

UNIVERSIDAD  
**NACIONAL**  
DE COLOMBIA

# **Sólidos basados en $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ como catalizadores de procesos tipo Fenton**

**Angie Valentina Garzón Cucaita**

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Ciencias, Departamento de Química  
Bogotá D.C, Colombia  
2023



# Sólidos basados en $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ como catalizadores de procesos tipo Fenton

**Angie Valentina Garzón Cucaita**

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:  
**Magister en Ciencias - Química**

Director:

Ph.D., José G. Carriazo B.

Diseño y Reactividad de Estructuras Sólidas

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Ciencias, Departamento de Química  
Bogotá D.C, Colombia

2023



*A mis papás: Nidia y José, porque con su ejemplo de bondad y trabajo honesto me motivan a cumplir mis sueños. Su amor infinito y apoyo incondicional es lo más valioso que tengo. Espero ser siempre un motivo de orgullo y alegría para ustedes.*



## Agradecimientos

A la Universidad Nacional de Colombia, por ser el lugar en donde mi mente y mi corazón han crecido durante más de 8 años y por brindarme un espacio para mi formación académica, profesional y personal.

A la Fundación Centro de Estudios Interdisciplinarios Básicos y Aplicados – Ceiba, por financiar el pago de las matrículas y mi sostenimiento a través del programa “Formación de talento humano de alto nivel en maestrías en el Departamento de Cundinamarca”.

Al director de este trabajo, el profesor José Carriazo, por confiar en mí y guiarme en el desarrollo de esta maestría, por sus enseñanzas siempre oportunas y por su cariño.

A mi mamá, por cuidarme siempre con tanto amor, por enseñarme a ser una mujer noble, pero con carácter firme, y por brindarme siempre lo mejor de ella.

A mi papá, por sembrar en mí el valor del trabajo y la disciplina, por apoyarme y quererme incondicional y genuinamente.

A mi hermana Daniela, por ser mi confidente y cómplice, por motivarme a cumplir mis sueños y por creer en mí. Gracias por su nobleza, por siempre enseñarme con su ejemplo, por su apoyo y cariño incondicionales.

A toda mi familia, especialmente a mis tíos Marlen e Isaías, mis primos Paola y Edwin y mis abuelitas Anita y María, por brindarme siempre su cariño.

A Jenifer, por estar siempre dispuesta a escucharme y tener las palabras adecuadas para hacerme sentir mejor cada vez que lo necesité, por su compañía, por crecer y aprender conmigo durante los últimos años.

A Óscar y Laura Camila, por ser mi familia en una de las etapas de esta maestría y por brindarme su amistad sincera.

A Rosa y Nataly, por animarme siempre a continuar con este trabajo y por su compañía en el laboratorio.

A Juan Felipe, por brindarme su escucha, consejo y compañía. Y por su amistad desinteresada.

Y a José David, por trasnocharse conmigo la noche anterior a esta entrega.



## Resumen

Como respuesta a la necesidad de diseñar tecnologías de tratamiento de aguas, las reacciones tipo Fenton han surgido como Procesos Avanzados de Oxidación que han demostrado alta eficiencia y potencial aplicación en la degradación de contaminantes. Por otra parte, los óxidos de hierro han sido ampliamente usados como catalizadores de sistemas Fenton. En el siguiente documento se detallan la síntesis, caracterización y evaluación de sólidos basados en  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  como catalizadores de la reacción tipo Fenton para la degradación del colorante textil AR 145. Se sintetizaron sólidos de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y se caracterizaron usando técnicas como: SEM, TEM, DRX, Espectroscopias IR, Raman y Vis-NIR, sortimetría, TGA/DSC, entre otras. Posteriormente, se evaluó su actividad catalítica en la degradación del AR 145. Los resultados obtenidos mostraron la síntesis exitosa de sólidos con morfología multiramificada y estructura tipo hematita. Además, el sólido Cu-Co/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  exhibió el mejor desempeño catalítico alcanzando un porcentaje de mineralización de AR 145 mayor al 70% en condiciones suaves y 180 minutos de reacción.

**Palabras clave:** Reacción tipo Fenton, óxido de hierro, catálisis heterogénea, colorante textil.

## Abstract

### Solids based on $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as catalysts for Fenton-type processes

In response to the need to design water treatment technologies, Fenton-type reactions have emerged as Advanced Oxidation Processes that have demonstrated high efficiency and potential application in pollutant degradation. On the other hand, iron oxides have been widely used as catalysts for Fenton systems. The following document details the synthesis, characterization, and evaluation of solids based on  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as catalysts for the Fenton-type reaction for the degradation of the textile dye AR 145. Solids of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were synthesized and characterized using SEM, TEM, XRD, IR, Raman, Vis-NIR spectroscopies, sortometry, and TGA/DSC, among others. Subsequently, its catalytic activity in the degradation of AR 145 was evaluated. The results showed the successful synthesis of solids with multibranch morphology and hematite-like structure. In addition, the solid Cu-Co/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> exhibited the best catalytic performance, reaching a mineralization percentage of AR 145 greater than 70% under mild conditions and 180 minutes of reaction.

**Keywords:** Fenton-type reaction, iron oxide, heterogeneous catalysis, textile dye.

# Contenido

	<u>Pág.</u>
<b>Resumen.....</b>	<b>IX</b>
<b>Lista de figuras.....</b>	<b>XIII</b>
<b>Lista de tablas.....</b>	<b>XVI</b>
<b>Lista de abreviaturas .....</b>	<b>XVII</b>
<b>Introducción .....</b>	<b>1</b>
<b>1. Estado actual del tema .....</b>	<b>3</b>
1.1 Generalidades sobre los colorantes .....	3
1.2 El problema ambiental de los colorantes y la industria textil.....	7
1.3 Tratamientos convencionales de efluentes textiles .....	8
1.3.1 Tratamientos físicos.....	9
1.3.2 Tratamientos biológicos .....	9
1.3.3 Tratamientos químicos .....	10
1.4 Procesos Avanzados de Oxidación (AOP) .....	10
1.4.1 Proceso Fenton convencional.....	11
1.4.2 Proceso Fenton heterogéneo.....	13
1.5 Óxidos de hierro empleados en procesos tipo Fenton para la degradación de colorantes .....	15
1.6 Óxido de hierro tipo hematita.....	16
1.7 Introducción de metales como estrategia para mejorar la eficiencia de sistemas tipo Fenton.....	18
1.8 Planteamiento del problema y Justificación.....	18
1.9 Conclusiones e hipótesis.....	20
<b>2. Síntesis y caracterización de los sólidos .....</b>	<b>23</b>
2.1 Parte experimental .....	23
2.1.1 Síntesis de $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> multiramificado (MR).....	23
2.1.2 Anclaje de partículas de fases activas sobre el soporte de $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> MR .....	23
2.1.3 Síntesis de $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> no multiramificado (NMR) .....	24
2.1.4 Caracterización de los sólidos .....	24
2.2 Resultados y discusión .....	25
2.2.1 Sólido $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> multiramificado (MR) .....	25
2.2.2 Sólidos Ag/ $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y Cu-Co/ $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	45
2.3 Conclusiones .....	53
<b>3. Evaluación catalítica de los sólidos.....</b>	<b>55</b>
3.1 Antecedentes.....	55

---

3.2	Parte experimental.....	57
3.2.1	Ensayos de adsorción.....	58
3.2.2	Descomposición de $\text{H}_2\text{O}_2$ en medio acuoso diluido .....	58
3.2.3	Degradación tipo Fenton del colorante AR 145.....	59
3.2.4	Evaluación de la estabilidad de los catalizadores .....	60
3.3	Resultados y discusión.....	61
3.3.1	Descomposición de $\text{H}_2\text{O}_2$ .....	61
3.3.2	Estudio de adsorción .....	66
3.3.3	Degradación tipo Fenton de colorante AR 145.....	69
3.3.4	Estabilidad de los catalizadores .....	73
3.4	Conclusiones .....	75
<b>4.</b>	<b>Conclusiones y perspectivas.....</b>	<b>77</b>
4.1	Conclusiones .....	77
4.2	Perspectivas.....	77
<b>A.</b>	<b>Anexos: Estabilidad de los catalizadores y curvas de calibración .....</b>	<b>79</b>
	<b>Curvas de calibración .....</b>	<b>82</b>
	Colorante AR 145 .....	82
	Peróxido de hidrógeno.....	83
<b>B.</b>	<b>Anexo: Productos de este trabajo .....</b>	<b>85</b>
	Participación en congresos .....	85
	Artículos publicados.....	85
	<b>Bibliografía.....</b>	<b>89</b>

## Lista de figuras

	<u>Pág.</u>
Figura 1.1. Mercado global de colorantes (Adaptada de [21]).	4
Figura 1.2. Etapas del proceso de fabricación de textiles.	4
Figura 1.3. Estructura de un colorante azoico.	6
Figura 1.4. Representación del proceso Fenton convencional.	12
Figura 1.5. Representación del sistema tipo Fenton heterogéneo (Adaptada de [4]).	14
Figura 2.1. Micrografías SEM obtenidas para el sólido $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> MR.	26
Figura 2.2. Modelo del crecimiento de partículas de $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> con morfología multirramificada.	27
Figura 2.3. Micrografías TEM obtenidas para el sólido $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> MR.	28
Figura 2.4. Espectro EDX obtenido para el sólido $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> MR.	29
Figura 2.5. Distribución de longitud del vástago principal de las partículas de $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> MR.	29
Figura 2.6. Isoterma de adsorción de N <sub>2</sub> a 77 K, obtenida para el sólido de $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> MR.	30
Figura 2.7. Modelo BET para la determinación del área superficial del sólido de $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> MR.	31
Figura 2.8. a. Estructura cristalina $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [59] y b. Difractograma de rayos X obtenido para el sólido $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> MR.	32
Figura 2.9. Difractograma de rayos X obtenido para el sólido $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> MR calcinado a 800 °C.	33
Figura 2.10. Espectro IR obtenido para el sólido $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> MR.	34
Figura 2.11. Espectro Raman obtenido para el sólido de $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> MR.	34
Figura 2.12. Espectro Vis-NIR de Reflectancia Difusa obtenido para el sólido $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> MR.	35
Figura 2.13. Gráficas de Tauc para la determinación del band gap del sólido $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> MR.	37
Figura 2.14. Termograma obtenido para el sólido de $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> MR.	38
Figura 2.15. Imágenes SEM obtenidas para el sólido $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> NMR.	39
Figura 2.16. Difractograma de rayos X obtenido para el sólido $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> NMR.	39
Figura 2.17. Comparación de las isotermas de adsorción de los sólidos $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> MR y $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> NMR.	40
Figura 2.18. Modelo BET para la determinación del área superficial del sólido de $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> NMR.	41
Figura 2.19. Comparación de los espectros Vis-NIR de los sólidos $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> MR y $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> NMR.	41
Figura 2.20. Gráficas de Tauc para la determinación del band gap del sólido $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> NMR.	42
Figura 2.21. Termograma obtenido para el sólido de $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> NMR.	42
Figura 2.22. Micrografías SEM obtenidas para el sólido Ag/ $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	45
Figura 2.23. Micrografías TEM obtenidas para el sólido Ag/ $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	46
Figura 2.24. Espectro EDX obtenido para el sólido Ag/ $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	47
Figura 2.25. Comparación de difractogramas de rayos X de los sólidos $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y Ag/ $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	48
Figura 2.26. Termograma obtenido para el sólido Ag/ $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sin previa calcinación.	49

Figura 2.27. Espectro Raman obtenido para el sólido $\text{Ag}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .	49
Figura 2.28. Micrografías SEM obtenidas para el sólido $\text{Cu-Co}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .	50
Figura 2.29. Micrografías TEM obtenidas para el sólido $\text{Cu-Co}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .	51
Figura 2.30. Espectro EDX obtenido para el sólido $\text{Cu-Co}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .	52
Figura 2.31. Difractogramas de rayos X obtenidos para los sólidos $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y $\text{Cu-Co}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .	52
Figura 2.32. Termograma obtenido para el sólido $\text{Cu-Co}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sin calcinar.	53
Figura 3.1. Estructura química del colorante AR 145.	55
Figura 3.2. Reacción del grupo MCT con celulosa.	56
Figura 3.3. Activación del grupo SES en medio básico.	56
Figura 3.4. Reacción del grupo vinilsulfona con celulosa.	56
Figura 3.5. Espectros de absorción en medio ácido de las especies $\text{VO}_3^-$ y $\text{VO}_2^{3+}$ .	58
Figura 3.6. Espectro de absorción del colorante AR 145.	59
Figura 3.7. Diagrama del reactor empleado para los ensayos.	60
Figura 3.8. Actividad catalítica de los sólidos MR.	61
Figura 3.9. Ajuste lineal para determinar el orden de reacción catalizada por el sólido $\text{Cu-Co}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .	63
Figura 3.10. Actividad catalítica de los sólidos de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ MR y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NMR, en la descomposición de $\text{H}_2\text{O}_2$ en función de la carga de catalizador.	64
Figura 3.11. Actividad catalítica de los sólidos $\text{Cu-Co}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y $\text{Ag}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .	65
Figura 3.12. Adsorción de AR 145 en el sólido $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ MR variando la carga de sólido.	66
Figura 3.13. Adsorción de AR 145 en el sólido $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ MR variando el pH.	67
Figura 3.14. Adsorción de AR 145 en los sólidos $\text{Cu-Co}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y $\text{Ag}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .	68
Figura 3.15. Adsorción de AR 145 en el sólido $\text{Cu-Co}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .	68
Figura 3.16. Adsorción de AR 145 en el sólido $\text{Ag}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .	69
Figura 3.17. Degradación de AR 145 variando $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ empleando el sólido $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ MR.	70
Figura 3.18. Degradación de AR 145 variando $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ usando los sólidos $\text{Cu-Co}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y $\text{Ag}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .	71
Figura 3.19. Degradación de AR 145 en diferentes pH usando el sólido $\text{Ag}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .	72
Figura 3.20. Efecto de dosificar el $\text{H}_2\text{O}_2$ y de agregar un flujo de aire, usando el sólido $\text{Cu-Co}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .	72
Figura 3.21. Cambio en la actividad catalítica con la primera reutilización de los sólidos $\text{Ag}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y $\text{Cu-Co}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .	74



## Lista de tablas

	<b><u>Pág.</u></b>
Tabla 1.1. Ejemplos de los principales grupos cromóforos y auxocromos.....	5
Tabla 1.2. Clasificación de los colorantes textiles según el cromógeno.....	5
Tabla 1.3. Estándares para la descarga de efluentes de la industria textil en Colombia.....	8
Tabla 2.1. Asignación de señales en el difractograma obtenido para el sólido $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> MR.....	32
Tabla 2.2 Asignación de señales en el difractograma obtenido para el sólido $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> NMR.....	39
Tabla 2.3. Comparación de algunas características entre los sólidos $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> MR y $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> NMR. ....	44
Tabla 2.4. Asignación de señales en el difractograma obtenido para el sólido Ag/ $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	48
Tabla 3.1. Porcentajes de mineralización % M de AR 145 obtenidos .....	73
Tabla 3.2. Valores de concentración de especies lixiviadas posterior al ensayo catalítico. ....	74

## Lista de abreviaturas

<b>Abreviatura</b>	<b>Término</b>
AA	Absorción atómica
AOP	Procesos Avanzados de Oxidación ( <i>Advanced Oxidation Processes</i> )
AR 145	Amarillo Reactivo 145
BET	Brunauer-Emmett-Teller
DBO	Demanda Bioquímica de Oxígeno
DQO	Demanda Química de Oxígeno
DRX	Difracción de Rayos X
DSC	Calorimetría de Barrido Diferencial ( <i>Differential Scanning Calorimetry</i> )
EDX	Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X
IR	Infrarrojo
LOD	Límite de detección ( <i>Limit of detection</i> )
LOQ	Límite de cuantificación ( <i>Limit of quantification</i> )
MR	Multiramificado
NMR	No Multiramificado
PTAR	Planta de Tratamiento de Aguas Residuales
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido ( <i>Scanning Electron Microscopy</i> )
TEM	Microscopía Electrónica de Transmisión ( <i>Transmission Electron Microscopy</i> )
TGA	Análisis Termogravimétrico ( <i>Thermogravimetric Analysis</i> )
UV-Vis	Ultravioleta-Visible
Vis-NIR	Visible-Infrarrojo cercano ( <i>Near Infrared</i> )
ZVI	Hierro de Valencia Cero ( <i>Zerivalent Iron</i> )



## Introducción

Las aguas residuales, producto de actividades domésticas e industriales, poseen un creciente riesgo contaminante derivado de la explosión demográfica y la rápida industrialización [1]. La descarga de este tipo de aguas al medio ambiente ha generado la liberación de variedad de sustancias químicas: colorantes, disolventes, plaguicidas y subproductos industriales de diversas composiciones elementales, provocando efectos perjudiciales para la salud de los seres humanos, los animales y las plantas [2], [3]. Actualmente, la eliminación de estos contaminantes de las fuentes hídricas es uno de los mayores desafíos ambientales [4], ya que se estima que, a nivel mundial, más del 80% de las aguas residuales se liberan al medio ambiente sin un tratamiento adecuado [5].

Entre estos contaminantes, los colorantes, compuestos ubicuos y persistentes, son componentes fundamentales de una variedad de industrias [6]. Debido a su producción y uso a gran escala en numerosas áreas de aplicación [7], una enorme cantidad de aguas residuales coloreadas se produce anualmente. Este tipo de aguas son un problema grave debido a las características físicas y químicas que les confieren los colorantes, las cuales dificultan considerablemente su tratamiento [6]. Un caso especial es el de la industria textil, que lidera el mercado de colorantes y, según algunas estimaciones, usa 10.000 toneladas de estos compuestos al año, liberando un porcentaje considerable de ellos en las fuentes de agua [8].

Varios procesos de tratamiento primario, secundario y terciario se han utilizado para estos efluentes, involucrando métodos físicos, químicos y biológicos. Sin embargo, estos tratamientos convencionales no resultan efectivos contra la eliminación de todos los colorantes [9], que pueden permanecer en las aguas residuales o persistir y bioacumularse en organismos vivos [10] y que además, limitan el uso del agua en otras actividades productivas. Por lo tanto, el estudio y aplicación de diversas alternativas para el tratamiento de aguas residuales textiles es de gran interés ecológico en todo el mundo.

Dentro de las tecnologías en las que se han enfocado investigaciones científicas recientes para el tratamiento de estas aguas residuales, los Procesos Avanzados de Oxidación (AOP, por sus iniciales en inglés) aparecen como una alternativa muy prometedora y amigable con el ambiente. Los AOP son un conjunto de tratamientos químicos que combinan agentes oxidantes, condiciones físicas y catalizadores para la producción de poderosas especies reactivas (radicales libres), capaces de degradar estructuras químicas complejas con alta eficiencia y buenas velocidades de reacción [11]. Entre los AOP, los procesos Fenton y tipo Fenton han sido de uso extendido, por ser más rentables y menos tediosos en su funcionamiento [12].

Estudios publicados en los últimos años se han orientado hacia la obtención de catalizadores sólidos que promuevan la eficiencia de los procesos tipo Fenton en la degradación de colorantes [13]. En este

sentido, los óxidos de hierro aparecen como un grupo de materiales sólidos con características físicas y químicas potenciales y se han empleado con frecuencia en la reacción de Fenton. La hematita ( $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) es la estructura más estable del óxido de hierro en condiciones ambientales, sus aplicaciones se derivan de sus propiedades físicas y químicas deseables, que pueden adaptarse a diversas morfologías [14]. La morfología es una característica que está íntimamente relacionada con la configuración y coordinación atómica superficial de los sólidos [15], además de tener efectos relevantes sobre su actividad catalítica [16].

Se conoce que la variación en la morfología de los catalizadores puede resultar en una dispersión y un posicionamiento diferentes de los defectos en superficie [17]. Algunos tipos de morfologías como varillas, alambres, tubos, discos o flores han sido obtenidos por una variedad de métodos [18]. Entre ellas, las morfologías multirramificadas han encontrado su uso en numerosas áreas de aplicación debido a sus propiedades fisicoquímicas interesantes. Además, se ha demostrado que el tamaño, forma y funcionalización química de los óxidos de hierro con morfologías especiales son determinantes en sus propiedades catalíticas [19].

Sumado a lo anterior, los sólidos que exhiben morfologías especiales proveen la posibilidad de introducir otras especies reactivas, lo cual representa una oportunidad bastante viable y eficaz para promover la reactividad en los sistemas tipo Fenton, teniendo en cuenta que la adición de componentes puede llegar a funcionar de una manera cooperativa para mejorar la actividad, selectividad y estabilidad de los catalizadores [20].

Con este trabajo se pretende contribuir con los estudios orientados a encontrar tecnologías alternativas para el tratamiento de aguas residuales basadas en Procesos Avanzados de Oxidación, a través de la obtención de catalizadores sólidos basados en  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  con morfología multirramificada y especies reactivas de Ag y Cu-Co ancladas en su superficie y su aplicación en un proceso tipo Fenton para la degradación de un colorante de la industria textil.

# 1. Estado actual del tema

## Resumen

Este capítulo presenta una puesta en contexto acerca de los colorantes y la industria textil, abordando el tema del impacto ambiental que estos compuestos químicos generan en las aguas residuales. De manera general, provee información referente a los métodos convencionales que se han usado para el tratamiento de ese tipo de aguas. Posteriormente, describe aspectos químicos de los procesos tipo Fenton. Junto con ello, contiene una revisión bibliográfica sobre el uso de óxidos de hierro en la degradación de colorantes a través de la reacción de Fenton. Finalmente, se enfoca en el óxido de hierro tipo hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) para dar paso al planteamiento del problema y la hipótesis del trabajo de investigación que se desarrollará en los siguientes capítulos.

## 1.1 Generalidades sobre los colorantes

Actualmente, los colorantes son sustancias importantes para diferentes industrias como la textil, farmacéutica, alimenticia, cosmética, entre otras [6]. Así, para el año 2021, el mercado global de colorantes y pigmentos fue valorado en 36.4 millones de dólares [21]. Por otro lado, se estima que una proporción significativa de los desechos industriales (17-20%) se compone de efluentes coloreados, y que hasta el 50% de la producción anual de colorantes llega al medio ambiente directamente como efluentes o debido a pérdidas ocurridas durante procesos de teñido [6].

Un colorante es una sustancia, natural o sintética, que interactúa con el medio en el que se introduce y lo colorea disolviéndose en él [7]. Estos colorantes constituyen una verdadera industria y capital de la química moderna, gracias a su estabilidad química, facilidad de síntesis y variedad de colores. Tienen dos propiedades específicas: el color y la capacidad de fijarse a sustratos sólidos como los textiles (fibras, cueros, pieles, etc.) [7].

La industria textil, que domina el mercado de colorantes con una participación de más del 62% (Figura 1.1) es una de las principales fuentes de desarrollo de la economía global y abarca operaciones de pequeña y gran escala en todo el mundo [22], [23]. Se estima que el valor de esta industria es de 1 billón de dólares, contribuye con el 7% de las exportaciones totales y emplea aproximadamente a 35 millones de personas en todo el mundo [24].



Figura 1.1. Mercado global de colorantes (Adaptada de [21]).

En general, el proceso de fabricación de textiles se puede describir en cinco etapas diferentes [22], como se muestra en la Figura 1.2.



Figura 1.2. Etapas del proceso de fabricación de textiles (Elaboración propia).

Durante la etapa de teñido, los textiles se ponen en contacto con soluciones acuosas de colorantes. La coloración implica procesos de equilibrio fisicoquímico como adsorción (transferencia de moléculas de colorante desde la solución acuosa a la superficie de la fibra) y posterior difusión [25]. Además, pueden ir seguidos de reacciones químicas con las fibras. El teñido se lleva a cabo de forma continua y semicontinua o por lotes; el tipo y la cantidad de colorantes usados dependen de la calidad del producto, así como de la clase de maquinaria instalada [22].

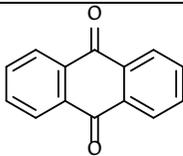
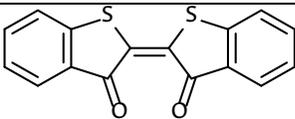
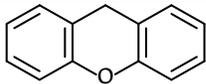
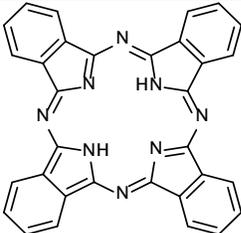
Los colorantes son un grupo de moléculas bastante estables que presentan estructuras complejas compuestas por cromóforos y auxocromos. Los cromóforos son grupos covalentemente insaturados responsables de la absorción en la región UV o visible, mientras que los auxocromos son grupos saturados covalentemente que, cuando se unen a un cromóforo, cambian tanto la longitud de onda como la intensidad del máximo de absorción al alterar la conjugación a través del efecto de resonancia [26]. Los más comunes se muestran en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1. Ejemplos de los principales grupos cromóforos y auxocromos.

Grupos cromóforos		Grupos auxocromos	
Azo	-N=N-	Hidroxilo	-OH
Carbonilo	-C=O	Amino	-NH <sub>2</sub>
Carboxilato	-R'CO <sub>2</sub> R (R y R' ≠ H)	Amonio	-NH <sub>3</sub>
Nitro	-NO <sub>2</sub>	Aldehído	-CHO
Tiocarbonilo	-C=S	Ácido carboxílico	-COOH
Estructuras aromáticas	Benceno - Naftaleno - Antraceno	Ácido sulfónico	-SO <sub>3</sub> H

Por otra parte, un cromógeno es un compuesto químico que está coloreado o podría colorearse mediante la unión de un sustituyente adecuado. El cromóforo y el (los) auxocromo(s) forman parte del cromógeno [26]. La Tabla 1.2 muestra la clasificación de colorantes según los principales cromógenos.

Tabla 1.2. Clasificación de los colorantes textiles según el cromógeno.

Nombre	Estructura
Antraquinona	
Nitroso	$\text{—N=O}$
Tioíndigo	
Xanteno	
Oxazina	
Ftalocianina	

Azina	
Perileno	
Difenilmetano	
Trifenilmetano	
Metino	
Nitro	
Azo	

Los colorantes azoicos representan el 70% de todos los colorantes usados en las industrias [27], [28], y su producción anual se encuentra por encima del millón de toneladas [28]. Estos compuestos se caracterizan por el grupo funcional (-N=N-) que une dos radicales alquilo o arilos simétricos y/o asimétricos [27]. En general, la estructura química de un colorante azo está representada por un esqueleto, grupos auxocromos, grupos cromóforos y grupos solubilizantes como se muestra en la Figura 1.3. El color está determinado por el grupo azo y los auxocromos asociados [27].

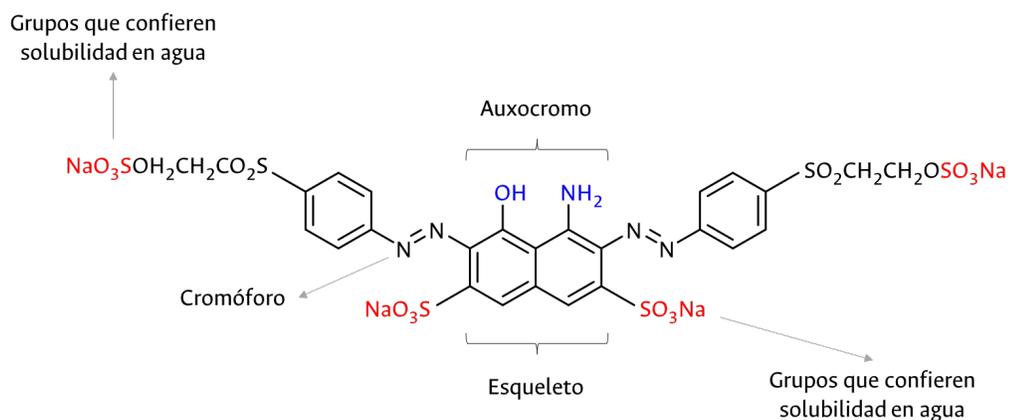


Figura 1.3. Estructura de un colorante azoico (Adaptada de [27]).

La mayoría de los colorantes azoicos se sintetizan mediante la diazotización de una amina primaria aromática, seguida del acoplamiento con uno o más nucleófilos ricos en electrones, como amino e hidroxilo [27]. Existen otros métodos de síntesis de colorantes azo entre los que están: reducción de derivados nitroaromáticos en medio alcalino, reducción de compuestos nitrosos por hidruro de litio y aluminio, oxidación de aminas primarias por permanganato de potasio o tetraacetato de plomo, condensación de hidrazinas y quinonas, condensación de aminas primarias con derivados nitrosos, entre otros [27]. El grupo azo puede estar unido a anillos de benceno, naftalenos, heterociclos aromáticos o grupos alifáticos enolizables. Estos son imprescindibles para conferir color, con sus matices de distintas intensidades [27].

## 1.2 El problema ambiental de los colorantes y la industria textil

Las aguas residuales generadas por el teñido de textiles y el acabado de telas representan entre el 15 y el 25% del total de aguas residuales textiles [29], por lo que esta se considera una etapa crítica. Además, durante el proceso de teñido, entre el 15 y 50% de los colorantes azoicos empleados no se adhieren al tejido, de manera que se liberan directamente como efluentes en los cuerpos de agua [30]. En este sentido, la presencia de color asociada a residuos de colorantes, producto de su aplicación industrial a gran escala, provoca diversos daños en el medio ambiente. En general, las aguas residuales textiles contienen concentraciones de colorante entre 10 y 200 ppm [31].

En primer lugar, debido a su alta intensidad de color incluso en concentraciones bajas, estos efluentes le confieren al agua un tono poco natural que arruina su valor estético [32]. Junto con esto, al llegar a los cuerpos de agua, la turbidez del agua aumenta ya que los colorantes tienden a formar una capa sobre la superficie, obstruyendo la penetración de la radiación solar a través de ella, lo cual conduce a una reducción de la tasa de fotosíntesis y de los niveles de oxígeno disuelto [30]. Además, perturban el mantenimiento del equilibrio en el agua, alterando sus condiciones de pH, salinidad, DBO (Demanda Bioquímica de Oxígeno), DQO (Demanda Química de Oxígeno), sólidos en suspensión (SS), entre otras [32].

La mayoría de los colorantes no están regulados y/o controlados, ya que se consideran aparentemente no tóxicos y seguros [6]. Sin embargo, debido a su naturaleza recalcitrante, los colorantes azoicos representan un desafío a largo plazo para la función de diferentes ecosistemas. Estos compuestos contienen grupos funcionales con potencial para inducir mutagenicidad/carcinogenicidad al degradarse, produciendo compuestos como b-naftilamina, anilina, triazina, p-fenilendiamina y/o b-amino-a-naftol, que son genotóxicos conocidos [33].

Por otro lado, aunque los ecosistemas tienen un potencial de remediación natural para alterar los colorantes, los factores microbianos y fisicoquímicos involucrados en la degradación de estos compuestos pueden conducir a la conversión de colorantes no tóxicos en metabolitos tóxicos [6]. Pese a esto, la evaluación de la toxicidad se enfoca únicamente en las moléculas en su forma inicial, lo cual pasa por alto el posible destino y las consecuencias de tales productos de degradación que se formarán [6].

Así, la naturaleza toxicológica de los colorantes en el medio ambiente depende tanto de factores extrínsecos (ambientales y fisicoquímicos) como intrínsecos [6]. Entre los factores extrínsecos están: la disponibilidad de oxígeno, la humedad, la luz y la presencia de transportadores de electrones. Los factores intrínsecos se relacionan con la interacción entre colorantes químicamente diversos y la maquinaria metabólica de los microbios (oxidativa/reductora, enzimática/no enzimática, etc.) [6].

Sumado a esto, los efectos contaminantes de los colorantes en el medio ambiente también pueden ser el resultado de su presencia prolongada en el medio ambiente (es decir, tiempo de vida media de varios años), baja biodegradabilidad, acumulación en suelos, sedimentos y/o en organismos vivos, donde grupos funcionales pueden unirse covalentemente al ADN y causar la génesis de enfermedades [34].

En los seres humanos, los colorantes textiles pueden causar diferentes enfermedades: desde dermatitis hasta problemas con el sistema nervioso central, causados por la sustitución de cofactores enzimáticos, lo que resulta en la inactivación de las propias enzimas [35]. La ingestión o inhalación de estos compuestos provoca irritación en la piel y los ojos. Las personas que manipulan colorantes reactivos corren el riesgo de desarrollar reacciones alérgicas como dermatitis de contacto, conjuntivitis, rinitis y/o asma [36].

### 1.3 Tratamientos convencionales de efluentes textiles

Pese a que, en términos de legislación, no existe aún un consenso internacional sobre la liberación de aguas residuales que contienen colorantes y sus efluentes textiles, incluidos los colorantes azoicos, generalmente, las restricciones sobre estos no se especifican por separado de las características físicas y químicas de las aguas residuales tratadas [35]. En Colombia, esas condiciones y sus valores permisibles en los vertimientos de aguas residuales no domésticas se encuentran establecidos en la RESOLUCIÓN 631 DE 2015 del Ministerio de Ambiente y Desarrollo sostenible, la Tabla 1.3 muestra los valores específicos para el sector de fabricación de productos textiles.

Tabla 1.3. Estándares para la descarga de efluentes de la industria textil en Colombia.  
Valores tomados de [37].

Característica	Estándar permitido
Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO)	400 mg/L O <sub>2</sub>
Demanda Química de Oxígeno (DQO)	200 mg/L O <sub>2</sub>
pH	Entre 6-9
Sólidos suspendidos totales (SST)	50 mg/L

Según sus propiedades, el agua residual se puede tratar física, química o biológicamente. Sin embargo, cada método tiene sus propias ventajas y limitaciones en cuanto a costo, eficiencia, viabilidad e impacto ambiental. Debido a la naturaleza compleja de los efluentes, en la práctica, los procesos no se emplean de manera independiente, se usa en cambio una combinación de varios tratamientos conocida como “proceso híbrido” para obtener la calidad del agua tratada de forma más eficiente y económica [38].

Un pretratamiento inicial consiste en la neutralización de los residuos, la eliminación de sólidos gruesos y otros materiales [34]. El tratamiento primario implica procesos como cribado, sedimentación, flotación y floculación, todos ellos diseñados para eliminar la suciedad y la arena, los productos

químicos no disueltos y las fibras. Aproximadamente del 25 al 50 % de la DBO, del 50 al 70 % del total de SS y el 65 % del aceite y la grasa se eliminan durante el tratamiento primario [34]. El proceso de tratamiento secundario implica la reducción de la DBO utilizando microorganismos en condiciones aeróbicas o anaeróbicas [39]. Finalmente, el paso de tratamiento terciario implica capturar o destruir los desechos químicos y coloreados o componentes específicos que han sobrevivido a las primeras tres etapas.

### 1.3.1 Tratamientos físicos

Se utilizan diferentes métodos físicos como la adsorción, el intercambio iónico y la filtración por membrana; basados en mecanismos de transferencia de masa, estos tratamientos logran eficiencias de remoción que oscilan entre el 85 y el 99 % [35]. Según la literatura, la adsorción es el método más utilizado, los adsorbentes que se emplean con frecuencia son el carbón activado, los polímeros de silicio y el caolín, que son capaces de adsorber diferentes colorantes con alta capacidad. En este proceso, los iones o moléculas presentes en una fase (gas o líquido) tienden a acumularse y concentrarse en la superficie de otra fase (normalmente sólidos) [40]. Por otra parte, la separación por membrana incluye microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración y ósmosis inversa. A pesar de ser una tecnología eficiente, su aplicación no es común porque la vida útil de la membrana es corta y es fácil que se contamine [41].

Los enfoques físicos tienen numerosas ventajas, incluido un diseño simple, facilidad de operación, bajo costo, menos requisitos químicos y que la presencia de sustancias tóxicas no tiene un efecto inhibitorio. Sin embargo, estos métodos con frecuencia no son los preferidos debido a una serie de inconvenientes como la producción de lodos y su aplicabilidad limitada. Además, las altas temperaturas, la DQO, la DBO, el pH, el color y los metales pesados dificultan con frecuencia su aplicación en el tratamiento de aguas residuales textiles [9], [35].

### 1.3.2 Tratamientos biológicos

Los procesos biológicos se destacan por ser respetuosos con el medio ambiente al usar baja cantidad de reactivos químicos, son sostenibles en el uso de energía y en su viabilidad económica. Su objetivo es la conversión de residuos biodegradables en productos más simples e inoocuos, haciendo uso de la capacidad que tienen diferentes microorganismos como hongos, algas y bacterias de degradar moléculas de colorantes en subproductos menos tóxicos. Hay dos procesos principales de decoloración: adsorción en la biomasa microbiana y biodegradación por células microbianas. Además, estos procesos pueden ser aeróbicos o anaeróbicos [38], [42].

Sin embargo, el tratamiento biológico requiere estrictas condiciones ambientales externas como nutrición, temperatura y pH. Además, el biorreactor requiere cierta cantidad de terreno, por lo que el proceso generalmente es más complejo y consume cierta cantidad de tiempo considerable [41]. Por otro lado, la eficiencia del tratamiento biológico a menudo no es satisfactoria debido a que la mayoría de los colorantes suelen tener estructuras químicas estables y resistentes a la biodegradación [41].

### 1.3.3 Tratamientos químicos

Las tecnologías químicas suelen ser más costosas en comparación con los tratamientos biológicos y físicos. Junto con esto, otras desventajas como el requerimiento de equipos adecuados, alta demanda de energía y de sustancias químicas los han hecho poco atractivos para su uso comercial [38]. Entre estos procesos se incluyen: floculación/coagulación, electrocoagulación y oxidación electroquímica.

Los procesos de floculación/coagulación consisten en desestabilizar el material coloidal usando agentes coagulantes y después formar agregaciones de pequeñas partículas con polímeros sintéticos o naturales [43]. De este modo, los agregados más grandes se pueden eliminar fácilmente usando técnicas de separación como la sedimentación. En el proceso se utilizan principalmente coagulantes inorgánicos, como sulfato de aluminio, cloruro de aluminio y sulfato férrico [43].

Mediante electrocoagulación, se utilizan placas metálicas de hierro o aluminio como electrodos para la producción de hidróxidos metálicos poliméricos cargados. Estos iones con cargas opuestas desestabilizan los coloides, permitiéndoles coagularse [43]. Debido a que no se aplica ninguna sustancia química en solución, los procesos electroquímicos se han utilizado ventajosamente como una tecnología alternativa a la coagulación convencional para el tratamiento de aguas residuales textiles.

Por otra parte, la oxidación electroquímica de las aguas residuales es un fenómeno complejo que implica el acoplamiento de una reacción de transferencia de electrones con un paso de quimiadsorción disociada [44]. Este tratamiento es favorable ya que los subproductos que produce no son tóxicos y son fáciles de manipular. Sin embargo, su costo operativo alto genera grandes limitaciones para su aplicación en el tratamiento de aguas [45].

Pese a que una gran variedad de procesos se ha aplicado para tratar los efluentes que contienen colorantes; estas tecnologías convencionales no han sido satisfactorias debido a las limitaciones de las que ya se ha hablado. En consecuencia, es necesario encontrar una tecnología de tratamiento eficaz que conduzca a una degradación y decoloración completas. Por lo tanto, la eliminación de colorantes de medios acuosos ha sido motivo de gran preocupación para las sociedades, los investigadores y las autoridades reguladoras de todo el mundo [46]. Dentro de las tecnologías en las que se han enfocado recientes investigaciones científicas, los Procesos Avanzados de Oxidación (AOP) aparecen como una alternativa muy prometedora y amigable con el medio ambiente para el tratamiento de aguas contaminadas con colorantes.

