabla 6 se presentan los parámetros morfológicos en función de la ubicación de extracción.

Su descubrimiento se conoce hace más de cien años y en un inicio se utilizó para la cerámica. Actualmente su uso es más amplio y específico, por ejemplo, en la cosmética, agricultura, fines medicinales, catálisis, etcétera (Blagojević *et al.*, 2020). Particularmente en catálisis heterogénea, la haloisita es un material alentador como soporte catalítico debido a las características químicas de la doble capa de tipo sílica-alúmina que conforma el material y a sus propiedades texturales (Carrillo *et al.*, 2014).

Gracias a las superficies activas que tienen los NHTs, han sido utilizados como absorbentes para eliminar de manera eficaz tintes como rojo neutro, azul de metileno, verde malaquita, rodamina y azul de cromo aniónico, de efluentes acuosos (Vargas-Rodríguez *et al.*, 2021).

Tabla 7. Parámetros morfológicos y texturales de haloisita de diferentes depósitos naturales (Yuan *et al.*, 2015).

Depósito	<i>L</i> (nm)	<i>D</i> (nm)	<i>D</i> (nm)	<i>T</i> (nm)	<i>As</i> (m²g⁻¹)	<i>V_{tp}</i> (cm³g⁻¹)
Camel Lake, South Australia	800-900	40-64	17-23	15-21	49.5	0.25
Kalgoorlie, Western Australia	3500-4500	33-39	17-21	5-11	40.3	0.08
Siberia, 85 km NW of Kalgoorlie, Western Australia	200-5000	40-55	12-22	8-20	81.6	0.18
Northland, New Zealand	100-300	19-40	8-26	8-18	23.2	0.13
Matauri Bay, Northland, New Zealand	100-3000	50-200	15-70	20-100	22.1	0.06
Jarrahdale, Western Australia	50-1000	30-80	10-30	10-25	44.6	0.12
Dragon Mine, Utah, USA	50-1500	20-150	5-30	5-50	57.3	0.12
Bay of Plenty, New Zealand	100-1500	30-50	10-20	8-12	33.3	0.09

En el estado de Hidalgo, México, se realizó la evaluación y determinación de factores fisicoquímicos de los suelos de características ácidas, para estudiar el desarrollo de prácticas agronómicas. Los suelos estudiados presentan una fracción de arcilla que está caracterizada por caolinita, haloisita y óxidos de hierro (goethita) (Acevedo-Sandoval *et al.*, 2010).

2.6. Preparación del catalizador

La preparación de catalizadores determina gran parte de sus propiedades físicas y químicas, su actividad catalítica y su influencia en el proceso principal (Rodríguez-Gregorich & Ramos-Sánchez, 2011). La metodología de preparación tiene un gran número de variables, por lo que los procedimientos de elaboración son complejos.

Los catalizadores puros, sin soporte, son obtenidos por algún método químico o de metalurgia, basado en la cristalización, precipitación o reducción. Para la preparación de un catalizador soportado, en primer lugar, se prepara el soporte y su incorporación se efectúa mediante los siguientes métodos de preparación (Vargas-Rodríguez & Obaya-Valdivia, 2019).

- a) Impregnación: La solución del compuesto se prepara a una concentración determinada, para después disolver una proporción adecuada del promotor. Posteriormente se agrega el soporte, generando una suspensión. Ésta se agita y se evapora aproximadamente a 60-80 °C hasta observar que se deposite el soluto en el soporte. Se separa por filtración y finalmente el sólido se seca.
- b) Coprecipitación: Se mezclan las soluciones seleccionadas a un pH previamente determinado, el precipitado se separa mediante filtración o centrifugación, y se lava para eliminar impurezas en el catalizador.
- c) Deposición o precipitación: Se prepara una solución del componente activo y el promotor, se le adiciona el soporte, formando una suspensión. A esta suspensión se le agrega una tercera sustancia para generar la precipitación del agente activo sobre el soporte

Otras técnicas de preparación son: electrodeposición, adsorción del líquido o vapor y deposición sobre la superficie del portador por descomposición química (Rodríguez-Gregorich & Ramos-Sánchez, 2011).

2.7. Caracterización y evaluación del catalizador

La caracterización de un catalizador tiene como finalidad conocer cualitativa y cuantitativamente cómo está constituido el catalizador y qué alteraciones sufre como consecuencia de un tratamiento térmico, por ejemplo, una reacción química. La caracterización de un catalizador nos proporciona información sobre su composición química y estructura, textura, actividad y selectividad catalítica (Curia, 2010). A

continuación, se presentan tres técnicas analíticas de frecuente uso en la caracterización de catalizadores.

2.7.1. Adsorción-Desorción N₂

Dentro de las propiedades más importantes de catalizadores, absorbentes industriales, pigmentos cerámicos y materiales de construcción, se encuentra el área superficial específica (As), volumen de poro (Vp), distribución y diámetro de tamaño de poro.

Para determinar estas propiedades se aprovecha el fenómeno de adsorción. Como se mencionó anteriormente, durante la adsorción las fuerzas moleculares en la superficie de un sólido se encuentran en estado de instauración, para lograr el equilibrio responden atrayendo y reteniendo gases o sustancias. En la adsorción se le denomina al material o catalizador como adsorbente, y a la sustancia retenida adsorbato. La adsorción se puede realizar en monocapa y en multicapas. Considerando las fuerzas que intervienen en la adsorción de gases sobre superficies sólidas, se puede clasificar en dos tipos de adsorción: la adsorción física o de Van der Waals y la adsorción química o activada.

La adsorción ocurre cuando el adsorbato se encuentra cerca de su punto de ebullición, es decir, cuando se utiliza N₂ el experimento se realiza a la temperatura de ebullición de este (77 °K) hasta absorber una monocapa. Los gases más utilizados son N₂, Kr y Ar y CO₂. Posteriormente se traza un gráfico del volumen adsorbido en función de la presión relativa, la curva obtenida es conocida como isoterma de adsorción. La adsorción continua en multicapas y enseguida ocurre la condensación capilar para finalmente realizar la desorción. Cuando la isoterma de adsorción y desorción no coinciden forman una curva o lazo de histéresis. Esto se debe a la condensación capilar en los poros del catalizador. Generalmente los equipos utilizados para la medición del As, distribución de tamaño de poro, dan respuesta en un intervalo de 0.01 a 2000 m² g⁻¹ y 0.3 a 400 nm respectivamente. Los poros se clasifican con base en su tamaño como se muestra en la tabla 8.

Tabla 8. Clasificación de poros (Vargas-Rodríguez *et al.*, 2014).

Tipo de poro	Dimensiones	Gas en adsorción
Ultramicroporos	Tamaño menor a 7 nm	CO ₂
Microporos	Tamaño menor a 2 nm	Kr y Ar
Mesoporos	2 nm < Tamaño < 50 nm	N ₂
Macroporos	Tamaño > 50 nm	N ₂

La forma de la isoterma corresponde a la textura del sólido poroso. De acuerdo con la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC por sus siglas en inglés) existen seis tipos de isotermas de adsorción posibles (imagen 7) (Vargas-Rodríguez *et al.*, 2014). Para la caracterización de los catalizadores las isotermas más comunes, son las isotermas de tipo I, II, IV y VI (Leofanti *et al.*, 1988).

Las isotermas de tipo I son características de catalizadores o materiales microporosos, se presentan a presiones bajas debido a la interacción entre las paredes del poro y el adsorbato (Vargas-Rodríguez *et al.*, 2014). Las moléculas adsorbidas por el sólido forman una monocapa completa, con una interacción fuerte entre el adsorbato y el adsorbente fuerte. Esta isoterma es la única que se presenta en la quimisorción (Vargas-Rodríguez & Obaya, 2018).

Las isotermas de tipo II corresponden a catalizadores o materiales macroporosos. A presiones relativas bajas se observa la formación de monocapas y a presiones relativas altas se observa la formación de multicapas.

La isoterma de tipo III ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbente es baja. Por lo que la isoterma es convexa al eje de la presión relativa. Absorbida una molécula, ésta actúa como sitio libre para que otra molécula se adsorba y forme multicapas.

La isoterma tipo IV es característica de sólidos mesoporosos. Presenta un incremento de la cantidad adsorbida importante a presiones relativas intermedias, y ocurre mediante un mecanismo de llenado de multicapas. Actúan de manera similar, a presiones relativas bajas y altas, a las isotermas de tipo II.

La isoterma tipo V, al igual que la isoterma tipo III, es característica de interacciones adsorbato-adsorbente débiles, pero a diferencia de la isoterma tipo III el trazado final no es asintótico. Tanto en las isotermas tipo IV y V, se presenta, no solo una adsorción en multicapas, sino también una condensación en los poros y capilares del adsorbente.

La isoterma tipo VI es poco frecuente. Presenta una forma escalonada y es típica de materiales uniformes ultramicroporosos o no porosos. La cantidad de sustancia adsorbida cambia bruscamente cuando la presión relativa P/P_0 es igual a la unidad. Se presenta con gases nobles que son adsorbidos por carbón activado.

El tipo de poro se determina a través de las isotermas de adsorción-desorción. La desorción se presenta a presiones relativas inferiores a la adsorción, generando un ciclo de histéresis en la isoterma (Leofanti *et al.*, 1988).

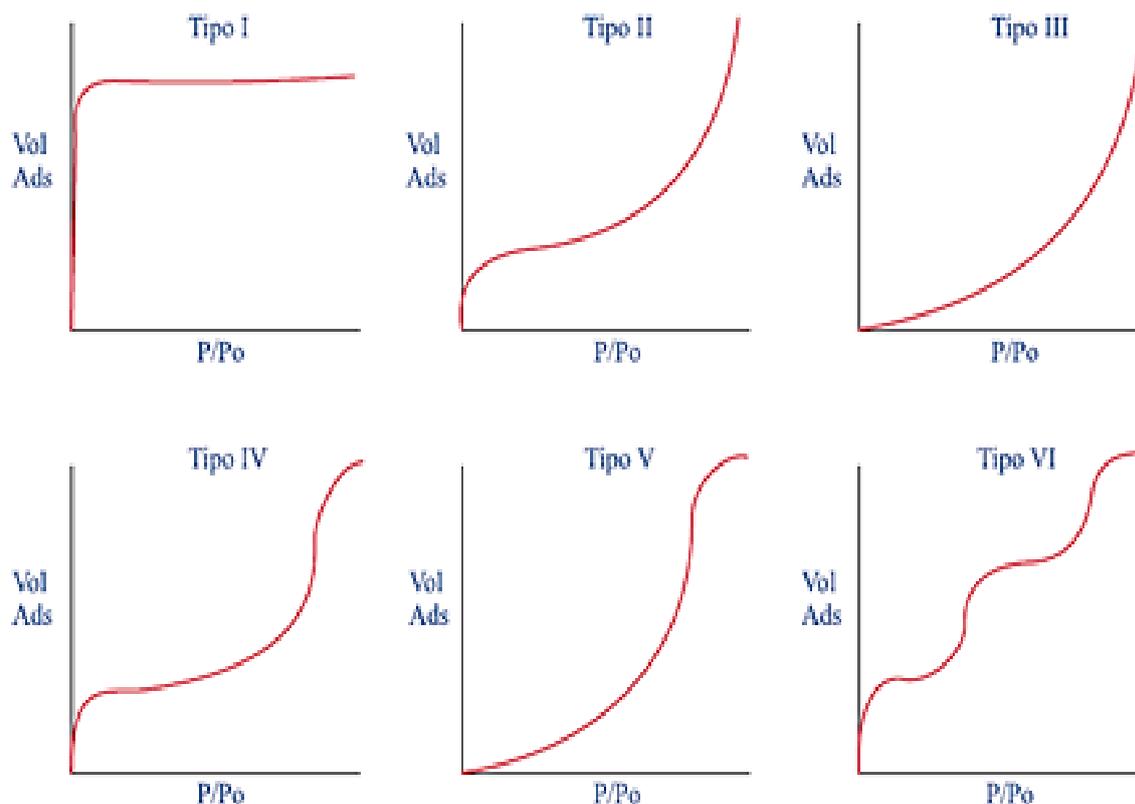


Imagen 7. Tipos de isothermas de adsorción (Vargas-Rodríguez et al., 2014).

