





# **FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**

---

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ**

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS DE POSGRADO**

**ESTUDIO DE ARCILLAS SINTÉTICAS BI Y TRI  
LAMINARES Y SU APLICACIÓN EN PROCESOS  
AVANZADOS DE OXIDACIÓN**

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:  
MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

PRESENTA:

**I.Q. YADIRA ROJAS LÓPEZ**

DIRECTORES DE TESIS:

**DRA. ERIKA PADILLA ORTEGA**

**DR. RAÚL OCAMPO PÉREZ**



---

**SAN LUIS POTOSI, S.L.P**

**ENERO 2023**

El Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería Química de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí pertenece al Programa Nacional de Posgrados de Calidad (PNPC) del CONACyT, registro 00896, en el Nivel Consolidado.

Número de registro de la beca otorgada por CONACYT: 1143607



Estudio de Arcillas Sintéticas Bi y Tri Laminares y su Aplicación en Procesos Avanzados de Oxidación por Rojas López Yadira está licenciado bajo [Creative Commons Reconocimiento-NoComercial-SinObraDerivada 4.0 Licencia Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/) .

Título	Informe	Autor	Procesados
ESTUDIO DE ARCILLAS SINTÉTICAS BI Y TRI LAMINARES Y SU APLICACIÓN EN PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN 1 part - 39,356 words	26%	Yadira Rojas López	16 ene 2023 10:07:23



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS  
CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS DE POSGRADO



**ESTUDIO DE ARCILLAS SINTÉTICAS BI Y TRI  
LAMINARES Y SU APLICACIÓN EN PROCESOS  
AVANZADOS DE OXIDACIÓN**

PRESENTA:  
TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:  
MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

PRESENTA:  
**I.Q. YADIRA ROJAS LÓPEZ**  
DIRECTORES DE TESIS:  
**DRA. ERIKA PADILLA ORTEGA**  
**DR. RAÚL OCAMPO PÉREZ**

SINODALES

Dra. Erika Padilla Ortega  
Directora

\_\_\_\_\_

Firma

Dr. Raúl Ocampo Pérez  
Director

\_\_\_\_\_

Firma

Dra. María de Lourdes Betancourt Mendiola  
Asesora

\_\_\_\_\_

Firma

Dra. Aurora Robledo Cabrera  
Asesora

\_\_\_\_\_

Firma

Dra. Virginia Hidolina Collins Martínez  
Asesora

\_\_\_\_\_

Firma

SAN LUIS POTOSÍ, S.L.P., ENERO 2023

Enero, 2023

**Comité Académico del Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química**  
**Facultad de Ciencias Químicas**

**Presente:**

Por medio de la presente comunicamos que la tesis llevada a cabo por la alumna de maestría I. Q. Yadira Rojas López, titulada “ESTUDIO DE ARCILLAS SINTÉTICAS BI Y TRI LAMINARES Y SU APLICACIÓN EN PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN”, ha sido concluida y aprobada por el comité tutorial para iniciar los trámites correspondientes para su titulación, la cual tendrá lugar el próximo día 20 de enero del 2023 a las 16:00 horas en la sala de exámenes profesionales de la facultad.

Dra. Erika Padilla Ortega  
Directora

\_\_\_\_\_  
Firma

Dr. Raúl Ocampo Pérez  
Director

\_\_\_\_\_  
Firma

Dra. María de Lourdes Betancourt Mendiola  
Asesora

\_\_\_\_\_  
Firma

Dra. Aurora Robledo Cabrera  
Asesora

\_\_\_\_\_  
Firma

Dra. Virginia Hidolina Collins Martínez  
Asesora

\_\_\_\_\_  
Firma

---

**DEDICATORIA**

*A mis padres y hermanos por apoyarme  
en cada momento de mi vida, enseñarme  
a salir adelante y por su amor  
incondicional.*

*A mi bebé chiquito Dani :).....*

*A mi Eli :).....*

*A mi :).....*

## **Agradecimientos**

A Dios, por ser y darme su energía para levantarme, reír, llorar, brincar, comer, amar, correr, caminar, pensar, hacer, tocar, oír, por darme la oportunidad de vivir....

A mi familia Dani y Eli, por ser el pilar en mi vida por motivarme y alentarme a cumplir mis metas. Por llenarme de amor y alegría, a mi Dani por darme la dicha de verlo crecer, por sus ocurrencias, sus abrazos y besos.

Agradezco a mis directores de Tesis la Dra. Erika Padilla Ortega y el Dr. Raúl Ocampo por darme la oportunidad de formar parte del grupo académico de investigación. Gracias por tenerme paciencia, por motivarme y sobre todo por siempre ser buena onda conmigo :).

A mis padres Aide y Fidel por la educación que con muchos sacrificios me han dado, por todo el amor, felicidad y apoyo que me han brindado durante todo este tipo. Especialmente a mi madre, por ayudarme en momentos de estrés y cuidar a mi Dani. A mis hermanos Jimena y José Luis, por darme su apoyo y cuidar a Dani.

A mi suegra Alicia por su apoyo y amor incondicional con mi Dani.

A la Dra. Ma. Angelica Aguilar Aguilar por su platicas amenas y apoyo en el laboratorio.

A mis amigos y compañeros del grupo del laboratorio Charly, Karina, Eli, Saul, Moisés, Erick, Carito, Héctor, Karen y Michel. Por enseñarme cosas experimentales del laboratorio, por su amistad, por lo bueno momentos que pasamos comiendo, por hacer de esta etapa de mi vida una gran experiencia.

A David Aguilar por su apoyo en la realización de experimentos, por lavar el material sucio, por hacerme compañía en el laboratorio y por su amistad.

A Monserrat Ponce por el trabajo en equipo que realizamos, por su amistad y platicas alegres :).

A mis amigas Ashanti, Vale y Brenda, por su amistad y apoyo brindado durante esta etapa de mi vida.

**Agradecimientos A Las Instituciones**

Centro de Investigación y Estudios de Posgrado

Facultad de Ciencias Químicas

Universidad Autónoma de San Luis Potosí

Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología  
(CONACYT)

CVU No. 1143607

Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S. C. (CIMAV)  
Departamento de Ingeniería y Química de Materiales

### **Agradecimientos Por Apoyo Técnico**

A la Dra. Erika Padilla por su asesoría y guía en la realización de los experimentos de esta tesis. Así como el apoyo para facilitar los materiales y análisis por espectroscopia infrarroja.

Al Dr. Raúl Ocampo Pérez por su asesoría en los experimentos de degradación y por facilitar el uso de material de laboratorio e instalaciones para la realización de este proyecto.

A la Dra. Ma. Angelica Aguilar Aguilar por su apoyo técnico en la realización de los experimentos de esta tesis. Así como la facilitación de los equipos y material del laboratorio.

Al M.C. Juan Carlos Serna por su apoyo técnico en los experimentos de degradación.

Al Dr. Sergio Rosales Mendoza por permitirme hacer uso de las instalaciones del Laboratorio de Manejo de Residuos Ambientales, durante toda la estancia de maestría.

Al Dr. Sergio Rosales Mendoza y la Dra. María Lourdes Betancourt Mendiola por su apoyo en la realización de los análisis de Termogravimetría.

A la Dra. Virginia H. Collins Martínez por el apoyo en la realización de los análisis de Difracción de Rayos X, en el Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C.

A la Dra. Alma Gabriela Palestino Escobedo, Dr. Cesar Fernando Azael Gómez Duran y Dra. Anahí, por permitir el uso del Zetasizer para la determinación del potencial Zeta.

A la Dra. Autora Robledo por el apoyo en la realización de los análisis de microscopia electrónica de barrido.

Al I.Q. José Luis Rojas López por su apoyo en el análisis de los resultados de Difracción de Rayos X.

**RESUMEN**

En la presente tesis se sintetizaron arcillas sintéticas Bi y Tri Laminares de  $\text{Fe}^{3+}:\text{Mg}^{2+}:\text{Al}^{3+}$ , también denominadas hidróxido doble (HDL) y triple laminar (HTL) respectivamente, los diferentes materiales obtenidos se aplicaron en la degradación Tipo fentón heterogéneo del colorante cristal violeta y el fármaco sulfadiazina (SDZ). Se sintetizaron tanto HDL y HTL con diferentes relaciones molares de las sales precursoras, la caracterización fisicoquímica demostró que las estructuras obtenidas presentan la fase hidrotalcita y sólo en el caso de los HTL se identificaron impurezas de Akaganeita [ $\text{Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$ ] y Gibbsita [ $\text{Al}(\text{OH})_3$ ]; los parámetros de red, SEM y TGA confirman un mayor grado y orden de apilamiento de las láminas en los HTL, con tamaños medios de cristalito de 8.92-11.3 nm y una mayor estabilidad térmica que los HDL, los cuales cuentan con un apilamiento menor y tamaños de cristalito entre 10.4-14.3 nm. Los materiales resultantes tanto HDL como HTL presentan carbonatos como anión interlaminar principal, se confirmó una alta estabilidad de la estructura en medio ácido y básico; con área superficial entre  $S_{\text{BET}} = 76$  y  $147 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  y un  $\text{pH}_{\text{IEP}} \approx 6$ . Se demostró que tanto el HDL como el HTL son eficientes y competitivos para su aplicación en la degradación del colorante Cristal Violeta, donde los porcentajes de degradación son mayores a valores de  $\text{pH} \geq \text{pH}_{\text{IEP}}$ , sin embargo, el HTL resultó ser una mejor alternativa. Además, se evaluó el efecto de la masa de catalizador, pH, relación de metales precursores, concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y cristal violeta; los resultados indican que con cargas óptimas de 0.05 g de catalizador, una  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  de  $10000 \mu\text{M}$  y  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{IEP}}$  para una concentración de  $50 \text{ mg L}^{-1}$  de CV a temperatura constante ( $25^\circ\text{C}$ ), se logra una degradación de hasta 98%, durante los primeros 30 min de reacción para HTL-2:4:2. Esto debido a que cuentan con mayor cantidad de sitios activos de  $\text{Fe}^{3+}$ , grupos OH en la superficie de las láminas, defectos de red (vacancias de oxígeno) y un mayor grado de apilamiento de las láminas que le permite una aumentar la generación de radicales hidroxilos. Los estudios preliminares de sulfadiazina indicaron una degradación del 56% en un periodo de 60 min bajo condiciones  $[\text{SDZ}]$  de  $50 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{pH}=4$ ,  $10000 \mu\text{M}$  de  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  y 0.05 g del material HTL.