## 1.4 Procesos Avanzados de Oxidación (AOP)

Los AOP se definen como un conjunto de tratamientos químicos diseñados para eliminar los compuestos orgánicos de las aguas residuales mediante reacciones de oxidación [46]. Todos ellos se identifican principalmente por la misma característica química, que es la generación de poderosas agentes reactivos no selectivos, entre ellos el radical hidroxilo  $\text{HO}\cdot$ , que, con un potencial de oxidación de 2.8 eV, es la segunda especie química más oxidante, capaz de iniciar una secuencia de reacciones que resultan en la degradación de estructuras químicas complejas con alta eficiencia y buenas velocidades de reacción [11], [46].

Los AOP son superiores a otros procesos de tratamiento porque permiten que los compuestos presentes en las aguas residuales se degraden en lugar de concentrarse o transferirse a otras fases, evitando así la generación de material de desecho secundario [47]. En general, implican dos etapas de oxidación: 1: Formación de especies oxidantes fuertes y 2: Reacción de estos oxidantes con contaminantes orgánicos en el agua [46].

Actualmente, los AOP se clasifican según la fase reactiva (homogénea y heterogénea) o los métodos de generación de radicales hidroxilos (químico, electroquímico, sonoquímico y fotoquímico) [48], incluyen sistemas Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ), foto-Fenton, ( $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ), Fenton-heterogéneo (usando  $\text{H}_2\text{O}_2$  y especies sólidas de hierro), ozonización catalítica, fotocatalisis, proceso  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ , entre otros [49]. Sin embargo, los AOP están en constante desarrollo, en la búsqueda de implementar mejoras técnicas y experimentales, así como equipos innovadores [50], por lo tanto, el campo de investigación es amplio y crear tecnologías potenciales, que sean económicamente favorables y de bajo impacto ambiental es aún un desafío para la comunidad científica. El proceso Fenton (Figura 1.4), dentro del grupo de los AOP, es la técnica más usada debido a su eficiencia en la degradación de una amplia gama de contaminantes ambientales y su viabilidad energética y ambiental, cuando se usa exclusivamente o en combinación con procesos convencionales [3], [4], [12].

### 1.4.1 Proceso Fenton convencional

La reacción de Fenton fue descubierta por Henry J. Fenton en 1894, quien informó que el peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) podría ser activado por sales ferrosas ( $\text{Fe}^{2+}$ ) para oxidar el ácido tartárico [48]. Esta reacción, en su forma clásica, ocurre cuando estas dos especies químicas ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ) se ponen en contacto en una solución acuosa a pH ácido presión atmosférica y temperatura ambiente [51].

El mecanismo para dar explicación a los fenómenos químicos que ocurren en el sistema Fenton se muestra en las Ecs. 1.1-1.9. El ion ferroso inicia la descomposición del  $\text{H}_2\text{O}_2$  y da como resultado la generación del radical  $\text{HO}\cdot$  altamente reactivo (Ec. 1.1). Mientras tanto, el ión férrico generado se reduce por el exceso de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a ión ferroso (Ec. 1.2), lo que permite un mecanismo cíclico eficaz para la regeneración de iones ferrosos ( $\text{Fe}^{2+}$ ). En la reacción descrita en la Ec. (1.2), también se produce otra especie, el radical perhidroxilo ( $\text{HO}_2\cdot$ ); este último es capaz de oxidar moléculas, pero menos eficazmente debido a su menor potencial de reducción. La reacción (1.2) generalmente se conoce como la reacción tipo Fenton y es mucho más lenta que la reacción Fenton [51].

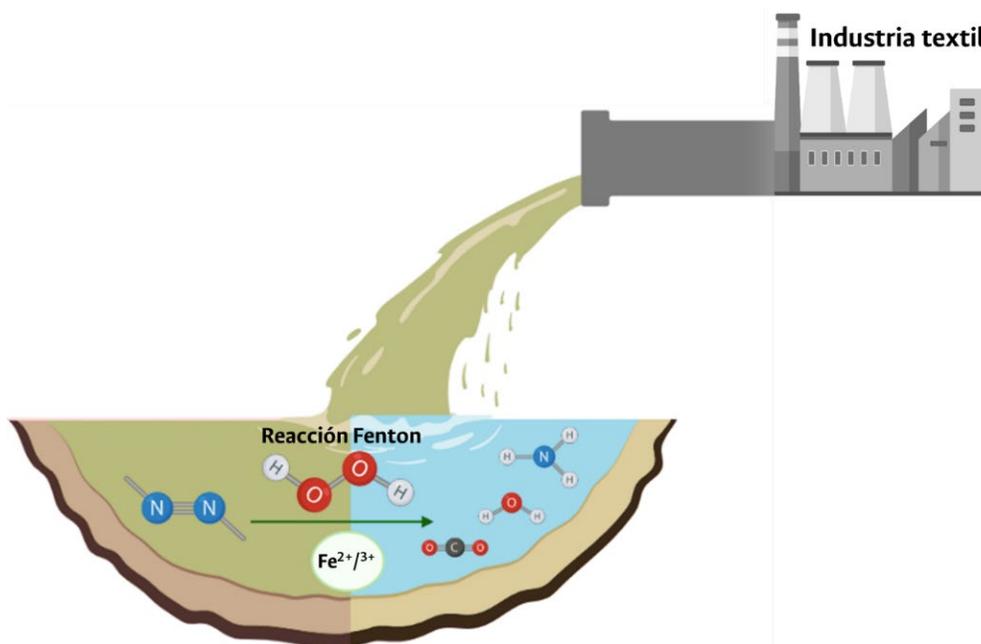


Figura 1.4. Representación del proceso Fenton convencional (Elaboración propia).



Los radicales  $\text{HO}^\bullet$  se generan en la iniciación de la reacción en cadena (Ec. 1.1) mientras que podrían ser eliminados por iones  $\text{Fe}^{2+}$  (Ec. 1.3),  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Ec. 1.6),  $\text{HO}_2^-$  (Ec. 1.7) e incluso por ellos mismos para regenerar  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Ec. 1.8). El peróxido de hidrógeno podría ser el iniciador de la producción de radicales, pero también podría ser el inhibidor del proceso de oxidación posterior. Los iones  $\text{Fe}^{2+}$  podrían acelerar el consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , pero también eliminar los radicales producidos (Ec. 1.3). En presencia de moléculas orgánicas (RH), los radicales hidroxilos producidos las atacarán mediante la abstracción de hidrógeno y producirán radicales orgánicos altamente reactivos ( $\text{R}^\bullet$ ) (Ec. 1.9) [51].

Las principales condiciones operativas que afectan el desempeño de los procesos Fenton son el pH, la temperatura y las concentraciones de oxidante y catalizador [52]. En términos de pH, los procesos

Fenton exhiben una actividad catalítica máxima en valores entre 2.5 y 3.5, a valores de pH más bajos, el  $\text{H}_2\text{O}_2$  reaccionaría con una mayor cantidad de iones  $\text{H}^+$  para formar iones estables  $\text{H}_3\text{O}_2^+$  y los iones ferrosos libres formarían complejos hexahidratados  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , lo cual generaría menor reactividad y con ello, menos producción de radicales [51]. Por otro lado, a pH neutro o básico el potencial de reducción de los radicales  $\text{HO}^\cdot$  tiende a disminuir y la reacción de descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{O}_2$  puede tener mayor contribución. Esto, junto con la eventual precipitación de lodos de hierro en forma de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  son hechos altamente desfavorables para el proceso.

Si bien, el aumento de la temperatura mejora la cinética del proceso, por encima de  $50^\circ\text{C}$  se favorece la descomposición del  $\text{H}_2\text{O}_2$  hacia  $\text{O}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  [52], razón por la cual la reacción no evoluciona de manera eficiente a temperaturas superiores. Con respecto a la concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y de especies de hierro, generalmente la tasa de degradación de los contaminantes orgánicos aumenta con el incremento de esas concentraciones debido a una mayor generación de  $\text{HO}^\cdot$ , producto de la presencia de más precursor junto con sitios activos de catalizador disponibles. Sin embargo, después de cierto umbral, el exceso de  $\text{Fe}^{2+}$  o  $\text{H}_2\text{O}_2$  genera reacciones indeseadas en las que estas especies actúan como captadores de los radicales  $\text{HO}^\cdot$  (Ecs. 1.3 y 1.6) evitando que se usen de manera adecuada.

Pese a que el proceso Fenton se ha estudiado ampliamente y se ha desempeñado bien en los tratamientos de aguas residuales, presenta algunas limitaciones, como un alto costo operativo, intervalo de pH óptimo limitado, un gran volumen de lodo producido, y dificultades en el reciclaje del catalizador homogéneo ( $\text{Fe}^{2+}$ ) [53]. Debido a esto, se han incorporado algunas modificaciones a la reacción, con el fin de crear sistemas mucho más eficientes y superar, en alguna medida, los inconvenientes relacionados con el proceso convencional.

Por un lado, la pérdida de hierro y la consiguiente generación de lodos pueden reducirse utilizando un catalizador de hierro sólido, dando lugar a procesos tipo Fenton heterogéneo. Por otro lado, la generación de  $\text{HO}^\cdot$  puede incrementarse mediante irradiación con luz ultravioleta/visible o solar (foto-Fenton), la aplicación de ultrasonidos (sono-Fenton) o la combinación de electroquímica con reacciones Fenton (electro-Fenton). Además, estas tecnologías pueden emplearse en conjunto (sonoelectro-Fenton, sono-fotoFenton, fotoelectro-Fenton) con el objetivo de favorecer efectos cooperativos a través de su acoplamiento y minimizar algunos inconvenientes de los tratamientos individuales [54].

Estudios bibliométricos recientes encontraron que los puntos críticos de investigación en este campo se encuentran alrededor del proceso tipo Fenton heterogéneo [55]. Además, han detallado la importancia actual de diseñar catalizadores efectivos a base de hierro con mayor estabilidad para lograr una mejor eficiencia de oxidación en el tratamiento de aguas residuales [55].

## 1.4.2 Proceso Fenton heterogéneo

Para superar las desventajas del proceso Fenton convencional, se ha estudiado ampliamente el proceso Fenton heterogéneo (Figura 1.5). En él, las especies  $\text{Fe}^{2+}$  se reemplazan por un sólido que contiene componentes activos, de modo que las reacciones ocurren en los sitios activos de la superficie del

catalizador sólido, evitando la lixiviación de los iones de hierro, extendiendo el intervalo operativo de pH y reduciendo la producción de lodos de hierro [56].

Las principales fuentes de mejora provienen de la estructura y composición propia de los catalizadores Fenton heterogéneos que facilitan la transferencia de electrones del donante de electrones a  $\text{Fe}^{3+}$ , acelerando la reducción de  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$ , logrando cierta eficiencia en el ciclo de las especies de hierro en superficie del sólido. En este proceso se han sumado muchos esfuerzos para la obtención de diferentes catalizadores sólidos. Entre ellos, se han empleado materiales a base de hierro, que incluyen hierro de valencia cero (ZVI), (hidr)óxidos de hierro y minerales de hierro, entre otros, debido a su bajo costo, niveles de toxicidad insignificantes, alta actividad catalítica y métodos fáciles de recuperación [13]. Revisiones de la literatura han mostrado gran avance en la aplicación de estos materiales, con un número creciente de publicaciones especialmente desde el año 2017 [57]. El mayor grupo está constituido por óxidos y oxihidróxidos de hierro, minerales naturales comunes compuestos por el catión Fe junto con el anión  $\text{O}^{2-}$  y/o  $\text{OH}^-$ , que están muy extendidos en la corteza terrestre y se preparan fácilmente en el laboratorio [58], [59].

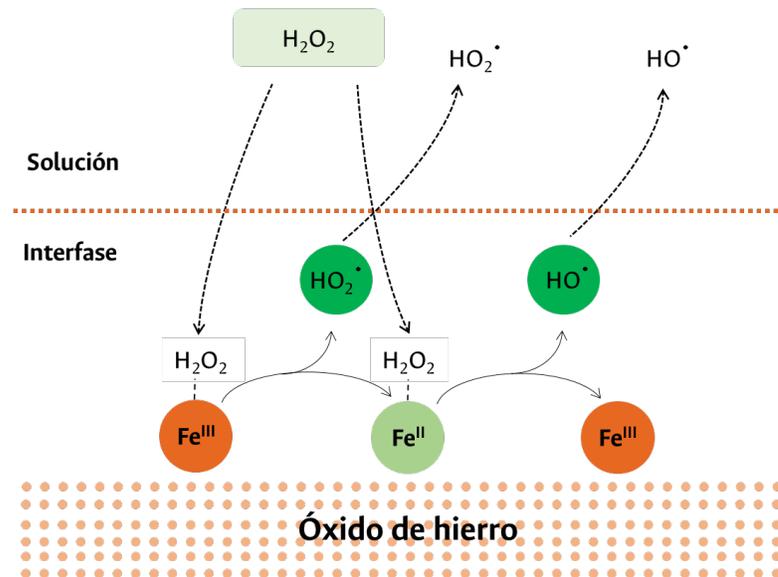


Figura 1.5. Representación del sistema tipo Fenton heterogéneo (Adaptada de [4]).

Diferentes estudios han demostrado que los óxidos de hierro pueden catalizar la conversión de  $\text{H}_2\text{O}_2$  para generar radicales libres reactivos y, por lo tanto, degradar compuestos orgánicos. Teniendo en cuenta que las reacciones Fenton heterogéneas suelen estar controladas por procesos cinéticos que incluyen: la adsorción de reactivos, la reacción química en la superficie del catalizador y la desorción del producto [60]., las características superficiales y estructurales del catalizador sólido cobran gran importancia, ya que afectan directamente la cinética de la reacción, y con ello la eficiencia del proceso en general [61]. En este sentido, la reacción entre las especies de hierro y el  $\text{H}_2\text{O}_2$  depende, en gran medida, del óxido empleado [62].

## 1.5 Óxidos de hierro empleados en procesos tipo Fenton para la degradación de colorantes

Entre los óxidos de hierro más usados como catalizadores en procesos tipo Fenton se encuentran: magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), goethita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ), hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), entre otros. En primer lugar, el  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  se ha empleado con más frecuencia debido, principalmente, a la presencia de hierro en sus estados di y trivalente, lo que significa que puede oxidarse y reducirse reversiblemente en la misma estructura [63]. Se ha evaluado el desempeño de magnetita nano y microestructurada en la degradación de colorantes como rodamina B [64], encontrando relevancia en la relación  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ , en el tamaño y en la cristalinidad del sólido. También se ha usado como catalizador en la degradación de azul de metileno [65], naranja de metilo [65], amarillo reactivo 3 [66] y azul reactivo 19 [67]. Una de las desventajas reportadas en el uso de magnetita como catalizador tipo Fenton ha sido la formación de aglomerados, producto de sus propiedades magnéticas, característica que se incrementa cuando exhibe tamaños de partícula de orden nanométrico, desencadenando bloqueo de sitios activos y con ello disminución de eficiencia en la reacción [68].

Junto con esto, pero tal vez con menos frecuencia, se han empleado óxidos de hierro (III). El óxido de hierro tipo goethita se ha aplicado en la degradación de naranja de metilo [69], [70], naranja ácido 7 [71], naranja G [72], entre otros, demostrando alta eficiencia del sistema  $\alpha\text{-FeOOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ .

La hematita es un tercer tipo de óxido de hierro que se ha usado como catalizador Fenton heterogéneo para la degradación de colorantes en solución acuosa como naranja de metilo [73], amarillo reactivo 3 [66], rodamina B, azul de metileno y violeta de metilo [74]. Además, sus características estructurales, físicas y químicas, hacen que este óxido pueda adaptarse a diferentes morfologías a nivel microscópico [14], capacidad que ha sido aprovechada por algunos investigadores, teniendo en cuenta que la morfología puede promover la adsorción de especies reactivas en superficie y con ello mejorar la eficiencia de los procesos tipo Fenton.

Sin embargo, de acuerdo con la literatura, uno de sus usos más frecuente se encuentra en la aplicación de sistemas foto-Fenton, aprovechando su característica de semiconductor tipo n y su band gap de 2.1 eV [14]. Por ejemplo, Domacena et al. [75], sintetizaron estructuras tipo croissant, tipo “erizo” y microesferas texturizadas de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  mediante tratamiento hidrotérmico, que utilizaron como catalizadores heterogéneos en la degradación de naranja de metilo. Los resultados mostraron que las estructuras jerárquicas tipo “erizo”, gracias a su mayor área superficial, exhibieron el mejor comportamiento en la reacción foto-Fenton con un 76.5% de eliminación del colorante en 2 horas de irradiación [75].

Otras morfologías han sido obtenidas para hematita a partir de tratamientos hidrotérmicos. Xiao et al. [76], obtuvieron  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  en forma de hamburguesa de tamaño micrométrico, que usaron en la degradación foto-Fenton de rojo ácido G. El catalizador exhibió una eficiencia del 98% en la eliminación del colorante en 90 minutos de irradiación. Además, presentó alta estabilidad y reusabilidad, debido a que no se produjeron cambios químicos ni estructurales importantes con la reacción.

Además, otros autores han usado diferentes fases de óxidos de hierro en conjunto para la degradación de algunos colorantes como fucsina básica [77]. Sumado a esto, se han incorporado algunas modificaciones a los sistemas tipo Fenton catalizados por óxidos de hierro, por ejemplo, la adición de metales de transición como Cu [78] en nanopartículas Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CuO para la eliminación tipo Fenton de azul de metileno, encontrando mejoras en la reactividad, ya que estos metales pueden producir especies radicalarias por reacción directa con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> o participar en el ciclo de oxidorreducción Fe<sup>III</sup>/Fe<sup>II</sup>. Por otro lado, se han acompañado de materiales carbonosos, por ejemplo en la formación de una estructura tipo core-shell Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C usada en la degradación de rojo congo y azul de metileno [79], en la síntesis de un material tipo FeOx@AC con carbón activado, empleado como catalizador en el tratamiento de muestras reales de agua residual coloreada [80] o en el uso de óxido de grafeno como soporte de nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> para la degradación de naranja ácido 7 [81], obteniendo resultados mejorados debidos especialmente al gran área superficial y estructura porosa de esos sólidos, que facilitan la dispersión de especies activas [4].

## 1.6 Óxido de hierro tipo hematita

Durante los últimos años, los óxidos de hierro (III) han estado en el centro de un notable interés de investigación debido a una amplia variedad de propiedades, además de poseer un enorme potencial para diferentes aplicaciones [82]. Entre siete polimorfos de óxido de hierro (III), el  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematita) en diversas formas (nanocables, microcubos, varillas, microesferas, nanovarillas, nanotubos, entre otras) ha sido objeto de estudio con el propósito de comprender la influencia del tamaño, la forma, la anisotropía, la microestructura, la interacción entre partículas y los efectos superficiales en sus propiedades físicas y químicas [82], [83].

El óxido de hierro tipo hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) es, dentro de ese grupo de compuestos, el sólido más estable en condiciones ambientales. En su estructura, los iones Fe<sup>3+</sup> ocupan dos tercios de los sitios octaédricos disponibles alrededor de los iones O<sup>2-</sup> que están confinados formando un arreglo de tipo hexagonal compacto (hcp) [58], [84]. Debido a su estabilidad térmica, resistencia a la corrosión, abundantes sitios hidroxilo en superficie, morfología variable, bajo costo, mínima toxicidad, entre otras características, este óxido presenta grandes capacidades para ser usado en aplicaciones como la catálisis [82], [85].

Se han desarrollado diferentes técnicas para sintetizar este óxido de hierro, como método del poliol, método sol-gel, pirólisis por aspersión, descomposición térmica, depósito de vapor químico, coprecipitación y/o método hidrotérmico [83]. Este último es uno de los métodos de síntesis más confiables y efectivos. La morfología y la cristalinidad en el proceso hidrotérmico se pueden controlar variando las condiciones de reacción, como la temperatura, el tiempo de reacción, el valor de pH de la solución, la concentración del reactivo y/o el precursor (naturaleza de las sales de hierro) [82], [83].

Por otra parte, es bien sabido que la morfología de los materiales sólidos está íntimamente relacionada con su configuración y coordinación atómica superficial, por lo tanto, tiene gran influencia en las propiedades físicas y químicas [15]. En este sentido, un número creciente de estudios se ha centrado en controlar las morfologías específicas de los catalizadores Fenton heterogéneos, que pueden

promover en gran medida la activación de  $\text{H}_2\text{O}_2$  mediante la adsorción facilitada de especies reactivas en superficie.

Diversas morfologías de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , como cubos, copos de nieve, estrellas, anillos, tipo erizo, flores se han obtenido a través del método hidrotérmico [82], que tiene la ventaja de favorecer condiciones para el inicio de la nucleación en el crecimiento de microcristales, y promover la formación de productos cristalinos hasta su finalización en condiciones de no equilibrio [86]. Este método ha sido ampliamente utilizado en la preparación de varias morfologías jerárquicas [14].

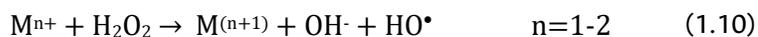
Entre ellas, los fractales dendríticos son un tipo de estructura multiramificada que generalmente se forman por autoensamblaje jerárquico en condiciones alejadas del equilibrio [87]. La investigación de patrones fractales en sistemas químicos ha demostrado que el tamaño, la forma y la funcionalidad química distintivos de dichas morfologías las convierten en candidatas prometedoras para el diseño y la fabricación de nuevos materiales funcionales [87]. Un fractal dendrítico es un tipo de material que posee un tallo principal del que crecen muchas ramas laterales [88]. Por ejemplo, Green, et al. [89] sintetizaron más de 120 muestras de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  variando la concentración de 0.1 a 500 mM a temperatura de 170 y 180 °C, obteniendo en cada una de ellas la morfología dendrítica verificada a través de Microscopía Electrónica, encontrando una gran influencia de la concentración sobre los patrones dendríticos característicos de la morfología para cada uno de los sólidos sintetizados.

En otro estudio, Polshettiwar, et al. [19] obtuvieron  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  mediante una técnica hidrotérmica usando una solución acuosa de  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  bajo irradiación con microondas. La morfología del material resultó en forma de dendritas u hojas de helecho, las imágenes del sólido revelaron partículas con ramas bien definidas y altamente ordenadas. Además, estructuras jerárquicas de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  autoensambladas fueron sintetizadas a través de un método hidrotérmico por Hu, et al. [18]. El estudio de la morfología del sólido reveló claramente que el producto está compuesto por una gran cantidad de dendritas uniformes.

La literatura disponible sobre el estudio catalítico de partículas dendríticas de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  es aún muy limitada y los reportes que se encuentran se relacionan específicamente con su uso como fotocatalizador. Gu et al. [86] sintetizaron micropinos y copos de nieve de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y descubrieron que eran fotocatalizadores activos para la degradación de ácido salicílico. En otra investigación, Wu et al. [90] sintetizaron partículas dendríticas de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , a través de un método hidrotérmico y un proceso de oxidación-reducción, que exhibieron actividad fotocatalítica para la degradación de tolueno. Recientemente, Shenoy et al. [91] obtuvieron hematita con morfología dendrítica que usaron exitosamente en la degradación fotocatalítica de azul de metileno. Es importante notar que no se han encontrado aún reportes científicos del uso de este tipo de partículas multiramificadas como catalizadores heterogéneos tipo Fenton (sin el uso de luz).

## 1.7 Introducción de metales como estrategia para mejorar la eficiencia de sistemas tipo Fenton

Muchos estudios han demostrado que la introducción de metales en la estructura de los óxidos de hierro puede promover significativamente la reactividad en las reacciones tipo Fenton [16]. Algunos metales polivalentes pueden reaccionar con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para generar OH<sup>•</sup> y HO<sub>2</sub><sup>•</sup> (Ec. 1.10 y 1.11). Además, estos metales pueden participar en el ciclo redox de Fe<sup>III</sup> / Fe<sup>II</sup>.



Costa et al. [92], estudiaron el efecto de incorporar Co y Mn en la estructura de la magnetita, encontrando mejoras notables en la reactividad Fenton del óxido debido al aumento de la descomposición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Por otro lado, el potencial redox de Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> de 0.77 V, que es mucho menor que los de Co<sup>3+</sup>/Co<sup>2+</sup> (1.81 V) y Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>2+</sup> (1.51 V) [92], hace que la reducción de Co<sup>3+</sup> o Mn<sup>3+</sup> por Fe<sup>2+</sup> sea termodinámicamente favorable, como se muestra en las Ec. 1.12 y 1.13.

Otros autores han encontrado que la goethita dopada con Cu incrementa su actividad catalítica en el sistema foto-Fenton [93], [94]. Por ejemplo, Xu et al. [93] obtuvieron nanopartículas con morfología de flores usadas exitosamente en la degradación de diclofenaco de sodio. Se encontró que los iones de Cu estaban presentes en los sitios de red de  $\alpha$ -FeOOH como Cu<sup>+</sup> y Cu<sup>2+</sup>.

## 1.8 Planteamiento del problema y Justificación

La contaminación química del agua se ha convertido en un tema cada vez más crítico, dada la importancia de este recurso como componente esencial para la vida [4], [56]. Las aguas residuales, producto de todas las actividades humanas, industriales y domésticas, pueden contener una gran cantidad de contaminantes refractarios y tóxicos. Además, se conoce que la mayor parte de estas aguas no se tratan en muchos países [5].

Si se pone en contexto esa realidad, es posible hablar del caso de Colombia. El banco mundial afirma que la contaminación está impactando cada vez más las aguas de Colombia y dañando sus ecosistemas. La disminución de la disponibilidad no es solo una cuestión de cantidad de agua, sino también del deterioro de su calidad producto de las aguas residuales sin tratar [95]. Como resultado, en muchas regiones del país, las personas más desatendidas a menudo no tienen agua potable segura porque el tratamiento es insuficiente o inexistente [95]. Todo esto permite inferir que, en efecto, existe un grave problema de calidad y disponibilidad de agua [5].

Por otro lado, el sector textil en Colombia es de gran relevancia ya que representa más del 12% de la producción industrial nacional y cerca del 6% del total de exportaciones del país [96], [97]. Esto da una

idea del gran impacto ambiental negativo que genera este sector en la calidad del agua del país, donde se ha clasificado como “industria con vertimientos tóxicos o patogénicos, cuyas características pueden afectar la tratabilidad de las aguas negras o la utilización en aguas de riego” [97].

El funcionamiento convencional de una Planta de Tratamiento de Aguas Residuales (PTAR) en Colombia involucra tratamiento químico asistido (TQA) y sistemas de rejillas para filtrar sólidos u objetos grandes, así como procesos de eliminación de grasas. El TQA incluye un método primario basado en la remoción parcial de sólidos en suspensión y materia orgánica mediante coagulación, floculación y sedimentación, con una eficiencia de eliminación del 40% de DBO (Demanda Bioquímica de Oxígeno) y del 60% de sólidos en suspensión [10]. Después del tratamiento, las aguas residuales efluentes se descargan al medio ambiente (fuentes hídricas).

Sin embargo, estos tratamientos convencionales son ineficientes en la eliminación de compuestos químicos persistentes [10], [56] como los colorantes. Para tratar eficazmente ese tipo de contaminantes, el tratamiento debe incluir degradación y mineralización. Específicamente, la conversión de las moléculas hasta agua, dióxido de carbono y los aniones inorgánicos oxidados de cualquier heteroátomo presente, principalmente a ácidos inorgánicos; o, como alternativa, a moléculas más fácilmente degradables, que pueden eliminarse biológicamente [1]. De acuerdo con esto, existe una necesidad de búsqueda de tecnologías alternativas que complementen y mejoren la eliminación de contaminantes persistentes en aguas residuales.

Ya se han adelantado muchas investigaciones para generar soluciones a esta cuestión, entre ellas, métodos químicos conocidos como AOP han degradado exitosamente una amplia variedad de contaminantes en agua. El proceso tipo Fenton heterogéneo, que utiliza peróxido de hidrógeno y especies de hierro sólidas, es el AOP más representativo que hasta el momento ha demostrado su capacidad efectiva para la destrucción de una gran diversidad de compuestos peligrosos [54].

Es bien aceptado que el punto crítico en el proceso tipo Fenton se encuentra en la obtención del sólido basado en hierro, que debe tener un gran desempeño catalítico para la reacción, capaz de combinar actividad y estabilidad a largo plazo a un costo razonable [54] y poseer un conjunto de características físicas y químicas que promuevan la eficiencia de la degradación de contaminantes. Junto con ello, el crecimiento controlado de tamaño, morfología, fase cristalina y estado de oxidación del metal en los sólidos a base de hierro será prospectivo y un desafío en la síntesis de catalizadores [57].

El hierro forma materiales aptos para ser utilizados como catalizadores rentables y respetuosos con el medio ambiente. Además, los sólidos a base de hierro poseen serias ventajas cuando son usados en los AOP, por ejemplo, una baja tasa de lixiviación que reduce en gran medida la producción de lodos durante las reacciones o el aumento en el intervalo de pH de trabajo efectivo [57], [98]. En este sentido, los óxidos de hierro aparecen como un grupo de materiales sólidos con características potenciales, como lo son su naturaleza ubicua, disponibilidad abundante, facilidad de síntesis, escasa o nula toxicidad y alta estabilidad en operaciones catalíticas (lo que garantiza su reutilización) [99] y que han sido utilizados ampliamente como alternativas atractivas en la remediación de suelos contaminados, aguas subterráneas [16] y en tratamiento de aguas residuales [100].

Dentro del grupo de óxidos de hierro, la hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), que puede adaptarse a morfologías especiales, es un sólido atractivo especialmente por su estabilidad, con propiedades físicas y químicas deseables [14]. Además, la síntesis de estructuras complejas con morfologías controladas, propiedades direccionales y dependientes de la forma se ha convertido en un objetivo importante de la química de materiales [87]. El desarrollo de este tipo de síntesis ha formado una variedad de estructuras, entre las cuales, partículas multiramificadas dendríticas han generado gran interés científico, tanto en el estudio de los mecanismos de ensamblaje de ese tipo de estructuras jerárquicas, así como en el análisis de sus características diferenciales con respecto a sólidos sin forma definida [90].

Lo mencionado anteriormente da razón de la necesidad de explorar soluciones alternativas para la descontaminación de aguas residuales coloreadas de la industria textil. Así mismo, justifica la viabilidad de trabajar en la obtención y modificación del óxido de hierro tipo hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) con morfología multiramificada, que posea potencial aplicación como catalizador en procesos tipo Fenton. Con base en todo ello, se planteó la siguiente pregunta de investigación ¿Será posible sintetizar partículas multiramificadas de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  con especies de Ag o Cu-Co ancladas en su superficie ( $\text{Ag}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cu-Co}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) que posean la habilidad de catalizar la eliminación (oxidación total) de un colorante textil azoico en medio acuoso a pH moderado a través de la reacción tipo Fenton?

## 1.9 Conclusiones e hipótesis

- La contaminación química del agua, debida a colorantes provenientes de la industria textil, es un problema ambiental que requiere ser atendido.
- Pese a la existencia de tratamientos de aguas residuales, se ha demostrado que estos no son completamente efectivos en la eliminación de colorantes. Por lo tanto, es aún una responsabilidad científica trabajar en la búsqueda de métodos más robustos y viables que logren mayor calidad de las aguas tratadas, de manera individual o en conjunto con los que se aplican actualmente.
- El proceso tipo Fenton heterogéneo es, dentro de los AOP, el de mayor estudio y aplicación. El punto central de investigación se encuentra en la obtención de sólidos basados en hierro que posean características superiores en términos de estabilidad, actividad catalítica y sostenibilidad.
- Los óxidos de hierro son materiales potenciales que se han usado exitosamente como catalizadores tipo Fenton en la degradación de colorantes.
- Los sólidos que exhiben morfologías multiramificadas dendríticas como el  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , son candidatos prometedores para emplearse en aplicaciones catalíticas.
- La incorporación de metales en diferentes soportes es una estrategia que se ha empleado para mejorar la eficiencia de los procesos tipo Fenton.

El presente trabajo de maestría pretende aprovechar las propiedades del óxido de hierro tipo hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) y su capacidad de adaptarse a diferentes morfologías a nivel microscópico, en el diseño de nuevos catalizadores con aplicación potencial en procesos tipo Fenton.

Basados en la información de literatura científica y en ensayos previos de síntesis, se ha establecido la siguiente hipótesis: Sólidos que posean una estructura de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y que exhiban una morfología multiramificada dendrítica pueden ser soportes catalíticos o catalizadores potenciales para la degradación tipo Fenton de colorantes textiles, debido a sus propiedades fisicoquímicas diferenciales y a la posibilidad que proveen de anclar fases activas adicionales en su superficie.

La morfología multiramificada genera enorme cantidad de rugosidades (topografía con dimensión fractal elevada) y bordes dendríticos que pueden conducir al aumento de sitios de contacto, elevar los niveles de interacción entre partículas y mejorar los procesos de transporte molecular sobre la superficie. Además, el anclaje de partículas adicionales como fases activas de catalizadores multimetálicos, puede favorecer efectos cooperativos que promuevan el aumento de la actividad catalítica.



## 2. Síntesis y caracterización de los sólidos

### Resumen

Este capítulo expone la síntesis y caracterización de cuatro (4) sólidos. En primer lugar, el  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con morfología multirramificada (MR), un segundo sólido de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no multirramificado (NMR) y posteriormente, los sólidos Ag/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Cu-Co/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Inicia con una descripción de la parte experimental, para luego centrarse en la presentación y discusión de los resultados obtenidos a través de las técnicas de caracterización: SEM, TEM, EDX, DRX, Espectroscopias IR, Raman y Vis-NIR y TGA/DSC. Finaliza con las conclusiones, que contienen los hallazgos principales encontrados sobre las propiedades fisicoquímicas de los sólidos en estudio.

### 2.1 Parte experimental

#### 2.1.1 Síntesis de $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> multirramificado (MR)

El sólido  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MR se obtuvo a través de un método hidrotérmico. Se disolvió hexacianoferrato (III) de potasio K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] (Alfa Aesar 98+%) en agua destilada para obtener una solución de concentración 0.015 M. Esta solución se dispuso en una cámara de teflón y esta a su vez en un reactor hidrotérmico sellado. Se mantuvo a 160 °C durante 48 h. El precipitado se lavó con agua destilada y etanol repetidas veces, y luego se secó a 60 °C sobre un baño de arena por 24 h.

#### 2.1.2 Anclaje de partículas de fases activas sobre el soporte de $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MR

Se sintetizaron dos catalizadores, el primero compuesto de partículas de cobre-cobalto (Cu-Co/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y el segundo de partículas de plata (Ag/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) mediante el método de deposición - precipitación a partir de soluciones acuosas de sales (nitratos) de los metales en suspensiones acuosas de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MR. En el primer caso, las cantidades requeridas de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (PanReac 99%) se disolvieron en agua destilada, manteniendo una relación molar Cu : Co de 1 : 2. En el segundo, se empleó una solución de AgNO<sub>3</sub> en agua desionizada. En los dos casos manteniendo un 10% de masa de metales con relación a la cantidad de soporte empleado.

Pasados 10 minutos de agitación a temperatura ambiente desde la adición de las soluciones al soporte, se agregaron lentamente pequeños volúmenes (gota a gota) de hidróxido de sodio NaOH 1 M hasta

llegar a pH 12 en el caso del catalizador de Cu-Co/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y pH 10 para el de Ag/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cada mezcla se sometió a agitación magnética a temperatura ambiente durante 1 h. Los sólidos obtenidos se secaron en un horno a 60 °C durante 4 horas y se calcinaron a 400 °C por 2 horas bajo una atmósfera estática de aire.

### 2.1.3 Síntesis de $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no multiramificado (NMR)

Se sintetizó un segundo sólido de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NMR vía precipitación de hidróxidos y posterior calcinación. Se preparó una disolución de nitrato de hierro nonahidratado Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O (PanReac 99%) en agua destilada para obtener una concentración 0.126 M. Se agregó NaOH 1M gota a gota hasta llegar a pH 8. El sólido precipitado se separó por centrifugación, se lavó con agua destilada y etanol (3 lavados) y se secó en horno a 60 °C. Finalmente, se calcinó a 400 °C por 2 h bajo una atmósfera estática de aire.

### 2.1.4 Caracterización de los sólidos

El análisis de los sólidos se llevó a cabo a través de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), sin previo recubrimiento metálico, usando un microscopio TESCAN VEGA 3 en la obtención de micrografías SE (Electrones Secundarios), micrografías BSE (Electrones Retrodispersados) y de perfiles de energía dispersiva de rayos X (EDX). Adicionalmente, se tomaron imágenes a través de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) usando un microscopio Philips CM100 con cámara AMT Engine V602, las muestras fueron preparadas colocando una suspensión de sólido en una rejilla de cobre recubierta-*Lacey Carbon Coated Grid*. El tratamiento de las imágenes se llevó a cabo empleando los softwares ImageJ y Gatan Digital Micrograph. Los patrones de difracción de rayos X (DRX) se obtuvieron utilizando un equipo Panalytical X'Pert PRO MPD con ánodo de cobre (radiación CuK $\alpha$ :  $\lambda$  = 1.54056 Å). Todos los difractogramas se tomaron a temperatura ambiente con un tamaño de paso de 0.02° (2 $\theta$ ) y un tiempo de paso de 80 s. Las posiciones de los diferentes patrones de difracción obtenidos se verificaron usando el software HighScore Plus.

Los espectros IR se obtuvieron usando un espectrofotómetro Thermo Fisher Scientific Nicolet iS10 por el método de pastilla de KBr, las isotermas de adsorción a 77 K se obtuvieron usando un equipo Micromeritics Gemini 2375 en el intervalo de presión relativa (P/P<sub>0</sub>) 1\*10<sup>-4</sup> a 0.5, las muestras se desgasificaron previamente por 36 horas a 150 °C, usando una unidad de desgasificación Micromeritics VacPrep 061. Los espectros Raman se obtuvieron a temperatura ambiente, con una luz láser de 532 nm y apertura de 50  $\mu$ m usando un microscopio Raman Thermo Scientific DXR. Los análisis de termogravimetría y calorimetría diferencial de barrido (TGA/DSC) se realizaron bajo atmósfera de aire a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min y un flujo de gas de 40 mL/min, en un equipo TA Instruments STD Q600. Los espectros de Reflectancia Difusa se obtuvieron usando un espectrofotómetro UV-Vis-NIR VARIAN Cary 5000, disponiendo los sólidos en una celda de cuarzo rectangular de 10 mm, de la misma fábrica, con una velocidad de barrido de 600 nm/min, en el intervalo de longitudes de onda entre 0 y 2500 nm.

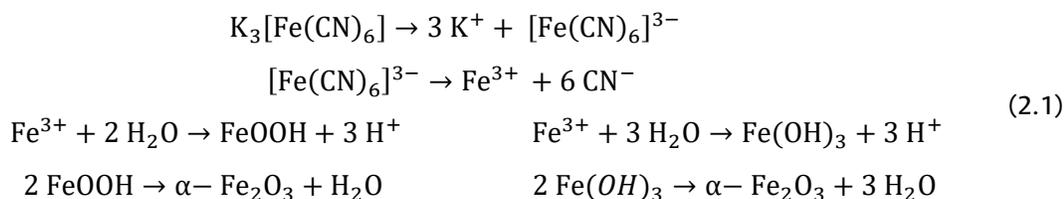
## 2.2 Resultados y discusión

### 2.2.1 Sólido $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> multiramificado (MR)

El método de preparación es un factor clave para la morfología, la distribución del tamaño de partícula, los efectos de superficie y las propiedades físicas de los productos finales [101]. En la literatura se han reportado múltiples métodos para la síntesis de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Entre estos, el método hidrotérmico se ha usado comúnmente para la obtención de estos óxidos con morfología multiramificada [102]. Este tipo de síntesis ocurre a través de reacciones químicas en una solución sellada y calentada por encima de la temperatura y presión ambiente. Mediante la variación de parámetros como el tiempo de reacción, la concentración del precursor, la temperatura, entre otros, se controla la morfología y se pueden mejorar las propiedades de los productos obtenidos [101].