Los métodos de cálculo para la obtención del A_s y las propiedades texturales dependen del mecanismo de la adsorción. Uno de los métodos más conocidos, es el método Brunauer-Emmet-Teller (BET). Dicho método supone la formación de monocapa sobre la superficie y sobre esta, otras capas, lo cual se le denomina multicapas. Los resultados se ajustan en forma lineal a la ecuación de BET. Con el gráfico del volumen adsorbido en función de la presión relativa se obtienen la ordenada al origen y pendiente, para finalmente calcular A_s utilizando la ecuación 12 y ecuación 13. (Leofanti *et al.*, 1988).

$$\left(\frac{1}{V_{ads} \left(\frac{P_0}{P} - 1 \right)} \right) = \frac{1}{V_m c} + \frac{c - 1}{V_m c} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (Ec. 12)$$

Donde:

P = Presión del gas adsorbido (nitrógeno)

P_0 = Presión de saturación del gas adsorbido

V_{ads} = Volumen del gas adsorbido en condiciones estándar de temperatura y presión (1 atm y 20 °C)

V_m = Volumen de gas adsorbido, correspondiente a la formación de una monocapa sobre la superficie.

c = Constante

$$A_s = \left(\frac{V_m}{22414} \right) N_A \sigma \quad (\text{Ec. 13})$$

Donde:

N_A = Número de Avogadro

σ = Área cubierta por una molécula de nitrógeno (0.162 nm²)

Otro método conocido, es el método de la isoterma de Langmuir, basado en la consideración de que la absorción solo ocurre en una capa monomolecular, es localizada y el calor de la absorción es independiente del recubrimiento de la superficie. De igual manera el método MET, los datos se ajustan a la ecuación 14.

$$\frac{P}{W} = \frac{1}{W_m K} + \frac{1}{W_m} (P) \quad (\text{Ec. 14})$$

Donde:

P = Presión de equilibrio del soluto en el gas

W = Volumen de gas adsorbido por el sólido

W_m = Volumen adsorbido por una monocapa que cubre toda la superficie del sólido

K = Constante asociada al calor de adsorción y relacionada con los lugares ocupados y libres en la superficie del adsorbente

En la tabla 9 se muestran algunos de los métodos de cálculo de A_s y propiedades texturales en función del mecanismo de reacción.

Tabla 9. Método de cálculo para la obtención del As y propiedades texturales de los materiales en función del mecanismo de reacción (Vargas-Rodríguez *et al.*, 2014).

Mecanismo	Intervalo de P/Po	Modelo o método de cálculo
Llenado de microporos	1x10 ⁻⁷ a 0.02	Teoría de la densidad funcional (DFT)
		Gran Montecarlo Canónica (GCMT)
		Horvath-Kavazoe y Saito-Foley (HK y ST)
		Dubinin-Radushkevich (DR)
		Dubinin-Astakov (DA)
Formación de submonocapas	0.01 0.1	Dubinin-Radushkevich (DR)
Monocapas completas	0.05-0.3	Brunauer-Emmet-Teller (BET)
		Langmuir
Multicapas	>0.1	Brunauer-Emmet-Teller (BET)
		T-plot de Boer
Condensación capilar	>0.35	Barret-Joyner-Halenda (BJH)
		Dollimore-Heal (DH)

2.7.2. Difracción de rayos-X (DRX)

La difracción de rayos-X (DRX) de polvos es una técnica de análisis de alta velocidad, simple y, aún más importante, no destructiva. Estas características, permiten catalogar a la DRX como una herramienta de investigación en distintas áreas del estado sólido, química, mineralogía y ciencia de materiales, entre otras.

Es utilizada para la identificación y cuantificación de las fases presentes de un material sólido, para el estudio de la reacción en sólidos y transformaciones de fases, el estudio de la formación de soluciones sólidas, el análisis cuantitativo de fases, determinación del tamaño de cristal y la obtención de los parámetros de red de la celda unitaria, determinación de la estructura cristalina.

Todo sólido cristalino conocido posee un patrón de DRX propio, este patrón es utilizado para la identificación de un material desconocido. Mediante la comparación de un patrón experimental de rayos-X de una muestra desconocida, con los patrones de referencia de la base de datos de ICDD (International Center for Diffraction Data) o PDF (Powder Diffraction File) se realiza el proceso de identificación. En la imagen 8 se muestra el patrón de difracción de una muestra inicialmente desconocida, que se identificó con la comparación directa de los patrones de referencia ICDD y en la imagen 9, la tarjeta correspondiente al compuesto.

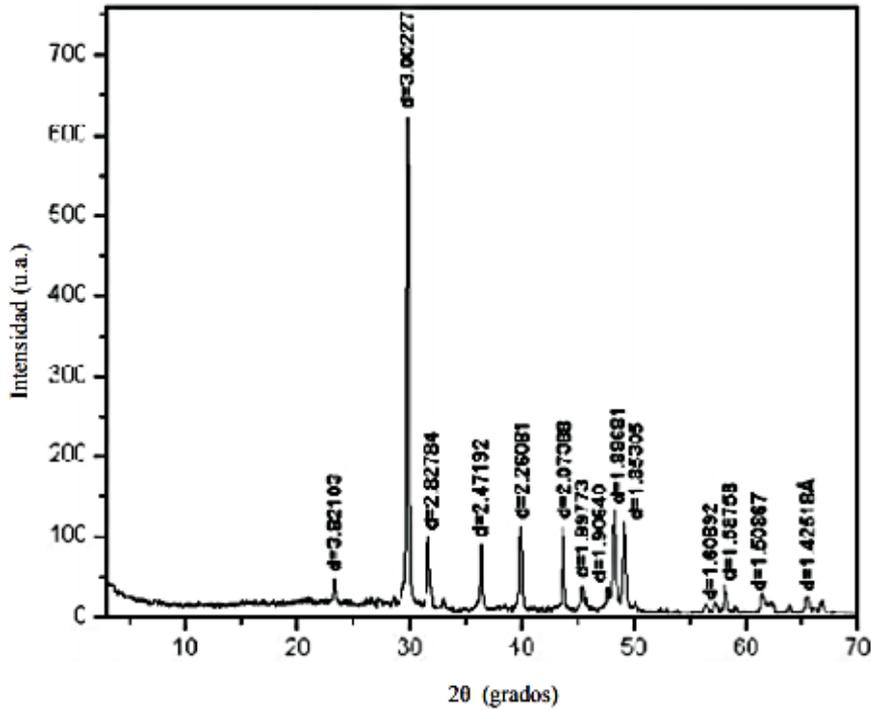


Imagen 8. Identificación de compuesto CaCO_3 , comparado con los patrones de referencia ICDD, tarjeta 05-0586 (Vargas-Rodríguez *et al.*, 2014).

Pattern: 00-005-0586		Radiation = 1.540600		Quality: High			
CaCO_3 Calcium Carbonate Calcite, syn		d (Å)		h			
		3.86000 12 0 1 2 3.06227 100 0 0 4 2.84500 3 0 0 5 2.48450 14 1 1 0 2.23500 18 2 0 2 2.06400 18 2 0 2 1.92700 5 0 0 2 1.91300 17 0 1 6 1.87500 17 1 1 6 1.83600 4 2 2 2 1.68400 8 1 2 2 1.46700 2 1 1 4 1.52500 5 2 1 4 1.51800 4 2 1 8 1.51000 3 1 1 9 1.47300 2 1 2 6 1.44000 4 2 2 6 1.42200 3 0 0 12 1.34600 1 2 1 10 1.33900 2 0 2 10 1.28700 2 1 2 8 1.28400 1 3 0 6 1.24700 1 2 2 6 1.23500 2 1 1 12 1.18600 1 3 1 7 1.17950 3 2 1 10 1.17300 1 0 1 14 1.15300 3 1 3 4 1.14700 1 2 2 6 1.12400 1 1 2 11 1.06130 1 2 0 14 1.04730 3 4 0 8 1.04470 1 2 1 8 1.03920 2 1 0 13 1.02340 1 2 0 12 1.01180 2 3 0 12 0.98950 1 3 2 1 0.98460 1 2 3 7 0.97820 1 1 3 10 0.93750 3 1 1 14 0.96550 2 3 2 4 0.96360 4 0 4 8 0.95620 1 0 2 8 0.94780 2 4 2 8 0.93760 2 2 2 12		k		l	
Lattice: Rhombohedral S.G.: R-3c (167) a = 4.98900 c = 17.06200 Z = 6		Mol. weight = 100.09 Volume [CC] = 367.78 D _x = 2.711 D _m = 2.710 H _{ker} = 2.00					
Optical data: A=1.487, B=1.658, Sign- General comments: A additional weak reflections [indicated by brackets] were observed. Color: Colorless. Additional pattern: See ICSD 16710, 20179, 28827, 18164, 18165 and 18166 (PDF 01-072-1214 an 01-072-1932); ICSD 73446 (PDF 01-081-2027); ICSD 79673 (PDF 01-083-0577); ICSD 79674 (PDF 01-083-0578). Sample source or locality: Sample from Malenco (Italy) Chemical Works. Analysis: Spectroscopic analysis: +0.1% Sr, +0.01% Ba, +0.001% Al, B, Cs, Cu, K, Mg, Na, Si, Sr, +0.0001% Ag, Cr, Fe, Li, Mn. Temperature of data collection: Pattern taken at 26 C. General comments: Other forms aragonite. General comments: Pattern reviewed by Parks, J., McCarthy, O., North Dakota State Univ., Fargo, North Dakota, USA., ICDD Grant #N-401(1992). General comments: A agrees well with experimental and calculated patterns. Data collection flag: Ambient.							
Swanson, Fuy <i>et al.</i> , Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, volume II, page 51 (1953) CAS Number: 13397-26-7							
Radiation: CuKα1 Lambda: 1.54050 SS FOM: F30=57(0.0159,33)		Filter: Beta d-sp: Not given					

Imagen 9. Tarjeta 05-0586, ICDD del CaCO_3 (Vargas-Rodríguez *et al.*, 2014).

En la identificación de las fases o pureza de una muestra, cada fase cristalina presente contribuye al patrón de DRX. Éste se visualizará como una superposición de patrones de difracción individuales correspondiente a cada una de las fases que conforman la muestra. Así, se logra identificar impurezas como: reactivos que no reaccionaron en su totalidad, subproductos de reacción y contaminantes. Para ser identificado, además de ser cristalina, la impureza debe estar presente en una cantidad mayor al 3% de compuesto para que sea detectada por el difractor.

Finalmente, la técnica nos permite obtener una aproximación del tamaño cristalino de la muestra al analizar los anchos de los picos en el difractor. El tamaño de cristalito es inversamente proporcional al ancho del pico. El tamaño de cristalito se obtiene mediante la ecuación de Scherrer (Ec. 15) (Vargas-Rodríguez *et al.*, 2014).