**Palabras clave:** Arcilla Sintética Tri Laminar, Arcilla Sintética Bi Laminar, Proceso tipo Fenton Heterogéneo, Cristal Violeta, Cinética de degradación.

**ABSTRACT**

In the present thesis, anionics clays layered double hydroxides (LDH) and a new clay named layered triple hydroxides (LTH) were synthesized using Fe:Mg:Al as a precursors metals. The obtained material were applied in the heterogeneous fenton process in the degradation of dyes as crystal violet and emerging contaminants as sulfadiazine. The physicochemical characterization showed that the LDH and LTH have the hydrotalcite crystalline phase and impurities of Akaganeite [ $\text{Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$ ] and Gibbsite [ $\text{Al}(\text{OH})_3$ ]; the lattice parameters, SEM and TGA parameters confirm a higher degree and order of layers stacking in LTH, with mean crystallite sizes of 8.93-11.3 nm and higher thermal stability than LDH, which have lower stacking and crystallite sizes between 10.4-14.3 nm. The resulting materials (LTH and LDH) have carbonates as interlaminal anion, and a high stability of the structure in acidic and basic media was confirmed, surface area between  $S_{\text{BET}} = 76$  and  $147 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  and a  $\text{pH}_{\text{IEP}} \approx 6$ . It was demonstrated that LTH and LDH are efficient and competitive for application in the degradation of Crystal Violet dye, where the degradation percentages are higher at  $\text{pH} \geq \text{pH}_{\text{IEP}}$  values, however, LTH proved to be a better alternative. In addition, the effect of catalyst mass, pH, precursor metal ratio,  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration and crystal violet were evaluated; the results indicate that with optimum loadings of 0.05 g catalyst, a  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration of  $10000 \mu\text{M}$  and  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{IEP}}$  for a concentration of  $50 \text{ mg L}^{-1}$  of CV at constant temperature ( $25^\circ\text{C}$ ), a degradation of up to 98% is achieved during the first 30 min of the reaction for LTH-2:4:2. The LTH have more  $\text{Fe}^{3+}$  active sites, OH groups on the surface of the layers, lattice defects (oxygen vacancies) and a higher degree of layers stacking that allows for increased generation of hydroxyl radicals. Preliminary sulfadiazine studies indicated 56% degradation over a 60 min period under [SDZ] conditions of  $50 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{pH}=4$ ,  $10000 \mu\text{M}$  of  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  and 0.05 g of the LTH material.

**Keywords: Tri Laminar Synthetic Clay (LTH), Bi Laminar Synthetic Clay (HDL), Heterogeneous Fenton Process, Violet Crystal, Degradation Kinetics.**

	<b>Pág</b>
<b>RESUMEN</b>	<b>IX</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>X</b>
<b>ÍNDICE DE TABLAS</b>	<b>XIII</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b>	<b>XVI</b>
<b>CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES</b> .....	<b>4</b>
<b>2.1 ARCILLAS NATURALES</b> .....	<b>4</b>
<b>2.1.1 Propiedades de las Arcillas naturales</b> .....	<b>5</b>
<b>2.2 ARCILLAS SINTÉTICAS</b> .....	<b>7</b>
<b>2.2.1 Arcillas Sintéticas Bi Laminares</b> .....	<b>7</b>
<b>2.2.2 Propiedades de las Arcillas Sintéticas Bi Laminares</b> .....	<b>8</b>
<b>2.2.3 Arcillas Sintéticas Tri Laminares</b> .....	<b>10</b>
<b>2.2.4 Propiedades de las Arcillas Tri Laminares</b> .....	<b>11</b>
<b>2.3 SÍNTESIS ARCILLAS SINTÉTICAS</b> .....	<b>14</b>
<b>2.3.1 Hidrotermal</b> .....	<b>14</b>
<b>2.3.2 Sol-gel</b> .....	<b>14</b>
<b>2.3.3 Coprecipitación</b> .....	<b>15</b>
<b>2.4 PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN (PAOs)</b> .....	<b>16</b>
<b>2.4.1 Procesos Fenton</b> .....	<b>18</b>
<b>2.4.2 Arcillas Sintéticas en Procesos Fenton</b> .....	<b>21</b>
<b>2.5. CONTAMINANTES EMERGENTES</b> .....	<b>24</b>
<b>2.5.1 Colorantes en medios acuosos</b> .....	<b>25</b>
<b>2.5.3 Cristal Violeta</b> .....	<b>27</b>
<b>2.5.4 Propiedades Físicoquímicas del Cristal Violeta</b> .....	<b>28</b>
<b>CAPÍTULO 3. OBJETIVOS</b> .....	<b>30</b>
<b>3.1 JUSTIFICACIÓN</b> .....	<b>30</b>
<b>3.2 HIPÓTESIS</b> .....	<b>30</b>
<b>3.3 OBJETIVO GENERAL</b> .....	<b>31</b>
<b>3.4 OBJETIVOS ESPECÍFICOS</b> .....	<b>31</b>
<b>CAPÍTULO 4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL</b> .....	<b>32</b>
<b>4.1 SÍNTESIS DE ARCILLAS SINTÉTICAS</b> .....	<b>32</b>

4.1.1 Sistema de Síntesis Arcillas Sintéticas Bi Laminares.....	32
4.1.2 Coprecipitación Arcillas Sintéticas Bi Laminares.....	32
4.1.3 Sistema de Síntesis Arcillas Sintéticas Tri Laminares .....	34
4.1.4 Coprecipitación Arcillas Sintéticas Tri Laminares .....	34
<b>4.2. SISTEMA PARA OBTENER LAS CINÉTICAS DE DEGRADACIÓN .....</b>	<b>35</b>
4.2.1 Obtención de Datos Experimentales.....	36
4.2.2 Determinación de la concentración de Cristal Violeta en solución acuosa. ....	37
<b>4.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES .....</b>	<b>38</b>
4.3.1 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) .....	38
4.3.2 Difracción de Rayos X (DRX) .....	39
4.3.3 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) .....	41
4.3.4 Análisis Termogravimétrico (TGA).....	41
4.3.5 Fisorción de Nitrógeno a $\approx 77$ K.....	42
4.3.6 Potencial Zeta .....	44
<b>CAPITULO 5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS .....</b>	<b>46</b>
5.4.1 Espectroscopia Infrarroja (FT-IR).....	46
5.4.2 Potencial Zeta .....	51
5.4.3 Difracción de Rayos X.....	54
5.4.4 Microscopia Electrónica de Barrido.....	60
5.4.6 Análisis Termogravimétrico.....	67
<b>5.5. DEGRADACIÓN DE CRISTAL VIOLETA MEDIANTE EL PROCESO FENTON HETEROGENO .....</b>	<b>72</b>
5.5.1 Efecto del pH inicial de la solución .....	77
5.5.2 Efecto de concentración de peróxido de Hidrógeno $H_2O_2$ .....	84
5.5.3 Efecto de carga de Catalizador .....	90
5.5.4 Efecto de concentración inicial de la solución de Cristal Violeta.....	92
5.5.5 Efecto metal de transición $Fe^{3+}/Cu^{2+}$ .....	98
<b>CAPITULO 6. CONCLUSIONES .....</b>	<b>100</b>
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>102</b>

**ÍNDICE DE TABLAS**

	<b>Pág</b>
<b>Tabla 2.1.</b> Radios iónicos Cationes $M^{2+}$ y $M^{3+}$ [1].	8
<b>Tabla 2.2.</b> Relaciones Molares HTL-CoMgAl [2].	11
<b>Tabla 2.3.</b> Características Estructurales HTL obtenidas por Difracción de Rayos X [2].	13
<b>Tabla 2.4.</b> Potencial estándar redox de Especies Altamente Oxidantes [3].	16
<b>Tabla 2.5.</b> Procesos de oxidación Avanzada [4].	17
<b>Tabla 2.6.</b> Arcillas sintéticas en Procesos Fenton Heterogéneo	22
<b>Tabla 2.7.</b> Clasificación de los Colorantes según su grupo Cromóforo [5].	26
<b>Tabla 2.8.</b> Propiedades Fisicoquímicas Cristal Violeta [6].	28
<b>Tabla 4.1.</b> Relaciones molares de $Fe^{3+}/Cu^{2+}:Mg^{2+}:Al$ de estudio.	32
<b>Tabla 5.1.</b> Relaciones molares de estudio HTL-HDL Fe-Mg-Al.	48
<b>Tabla 5.2.</b> Tamaño medio de cristalito, parámetros de celda y espacio interplanar de las arcillas sintéticas Tri y Bi Laminares.	57
<b>Tabla 5.3.</b> Porcentaje en peso de fases cristalinas presentes en los difractogramas del HTL con relación a, b y c.	59
<b>Tabla 5.4.</b> Propiedades de Textura de HTL/HDL con relación b y c.	64
<b>Tabla 5.5.</b> Constantes de velocidad de reacción y porcentajes de degradación del CV mediante HTL. $[CV]_0=50$ mg/L, $[HTL]=0.05g$ , $[H_2O_2]=10,000$ $\mu M$ , $pH=pH_{IEP}$ y $T=25^\circ C$ .	75
<b>Tabla 5.6.</b> Constantes de velocidad de reacción y porcentajes de degradación del CV mediante HDL. $[CV]_0=50$ mg/L, $[HDL]=0.05g$ , $[H_2O_2]=10,000$ $\mu M$ , $pH=pH_{IEP}$ y $T=25^\circ C$	76
<b>Tabla 5.7.</b> Constantes de velocidad de reacción y porcentajes de degradación del CV mediante HTL a condiciones de $pH=3$ y $pH=7$ . $[CV]_0=50$ mg/L, $[HDL]=0.05g$ , $[H_2O_2]=10,000$ $\mu M$ y $T=25^\circ C$	80
<b>Tabla 5.8.</b> Constantes de velocidad de reacción y porcentajes de degradación del CV mediante HDL a condiciones de $pH=3$ y $pH=7$ . $[CV]_0=50$ mg/L, $[HDL]=0.05g$ , $[H_2O_2]=10,000$ $\mu M$ y $T=25^\circ C$	82