Las condiciones empleadas en la síntesis del sólido multiramificado fueron producto de un estudio anterior [103] en el que, a través de la variación de la concentración del precursor, la temperatura y el tiempo de reacción, se encontró que la morfología de las partículas de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MR tipo hoja de helecho con las menores longitudes de vástago principal y a su vez, la mayor cantidad de ramificaciones, se obtenía usando una concentración 0.015 M de K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>], 160 °C y 48 horas de reacción.

La síntesis del  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ocurre inicialmente a través de una reacción de disociación de la sal precursora en agua, dando paso a iones [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>, posteriormente ocurre la formación de especies tipo oxihidróxidos e hidróxidos de hierro, que finalmente se descomponen para formar el producto. La secuencia de reacciones se muestra en el conjunto de Ec. 2.1.



De acuerdo con lo anterior, el paso determinante en la velocidad de la reacción es la disociación lenta de los iones [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>, que liberan al medio los iones Fe<sup>3+</sup> y permiten la formación de las especies posteriores. En este punto es fundamental detallar la importancia de la sal precursora empleada, estudios reportados en literatura han demostrado que estos ligantes tipo ciano (CN<sup>-</sup>) juegan un papel crucial en la formación de estructuras 3D fractales dendríticas [19]. Es así como, al usar otras fuentes metálicas, bien sea cloruros metálicos, nitratos o sulfatos, incluso en condiciones de reacción similares, se han observado partículas sin una morfología definida [87].

La caracterización del sólido de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MR inicialmente se llevó a cabo a través de SEM y las micrografías obtenidas (Figura 2.1) exhiben la morfología dendrítica en forma de hojas de helecho

esperada, [18], [19], [89] confirmando la síntesis exitosa del material. De acuerdo con las imágenes, las partículas se conforman de un tallo principal y múltiples ramas laterales que crecen en distintas direcciones y cuyo diámetro varía de acuerdo con su posición sobre el tallo. Además, estas partículas obtenidas no son planas, pues se crean contrastes de borde que tienen que ver con una interacción mayor entre la muestra y el haz de electrones en esa área, lo que resulta en una intensidad más alta que la de una superficie plana, por lo que algunas zonas en las ramas se visualizan de un tono más claro. Adicionalmente, el contraste topográfico que se crea en las imágenes permite reconocer los múltiples defectos y rugosidades que posee la superficie del sólido. Este, a su vez, se hace más evidente entre el tallo principal y las ramas de las micropartículas en forma de hojas de helecho.

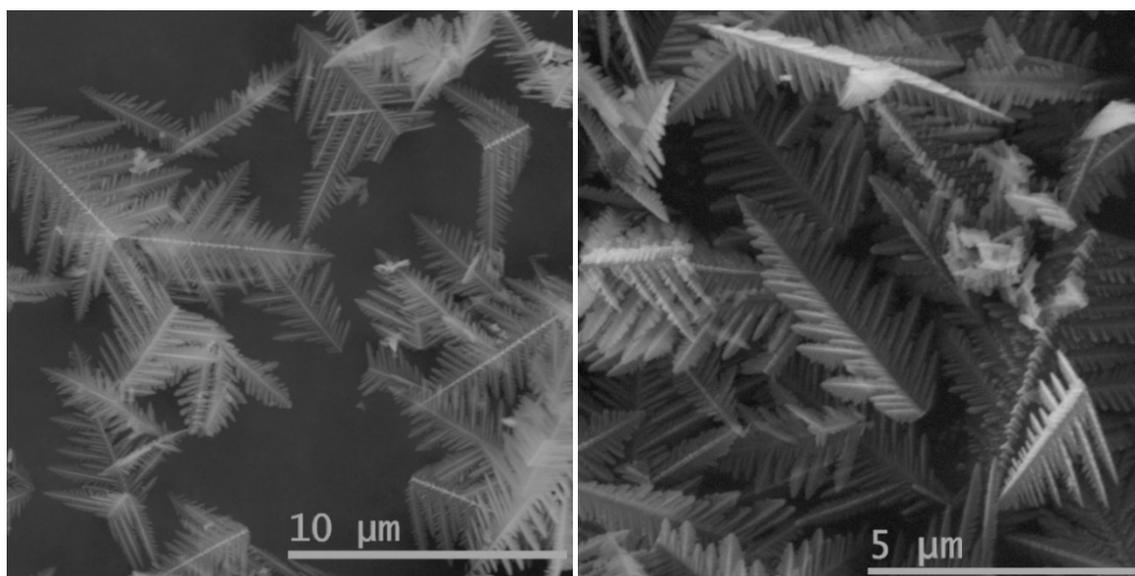


Figura 2.1. Micrografías SEM obtenidas para el sólido  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MR.

El crecimiento cristalino del  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durante la hidrólisis de [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> ocurre inicialmente con la formación de polímeros de estos aniones (Ec. 2.2 y 2.3). Debido a la lenta disociación del ion [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> en agua (constante de disociación  $K_d = 1,0 \times 10^{-42}$  [89]), estas especies preferiblemente se condensan formando dímeros y trímeros que posteriormente se polimerizan [89]. Dicha polimerización reduce las especies precursoras de [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> en el medio de reacción, suprimiendo los procesos de nucleación de hematita a partir de hidróxidos u oxihidróxidos de Fe<sup>3+</sup> libres en solución, e induciendo la nucleación y el crecimiento cristalino cerca o en el borde de la superficie de las partículas del polímero [89].

La formación del óxido con una morfología específica tiene lugar por el crecimiento de las “ramas” a lo largo de orientaciones cristalográficas selectivas [87], que se debe a la adsorción específica de los aniones [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> en la superficie del  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en formación. Green et al [89] determinaron que el crecimiento de las partículas en forma de hojas de helecho de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comienza a lo largo de la dirección cristalográfica [10 $\bar{1}$ 1] del cristal semilla, que conduce a la formación del tronco principal. Posteriormente, la unión y el crecimiento de las ramificaciones podría tener lugar a lo largo de las otras

dos direcciones cristalográficamente equivalentes. Así, el patrón se repite hasta lograr una estructura dendrítica jerárquica y simétrica como se representa en la Figura 2.2.

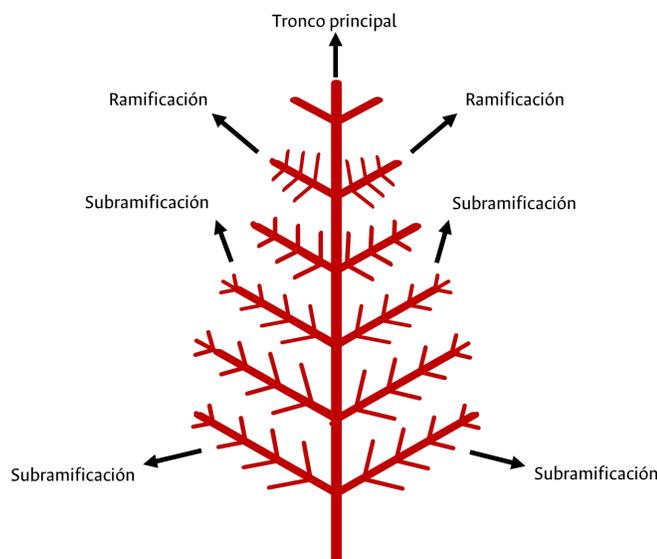
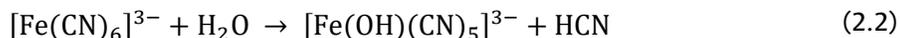


Figura 2.2. Modelo del crecimiento de partículas de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  con morfología multiramificada.

Por otro lado, las superficies  $[10\bar{1}1]$  poseen una mayor densidad de sitios cargados positivamente en condiciones de pH inferior a 7, que actúan como centros ácidos de Lewis, atrayendo los aniones  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ . La presencia de cargas en la superficie del sólido depende del pH de la solución, el cual está directamente relacionado con la concentración de la solución precursora. Esta dependencia del pH explica los cambios drásticos que ocurren en la morfología con las variaciones de concentración [103].

El paso de polimerización conduce a una reducción del pH por la formación de HCN en el medio de reacción (Ec. 2.2 y 2.3) y, por otra parte, la cristalización, cuando los iones  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  se han disociado completamente, genera un aumento del pH [89]. En general, la velocidad de nucleación y crecimiento de los cristales es menor cuando la concentración es mayor, esto se debe a que las partículas de polímero en medios de alta concentración son de mayor tamaño, lo que genera un área de superficie específica relativamente más pequeña y menos posibilidades de que la disolución acuosa se difunda en las áreas internas de las partículas. Hay, por lo tanto, una menor proporción de sitios activos para la nucleación y el crecimiento incipiente de cristales, así, la formación del sólido  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  requiere más tiempo [89].

En las imágenes obtenidas a través de TEM para el sólido de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  que se presentan en la Figura 2.3, se puede comprobar la fractalidad que exhiben las micropartículas obtenidas. El crecimiento fractal es

un proceso cinético controlado por difusión que surge en condiciones alejadas del equilibrio, lo cual se ha demostrado mediante la teoría de agregación limitada por difusión (DLA) [104]. Una vez formados los cristales iniciales de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  como se mencionó anteriormente, ocurre la difusión controlada del sólido que surge debido a un gradiente de temperatura y concentración en las condiciones hidrotérmicas de síntesis [105].

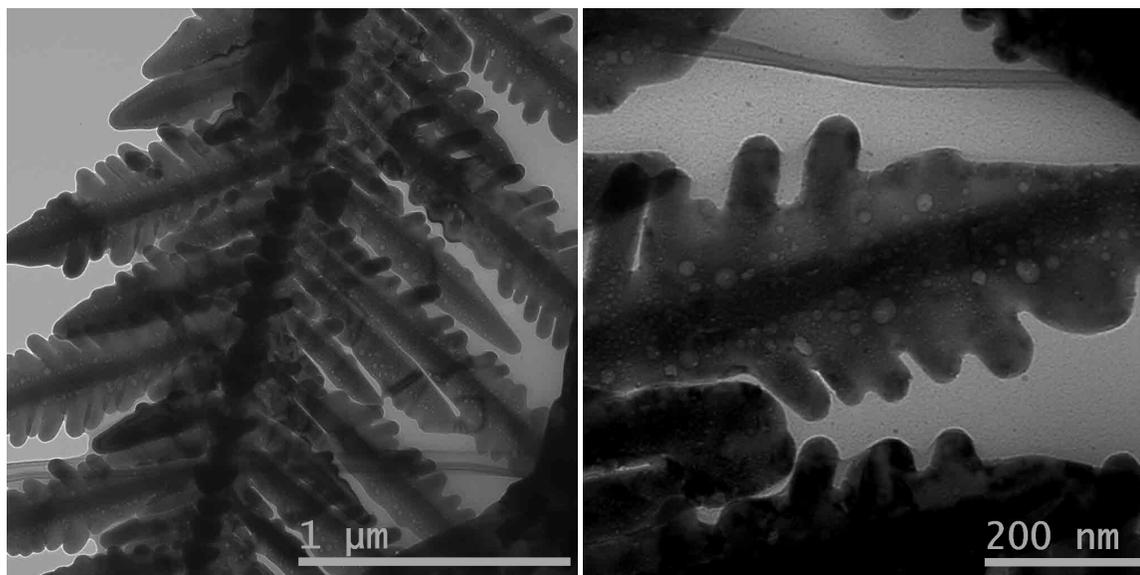


Figura 2.3. Micrografías TEM obtenidas para el sólido  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  MR.

Junto con las micrografías, se obtuvo el perfil EDX para evaluar la composición del sólido (Figura 2.4) y, de acuerdo con lo esperado, se pueden observar las señales asignadas que corresponden a hierro (Fe) y oxígeno (O) como componentes principales.

Por otra parte, la distribución de tamaños (Figura 2.5) revela que la longitud de la rama primaria o tallo principal de las partículas de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  se encuentra mayoritariamente alrededor de los 2.7  $\mu\text{m}$ . En cuanto al área superficial del sólido, se obtuvo la isoterma de adsorción que se presenta en la 2.6. La superficie de estos óxidos posee grupos funcionales que interactúan con especies químicas, tiene gran influencia en la reactividad del óxido, en su disolución, en su comportamiento hacia la deshidroxilación y en su estabilidad termodinámica. Además, el área superficial es un factor crucial en la actividad catalítica de los óxidos de hierro [58].

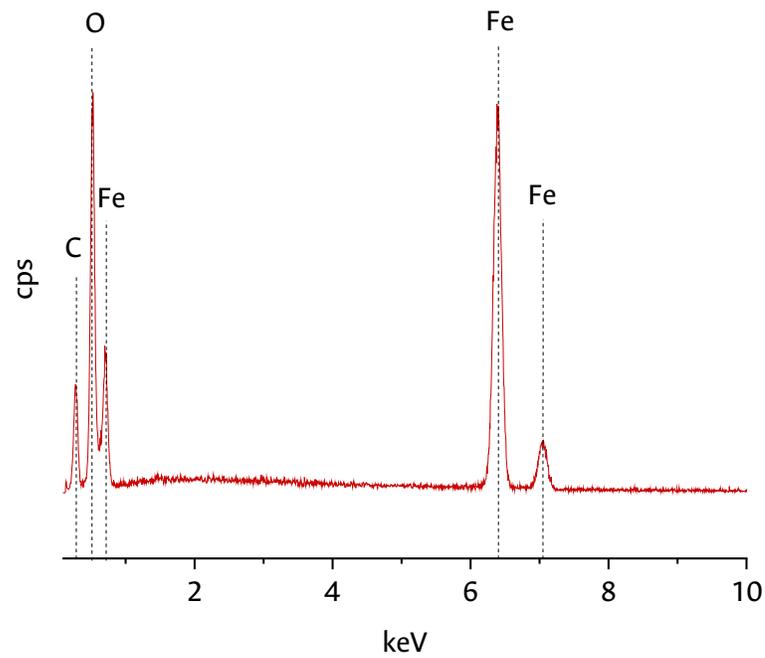


Figura 2.4. Espectro EDX obtenido para el sólido  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MR.

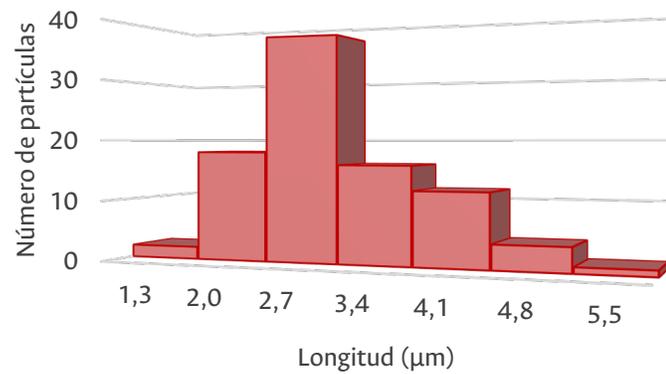


Figura 2.5. Distribución de longitud del vástago principal de las partículas de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MR (Realizada usando imágenes SEM).

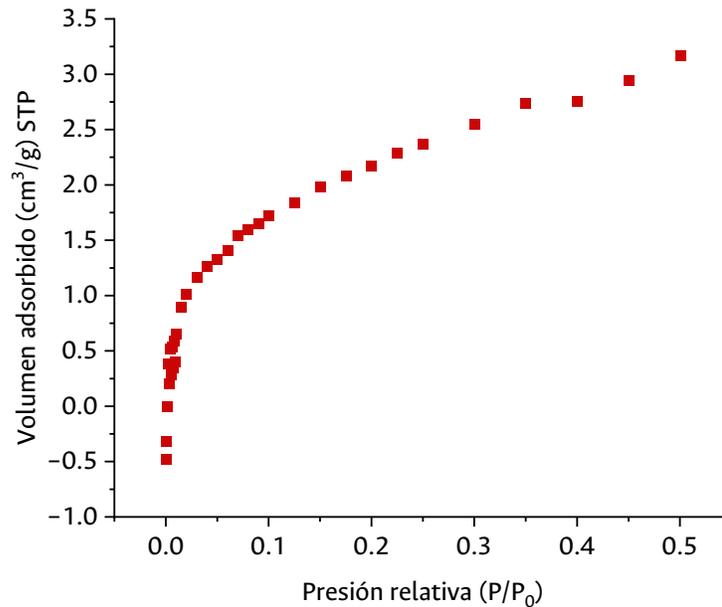


Figura 2.6. Isotherma de adsorción de  $\text{N}_2$  a 77 K, obtenida para el sólido de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  MR.

La teoría de Brunauer-Emmett-Teller (BET) tiene como objetivo explicar la adsorción física de moléculas de gas en una superficie sólida y sirve como base para la determinación del área superficial específica de los materiales [106]. La teoría BET se aplica a los sistemas de adsorción multicapa y, por lo general, utiliza gases de prueba que no reaccionan químicamente con las superficies de los materiales como adsorbatos para cuantificar el área superficial específica [106]. El nitrógeno ( $\text{N}_2$ ) es el adsorbato gaseoso más comúnmente empleado para el sondeo de superficies mediante métodos BET [106]. Este modelo es el que se emplea con mayor frecuencia para medir el área superficial de óxidos de hierro [58].

Se aplicó el modelo BET para la determinación del área superficial del sólido de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  como se describe a continuación:

$$\text{Sabido que: } \frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{C-1}{V_m C} * \frac{P}{P_0} + \frac{1}{V_m C}$$

donde  $P$  es la presión absoluta del gas ( $\text{N}_2$ ) y  $P_0$  es la presión de saturación.

Es decir, una ecuación lineal del tipo  $y = mx + b$

Por medio de la gráfica  $\frac{P}{V(P_0 - P)}$  en función de  $P/P_0$  (Figura 2.7)

Se obtienen los parámetros de la isoterma BET:

$C$ : la constante BET y  $V_m$ : la capacidad de adsorción de monocapa, así:

$$C = \frac{m}{b} + 1 \quad V_m = \frac{1}{m+b}$$

El área superficial (S) cuando el adsorbato es N<sub>2</sub> será igual a:

$$S \left( \frac{m^2}{g} \right) = V_m \left( \frac{cm^3}{g} \right) * 4.35 \quad (2.4)$$

Usando la Ec. 2.4 se obtuvo un área BET de 8.2 m<sup>2</sup>/g para el sólido α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> multiramificado. El área superficial de los óxidos de hierro depende en gran medida de las condiciones en las que tiene lugar el crecimiento de cristales. A temperaturas y presiones altas y velocidades de reacción lentas, como las que se generan a través de métodos hidrotérmicos, crecen preferiblemente cristales de baja área superficial [58]. Factores como la temperatura, el precursor de Fe, la presencia de interferentes o la agitación tienen fuerte influencia en las características de los sólidos sintetizados. El valor de área BET obtenido es consistente con los valores encontrados por otros autores; por ejemplo, Shenoy *et al.* [91] sintetizaron hematita con morfología dendrítica con valores de área BET entre 3 y 7 m<sup>2</sup>/g.

El área superficial del óxido de hierro tipo hematita sintético depende de si el óxido se produjo por calcinación o creció en solución [58]. En este caso, el método empleado es libre de calcinación y el óxido se obtiene durante la reacción en solución. Cuando el α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crece a temperaturas alrededor de los 100 °C posee áreas entre los 10 a 90 m<sup>2</sup>/g dependiendo del tamaño de partícula y la forma. Sin embargo, cristales idiomorfos pueden poseer áreas menores [58].

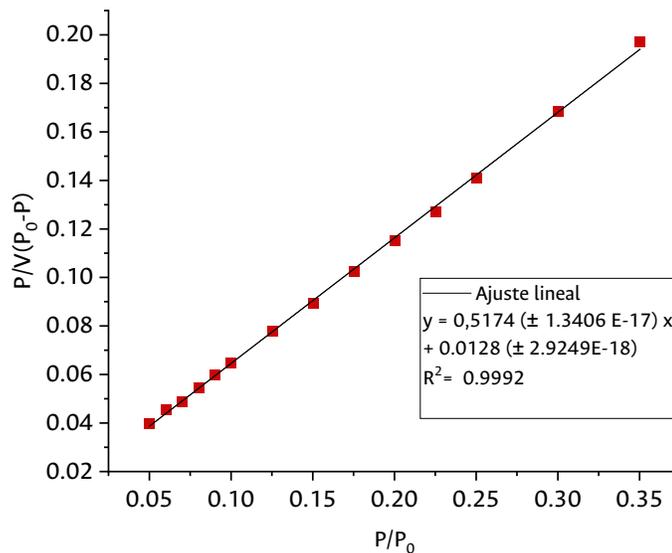


Figura 2.7. Modelo BET para la determinación del área superficial del sólido de α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MR.

Algunos autores han obtenido sólidos de α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con morfologías similares y de mayor área superficial haciendo uso de otros precursores, por ejemplo, Zeng *et al* [107] desarrollaron la síntesis de óxido de

hierro tipo hematita en forma de flores a través de un método solvotérmico a partir de FeCl<sub>3</sub>, obteniendo un área superficial de 71.9 m<sup>2</sup>/g, después de calcinar el sólido a 400 °C por 2 horas.

La caracterización estructural del sólido se llevó a cabo usando DRX, el difractograma obtenido (Figura 2.8b) muestra las posiciones de difracción en  $2\theta$  ( $hkl$ ): 24.09° (012), 33.18° (104), 35.66° (110), 39.26° (006), 40.93° (113), 49.49° (024), 54.11° (116), 57.54° (112), 62.48° (214) y 64.01° (300), características de la estructura hexagonal compacta (Figura 2.8a) de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tipo  $\alpha$  conocido como hematita [19], [58], las distancias interplanares  $d$  y los planos cristalográficos ( $hkl$ ) se detallan en la Tabla 2.1. Además, se observa que los picos de difracción son agudos debido a la naturaleza cristalina de las partículas.

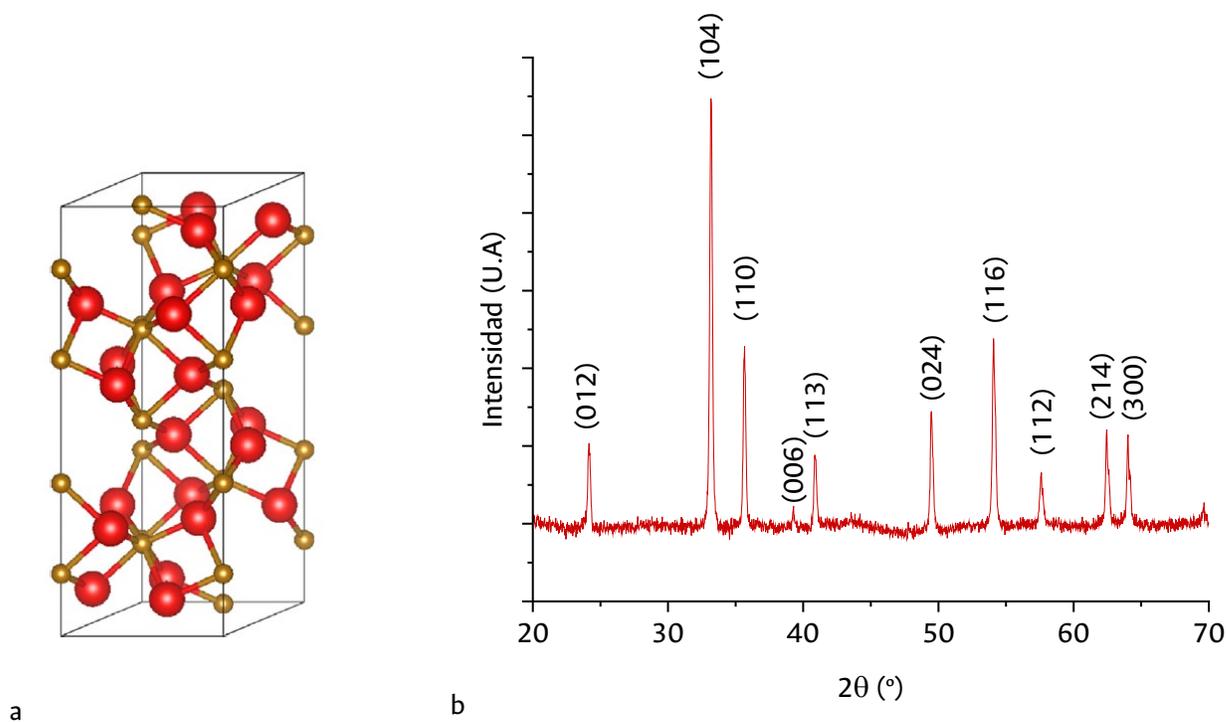


Figura 2.8. a. Estructura cristalina  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [59] y b. Difractograma de rayos X obtenido para el sólido  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MR.

Tabla 2.1. Asignación de señales en el difractograma obtenido para el sólido  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MR.

$2\theta$ (°)	$d$ (Å)	$d$ (Å) (reportados) [58]	(h k l)
24.09	3.69	3.68	(0 1 2)
33.18	2.70	2.70	(1 0 4)
35.66	2.52	2.52	(1 1 0)
39.26	2.29	2.29	(0 0 6)

40.93	2.20	2.21	(1 1 3)
49.49	1.84	1.84	(0 2 4)
54.11	1.69	1.69	(1 1 6)
57.54	1.60	1.60	(1 1 2)
62.48	1.49	1.49	(2 1 4)
64.01	1.45	1.45	(3 0 0)

Se obtuvo también un segundo difractograma para el sólido  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  MR calcinado a 800 °C, que se muestra en la Figura 2.9. Es posible apreciar las señales de difracción intactas en comparación con el sólido sin calcinar, lo que confirma la estabilidad térmica de la estructura obtenida. Así, puede afirmarse que no ocurren cambios de fase durante la calcinación ya que no tuvo lugar ningún desplazamiento o aparición de señales, o pérdida aparente de cristalinidad (mediante comparación cuidadosa de las intensidades).

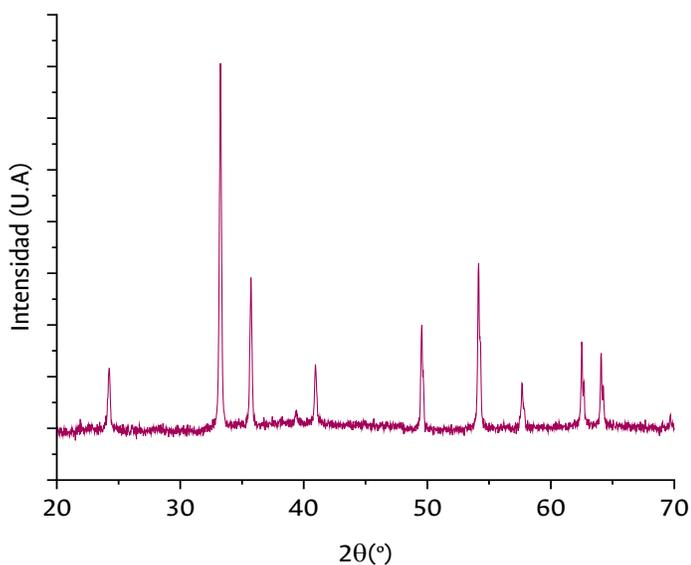


Figura 2.9. Difractograma de rayos X obtenido para el sólido  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  MR calcinado a 800 °C.

El espectro IR obtenido se muestra en la Figura 2.10. Las señales que aparecen sobre 446 y 526  $\text{cm}^{-1}$  pueden asignarse a modos vibracionales de Fe-O en sitios octaédricos del óxido de hierro tipo hematita [91]. Por otra parte, la banda ancha en 3424  $\text{cm}^{-1}$  puede deberse a estiramiento de enlaces O-H de moléculas de agua que estén posiblemente adsorbidas sobre la superficie del óxido, o a los grupos OH que hacen parte de la superficie. Es importante notar que, si bien no hay señales aparentes de presencia de  $\text{CN}^-$  (que aparecen por encima de los 2000  $\text{cm}^{-1}$ ), sí es posible apreciar algunas señales alrededor de los 1600 y 1650  $\text{cm}^{-1}$ , estas pueden deberse a flexiones de enlaces N-H por la presencia de residuos orgánicos de aminas en el sólido [108] o a flexiones H-O-H de moléculas de agua.

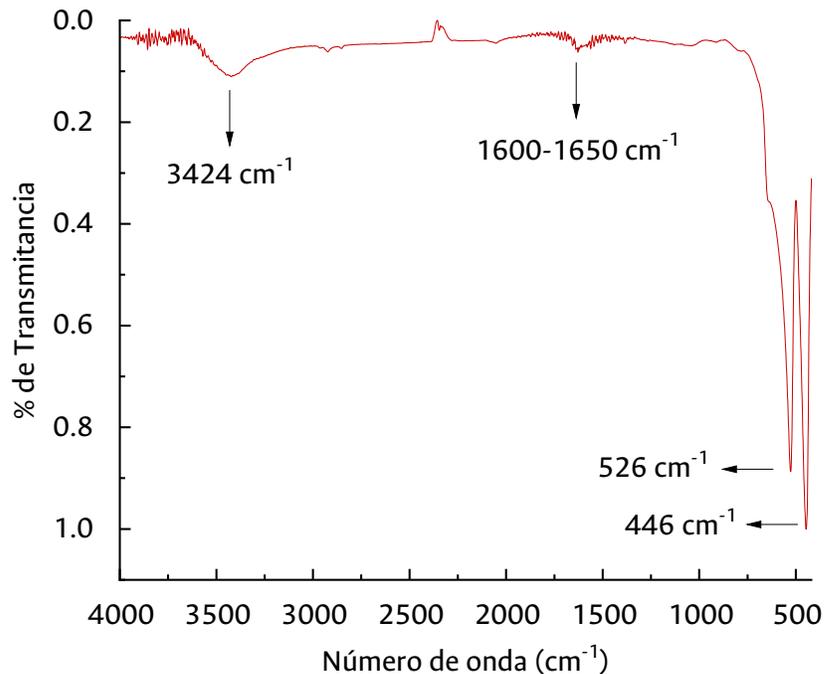


Figura 2.10. Espectro IR obtenido para el sólido  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  MR.

Las diferentes fases de los óxidos de hierro exhiben modos característicos de fonones en los espectros Raman, lo que confirma la pureza y el tipo de fase [109]. El espectro Raman del sólido (Figura 2.11) confirma la estructura de la fase tipo hematita obtenida. Las señales sobre 215, 237, 280, 393, 482,  $592\text{ cm}^{-1}$  se pueden asignar a modos vibracionales  $A_{1g}$  y  $E_g$  típicos para la fase de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [110].

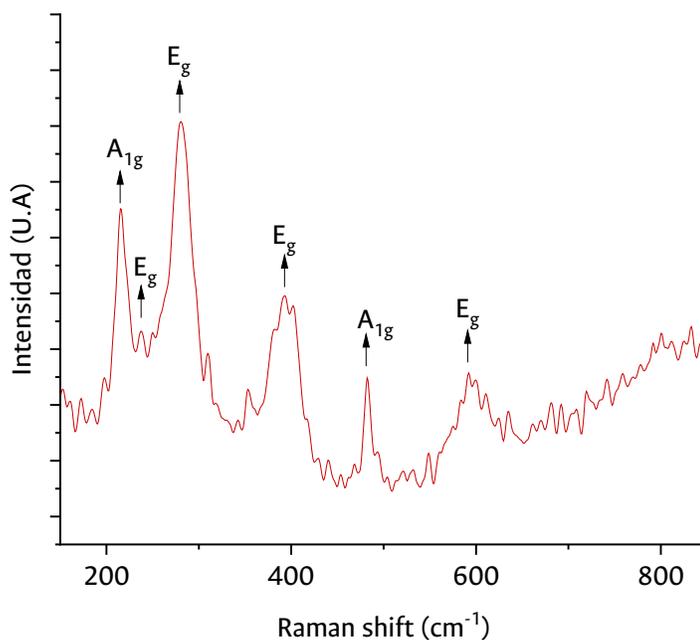


Figura 2.11. Espectro Raman obtenido para el sólido de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  MR.

Para completar la caracterización del sólido obtenido se empleó la Espectroscopia Visible-NIR de Reflectancia Difusa. El espectro obtenido se muestra en la Figura 2.12. Esta técnica es útil para identificar diversos tipos de óxidos de hierro y obtener información sobre sus propiedades ópticas. Como regla general, los óxidos de Fe coloreados muestran una fuerte absorción en las regiones espectrales ultravioleta y azul y una fuerte reflexión en la región roja e infrarroja [111].

Cada óxido de hierro exhibe un color que es principalmente una función de las transiciones de electrones permitidas por su estructura. Otros factores que afectan significativamente el color incluyen el tamaño y la forma de las partículas, los defectos del cristal, las impurezas adsorbidas y el grado de empaquetamiento de las partículas [112].

Las señales de absorción principales, entre 500 y 700 nm señaladas en la Figura 2.12, corresponden a dos posibles transferencias de carga ligante - metal desde los orbitales 2p del oxígeno ( $O^{2-}$ ) a los orbitales 3d de  $Fe^{3+}$  y ocurren en la región visible, como se encuentra reportado en la literatura [112], [113]. Además, sobre la base del diagrama de Tanabe-Sugano, correspondiente a la simetría [Oh], la banda de absorción centrada en aproximadamente 870 nm está relacionada con la transición intraatómica d - d  ${}^6A_{1g} - {}^4T_{1g}$  [113]. Pese a que, en principio, en el campo octaédrico, todas las transiciones del estado fundamental  ${}^6A_{1g}$  a los estados del campo cristalino excitado están prohibidas tanto por espín como por paridad, en los óxidos de hierro están permitidas por el acoplamiento magnético de espines electrónicos entre los cationes  $Fe^{3+}$  [114].

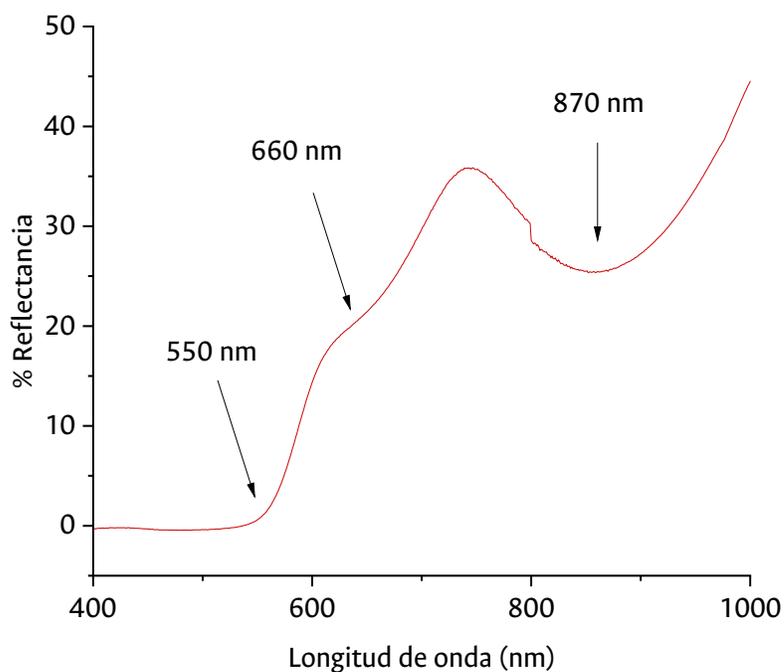


Figura 2.12. Espectro Vis-NIR de Reflectancia Difusa obtenido para el sólido  $\alpha-Fe_2O_3$  MR.

Junto con lo anterior, se determinó el *band gap* del sólido. El *band gap* describe la energía necesaria para excitar un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción [115]. La banda de valencia de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  consta de orbitales O 2p y Fe 3d; por otra parte, la banda de conducción consta de orbitales Fe 3d [116]. Una determinación precisa del valor de band-gap es crucial en la predicción de las propiedades fotoquímicas y electrónicas de los semiconductores [115]. Según la teoría de P. Kubelka y F. Munk presentada en 1931, los espectros de reflectancia medidos pueden transformarse en los correspondientes espectros de absorción aplicando la función Kubelka-Munk  $F(R)$  (Ec. 2.5):

$$\frac{\alpha}{S} = \frac{(1 - R)^2}{2R} = F(R) \quad (2.5)$$

donde  $\alpha$  y  $S$  se denominan coeficientes de absorción y dispersión,  $R$  es la reflectancia y  $F(R)$  es la función de Kubelka-Munk [117].

En 1966, Tauc propuso un método para estimar el *band gap* utilizando espectros de absorción óptica [115]. El método Tauc se basa en la suposición de que el coeficiente de absorción  $\alpha$ , dependiente de la energía, se puede expresar mediante la siguiente ecuación (Ec. 2.6):

$$(\alpha \cdot hv)^{1/\gamma} = B(hv - E_g) \quad (2.6)$$

Donde  $h$  es la constante de Plank,  $\nu$  es la frecuencia fotónica,  $E_g$  es la energía de *band gap* y  $B$  es una constante. El factor  $\gamma$  depende de la naturaleza de la transición electrónica y es igual a  $\frac{1}{2}$  o 2 para transiciones directas o indirectas, respectivamente [115]. El *band gap* es directo si los vectores de momento (*vector k*, *vector de onda*) de los electrones y los huecos son los mismos tanto en la banda de conducción como en la banda de valencia y por lo tanto un electrón puede emitir directamente un fotón. Por otro lado, es indirecto cuando no se puede emitir un fotón directamente porque el electrón debe pasar por un estado intermedio y transferir el impulso a la red cristalina [117].

Al despejar  $\alpha$  de la Ec. 2.5 y reemplazarlo en la Ec. 2.6 se produce la forma (Ec. 2.7):

$$(F(R) \cdot hv)^{1/\gamma} = (B/S)(hv - E_g) \quad (2.7)$$

La Figura 2.13 muestra el espectro de reflectancia del  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  MR transformado de acuerdo con la Ec. 2.7 en función de la energía de fotón. La región que muestra un aumento lineal y pronunciado de la absorción de luz con el aumento de la energía es característica de los materiales semiconductores [115]. La intersección con el eje x de la parte lineal de la gráfica Tauc da una estimación del *band gap* del material [115].

Varios estudios han informado que el  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  tiene un *band gap* indirecto [117], [118]. Sin embargo, otros autores han sugerido la ocurrencia de transiciones directas [119], [120]. En este caso, se determinaron los dos valores, obteniendo 2.07 eV para el *band gap* directo y 2.29 eV para el *band gap*

indirecto. Estos valores son cercanos a los valores típicos que se han reportado en la literatura para sólidos de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (1.9 – 2.3 eV).

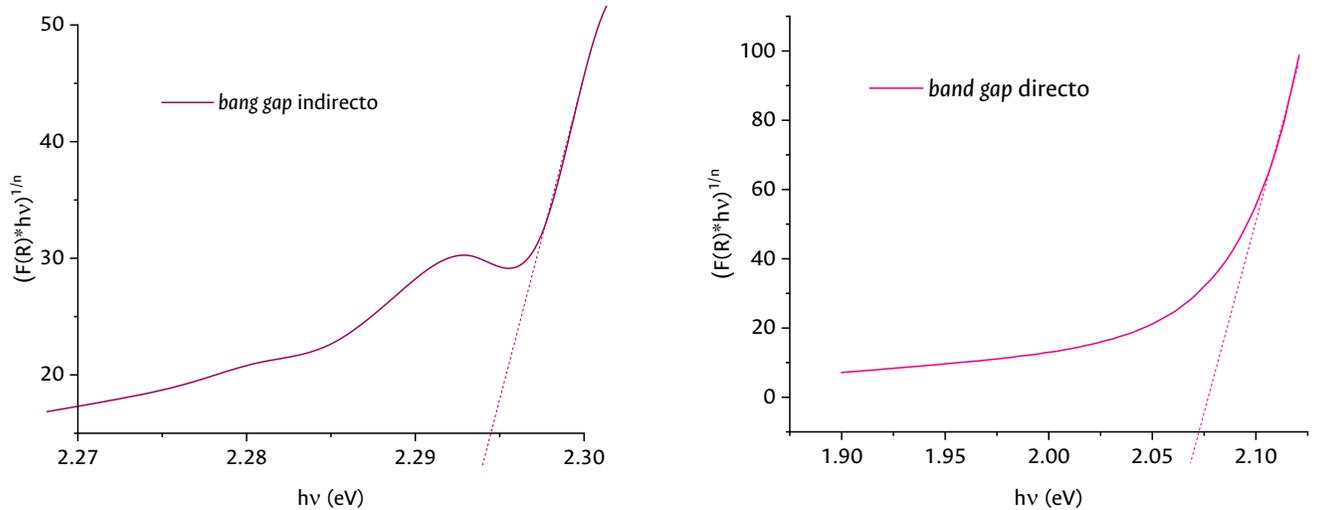


Figura 2.13. Gráficas de Tauc para la determinación del *band gap* del sólido  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  MR.