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{Ec. 15})$$

Donde:

D = Tamaño promedio de partícula

k = Constante en función de la forma de la partícula

λ = Longitud de onda de la radiación incidente

β = Ancho del pico en radiantes

θ = Ángulo de incidencia

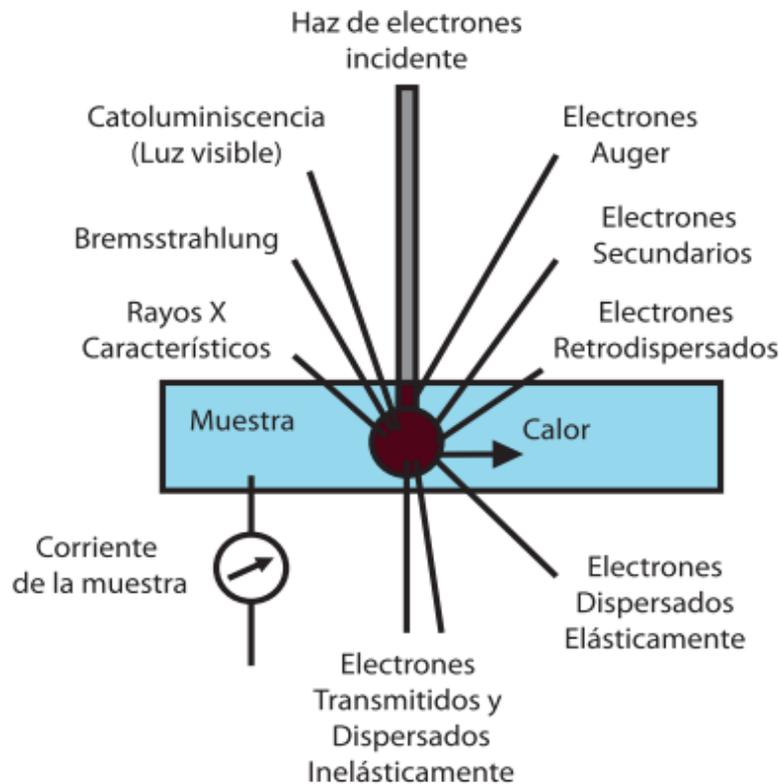
La constante de Scherrer, k , varía en función de distintos parámetros como la forma del cristalito y el método utilizado para calcular el tamaño. Dado esta complejidad, se suele tomar como valor de la constante la unidad. También se utiliza frecuentemente valores cercanos a la unidad (como $k = 0.9$) (Martínez, 2018).

2.7.3. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Dentro de las técnicas de microscopía se encuentran la microscopía electrónica de barrido (MEB), la microscopía electrónica de transmisión (MET) y la microscopía de la fuerza atómica (MFA), que además de proporcionar información morfológica y tamaños a nivel nanométrico, también permiten obtener información más amplia del material, incluso a niveles atómicos.

La microscopía elegida para la caracterización de nuestro catalizador será la MEB, esta técnica se basa en la incidencia de un haz de electrones sobre una muestra problema y las señales que surgen son

captadas por detectores especializados para posteriormente proyectarse sobre una pantalla digital en los microscopios modernos. Los electrones de incidencia interactúan con los átomos de la muestra problema, perdiendo energía conforme penetran en ella. En esta interacción se emiten varios tipos de señales: electrones retrodispersados, electrones secundarios, electrones Auger, luminiscencia, rayos-X, electrones dispersados elásticamente, electrones transmitidos y dispersados inelásticamente.



Electrones secundarios

Imagen 10. Señales de excitación producidas por la interacción de haz de electrones con los átomos de la muestra (Vargas-Rodríguez *et al.*, 2014).

La información que se pueden obtener resultado de esta técnica es: morfología de la superficie, simulación 3D empleando la escala de grises, composición de elementos (acoplado a un espectrómetro de dispersión), cristalografía superficial (acoplado un detector de electrones retro dispersados). Sus áreas de aplicación son amplias, se utiliza en el estudio y conservación de obras antiguas, arqueología, metalografía, fractografía, entre otras.

El equipo común consta de diversos componentes, un cañón de electrones con un filamento que actúa como emisor o fuente de iluminación, un sistema de lentes electromagnéticas encargado de focalizar y reducir a un diámetro muy pequeño el haz de electrones generado por el filamento, un sistema de barrido, uno o varios sistemas de detección que transforman la interacción en una señal eléctrica, un

sistema de vacío. Equipos más especializados cuentan con una cámara que captura los patrones de Kikuchi para los análisis cristalográficos.

Las imágenes de las muestras pueden ser obtenidas mediante electrones secundarios o mediante electrones dispersados. Las imágenes de electrones secundarios proporcionan una imagen más real de la superficie de la muestra. Mientras que la imagen de electrones retrodispersados, presentan imágenes donde las fases son más claras u oscuras en función del número atómico de estas. Esto se puede observar en las siguientes imágenes, que corresponden a las imágenes obtenidas por MEB de vidrio reforzado con fibra corta termoplástica mediante electrones secundarios (imagen 11) y electrones retrodispersos (imagen 12).

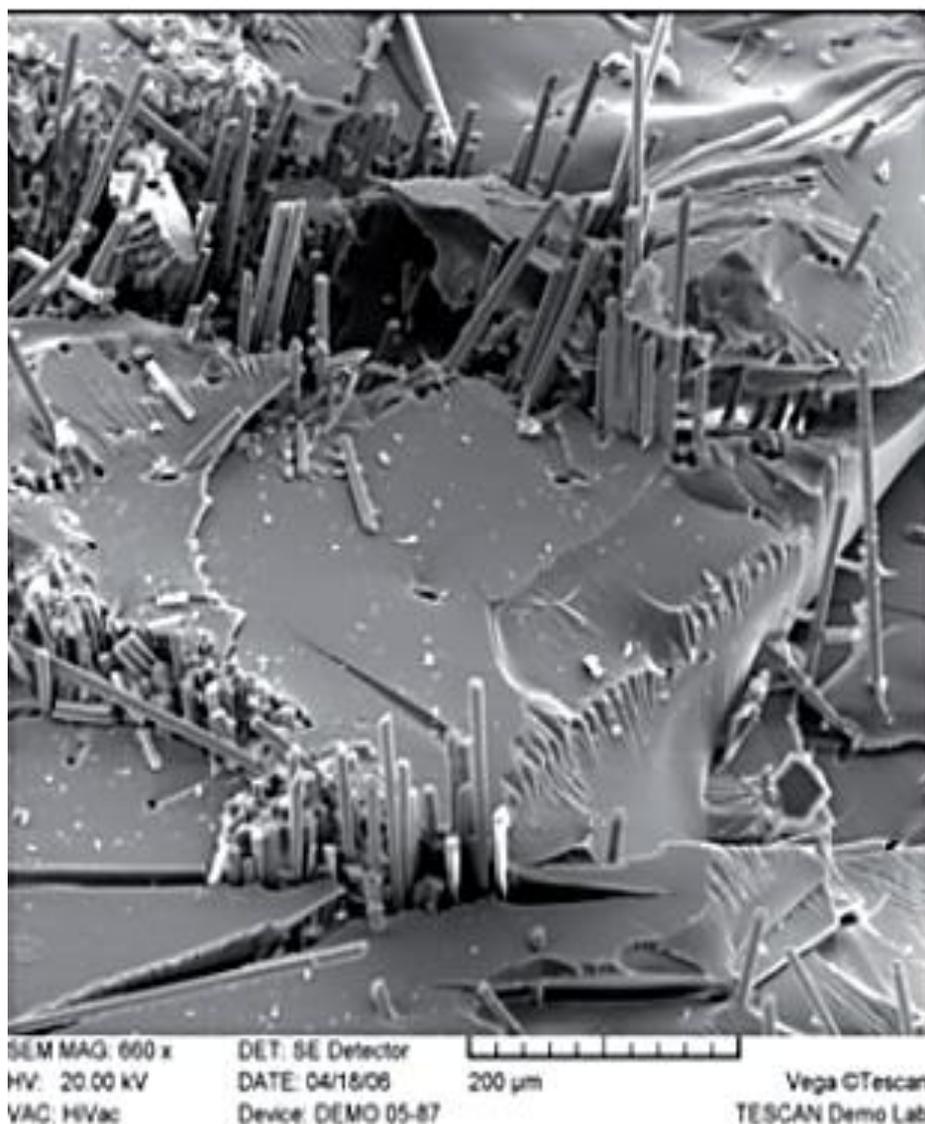


Imagen 11. Imagen MEB de vidrio reforzado con fibra corta termoplástica con electrones secundarios recubierta con platino (Vargas-Rodríguez *et al.*, 2014).

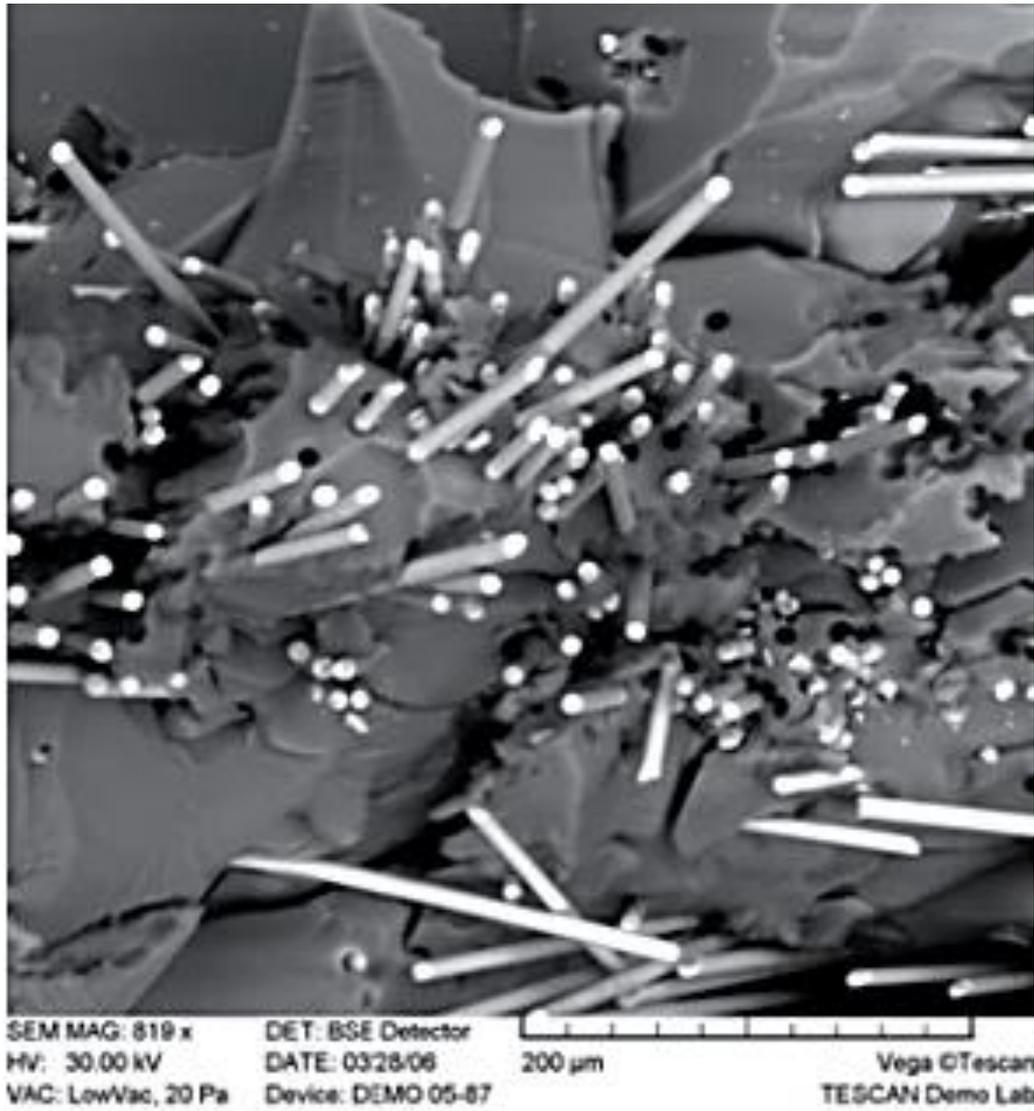


Imagen 12. Imagen MEB de vidrio reforzado con fibra corta termoplástica con electrones retrodispersos sin recubrimiento (Vargas-Rodríguez *et al.*, 2014).

2.8. Diseño de experimentos

En la industria, las limitaciones de costos y materiales exigen que se alcancen condiciones óptimas mediante experimentación mínima (Pignatello *et al.*, 2006). En consecuencia, científicos han recurrido al modelado empírico basado en la metodología de diseño de experimentos a través de algunas técnicas de optimización basadas en computadora, fundamentada en la metodología de superficie de respuesta que representan el uso de diseños experimentales apropiados y la aplicación de ecuaciones polinómicas (Chakraborty *et al.*, 2013). Hoy en día existe una gran cantidad de paquetes estadísticos, tales como: Minitab Statistical Software, Epi Info, Stat View Software, Microsoft Excel, Design Expert, entre otros.