	Pág
<b>Tabla 5.9.</b> Constantes de velocidad de reacción y porcentajes de degradación del CV mediante HTL-b, Efecto [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]. [CV] <sub>0</sub> =50 mg/L, [HDL]=0.05g, pH=pH <sub>IEP</sub> y T=25°C	85
<b>Tabla 5.10.</b> Constantes de velocidad de reacción y porcentajes de degradación del CV mediante HTL-c, Efecto [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]. [CV] <sub>0</sub> =50 mg/L, [HDL]=0.05g, pH=pH <sub>IEP</sub> y T=25°C	85
<b>Tabla 5.11.</b> Constantes de velocidad de reacción y porcentajes de degradación del CV mediante HTL-e, Efecto [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]. [CV] <sub>0</sub> =50 mg/L, [HDL]=0.05g, pH=pH <sub>IEP</sub> y T=25°C	86
<b>Tabla 5.12.</b> Constantes de velocidad de reacción y porcentajes de degradación del CV mediante HDL-b, efecto [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]. [CV] <sub>0</sub> =50 mg/L, [HDL]=0.05g, pH=pH <sub>IEP</sub> y T=25°C	88
<b>Tabla 5.13.</b> Constantes de velocidad de reacción y porcentajes de degradación del CV mediante HDL-b, efecto [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]. [CV] <sub>0</sub> =50 mg/L, [HDL]=0.05g, pH=pH <sub>IEP</sub> y T=25°C	89
<b>Tabla 5.14.</b> Constantes de velocidad de reacción y porcentajes de degradación del CV mediante HDL-e, efecto [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]. [CV] <sub>0</sub> =50 mg/L, [HDL]=0.05g, pH=pH <sub>IEP</sub> y T=25°C	89
<b>Tabla 5.15.</b> Constantes de velocidad de reacción y porcentajes de degradación del CV mediante HTL-b y HTL-c, efecto carga de catalizador. [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]=10,000 μM, [CV] <sub>0</sub> =50 mg/L, [HDL]=0.05g, pH=pH <sub>IEP</sub> y T=25°C	91
<b>Tabla 5.16.</b> Constantes de velocidad de reacción y porcentajes de degradación del CV mediante HDL-b y HDL-c, efecto carga de catalizador. [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]=10,000 μM, [CV] <sub>0</sub> =50 mg/L, [HDL]=0.05g, pH=pH <sub>IEP</sub> y T=25°C	92
<b>Tabla 5.17.</b> Constantes de velocidad de reacción y porcentajes de degradación del CV mediante HTL-b y HDL-b, efecto de concentración inicial CV. [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]=10,000 μM, [HTL]=0.05g, pH=pH <sub>IEP</sub> y T=25°C	95

	<b>Pág</b>
<b>Tabla 5.18.</b> Datos experimentales Efecto de concentración inicial de Cristal Violeta para HTL-b. $[H_2O_2]=10,000 \mu M$ , $[HTL]=0.05g$ , $pH=pH_{IEP}$ y $T=25^\circ C$	96
<b>Tabla 5.19.</b> Datos experimentales Efecto de concentración inicial de Cristal Violeta para HDL-b. $[H_2O_2]=10,000 \mu M$ , $[HTL]=0.05g$ , $pH=pH_{IEP}$ y $T=25^\circ C$	97
<b>Tabla 5.17.</b> Constantes de velocidad de reacción y porcentajes de degradación del CV mediante HTL-c y HDL-c, efecto catión metálico $Fe^{3+}/Cu^{2+}$ . $[H_2O_2]=10,000 \mu M$ , $[HTL]=0.05g$ , $pH=pH_{IEP}$ y $T=25^\circ C$	99

**ÍNDICE DE FIGURAS**

	<b>Pág</b>
<b>Figura 1.1</b> Procesos Fenton Heterogéneo utilizando HTL como catalizador para la degradación de CV [2], [6]–[8].	3
<b>Figura 2.1.</b> Estructura fundamental de Arcillas naturales. a) Capa Tetraédrica y b) Capa Octaédrica [9].	4
<b>Figura 2.2.</b> Estructura Arcillas de láminas a) 1:1 (T:O), b) 2:1 (T:O:T) y c) microestructura arcillas [9].	5
<b>Figura 2.3.</b> Estructura Arcillas Sintéticas [10].	7
<b>Figura 2.4.</b> Estructura Arcillas Tri Laminares [2].	10
<b>Figura 2.5.</b> Imágenes por SEM de HTL-CoMgAl con relación molar 2:4:1 [2].	12
<b>Figura 2.6.</b> Imágenes por SEM de HDL: a), b) HDL-ZnFe y c) LDH-ZnCr. [11], [12].	12
<b>Figura 2.7.</b> Esquema representativo del Procesos Heterogéneo tipo Fenton [8], [13], [14].	20
<b>Figura 2.8.</b> Fuentes de Incorporación de los Contaminantes Emergentes al Medio Ambiente [15].	24
<b>Figura 2.9.</b> Estructura química del Cristal Violeta [6].	27
<b>Figura 2.10.</b> Diagrama de distribución de especies del Cristal Violeta en solución Acuosa.	29
<b>Figura 4.1.</b> Representación esquemática del sistema de síntesis HDL [16].	33
<b>Figura 4.2.</b> Representación esquemática del sistema de síntesis HTL [16].	34
<b>Figura 4.3.</b> Sistema de Cinética de degradación [16], [17].	36
<b>Figura 5.1.</b> Espectros de Infrarrojo del HTL asociados a la variación de la relación molar Fe-Mg-Al.	46
<b>Figura 5.2.</b> Espectros de Infrarrojo del HDL asociados a la variación de la relación molar Fe-Mg-Al.	47
<b>Figura 5.3.</b> Análisis de estabilidad espectros de Infrarrojo del HTL asociados a la variación de la relación molar Fe-Mg-Al: 1) a, 2) b, 3) c y 4) e.	49

		<b>Pág</b>
<b>Figura 5.4.</b>	Análisis de estabilidad espectros de Infrarrojo del HDL asociados a la variación de la relación molar Fe-Mg-Al: 1) a, 2) b, 3) c y 4) e.	50
<b>Figura 5.5.</b>	Distribución de Potencial Zeta del HTL Fe-Mg-Al con respecto al pH para las relaciones: a, b, c y e.	52
<b>Figura 5.6.</b>	Distribución de Potencial Zeta del HDL Fe-Mg-Al con respecto al pH para las relaciones: a, b, c y e.	52
<b>Figura 5.7.</b>	Patrones de Difracción del HTL asociados a la variación de la relación molar Fe-Mg-Al.	54
<b>Figura 5.8.</b>	Patrones de Difracción HDL asociados a la variación de la relación molar Fe-Mg-Al.	56
<b>Figura 5.9.</b>	Fotomicrografías por SEM de partículas de HTL-b y espectro de Florescencia de Rayos X en la superficie del material.	60
<b>Figura 5.10.</b>	Fotomicrografías por SEM de partículas de HTL-c y espectro de Florescencia de Rayos X en la superficie del material.	61
<b>Figura 5.11.</b>	Fotomicrografías por SEM de partículas de HDL-e.	62
<b>Figura 5.12.</b>	Isotermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> a 75 K sobre HTL-b.	63
<b>Figura 5.13.</b>	Isotermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> a 75 K sobre HTL-c.	63
<b>Figura 5.14.</b>	Isotermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> a 75 K sobre HDL-b.	65
<b>Figura 5.15.</b>	Isotermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> a 75 K sobre HDL-c.	65
<b>Figura 5.16.</b>	Curvas de Pérdida de peso Arcillas Sintéticas Trilaminares con relación a, b y e.	67
<b>Figura 5.17.</b>	Velocidad de pérdida de peso Arcillas Sintéticas Trilaminares con relación a, b y e.	68
<b>Figura 5.18.</b>	Pérdida de peso y Velocidad de pérdida de peso Arcillas Sintéticas Bi y Tri Laminares con relación 1) a y 2) b.	70