Por otra parte, el comportamiento térmico del sólido  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  MR se evaluó mediante TGA/DSC. La Figura 2.14 muestra el termograma obtenido. En primer lugar, se puede observar que durante el calentamiento del sólido hasta  $800\text{ }^\circ\text{C}$  no ocurren pérdidas significativas de masa (pérdida total menor al 1.5%), lo cual permite inferir que el sólido se mantiene estable en esas condiciones de temperatura. Esto se debe a que el método empleado conduce directamente a la formación de la estructura de hematita (la más estable de los óxidos de hierro) en la solución hidrotérmica. Por otro lado, es posible apreciar una pérdida de masa muy pequeña, acompañada de una señal de tipo endotérmico, sobre temperaturas inferiores a los  $100\text{ }^\circ\text{C}$  que se atribuye a la pérdida de agua adsorbida en la superficie del sólido. Esta observación es congruente con los resultados obtenidos a través de espectroscopía IR (señal de agua adsorbida). Las pérdidas de masa pequeñas en los intervalos de  $250$  a  $350\text{ }^\circ\text{C}$  y  $400$  a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  posiblemente estén relacionadas con ligeras deshidroxilaciones de la superficie del óxido.

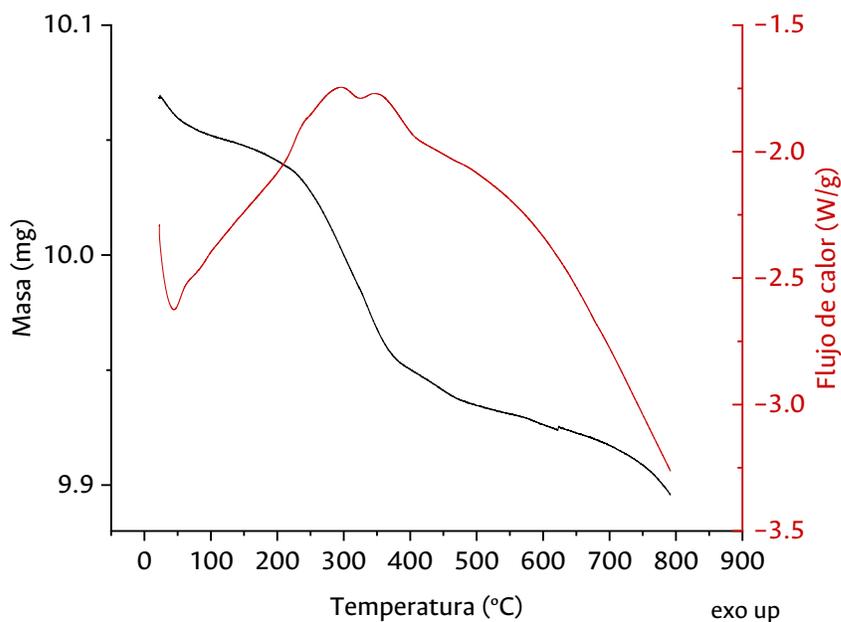
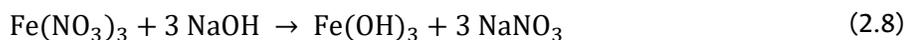


Figura 2.14. Termograma obtenido para el sólido de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  MR.

Finalmente, con el objetivo de comparar los resultados obtenidos a través de las diferentes técnicas empleadas para el sólido multiramificado (MR), se sintetizó un segundo sólido de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  no multiramificado (NMR) como se describe en la parte experimental al inicio de este capítulo (sección 2.2.3).

En este caso, la obtención del  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  NMR se llevó a cabo como se muestra en la Ec. 2.8, a través del método de precipitación. Este método es la forma más común y sencilla de síntesis de óxidos de hierro. Generalmente produce precipitados de hidróxidos u óxihidróxidos de hierro a partir de soluciones acuosas de sales de hierro, por adición de un agente precipitante alcalino [121]. En este caso, se usó como precursor nitrato de hierro ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ), una sal que se disocia rápidamente en agua liberando iones  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{Fe}^{3+}$ , estos últimos reaccionan con  $\text{NaOH}$  y precipitan en forma de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (u otras especies de oxi-hidróxidos). Finalmente, ocurre la descomposición térmica durante el paso de calcinación para formar el óxido obtenido [122].



Como se puede observar en las imágenes SEM (Figura 2.15), este sólido no exhibe una morfología definida, en lugar de ello, posee granos con formas irregulares y poco uniformes de tamaños variables. Por otro lado, el difractograma de Rayos X (Figura 2.16) presenta la mayoría de las señales características de la estructura tipo hematita que aparecen en la Tabla 2.2. Sin embargo, exhibe una línea base con abundante ruido, por lo que podría decirse que, si bien este sólido  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  NMR posee la estructura esperada, exhibe baja cristalinidad.

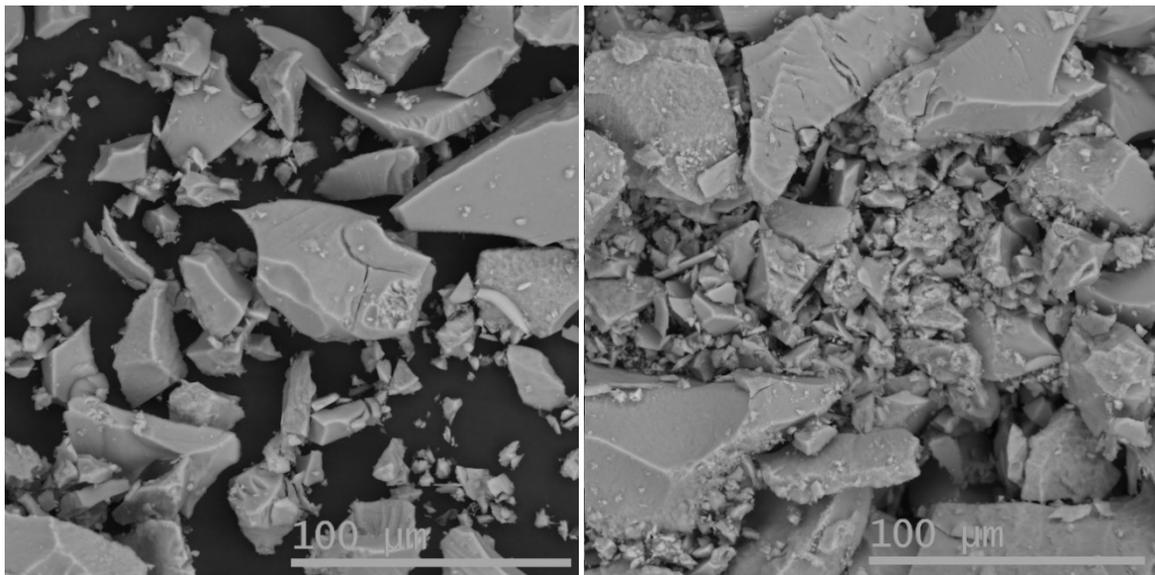


Figura 2.15. Imágenes SEM obtenidas para el sólido  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  NMR.

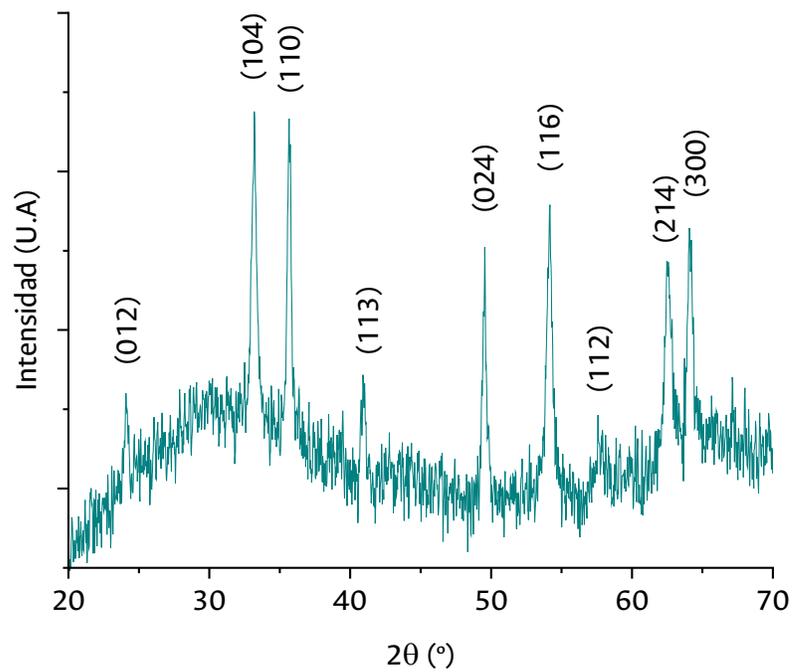


Figura 2.16. Difractograma de rayos X obtenido para el sólido  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  NMR.

Tabla 2.2 Asignación de señales en el difractograma obtenido para el sólido  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  NMR.

$2\theta$ (°)	d (Å)
24.12	3.69
33.19	2.70
35.68	2.52
40.98	2.20
49.54	1.84
54.15	1.69
57.67	1.60
62.60	1.48
64.15	1.45

El área superficial del sólido  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  NMR se determinó bajo el mismo procedimiento descrito para el sólido MR. Se obtuvo la isoterma de adsorción que se presenta en la Figura 2.17. Como se puede observar claramente, el sólido  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  NMR es capaz de adsorber un mayor volumen de gas. Además, se obtuvo, a través del ajuste lineal que se muestra en la Figura 2.18, un área superficial BET de  $162.9\text{ m}^2/\text{g}$ .

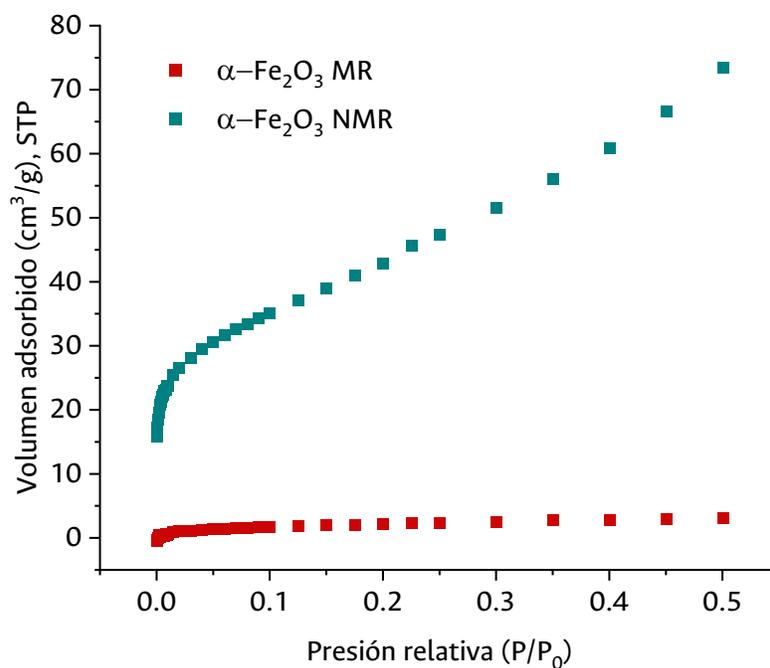


Figura 2.17. Comparación de las isoterma de adsorción de los sólidos  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  MR y  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  NMR.

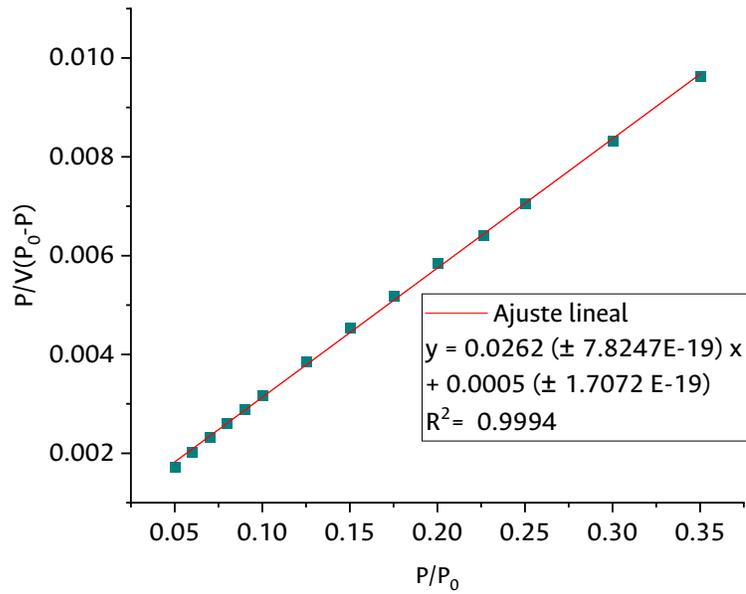


Figura 2.18. Modelo BET para la determinación del área superficial del sólido de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  NMR.

Se encontraron algunas diferencias en los espectros de reflectancia difusa. La comparación entre los dos sólidos se muestra en la Figura 2.19. Es posible apreciar que el sólido  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  MR alcanza mayores niveles de reflectancia, las transiciones se observan mucho más prominentes en el caso del sólido MR. Además, se determinaron los valores de *band gap* directo e indirecto, obteniendo 2.15 y 2.16 eV, respectivamente, para el sólido  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  NMR (Figura 2.20).

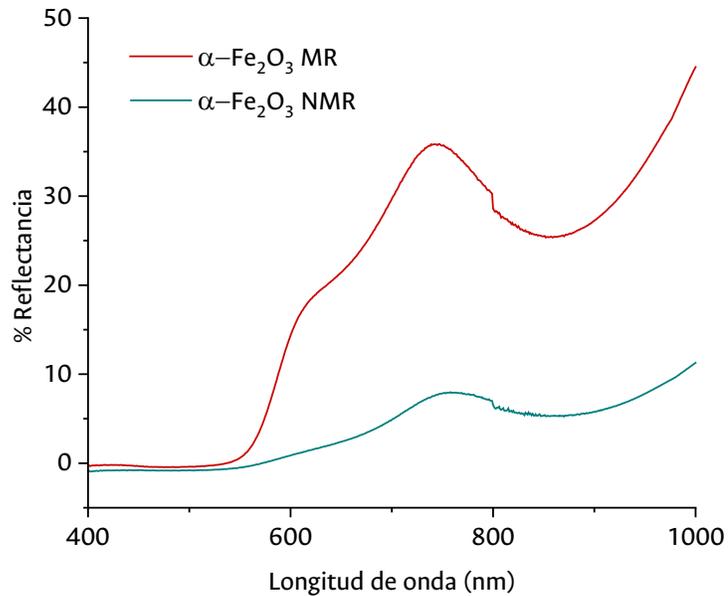


Figura 2.19. Comparación de los espectros Vis-NIR de los sólidos  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  MR y  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  NMR.

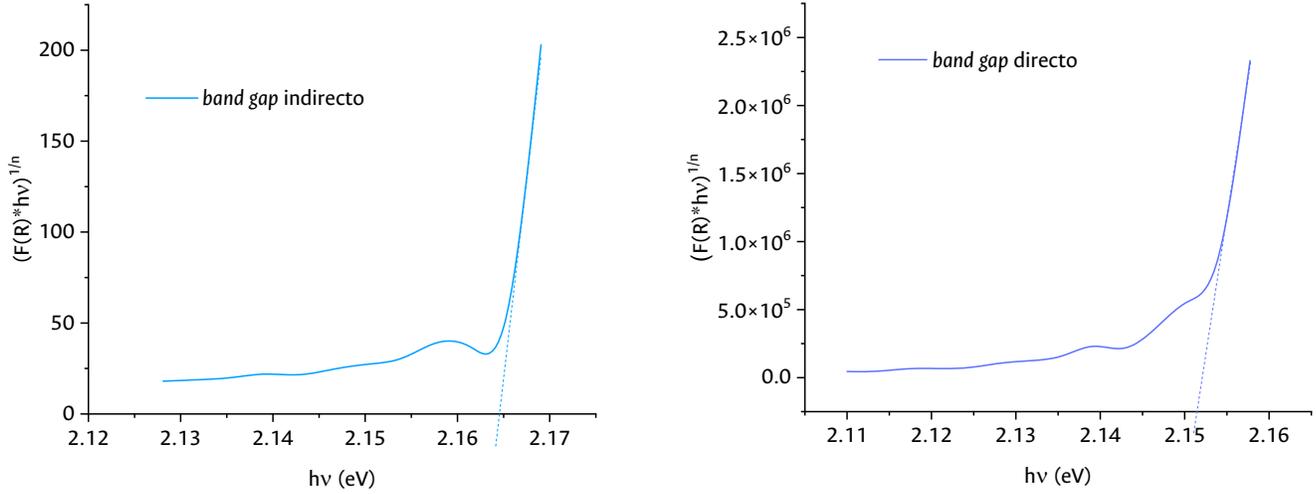


Figura 2.20. Gráficas de Tauc para la determinación del *band gap* del sólido  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  NMR.

Por último, se obtuvo el termograma del sólido  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  NMR sin calcinar que se muestra en la Figura 2.21. Se aprecia la ocurrencia de tres etapas características de pérdidas de masa en el intervalo de 0 a 800 °C. La primera etapa de pérdida de peso tiene lugar entre 0 y 130 °C, que se atribuye a la eliminación del agua superficial adsorbida que se pierde gradualmente. Además, muestra un pico endotérmico en 69 °C.

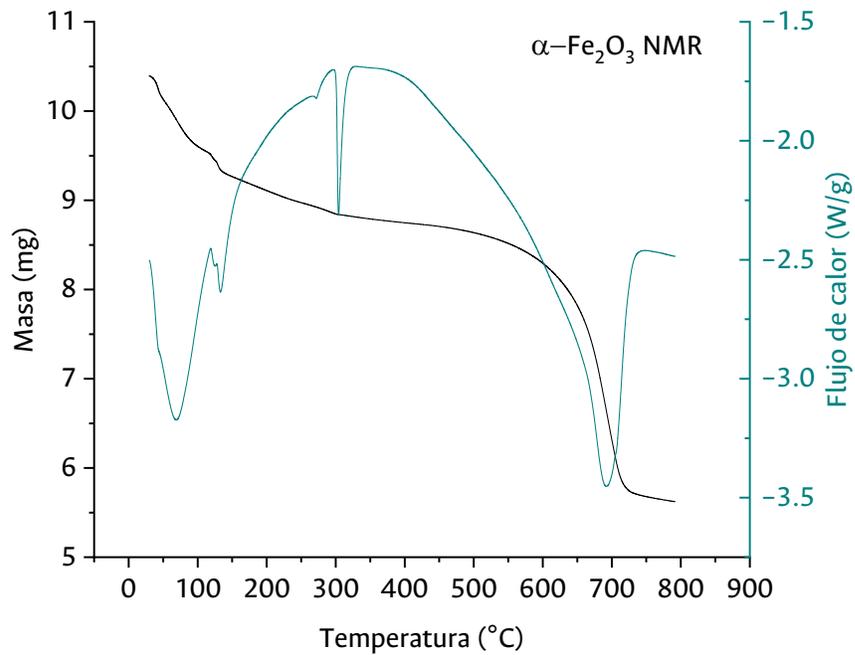


Figura 2.21. Termograma obtenido para el sólido de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  NMR.

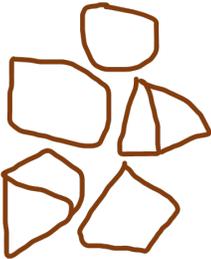
La segunda etapa, que procede entre 130 y 550 °C, puede asignarse a la reacción de deshidroxilación de los oxi-hidróxidos formados hasta ese momento dando par a una fase inicial de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [123], [124], ilustrada por una señal en DSC de carácter endotérmico alrededor de 304 °C. Sin embargo, es en la tercera etapa, entre 550 y 800 °C, donde se observa la mayor pérdida de masa, se presume que es solo hasta ese momento en que ocurre una formación completa de la fase hematita del óxido.

Las diferencias entre los sólidos MR y NMR, que se reúnen en la Tabla 2.3, se observan claras en varios aspectos. De acuerdo con lo que se comentó acerca del mecanismo de crecimiento de las partículas MR, durante el método hidrotérmico la concentración es óptima, de manera que la difusión está limitada. El crecimiento ocurre mediante una unión orientada de partículas, que comienza por una semilla formada por nucleación bajo sobresaturación y procede a partir de ella, por la adherencia y el apilamiento de las partículas que se difunden en ciertos sitios favorables [105]. Mientras que, en el método de precipitación, la disociación rápida de la sal precursora a temperatura ambiente y su mayor concentración genera condiciones en la que la difusión no está limitada y resulta en partículas agregadas sin una forma definida.

Por otro lado, el área superficial del sólido NMR es significativamente mayor a la del MR. De acuerdo con la literatura, al ser una estructura obtenida por deshidroxilación a temperaturas menores a los 500 °C, se espera que el sólido posea áreas superficiales cercanas a los 200 m<sup>2</sup>/g [58]. Muy probablemente la falta de cristalinidad y la deshidroxilación durante el calentamiento en el material  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  NMR esté relacionada con la presencia de porosidad intrapartícula, generando mayor área superficial que el sólido  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  MR. En este último, la alta cristalinidad permite una estructura muy ordenada con empaquetamiento hexagonal compacto (HCP) mejor definido, proporcionando pocas posibilidades de formar poros internos en las partículas.

En relación con la apariencia física, los sólidos de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  obtenidos difieren en el color, el sólido MR es rojo mientras el NMR exhibe un tono marrón. El color en los óxidos de hierro es producto de procesos de absorción y dispersión de la luz. Así, el rojo del sólido MR es resultado de la absorción de luz en la región azul-verde del espectro visible, mientras que el sólido NMR absorbe en longitudes de onda de menor energía, mostrando niveles de reflectancia menores (mayor absorción) en casi todo el espectro (Figura 2.19). Esta amplia absorción en casi todo el espectro es, en parte, responsable del color oscuro del material. Algunos estudios han informado que las diferencias en la forma de las partículas, que ya se observó a través de las micrografías, afectarían la intensidad de los picos en los espectros de reflectancia. A su vez, esta diferencia genera una variación en el color de la hematita [125]. Junto con ello, cambios en la cristalinidad pueden causar una distribución más amplia de bandas de transición de electrones y, por lo tanto, una apariencia menos vibrante. Además, la alta densidad del sólido NMR (Tabla 2.3) tendría también un efecto en el color, de acuerdo con lo reportado en literatura, cristales masivos o agregados densos de hematita presentan colores tipo marrón oscuro [58].

Tabla 2.3. Comparación de algunas características entre los sólidos  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MR y  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NMR.

Propiedad	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> MR	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> NMR
Método de síntesis	Hidrotérmico	Precipitación
Precursor	K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
Concentración solución precursora (M)	0.015	0.126
Color		
Densidad (g/mL)	0.1854	1.7638
Morfología	Multiramificada en forma de hojas de helecho 	Poliedros - irregulares 
Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	8.2	162.9

Finalmente, las diferencias en el comportamiento térmico de los sólidos provienen básicamente del hecho de que la síntesis del sólido MR ocurre en la solución hidrotérmica, mientras que el sólido NMR se forma a través de un proceso de descomposición térmica en la etapa de calcinación.

### 2.2.2 Sólidos Ag/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Cu-Co/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Se empleó el método de precipitación - depositación para el anclaje de partículas de Ag y mixtas de Cu-Co sobre el sólido MR  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La precipitación - depositación es una técnica mediante la cual un precursor de especies catalíticamente activas puede aplicarse a un soporte en suspensión [126]. El objetivo de este método es obtener una fase de metales u óxidos metálicos sobre un soporte en polvo, a través de su precipitación desde una solución acuosa mediante la adición de una base [127].

El sólido obtenido luego del anclaje de partículas de Ag se llevó al microscopio electrónico, las imágenes obtenidas se muestran en la Figura 2.22. En las micrografías es posible distinguir las partículas de Ag ancladas a la superficie del soporte, estas aparecen como puntos brillantes sobre las micropartículas de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en forma de hojas de helecho. Este contraste que se crea en las imágenes BSE es producto de la diferencia de composición en la muestra, surge porque la intensidad de la señal generada a partir de áreas con diferente composición es proporcional a la diferencia en el número atómico (Z) promedio de las áreas respectivas [128]. Teniendo en cuenta que Ag (Z=47) posee un mayor número atómico, estas regiones se observan brillantes con respecto a Fe (Z=26).

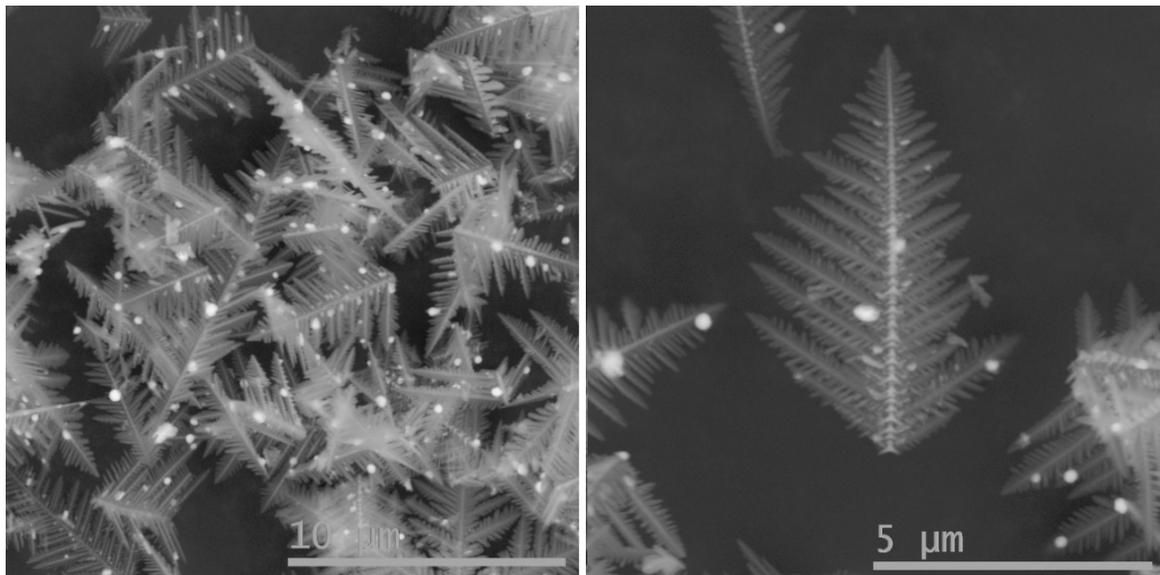


Figura 2.22. Micrografías SEM obtenidas para el sólido Ag/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Adicionalmente, las imágenes TEM que se muestran en la Figura 2.23 permiten observar que la morfología multiramificada del soporte de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no sufre alteraciones con el tratamiento para el anclaje de las otras fases. En este caso, se crea un contraste a través de un mecanismo diferente, el contraste masa-espesor surge porque las áreas de mayor número atómico (Z) o mayor espesor dispersan los electrones con más fuerza, por lo que aparecen oscuras en las imágenes de campo brillante [129].

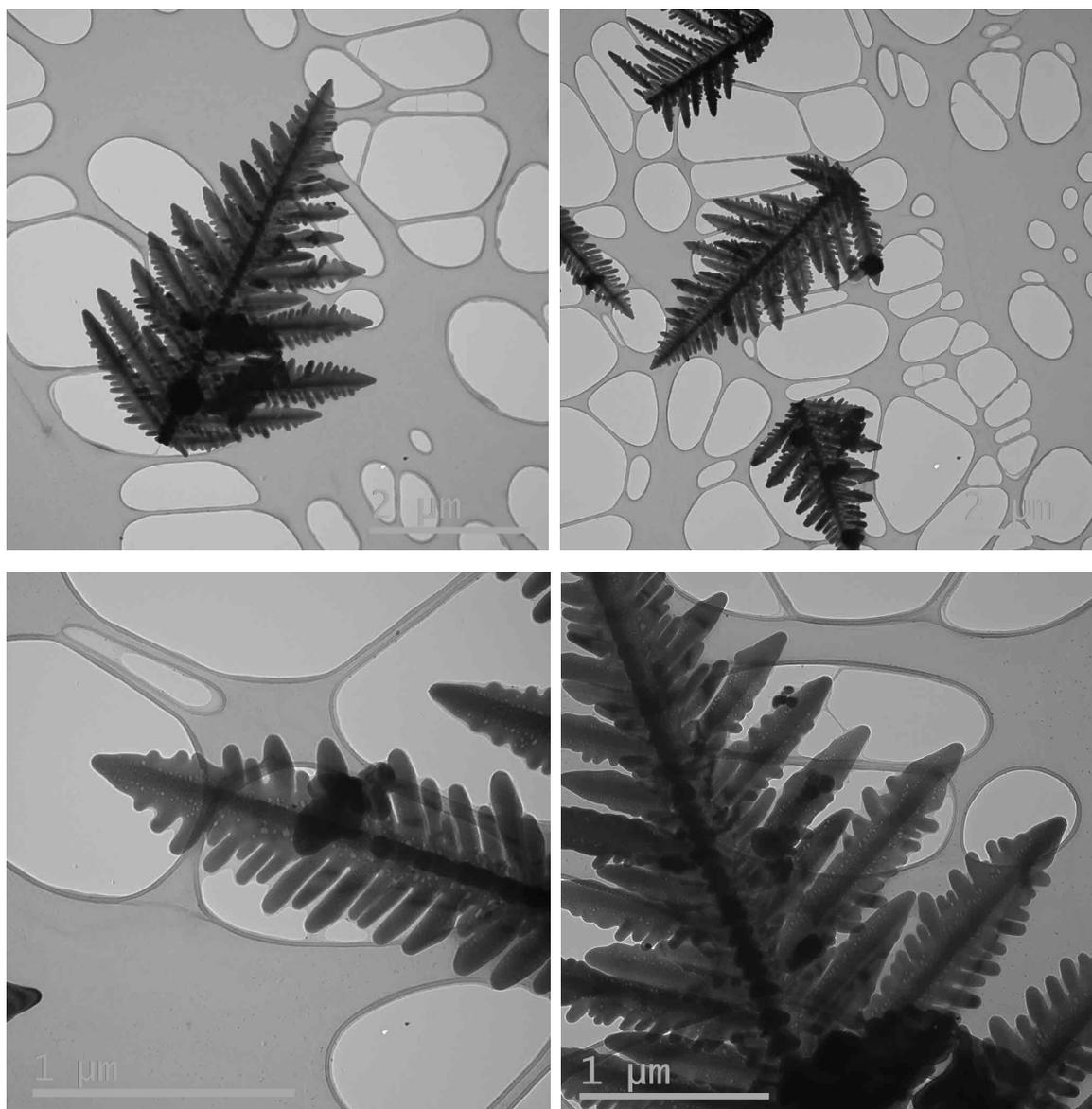
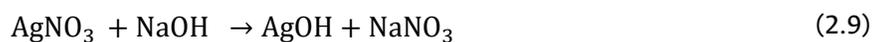


Figura 2.23. Micrografías TEM obtenidas para el sólido  $\text{Ag}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

La formación de las especies de Ag sobre el soporte sólido de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ocurre, inicialmente, con la adición de la base, que produce el hidróxido y/o el óxido del metal, como se observa en las Ecs. 2.9 y 2.10.



Finalmente, ocurre la descomposición térmica a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  de estos compuestos precipitados [130], a través de la calcinación del producto a esa temperatura, dando paso a la especie reducida de  $\text{Ag}^0$ .

Adicionalmente, el espectro EDX (Figura 2.24) obtenido para el área con puntos brillantes de Ag en las imágenes SEM, muestra la aparición de la señal correspondiente al elemento plata (Ag), además del hierro (Fe) y oxígeno (O) del  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, lo cual coincide con lo esperado para este material.

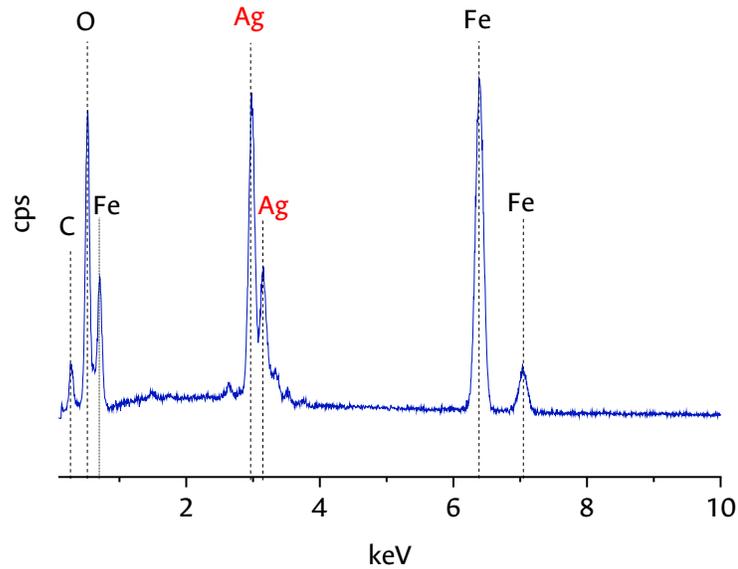


Figura 2.24. Espectro EDX obtenido para el sólido Ag/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Por otro lado, en el difractograma obtenido para el sólido Ag/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que se muestra en la Figura 2.25, se observa la aparición de 3 señales características de la estructura cúbica de Ag en su forma metálica [130], [131] en  $2\theta$  ( $hkl$ ): 38.18° (111), 44.38° (002) y 64.34° (022), confirmando una vez más el anclaje exitoso de estas partículas en el soporte de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MR. Sin embargo, no se observa la presencia de señales que indiquen la formación de otras fases como óxidos de Ag. Las distancias interplanares  $d$  y los planos cristalográficos ( $h k l$ ) se detallan en la Tabla 2.4.

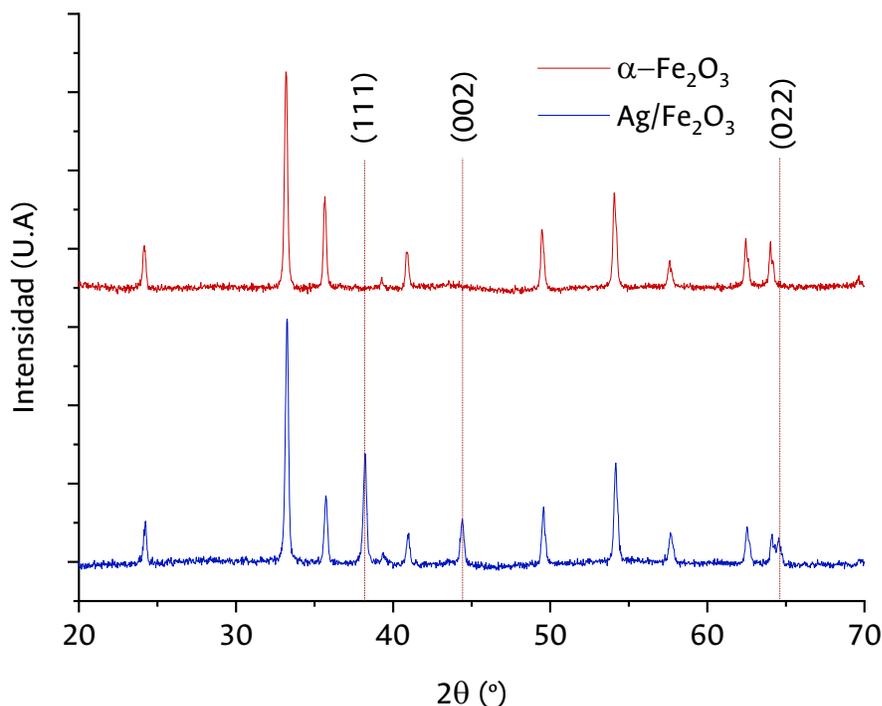


Figura 2.25. Comparación de difractogramas de rayos X de los sólidos  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Ag}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Tabla 2.4. Asignación de señales en el difractograma obtenido para el sólido  $\text{Ag}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

$2\theta$ (°)	$d$ (Å)	(h k l)
38.18	2.36	(1 1 1)
44.38	2.04	(0 0 2)
64.34	1.44	(0 2 2)

El termograma obtenido para el sólido  $\text{Ag}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  sin previa calcinación (Figura 2.26) exhibe una pérdida de masa inicial acompañada de una señal endotérmica, sobre temperaturas inferiores a los 100 °C que se atribuye a la pérdida de agua adsorbida en la superficie del sólido, presenta también un máximo de carácter exotérmico sobre los 207 °C, que se puede asociar con la descomposición térmica de  $\text{AgO}$  a  $\text{Ag}_2\text{O}$  [132]. Por otro lado, la reducción de  $\text{Ag}_2\text{O}$  a  $\text{Ag}$  en su forma metálica ocurre entre 350 y 400 °C. Este resultado explica la formación de partículas de  $\text{Ag}$  metálica mediante la calcinación del sólido en atmósfera estática de aire. Sin embargo, el espectro Raman (Figura 2.27) exhibe señales de poca intensidad sobre los 215, 279, 483, 543, 560, 627 y múltiples bandas entre 320 y 330  $\text{cm}^{-1}$ , que pueden deberse a la presencia adicional de especies oxidadas de  $\text{Ag}$  [132].

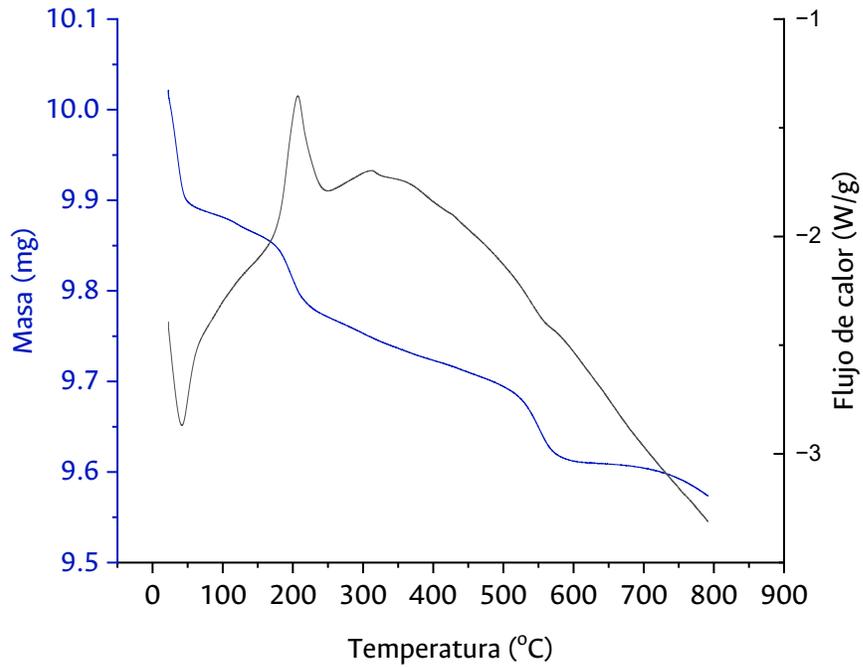


Figura 2.26. Termograma obtenido para el sólido Ag/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sin previa calcinación.