2.8.1. Design Expert

El software Design Expert, desarrollado por la firma Stat-Ease Inc. Lanzó su primera edición en 1988. Proporciona una amplia gama de herramientas estadísticas y de optimización en la búsqueda de los parámetros que mejor ajustan al proceso a realizar. Ofrece matrices de prueba para la detección de hasta 50 factores. (Infoweb Online, 2014). En 1996, el programa se incorporó a Windows con su quinta versión y continuas actualizaciones, en 2021, se presenta su decimotercera y última versión.

Una herramienta disponible dentro del software es el método de respuesta de superficie (RSM), que nos permite identificar los ajustes del proceso óptimo para obtener un rendimiento máximo usando un número mínimo de experimentos. Es una herramienta de diseño de expresión estadística popular, fácil y eficiente, que permite modelar y optimizar los valores de los parámetros del proceso. La principal ventaja de utilizar RSM metodología de diseño experimental es que esta técnica es rápida y necesita poco tiempo para ejecutar el problema de optimización en comparación con los otros métodos. La técnica permite reducir el número de pruebas experimentales necesarias para identificar el grado de interacción de múltiples factores y sus efectos en un sistema (Al-Musawi *et al.*, 2019). Gracias a que requiere un mínimo de tiempo y experimentación, se considera más eficaz y rentable que los métodos convencionales de formulación (Hooda *et al.*, 2012). Existen diferentes diseños de los RSM, estos diseños son un conjunto de técnicas avanzadas para entender y optimizar la respuesta. Un diseño de Box-Behnken es un tipo de diseño de RSM que no tiene diseño factorial, los puntos de diseño se sitúan en combinaciones de los niveles más altos y bajas de los factores y sus puntos medios. Este tipo de diseño requieren con al menos tres niveles por factor (Minitab, 2022).

Capítulo 3. Propuesta experimental y diseño de experimentos

Con base en la revisión bibliográfica en este capítulo se describe la metodología para la síntesis del catalizador, su caracterización, el desarrollo de la técnica analítica para la cuantificación de cefalexina, el estudio de adsorción, el diseño de experimentos, así como la evaluación del catalizador en la eliminación de cefalexina en medio acuoso.

3.1. Descripción de la síntesis del catalizador

A continuación, se describen los materiales y el procedimiento que serán utilizados para la síntesis del catalizador de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NHTs}$, a partir de sulfato y cloruro de hierro y NHTs.

3.1.1. Materiales, equipo y reactivos

Tabla 10. Materiales, equipos y reactivos utilizados en la preparación del catalizador.

Materiales	Equipos	Reactivos
Barra magnética	Balanza Analítica	Agua desionizada
Condensador	Baño de temperatura	Cloruro de hierro (III)
Embudo de adición	constante	hexahidratado
Espátula	Bomba de reflujo	Hidróxido de amonio
Manguera de hule	Campana de extracción	Nanotubos de haloisita
Matraz redondo de tres bocas de 500 mL	Estufa de calentamiento	naturales (NHTs)
Pipeta graduada de 10 mL	Mufla	Sulfato de hierro (II)
Soporte universal completo	Parrilla de calentamiento	heptahidratado
Termómetro	con agitación magnética	
Vaso de precipitado de 250 mL	Ultracentrífuga	
Vidrio de reloj		

3.1.2. Procedimiento experimental para la síntesis del catalizador

Se montará el sistema de preparación en la campana de extracción (imagen 13). Agregados los NHTs, se continuará con su hidratación con agua desionizada bajo agitación a 600 rpm por 10 min manteniendo una temperatura de 60 °C con el uso de un termómetro. Posterior a la agitación, se agregará por separado el cloruro de hierro (III) y el sulfato de hierro (II) manteniendo la temperatura de calentamiento. Se iniciará un nuevo proceso de agitación magnética a 600 rpm por 30 min. Concluido el tiempo de agitación, se agregará hidróxido de amonio gota hasta alcanzar pH=10. Posteriormente, la temperatura será aumentada a 70 °C, y se dejará llevar a cabo la reacción por 2 h. El producto obtenido de la reacción

anterior será recolectado por filtración y se lavará con agua desionizada en tres ocasiones. El catalizador se dejará secar en la estufa de calentamiento por dos horas a 60 °C y por 2 días a temperatura ambiente.

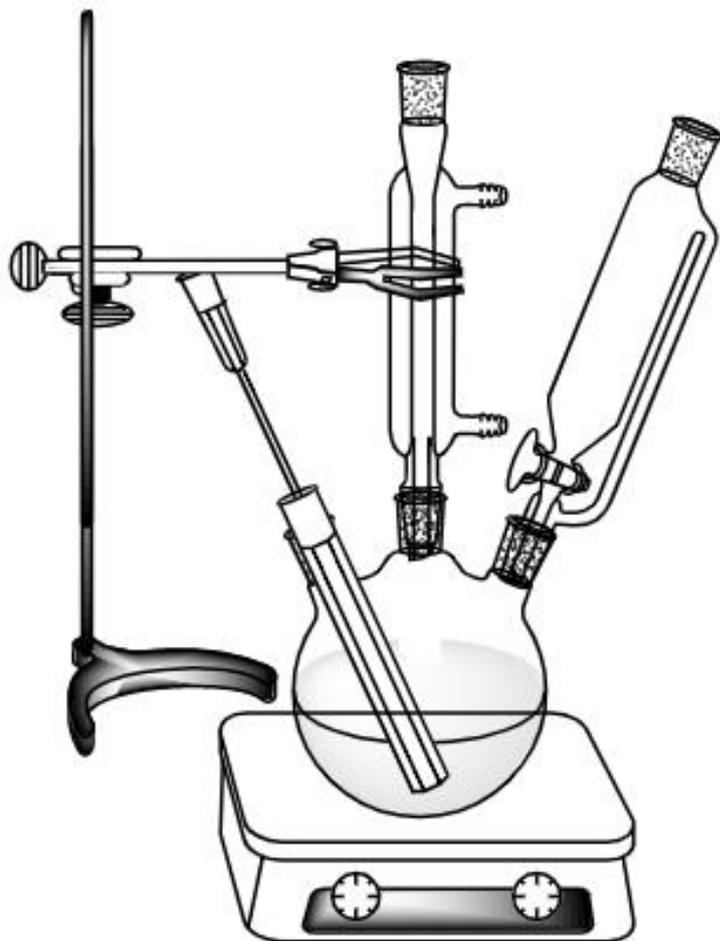


Imagen 13. Montaje experimental.

3.2. Procedimiento experimental para la caracterización de catalizador

Caracterizar al catalizador por Adsorción-Desorción de N₂, Difracción de rayos-X (DRX) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

3.2.1. Adsorción-Desorción de N₂

Desgasificar la muestra al vacío a 573 °K durante 10 h. Determinar las propiedades texturales (área superficial específica, distribución de tamaño de poro, volumen total de poros y tipos de poro) utilizando un equipo Autosorb 1 MP, Quantachrome. Utilizando el software Autosorb 1, calcular el área superficial específica de la muestra mediante el método Brunauer-Emmett-Teller (BET). Determinar el volumen de los poros y la distribución del tamaño de los poros mediante el método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) a 77 K (Vargas-Rodríguez *et al.*, 2021).

3.2.2. Difracción de rayos-X (DRX)

Identificar las fases cristalinas presentes en el catalizador por DRX mediante la técnica de polvos a temperatura ambiente, utilizando un difractómetro de rayos-X Bruker AXS, D8 Advanced Plus con geometría Bragg-Brentano θ - θ con radiación monocromática $CuK\alpha_1$ (Longitud de onda de 1.54056 Å), filtro de Ni para $K\beta$ en la óptica secundaria y un detector Lynxeye de Bruker. Realizar un barrido a un ángulo de 2θ de 2 a 70 grados y un tiempo de recuento por paso de 1.8 segundos. Las condiciones normales de funcionamiento fueron 35 kV y 30 mA. Determinar el tamaño del cristalito promedio mediante la ecuación de Sherrer (Ec. 15) (Vargas-Rodríguez *et al.*, 2021).

3.2.3. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Realizar la caracterización morfológica de la muestra mediante MEB, con un equipo de emisión de campo JEOL JSM 7600F. Las condiciones de trabajo incluyeron un voltaje de aceleración bajo, de 1 a 10 kV, y distancias de trabajo de 4,7 a 7,6 mm. Colocar en un portamuestras una cantidad mínima del catalizador e incidir un haz de electrones provenientes del cañón. Adquirir las micrografías con electrones tanto retrodispersados como secundarios. Este microscopio está equipado con detector de energía de rayos-X (X_ACT Oxford INCA), para microanálisis químicos (Vargas-Rodríguez *et al.*, 2021).

3.3. Desarrollo de la técnica analítica para la cuantificación de cefalexina en medio acuoso

En esta sección se describe el desarrollo de la técnica analítica espectrofotométrica para la cuantificación de cefalexina en medio acuoso, a diferentes pH, debido a que la reacción de remoción se realizará a pH ácidos y la cuantificación será directa del seno de la reacción, una vez separada del catalizador.

3.3.1 Materiales, equipos y reactivos

En la tabla 11, se presentan los materiales, reactivos y equipos utilizados para el desarrollo de la técnica analítica y la curva de calibración.

Tabla 11. Materiales, equipos y reactivos utilizados en la cuantificación de CFX en medio acuoso.

Materiales	Equipo	Reactivos
Barra magnética	Balanza analítica	Agua desionizada
Bureta de 10 mL	Espectrofotómetro	UV-vis Cefalexina (CFX)
Celdas de cuarzo 4 mL de 1 cm de paso óptico	Perkin Elmer Lambda 25	HCl 1 M
Espátula	Potenciómetro con electrodo de vidrio	NaOH 1 M
Matraz volumétrico de 10, 50 y 100 mL		
Pipetas volumétricas 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 y 8 mL		
Probeta de 50 mL		
Micropipetas 1 a 5 mL		
Soporte universal completo		
Termómetro		
Vasos de precipitado de 50 mL		
Vidrio de reloj		

3.3.2. Preparación solución stock

Con base en la alta solubilidad de la CFX (1790 mg L^{-1}), en la balanza analítica, pesar 50 mg un vidrio de reloj previamente tarado y adicionar a una probeta de 50 mL. Colocar el vaso de precipitado en una parrilla de agitación magnética para posteriormente adicionar 30 mL agua desionizada. Agregar una barra magnética y acto seguido activar la agitación magnética a 100 rpm. Adicionar la disolución a un matraz volumétrico de 100 mL y llevar al aforo con agua desionizada (solución stock). (Cuentas Alejo, 2016). Adicionar la solución a un vaso de precipitado adecuado y etiquetar como solución stock de 500 ppm.

3.3.3. Preparación curva de calibración (sin control de pH)

A partir de la solución stock (500 ppm) tomar con una pipeta volumétrica 2 mL y llevar al aforo en un matraz volumétrico de 50 mL con agua desionizada (20 ppm, disolución A). De la disolución A, tomar alícuotas con el uso de pipetas volumétricas y micropipetas como se indica en la tabla 12 y aforar cada sistema en un matraz volumétrico de 10 mL con agua desionizada. El intervalo de concentración de la curva de calibración es de 2 a 20 ppm

Tabla 12. Curva de calibración de CFX sin control de pH.

Sistema	CFX Disolución A (mL)	Aforo (mL)	Concentración (ppm)
1	10	-	20
2	8	10	16
3	6	10	12
4	5	10	10
5	4	10	8
6	3	10	6
7	2.5	10	5
8	2	10	4
9	1.5	10	3
10	1	10	2

Los cálculos correspondientes a las concentraciones de CFX se presentan en el anexo*

Para realizar la curva de calibración patrón externo, agregar 4 mL del sistema 1 (20 ppm) a una celda de cuarzo (de 1 cm de ancho), perfectamente limpia y seca y realizar un barrido en el espectrofotómetro UV-Vis Perkin Elmer Lambda 25 en el intervalo de longitud de onda de 900 a 200 nm, utilizando como blanco agua desionizada. Repetir el procedimiento para todos los sistemas de CFX. A partir de los espectros de absorbancia en función de longitud de onda cada de las muestras, determinar la absorbancia a la longitud de onda de 262 nm. Registrar los resultados en la tabla 13.

Tabla 13. Absorbancia en función de la concentración con control de pH.