	<b>Pág</b>
<p><b>Figura 5.19.</b> Cinética de Velocidad de Degradacion de Cristal Violeta con Hidróxidos Triple laminares con relación a, b, c, d y e. <math>[CV]_0=50</math> mg/L, <math>[HTL]=0.05g</math>, <math>[H_2O_2]=10,000 \mu M</math>, <math>pH=pH_{IEP}</math> y <math>T=25^\circ C</math>. 76</p>	73
<p><b>Figura 5.20.</b> Cinética de Velocidad de Degradacion de Cristal Violeta con Hidróxidos Doble laminares con relación a, b, c, d y e. <math>[CV]_0=50</math> mg/L, <math>[HTL]=0.05g</math>, <math>[H_2O_2]=10,000 \mu M</math>, <math>pH=pH_{IEP}</math> y <math>T=25^\circ C</math>. 79</p>	76
<p><b>Figura 5.21.</b> Porcentajes de Degradación del Cristal Violeta a 30 min de reacción. a) Hidróxidos Triple Laminar y b) Hidróxidos Doble Laminar con relación a, b, c, d y e. <math>[CV]_0=50</math> mg/L, <math>[HTL]=0.05g</math>, <math>[H_2O_2]=10,000 \mu M</math>, <math>pH=pH_{IEP}</math> y <math>T=25^\circ C</math>. 80</p>	77
<p><b>Figura 5.22.</b> Efecto de pH en cinéticas de velocidad de degradación CV mediante HTL con relación a, b, c, d y e. 1) <math>pH=3</math>, 2) <math>pH=pH_{IEP}=6</math> y 3) <math>pH=7</math>. <math>[CV]_0=50</math> mg/L, <math>[HTL]=0.05g</math>, <math>[H_2O_2]=10,000 \mu M</math> y <math>T=25^\circ C</math>.</p>	78
<p><b>Figura 5.23.</b> Efecto de pH en cinéticas de velocidad de degradación CV mediante HDL con relación a, b, c, d y e. 1) <math>pH=3</math>, 2) <math>pH=pH_{IEP}=6</math> y 3) <math>pH=7</math>. <math>[CV]_0=50</math> mg/L, <math>[HTL]=0.05g</math>, <math>[H_2O_2]=10,000 \mu M</math> y <math>T=25^\circ C</math>.</p>	81
<p><b>Figura 5.24.</b> Porcentajes de Degradación del Cristal Violeta. 1) Hidróxidos Triple Laminar y 2) Hidróxidos Doble Laminar con relación a, b, c, d y e. A diferentes condiciones de pH (3,6 y 7). <math>[CV]_0=50</math> mg/L, <math>[HTL]=0.05g</math>, <math>[H_2O_2]=10,000 \mu M</math> y <math>T=25^\circ C</math>.</p>	83
<p><b>Figura 5.25.</b> Efecto de Concentración de <math>H_2O_2</math> en cinéticas de velocidad de degradación CV mediante HTL con relación 1) b, 2) c, y 3) e. <math>[CV]_0=50</math> mg/L, <math>[HTL]=0.05g</math>, <math>[H_2O_2]=10,000 \mu M</math>, <math>pH=pH_{IEP}=6</math> y <math>T=25^\circ C</math>.</p>	84

	<b>Pág</b>
<p><b>Figura 5.26.</b> Efecto de Concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en cinéticas de velocidad de degradación CV mediante HDL con relación 1) b, 2) c, y 3) e. [CV]<sub>0</sub>=50 mg/L, [HTL]=0.05g, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=10,000 μM, pH=pH<sub>IEP</sub>=6 y T=25°C.</p>	88
<p><b>Figura 5.27.</b> Efecto de carga de catalizador en cinéticas de velocidad de degradación CV mediante 1) HTL-b, 2) HTL-c, 3) HDL-b y 4) HDL-c. [CV]<sub>0</sub>=50 mg/L, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=10,000 μM, pH=pH<sub>IEP</sub>=6 y T=25°C.</p>	90
<p><b>Figura 5.28.</b> Efecto de concentración inicial de CV en cinéticas de velocidad de degradación del CV mediante 1) HTL-b, 2) HDL-b. [HTL/HTL]=0.05g, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=10,000 μM, pH=pH<sub>IEP</sub>=6 y T=25°C.</p>	93
<p><b>Figura 5.29.</b> Efecto de Cation metálico Fe<sup>3+</sup>/Cu<sup>2+</sup> con relación <i>c</i> (2:4:2) para la degradación de CV. [CV]=50 mg/L, [HTL/HDL]=0.05g, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=10,000 μM, pH=pH<sub>IEP</sub>=6 y T=25°C.</p>	98

## CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

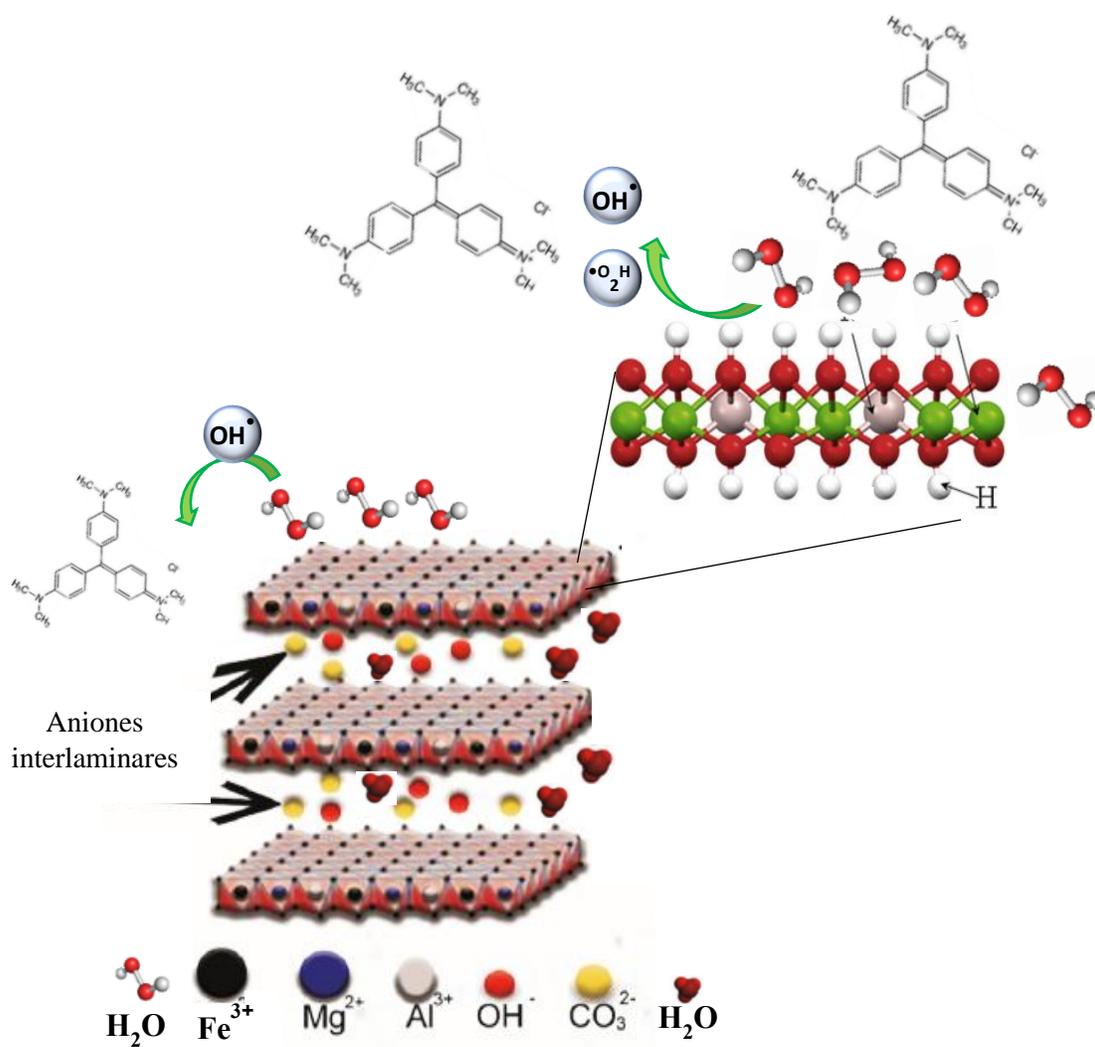
El incremento de la industria y urbanización de la población ha generado un aumento en la contaminación de los ecosistemas. Más aún, el vertido de efluentes residuales hacia mares, ríos y lagos ha generado la presencia de diferentes compuestos tóxicos como: metales, metaloides y los nombrados “Contaminantes Emergentes” (CE). En este último grupo se encuentran contaminantes orgánicos como productos farmacéuticos, agentes tensoactivos, plastificantes, aditivos industriales, pesticidas, colorantes, productos de cuidado personal, entre otros. Algunos reportes indican que estos se encuentran en concentraciones bajas de  $\text{ng/l}$  o  $\mu\text{g/l}$ , tal como lo reportan Petrie et al. 2015, sin embargo, estos tienden a bioacumularse debido a su alta persistencia y baja degradación en condiciones ambientales. Sumado a esto, se considera que los procesos actuales para el tratamiento de aguas residuales no eliminan este tipo de compuestos, por lo que su presencia representa una amenaza potencial para el medio ambiente y la salud humana [18]. Para mitigar esta problemática se han creado tecnologías avanzadas como; Nanofiltración, Ultrafiltración, Osmosis inversa y biorreactores de membrana. Sin embargo, estos conllevan un alto precio operacional y de equipo, por ende, actualmente se apuesta por sistemas integrados que combinan los tratamientos físicos y químicos para lograr una eliminación más eficaz de compuestos tóxicos. Entre ellos se destaca la adsorción con materiales adsorbentes, ozonización, procesos de oxidación avanzada (PAO) y procesos sonoquímicos [19].