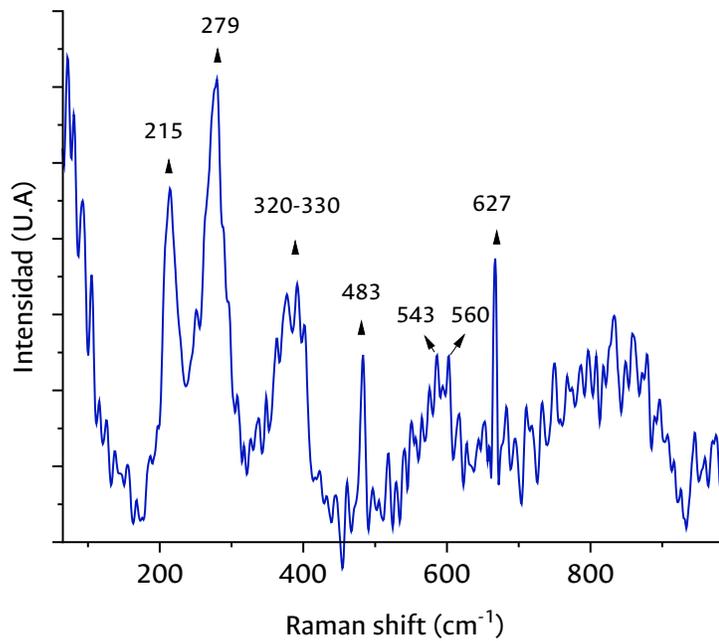


Figura 2.27. Espectro Raman obtenido para el sólido Ag/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Por otra parte, para el sólido Cu-Co/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se esperaba la obtención de una estructura tipo espinela CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> durante la calcinación, posterior a la formación de los óxidos u oxihidróxidos de cobre y de cobalto, como se muestra en la Ec. 2.11.



Las micrografías obtenidas para el sólido se presentan en la Figura 2.28. En este caso, las partículas de Cu-Co no son distinguibles visualmente, ya que no se crea en las imágenes el contraste elemental, pues no existe una diferencia significativa entre los números atómicos de Cu (Z=29) Co (Z=27) y Fe (Z=26).

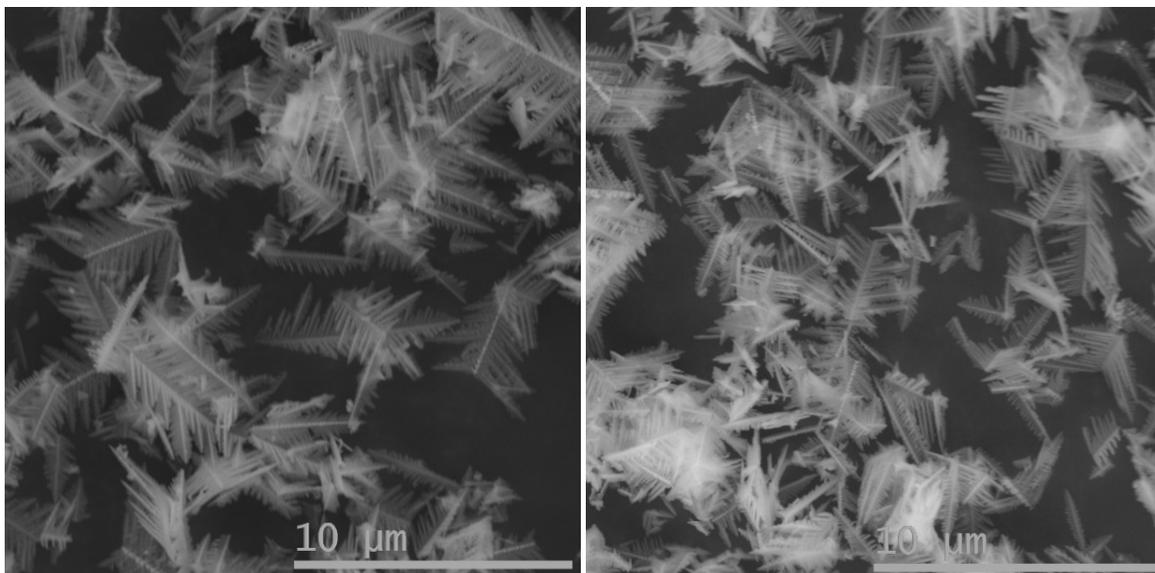


Figura 2.28. Micrografías SEM obtenidas para el sólido Cu-Co/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Las imágenes TEM, presentadas en la Figura 2.29, al igual que en el caso anterior permiten verificar que la morfología fractal en forma de hojas de helecho del soporte se mantiene luego del proceso de precipitación - depositación. Además, se observa la presencia de partículas irregulares muy pequeñas, abundantes en los bordes y sobre el cuerpo de las partículas de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (compárese la Figura 2.28 con las Figuras 2.3 y 2.23), las cuales muy probablemente correspondan a un óxido mixto de cobre-cobalto depositado.

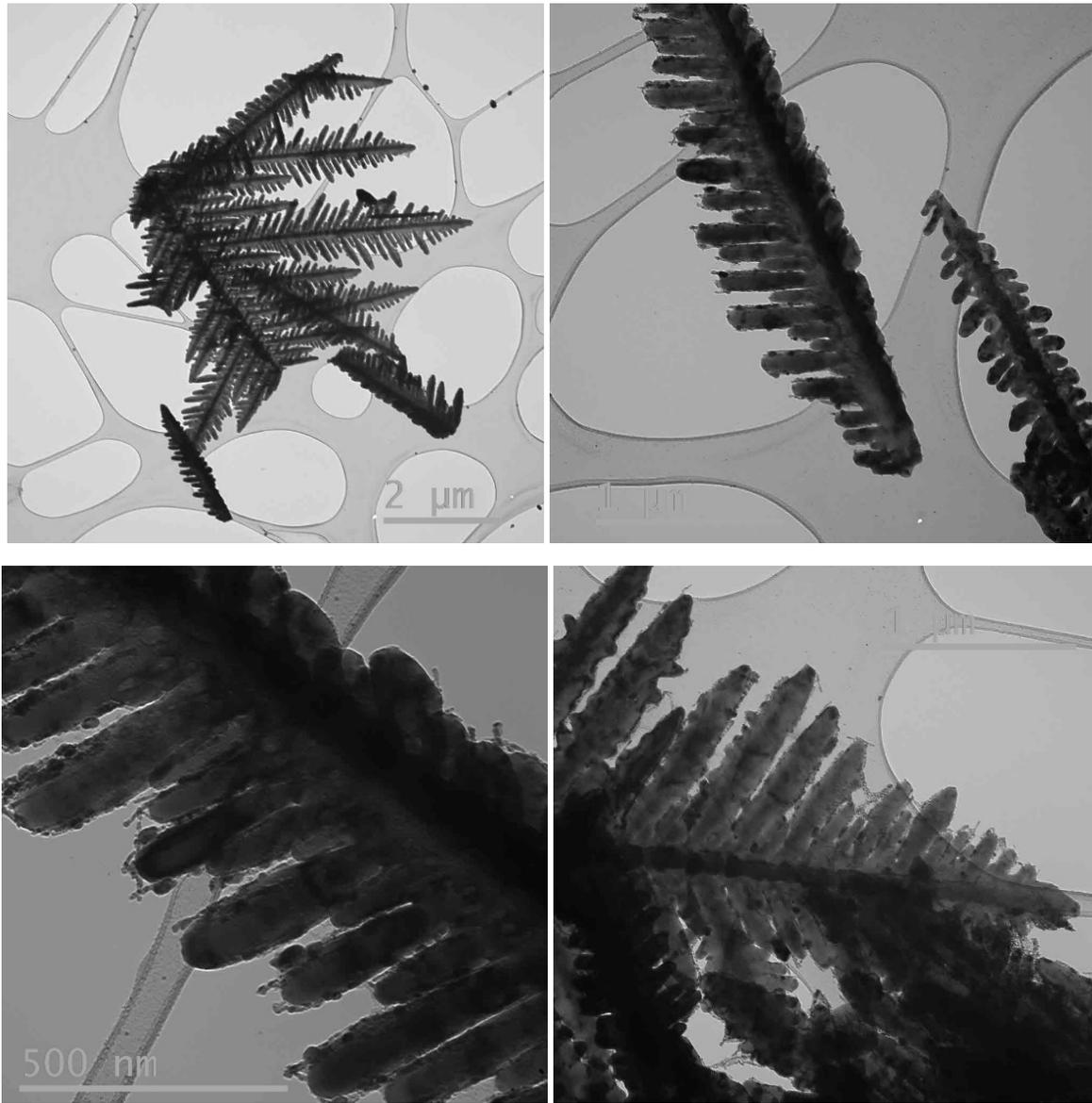


Figura 2.29. Micrografías TEM obtenidas para el sólido Cu-Co/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

En el espectro EDX (Figura 2.30) se observa la aparición de los picos correspondientes a los elementos cobalto (Co) y cobre (Cu) sumados a los componentes del soporte. Por otro lado, si bien el sólido CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cristaliza en una estructura tipo espinela que presenta posiciones de difracción características sobre valores  $2\theta$  de 19.0°, 31.2°, 36.8°, 38.5°, 44.8°, 55.5°, 59.3° y 65.0° [49], en el perfil obtenido no es posible apreciar claramente señales diferentes a las correspondientes al soporte de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura 2.31). Además, en el espectro Raman tampoco se observó la aparición de señales adicionales a las del soporte. En las condiciones experimentales desarrolladas, es de esperarse la formación de partículas de espinela CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [49], pero quizá la ausencia de las señales tanto en DRX como en espectroscopía

Raman sea una consecuencia de la baja cantidad y de su poca cristalinidad, comparadas con el soporte ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

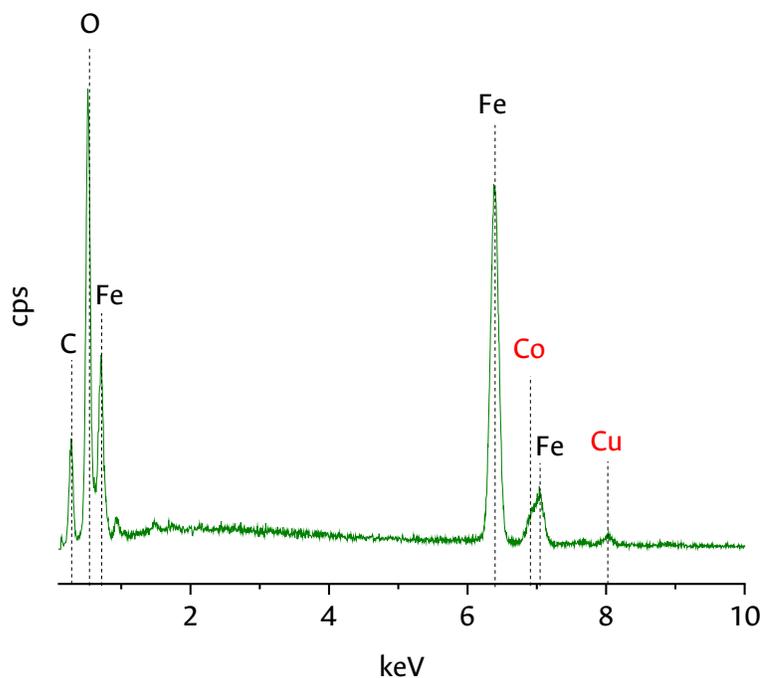


Figura 2.30. Espectro EDX obtenido para el sólido Cu-Co/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

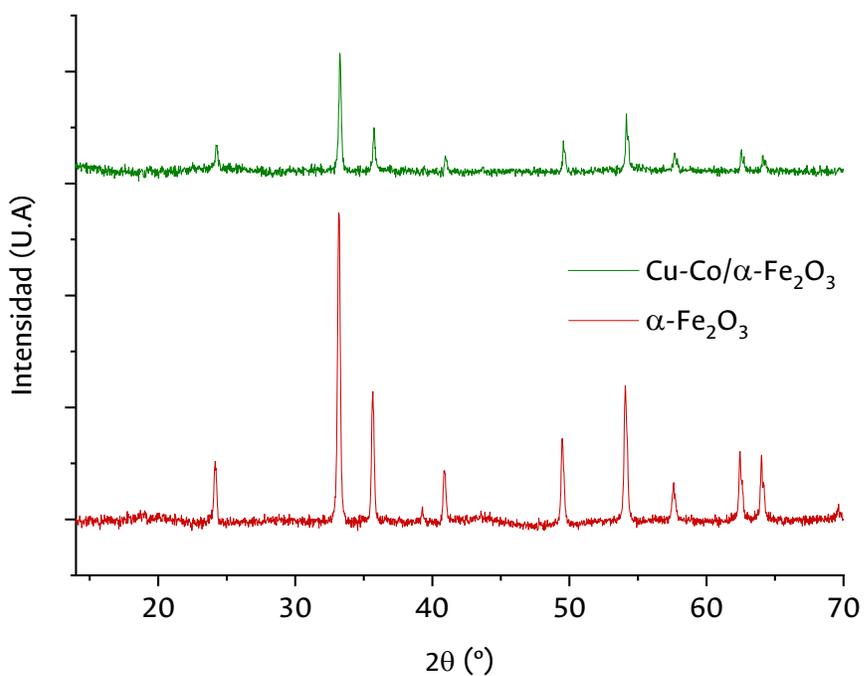


Figura 2.31. Difractogramas de rayos X obtenidos para los sólidos  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Cu-Co/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Finalmente, en el termograma obtenido para el sólido Cu-Co/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sin previa calcinación (Figura 2.32) se observan pequeñas pérdidas de masa acompañadas de picos exotérmicos en temperaturas inferiores a 100 °C, que pueden estar relacionadas con la descomposición de materiales orgánicos presentes en el sólido [133]. La segunda pérdida de peso, en el intervalo de 200 a 300 °C, estaría asociada con la descomposición del complejo Cu-Co, así como con la formación de la espinela CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [133], mostrando una señal de carácter exotérmico alrededor de 250 °C.

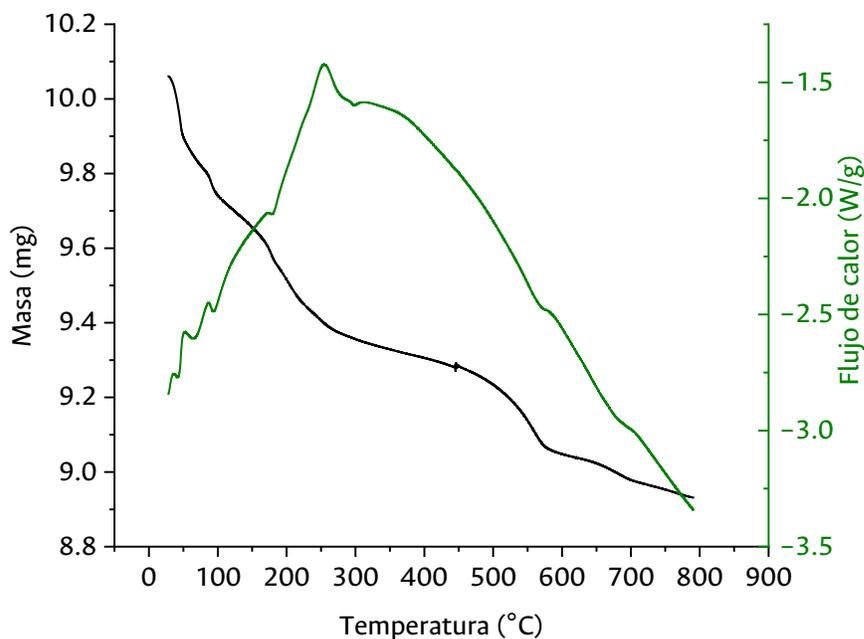


Figura 2.32. Termograma obtenido para el sólido Cu-Co/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sin calcinar.

## 2.3 Conclusiones

- Se sintetizó exitosamente el sólido  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MR a través del método hidrotérmico, la caracterización permitió verificar la morfología multiramificada en forma de hojas de helecho y la estructura tipo hematita del óxido.
- Se obtuvo un sólido de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NMR, a través del método de precipitación - calcinación, que permitió establecer comparaciones con respecto al sólido  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MR. Las principales diferencias están relacionadas con la morfología, el área de superficie específica, la cristalinidad, el color y la densidad de los sólidos.
- Se empleó el sólido  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MR como soporte para la depositación de especies Ag y Cu-Co en su superficie. Los resultados obtenidos permitieron observar que la morfología y estructura del sólido se mantiene después del proceso de precipitación - depositación.

- Se obtuvieron los sólidos Ag/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Cu-Co/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A través de las técnicas de caracterización empleadas se determinó que las especies Ag en el sólido Ag/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se encuentran mayoritariamente en su forma metálica. Por otro lado, pese a que se identificó la presencia de especies de Cu-Co en el sólido Cu-Co/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se desconoce su estructura, se cree que este resultado es producto de la baja cantidad y/o la poca cristalinidad de estas especies con respecto al soporte de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MR.

## 3. Evaluación catalítica de los sólidos

### Resumen

Este capítulo presenta la aplicación de un conjunto de sólidos como catalizadores de reacciones tipo Fenton. Empieza con una sección de antecedentes para dar un contexto sobre la química del colorante textil Amarillo Reactivo 145 (AR 145) y continúa con una descripción detallada de la parte experimental. Posteriormente, contiene la sección de resultados, en ella se muestra la evaluación de la actividad catalítica en la descomposición catalizada de peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ), el estudio de adsorción del AR 145 en los sólidos a evaluar y su degradación catalítica. Finaliza con los hallazgos con relación a la estabilidad de los catalizadores. Se encontró que el mejor desempeño catalítico lo presenta el sólido Cu-Co/ $\alpha$ - $Fe_2O_3$ , alcanzando un porcentaje de mineralización mayor al 70 % bajo condiciones suaves y durante 180 minutos de reacción.

### 3.1 Antecedentes

El Amarillo Reactivo 145 (AR 145) es un colorante reactivo hetero-bifuncional aniónico que se usa comúnmente en el teñido de algodón, rayón, telas mezcladas con poliéster, imprentas y curtiembres [134]. La estructura química del AR 145 (Figura 3.1) se compone del cromóforo azoico (color rojo en la Figura 3.1), dos grupos reactivos: sulfatoetilsulfona -SES (color anaranjado en la Figura 3.1) y monoclorotriazina -MCT (color verde en la Figura 3.1), una unidad puente que une el sistema reactivo con la parte cromófora y los grupos sulfonatos que confieren solubilidad en agua al colorante (color negro en la Figura 3.1).

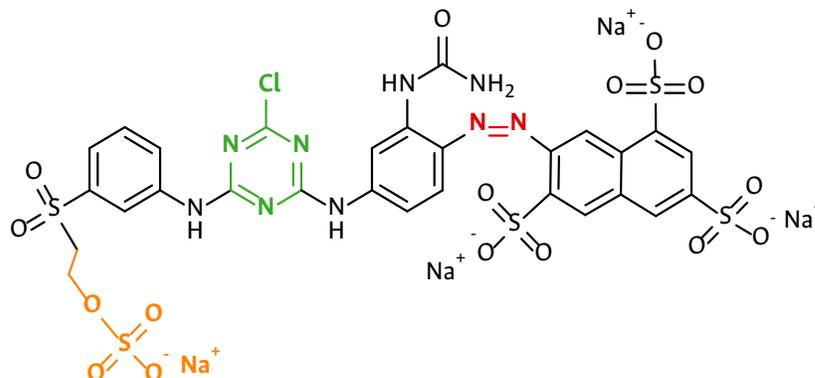


Figura 3.1. Estructura química del colorante AR 145.

Durante el teñido de textiles ocurre la etapa de fijación del colorante, que tiene lugar en presencia de una base. Después de que se agrega, los colorantes comienzan a reaccionar con la fibra. Posteriormente, el material tratado se enjuaga a fondo para lavar los colorantes sueltos no fijados [135].

El AR 145 puede reaccionar con el grupo hidroxilo  $\text{HO}^-$  de la celulosa de forma dual:

1. Por el grupo MCT, a través de una sustitución bimolecular clásica  $\text{S}_\text{N}2$ , que resulta del ataque nucleofílico del oxígeno rico en electrones en el anión celulosa sobre el átomo de carbono electrodeficiente en el heterociclo de triazina. El anión cloruro es el grupo saliente (Figura 3.2) [135], [136], o

2. por el SES, que se activa en medio alcalino formando un grupo vinilsulfona (Figura 3.3) [27], y posteriormente reacciona con el OH de la celulosa mediante una adición nucleofílica al doble enlace activado (Figura 3.4) [134].

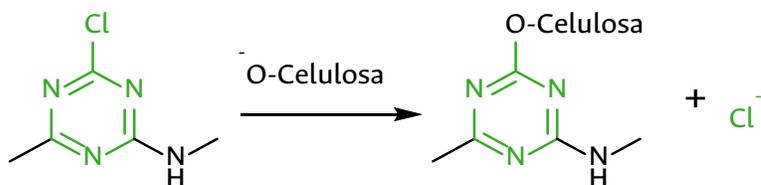


Figura 3.2. Reacción del grupo MCT con celulosa.

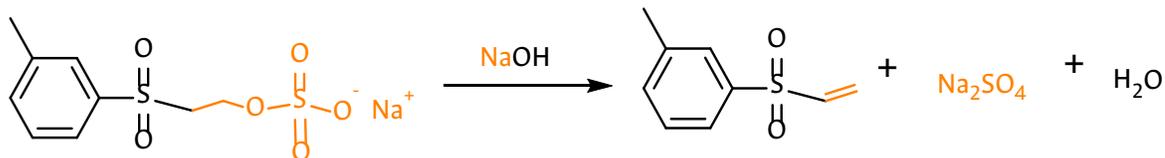


Figura 3.3. Activación del grupo SES en medio básico.

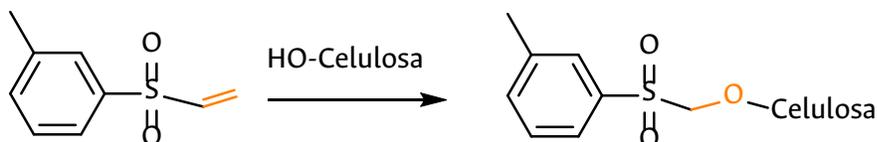


Figura 3.4. Reacción del grupo vinilsulfona con celulosa.

Así, el colorante forma un enlace covalente con la fibra. Sin embargo, la eficiencia de las reacciones se ve afectada por la presencia de aniones  $\text{HO}^-$  nucleofílicos (presentes en la solución alcalina utilizada en la fase de fijación) que pueden actuar competitivamente para reaccionar con el colorante antes que este haya reaccionado con la celulosa [136]. Además, este tipo de colorantes reactivos también pueden reaccionar directamente con moléculas de agua y esas estructuras hidrolizadas pierden su afinidad por la fibra [135]. Al encontrarse sin fijar o débilmente fijados, los colorantes se liberan a las aguas residuales durante las fases posteriores de acabado y lavado de los textiles. Si bien, el grado de fijación de un colorante individual varía según el tipo de fibra, el tono y los parámetros de teñido, se estima que estas pérdidas pueden alcanzar el 50% para colorantes reactivos [137].

Por otro lado, se ha informado que el enlace triazina-O-celulosa exhibe poca estabilidad frente a ambientes ácidos [136]; por lo tanto, los productos teñidos pueden mostrar un deterioro de su propiedad de solidez en la fibra debido a la absorción de vapores ácidos. Junto con esto, los colorantes reactivos con cromóforo azo muestran menor solidez a la luz [135]. De esta manera, el colorante puede desfijarse de la fibra incluso cuando el producto ya se encuentra en uso y liberarse a las aguas residuales domésticas.

Gran parte del impacto ambiental que puede generar el AR 145 está determinado por los efectos de sus grupos funcionales en las aguas residuales. Por un lado, la recalcitrancia de este tipo de colorantes se ha atribuido a la presencia de grupos sulfonato y enlaces azo, generalmente considerados como xenobióticos [138]. Por otro lado, la triazina y sus derivados, que constituyen una clase importante de compuestos orgánicos, se consideran contaminantes indeseables en el medio ambiente, debido a los riesgos ecológicos relacionados con patogenicidad, carcinogenicidad y mutagenicidad que presentan [139]. Además, se ha demostrado que los anillos tipo triazina pueden afectar la función endocrina animal [140] y que son fuertes inhibidores del transporte de electrones fotosintéticos y del crecimiento de las plantas [141]. Adicionalmente, son precursores de sustancias como el ácido cianúrico y la melamina, compuestos recalcitrantes conocidos por producir enfermedad renal en animales [142].

Junto con lo anterior, existe una creciente atención sobre los productos de reducción de los colorantes azoicos, generalmente aminas aromáticas. Por ejemplo, la anilina, que ha sido identificada como intermediario de reacción del AR 145 [143], es altamente tóxica para la vida acuática y ha sido clasificada por la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer de la OMS como carcinógeno de clase 3 [144]. Además, este tipo de aminas en el ambiente producen sustancias potencialmente dañinas como nitrosaminas, nitrobenzeno, ácido fórmico, nitrofenoles, fenol, nitrosobenceno y bencidina [144].

Algunas publicaciones han estado destinadas a informar la decoloración y/o degradación de AR 145 utilizando una variedad de métodos. A través de técnicas biológicas, con el uso de cepas bacterianas [29], [145], [146]. Procesos físicos de adsorción, empleando adsorbentes obtenidos a partir de desechos agrícolas [147]-[149], carbón activado [150] y otros materiales [151]-[153]. Métodos químicos de oxidación asistidos por microondas [134], fotocatalisis [154]-[158], AOPs como oxidación catalítica húmeda con  $H_2O_2$  [49] ozonización [143], [159], proceso  $H_2O_2/UV$  [160], [161] Fenton y sono-Fenton [162], entre otros. Sin embargo, el AR 145 ha mostrado bajos niveles de biodegradabilidad [163], por lo que el estudio de tecnologías físicas y químicas que exhiban mayor eficiencia en la eliminación de este contaminante es aún de gran interés científico.

## 3.2 Parte experimental

Previo a los ensayos, todos los catalizadores fueron “activados” mediante lavados repetidos con agua destilada hasta conductividad igual a cero. Posteriormente se secaron en horno a 60 °C. Finalmente, fueron tamizados en malla 100 ASTM.

### 3.2.1 Ensayos de adsorción

Se puso en contacto una cantidad específica de catalizador con 100 mL de una solución de colorante AR 145 de concentración 20 ppm, en un reactor tipo semi-batch de 150 mL de capacidad, en condiciones de oscuridad, agitación constante de 400 rpm y temperatura de 25 °C (termostato Lauda Ecoline E200,  $\pm 0.1$  °C), se tomaron alícuotas en tiempos definidos y se midió su absorbancia en modo barrido ( $\lambda$  de máxima absorción: 419 nm). Finalmente, a partir de la estabilización de las curvas de adsorción se definieron 60 minutos como tiempo de equilibrio de adsorción - desorción para todos los sólidos.

### 3.2.2 Descomposición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en medio acuoso diluido

Se puso en contacto una cantidad específica de catalizador con 100 mL de una solución de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de concentración conocida (A partir de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% p/v PanReac AppliChem) (reactor tipo semi-batch de 150 mL), en condiciones de oscuridad, agitación constante de 400 rpm y temperatura de 25°C. Durante 3 horas, se tomaron alícuotas de 1 mL cada 30 minutos, a las cuales se agregó 1 mL de solución de metavanadato de amonio y 3 mL de agua destilada y se midió la absorbancia en modo barrido ( $\lambda$  de máxima absorción: 459 nm). El blanco se realizó con 1 mL de solución de metavanadato de amonio y 4 mL de agua destilada. Dependiendo de cada ensayo, se mantuvo el pH de manera espontánea o en un valor específico usando soluciones de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> o NaOH. Todos los ensayos se realizaron por triplicado.

El H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se determinó en cada alícuota por medio del método reportado en [164]. Este método se basa en la reacción entre el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y el vanadato (VO<sub>3</sub><sup>-</sup>), que en medio ácido produce un catión peroxovanadio (VO<sub>2</sub><sup>3+</sup>), de color rojo anaranjado con máximo de absorción en 459 nm (Figura 3.5), según la siguiente reacción (Ec. 3.1):

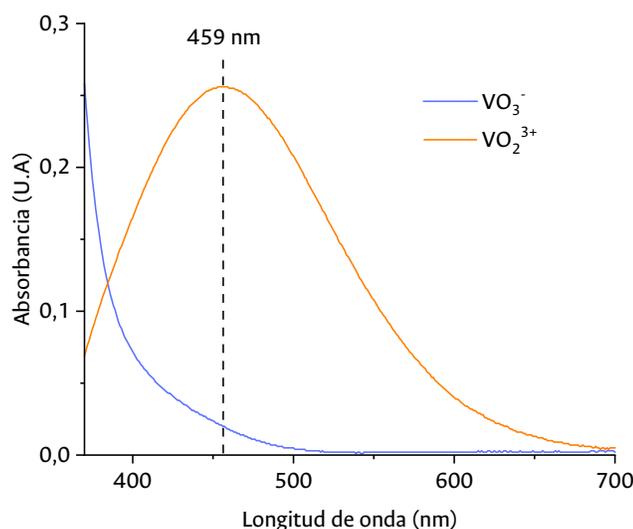
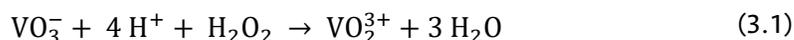


Figura 3.5. Espectros de absorción en medio ácido de las especies VO<sub>3</sub><sup>-</sup> y VO<sub>2</sub><sup>3+</sup>.

### 3.2.3 Degradación tipo Fenton del colorante AR 145

Se puso en contacto una cantidad específica de catalizador con 100 mL de una solución de colorante AR 145 de concentración 20 ppm, en un reactor tipo semi-batch, en condiciones de oscuridad, agitación constante de 400 rpm y temperatura de 25°C. Pasado el tiempo de adsorción (60 minutos), se agregó una alícuota de solución de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para obtener una concentración inicial específica de peróxido en el medio de reacción, este fue el tiempo cero de reacción. Durante 3 horas, se tomaron alícuotas de 1 mL cada 30 minutos, que fueron separadas del catalizador usando un filtro (Merk millipore 0.45 µm) y se midió su absorbancia en modo barrido (λ de máxima absorción: 419 nm). Dependiendo de cada ensayo, se mantuvo el pH de manera espontánea o en un valor específico usando soluciones de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> o NaOH. Todos los ensayos catalíticos se realizaron por triplicado y se estimó un error experimental igual o menor al 4%, a partir de la repetición de un conjunto de experimentos.

El colorante AR 145 (C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>S<sub>5</sub>N<sub>9</sub>O<sub>16</sub>ClNa<sub>4</sub>, 1026 g/mol, CAS: 93050-80-7) fue suministrado por una empresa local (Bogotá, Colombia) y se utilizó sin ningún proceso de purificación adicional. La degradación se siguió por medio de la desaparición de la señal correspondiente al máximo de absorción (Figura 3.6).

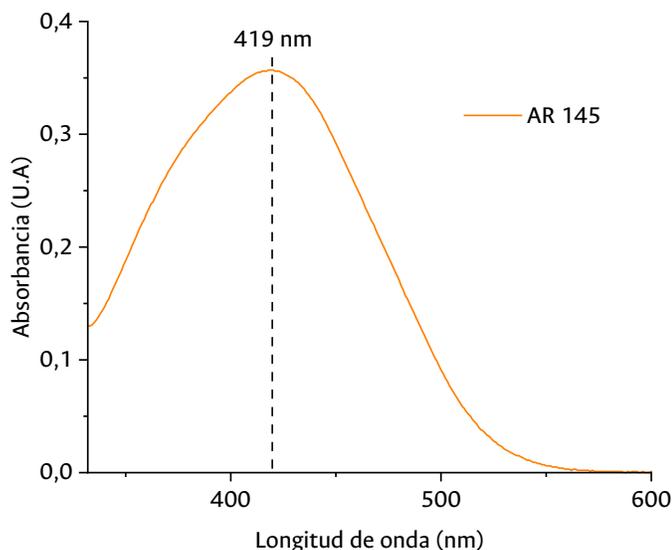


Figura 3.6. Espectro de absorción UV-Vis del colorante AR 145.

En cada caso se midió la absorbancia usando un espectrofotómetro Genesys 10S UV-VIS ThermoScientific. Los datos se trataron empleando curvas de calibración adecuadas para obtener la concentración en cada tiempo. Con esto, se calculó el porcentaje de conversión/adsorción/degradación (%), así (Ec. 3.2):

$$\% = \left( \frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) * 100 \quad (3.2)$$

Donde C<sub>0</sub> es la concentración inicial del compuesto coloreado y C<sub>t</sub> es su concentración en un tiempo t.

Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor tipo Batch completamente cubierto con papel aluminio, con capacidad de 150 mL, abierto a la atmósfera y termostatado (Lauda Ecoline E200), con un termómetro y un electrodo de pH (Milwaukee MW100) acoplados, como se muestra en la Figura 3.7.

La determinación de la Demanda Química de Oxígeno (DQO) se realizó empleando el método de refluo cerrado y volumetría S.M. 5220 C. Teniendo en cuenta que el  $\text{H}_2\text{O}_2$  interfiere con el análisis de DQO al consumir agentes de oxidación [165], se determinó su concentración empleando un método espectrofotométrico basado en el sistema hidroquinona - anilina catalizado por molibdato [166]. Posteriormente se calculó la contribución del  $\text{H}_2\text{O}_2$  a la DQO y se hizo la resta correspondiente.

El porcentaje de mineralización (% M) se calculó así (Ec. 3.3):

$$\% M = \left( \frac{\text{DQO}_0 - \text{DQO}_f}{\text{DQO}_0} \right) * 100 \quad (3.3)$$

donde  $\text{DQO}_0$  y  $\text{DQO}_f$  equivalen al DQO inicial y final, respectivamente.

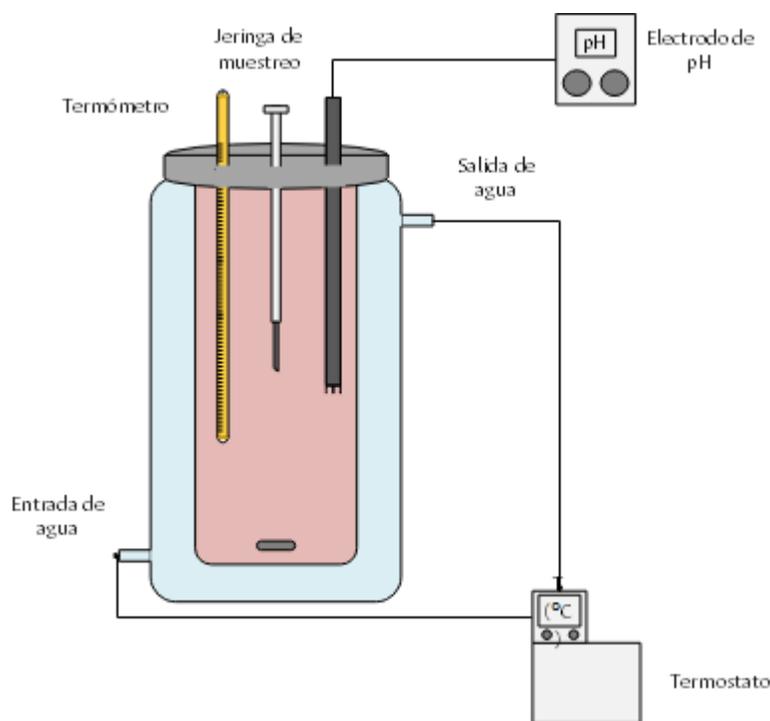


Figura 3.7. Diagrama del reactor empleado para los ensayos.

### 3.2.4 Evaluación de la estabilidad de los catalizadores

Se evaluó la estabilidad a través del estudio de efectos de lixiviación y reutilización de los catalizadores. Las especies lixiviadas se evaluaron mediante absorción atómica usando un Espectrofotómetro Thermo Ice 3000.

### 3.3 Resultados y discusión

#### 3.3.1 Descomposición de $H_2O_2$

El peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) es una sustancia química versátil y un oxidante fuerte, con un potencial estándar de reducción de 1.763 V [164]. Teniendo en cuenta que algunos AOPs, como ozonización ( $O_3/H_2O_2/UV$ ), fotólisis ( $UV/H_2O_2$ ) y procesos Fenton, se basan en la producción de radicales altamente reactivos formados por la descomposición del  $H_2O_2$ , es posible explorar preliminarmente la actividad de los catalizadores a través esta reacción, sabiendo que los radicales libres (en ausencia de especies orgánicas a oxidar) finalmente formarán oxígeno y agua [167].

Inicialmente, se evaluó la actividad catalítica de los sólidos multiramificados (MR) empleando una concentración inicial  $[H_2O_2]_0$  5 mM, pH espontáneo (5.9 - 6.2) y carga de catalizador 100 ppm. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 3.8.

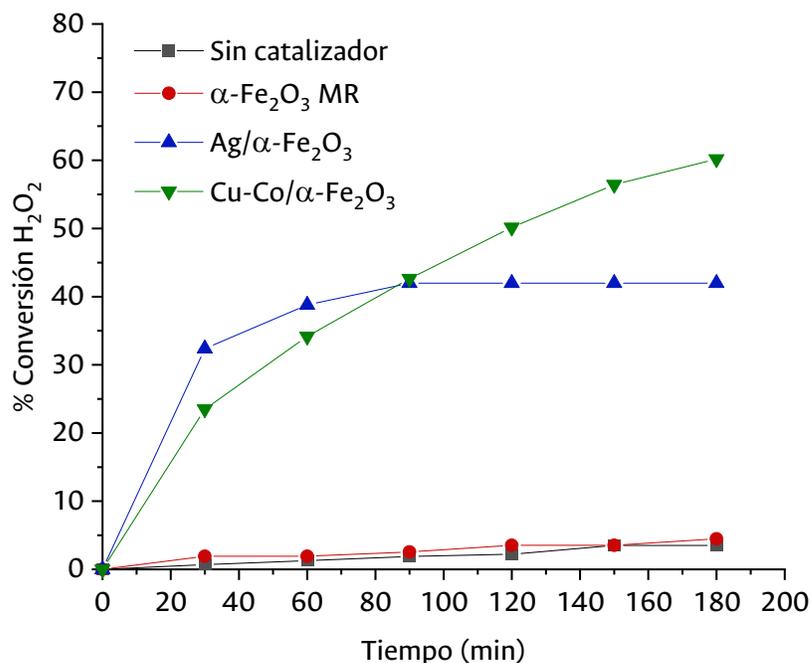


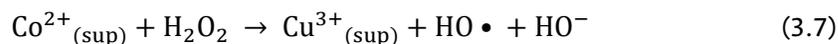
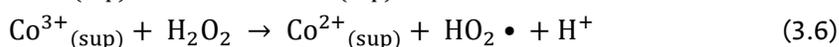
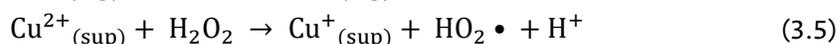
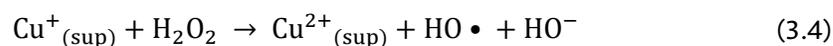
Figura 3.8. Actividad catalítica de los sólidos MR.

(pH: esp (5.9-6.2), carga de catalizador: 100 ppm,  $[H_2O_2]_0 = 5$  mM, 25 °C, 400 rpm).

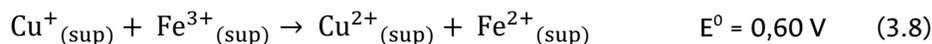
Se observa que, en presencia del sólido  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  MR, no ocurre conversión de  $H_2O_2$  diferente a la del blanco de reacción. Sin embargo, los sólidos modificados con Ag y Cu-Co alcanzan una conversión de 42 y 60 % durante 180 minutos de reacción, respectivamente. Esta última observación es congruente con lo reportado en la literatura, ya que se ha informado que la combinación de Fe con otros metales como Cu y Co puede favorecer la descomposición de  $H_2O_2$  al crear un sistema más activo [92], [168]. Sin embargo, en este caso, parece evidente que la actividad catalítica en la descomposición del peróxido de hidrógeno es conferida por las partículas de Ag y por las especies de Cu-Co.