Sistema	$A_{262\text{nm}}$	Concentración (ppm)
1		20
2		15
3		10
4		7.5
5		5
6		4
7		3
8		2

Posteriormente, graficar las absorbancias a 262 nm en función de la concentración de los sistemas. Ajustar el gráfico método de mínimos cuadrados y obtener la ecuación de la recta para la curva de calibración de la línea recta (Ec. 16). Registrar el coeficiente de determinación (r^2), la pendiente (m) y la ordenada al origen (b).

$$y = mx + b \quad (\text{Ec. 16})$$

Relacionando la ecuación 8 con la Ley Lambert-Beer (Ec. 17), determinar el coeficiente de absorptividad molar.

$$A = \varepsilon * b * C \quad (\text{Ec. 17})$$

Donde:

A = Absorbancia a 262 nm

ε = Coeficiente de absorptividad molar ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)

b = Longitud del campo óptico (cm)

C = Concentración de la sustancia (ppm)

$$A = mC + b \quad (\text{Ec. 18})$$

Donde:

A = Absorbancia a 262 nm

m = Coeficiente de absorptividad molar ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) multiplicado por la longitud del campo óptico (cm)

3.3.3. Preparación curva de calibración pH (2-3)

A partir de la solución stock, tomar con una pipeta volumétrica 2 mL y agregar 30 mL de agua desionizada (medir pH). Titular una disolución de HCl o NaOH hasta llevar al pH igual a 2. Vaciar la disolución al pH 2 en un matraz de 50 mL y llevar al aforo con la solución de HCl a pH 2 (20 ppm, disolución A). De la disolución A, tomar alícuotas con el uso de pipetas volumétricas y micropipetas como se indica en la tabla 14 y aforar cada sistema en un matraz volumétrico de 10 mL utilizando la disolución de HCl 2. El intervalo de concentración de la curva de calibración es de 2 a 20 ppm. Repetir el procedimiento a pH 2.5 y 3.

Tabla 14. Curva de calibración de CFX en medio acuoso a pH 2, 2.5 y 3.

Sistema	CFX Disolución A (mL)	Aforo (mL)	Concentración (ppm)
1	10	-	20
2	8	10	16
3	6	10	12
4	5	10	10
5	4	10	8
6	3	10	6
7	2.5	10	5
8	2	10	4
9	1.5	10	3
10	1	10	2

Para realizar la curva de calibración patrón externo, agregar 4 mL del sistema 1 (20 ppm) a una celda de cuarzo, perfectamente limpia y seca y realizar un barrido en el espectrofotómetro UV-Vis Perkin Elmer Lambda 25 en el intervalo de longitud de onda de 900 a 200 nm, utilizando como blanco agua desionizada. Repetir el procedimiento para todos los sistemas de CFX. A partir de los espectros de absorbancia en función de longitud de onda cada de las muestras, determinar la absorbancia a la longitud de onda de máxima absorbancia. Registrar los resultados en la tabla 15.

Tabla 15. Absorbancia en función de la concentración a pH 2, 2.5y 3.

Sistema	A_{262nm}^{λ} pH 2	A_{262nm}^{λ} pH 2.5	A_{262nm}^{λ} pH 3	Concentración (ppm)
1				20
2				15
3				10
4				7.5
5				5
6				4
7				3
8				2

Posteriormente, graficar las absorbancias en función de la concentración de los sistemas. Ajustar el gráfico método de mínimos cuadrados y obtener la ecuación de la recta para la curva de calibración de la línea recta (Ec. 16). Registrar el coeficiente de determinación (r^2), la pendiente (m) y la ordenada al origen (b).

3.4 Selección de condiciones de reacción para la remoción de CFX en medio acuoso mediante una reacción Fenton heterogénea.

Las investigaciones acerca del proceso tipo Fenton coinciden en que factores como la concentración del agente oxidante y catalítico, temperatura, pH y tiempo de reacción influyen directamente en el rendimiento de la reacción. De igual manera la eficiencia de este proceso está relacionada con la naturaleza del contaminante y la presencia de otros compuestos orgánicos e inorgánicos (Rubio-Clemente *et al.*, 2014).

Diferentes experimentos aplicados en la remoción de CFX proponen distintas condiciones de reacción de acuerdo con el procedimiento experimental tipo Fenton seleccionado. Al-Musawi *et al.*, reporta una remoción de CFX utilizando Sono-Fenton, con un porcentaje de 90% de eliminación bajo las siguientes condiciones de reacción: pH 3, concentración de H_2O_2 de 60 mg L^{-1} , concentración de Fe^{2+} de 8 mg L^{-1} , concentración de CFX de 50 mg L^{-1} y un tiempo de reacción de 60 min. (Al-Musawi *et al.*, 2019). Bansal *et al.* en su investigación sobre la remoción de CFX utilizando Photo-Fenton, reporta un 45% de eliminación bajo las siguientes condiciones de reacción: pH 3, concentración de arena de fundición (como fuente alternativa de hierro) de 500 mg L^{-1} , concentración de H_2O_2 de 300 mg L^{-1} y un tiempo de reacción de 120 min (Bansal *et al.*, 2018).

En la tabla 16 se resumen las condiciones de reacción propuestas en los estudios de eliminación de CFX a través de tratamientos basados en reacciones Fenton.

Tabla 16. Resumen de los estudios sobre la eliminación de CFX basados en procesos Fenton.

Proceso	Parámetros del procedimiento	Corriente	pH	Tiempo	Eficiencia de remoción (%)	Referencia
Fenton heterogéneo	<ul style="list-style-type: none"> • Fe_3O_4 NPas • 60% H_2O_2 • Pretratamiento lodo granular 	na	3	12 h	91.6	(Su <i>et al.</i> , 2019)
Electro-Fenton	<ul style="list-style-type: none"> • $RuO_2/Ti-RuO_2/Ti$ electrodos • 1 mM Fe^{2+} 	6.66 cm^{-2}	3	270 min	100	(Ledezma Estrada <i>et al.</i> , 2012)
Photo-Fenton	<ul style="list-style-type: none"> • UV intensity: 23 ± 2 w m^{-2} 	na	3.5	240 min	89	(Bansal & Verma, 2017)

El pH óptimo para los procesos tipo Fenton se encuentra en un intervalo de 2 a 3. Esto se debe a que la formación de H_2O_2 es a valores de pH bajos, lo que produce la formación suficiente de radicales hidroxilos (Basturk *et al.*, 2021), En valores superiores de pH 5, el Fe^{2+} se oxida primero a $Fe(OH)_2$, para luego pasar a $Fe(OH)_3$, reduciendo significativamente la producción de radicales hidroxilos (Basturk *et al.*, 2021), comenzando la precipitación de hidróxidos férricos (Nidheesh & Gandhimathi, 2012) y, por lo tanto, perjudicando la descomposición de contaminantes de preocupación emergente en medio acuoso.

Por otro lado, la concentración de H_2O_2 es fundamental entre las variables de eliminación de contaminantes de preocupación emergente. La eficiencia de eliminación de estos contaminantes aumenta con la cantidad creciente de H_2O_2 hasta un valor óptimo, por encima del valor óptimo la eficiencia decrece. El exceso de H_2O_2 resulta en el consumo de radicales hidroxilos libres, generando un autoconsumo de estos radicales (Babuponnusami & Muthukumar, 2014).

De igual manera, un aumento de concentración de iones férricos genera un aumento en la tasa de eliminación. Sin embargo, se reporta que el grado de aumento es marginal por encima de una cierta concentración de iones ferrosos (Babuponnusami & Muthukumar, 2014).

Generalmente una baja concentración del contaminante de preocupación emergente, en nuestro estudio CFX, favorece a una mayor eficiencia de eliminación. Un limitado número estudios describen el efecto de la temperatura en la tasa de eliminación, las condiciones ambientales son utilizadas con un grado de eliminación aceptable y eficiente (Babuponnusami & Muthukumar, 2014).

Para el diseño de experimentos se considerará la evaluación de cuatro variables independientes sobre la eliminación de CFX en medio acuoso mediante Fenton heterogénea utilizando $Fe_3O_4/NHTs$.; la concentración de CFX, concentración de H_2O_2 , cantidad del catalizador y pH (tabla 17).

Tabla 17. Condiciones de reacción del estudio de eliminación de CFX en medio acuoso en medio acuoso mediante una reacción Fenton heterogénea utilizando $Fe_3O_4/NHTs$.

Variable	Intervalo	Unidades
pH	2-3	-
Concentración de H_2O_2	20 a 60	mg L ⁻¹
Concentración de CFX	50 a 100	mg L ⁻¹
Concentración de catalizador	1 a 2	g L ⁻¹

3.5. Diseño de experimentos para la eliminación de CFX en medio acuoso mediante una reacción Fenton heterogénea utilizando magnetita soportada en NHTs.

En la tabla 18 se presentan las variables como valores codificados adimensionales y tres niveles, del diseño de experimentos de la remoción de CFX en medio acuoso mediante una reacción Fenton heterogénea utilizando Fe₃O₄/NHTs.

Tabla 18. Variables y niveles del diseño de experimentos de la remoción de CFX en medio acuoso mediante una reacción Fenton heterogénea utilizando Fe₃O₄/NHTs.

Variable	Código	Rango y nivel		
		Low Level (-1)	Central Point (0)	High level (+1)
pH	A	2	2.5	3
Concentración de H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	B	20	40	60
Concentración de CFX (mg L ⁻¹)	C	50	75	100
Concentración de catalizador (g L ⁻¹)	D	1	1.5	2

Con las variables y niveles establecidos, se introdujo la información a el Software Design Expert 11 utilizando la metodología RSM con 5 puntos centrales, 1 bloque y un total de 29 corridas con se muestra en la imagen 14.

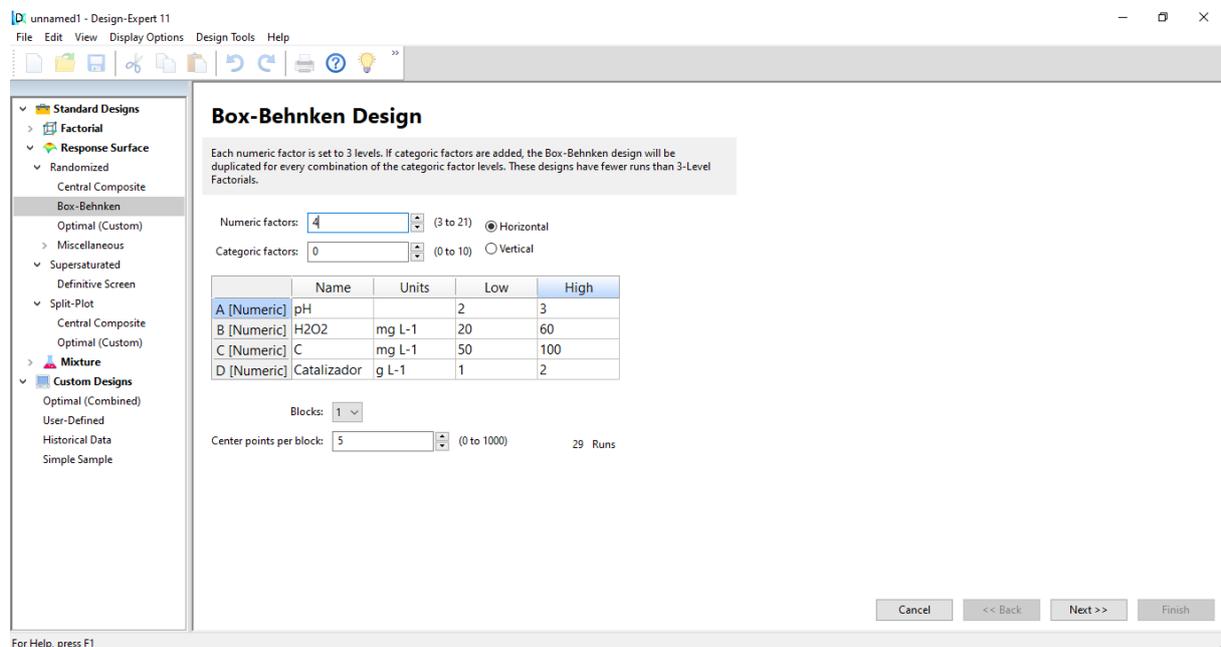


Imagen 14. Variables y niveles de la matriz de diseño experimental de RSM.