De manera general, los Procesos Avanzados de oxidación consisten en la generación in situ de radicales altamente oxidativos (ROS) que permiten la degradación de los compuestos tóxicos hacia compuestos más biodegradables o incluso a su mineralización completa ( $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CO}_2$ ) [15]. Dentro del grupo se encuentra los procesos de Fotocatálisis y Fenton, para este último, se tiene el proceso convencional homogéneo el cual implica el uso de sales Fe y  $\text{H}_2\text{O}_2$  para la generación de radicales hidroxilo con un alto poder oxidativo (2.8 V) en condiciones altamente ácidas ( $\text{pH}=3$ ), los cuales reaccionan no selectivamente con las moléculas orgánicas para la oxidación de éstas. Por otro lado, se ha implementado el proceso Fenton del tipo heterogéneo que utiliza catalizadores con iones metálicos de interés que permiten la activación del  $\text{H}_2\text{O}_2$  y por lo tanto la oxidación de los compuestos orgánicos con una mejor separación del sólido de las aguas tratadas [10], [20], [21].

Xie et al. 2021 y Yang et al. 2020 proporcionan una revisión exhaustiva sobre el uso de arcillas sintéticas como materiales catalíticos para los procesos Fenton Heterogéneo, al igual que Martínez-Acosta et al. 2018 para el uso de arcillas naturales. Por un lado, las arcillas naturales o catiónicas son candidatas idóneas para ser empleadas como catalizadores debido a su elevada disponibilidad, costos bajos y biocompatibilidad [10], [22], [23]. Sin embargo, estas presentan una estructura compleja ya que están conformadas por capas tetraédricas ( $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ) y octaédricas con diferentes cationes divalentes y trivalentes ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$ ), además, de una gran variedad de cationes en su espacio interlaminar [9]. Esta diversidad en su estructura laminar le permite tener una buena estabilidad química, mecánica y térmica. No obstante, esta misma estabilidad impide la modificación de los cationes metálicos contenidos en su estructura, así como un diseño específico para un proceso. Debido a esto surge, el estudio de las arcillas sintéticas aniónicas o hidróxidos doble Laminares (HDL), las cuales presentan una estructura laminar similar a la hidrotalcita con capas octaédricas de cationes divalentes y trivalentes. Estos materiales a diferencia de las arcillas naturales permiten la inmovilización de diferentes cationes en sus laminas octaédricas y aniones en su espacio interlaminar. Además, éstas presentan una síntesis fácil y rápida, elevada capacidad de intercambio aniónico, flexibilidad en su estructura, abundantes sitios activos (grupos hidroxilo) y una alta estabilidad química y térmica. Dada las ventajas que presenta las arcillas sintéticas, es que se han utilizado para la inmovilización de metales altamente activos como:  $\text{Fe}^{2+3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , etc [10]. Sumado a esto, Xie et al. 2021 reportan que debido a su estructura cristalina permite la reducción de la tasa de lixiviación de los metales, favoreciendo así los ciclos de regeneración del material. Estas ventajas reportadas para el HDL dan pie al uso de los recientemente reportados Hidróxidos Triple Laminares (HTL) los cuales presenta las mismas características estructurales que el HDL, sin embargo, se reporta que estos materiales contienen 3 láminas por unidad de celda, lo cual permite la generación de láminas más delgadas y definidas que favorecen las propiedades químicas y texturales del material [2].

El presente trabajo plantea el mejoramiento de los Procesos Fenton Heterogéneo por medio de la introducción de los materiales HTL, en los cuales se inmovilizo  $\text{Fe}^{3+}$  el cual permitió la activación del  $\text{H}_2\text{O}_2$  y la entrada al ciclo de reacciones oxido-reducción del proceso. Para esto, se evaluó el efecto del uso de catalizadores HDL y HTL para la degradación del

colorante Cristal Violeta en solución acuosa, tal como se muestra en la Figura 1.1, donde los grupos hidroxilo presentes en las laminar octaédricas permiten la proximidad del contaminante además de  $\text{H}_2\text{O}_2$  favoreciendo la formación de radicales hidroxilos y la degradación del contaminante [23]. Asimismo, Gota et al. 2020 menciona que los posibles defectos de red en la estructura como las vacancia de oxígeno alargan el enlace O-O del  $\text{H}_2\text{O}_2$  favoreciendo aún más la generación de radicales [24].



**Figura 1.1.** Procesos Fenton Heterogéneos utilizando HTL como catalizador para la degradación de CV [2], [6]–[8].

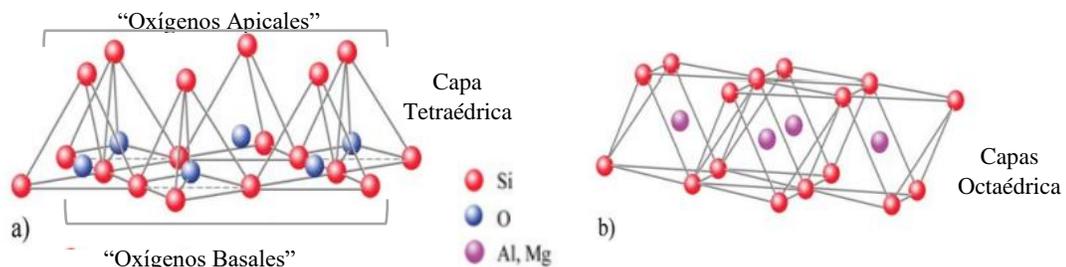
## CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES

## 2.1 ARCILLAS NATURALES

Las arcillas naturales o catiónicas se definen desde el punto de vista de la mineralogía como un material granuloso, formado por partículas con tamaño menor a  $2\ \mu\text{m}$  de diámetro. Forman parte de la familia de los filosilicatos (láminas), conformado principalmente por silicatos de aluminio hidratados con una estructura cristalina bien definida [25].

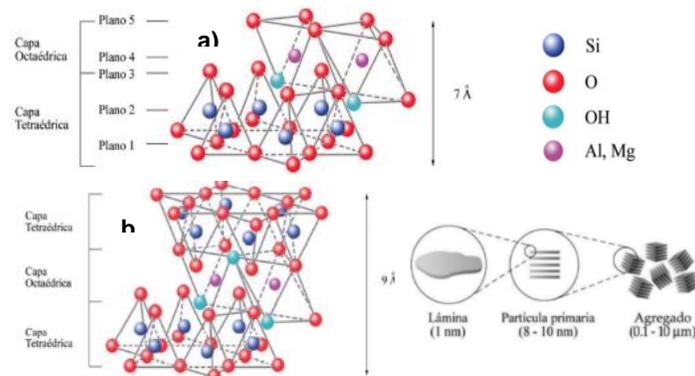
Esta se caracteriza por sus dos unidades básicas (Figura 2.1)

- Capas Tetraédricas (T): conformadas por unidades de tetraedros, las cuales consisten en un átomo de  $\text{Si}^{4+}$  ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) coordinado con 4 átomos de oxígeno. Los tetraedros presentan una descompensación de carga, debido a las 4 cargas positivas del Silicio ( $\text{Si}^{4+}$ ) frente a 8 cargas negativas ( $\text{O}^{2-}$ ) de los oxígenos. Esta carga es neutralizada al unirse a otros cationes. De igual manera, los átomos de oxígeno se comparten con tetraedros vecinos hasta formar las capas tetraédricas. Los oxígenos compartidos se denominan “oxígenos basales” y “oxígenos apicales” son los compartidos entre cationes y estos apuntan en dirección opuesta a las bases tetraédricas [26].
- Capas Octaédricas (O): conformadas por unidades octaédricas, consisten en un catión  $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$  (generalmente  $\text{Mg}/\text{Al}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$ ) coordinado con 6 átomos de Oxígeno o Grupos  $\text{OH}^-$ . Esta unión genera una descompensación de carga ( $\text{M}^{2+/3+}$  con  $6(\text{O})^{2-}$ ) que se neutraliza al compartir los vértices con octaedros vecinos hasta la formación de capas octaédricas [26].



**Figura 2.1.** Estructura fundamental de Arcillas naturales. a) Capa Tetraédrica y b) Capa Octaédrica [9].

Para la formación de las láminas, algunos de los oxígenos apicales de las capas tetraédricas se unen a los cationes de la capa octaédrica formando láminas del tipo T:O y T:O:T, el resto de los oxígenos se unen a una molécula de H para formar grupos O-H. Al final la estructura de las arcillas se compone de la asociación de varias láminas apiladas, las cuales forman agregados irregulares, tal como se muestra en la Figura 2.2. Cada lámina posee alrededor de 100 a 200 nm de longitud y 1 nm de espesor [9].



**Figura 2.2.** Estructura Arcillas de láminas a) 1:1 (T:O), b) 2:1 (T:O:T) y c) microestructura arcillas [9].

Dentro de la estructura de las arcillas ocurren unas series de sustituciones isomórficas, las cuales suceden cuando un catión de menor valencia se intercambia por el catión que está dentro del tetraedro, esta deficiencia de carga en la superficie se compensa al atraer cationes en su espacio interlaminar, dependiendo de la magnitud de carga se pueden atraer cationes como:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  y  $\text{Na}^+$  [26].