Es posible apreciar diferencias en el comportamiento catalítico de los sólidos modificados. El sólido con Cu-Co presenta una curva creciente con tendencia a seguir en aumento, mientras que la curva del sólido con Ag alcanza su máximo y se hace constante desde los 90 minutos de reacción. Lo anterior indica que el catalizador Cu-Co/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , aunque supera al catalizador Ag/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , aún no alcanza su máxima conversión en el tiempo evaluado y por tanto su nivel de conversión será aún mayor que el observado. Esto tiene que ver con una actividad catalítica mayor del sistema Cu-Co que de las partículas de Ag.

La mayor actividad catalítica en el sólido de Cu-Co probablemente esté relacionada con hipótesis manifestadas en trabajos anteriores. Por una parte, estas especies pueden reaccionar fácil y directamente con  $\text{H}_2\text{O}_2$  para generar especies reactivas de oxígeno (ROS) [92], [169] como se muestra en las Ec. 3.4-3.7.



Por otro lado, es posible considerar la ocurrencia de transferencia de electrones en superficie, ya que estas especies adicionales de Cu y Co pueden participar en el ciclo de oxidación-reducción del Fe. De acuerdo con la Ec. 3.8, la reducción de  $\text{Fe}^{3+}$  por  $\text{Cu}^+$  es termodinámicamente favorable [169], lo que beneficiaría la reacción tipo Fenton con Fe, en la cual el paso de reducción es el limitante de velocidad.



Sin embargo, debido a que se observa ausencia de actividad catalítica sobre la estructura  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  MR, es posible plantear la posibilidad de que dicho ciclo de oxidación-reducción, si sucediera, beneficie el desarrollo del ciclo catalítico realizado por el Cu. Adicionalmente, se ha demostrado que la espinela  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  es una especie muy activa en las reacciones de oxidación catalítica [49], [167], cuya probable formación en este caso sea también una respuesta para explicar la alta conversión observada con el sistema Cu-Co/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

De acuerdo con la Figura 3.9, la descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  catalizada por el sólido Cu-Co/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  sigue una expresión de velocidad de primer orden con respecto a la concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , lo cual es consistente con las observaciones de otros estudios [170].

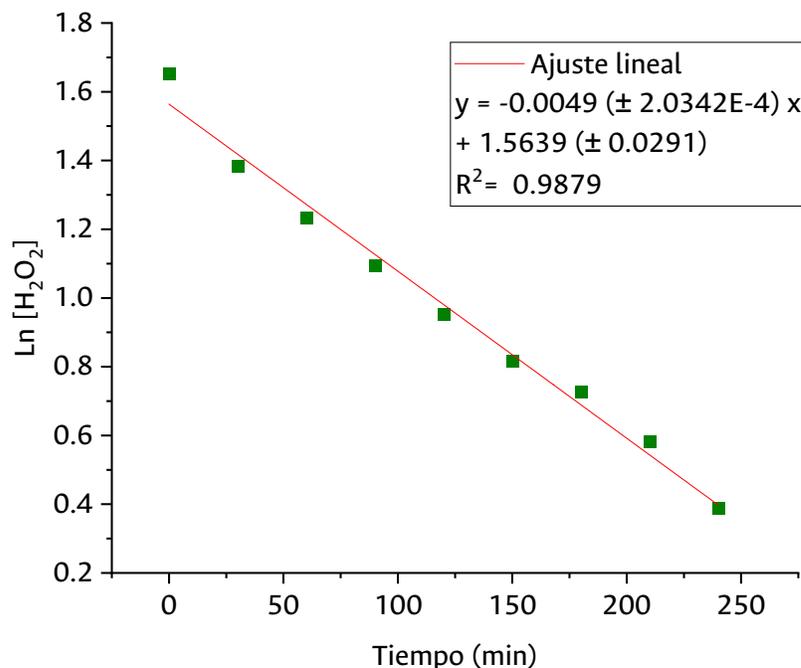
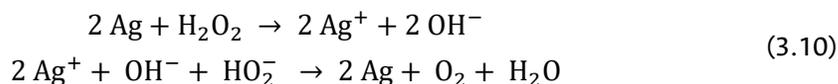


Figura 3.9. Ajuste lineal para determinar el orden de reacción catalizada por el sólido Cu-Co/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

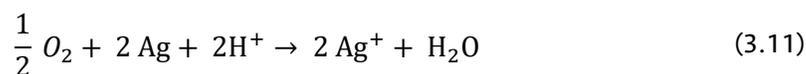
Para el caso del sólido con Ag, algunos autores han propuesto que las especies de Ag pueden actuar como un reactivo tipo Fenton para producir radicales HO• [171], como se muestra en la Ec. (3.9)



Esta reacción resulta ser fuertemente dependiente del pH [172]. En condiciones ácidas, estaría acompañada de la disolución de las partículas de Ag para obtener su forma oxidada Ag<sup>+</sup> [171]. Sin embargo, en condiciones neutras o básicas la disolución será menos importante y la reacción ocurrirá preferencialmente hacia la producción de O<sub>2</sub> (Ec. 3.10) a través de un mecanismo heterogéneo. Teniendo en cuenta estos hechos, la plata puede usarse como catalizador heterogéneo para descomponer H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> cuando las condiciones de pH son neutras o básicas [172].



Por otro lado, la actividad del catalizador Ag/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puede limitarse por la ocurrencia de otras reacciones rédox que no conducen a la formación de ROS [171] (Ec. 3.11), lo que podría estar relacionado con la menor actividad catalítica de las especies de Ag. Adicionalmente, aunque en el presente trabajo no fue posible determinar la dispersión de las partículas de Cu-Co para compararla con la dispersión de Ag, este es un parámetro que podría contribuir a las diferencias en actividad catalítica, además de la misma naturaleza de las especies (potenciales redox, entre otros aspectos). Las imágenes obtenidas por TEM y SEM para ambos sólidos (sección 2.3.2) sugieren diferencias importantes con mayores tamaños de partícula (menor dispersión) para las especies de Ag.



Para tratar de entender y analizar el comportamiento del sólido  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  MR que no mostró conversión catalítica en las condiciones empleadas, se evaluó dicha conversión para los sólidos  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  MR y  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  NMR variando la carga de catalizador. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 3.10.

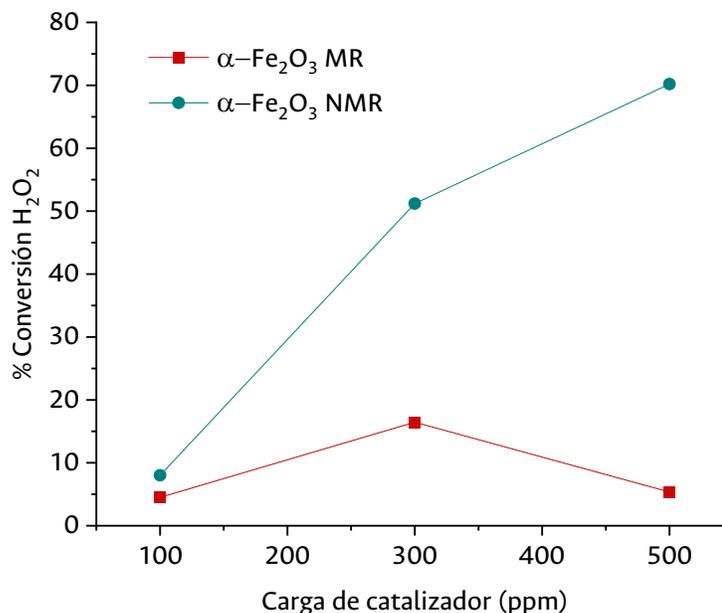


Figura 3.10. Actividad catalítica de los sólidos de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  MR y  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  NMR, en la descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en función de la carga de catalizador.

(pH: esp ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  MR: 5.9-6.2 y  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  NMR: 7-7.3),  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 5 \text{ mM}$ ,  $25^\circ\text{C}$ , 400 rpm).

Como es evidente, existe una gran diferencia en la actividad catalítica que exhiben los sólidos de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  al variar la carga de catalizador. El sólido MR muestra un aumento en la conversión de  $\text{H}_2\text{O}_2$  poco significativo cuando la carga de catalizador se fija en 300 ppm. Sin embargo, al aumentar a 500 ppm nuevamente disminuye su actividad. Mientras que el sólido NMR incrementa considerablemente su actividad conforme la carga es mayor, alcanzando una conversión de 70 % cuando se usan 500 ppm de sólido.

La información disponible en la literatura muestra que el área superficial es el parámetro principal que afecta la eficiencia catalítica de los óxidos de hierro en la descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  [173]. Esta podría ser una primera consideración para explicar la diferencia en la actividad catalítica de los sólidos  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  MR y  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  NMR, teniendo en cuenta que el área del sólido NMR es aproximadamente 20 veces mayor que la del sólido MR. Adicionalmente, el cambio brusco de la pendiente en la curva del sólido  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  MR, cuando se cambia la carga de catalizador de 300 a 500 ppm, posiblemente es el resultado de las mayores limitaciones difusionales en este material.

El efecto del área superficial en la eficiencia de reacciones catalizadas tiene que ver con el concepto de sitio activo, es decir, un átomo superficial particular o un grupo de tales átomos que exhiben una estructura y propiedades especiales, donde tiene lugar la transformación catalizada [174]. Cuando un sitio activo alcanza su máximo rendimiento intrínseco, es la concentración de sitios activos disponibles por unidad de masa de catalizador lo que determina la eficiencia del proceso catalítico [174]. Es entonces, la extensión de la superficie expuesta de un catalizador un factor crucial en la determinación de su actividad.

Por otro lado, algunos autores han encontrado que, muestras de hematita altamente cristalina como el caso del sólido  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  MR son menos eficientes en la descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , en comparación con sólidos ligeramente amorfos o menos cristalinos [175].

Finalmente, se probaron los sólidos modificados usando una carga de 300 ppm de catalizador (Figura 3.11). Se observa que, al cabo de 90 minutos de reacción, ya ha desaparecido por completo el  $\text{H}_2\text{O}_2$  (conversión de 100%). Este resultado, posiblemente, es consecuencia de la mayor disponibilidad de sitios activos en las dos reacciones catalizadas, una consecuencia inmediata del aumento de la carga de catalizador. En este sentido, se observa que los dos catalizadores presentan un desempeño similar como consecuencia de un régimen catalítico de carga alta, en el cual, en ambos casos, se ponen a disposición suficientes sitios activos para la transformación del  $\text{H}_2\text{O}_2$ , de tal forma que la velocidad de descomposición es sólo dependiente de concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

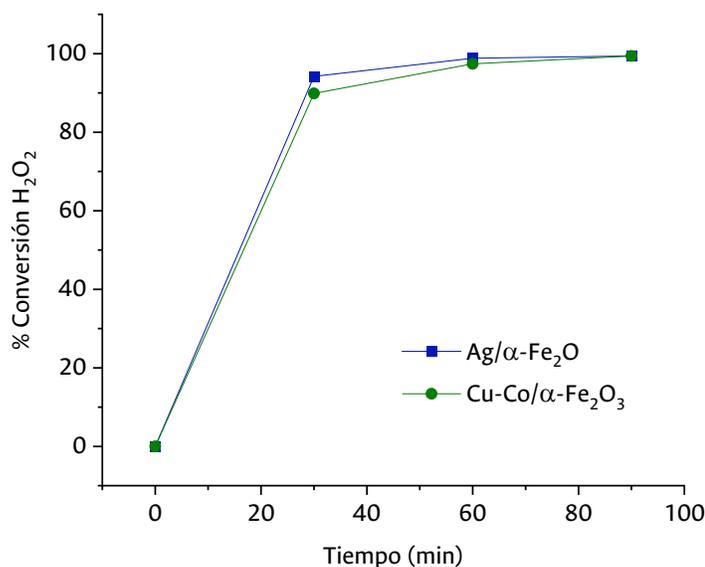


Figura 3.11. Actividad catalítica de los sólidos  $\text{Cu-Co}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Ag}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .  
(pH: esp (5.9-6.2), carga de catalizador: 300 ppm,  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 5 \text{ mM}$ ,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , 400 rpm).

### 3.3.2 Estudio de adsorción

Con el objetivo de definir un tiempo de equilibrio adsorción – desorción del colorante AR 145 en los sólidos, se realizaron ensayos de adsorción previos a los ensayos catalíticos. La adsorción es un proceso de superficie que conduce a la transferencia de moléculas de una masa fluida a una superficie sólida [176]. Este fenómeno ocurre debido a que las moléculas o átomos en la superficie sólida tienen energía superficial residual debido a fuerzas desequilibradas. Cuando algunas sustancias chocan con la superficie sólida, son atraídas por estas fuerzas desequilibradas y permanecen en la superficie sólida [177]. Como ya se mencionó en la sección de antecedentes, algunas investigaciones han estudiado la eliminación de AR 145 utilizando diferentes adsorbentes y se ha encontrado que la mayor adsorción ocurre generalmente en pH ácido [152].

En primer lugar, se evaluó la capacidad de adsorción del sólido  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  MR usando cargas de sólido de 300 y 500 ppm a pH 3.5. Además, variando el pH de la solución de AR 145, como se observa en las Figuras 3.12 y 3.13, respectivamente.

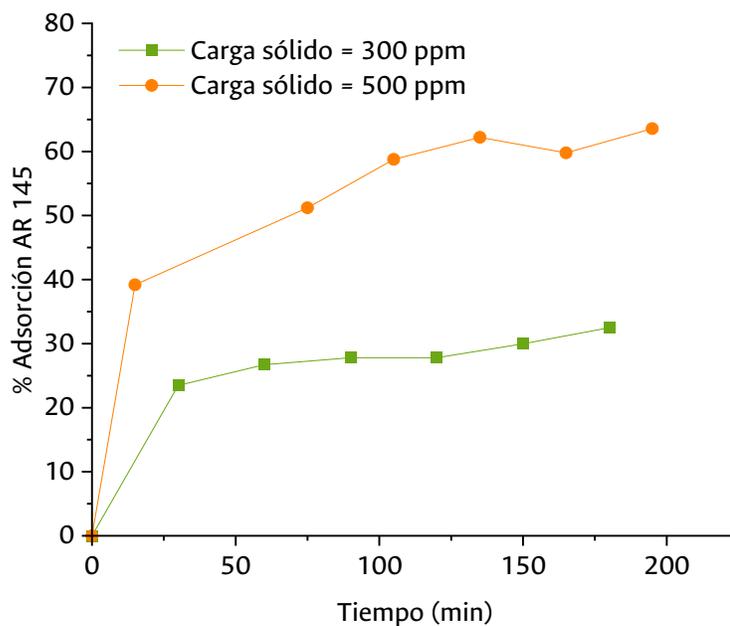


Figura 3.12. Adsorción de AR 145 en el sólido  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  MR variando la carga de sólido. (pH: 3.5,  $[\text{AR 145}]_0 = 20$  ppm, 25 °C, 400 rpm).

Es posible apreciar que el porcentaje de adsorción de AR 145 aumentó cuando se usó una mayor carga de sólido. Estos resultados coinciden con lo reportado en la literatura y se debe principalmente al incremento del área de adsorbente, lo que conduce a un mayor número de sitios disponibles de adsorción [178].

Por otro lado, se encontró que la adsorción de AR 145 en  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  MR es fuertemente dependiente del pH. Se ha demostrado que la complejación de la superficie a través de la interacción electrostática es el mecanismo dominante para este tipo de adsorción [179]. Estudios indican que las moléculas de este

colorante se ionizan y, para estabilizar las cargas, estas moléculas interactúan con sitios específicos o grupos funcionales cargados en la superficie del óxido de hierro [178], [179].

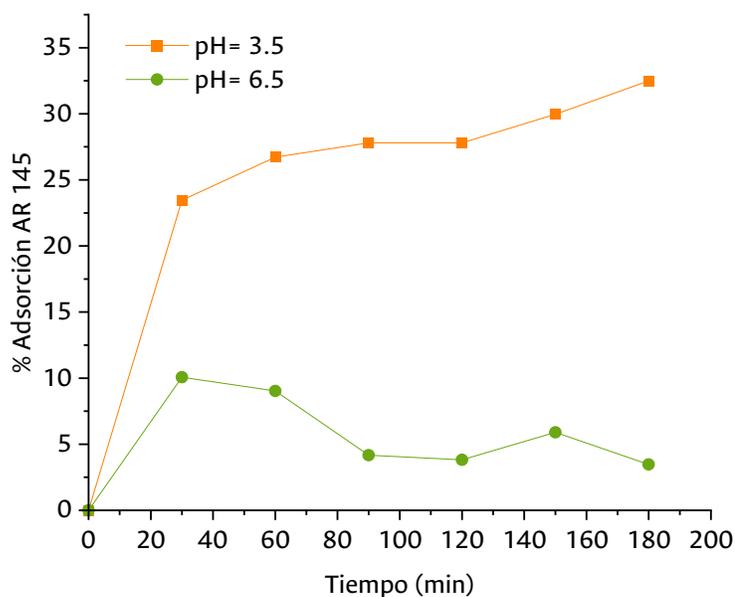


Figura 3.13. Adsorción de AR 145 en el sólido  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MR variando el pH. (carga de sólido: 300 ppm, [AR 145]<sub>0</sub> = 20 ppm, 25 °C, 400 rpm).

En condiciones ácidas, los grupos hidroxilo en la superficie del sólido  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MR se encuentran protonados, mientras que los grupos sulfonato en el AR 145 están cargados negativamente [180], dicha interacción electrostática entre cargas opuestas favorece el proceso de adsorción. Junto con ello, estos mismos grupos pueden interactuar a través de puentes de hidrógeno [7].

El comportamiento de los sólidos modificados (Cu-Co/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ag/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) es considerablemente diferente en presencia del AR 145, en comparación con la solución de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. En este caso, cuando la suspensión se mantiene en condiciones de pH espontáneo, este valor varía constantemente, lo que conduce a que sea difícil llegar a un equilibrio adsorción - desorción del colorante, observándose que los porcentajes de adsorción fluctúan en el tiempo (especialmente cuando se usa el sólido de Cu-Co) como se muestra en la Figura 3.14. Por ello, es importante fijar un valor de pH y asegurarse de que permanezca constante.

En este sentido, la adsorción de AR 145 en los sólidos modificados Cu-Co/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura 3.15) y Ag/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura 3.16) se evaluó en tres valores de pH: 3.5 - 5.0 y 6.5. La adsorción del colorante se redujo significativamente al aumentar el pH de 3.5 a 6.5. La máxima adsorción de AR 145 se observó a pH 3.5 para los dos sólidos. Adicionalmente, el sólido Cu-Co/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentó mayores niveles de adsorción (casi el doble, a pH 3.5) que los observados por el soporte ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MR), poniendo en evidencia la contribución importante de las especies de Cu-Co depositadas.

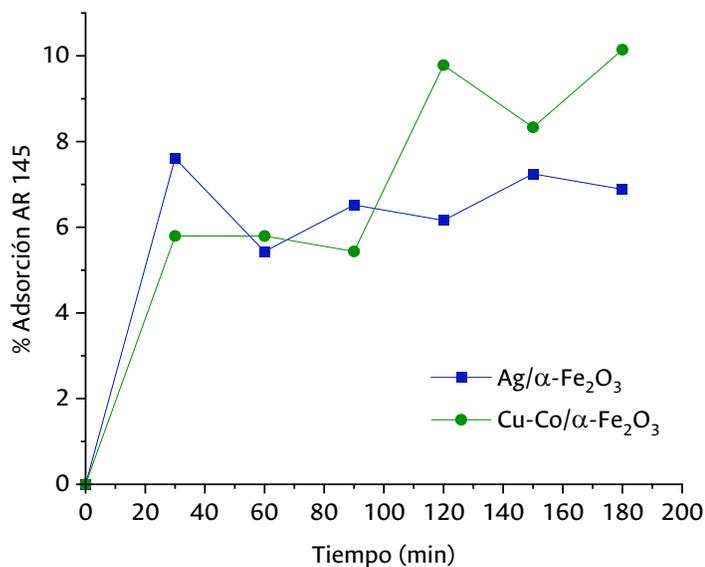


Figura 3.14. Adsorción de AR 145 en los sólidos Cu-Co/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y Ag/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . (pH: esp (Cu-Co/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ : 9.0-7.8, Ag/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ : 6.6-6.5), carga de sólido: 300 ppm,  $[\text{AR 145}]_0 = 20$  ppm, 25 °C, 400 rpm).

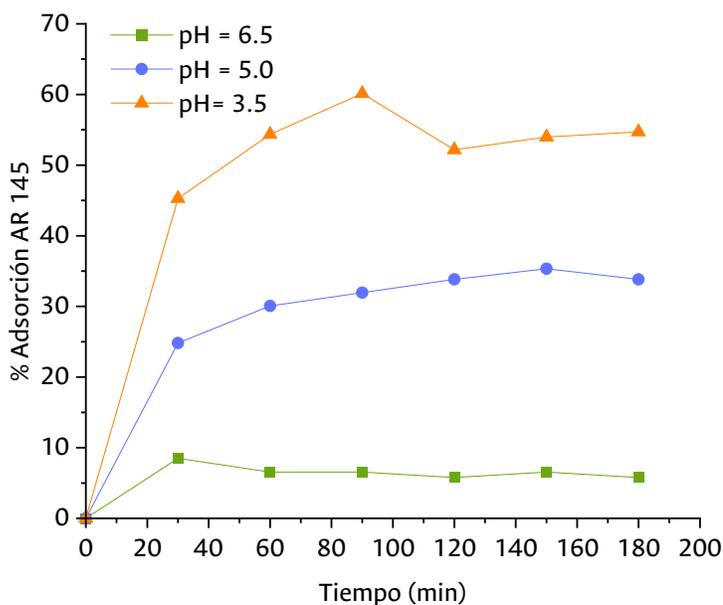


Figura 3.15. Adsorción de AR 145 en el sólido Cu-Co/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . (carga de sólido: 300 ppm,  $[\text{AR 145}]_0 = 20$  ppm, 25 °C, 400 rpm).

Cuando el pH de la solución disminuye, la carga superficial de los sólidos se vuelve más positiva, lo que resulta en una mayor interacción electrostática con el colorante aniónico [181]. Se ha reportado que el colorante reactivo puede unirse a los iones  $\text{Ag}^+$  en forma bidentada [182]. En general, los porcentajes de adsorción del colorante son mayores para el sólido con Cu-Co, lo cual puede deberse a la naturaleza

y disponibilidad de sitios de adsorción. Sin embargo, para los dos sólidos modificados también se observó que, a los 60 minutos, los sistemas se aproximan al equilibrio de adsorción-desorción acercándose a los valores máximos de las curvas (Figuras 3.15 y 316).

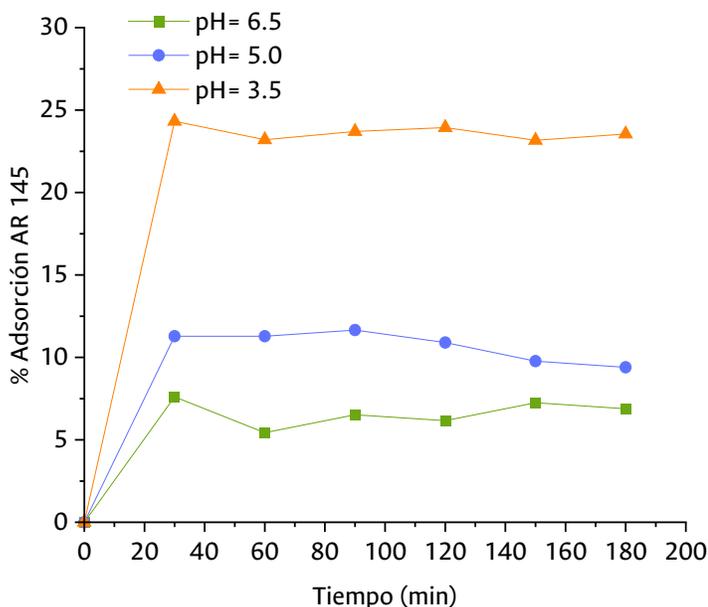


Figura 3.16. Adsorción de AR 145 en el sólido  $\text{Ag}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .  
(carga de sólido: 300 ppm,  $[\text{AR 145}]_0 = 20$  ppm, 25 °C, 400 rpm).

### 3.3.3 Degradación tipo Fenton de colorante AR 145

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en la descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , para los ensayos catalíticos se decidió trabajar con cargas de catalizador de 300 ppm, que es donde el soporte de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  MR presenta mayor actividad (Figura 3.10). Además, sabiendo que, de acuerdo con los ensayos previos, en condiciones ácidas se produce una fuerte adsorción de AR 145 en los sólidos, lo cual puede obstruir el fenómeno catalítico, se fijaron las condiciones de trabajo de pH 6.5 y tiempo de adsorción de 60 minutos. En ausencia de catalizador no se observó degradación de AR 145.

La concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  juega un papel crucial en la eficiencia general del proceso de degradación tipo Fenton [48]. Por lo tanto, se evaluó la actividad catalítica de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  MR frente a la degradación de AR 145 variando la concentración inicial de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 3.17. Dado que la degradación de AR 145 está directamente relacionada con la concentración de ROS producidas por la descomposición catalítica del  $\text{H}_2\text{O}_2$ , se espera una mayor degradación del colorante al aumentar la concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Sin embargo, se observó una disminución en los valores de degradación cuando se usó una concentración superior a 10 mM.

Estas observaciones coinciden con lo reportado por otros autores [64]. Cuando la concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  es muy alta, ocurre un fenómeno de inhibición de la degradación de la molécula orgánica [183],

[184]. Este efecto se explica por la fuerte competencia hacia el consumo de radicales  $\text{HO}^\cdot$  por parte de otras especies no objetivo, como el mismo  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Ec. 3.12), que a su vez genera especies oxidantes como  $\text{HO}_2^\cdot/\text{O}_2^{\cdot-}$  (Ec. 3.13), pero que poseen potenciales de reducción mucho más bajos [185], conduciendo a una utilización ineficiente de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

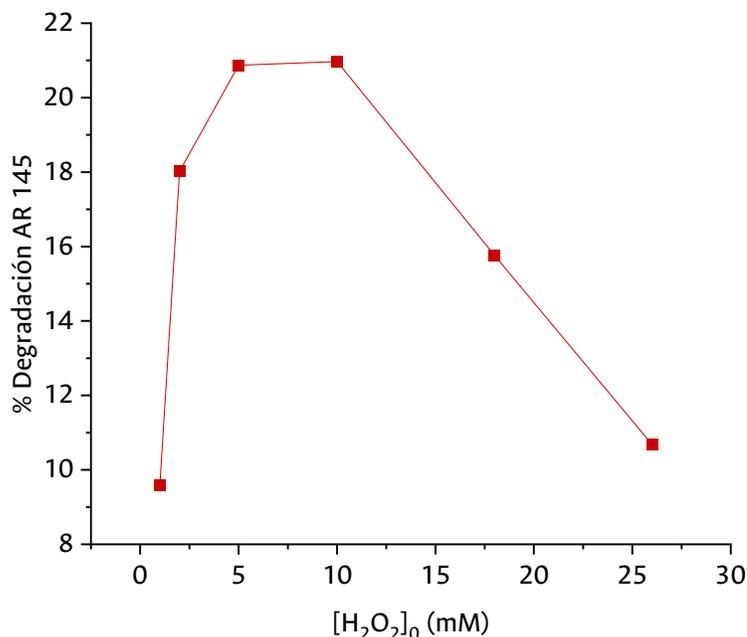


Figura 3.17. Degradación de AR 145 variando  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$  empleando el sólido  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  MR. (pH=6.5, carga de catalizador: 300 ppm,  $[\text{AR 145}]_0 = 20$  ppm, 25 °C, 400 rpm, 180 minutos).

El efecto de la concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  también se evaluó para los sólidos modificados, como se muestra en la Figura 3.18. En general, se observa un aumento en los porcentajes de degradación con respecto al soporte de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Además, en todo el intervalo evaluado, el sólido  $\text{Cu-Co}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  exhibe una mejor capacidad de degradación de AR 145 que  $\text{Ag}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Pese a que se observan tendencias similares a las obtenidas para el soporte  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  MR, los sólidos modificados exhiben su máxima eficiencia de degradación en una concentración mayor de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (5 mM para  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  MR y 70 mM para  $\text{Cu-Co}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Ag}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Este resultado puede explicarse teniendo en cuenta la actividad catalítica superior de los sólidos de  $\text{Cu-Co}$  y  $\text{Ag}$ , con respecto a la actividad catalítica del soporte  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  MR. La mayor capacidad de los sólidos modificados para transformar el  $\text{H}_2\text{O}_2$  en radicales libres, los cuales reaccionan inmediatamente con la molécula orgánica, impone una velocidad de consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  mayor y con ello una posibilidad menor de que el peróxido a bajas concentraciones pueda reaccionar con sus propios radicales  $\text{HO}^\cdot$ .

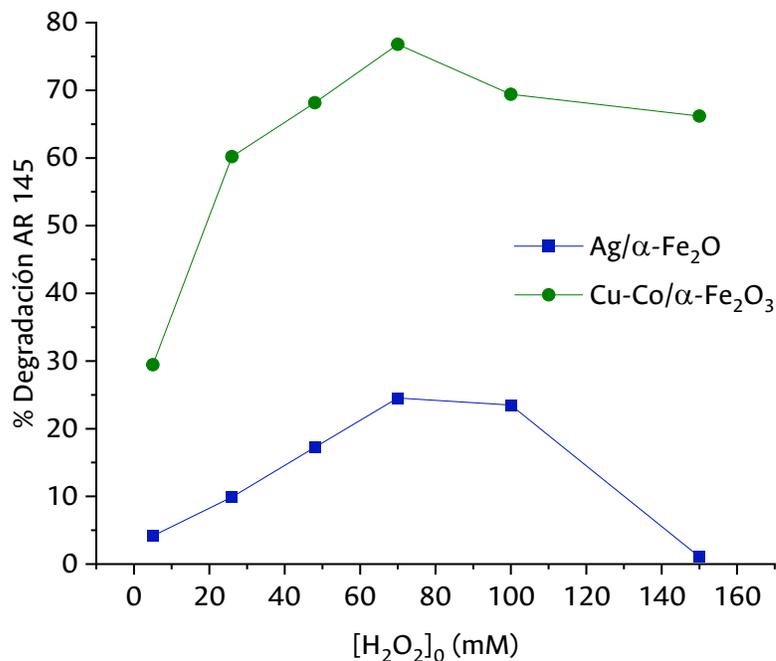


Figura 3.18. Degradación de AR 145 variando  $[H_2O_2]_0$  usando los sólidos Cu-Co/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ag/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

(pH=6,5, carga de catalizador: 300 ppm,  $[AR\ 145]_0 = 20$  ppm, 25 °C, 400 rpm, 180 minutos).

Un siguiente grupo de ensayos se realizó empleando únicamente el sólido Ag/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y variando el pH de la reacción. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 3.19. De acuerdo con lo esperado, se observa un aumento en el porcentaje de degradación en condiciones más ácidas. En todo caso, los niveles de degradación del colorante AR 145 no superaron el 40% en un tiempo de 180 minutos.

Durante ese conjunto de experimentos con el sólido de Ag/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, fue posible observar un comportamiento inesperado de la absorbancia de la solución en el tiempo. A pH 5, durante los primeros 30 minutos de reacción (posterior al tiempo de adsorción) ocurrió un aumento en los valores de absorbancia, lo cual indicaba que la concentración de especies coloreadas con absorción en 419 nm ( $\lambda$  de máxima absorción) estaba incrementándose.

Desconociendo la razón de dicho comportamiento se procedió a indagar en la literatura, encontrando que nanopartículas (NPs) de Ag presentan una resonancia de plasmón superficial (SPR) característica, que se produce entre 400 y 450 nm generando coloración amarilla en la solución en donde se encuentran suspendidas [186], coloración que coincide con la que exhibe el AR 145. Como ya se mencionó antes, se ha informado que el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sufre una reacción tipo Fenton con Ag provocando su disolución oxidativa en Ag<sup>+</sup> [187]. Es decir que, en el medio de reacción, podría estar ocurriendo un ciclo de oxidación-reducción de Ag promovido por la formación de NPs *in situ*, lo cual explicaría claramente el aumento de la absorbancia en la longitud de onda de trabajo.

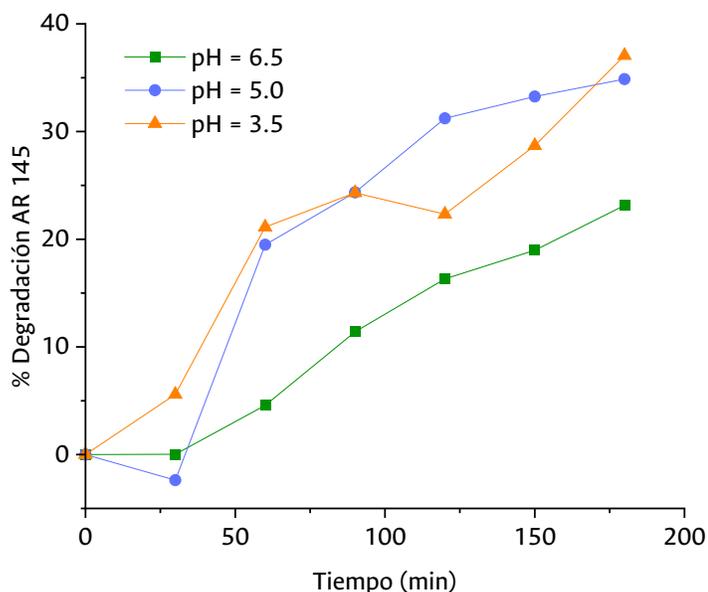


Figura 3.19. Degradación de AR 145 en diferentes pH usando el sólido  $\text{Ag}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . (carga de catalizador: 300 ppm,  $[\text{AR 145}]_0 = 20$  ppm, 25 °C, 400 rpm).

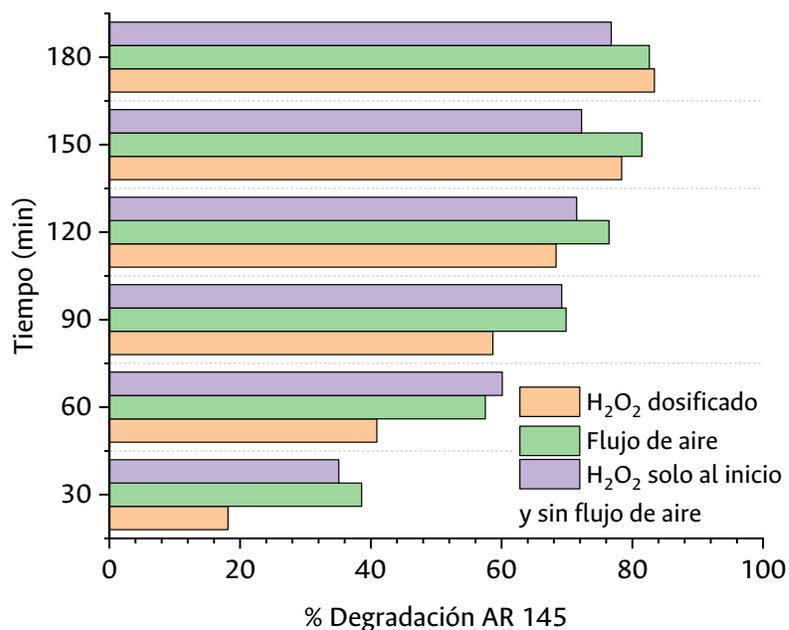


Figura 3.20. Efecto de dosificar el  $\text{H}_2\text{O}_2$  y de agregar un flujo de aire, usando el sólido  $\text{Cu-Co}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . (carga de catalizador: 300 ppm,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 70$  mM,  $[\text{AR 145}]_0 = 20$  ppm, 25 °C, 400 rpm).

Adicionalmente, se estudió el efecto de dosificar el  $\text{H}_2\text{O}_2$  y de incluir un flujo de aire en la reacción, empleando el catalizador  $\text{Cu-Co}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  en las condiciones en las que la degradación fue mayor. Como se observa en la Figura 3.20, las dos modificaciones parecen generar ligeras variaciones en la degradación de AR 145 en los 180 minutos de reacción; sin embargo, si se tiene en cuenta el error

experimental estimado para los ensayos (alrededor del 4%), no es posible establecer conclusiones confiables sobre las pequeñas variaciones observadas. Lo que se puede establecer es que, en todos los experimentos de degradación de AR 145 con el catalizador Cu-Co/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, los niveles son superiores a los alcanzados por el catalizador Ag/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

La mineralización completa de AR 145 se midió a través de la Demanda Química de Oxígeno (DQO), encontrando los valores que se muestran en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Porcentajes de mineralización % M de AR 145 obtenidos (carga de catalizador: 300 ppm, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]= 70 mM, [AR 145]<sub>0</sub> = 20 ppm, 25 °C, 400 rpm).

Catalizador	% Mineralización AR 145 (% M)
Ag/ $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.3 ± 2.2
Cu-Co/ $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	70.7 ± 9.2

El AR 145 es un colorante recalcitrante de reactividad media con respecto a las demás de su clase [7]. Se presume que el mecanismo de degradación ocurre inicialmente con la ruptura del enlace (—N=N—) producto del ataque del radical HO• al cromóforo [188], generando compuestos nitroso o nitro aromáticos. Posteriormente, el enlace C—N unido a los anillos de benceno y naftaleno y los enlaces C—S de grupos sulfonato se hidroxilan [180]. De esa forma, se generan ácidos orgánicos e iones inorgánicos (SO<sub>2</sub><sup>4-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), junto con compuestos de benceno y naftaleno mono y multisustituidos. En pasos adicionales de oxidación, los anillos de naftaleno y benceno se abren para formar ácidos dicarboxílicos de benceno, ácidos carboxílicos, cetonas y aldehídos [180]. Se ha informado que el grupo MCT se hidroxila para producir iones cloruro y ácido cianúrico [180].

En esta vía, la oxidación total del colorante (mineralización) implica llevar dicha molécula hasta CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y ácidos minerales (especies totalmente oxidadas), con lo cual la DQO tiende a reducirse al máximo en el medio de reacción como resultado de la desaparición de las especies orgánicas. Los resultados de la Tabla 3.1 ponen en evidencia la mayor eficiencia del catalizador Cu-Co/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, con respecto al catalizador Ag/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ya que dicho sólido es capaz de degradar el colorante AR 145 mediante una reacción de oxidación total (mineralización), en una extensión superior al 70%.

### 3.3.4 Estabilidad de los catalizadores

Para estudiar los efectos de lixiviación se determinó la concentración de especies metálicas en las disoluciones (medios de reacción) después de los ensayos catalíticos, a través de absorción atómica (A.A). Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Valores de concentración de especies lixiviadas posterior al ensayo catalítico. (carga de catalizador: 300 ppm, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]= 70 mM, [AR 145]<sub>0</sub> = 20 ppm, 25 °C, 400 rpm, 180 minutos)

Muestra	Ensayo	Sólido usado	Fe	Co (mg/L)	Cu (mg/L)	Ag (mg/L)
1	AR 145	Ag/ $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	N.D	-	-	11.841 ± 0.182
2	AR 145	Ag/ $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	N.D	-	-	12,698 ± 0.195
3	AR 145	Cu-Co/ $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	N.D	4.150 ± 0.140	0.600 ± 0.013	

Las muestras 1 y 2 en la Tabla 3.2 corresponden a ensayos empleando el sólido Ag/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a pH 6.5 y 5.0, respectivamente. Como se puede observar, la lixiviación de las especies de Ag aumenta un poco con la disminución del pH de la disolución de AR 145, lo que probablemente genera contribuciones importantes de procesos catalíticos homogéneos como consecuencia de la liberación de iones Ag<sup>+</sup>. Estos iones, en dichas condiciones, generan contaminación metálica adicional al medio de reacción.