En la imagen 15, se muestra en la interfaz el nombre y unidad de la respuesta esperada. La respuesta esperada se expresa en el porcentaje de remoción, de esta manera, en el apartado nombre se escribió remoción y en apartado unidades se escribió el símbolo porcentaje.

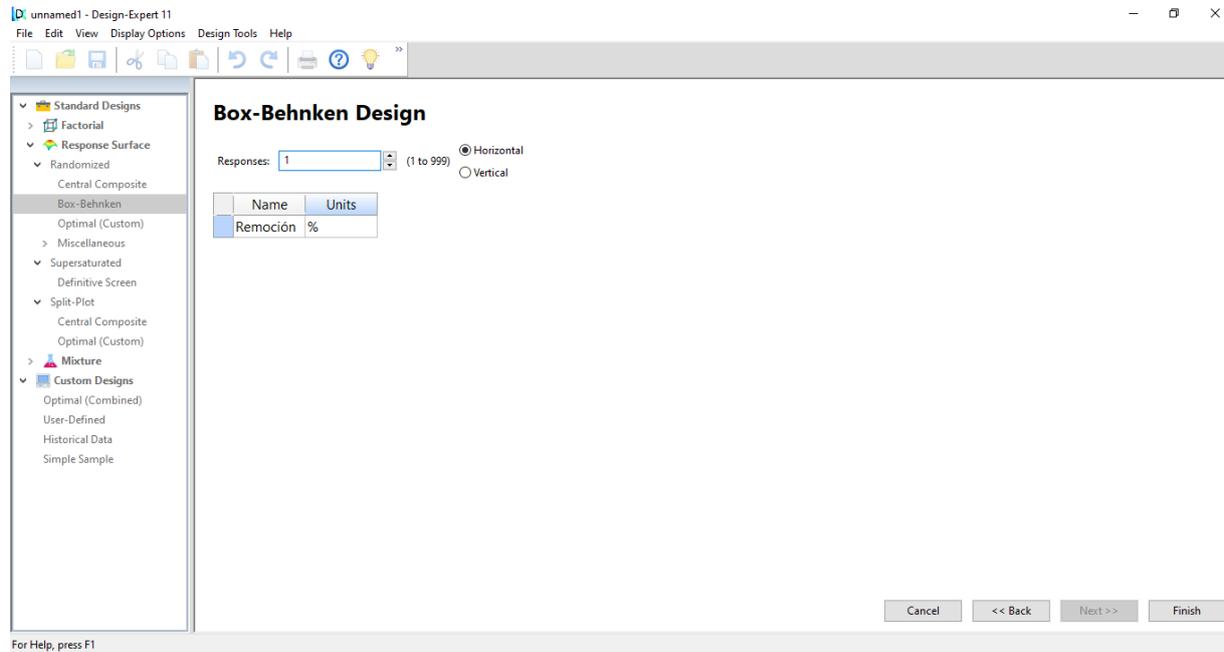


Imagen 15. Respuesta de la matriz de diseño experimental de RSM.

A continuación, se presentan una serie de pruebas experimentales o matriz correspondiente a las variables y niveles dimensionales (tabla 19) y codificados (tabla 20) del Diseño experimental.

Tabla 19. Matriz de diseño experimental de RSM de CFX.

Std	Run	Factor 1 A:pH	Factor 2 B:H2O2 mg L-1	Factor 3 C:C mg L-1	Factor 4 D:Catalizador g L-1	Response 1 Remoción %
24	1	2.5	60	75	2	
23	2	2.5	20	75	2	
1	3	2	20	75	1.5	
12	4	3	40	75	2	
26	5	2.5	40	75	1.5	
20	6	3	40	100	1.5	
28	7	2.5	40	75	1.5	
27	8	2.5	40	75	1.5	
2	9	3	20	75	1.5	
19	10	2	40	100	1.5	
13	11	2.5	20	50	1.5	
3	12	2	60	75	1.5	
17	13	2	40	50	1.5	
5	14	2.5	40	50	1	
8	15	2.5	40	100	2	
10	16	3	40	75	1	
15	17	2.5	20	100	1.5	
21	18	2.5	20	75	1	
7	19	2.5	40	50	2	
16	20	2.5	60	100	1.5	
18	21	3	40	50	1.5	
14	22	2.5	60	50	1.5	
11	23	2	40	75	2	
6	24	2.5	40	100	1	
22	25	2.5	60	75	1	
9	26	2	40	75	1	
25	27	2.5	40	75	1.5	
4	28	3	60	75	1.5	
29	29	2.5	40	75	1.5	

Tabla 20. Matriz de diseño experimental codificada de RSM.

Std	Run	Factor 1 A:pH	Factor 2 B:H2O2 mg L-1	Factor 3 C:C mg L-1	Factor 4 D:Catalizador g L-1	Response 1 Remoción %
24	1	0.000	1.000	0.000	1.000	
23	2	0.000	-1.000	0.000	1.000	
1	3	-1.000	-1.000	0.000	0.000	
12	4	1.000	0.000	0.000	1.000	
26	5	0.000	0.000	0.000	0.000	
20	6	1.000	0.000	1.000	0.000	
28	7	0.000	0.000	0.000	0.000	
27	8	0.000	0.000	0.000	0.000	
2	9	1.000	-1.000	0.000	0.000	
19	10	-1.000	0.000	1.000	0.000	
13	11	0.000	-1.000	-1.000	0.000	
3	12	-1.000	1.000	0.000	0.000	
17	13	-1.000	0.000	-1.000	0.000	
5	14	0.000	0.000	-1.000	-1.000	
8	15	0.000	0.000	1.000	1.000	
10	16	1.000	0.000	0.000	-1.000	
15	17	0.000	-1.000	1.000	0.000	
21	18	0.000	-1.000	0.000	-1.000	
7	19	0.000	0.000	-1.000	1.000	
16	20	0.000	1.000	1.000	0.000	
18	21	1.000	0.000	-1.000	0.000	
14	22	0.000	1.000	-1.000	0.000	
11	23	-1.000	0.000	0.000	1.000	
6	24	0.000	0.000	1.000	-1.000	
22	25	0.000	1.000	0.000	-1.000	
9	26	-1.000	0.000	0.000	-1.000	
25	27	0.000	0.000	0.000	0.000	
4	28	1.000	1.000	0.000	0.000	
29	29	0.000	0.000	0.000	0.000	

For Help, press F1

La relación matemática entre varios factores y los resultados experimentales, proporcionada por la RSM, se ajustará a una ecuación polinómica de segundo orden. Se realizará un análisis de varianza (ANOVA), como método de análisis estadístico de respuestas, con un intervalo de confianza al 95% considerando un nivel crítico de probabilidad (valor P) equivalente a 0.05.

3.6. Experimento típico para la eliminación de CFX en medio acuoso mediante una reacción Fenton heterogénea utilizando magnetita soportada en NHTs.

En esta sección se describe el desarrollo del experimento típico para la eliminación de CFX en medio acuoso por Fenton heterogénea con Fe₃O₄/NHTs, a diferentes condiciones de pH, concentración de H₂O₂, concentración de CFX y cantidad de catalizador.

3.6.1. Materiales, equipos y reactivos

En la tabla 21, se presentan los materiales, reactivos y equipos utilizados para el experimento típico para la eliminación de CFX en medio acuoso por Fenton heterogénea con Fe₃O₄/NHTs.

Tabla 21. Materiales, equipos y reactivos utilizados en el experimento típico para la eliminación de CFX en medio acuoso por Fenton heterogénea con Fe₃O₄/NHTs.

Materiales	Equipo	Reactivos
Barras magnéticas	Balanza Analítica	Agua desionizada
Celdas de cuarzo de 4 mL	Centrífuga	Cefalexina (CFX)
Espátula	Espectrofotómetro	UV-vis H ₂ O ₂
Gradilla	Perkin Elmer Lambda 25	HCl 1 M
Matraz de bola de 100 mL	Potenciómetro con electrodo de	NaOH 1 M
Matraz volumétrico de 10, 50 y 100 mL	vidrio	
Micropipetas	Cronometró	
Pinzas con nueces		
Pipetas graduadas 10 mL		
Pipetas volumétricas 5 y 10 mL		
Soporte universal completo		
Termómetro		
Tubos de ensayo para centrífuga		
Vasos de precipitado de 50 mL		
Vidrio de reloj		

3.6.2 Propuesta experimento típico para la eliminación de CFX en medio acuoso mediante una reacción Fenton heterogénea utilizando magnetita soportada en NHTs.

Tomando como ejemplo la corrida 1 de la tabla 18: agregar en un matraz de bola de 100 mL, 50 mL la disolución de CFX y ajustar el pH utilizando disoluciones acuosas de HCl y/o NaOH 1 M. Adicionar la cantidad del catalizador correspondiente bajo agitación magnética. Dejar el sistema bajo agitación por 120 min a 1000 rpm, a temperatura ambiente (Proceso de adsorción). Pasado el tiempo, añadir H₂O₂ y dejar reaccionar bajo agitación magnética a 300 rpm. Durante el proceso de eliminación y a un tiempo de reacción específico (intervalos de 5 min), tomar una alícuota de 5 mL y someter a centrifugación de 4000 rpm por 4 min. Separar el sobrenadante del sólido y determinar un barrido mediante un espectrofotómetro UV-Vis del sobrenadante en el intervalo de longitud de onda de 900 a 250 nm. Determinar la concentración de CFX que no ha reaccionado mediante la interpolación de la absorbancia a la longitud de onda máxima en la curva de calibración de CFX al pH ajustado. Graficar la concentración remanente en función del tiempo. Determinar el porcentaje de eliminación de CFX se utilizado la ecuación 11. Este proceso se llevará a cabo para las 29 pruebas experimentales.

$$\%Eliminación = \frac{[CFX]_0 - ([CFX]_{A1} + [CFX]_{A2})}{[CFX]_0} * 100 \quad (Ec. 11)$$

Donde

$[CFX]_0$ = Concentración inicial de cefalexina ($mg L^{-1}$)

$[CFX]_{A1}$ = Cantidad de cefalexina remanente en disolución

$[CFX]_{A2}$ = Cantidad adsorbida de cefalexina en un tiempo específico ($mg L^{-1}$)

En el estudio de optimización, el propósito de dicho estudio es encontrar una combinación de niveles de variables que eliminen al máximo la CFX. La RSM selecciona y predice el mejor modo de operación en el rango de variables utilizadas. Con el fin de comprender y visualizar mejor del efecto de las variables, los modelos se presentarán en gráficos de superficie de respuesta 3D. Una gráfica de superficie 3D muestra una vista tridimensional de la superficie. Las variables predictoras se muestran en las escalas X y Y y la variable de respuesta (Z) se representa mediante una superficie lisa.

Por ejemplo, Al-Musawi *et al.*, presenta un gráfico de superficie de respuesta 3D como se observa en la imagen 16, para estudiar el efecto de la concentración de Fe^{+2} en función del pH para la eliminación de CFX por Sono-Fenton. El gráfico nos indica que al aumentar la concentración de Fe el porcentaje de remoción aumenta. Sin embargo, al sobrepasar un valor límite de concentración de Fe, resulta en la disminución del porcentaje de remoción.