### 2.1.1 Propiedades de las Arcillas naturales

Estos materiales presentan diferentes propiedades físico-químicas dependido del arreglo de las láminas (octaédricas y tetraédricas) y el grado de sustituciones isomórficas que dan lugar a la carga superficial de láminas y por lo tanto, al ligamiento de cationes en su espacio interlaminar. Dentro de estas propiedades se mencionan principalmente [27]:

#### I. Una elevada área superficial

Dentro de estas se encuentra la Montmorillonita (T:O:T), Sepiolita (Fibrosa) y Paligorkita (Fibrosa) con área superficial desde 80-300, 100-240 y 100-200  $\text{m}^2/\text{g}$  respectivamente.

## II. Sitios activos

Atribuidos a los enlaces no saturados de la estructura y al ligamiento débil de los cationes interlaminares, lo cual le permite interactuar con diferentes compuestos.

## III. Capacidad de Intercambio catiónico (CEC)

Son capaces de intercambiar cationes principalmente de su espacio interlaminar, láminas interiores y debido a la disociación de los grupos hidroxilos (solución acuosa). La vermiculita y Montmorillonita presentan un CEC desde 100-200 y 80-200 meq/100g respectivamente [27].

## IV. Hidratación e hinchamiento

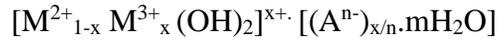
Se logra mediante la adsorción de moléculas de agua dentro de su espacio interlaminar y sobre la superficie externa de la arcilla, con el cual se promueve la separación de las láminas dando lugar al hinchamiento [25].

Como se mencionó anteriormente, las arcillas naturales presentan diferentes propiedades, de acuerdo con la disposición estructural de las capas tetraédricas y octaédricas. No obstante, una de las desventajas principales de estos materiales es que no se tiene certeza sobre la posición de los metales ( $M^{2+}$  /  $M^{3+}$ ) además de una gran variedad de estos. Otro inconveniente es la limitación en el control de estructura, ya que solo es posible modificar la composición química del espacio interlaminar y no el de las láminas. Esto ha impulsado el estudio las Arcillas sintéticas donde se puede tener control en la estructura laminar e interlaminar, permitiendo el diseño de la estructura con base a las necesidades del proyecto.

## 2.2 ARCILLAS SINTÉTICAS

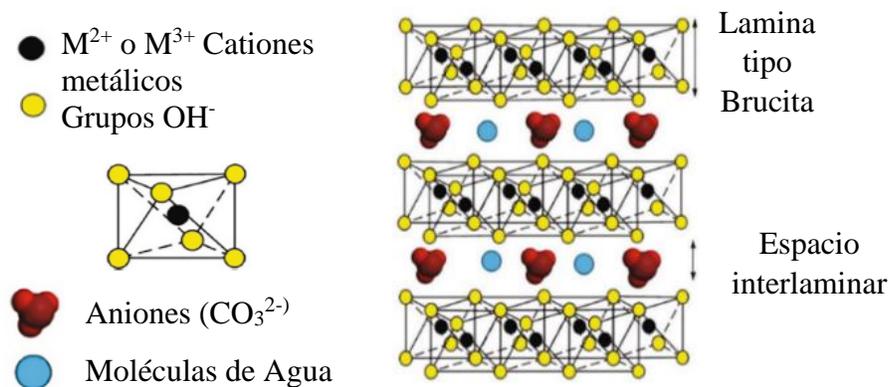
### 2.2.1 Arcillas Sintéticas Bi Laminares

También llamadas Arcillas aniónicas o Hidróxidos Dobles Laminares (HDL), estos reciben su nombre debido a su similitud con las arcillas naturales. Estas presentan una estructura del tipo hidrotalcita (Figura 2.3), formada por capas octaédricas con formula general:



Donde  $M^{2+}$  y  $M^{3+}$  son metales divalentes ( $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ) y trivalentes ( $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $In^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ) respectivamente y  $A^{n-}$  son aniones ( $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ) localizados en su capa interlaminar junto con moléculas de agua. El parámetro  $x$  esta dado por la relación:  $x = M^{3+} / (M^{3+} + M^{2+})$  el cual determina la carga electrostática de las láminas, generalmente en un rango de 0.2-0.33 se obtiene estructura más estable [28]. Como se mencionó anteriormente, estas estructuras permiten el intercalamiento de diferentes metales, para esto, los radios iónicos de los cationes  $M^{2+}$  y  $M^{3+}$  deben ser muy parecidos. Para el caso del catión  $M^{3+}$  se maneja en un rango de radio iónico de 0.67 Å ( $Al^{3+}$ ) a 0.93 Å ( $In^{3+}$ ) [29].

Las arcillas sintéticas presentan estructura cristalina hexagonal u octaédrica, con capas del tipo brucita  $M(OH)_2$ . Para las unidades octaédricas, se cuenta con un catión  $M^{2+}$  en el centro coordinado por seis grupos  $OH^-$ , esta estructura sufre una serie de sustituciones isomórficas que permiten la sustitución de un catión  $M^{2+}$  por un  $M^{3+}$ , generando así una carga residual positiva en las láminas, la cual es compensada por el ligamiento de aniones interlaminares [10].



**Figura 2.3.** Estructura Arcillas Sintéticas [10].

### 2.2.2 Propiedades de las Arcillas Sintéticas Bi Laminares

Las arcillas sintéticas a diferencia de las naturales presentan una carga superficial positiva lo cual permite un intercambio del tipo aniónico. Estas estructuras son obtenidas mediante síntesis química, debido a que no es posible encontrarlas en la naturaleza. A pesar de esto, su síntesis es fácil y de bajo costo lo que permite su uso en diferentes áreas de estudio [12].

Algunas de las propiedades más importantes de la Arcillas sintéticas son:

#### I. Propiedades Básicas

Los abundantes grupos hidroxilos (OH<sup>-</sup>) reflejan la alcalinidad de estos materiales. Sin embargo, es posible regular su alcalinidad o acidez mediante la elección del tipo de catión M<sup>2+</sup>: M<sup>3+</sup>, su relación molar y el anión presente en su espacio interlaminar [10].

#### II. Morfología Laminar

Compuesta por laminas octaédrica con morfología similar a las arcillas naturales.

#### III. Inmovilización de diferentes cationes metálicos

En estos materiales es posible el control de la composición química de las láminas por medio de la elección de diferentes sales precursoras metálicas, que dan como resultado un cambio en las propiedades físico-químicas del material. Además, al igual que las naturales permiten la modificación de su espacio interlaminar. En la Tabla 1. se muestran algunos radios iónicos de cationes M<sup>2+</sup> y M<sup>3+</sup> que pueden ser inmovilizados dentro de la estructura [1].

**Tabla 2.1.** Radios iónicos Cationes M<sup>2+</sup> y M<sup>3+</sup> [1].

<b>M<sup>2+</sup></b> (Å)	<b>Be</b>	<b>Mg</b>	<b>Cu</b>	<b>Ni</b>	<b>Co</b>	<b>Zn</b>	<b>Fe</b>	<b>Mn</b>	<b>Cd</b>	<b>Ca</b>
	0.30	0.65	0.69	0.72	0.74	0.74	0.76	0.80	0.76	0.98
<b>M<sup>3+</sup></b> (Å)	<b>Al</b>	<b>Ga</b>	<b>Ni</b>	<b>Co</b>	<b>Fe</b>	<b>Mn</b>	<b>Cr</b>	<b>V</b>	<b>Ti</b>	<b>In</b>
	0.50	0.62	0.62	0.63	0.64	0.66	0.69	0.74	0.76	0.81

Para la elección de los cationes precursores, es importante elegir de acuerdo con el radio iónico, ya que estos deben de ser muy similares para la obtención de una estructura estable y bien definida [29].

#### IV. Capacidad de Intercambio Aniónico (AEC)

Este ocurre mayormente en su espacio interlaminar debido que las fuerzas electrostáticas que mantienen las láminas octaédricas unidas son débiles. Por lo cual fácilmente se pueden intercambiar aniones, además, por medio de la síntesis se pueden introducir diferentes aniones contenidos en las sales metálicas. En algunas investigaciones se ha reportado que estos materiales tienen preferencia sobre algunos aniones tales como:  $\text{NO}_3^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{F}^- < \text{OH}^- < \text{MoO}_4^{2-} < \text{SO}_4^{2-} < \text{CrO}_4^{2-} < \text{HAsO}_4^{2-} < \text{HPO}_4^{2-} < \text{CO}_3^{2-}$ , ordenados de manera creciente a su capacidad para mantenerlos en su espacio interlaminar. Es decir, si desde la síntesis se colocan aniones interlaminares de  $\text{NO}_3^-$ , será más fácil intercambiarlo por otro anión en comparación del  $\text{CO}_3^{2-}$  [30].

##### I. Estabilidad Térmica

Esta se evalúa mediante técnicas como el Análisis termogravimétrico, en el principalmente se miden las temperaturas en las cuales la estructura comienza a formar sus óxidos correspondiente. Valente et al. (2000) reportan un incremento en la estabilidad para las siguientes combinaciones:  $\text{Co/Al} < \text{Zn/Al} \approx \text{Cu/Al} < \text{Mg/Fe} \approx \text{Ni/Al} < \text{Mg/Al} \approx \text{Mg/Cr}$  [31]. Encontrando una temperatura máxima de descomposición a óxidos en  $400^\circ\text{C}$  para  $\text{Mg/Al}$  [32], [33]. La naturaleza del catión y la relación molar afectan directamente a los enlaces covalentes de la estructura y a las fuerzas electrostáticas que unen la laminas, por ello, algunos cationes proporcionan mayor estabilidad que otros [10].