Por otro lado, también se observó lixiviación de iones metálicos (Cu y Co) a partir del sólido Cu-Co/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pero en cantidades muy pequeñas (Tabla 3.2), revelando la mayor estabilidad química de este sólido en el medio de reacción. La menor cantidad lixiviada de cobre, con respecto al cobalto, podría estar relacionada con la relación atómica de estos elementos en la estructura de los sitios activos. Vale la pena recordar que existe la probabilidad de que los sitios activos del catalizador Cu-Co/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sean de naturaleza espinélica mixta (CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Adicionalmente, es de resaltar que en ninguno de los ensayos catalíticos se detectó hierro lixiviado en los medios de reacción (Tabla 3.2), lo cual verifica la estabilidad elevada del soporte catalítico ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MR).

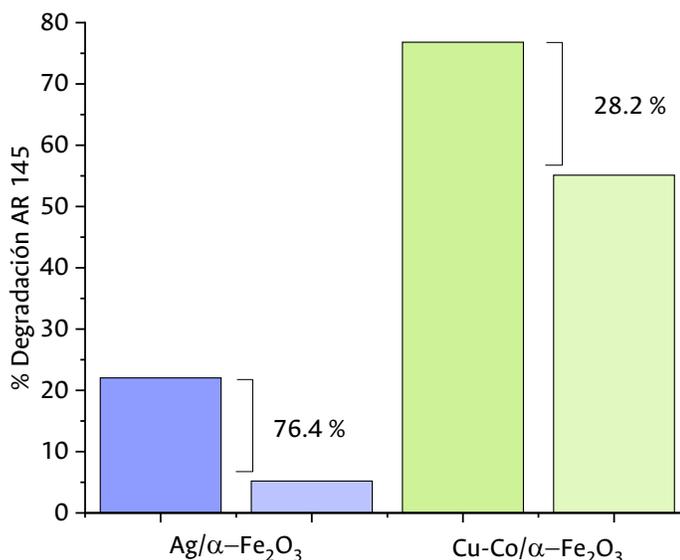


Figura 3.21. Cambio en la actividad catalítica con la primera reutilización de los sólidos Ag/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Cu-Co/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

(pH=6,5, carga de catalizador: 300 ppm, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]= 70 mM, [AR 145]<sub>0</sub> = 20 ppm, 25 °C, 400 rpm).

Finalmente, se realizaron ensayos de reutilización de los catalizadores. En los ensayos de la primera reutilización de los sólidos  $\text{Ag}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Cu-Co}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (Figura 3.21) disminuyó el porcentaje de decoloración de AR 145 en 76.4 y 28.2%, respectivamente. Estas pérdidas de actividad deben estar relacionadas con la lixiviación de especies metálicas, este fenómeno es más importante en el catalizador de  $\text{Ag}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Se obtuvieron imágenes SEM y difractogramas de rayos X para los catalizadores después de la primera reutilización, los resultados se encuentran en el Anexo A.

### 3.4 Conclusiones

- El sólido de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  MR no exhibió actividad catalítica importante frente a las reacciones de descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y de degradación tipo Fenton de AR 145. Sin embargo, el sólido  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  MR sí presentó actividad en la descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  alcanzando un 70% de conversión cuando se usó una carga de 500 ppm. Se cree que esta diferencia se debe principalmente a la diferencia en el área superficial específica, siendo este valor 20 veces mayor para el sólido  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  NMR con respecto al  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  MR.
- La adsorción de AR 145 en los sólidos MR resultó ser fuertemente dependiente del pH. En condiciones ácidas son más importantes las interacciones electrostáticas entre el sólido y las moléculas de colorante, lo cual favorece la adsorción. El sólido  $\text{Cu-Co}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  mostró los mayores porcentajes de adsorción alcanzando hasta un 60% a pH 3.5. Por esta razón, la actividad catalítica de este sólido se evaluó siempre a pH 6.5.
- Los sólidos  $\text{Ag}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Cu-Co}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  alcanzaron el mayor porcentaje de degradación de AR 145 cuando se empleó una  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 70$  mM a pH 3.5 y 6.5, respectivamente y carga de catalizador de 300 ppm.
- El sólido  $\text{Ag}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  alcanzó un 17.3% de mineralización total de AR 145 cuando se empleó una  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 70$  mM, pH 5 y carga de catalizador de 300 ppm. Por otra parte, el sólido  $\text{Cu-Co}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  mineralizó el colorante en un 70.7% cuando se empleó una  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 70$  mM, pH 6.5 y carga de catalizador de 300 ppm.
- La actividad del sólido  $\text{Ag}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  disminuyó en un 76.4% frente a la degradación del colorante con la primera reutilización. Mientras que el sólido  $\text{Cu-Co}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  exhibió una pérdida de actividad menor, del 28.2%. Se cree que esto se debe a la lixiviación de las especies metálicas en la solución, siendo este fenómeno más importante en el sólido  $\text{Ag}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .



## 4. Conclusiones y perspectivas

### 4.1 Conclusiones

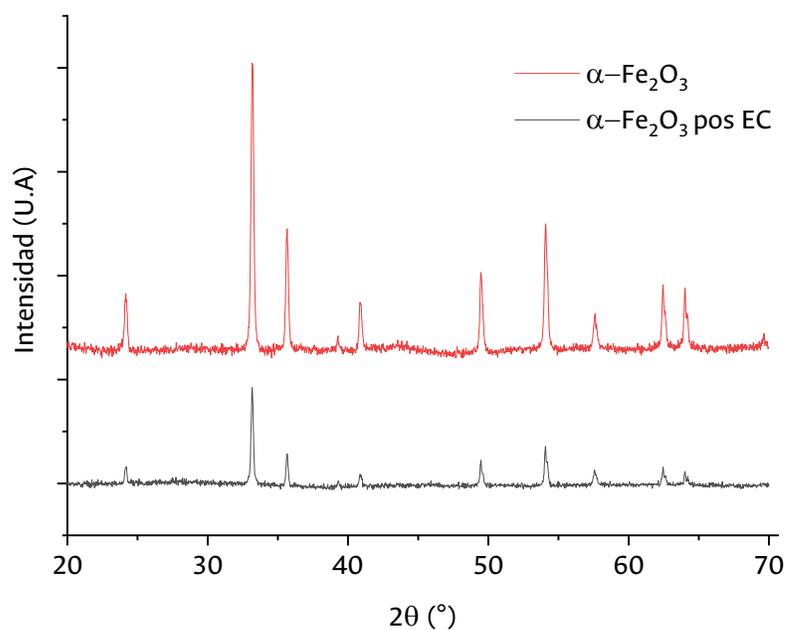
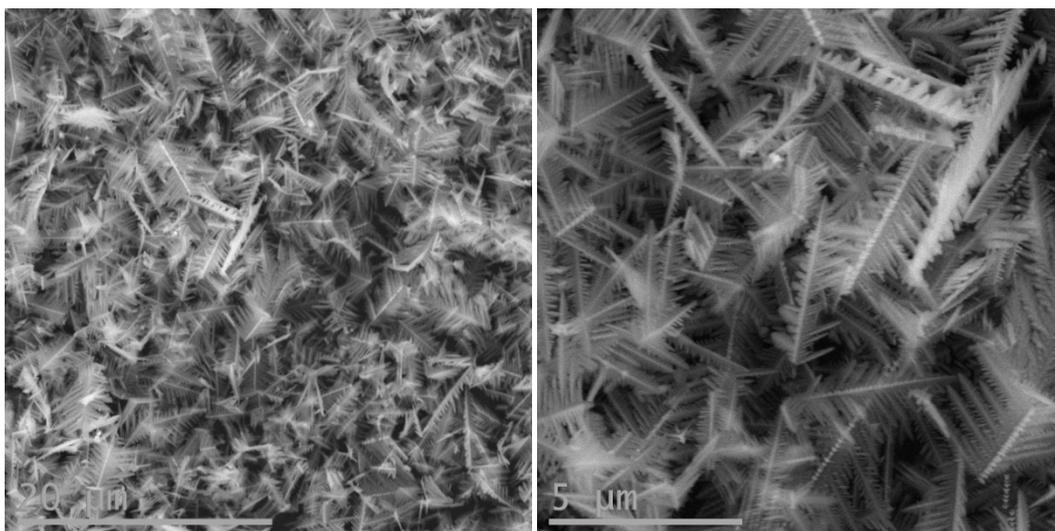
- Se sintetizó y caracterizó exitosamente el sólido  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  MR altamente estable y cristalino y se usó como soporte de los catalizadores  $\text{Ag}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Cu-Co}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .
- La evaluación catalítica de los sólidos permitió encontrar que el sólido  $\text{Cu-Co}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  presenta propiedades potenciales para su uso como catalizador tipo Fenton en la degradación de moléculas orgánicas. Debido a que alcanzó un porcentaje de mineralización de AR 145 mayor al 70% y exhibió buenas características de estabilidad.

### 4.2 Perspectivas

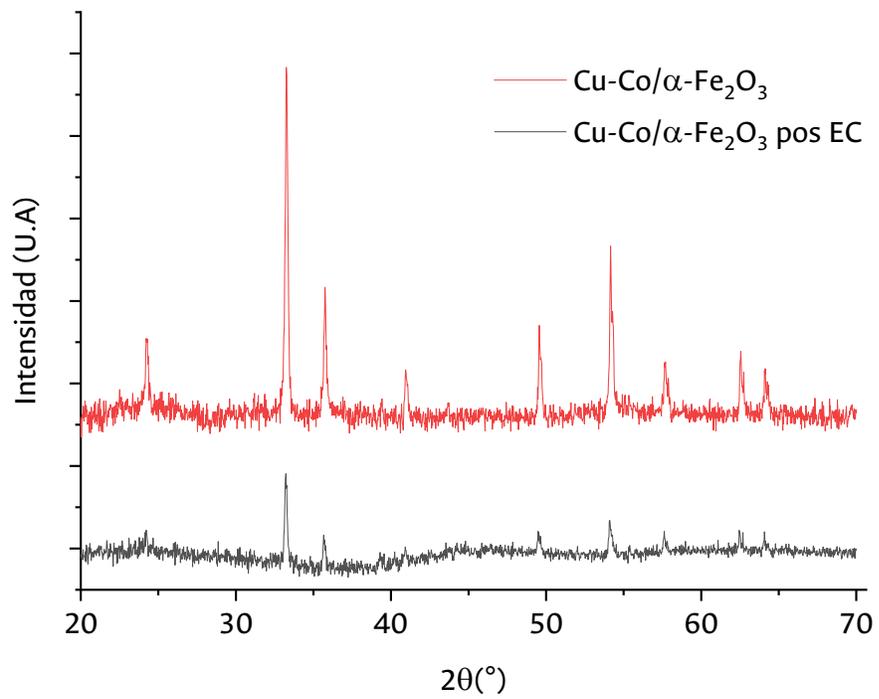
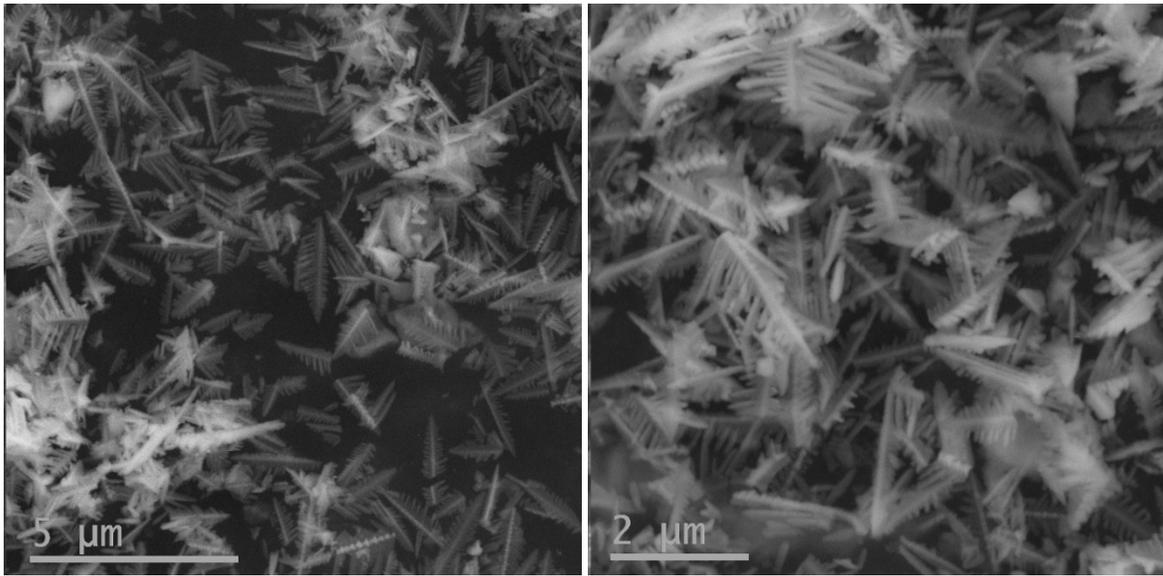
- Estudiar con mayor profundidad la actividad catalítica del sólido  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  MR, a través del empleo de otras técnicas de caracterización del material o planeando ensayos diferentes.
- Encontrar una evidencia científica de la estructura espinélica  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  que podría tenerse en el sólido  $\text{Cu-Co}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Esto podría lograrse aumentando el porcentaje de estas especies en el soporte o con el incremento en la temperatura de calcinación.



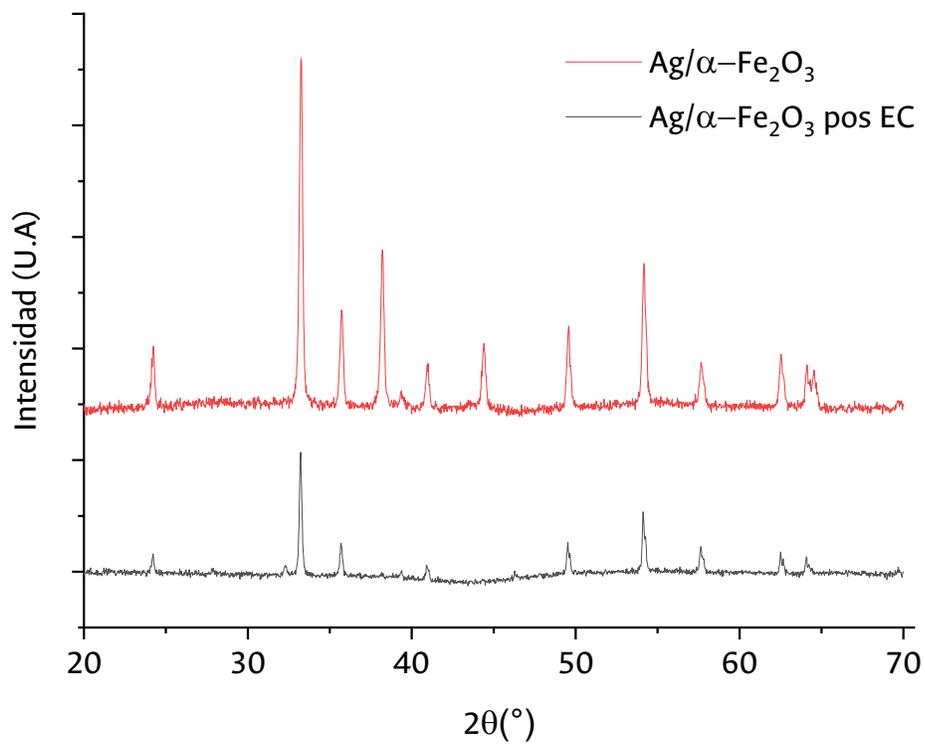
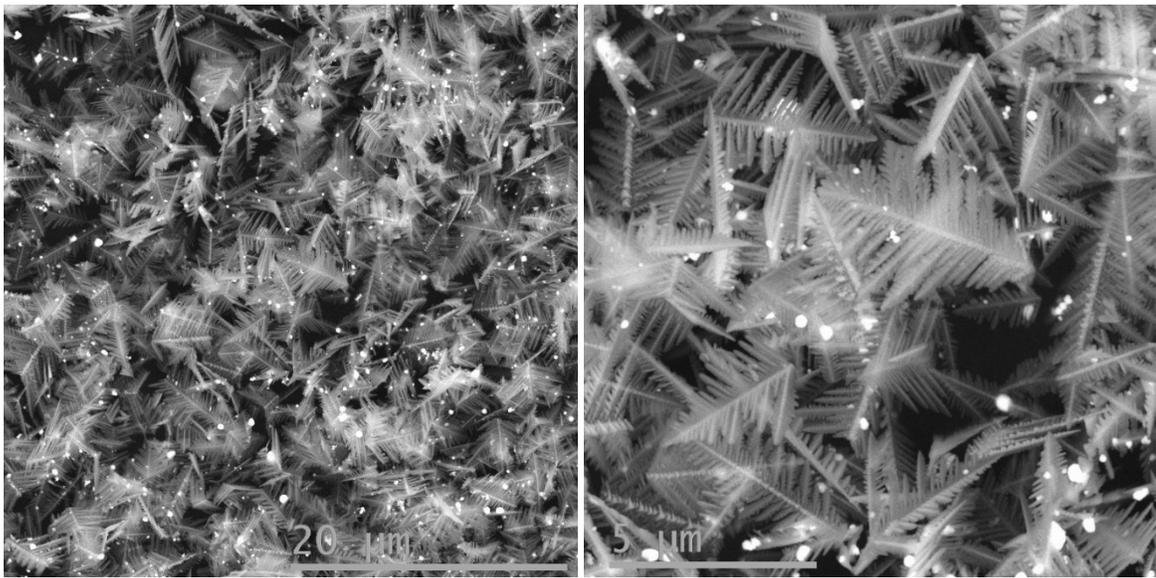
## A. Anexos: Estabilidad de los catalizadores y curvas de calibración



Imágenes SEM y difractograma de rayos X para el sólido  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  MR pos-ensayos catalíticos.



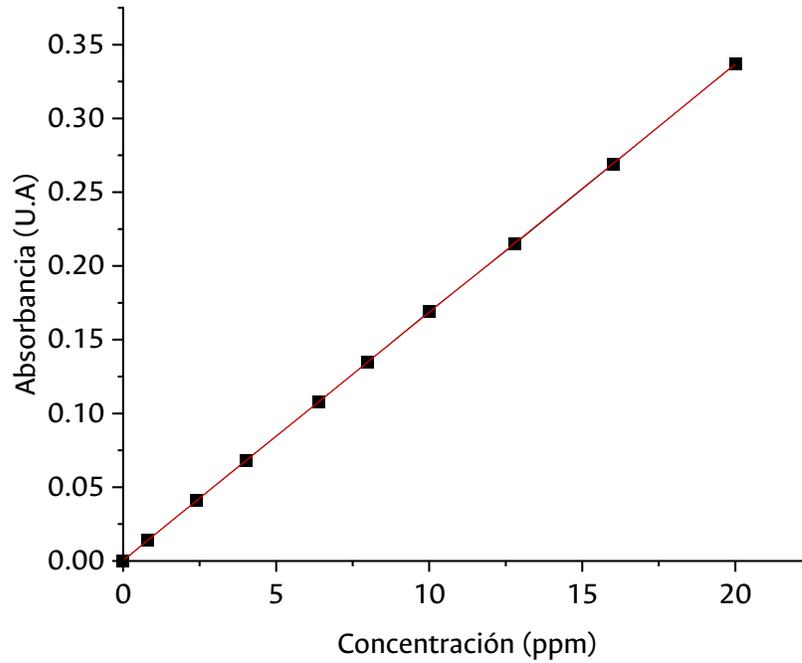
Imágenes SEM y difractograma de rayos X para el sólido Cu-Co/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  MR pos-ensayos catalíticos.



Imágenes SEM y difractograma de rayos X para el sólido  $\text{Ag}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  MR pos-ensayos catalíticos.

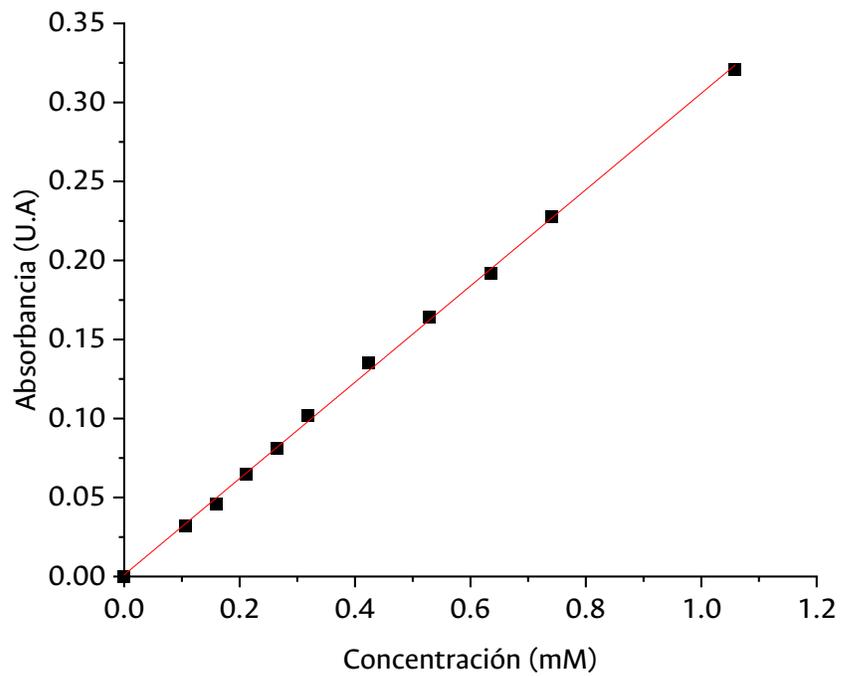
## Curvas de calibración

### Colorante AR 145



Ecuación de la recta	$y = 4.6001\text{E-}4 \pm 2.0055\text{E-}4 x + 0.0168 \pm 1.9598\text{E-}5$
$R^2$	0.9999
LOD (ppm)	0.0700
LOQ (ppm)	0.2334

## Peróxido de hidrógeno



Ecuación de la recta	$y = 0.30466 \pm 0.0029 x + 0.0011 \pm 0.0015$
$R^2$	0.9992
LOD (mM)	0.0283
LOQ (mM)	0.0946



## **B.Anexo: Productos de este trabajo**

### **Participación en congresos**

- V. Garzón-Cuaita y J. G. Carriazo “Óxidos de hierro con morfología multiramificada”. Modalidad: Póster. Encuentro Virtual de Química Inorgánica 2021. Sociedad Química de México. Octubre de 2021.

### **Artículos publicados**

- V. Garzón-Cuaita y J. G. Carriazo, “Óxidos de hierro como catalizadores de procesos tipo Fenton con potencial aplicación en tecnologías de remoción de contaminantes,” *Tecnológicas*, vol. 25, no. 55, p. e2393, Nov. 2022, doi: 10.22430/22565337.2393.



**Encuentro Virtual de Química Inorgánica 2021**  
4 y 5 de Octubre

**Certificado de asistencia**  
**SE OTORGA A**

**GARZÓN CUCAITA ANGIE VALENTINA**

Por asistir al Encuentro Virtual de Química Inorgánica 2021, celebrado el día 4 y 5 de octubre de 2021.

  
**Dra. Julieta Torres González**  
Directora General CIDETEQ

  
**Dr. Luis Antonio Ortiz-Frade**  
Coordinador EQI virtual 2021

## Óxidos de hierro como catalizadores de procesos tipo Fenton con potencial aplicación en tecnologías de remoción de contaminantes

### Iron Oxides as Catalysts of Fenton-Type Processes with Potential Application in Pollutant Removal Technologies

 Valentina Garzón-Cucaita <sup>1</sup>;  
  José G. Carriazo <sup>2</sup>

<sup>1</sup> Universidad Nacional de Colombia, Bogotá-Colombia,  
[avgarzonc@unal.edu.co](mailto:avgarzonc@unal.edu.co)

<sup>2</sup> Universidad Nacional de Colombia, Bogotá-Colombia,  
[jcarriazog@unal.edu.co](mailto:jcarriazog@unal.edu.co)

ISSN-p: 0123-7799  
ISSN-e: 2256-5337

Vol. 25, nro. 55, e2393, 2022

Recibido: 24 abril 2022  
Aceptado: 24 octubre 2022  
Disponible: 22 noviembre 2022

©Instituto Tecnológico Metropolitano  
Este trabajo está licenciado bajo  
una Licencia Internacional  
Creative Commons Atribución  
(CC BY-NC-SA)



---

#### Cómo citar / How to cite

V. Garzón-Cucaita, J. G. Carriazo, "Óxidos de hierro como catalizadores de procesos tipo Fenton con potencial aplicación en tecnologías de remoción de contaminantes," *Tecnológicas*, vol. 25, nro. 55, e2393, 2022. <https://doi.org/10.22430/22565337.2393>

---



## Bibliografía

- [1] C. Amor, L. Marchão, M. S. Lucas, and J. A. Peres, "Application of Advanced Oxidation Processes for the Treatment of Recalcitrant Agro-Industrial Wastewater: A Review," *Water (Basel)*, vol. 11, no. 2, p. 205, Jan. 2019, doi: 10.3390/w11020205.
- [2] Y. di Chen *et al.*, "Advanced oxidation processes for water disinfection: Features, mechanisms and prospects," *Chemical Engineering Journal*, vol. 409. Elsevier B.V., p. 128207, Apr. 01, 2021. doi: 10.1016/j.cej.2020.128207.
- [3] F. E. Titchou *et al.*, "An overview on the elimination of organic contaminants from aqueous systems using electrochemical advanced oxidation processes," *Journal of Water Process Engineering*, vol. 41. Elsevier Ltd, p. 102040, Jun. 01, 2021. doi: 10.1016/j.jwpe.2021.102040.
- [4] J. Wang and J. Tang, "Fe-based Fenton-like catalysts for water treatment: Catalytic mechanisms and applications," *J Mol Liq*, vol. 332, p. 115755, Jun. 2021, doi: 10.1016/j.molliq.2021.115755.
- [5] I. F. Macías-Quiroga, P. A. Henao-Aguirre, A. Marín-Flórez, S. M. Arredondo-López, and N. R. Sanabria-González, "Bibliometric analysis of advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment: global and Ibero-American research trends," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 28, no. 19, pp. 23791–23811, May 2021, doi: 10.1007/s11356-020-11333-7.
- [6] D. Rawat, V. Mishra, and R. S. Sharma, "Detoxification of azo dyes in the context of environmental processes," *Chemosphere*, vol. 155, pp. 591–605, Jul. 2016, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2016.04.068.
- [7] S. Benkhaya, S. M'rabet, H. Lgaz, A. El Bachiri, and A. El Harfi, "Dyes: Classification, Pollution, and Environmental Effects," 2022, pp. 1–50. doi: 10.1007/978-981-16-5932-4\_1.
- [8] N. Tara *et al.*, "Graphene, graphene oxide, and reduced graphene oxide-based materials: a comparative adsorption performance," *Contamination of Water: Health Risk Assessment and Treatment Strategies*, pp. 495–507, Jan. 2021, doi: 10.1016/B978-0-12-824058-8.00014-1.
- [9] A. G. R Ananthashankar, "Production, Characterization and Treatment of Textile Effluents: A Critical Review," *Journal of Chemical Engineering & Process Technology*, vol. 05, no. 01, 2013, doi: 10.4172/2157-7048.1000182.
- [10] A. M. Botero-Coy *et al.*, "An investigation into the occurrence and removal of pharmaceuticals in Colombian wastewater," *Science of the Total Environment*, vol. 642, pp. 842–853, Nov. 2018, doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.06.088.
- [11] D. Ma *et al.*, "Critical review of advanced oxidation processes in organic wastewater treatment," *Chemosphere*, p. 130104, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.130104.

- [12] R. Ameta, A. K. Chohadia, A. Jain, and P. B. Punjabi, "Fenton and Photo-Fenton Processes," in *Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment*, Elsevier, 2018, pp. 49–87. doi: 10.1016/B978-0-12-810499-6.00003-6.
- [13] N. Thomas, D. D. Dionysiou, and S. C. Pillai, "Heterogeneous Fenton catalysts: A review of recent advances," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 404. Elsevier B.V., p. 124082, Feb. 15, 2021. doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.124082.
- [14] C. Santhosh, A. Malathi, E. Dhaneshvar, A. Bhatnagar, A. N. Grace, and J. Madhavan, "Iron Oxide Nanomaterials for Water Purification," in *Nanoscale Materials in Water Purification*, Elsevier, 2018, pp. 431–446. doi: 10.1016/B978-0-12-813926-4.00022-7.
- [15] Y. Zhu, R. Zhu, Y. Xi, J. Zhu, G. Zhu, and H. He, "Strategies for enhancing the heterogeneous fenton catalytic reactivity: A review," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 255. Elsevier B.V., p. 117739, Oct. 15, 2019. doi: 10.1016/j.apcatb.2019.05.041.
- [16] S. Rahim Pouran, A. A. Abdul Raman, and W. M. A. Wan Daud, "Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions," *J Clean Prod*, vol. 64, pp. 24–35, Feb. 2014, doi: 10.1016/j.jclepro.2013.09.013.
- [17] C. N. C. Hitam and A. A. Jalil, "A review on exploration of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> photocatalyst towards degradation of dyes and organic contaminants," *J Environ Manage*, vol. 258, p. 110050, Mar. 2020, doi: 10.1016/J.JENVMAN.2019.110050.
- [18] X. Hu, J. C. Yu, and J. Gong, "Fast Production of Self-Assembled Hierarchical  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoarchitectures," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, no. 30, Aug. 2007, doi: 10.1021/jp073073e.
- [19] V. Polshettiwar, B. Baruwati, and R. S. Varma, "Self-Assembly of Metal Oxides into Three-Dimensional Nanostructures: Synthesis and Application in Catalysis," *ACS Nano*, vol. 3, no. 3, Mar. 2009, doi: 10.1021/nn800903p.
- [20] A. M. Carrillo Romero, "Síntesis y caracterización de catalizadores a partir de los metales Cu y Co soportados sobre un mineral de arcilla tipo haloisita para la oxidación total de tolueno.," 2013.
- [21] GVR, "Dyes & Pigments Market Size, Share & Trends Analysis Report By Product (Dyes, Pigments), By Application, By Regions, And Segment Forecasts, 2022 - 2030," 2022.
- [22] S. C. Bhatia, *Pollution Control in Textile Industry*. WPI Publishing, 2017. doi: 10.1201/9781315148588.
- [23] R. Kishor *et al.*, "Ecotoxicological and health concerns of persistent coloring pollutants of textile industry wastewater and treatment approaches for environmental safety," *J Environ Chem Eng*, vol. 9, no. 2, p. 105012, Apr. 2021, doi: 10.1016/J.JECE.2020.105012.
- [24] A. Desore and S. A. Narula, "An overview on corporate response towards sustainability issues in textile industry," *Environ Dev Sustain*, vol. 20, no. 4, pp. 1439–1459, Aug. 2018, doi: 10.1007/s10668-017-9949-1.
- [25] S. M. Shang, "Process control in dyeing of textiles," in *Process Control in Textile Manufacturing*, Elsevier, 2013, pp. 300–338. doi: 10.1533/9780857095633.3.300.

- [26] A. Gürses, M. Açıkyıldız, K. Güneş, and M. S. Gürses, "Classification of Dye and Pigments," 2016, pp. 31–45. doi: 10.1007/978-3-319-33892-7\_3.
- [27] S. Benkhaya, S. M'rabet, and A. El Harfi, "Classifications, properties, recent synthesis and applications of azo dyes," *Helvion*, vol. 6, no. 1, p. e03271, Jan. 2020, doi: 10.1016/J.HELIYON.2020.E03271.
- [28] S. H. Hashemi and M. Kaykhaii, "Azo dyes: Sources, occurrence, toxicity, sampling, analysis, and their removal methods," *Emerging Freshwater Pollutants*, pp. 267–287, Jan. 2022, doi: 10.1016/B978-0-12-822850-0.00013-2.
- [29] N. Garg, A. Garg, and S. Mukherji, "Eco-friendly decolorization and degradation of reactive yellow 145 textile dye by *Pseudomonas aeruginosa* and *Thiosphaera pantotropha*," *J Environ Manage*, vol. 263, p. 110383, Jun. 2020, doi: 10.1016/J.JENVMAN.2020.110383.
- [30] B. Lellis, C. Z. Fávoro-Polonio, J. A. Pamphile, and J. C. Polonio, "Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms," *Biotechnology Research and Innovation*, vol. 3, no. 2, pp. 275–290, Jul. 2019, doi: 10.1016/J.BIORI.2019.09.001.
- [31] P. Pal, "Industry-Specific Water Treatment," in *Industrial Water Treatment Process Technology*, Elsevier, 2017, pp. 243–511. doi: 10.1016/B978-0-12-810391-3.00006-0.
- [32] P. Chakravarty, K. Bauddh, and M. Kumar, "Remediation of Dyes from Aquatic Ecosystems by Biosorption Method Using Algae," in *Algae and Environmental Sustainability*, New Delhi: Springer India, 2015, pp. 97–106. doi: 10.1007/978-81-322-2641-3\_8.
- [33] B. J. Brüscheiler, S. Küng, D. Bürgi, L. Mural, and E. Nyfeler, "Identification of non-regulated aromatic amines of toxicological concern which can be cleaved from azo dyes used in clothing textiles," *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, vol. 69, no. 2, pp. 263–272, Jul. 2014, doi: 10.1016/J.YRTPH.2014.04.011.
- [34] A. Gürses, M. Açıkyıldız, K. Güneş, and M. S. Gürses, "Colorants in Health and Environmental Aspects," 2016, pp. 69–83. doi: 10.1007/978-3-319-33892-7\_5.
- [35] R. Al-Tohamy *et al.*, "A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety," *Ecotoxicol Environ Saf*, vol. 231, p. 113160, Feb. 2022, doi: 10.1016/J.ECOENV.2021.113160.
- [36] H. Tounsadi, Y. Metarfi, M. Taleb, K. El Rhazi, and Z. Rais, "Impact of chemical substances used in textile industry on the employee's health: Epidemiological study," *Ecotoxicol Environ Saf*, vol. 197, p. 110594, Jul. 2020, doi: 10.1016/J.ECOENV.2020.110594.
- [37] Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, RESOLUCIÓN 631 DE 2015. Colombia : Imprenta Nacional de Colombia , 2015.
- [38] S. Samsami, M. Mohamadi, M. H. Sarrafzadeh, E. R. Rene, and M. Firoozbahr, "Recent advances in the treatment of dye-containing wastewater from textile industries: Overview and perspectives," *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 143, pp. 138–163, Nov. 2020, doi: 10.1016/J.PSEP.2020.05.034.

- [39] M. Sardar, M. Manna, M. Maharana, and S. Sen, "Remediation of Dyes from Industrial Wastewater Using Low-Cost Adsorbents," 2021, pp. 377–403. doi: 10.1007/978-3-030-47400-3\_15.
- [40] S. Mani, P. Chowdhary, and R. N. Bharagava, "Textile Wastewater Dyes: Toxicity Profile and Treatment Approaches," in *Emerging and Eco-Friendly Approaches for Waste Management*, Singapore: Springer Singapore, 2019, pp. 219–244. doi: 10.1007/978-981-10-8669-4\_11.
- [41] Y. Zhou, J. Lu, Y. Zhou, and Y. Liu, "Recent advances for dyes removal using novel adsorbents: A review," *Environmental Pollution*, vol. 252, pp. 352–365, Sep. 2019, doi: 10.1016/J.ENVPOL.2019.05.072.
- [42] A. Ahmad *et al.*, "Recent advances in new generation dye removal technologies: novel search for approaches to reprocess wastewater," *RSC Adv*, vol. 5, no. 39, pp. 30801–30818, 2015, doi: 10.1039/C4RA16959J.
- [43] S. Arslan, M. Eyvaz, E. Gürbulak, and E. Yüksel, "A Review of State-of-the-Art Technologies in Dye-Containing Wastewater Treatment – The Textile Industry Case," in *Textile Wastewater Treatment*, InTech, 2016. doi: 10.5772/64140.
- [44] N. MOHAN, N. BALASUBRAMANIAN, and C. BASHA, "Electrochemical oxidation of textile wastewater and its reuse," *J Hazard Mater*, vol. 147, no. 1–2, pp. 644–651, Aug. 2007, doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.01.063.
- [45] K. Siddique, M. Rizwan, M. J. Shahid, S. Ali, R. Ahmad, and H. Rizvi, "Textile Wastewater Treatment Options: A Critical Review," in *Enhancing Cleanup of Environmental Pollutants*, Cham: Springer International Publishing, 2017, pp. 183–207. doi: 10.1007/978-3-319-55423-5\_6.
- [46] S. Atalay and G. Ersöz, "Advanced Oxidation Processes for Removal of Dyes from Aqueous Media," in *Green Chemistry for Dyes Removal from Wastewater*, Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2015. doi: 10.1002/9781118721001.ch3.
- [47] S. C. Ameta, "Introduction," in *Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Emerging Green Chemical Technology*, Elsevier Inc., 2018, pp. 1–12. doi: 10.1016/B978-0-12-810499-6.00001-2.
- [48] A. Babuponnusami and K. Muthukumar, "A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 2, no. 1. Elsevier Ltd, pp. 557–572, Mar. 01, 2014. doi: 10.1016/j.jece.2013.10.011.
- [49] J. A. Torres-Luna, G. I. Giraldo-Gómez, N. R. Sanabria-González, and J. G. Carriazo, "Catalytic degradation of real-textile azo-dyes in aqueous solutions by using Cu-Co/halloysite," *Bulletin of Materials Science*, vol. 42, no. 4, Aug. 2019, doi: 10.1007/s12034-019-1817-1.
- [50] M. Coha, G. Farinelli, A. Tiraferri, M. Minella, and D. Vione, "Advanced oxidation processes in the removal of organic substances from produced water: Potential, configurations, and research needs," *Chemical Engineering Journal*, vol. 414. Elsevier B.V., p. 128668, Jun. 15, 2021. doi: 10.1016/j.cej.2021.128668.
- [51] Q. Q. Cai, L. Jothinathan, S. H. Deng, S. L. Ong, H. Y. Ng, and J. Y. Hu, "Fenton- and ozone-based AOP processes for industrial effluent treatment," in *Advanced Oxidation Processes for Effluent Treatment Plants*, Elsevier, 2021, pp. 199–254. doi: 10.1016/b978-0-12-821011-6.00011-6.