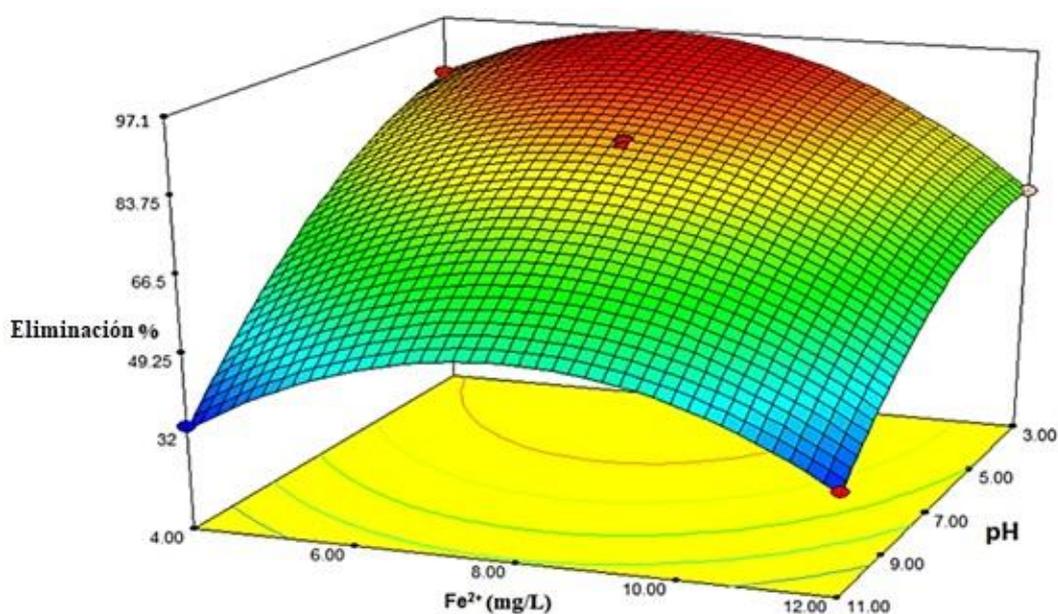


Imagen 16. Efecto de la concentración de Fe^{+2} a diferentes valores de pH sobre la eficiencia de degradación de la cefalexina usando Sono-Fenton (Al-Musawi *et al.*, 2019).

Conclusiones

El presente trabajo se realizó una investigación bibliográfica sobre el estudio de remoción de contaminantes emergente en medio acuoso mediante la reacción Fenton heterogénea con el uso de un catalizador de óxido mixto soportado por NHTs como alternativa a métodos tradicionales. A continuación, se describen las siguientes conclusiones:

- La CFX, así como muchos antibióticos, no son completamente metabolizados en el cuerpo y considerando la generación de residuos mediante su fabricación, provocan impactos biológicos a través de la formación de cepas ambientales. Debido a esto, su eliminación y la prevención de sus efectos adversos en el medio ambiente han sido sujeto de estudio en un gran número de investigaciones.
- Se encontró que las reacciones tipo Fenton heterogénea para la degradación de contaminantes de preocupación emergentes en medio acuoso presentan una alta tasa de degradación bajo condiciones de reacción accesibles. Este proceso es uno de los AOPs más usados para la producción de radicales hidroxilo y perhidroxilo, altamente oxidantes en medio acuoso.
- Se halló que la magnetita como catalizador, ha sido empleado con alta efectividad en el desarrollo de reacciones orgánicas de oxidación-reducción, de alquilación, de síntesis multicomponente y síntesis asimétricas. Gran parte de estas reacciones se encuentran en el contexto de la química fina, química verde y de la catálisis ambiental.
- Se propone la síntesis de un catalizador de óxido de hierro soportados en NHTs en medio acuoso, por el método denominado coprecipitación, lo que permitirá el control de niveles de pH y la eliminación de impurezas. La técnica nos permitirá generar un catalizador con propiedades magnéticas de fácil recuperación. El uso de NHTs como soporte, al ser un material de origen natural, disminuye el costo del desarrollo experimental y aumentan la actividad y selectividad.
- La caracterización de catalizadores es un aspecto muy importante en la investigación y desarrollo de catalizadores. Las técnicas analíticas para la caracterización de catalizadores investigadas nos permiten determinar propiedades como: A_s , V_p , distribución y diámetro de tamaño de poro, identificación y cuantificación de las fases e impurezas presentes, entre otras. Estas propiedades nos permiten entender la relación entre las propiedades del catalizador y la actividad catalítica, su presencia del catalizador producido y las impurezas presentes.
- En base a las propiedades investigadas de la CFX, se proponen los materiales, reactivos y equipos necesarios para la cuantificación de CFX por espectrofotometría UV bajo diferentes condiciones de pH (2, 2.5 y 3). Se propone la preparación de las soluciones correspondientes a las curvas de calibración y su análisis estadístico mediante el método de mínimos cuadrados.

- Las condiciones óptimas de reacción encontradas nos indican que el pH se controlará dentro de valores de 2 a 3, la concentración de H_2O_2 se trabajará entre un intervalo de 20 a 60 mg L^{-1} , la concentración de CFX entre un intervalo de 50 a 100 mg L^{-1} y la concentración de catalizador entre valores de 10 a 20 g L^{-1} , evitando efectos adversos en la reacción química.
- Las condiciones de reacción seleccionadas se ingresaron al software Design Expert 11 obteniendo una serie de experimentos, lo que nos permitirá optimizar el procedimiento experimental y realizar un estudio RSM para su estudio estadístico.

Bibliografía

- Acevedo-Sandoval, Otilio, Ortiz-Hernández, Enrique, Cruz-Sánchez, Misael, & Cruz-Chávez, Enrique (2004). El papel de óxidos de hierro en suelos. *Terra Latinoamericana*, 22(4), 485-497. Obtenido de: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=57311096013>
- Acevedo-Sandoval, O., Valera-Perez, M. A., & Prieto-García, F. (2010). Propiedades físicas, químicas y mineralógicas de suelos forestales en Acaxochitlan, Hidalgo, México. *Universidad y Ciencia*, 26(2), 137-150. Obtenido de <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=15416232002>
- Ali, A., Zafar, H., Zia, M., ul Haq, I., Phull, A. R., Ali, J. S., & Hussain, A. (2016). Synthesis, characterization, applications, and challenges of iron oxide nanoparticles. *Nanotechnology, Science and Applications*, 9, 49-67. <https://doi.org/10.2147/nsa.s9998>
- Al-Musawi, T. J., Kamani, H., Bazrafshan, E., Panahi, A. H., Silva, M. F., & Abi, G. (2019). Optimization the Effects of Physicochemical Parameters on the Degradation of Cephalexin in Sono-Fenton Reactor by Using Box-Behnken Response Surface Methodology. *Catalysis Letters*, 149, 1186–1196. <https://doi.org/10.1007/s10562-019-02713-x>
- Ameta, S. C., & Ameta, R. (2018). *Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Emerging Green Chemical Technology*. 1-12. Elsevier Science.
- Antonin, V. S., Aquino, J. M., Silva, B. F., & Rocha-Filho, R. C. (2019). Comparative study on the degradation of cephalexin by four electrochemical advanced oxidation processes: Evolution of oxidation intermediates and antimicrobial activity. *Chemical Engineering Journal*, 372, 1104-1112. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.04.185>
- Atkins, P. W. (1999). *Química Física* (Sexta Edición ed.). Ediciones Omega S.A., Barcelona.
- Azimi, S., & Nezamzadeh-Ejhieh, A. (2015). Enhanced activity of clinoptilolite-supported hybridized PbS–CdS semiconductors for the photocatalytic degradation of a mixture of tetracycline and cephalexin aqueous solution. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 408, 152–160. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2015.07.017>
- Babuponnusami, A., & Muthukumar, K. (2014). A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1), 557-572. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.10.011>
- Bansal, P., & Verma, A. (2017). Synergistic effect of dual process (photocatalysis and photo-Fenton) for the degradation of Cephalexin using TiO₂ immobilized novel clay beads with waste fly

- ash/foundry sand. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 342, 131-142. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.04.010>
- Bansal, P., Verma, A., Mehta, C., Singla, J., & Toor, A. P. (2018). Assessment of integrated binary process by coupling photocatalysis and photo-Fenton for the removal of cephalexin from aqueous solution. *Journal of Materials Science*, 53(10), 7326-7343. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2094-x>
- Bastidas G, K. G., Sierra, C. A., & Ramirez, H. R. Z. (2018). Heterogeneous Fenton oxidation of Orange II using iron nanoparticles supported on natural and functionalized fique fiber. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(4), 4178–4188. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.06.001>
- Basturk, I., Varank, G., Murat-Hocaoglu, S., Yazici-Guvenc, S., Can-Güven, E., Oktem-Olgun, E. E., & Canli, O. (2020). Simultaneous degradation of Cephalexin, Ciprofloxacin, and Clarithromycin from medical laboratory wastewater by Electro-Fenton process. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9, 1-44. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104666>
- Blagojević, B., Četojević-Simin, D., Parisi, F., Lazzara, G., & Popović, B. (2020). Halloysite nanotubes as a carrier of cornelian cherry (*Cornus mas* L.) bioactives. *LWT*, 134. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.110247>
- Carrillo, A., Urruchurto, C., Carriazo, J., Moreno, S., & Molina, R. (2014). Caracterización estructural y textural de una haloisita colombiana. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 13(2), 563-571. <http://www.scielo.org.mx/pdf/rmiq/v13n2/v13n2a20.pdf>
- Chakraborty, P., Dey, S., Parcha, V., Bhattacharya, S. S., & Ghosh, A. (2013). Design Expert Supported Mathematical Optimization and Predictability Study of Buccoadhesive Pharmaceutical Wafers of Loratadine. *BioMed Research International*, 2013, 1–12. <http://doi.org/10.1155/2013/197398>
- Cuentas Alejo, S. M. (2016). Desarrollo y validación de un método analítico para la valoración de Cefalexina de 500 mg por Espectrofotometría Ultravioleta [Tesis Licenciatura, Universidad Mayor de San Andrés]. <https://repositorio.umsa.bo/xmlui/bitstream/handle/123456789/17355/T-1900.pdf?sequence=2&isAllowed=y>
- Curia, M. V. (2010). Técnicas de Caracterización. Conceptos Generales. 60-79. http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/2681/IV_-

_T%C3%A9nicas_de_caracterizaci%C3%B3n._Conceptos_generales.pdf?sequence=8&isAl
lowed=y

- Dash, T., Katika, A., Palei, B. B., Dhal, J. P., & Rout, T. K. (2021). Preparation of iron oxide-graphene oxide composites and their characterizations. *Materials Today: Proceedings*, 44(6), 4657-4660. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.10.934>
- Dinçer, A. R., Çifçi, D. İ., Cinkaya, D. D., Dülger, E., & Karaca, F. (2021). Treatment of organic peroxide containing wastewater and water recovery by fenton-adsorption and fenton-nanofiltration processes. *Journal of Environmental Management*, 299, 113557. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113557>
- Dong, C., Xing, M., & Zhang, J. (2020). Recent Progress of Photocatalytic Fenton-Like Process for Environmental Remediation. *Frontiers in Environmental Chemistry*, 1, 8. <https://doi.org/10.3389/fenvc.2020.00008>
- Escobaro, M. A., Pizzioa, L. R., & Romanelli, G. P. (2019). Catalizadores magnéticos basados en Óxidos de hierro: Síntesis, Propiedades y Aplicaciones. *Ciencia en Desarrollo*, 10(1), 23. <https://doi.org/10.19053/01217488.v10.n1.2019.88111>
- Gawande, M. B., Branco, P. S., & Varma, R. S. (2013). Nano-magnetite (Fe₃O₄) as a support for recyclable catalysts in the development of sustainable methodologies. *Chemical Society Reviews*, 42(8), 3371. <https://doi.org/10.1039/c3cs35480f>
- He, J., Zhang, Y., Guo, Y., Rhodes, G., Yeom, J., Li, H., & Zhang, W. (2019). Photocatalytic degradation of cephalexin by ZnO nanowires under simulated sunlight: Kinetics, influencing factors, and mechanisms. *Environment International*, 132, 132. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.105105>
- Homem, V., & Santos, L. (2011). Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices-A review. *Journal of Environmental Management*, 92(10), 2304-2347. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.05.023>
- Hooda, A., Nanda, A., Jain, M., Kumar, V., & Rathee, P. (2012). Optimization and evaluation of gastroretentive ranitidine HCl microspheres by using design expert software. *International Journal of Biological Macromolecules*, 51(5), 691-700. <http://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2012.07.030>
- InfoWeek Online (2014). Design Expert Software Versión 9, herramienta de diseño de experimentos y simulación más avanzada.