##### II. Estabilidad química

La estabilidad en términos de solubilidad en agua de estos materiales puede incrementarse de acuerdo con los metales y a la relación química de la estructura. Para el caso de los metales divalentes, se ha comprado que su estabilidad incrementa en el orden  $\text{Mg}^{2+} < \text{Mn}^{2+} < \text{Co}^{2+} \approx \text{Ni}^{2+} < \text{Zn}^{2+}$  y trivalentes  $\text{Al}^{3+} < \text{Fe}^{3+}$  [34].

##### III. Efecto memoria

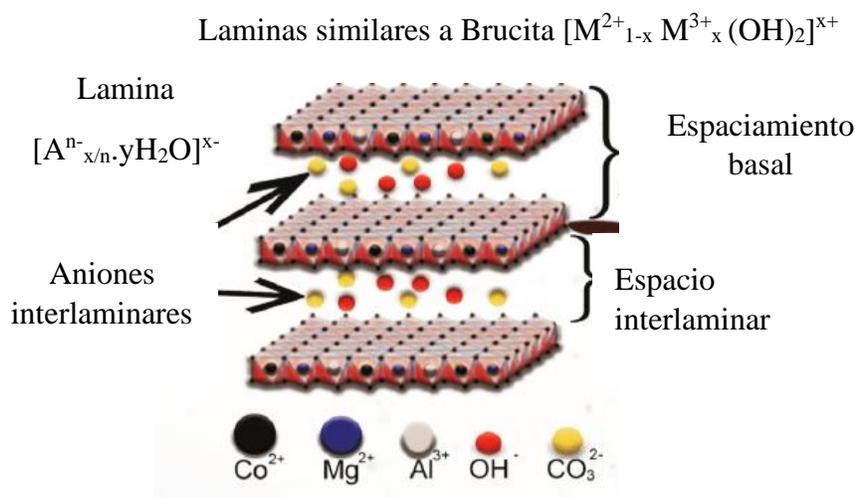
Por último, el efecto memoria permite reconstruir la estructura cuando el material se ha llevado a un proceso de calcinación. Siempre y cuando la temperatura no exceda los  $500^\circ\text{C}$  [10].

En resumen, estas propiedades permiten que las arcillas sintéticas sean utilizadas en diferentes áreas de estudio, como lo es la catálisis, procesos de adsorción y en Procesos Avanzados de Oxidación por mencionar algunos [28].

Partiendo de la información anterior, se introduce otro tipo de Arcilla sintética, los hidróxidos Triple Laminares (HTL) o Arcillas Tri Laminares. Estos materiales presentan las mismas características químicas y estructurales de las Arcillas Bi Laminares. Sin embargo, presentan una morfología más definida en comparación de los Bi Laminares.

### 2.2.3 Arcillas Sintéticas Tri Laminares

Recientemente reportados por Hamad et al. 2021, identificándolos como hidróxidos triples estratificados (HTL) con 3 cationes metálicos en capas ternarias, conformada por 3 láminas octaédricas por unidad de celda similares a la Brucita. En la Figura 2.4. se exhibe la estructura HTL elaborada por los autores, conformada por octaedros de  $Mg^{2+}$ :  $Co^{2+}$ :  $Al^{3+}$  con  $CO_3^{2-}$  y  $OH^-$  como aniones interlaminares [2].



**Figura 2.4.** Estructura Arcillas Tri Laminares [2]

El material sintetizado se implementó como catalizador para la formación compuestos orgánicos derivados de indol-3yl, que se utilizan en los productos farmacéuticos, agroquímicos entre otros [2].

Los resultados indican una alta actividad catalítica, buena estabilidad y un alto grado de reutilización atribuida a la sinergia entre los 3 metales y a las propiedades estructurales

resultantes de relaciones molares. Esos materiales presentan las mismas propiedades fisicoquímicas y estructurales del HDL, sin embargo, debido a las modificaciones en el método de síntesis por Coprecipitación y las relaciones molares propuestas, dan paso aún mejor apilamiento de las capas debido a la carga superficial generada en cada lámina octaédrica. Las relaciones molares de estudio registradas para el HTL-CoMgAl se muestran en la Tabla 2.2.

**Tabla 2.2.** Relaciones Molares HTL-CoMgAl [2].

Co <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>
2	4	1
2	4	2
2	4	3
2	4	4
2	3	4
2	2	4

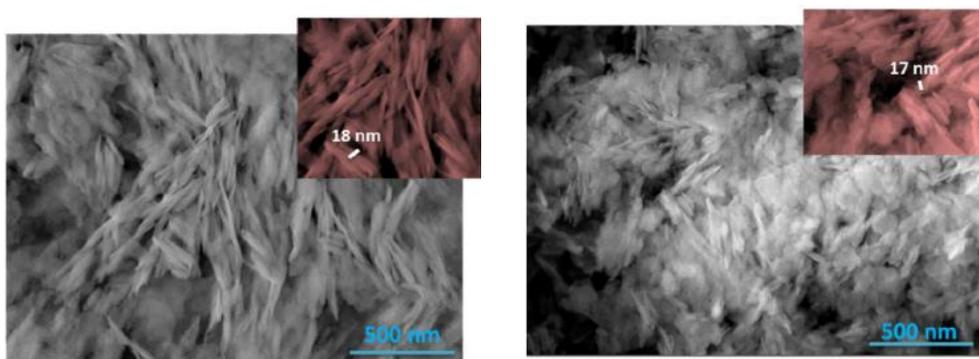
El aumento en la distribución de los sitios activos del material se atribuyó a la sinergia entre la relación Mg<sup>2+</sup>/Al<sup>3+</sup>. Algunas de las propiedades reportas para estos materiales se reportan a continuación.

## 2.2.4 Propiedades de las Arcillas Tri Laminares

### I. Características Texturales

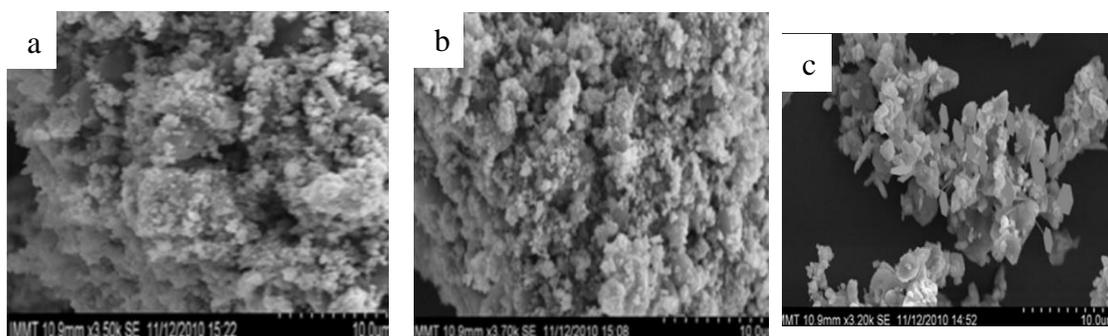
Las estructuras HTL-CoMgAl presentan una isoterma tipo IV características de estructuras mesoporosas con pocos microporos según la clasificación de IUPAC, con  $S_{BET}$  hasta los 173 m<sup>2</sup>/g,  $S_{micro}$  de 232 m<sup>2</sup>/g y tamaño de cristal de entre 10.95-15.34 nm [2]. Siendo estos valores mejores a los reportados para HDL. Por ejemplo, Parida et al. (2012) reportan valores para HDL-Zn(II)Fe(III) de relación 3:1 con tamaño de cristal desde los 28-31 nm y área  $S_{BET}$  de 56-60 m<sup>2</sup>/g [11]. Similarmente, Coaptara et al. (2012) reporta valores de área  $S_{BET}$  de 56 m<sup>2</sup>/g para HDL-ZnCr [12]. Mas reciente Wu et al. (2018) sinterizaron HDL de Co<sup>2+</sup>: Mn<sup>2+</sup>: Fe<sup>3+</sup> con relación molar 3:1:2 respectivamente, obteniendo un área  $S_{BET}$  de 110.4 m<sup>2</sup>/g [35]. Además, Gonçalves et al. (2020) reportan la síntesis de HDL-MgFe (3.25:1) y HDL MnMgFe (0.05:2.75:1) obteniendo un tamaño de cristalito de 24.2 y 19 nm,  $S_{BET}$  de 77 y 82 m<sup>2</sup>/g respectivamente [36]. Las variaciones en el área  $S_{BET}$  y tamaño de cristalito de las arcillas sintéticas se atribuyen a la variación de la relación molar y la naturaleza de los iones metálico, siendo mejores las obtenidas por HTL.

Sumado a esto, se reporta que las estructuras HTL presentan láminas octaédricas más delgadas mejorando la distribución y formación uniforme de las láminas. Por medio de SEM se observa la estructura lamelar similar a agujas o láminas uniformes, tal como se muestra en la Figura 2.5.



**Figura 2.5.** Imágenes por SEM de HTL-CoMgAl con relación molar 2:4:1 [2]

Para el caso del HDL, se obtiene láminas menos delgadas y con una mayor aglomeración, de acuerdo con lo que se reporta en la Figura 2.6.



**Figura 2.6.** Imágenes por SEM de HDL: a), b) HDL-ZnFe y c) LDH-ZnCr. [11], [12]

La información anterior permite elucidar algunas de las principales diferencias entre el HDL y HTL, además exhibe sus potenciales ventajas sobre el HDL para su aplicación en procesos de eliminación de contaminantes.