- [52] J. P. Ribeiro and M. I. Nunes, "Recent trends and developments in Fenton processes for industrial wastewater treatment – A critical review," *Environmental Research*, vol. 197. Academic Press Inc., p. 110957, Jun. 01, 2021. doi: 10.1016/j.envres.2021.110957.
- [53] N. Wang, T. Zheng, G. Zhang, and P. Wang, "A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 4, no. 1. Elsevier Ltd, pp. 762–787, Mar. 01, 2016. doi: 10.1016/j.jece.2015.12.016.
- [54] G. Pliego, J. A. Zazo, P. Garcia-Muñoz, M. Munoz, J. A. Casas, and J. J. Rodriguez, "Trends in the Intensification of the Fenton Process for Wastewater Treatment: An Overview," *Crit Rev Environ Sci Technol*, vol. 45, no. 24, Dec. 2015, doi: 10.1080/10643389.2015.1025646.
- [55] M. Usman and Y.-S. Ho, "A bibliometric study of the Fenton oxidation for soil and water remediation," *J Environ Manage*, vol. 270, p. 110886, Sep. 2020, doi: 10.1016/j.jenvman.2020.110886.
- [56] M. hui Zhang, H. Dong, L. Zhao, D. xi Wang, and D. Meng, "A review on Fenton process for organic wastewater treatment based on optimization perspective," *Science of the Total Environment*, vol. 670. Elsevier B.V., pp. 110–121, Jun. 20, 2019. doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.03.180.
- [57] Y. Ruan *et al.*, "Review on the synthesis and activity of iron-based catalyst in catalytic oxidation of refractory organic pollutants in wastewater," *J Clean Prod*, vol. 321, p. 128924, Oct. 2021, doi: 10.1016/J.JCLEPRO.2021.128924.
- [58] R. M. Cornell and U. Schwertmann, *The Iron Oxides*. Wiley, 2003. doi: 10.1002/3527602097.
- [59] G. S. Parkinson, "Iron oxide surfaces," *Surface Science Reports*, vol. 71, no. 1. Elsevier B.V., pp. 272–365, Mar. 01, 2016. doi: 10.1016/j.surfrep.2016.02.001.
- [60] J. He, X. Yang, B. Men, and D. Wang, "Interfacial mechanisms of heterogeneous Fenton reactions catalyzed by iron-based materials: A review," *J Environ Sci (China)*, vol. 39, pp. 97–109, Jan. 2016, doi: 10.1016/j.jes.2015.12.003.
- [61] A. N. Soon and B. H. Hameed, "Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process," *Desalination*, vol. 269, no. 1–3. Elsevier, pp. 1–16, Mar. 15, 2011. doi: 10.1016/j.desal.2010.11.002.
- [62] L. Zhao, Z. R. Lin, X. hong Ma, and Y. H. Dong, "Catalytic activity of different iron oxides: Insight from pollutant degradation and hydroxyl radical formation in heterogeneous Fenton-like systems," *Chemical Engineering Journal*, vol. 352, pp. 343–351, Nov. 2018, doi: 10.1016/j.cej.2018.07.035.
- [63] F. C. C. Moura *et al.*, "Efficient use of Fe metal as an electron transfer agent in a heterogeneous Fenton system based on Fe<sub>0</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composites," *Chemosphere*, vol. 60, no. 8, pp. 1118–1123, Aug. 2005, doi: 10.1016/j.chemosphere.2004.12.076.
- [64] X. Xue, K. Hanna, and N. Deng, "Fenton-like oxidation of Rhodamine B in the presence of two types of iron (II, III) oxide," *J Hazard Mater*, vol. 166, no. 1, pp. 407–414, Jul. 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.11.089.

- [65] T. Shahwan *et al.*, "Green synthesis of iron nanoparticles and their application as a Fenton-like catalyst for the degradation of aqueous cationic and anionic dyes," *Chemical Engineering Journal*, vol. 172, no. 1, pp. 258–266, Aug. 2011, doi: 10.1016/J.CEJ.2011.05.103.
- [66] W. M. Wang, X. Li, X. Du, and Q. Y. Wu, "A feasible approach for azo dye degradation using natural magnetite in heterogeneous Fenton oxidation," *Water Cycle*, vol. 3, pp. 100–105, Jan. 2022, doi: 10.1016/J.WATCYC.2022.06.002.
- [67] M. G. Tavares *et al.*, "Reusable iron magnetic catalyst for organic pollutant removal by Adsorption, Fenton and Photo Fenton process," *J Photochem Photobiol A Chem*, vol. 432, p. 114089, Nov. 2022, doi: 10.1016/J.JPHOTOCHEM.2022.114089.
- [68] P. J. Vikesland, A. M. Heathcock, R. L. Rebodos, and K. E. Makus, "Particle Size and Aggregation Effects on Magnetite Reactivity toward Carbon Tetrachloride," *Environ Sci Technol*, vol. 41, no. 15, Aug. 2007, doi: 10.1021/es062082i.
- [69] Y. Wang, Y. Gao, L. Chen, and H. Zhang, "Goethite as an efficient heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of methyl orange," *Catal Today*, vol. 252, pp. 107–112, Sep. 2015, doi: 10.1016/j.cattod.2015.01.012.
- [70] Y. Li and F. S. Zhang, "Catalytic oxidation of Methyl Orange by an amorphous FeOOH catalyst developed from a high iron-containing fly ash," *Chemical Engineering Journal*, vol. 158, no. 2, pp. 148–153, Apr. 2010, doi: 10.1016/j.cej.2009.12.021.
- [71] H. Zhang, H. Fu, and D. Zhang, "Degradation of C.I. Acid Orange 7 by ultrasound enhanced heterogeneous Fenton-like process," *J Hazard Mater*, vol. 172, no. 2–3, pp. 654–660, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.07.047.
- [72] H. Wu, X. Dou, D. Deng, Y. Guan, L. Zhang, and G. He, "Decolourization of the azo dye Orange G in aqueous solution via a heterogeneous Fenton-like reaction catalysed by goethite," *Environ Technol*, vol. 33, no. 14, pp. 1545–1552, Jul. 2012, doi: 10.1080/09593330.2011.635709.
- [73] E. Ghasemi, H. Ziyadi, A. M. Afshar, and M. Sillanpää, "Iron oxide nanofibers: A new magnetic catalyst for azo dyes degradation in aqueous solution," *Chemical Engineering Journal*, vol. 264, pp. 146–151, Mar. 2015, doi: 10.1016/J.CEJ.2014.11.021.
- [74] X. Huang, X. Hou, J. Zhao, and L. Zhang, "Hematite facet confined ferrous ions as high efficient Fenton catalysts to degrade organic contaminants by lowering H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> decomposition energetic span," *Appl Catal B*, vol. 181, pp. 127–137, Feb. 2016, doi: 10.1016/j.apcatb.2015.06.061.
- [75] A. M. G. Domacena, C. L. E. Aquino, and M. D. L. Balela, "Photo-fenton degradation of methyl orange using hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) of various morphologies," in *Materials Today: Proceedings*, Elsevier Ltd, Jan. 2020, pp. 248–254. doi: 10.1016/j.matpr.2019.08.095.
- [76] C. Xiao, J. Li, and G. Zhang, "Synthesis of stable burger-like  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Formation mechanism and excellent photo-Fenton catalytic performance," *J Clean Prod*, vol. 180, pp. 550–559, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.jclepro.2018.01.127.
- [77] R. Jain, S. Mendiratta, L. Kumar, and A. Srivastava, "Green synthesis of iron nanoparticles using Artocarpus heterophyllus peel extract and their application as a heterogeneous Fenton-like catalyst for the degradation of Fuchsin Basic dye," *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, vol. 4, p. 100086, Jan. 2021, doi: 10.1016/J.CRGSC.2021.100086.

- [78] H. Ghasemi, B. Aghabarari, M. Alizadeh, A. Khanlarkhani, and N. Abu-Zahra, "High efficiency decolorization of wastewater by Fenton catalyst: Magnetic iron-copper hybrid oxides," *Journal of Water Process Engineering*, vol. 37, p. 101540, Oct. 2020, doi: 10.1016/j.jwpe.2020.101540.
- [79] M. Haris *et al.*, "Carbon encapsulated iron oxide for simultaneous Fenton degradation and adsorption of cationic and anionic dyes from water," *J Environ Chem Eng*, vol. 10, no. 6, p. 108968, Dec. 2022, doi: 10.1016/J.JECE.2022.108968.
- [80] T. H. Wang, C. C. Yang, K. Qin, C. W. Chen, and C. Di Dong, "Life time enhanced Fenton-like catalyst by dispersing iron oxides in activated carbon: Preparation and reactivation through carbothermal reaction," *J Hazard Mater*, vol. 406, p. 124791, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.124791.
- [81] N. A. Zubir, C. Yacou, J. Motuzas, X. Zhang, X. S. Zhao, and J. C. Diniz da Costa, "The sacrificial role of graphene oxide in stabilising a Fenton-like catalyst GO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>," *Chemical Communications*, vol. 51, no. 45, 2015, doi: 10.1039/C5CC02292D.
- [82] M. Tadić, N. Čitaković, M. Panjan, Z. Stojanović, D. Marković, and V. Spasojević, "Synthesis, morphology, microstructure and magnetic properties of hematite submicron particles," *J Alloys Compd*, vol. 509, no. 28, pp. 7639–7644, Jul. 2011, doi: 10.1016/J.JALLCOM.2011.04.117.
- [83] A. Lassoued, B. Dkhil, A. Gadri, and S. Ammar, "Control of the shape and size of iron oxide ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanoparticles synthesized through the chemical precipitation method," *Results Phys*, vol. 7, pp. 3007–3015, Jan. 2017, doi: 10.1016/J.RINP.2017.07.066.
- [84] L. Vayssieres, C. Sathe, S. M. Butorin, D. K. Shuh, J. Nordgren, and J. Guo, "One-Dimensional Quantum-Confinement Effect in  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ultrafine Nanorod Arrays," *Advanced Materials*, vol. 17, no. 19, pp. 2320–2323, Oct. 2005, doi: 10.1002/adma.200500992.
- [85] W. Tan, Y. Liang, Y. Xu, and M. Wang, "Structural-controlled formation of nano-particle hematite and their removal performance for heavy metal ions: A review," *Chemosphere*, vol. 306, p. 135540, Nov. 2022, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2022.135540.
- [86] J. Gu *et al.*, "Single-crystalline  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with hierarchical structures: Controllable synthesis, formation mechanism and photocatalytic properties," *J Solid State Chem*, vol. 182, no. 5, pp. 1265–1272, May 2009, doi: 10.1016/J.JSSC.2009.01.041.
- [87] M. Cao *et al.*, "Single-Crystal Dendritic Micro-Pines of Magnetic  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Large-Scale Synthesis, Formation Mechanism, and Properties," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 44, no. 27, Jul. 2005, doi: 10.1002/anie.200500448.
- [88] G. Sun, B. Dong, M. Cao, B. Wei, and C. Hu, "Hierarchical Dendrite-Like Magnetic Materials of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Fe with High Performance of Microwave Absorption," *Chemistry of Materials*, vol. 23, no. 6, Mar. 2011, doi: 10.1021/cm103441u.
- [89] A. E. Green *et al.*, "Growth Mechanism of Dendritic Hematite via Hydrolysis of Ferricyanide," *Cryst Growth Des*, vol. 17, no. 2, Feb. 2017, doi: 10.1021/acs.cgd.6b01655.
- [90] H. Wu and L. Wang, "Phase transformation-induced crystal plane effect of iron oxide micropine dendrites on gaseous toluene photocatalytic oxidation," *Appl Surf Sci*, vol. 288, pp. 398–404, Jan. 2014, doi: 10.1016/J.APSUSC.2013.10.046.

- [91] M. R. Shenoy *et al.*, "Preparation and characterization of porous iron oxide dendrites for photocatalytic application," *Solid State Sci*, vol. 95, p. 105939, Sep. 2019, doi: 10.1016/J.SOLIDSTATESCIENCES.2019.105939.
- [92] R. C. C. Costa *et al.*, "Novel active heterogeneous Fenton system based on Fe<sub>3</sub>-xM xO<sub>4</sub> (Fe, Co, Mn, Ni): The role of M<sup>2+</sup> species on the reactivity towards H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reactions," *J Hazard Mater*, vol. 129, no. 1-3, pp. 171-178, Feb. 2006, doi: 10.1016/j.jhazmat.2005.08.028.
- [93] J. Xu *et al.*, "Large scale preparation of Cu-doped  $\alpha$ -FeOOH nanoflowers and their photo-Fenton-like catalytic degradation of diclofenac sodium," *Chemical Engineering Journal*, vol. 291, pp. 174-183, May 2016, doi: 10.1016/j.cej.2016.01.059.
- [94] I. R. Guimaraes, A. Giroto, L. C. A. Oliveira, M. C. Guerreiro, D. Q. Lima, and J. D. Fabris, "Synthesis and thermal treatment of cu-doped goethite: Oxidation of quinoline through heterogeneous fenton process," *Appl Catal B*, vol. 91, no. 3-4, pp. 581-586, Sep. 2009, doi: 10.1016/j.apcatb.2009.06.030.
- [95] World Bank, "Colombia un Cambio de Rumbo : Seguridad hídrica para la recuperación y crecimiento sostenible.," *Notas de política*. Washington D.C, Sep. 2020.
- [96] P. A. Espinel González, D. M. Aparicio Soto, and A. J. Mora, "SECTOR TEXTIL COLOMBIANO Y SU INFLUENCIA EN LA ECONOMÍA DEL PAÍS," *Punto de vista*, vol. 9, no. 13, Feb. 2018, doi: 10.15765/pdv.v9i13.1118.
- [97] E. M. Patarroyo, "Procesos de estabilización de residuos generados en la industria textil en Colombia mediante lodos activados.," Universidad Militar Nueva Granada, 2013.
- [98] H. Luo, Y. Zeng, D. He, and X. Pan, "Application of iron-based materials in heterogeneous advanced oxidation processes for wastewater treatment: A review," *Chemical Engineering Journal*, vol. 407. Elsevier B.V., p. 127191, Mar. 01, 2021. doi: 10.1016/j.cej.2020.127191.
- [99] M. C. Pereira, L. C. A. Oliveira, and E. Murad, "Iron oxide catalysts: Fenton and Fentonlike reactions - a review," *Clay Miner*, vol. 47, no. 3, Sep. 2012, doi: 10.1180/claymin.2012.047.3.01.
- [100] J. D. Navratil, "Wastewater Treatment Technology Based on Iron Oxides," in *Natural Microporous Materials in Environmental Technology*, Dordrecht: Springer Netherlands, 1999. doi: 10.1007/978-94-011-4499-5\_31.
- [101] M. Tadic, D. Trpkov, L. Kopanja, S. Vojnovic, and M. Panjan, "Hydrothermal synthesis of hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanoparticle forms: Synthesis conditions, structure, particle shape analysis, cytotoxicity and magnetic properties," *J Alloys Compd*, vol. 792, pp. 599-609, Jul. 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.03.414.
- [102] Y. Cheng, Y. Wang, D. Chen, and F. Bao, "Evolution of Single Crystalline Dendrites from Nanoparticles through Oriented Attachment," *J Phys Chem B*, vol. 109, no. 2, pp. 794-798, Jan. 2005, doi: 10.1021/jp0460240.
- [103] W. Ramírez, "Síntesis de micropartículas multiramificadas de óxidos de metales de transición," Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, 2019.

- [104] K. He, C. Y. Xu, L. Zhen, and W. Z. Shao, "Fractal growth of single-crystal  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: From dendritic micro-pines to hexagonal micro-snowflakes," *Mater Lett*, vol. 62, no. 4–5, pp. 739–742, Feb. 2008, doi: 10.1016/J.MATLET.2007.06.082.
- [105] S. Bharathi *et al.*, "Controlled growth of single-crystalline, nanostructured dendrites and snowflakes of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: influence of the surfactant on the morphology and investigation of morphology dependent magnetic properties," *CrystEngComm*, vol. 12, no. 2, pp. 373–382, 2010, doi: 10.1039/B910550F.
- [106] M. Nasrollahzadeh, M. Atarod, M. Sajjadi, S. M. Sajadi, and Z. Issaabadi, "Plant-Mediated Green Synthesis of Nanostructures: Mechanisms, Characterization, and Applications," *Interface Science and Technology*, vol. 28, pp. 199–322, Jan. 2019, doi: 10.1016/B978-0-12-813586-0.00006-7.
- [107] S. Zeng *et al.*, "Facile Route for the Fabrication of Porous Hematite Nanoflowers: Its Synthesis, Growth Mechanism, Application in the Lithium Ion Battery, and Magnetic and Photocatalytic Properties," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, no. 13, pp. 4836–4843, Apr. 2008, doi: 10.1021/jp0768773.
- [108] J. Lai, S. Xuan, and K. C.-F. Leung, "Tunable Synthesis of Hematite Structures with Nanoscale Subunits for the Heterogeneous Photo-Fenton Degradation of Azo Dyes," *ACS Appl Nano Mater*, vol. 5, no. 10, pp. 13768–13778, Oct. 2022, doi: 10.1021/acsanm.2c00983.
- [109] D. E. Fouad, C. Zhang, H. El-Didamony, L. Yingnan, T. D. Mekuria, and A. H. Shah, "Improved size, morphology and crystallinity of hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanoparticles synthesized via the precipitation route using ferric sulfate precursor," *Results Phys*, vol. 12, pp. 1253–1261, Mar. 2019, doi: 10.1016/J.RINP.2019.01.005.
- [110] Suman, S. Chahal, A. Kumar, and P. Kumar, "Zn Doped  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: An Efficient Material for UV Driven Photocatalysis and Electrical Conductivity," *Crystals (Basel)*, vol. 10, no. 4, p. 273, Apr. 2020, doi: 10.3390/cryst10040273.
- [111] M. Valášková, J. Tokarský, J. Pavlovský, T. Prostějovský, and K. Kočí, " $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles/Vermiculite Clay Material: Structural, Optical and Photocatalytic Properties," *Materials*, vol. 12, no. 11, p. 1880, Jun. 2019, doi: 10.3390/ma12111880.
- [112] J. Torrent and V. Barrón, "Diffuse Reflectance Spectroscopy of Iron Oxides," *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, vol. 1, Jan. 2002.
- [113] N. Pailhé, A. Wattiaux, M. Gaudon, and A. Demourgues, "Impact of structural features on pigment properties of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> haematite," *J Solid State Chem*, vol. 181, no. 10, pp. 2697–2704, Oct. 2008, doi: 10.1016/J.JSSC.2008.06.049.
- [114] N. Pailhé, A. Wattiaux, M. Gaudon, and A. Demourgues, "Correlation between structural features and vis-NIR spectra of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hematite and AFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel oxides (A=Mg, Zn)," *J Solid State Chem*, vol. 181, no. 5, pp. 1040–1047, May 2008, doi: 10.1016/J.JSSC.2008.02.009.
- [115] P. Makuła, M. Pacia, and W. Macyk, "How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra," *J Phys Chem Lett*, vol. 9, no. 23, pp. 6814–6817, Dec. 2018, doi: 10.1021/acs.jpcllett.8b02892.

- [116] T. Dimopoulos, "All-Oxide Solar Cells," in *The Future of Semiconductor Oxides in Next-Generation Solar Cells*, Elsevier, 2018, pp. 439–480. doi: 10.1016/B978-0-12-811165-9.00011-9.
- [117] S. Sivakumar, D. Anusuya, C. P. Khatiwada, J. Sivasubramanian, A. Venkatesan, and P. Soundhirarajan, "Characterizations of diverse mole of pure and Ni-doped  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> synthesized nanoparticles through chemical precipitation route," *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, vol. 128, pp. 69–75, Jul. 2014, doi: 10.1016/J.SAA.2014.02.136.
- [118] J. S. Nyarige, T. P. J. Krüger, and M. Diale, "Structural and optical properties of hematite and L-arginine/hematite nanostructures prepared by thermal spray pyrolysis," *Surfaces and Interfaces*, vol. 18, p. 100394, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.surfin.2019.100394.
- [119] A. I. Kokorin and D. Bahnemann, *Chemical Physics of Nanostructured Semiconductors*. CRC Press, 2003. doi: 10.1201/9781498708630.
- [120] A. Lassoued, B. Dkhil, A. Gadri, and S. Ammar, "Control of the shape and size of iron oxide ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanoparticles synthesized through the chemical precipitation method," *Results Phys*, vol. 7, pp. 3007–3015, Jan. 2017, doi: 10.1016/J.RINP.2017.07.066.
- [121] J. Wang and J. Tang, "Fe-based Fenton-like catalysts for water treatment: Preparation, characterization and modification," *Chemosphere*, vol. 276. Elsevier Ltd, p. 130177, Aug. 01, 2021. doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.130177.
- [122] A. Dehbi, Y. Dehmani, H. Omari, A. Lammini, K. Elazhari, and A. Abdallaoui, "Hematite iron oxide nanoparticles ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>): Synthesis and modelling adsorption of malachite green," *J Environ Chem Eng*, vol. 8, no. 1, p. 103394, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.jece.2019.103394.
- [123] P. Pinto, G. Lanza, J. Ardisson, and R. Lago, "Controlled Dehydration of Fe(OH)<sub>3</sub> to Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Developing Mesopores with Complexing Iron Species for the Adsorption of  $\beta$ -Lactam Antibiotics," *J Braz Chem Soc*, 2018, doi: 10.21577/0103-5053.20180179.
- [124] M. Popescu et al., "The Influence of Synthesis Parameters on FeO(OH) / Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Formation by Hydrothermal Techniques," *Zeitschrift für Naturforschung B*, vol. 65, no. 8, pp. 1024–1032, Aug. 2010, doi: 10.1515/znb-2010-0808.
- [125] N. Nurdini, M. M. Ilmi, E. Maryanti, P. Setiawan, G. T. M. Kadja, and Ismunandar, "Thermally-induced color transformation of hematite: insight into the prehistoric natural pigment preparation," *Heliyon*, vol. 8, no. 8, p. e10377, Aug. 2022, doi: 10.1016/J.HELIYON.2022.E10377.
- [126] J. W. Geus and A. J. van Dillen, "Preparation of Supported Catalysts by Deposition-Precipitation," in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008. doi: 10.1002/9783527610044.hetcac0021.
- [127] P. W. N. M. van L. R. A. van S. J. A. Moulijn, "Preparation of supported catalysts," 1993, pp. 335–360. doi: 10.1016/S0167-2991(08)63813-6.
- [128] D. C. Joy and D. G. Howitt, "Scanning Electron Microscopy," in *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, Elsevier, 2003, pp. 457–467. doi: 10.1016/B0-12-227410-5/00674-8.

- [129] R. Marassi and F. Nobili, "MEASUREMENT METHODS | Structural and Chemical Properties: Transmission Electron Microscopy," *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, pp. 769–789, Jan. 2009, doi: 10.1016/B978-044452745-5.00072-1.
- [130] G. I. N. Waterhouse, G. A. Bowmaker, and J. B. Metson, "The thermal decomposition of silver (I, III) oxide: A combined XRD, FT-IR and Raman spectroscopic study," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 3, no. 17, 2001, doi: 10.1039/b103226g.
- [131] S. M. Hosseinpour-Mashkani and M. Ramezani, "Silver and silver oxide nanoparticles: Synthesis and characterization by thermal decomposition," *Mater Lett*, vol. 130, pp. 259–262, Sep. 2014, doi: 10.1016/J.MATLET.2014.05.133.
- [132] G. I. N. Waterhouse, G. A. Bowmaker, and J. B. Metson, "The thermal decomposition of silver (I, III) oxide: A combined XRD, FT-IR and Raman spectroscopic study," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 3, no. 17, pp. 3838–3845, 2001, doi: 10.1039/b103226g.
- [133] P. Paknahad, M. Askari, and M. Ghorbanzadeh, "Characterization of nanocrystalline CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel prepared by sol-gel technique applicable to the SOFC interconnect coating," *Applied Physics A*, vol. 119, no. 2, pp. 727–734, May 2015, doi: 10.1007/s00339-015-9021-7.
- [134] N. N. Patil and S. R. Shukla, "Degradation of Reactive Yellow 145 dye by persulfate using microwave and conventional heating," *Journal of Water Process Engineering*, vol. 7, pp. 314–327, Sep. 2015, doi: 10.1016/J.JWPE.2015.08.003.
- [135] D. P. Chattopadhyay, "Chemistry of dyeing," in *Handbook of Textile and Industrial Dyeing*, Elsevier, 2011, pp. 150–183. doi: 10.1533/9780857093974.1.150.
- [136] D. M. Lewis, "The chemistry of reactive dyes and their application processes," in *Handbook of Textile and Industrial Dyeing*, Elsevier, 2011, pp. 303–364. doi: 10.1533/9780857093974.2.301.
- [137] L. Pereira and M. Alves, "Dyes—Environmental Impact and Remediation," in *Environmental Protection Strategies for Sustainable Development*, Dordrecht: Springer Netherlands, 2012, pp. 111–162. doi: 10.1007/978-94-007-1591-2\_4.
- [138] H. M. Pinheiro, E. Touraud, and O. Thomas, "Aromatic amines from azo dye reduction: status review with emphasis on direct UV spectrophotometric detection in textile industry wastewaters," *Dyes and Pigments*, vol. 61, no. 2, pp. 121–139, May 2004, doi: 10.1016/j.dyepig.2003.10.009.
- [139] G. Lyu, G. Shi, L. Tang, H. Fang, and M. Wu, "Mechanism of degradation of a nitrogenous heterocycle induced by a reductive radical: decomposition of a sym-triazine ring," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 19, no. 14, pp. 9354–9357, 2017, doi: 10.1039/C7CP00004A.
- [140] B. Yuan, S. Liang, Y.-X. Jin, M.-J. Zhang, J.-B. Zhang, and N.-H. Kim, "Toxic effects of atrazine on porcine oocytes and possible mechanisms of action," *PLoS One*, vol. 12, no. 6, p. e0179861, Jun. 2017, doi: 10.1371/journal.pone.0179861.
- [141] N. Watanabe, S. Horikoshi, H. Hidaka, and N. Serpone, "On the recalcitrant nature of the triazinic ring species, cyanuric acid, to degradation in Fenton solutions and in UV-illuminated TiO<sub>2</sub> (naked) and fluorinated TiO<sub>2</sub> aqueous dispersions," *J Photochem Photobiol A Chem*, vol. 174, no. 3, pp. 229–238, Sep. 2005, doi: 10.1016/j.jphotochem.2005.03.013.

- [142] M. A. Breshears and A. W. Confer, "The Urinary System," *Pathologic Basis of Veterinary Disease Expert Consult*, pp. 617-681.e1, Jan. 2017, doi: 10.1016/B978-0-323-35775-3.00011-4.
- [143] S. Song *et al.*, "Mineralization of CI Reactive Yellow 145 in Aqueous Solution by Ultraviolet-Enhanced Ozonation," *Ind Eng Chem Res*, vol. 47, no. 5, pp. 1386-1391, Mar. 2008, doi: 10.1021/ie0711628.
- [144] S. C. Gad, "Aniline," in *Encyclopedia of Toxicology*, Elsevier, 2014, pp. 240-242. doi: 10.1016/B978-0-12-386454-3.00813-7.
- [145] A. L. Singh, S. Chaudhary, S. Kumar, A. Kumar, A. Singh, and A. Yadav, "Biodegradation of Reactive Yellow-145 azo dye using bacterial consortium: A deterministic analysis based on degradable Metabolite, phytotoxicity and genotoxicity study," *Chemosphere*, vol. 300, p. 134504, Aug. 2022, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2022.134504.
- [146] R. Sennaj *et al.*, "Eco-friendly degradation of reactive red 195, reactive blue 214, and reactive yellow 145 by *Klebsiella pneumoniae* MW815592 isolated from textile waste," *J Microbiol Methods*, vol. 204, p. 106659, Jan. 2023, doi: 10.1016/J.MIMET.2022.106659.
- [147] S. Krishnasamy *et al.*, "Effective Removal of Reactive Yellow 145 (RY145) using Biochar Derived from Groundnut Shell," *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2022, pp. 1-7, Mar. 2022, doi: 10.1155/2022/8715669.
- [148] S. Benkaddour *et al.*, "Removal of reactive yellow 145 by adsorption onto treated watermelon seeds: Kinetic and isotherm studies," *Sustain Chem Pharm*, vol. 10, pp. 16-21, Dec. 2018, doi: 10.1016/J.SCP.2018.08.003.
- [149] E. A. Ofudje, E. F. Sodiya, F. H. Ibadin, A. A. Ogundiran, S. O. Alayande, and O. A. Osideko, "Mechanism of Cu<sup>2+</sup> and reactive yellow 145 dye adsorption onto eggshell waste as low-cost adsorbent," *Chemistry and Ecology*, vol. 37, no. 3, pp. 268-289, Mar. 2021, doi: 10.1080/02757540.2020.1855153.
- [150] A. Saravanan *et al.*, "Optimization and modeling of reactive yellow adsorption by surface modified *Delonix regia* seed: Study of nonlinear isotherm and kinetic parameters," *Surfaces and Interfaces*, vol. 20, p. 100520, Sep. 2020, doi: 10.1016/J.SURFIN.2020.100520.
- [151] P. Gharbani, "Modeling and optimization of reactive yellow 145 dye removal process onto synthesized MnOX-CeO<sub>2</sub> using response surface methodology," *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, vol. 548, pp. 191-197, Jul. 2018, doi: 10.1016/J.COLSURFA.2018.03.046.
- [152] B. Hatimi *et al.*, "Physicochemical and statistical modeling of reactive Yellow 145 enhanced adsorption onto pyrrhotite Ash-Based novel (Catechin-PG-Fe)-Complex," *Mater Sci Energy Technol*, vol. 6, pp. 65-76, Jan. 2023, doi: 10.1016/J.MSET.2022.11.007.
- [153] N. A. Kalkan, S. Aksoy, E. A. Aksoy, and N. Hasirci, "Adsorption of reactive yellow 145 onto chitosan coated magnetite nanoparticles," *J Appl Polym Sci*, vol. 124, no. 1, pp. 576-584, Apr. 2012, doi: 10.1002/app.34986.
- [154] S. K. Fatima *et al.*, "Visible Light-Induced Reactive Yellow 145 Discoloration: Structural and Photocatalytic Studies of Graphene Quantum Dot-Incorporated TiO<sub>2</sub>," *ACS Omega*, Jan. 2023, doi: 10.1021/acsomega.2c05805.

- [155] A. Aguedach, S. Brosillon, J. Morvan, and E. K. Lhadi, "Photocatalytic degradation of azo-dyes reactive black 5 and reactive yellow 145 in water over a newly deposited titanium dioxide," *Appl Catal B*, vol. 57, no. 1, pp. 55–62, Apr. 2005, doi: 10.1016/J.APCATB.2004.10.009.
- [156] S. Alahiane, S. Qourzal, M. El Ouardi, A. Abamrane, and A. Assabbane, "Factors Influencing the Photocatalytic Degradation of Reactive Yellow 145 by TiO<sub>2</sub>-Coated Non-Woven Fibers," *Am J Analyt Chem*, vol. 05, no. 08, pp. 445–454, 2014, doi: 10.4236/ajac.2014.58053.
- [157] M. B. Nguyen et al., "Bimetallic Ag-Zn-BTC/GO composite as highly efficient photocatalyst in the photocatalytic degradation of reactive yellow 145 dye in water," *J Hazard Mater*, vol. 420, p. 126560, Oct. 2021, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2021.126560.
- [158] S. Alahiane, A. Sennaoui, F. Sakr, M. Dinne, S. Qourzal, and A. Assabbane, "Photo-mineralization of azo dye reactive yellow 145 in aqueous medium by TiO<sub>2</sub>-coated non-woven fibres," *Mediterranean Journal of Chemistry*, vol. 10, no. 2, pp. 107–115, Feb. 2020, doi: 10.13171/mjc10102002051208sa.
- [159] Ş. Gül, Ö. Özcan, and O. Erbatur, "Ozonation of C.I. Reactive Red 194 and C.I. Reactive Yellow 145 in aqueous solution in the presence of granular activated carbon," *Dyes and Pigments*, vol. 75, no. 2, pp. 426–431, Jan. 2007, doi: 10.1016/J.DYEPIG.2006.06.018.
- [160] Ş. Gül and Ö. Özcan-Yildirim, "Degradation of Reactive Red 194 and Reactive Yellow 145 azo dyes by O<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C processes," *Chemical Engineering Journal*, vol. 155, no. 3, pp. 684–690, Dec. 2009, doi: 10.1016/J.CEJ.2009.08.029.
- [161] T. H. Bokhari et al., "Degradation Study of C.I. Reactive Yellow 145 by Advanced Oxidation Process," *Asian Journal of Chemistry*, vol. 25, no. 15, pp. 8668–8672, 2013, doi: 10.14233/ajchem.2013.14996.
- [162] C. Özdemir, M. K. Öden, S. Şahinkaya, and E. Kalipçi, "Color Removal from Synthetic Textile Wastewater by Sono-Fenton Process," *Clean (Weinh)*, vol. 39, no. 1, pp. 60–67, Jan. 2011, doi: 10.1002/clen.201000263.
- [163] S. Brosillon, H. Djelal, N. Merienne, and A. Amrane, "Innovative integrated process for the treatment of azo dyes: coupling of photocatalysis and biological treatment," *Desalination*, vol. 222, no. 1–3, pp. 331–339, Mar. 2008, doi: 10.1016/J.DESAL.2007.01.153.
- [164] R. F. P. Nogueira, M. C. Oliveira, and W. C. Paterlini, "Simple and fast spectrophotometric determination of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in photo-Fenton reactions using metavanadate," *Talanta*, vol. 66, no. 1, pp. 86–91, Mar. 2005, doi: 10.1016/J.TALANTA.2004.10.001.
- [165] E. Lee, H. Lee, Y. K. Kim, K. Sohn, and K. Lee, "Hydrogen peroxide interference in chemical oxygen demand during ozone based advanced oxidation of anaerobically digested livestock wastewater," *International Journal of Environmental Science & Technology*, vol. 8, no. 2, pp. 381–388, Mar. 2011, doi: 10.1007/BF03326225.
- [166] E. Elnemma, "Spectrophotometric Determination of Hydrogen Peroxide by a Hydroquinone-Aniline System Catalyzed by Molybdate," *Bull Korean Chem Soc*, vol. 25, no. 1, pp. 127–129, Jan. 2004, doi: 10.5012/bkcs.2004.25.1.127.

- [167] J. G. Carriazo, Luis. F. Bossa-Benavides, and E. Castillo, "Actividad catalítica de metales de transición en la descomposición de peróxido de hidrógeno," *Quim Nova*, vol. 35, no. 6, pp. 1101–1106, 2012, doi: 10.1590/S0100-40422012000600006.
- [168] M. H. Maleki Rizi, B. Aghabarari, M. Alizadeh, A. Khanlarkhani, and M. V. Martinez Huerta, "The role of cobalt and copper nanoparticles on performance of magnetite-rich waste material in Fenton reaction," *International Journal of Environmental Science and Technology*, vol. 16, no. 1, pp. 373–382, Jan. 2019, doi: 10.1007/s13762-017-1579-5.
- [169] Y. Wang, H. Zhao, M. Li, J. Fan, and G. Zhao, "Magnetic ordered mesoporous copper ferrite as a heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of imidacloprid," *Appl Catal B*, vol. 147, pp. 534–545, Apr. 2014, doi: 10.1016/j.apcatb.2013.09.017.
- [170] H. H. Huang, M. C. Lu, and J. N. Chen, "Catalytic decomposition of hydrogen peroxide and 2-chlorophenol with iron oxides," *Water Res*, vol. 35, no. 9, pp. 2291–2299, 2001, doi: 10.1016/S0043-1354(00)00496-6.
- [171] W. He, Y.-T. Zhou, W. G. Wamer, M. D. Boudreau, and J.-J. Yin, "Mechanisms of the pH dependent generation of hydroxyl radicals and oxygen induced by Ag nanoparticles," *Biomaterials*, vol. 33, no. 30, pp. 7547–7555, Oct. 2012, doi: 10.1016/j.biomaterials.2012.06.076.
- [172] S. Hussain, E. Aneggi, and D. Goi, "Catalytic activity of metals in heterogeneous Fenton-like oxidation of wastewater contaminants: a review," *Environ Chem Lett*, vol. 19, no. 3, pp. 2405–2424, Jun. 2021, doi: 10.1007/s10311-021-01185-z.
- [173] M. Hermanek, R. Zboril, I. Medrik, J. Pechousek, and C. Gregor, "Catalytic Efficiency of Iron(III) Oxides in Decomposition of Hydrogen Peroxide: Competition between the Surface Area and Crystallinity of Nanoparticles," *J Am Chem Soc*, vol. 129, no. 35, pp. 10929–10936, Sep. 2007, doi: 10.1021/ja072918x.
- [174] P. Bernard, P. Stelmachowski, P. Broś, W. Makowski, and A. Kotarba, "Demonstration of the Influence of Specific Surface Area on Reaction Rate in Heterogeneous Catalysis," *J Chem Educ*, vol. 98, no. 3, pp. 935–940, Mar. 2021, doi: 10.1021/acs.jchemed.0c01101.
- [175] R. Prucek, M. Hermanek, and R. Zbořil, "An effect of iron(III) oxides crystallinity on their catalytic efficiency and applicability in phenol degradation-A competition between homogeneous and heterogeneous catalysis," *Appl Catal A Gen*, vol. 366, no. 2, pp. 325–332, Sep. 2009, doi: 10.1016/j.apcata.2009.07.019.
- [176] Y. Artioli, "Adsorption," *Encyclopedia of Ecology, Five-Volume Set*, pp. 60–65, Jan. 2008, doi: 10.1016/B978-008045405-4.00252-4.
- [177] H. Hu and K. Xu, "Physicochemical technologies for HRP and risk control," *High-Risk Pollutants in Wastewater*, pp. 169–207, Jan. 2020, doi: 10.1016/B978-0-12-816448-8.00008-3.
- [178] M. E. Mahmoud, G. M. Nabil, N. M. El-Mallah, and S. B. Karar, "Improved removal and decolorization of C.I. anionic reactive yellow 145 A dye from water in a wide pH range via active carbon adsorbent-loaded-cationic surfactant," *Desalination Water Treat*, vol. 55, no. 1, pp. 227–240, Jul. 2015, doi: 10.1080/19443994.2014.913265.

- [179] B. Saha, S. Das, J. Saikia, and G. Das, "Preferential and Enhanced Adsorption of Different Dyes on Iron Oxide Nanoparticles: A Comparative Study," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, no. 16, pp. 8024–8033, Apr. 2011, doi: 10.1021/jp109258f.
- [180] A. Ö. Yıldırım, Ş. Gül, O. Eren, and E. Kuşvuran, "A Comparative Study of Ozonation, Homogeneous Catalytic Ozonation, and Photocatalytic Ozonation for C.I. Reactive Red 194 Azo Dye Degradation," *Clean (Weinh)*, vol. 39, no. 8, pp. 795–805, Aug. 2011, doi: 10.1002/clen.201000192.
- [181] M. L. Yola, T. Eren, N. Atar, and S. Wang, "Adsorptive and photocatalytic removal of reactive dyes by silver nanoparticle-colemanite ore waste," *Chemical Engineering Journal*, vol. 242, pp. 333–340, Apr. 2014, doi: 10.1016/j.cej.2013.12.086.
- [182] M. Gorjanc and M. Šala, "Durable antibacterial and UV protective properties of cellulose fabric functionalized with Ag/TiO<sub>2</sub> nanocomposite during dyeing with reactive dyes," *Cellulose*, vol. 23, no. 3, pp. 2199–2209, Jun. 2016, doi: 10.1007/s10570-016-0945-7.
- [183] L. Xu and J. Wang, "Fenton-like degradation of 2,4-dichlorophenol using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles," *Appl Catal B*, vol. 123–124, pp. 117–126, Jul. 2012, doi: 10.1016/j.apcatb.2012.04.028.
- [184] X. Xue, K. Hanna, M. Abdelmoula, and N. Deng, "Adsorption and oxidation of PCP on the surface of magnetite: Kinetic experiments and spectroscopic investigations," *Appl Catal B*, vol. 89, no. 3–4, pp. 432–440, Jul. 2009, doi: 10.1016/j.apcatb.2008.12.024.
- [185] K. Rusevova, F. D. Kopinke, and A. Georgi, "Nano-sized magnetic iron oxides as catalysts for heterogeneous Fenton-like reactions-Influence of Fe(II)/Fe(III) ratio on catalytic performance," *J Hazard Mater*, vol. 241–242, pp. 433–440, Nov. 2012, doi: 10.1016/j.jhazmat.2012.09.068.
- [186] D. He, A. M. Jones, S. Garg, A. N. Pham, and T. D. Waite, "Silver Nanoparticle–Reactive Oxygen Species Interactions: Application of a Charging–Discharging Model," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, no. 13, pp. 5461–5468, Apr. 2011, doi: 10.1021/jp111275a.
- [187] M. Y. Alkawareek, A. Bahloul, S. R. Abulateefeh, and A. M. Alkilany, "Synergistic antibacterial activity of silver nanoparticles and hydrogen peroxide," *PLoS One*, vol. 14, no. 8, p. e0220575, Aug. 2019, doi: 10.1371/journal.pone.0220575.
- [188] M. Sahoo, "Degradation and mineralization of organic contaminants by Fenton and photo-Fenton processes: Review of mechanisms and effects of organic and inorganic additives," *Res J Chem Environ*, vol. 15, no. 2, pp. 96–112, 2011.