<https://web.archive.org/web/20141218113637/http://www.infoweek.biz/la/2014/04/design-expert-software/>

- Jaime Urbina, J. A., & Vera Solano, J. A. (2020). Los contaminantes emergentes de las aguas residuales de la industria farmacéutica y su tratamiento por medio de la ozonización. *Informador Técnico*, 84(2), 249-263. <https://doi.org/10.23850/22565035.2305>
- Ledezma Estrada, A., Li, Y.-Y., & Wang, A. (2012). Biodegradability enhancement of wastewater containing cefalexin by means of the electro-Fenton oxidation process. *Journal of Hazardous Materials*, 227-228, 41-48. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.04.079>
- Leili, M., Khorram, N. S., Godini, K., Azarian, G., Moussavi, R., & Peykhoshian, A. (2020). Application of central composite design (CCD) for optimization of cephalixin antibiotic removal using electro-oxidation process. *Journal of Molecular Liquids*, 113556. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113556>
- Leofanti, G., Padovan, M., Tozzola, G., & Venturelli B. (1988). Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis Today*, 41(1-3), 207-219. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00050-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00050-9)
- Martínez, L. (2018). Determinación del tamaño de partícula mediante difracción de rayos-X. [Tesis de Licenciatura, Universidad de Cantabria]. Obtenido de <https://repositorio.unican.es/xmlui/bitstream/handle/10902/15651/Martinez%20Goyeneche%20Lucia.pdf?sequence=1#:~:text=Se%20puede%20observar%20que%20esta,como%20se%20over%20C3%A1%20m%20adelante>.
- Minitab (2022). *¿Qué son los diseños de superficie de respuesta, los diseños centrales compuestos y los diseños de Box-Behnken?*. <https://support.minitab.com/es-mx/minitab/18/help-and-how-to/modeling-statistics/doe/supporting-topics/response-surface-designs/response-surface-central-composite-and-box-behnken-designs/>
- Muñoz, M., de Pedro, Z. M., Casas, J. A., & Rodríguez, J. J. (2015). Preparation of magnetite-based catalysts and their application in heterogeneous Fenton oxidation – A review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 176-177, 249–265. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.04.003>
- National Center for Biotechnology Information (2021, Junio). *PubChem Compound Summary for CID 27447, Cephalixin*. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Cephalixin>.
- Nguyen, H. M., & Graber, C. J. (2020). A Critical Review of Cephalixin and Cefadroxil for the Treatment of Acute Uncomplicated Lower Urinary Tract Infection in the Era of “Bad Bugs,

- Few Drugs.” *International Journal of Antimicrobial Agents*, 106085. <https://doi.org/10.1016/j.ijantimicag.2020.106085>
- Nidheesh, P. V., & Gandhimathi, R. (2012). Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: An overview. *Desalination*, 342, 1-15. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.05.011>
- Ortiz de la Plata, G. B. (2009). Descontaminación de aguas por medio de la reacción de foto-Fenton Heterogénea. [Tesis de Doctorado, Universidad Nacional del Litoral Facultad de Ingeniería Química]. Obtenido de <https://bibliotecavirtual.unl.edu.ar:8443/bitstream/handle/11185/190/tesis.pdf?sequence=1>
- Pabón-Guerrero, S.E., Benítez-Benítez, R., Sarria-Villa, R. A. & Gallo-Corredor, J.A. (2021). Síntesis de nanopartículas de óxido de hierro usando extracto acuoso de *Eucalyptus grandis*. *DYNA*, 88(216), 220-226. <http://doi.org/10.15446/dyna.v88n222.89031>
- 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). *TIP*, 18(1), 29–42. <https://doi.org/10.1016/j.recqb.2015.05.003>
- Perea Cuesta, A. (2019). Degradación del antibiótico cefalexina en aguas mediante oxidación electroquímica [Tesis de Licenciatura, Universidad de Antioquia]. Obtenido de https://bibliotecadigital.udea.edu.co/bitstream/10495/15728/4/PereaLic_2019_DegradacionAntibioticoCefalexina.pdf
- Plakas, K. V., Mantza, A., Sklari, S. D., Zaspalis, V. T., & Karabelas, A. J. (2019). Heterogeneous Fenton-like oxidation of pharmaceutical diclofenac by a catalytic iron-oxide ceramic microfiltration membrane. *Chemical Engineering Journal*. 373, 700-708. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.05.092>
- 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. <https://doi.org/10.1080/10643380500326564>
- Qu, J., Che, T., Shi, L., Lu, Q., & Qi, S. (2019). A novel magnetic silica supported spinel ferrites NiFe₂O₄ catalyst for heterogeneous Fenton-like oxidation of rhodamine B. *Chinese Chemical Letters*. 30, 1198-1203. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2019.01.021>

- Rodríguez López, A. (2012). Estudio de la síntesis y caracterización de nanopartículas de magnetita por métodos electroquímicos [Tesis en doctorado, Centro de investigación y desarrollo tecnológico en electroquímica] Obtenido de: <https://cideteq.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1021/91/1>
- Rodríguez-Gregorich, A., & Ramos-Sánchez, L. (2011). Catálisis Heterogénea: Preparación de catalizadores sólidos. *Tecnología Química*, 31(2). Obtenido de http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2224-61852011000200009
- Rubio-Clemente, A., Chica, E. L., & Peñuela, G. A. (2014). Aplicación del proceso Fenton en el tratamiento de aguas residuales de origen petroquímico. *Ingeniería y Competitividad*, 16(2), 211-223. Obtenido de <http://www.scielo.org.co/pdf/inco/v16n2/v16n2a19.pdf>
- Serra, C. H. dos R., Chang, K. H., Dezani, T. M., Porta, V., & Storpirtis, S. (2015). Dissolution efficiency and bioequivalence study using urine data from healthy volunteers: A comparison between two tablet formulations of cephalexin. *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 51(2), 383-392. <https://doi.org/10.1590/S1984-82502015000200016>
- Shchukin, D., Sukhorukov, G., Price, R., & Lvov, Y. (2015). Halloysite Nanotubes as *Biomimetic Nanoreactors*. *Small*, 1(5), 510-513. <https://doi.org/10.1002/sml.200400120>
- Su, C., Lin, X., Zheng, P., Chen, Y., Zhao, L., Liao, Y., & Liu, J. (2019). Effect of cephalexin after heterogeneous Fenton-like pretreatment on the performance of anaerobic granular sludge and activated sludge. *Chemosphere*, 235, 84-95. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.06.136>
- Sun, S.-P., Zeng, X., & Lemley, A. T. (2013). Nano-magnetite catalyzed heterogeneous Fenton-like degradation of emerging contaminants carbamazepine and ibuprofen in aqueous suspensions and montmorillonite clay slurries at neutral pH. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 371, 94-103. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2013.01.027>.
- Tavasol, F., Tabatabaie, T., Ramavandi, B., & Amiri, F. (2020). Design a new photocatalyst of sea sediment/titanate to remove cephalexin antibiotic from aqueous media in the presence of sonication/ultraviolet/hydrogen peroxide: Pathway and mechanism for degradation. *Ultrasonics Sonochemistry*, 105062. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.105062>
- Vargas-Rodríguez, Y. M., & Obaya, A. (2018). *Cálculo de parámetros de rapidez en cinética química, cinética enzimática y catálisis heterogénea*. Cuautitlán Izcalli, México: FES-Cuautitlán, Universidad Nacional Autónoma de México

- Vargas-Rodríguez, Y. M., Obaya, A., García-Petronilo, J. E., Vargas-Rodríguez, G. I., Gómez-Cortés, A., Tavizón, G., & Chávez-Carvayar, J. A. (2021). Adsorption Studies of Aqueous Solutions of Methyl Green for Halloysite Nanotubes: Kinetics, Isotherms, and Thermodynamic Parameters. *American Journal of Nanomaterials*, 9(1), 1-11. <https://doi.org/10.12691/ajn-9-1-1>
- 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.
- Weissman, J. (2021). *Pale tan sectile porcelaneous massive halloysite* [Fotografía]. Webmineral. <http://webmineral.com/specimens/picshow.php?id=1896&target=Halloysite#.YZTZTmDMJik>
- Yuan, P., Tan, D., & Ananbi-Bergaya, F. (2015). Properties and applications of halloysite nanotubes: recent research advances and future prospects. *Applied Clay Science*, 112-113, 75-93. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.05.001>.
- 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, 117739. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.05.041>.

Anexo

Cálculo preparación stock.

$$50 \text{ mg CFX} / 100 \text{ mL} = 500 \text{ ppm CFX}$$

Cálculo disolución A

$$500 \text{ ppm CFX} \left(\frac{2 \text{ mL}}{50 \text{ mL}} \right) = 20 \text{ ppm CFX}$$

Cálculos preparación curva de calibración (Sin control y con control de pH)

$$20 \text{ ppm CFX} * \left(\frac{8}{10} \right) = 16 \text{ ppm CFC (Sistema 2)}$$

$$* \left(\frac{6}{10} \right) = 12 \text{ ppm CFC (Sistema 3)}$$

$$* \left(\frac{5}{10} \right) = 10 \text{ ppm CFC (Sistema 4)}$$

$$* \left(\frac{4}{10} \right) = 8 \text{ ppm CFC (Sistema 5)}$$

$$* \left(\frac{3}{10} \right) = 6 \text{ ppm CFC (Sistema 6)}$$

$$* \left(\frac{2.5}{10} \right) = 5 \text{ ppm CFC (Sistema 7)}$$

$$* \left(\frac{2}{10} \right) = 4 \text{ ppm CFC (Sistema 8)}$$

$$* \left(\frac{1.5}{10} \right) = 3 \text{ ppm CFC (Sistema 9)}$$

$$* \left(\frac{1}{10} \right) = 2 \text{ ppm CFC (Sistema 10)}$$

Tabla 22. Matriz Box-Behnken de remoción de Cefalexina.

Std	Run	Factor 1 A: pH	Factor 2 B: H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	Factor 3 C: CFX (mg L ⁻¹)	Factor 4 D: Catalizador (g L ⁻¹)
13	1	2.5	20	50	15
4	2	3	60	75	15
7	3	2.5	40	50	20
27	4	2.5	40	75	15
28	5	2.5	40	75	15
14	6	2.5	60	50	15
24	7	2.5	60	75	20
26	8	2.5	40	75	15
5	9	2.5	40	50	10
10	10	3	40	75	10
20	11	3	40	100	15
6	12	2.5	40	100	10
1	13	2	20	75	15
18	14	3	40	50	15
17	15	2	40	50	15
11	16	2	40	75	20
15	17	2.5	20	100	15
8	18	2.5	40	100	20
16	19	2.5	60	100	15
22	20	2.5	60	75	10
29	21	2.5	40	75	15

9	22	2	40	75	10
2	23	3	20	75	15
19	24	2	40	100	15
23	25	2.5	20	75	20
21	26	2.5	20	75	10
25	27	2.5	40	75	15
12	28	3	40	75	20
3	29	2	60	75	15

Tabla 23. Valores codificados de la matriz Box-Behnken de remoción de Cefalexina.

Std	Run	Factor 1 A: pH	Factor 2 B: H ₂ O ₂ [mg L ⁻¹]	Factor 3 C: CFX [mg L ⁻¹]	Factor 4 D: Catalizador (g L ⁻¹)
27	1	0	0	0	0
16	2	0	1	1	0
20	3	1	0	1	0
11	4	-1	0	0	1
15	5	0	-1	1	0
25	6	0	0	0	0
19	7	-1	0	1	0
3	8	-1	1	0	0
21	9	0	-1	0	-1
10	10	1	0	0	-1
6	11	0	0	1	-1
5	12	0	0	-1	-1
24	13	0	1	0	1
1	14	-1	-1	0	0
26	15	0	0	0	0
13	16	0	-1	-1	0
23	17	0	-1	0	1
18	18	1	0	-1	0
28	19	0	0	0	0
2	20	1	-1	0	0
14	21	0	1	-1	0

7	22	0	0	-1	1
9	23	-1	0	0	-1
29	24	0	0	0	0
17	25	-1	0	-1	0
22	26	0	1	0	-1
8	27	0	0	1	1
4	28	1	1	0	0
12	29	1	0	0	1