## II. Características Estructurales

Los resultados de la síntesis de HTL, evidencian el efecto directo entre las relaciones molares y el grado de apilamiento de las láminas octaédricas. Una disminución en el porcentaje de  $\text{Al}^{3+}$  provoca una fuerte carga superficial en las láminas debido al aumento de las

sustituciones isomórficas del catión divalente por el trivalente. Esto genera más atracciones electrostáticas en su espacio interlaminares provocando una contracción de las láminas. Los resultados obtenidos por Hamad et al. 2021 indican que un exceso de carga y apilamiento de láminas genera un aumento en el tamaño de cristal. En la Tabla 2.3 se exhiben los resultados de Hamad et al. 2021 de difracción de rayos X de las muestras HTL con diferente relación molar. Se observa que la relación 2:4:1 y 2:4:4 presentan un tamaño de cristalito de 10.95 y 15.09 nm respectivamente, además para las relaciones siguiente (2:3:4 y 2:2:4) que mantiene la cantidad de aluminio constante se observa un tamaño de cristalito mayor a los obtenido en las relaciones 2:4:1 y 2:4:3. El parámetro  $d_{(003)}$  reportado corresponde al tamaño del anión interlaminares más el espesor de una capa octaédrica. De acuerdo con reportados para HTL, se observa que para la relación 2:4:1 con valor de  $d_{(003)}=7.75608 \text{ \AA}$  se obtiene un tamaño de cristalito menor (10.95 nm) y para la relación 2:4:4 con  $d_{(003)}=7.60138 \text{ \AA}$  se tiene un tamaño de cristalito mayor (15.09 nm). Esto indica que ha mayor grado de apilamiento de las láminas se obtendrá un tamaño de cristalino [2].

**Tabla 2.3.** Características Estructurales HTL obtenidas por Difracción de Rayos X [2].

$\text{Co}^{2+}:\text{Mg}^{2+}:\text{Al}^{3+}$	Tamaño de cristal (nm)	$d_{(003)}$ (Å)	a (Å)
2:4:1	10.95	7.75608	3.0786
2:4:2	13.91	7.75466	3.0695
2:4:3	16.57	7.68750	3.06106
2:4:4	15.09	7.60138	3.05398
2:3:4	14.01	7.62737	3.05684
2:2:4	15.34	7.60949	3.06208

También, se reporta que un aumento en la relación molar de  $\text{Mg}^{2+}$  provoca la generación de distorsiones estructurales, debido a que el radio iónico del  $\text{Mg}^{2+}$  (0.72 Å) es mayor al del  $\text{Al}^{3+}$  (0.53 Å) generando algunos defectos estructurales [2]. Finalmente se concluye que la técnica de Difracción de rayos X y las micrografías obtenidas por TEM, ayudaran a identificar la formación de las arcillas sintéticas Tri laminares.

### 2.3 SÍNTESIS ARCILLAS SINTÉTICAS

Las arcillas sintéticas pueden ser sintetizadas a través de varios enfoques, como Coprecipitación, sol-gel e hidrotermal. Por un lado, el método hidrotermal y de coprecipitación presentan una metodología simple lo cual les puede permitir su producción a gran escala. Sin embargo, el método hidrotermal implica un gran consumo de energía [10].

#### 2.3.1 Hidrotermal

Esta ruta de síntesis implica el uso de un disolvente acuoso el cual es llevado a condiciones de alta presión y temperatura, con el fin de disolver materiales que normalmente no son solubles a condiciones normales. Comúnmente se utiliza agua como disolvente por ello el término “Hidrotermal”, se utilizan temperaturas por encima de los 100°C y 1 bar. La síntesis consiste en el uso de uno o varios precursores metálicos disueltos en un líquido, el cual es colocado en un recipiente cerrado (autoclave). Este se calienta por encima de su punto de ebullición generando un aumento en la presión del sistema (mayor a la atmosférica). Para el caso del agua se suelen añadir especies “mineralizadoras” básicas (carbonatos e hidróxidos) y ácidas (nitrato, clorhídrico) que potencializan la disociación del agua ( $H_3O^+$  u  $OH^-$ ) pudiéndose comportar como ácido o base fuerte [37].

Además del agua, se reporta el uso de la urea como disolvente, puesto que permite la precipitación de varios iones metálicos como hidróxidos o sales insolubles en presencia de un anión adecuado, además de ser altamente soluble en agua y facilitar el control de la tasa de hidrólisis por medio de la temperatura de la mezcla. Esta síntesis es muy eficaz para cuando se requiere un intercalamiento de una especie orgánica con baja afinidad hacia el espacio interlaminar de la arcilla, junto con un control de tamaño y distribución de partícula a través del cambio de temperatura de la reacción[38]–[40].

#### 2.3.2 Sol-gel

El método Sol-gel se inicia con la obtención de una solución de los alcóxidos y/o acetilacetónidos de los precursores metálicos disueltos en agua y etanol, los cuales fungen como disolventes y agentes de hidrólisis-alcoholólisis. La transición sol-gel se logra mediante el calentamiento (cerca de temperatura ambiental) y agitación de la solución, además de la adición de un ácido fuerte como HCl o  $HNO_3$  como catalizadores. El sistema se somete a una hidrólisis y policondensación, dando lugar a la formación de partículas finas, las cuales

reaccionan entre sí para la formación de un gel húmedo. El método de secado del gel obtenido debe de ser elegido de acuerdo con las propiedades y aplicación del material [39]–[41].

### 2.3.3 Coprecipitación

Es el método más común y práctico para la preparación de arcillas sintéticas, ya que proporciona una síntesis directa en un solo recipiente y facilita la adición de una gran variedad de cationes en la capas octaédricas y aniones en el espacio interlaminar [42]. El fundamento se basa en la nucleación y crecimiento de los cristales de hidróxidos metálicos mediante la adición lenta y controlada de las sales precursoras en condiciones básicas [40].

Su metodología consiste en la adición simultanea de una solución mixta con sales de iones  $M^{2+}/M^{3+}$  y una solución básica a temperatura constante y agitación vigorosa. Como solución básica se utilizan soluciones de NaOH,  $Na_2CO_3$ , KOH y  $NH_4OH$ , las cuales permiten mantener un pH constante en un rango de 7-11 dependiendo de la naturaleza de los iones metálicos. El pH de la coprecipitación es uno de los parámetros más importantes de esta síntesis, dado que afecta directamente en las propiedades químicas, estructurares y texturales de la arcilla. Finalmente, se tiene una etapa de envejecimiento a Temperatura y agitación constante que permite el crecimiento de los cristales [39].

Para el caso del anión interlaminar, se deben de elegir las sales precursoras que tenga mayor afinidad por las arcillas sintéticas y estar presentes en exceso, de lo contrario podrían incorporarse aniones con mayor afinidad y generar reacciones competitivas. Por lo general cuando se requiere una disposición del espacio interlaminar se utilizan sales de nitrato y cloruros, ya que presentan una baja selectividad hacia las capas de la arcilla. En cambio, para el caso del anión carbonato que presenta una mayor afinidad, es necesario realizar la síntesis a condiciones de atmosfera inerte con el fin de evitar la absorción-oxidación del dióxido de carbono atmosférico que generaría iones carbonato in situ [40].

## 2.4 PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN (PAOs)

Esos procesos han surgido como una alternativa prometedora para la eliminación de compuesto tóxicos persistentes en efluentes residuales [20]. El término fue introducido inicialmente por Glaze y colaboradores (1987), los cuales mencionan como principal fuente oxidante al radical hidroxilo. En general, estos procesos permiten producir cambios en la estructura químicas de los contaminantes debido a la oxidación parcial o completa de los compuestos orgánicos, por medio de la generación in situ de especies reactivas altamente oxidantes (ROS) [3]. Dentro de las más utilizadas se encuentra el radical hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ) y sulfato ( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ) con un tiempo de vida media de  $<1 \mu\text{s}$  y  $30\text{-}40 \mu\text{s}$  respectivamente. Se ha demostrado que el  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  es más selectivo a especies orgánicas que presenten grupos donantes de electrones ( $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{OH}$  y enlaces insaturados) en comparación con el  $\cdot\text{OH}$ . Sin embargo, el radical hidroxilo (2.8 V) presenta un mayor poder oxidativo [10], [20], [21], tal como se muestra en la Tabla 2.4.

**Tabla 2.4.** Potencial estándar redox de Especies Altamente Oxidantes [3].

Especie Oxidante	E° (V)
Flúor	3.03
Radical hidroxilo	2.8
Radical sulfato	2.6
Oxígeno atómico	2.42
Ozono	2.07
Peróxido de hidrógeno	1.77
Ion permanganato	1.67
Ácido hipocloroso	1.49
Cloro	1.36
Dióxido de cloro	1.27
Bromo	1.09

Los PAOs se llevan a cabo en 2 etapas, las cuales consisten en la 1) formación de las especies altamente oxidantes y 2) las subsecuentes reacciones de oxidación con los compuestos orgánicos[43]. Por medio de esto, se puede lograr la oxidación completa del compuesto ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  y sales correspondientes) o la producción de moléculas más sencillas inocuas o poco

tóxicas [10]. De acuerdo Domènech et al., estas tecnologías ofrecen las siguientes ventajas sobre los métodos convencionales [44]:

- i. No solo cambian la fase del contaminante (como sucede en los tratamientos de adsorción), sino que lo transforma químicamente.
- ii. Es posible llegar a la mineralización completa del contaminante ( $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$  y sales).
- iii. Usualmente no genera lodos, por lo cual no se requiere un proceso de tratamiento y/o disposición secundaria.
- iv. Sirven para tratar contaminantes refractarios a muy baja concentración (como ppb).
- v. No se forman subproductos de reacción, o se forman en baja concentración y/o inocuos.
- vi. Son ideales para disminuir la concentración de compuestos formados por tratamientos alternativos como la desinfección.
- vii. General mente mejor las propiedades organolépticas del agua tratada.
- viii. En algunos casos consume mucha menos energía que otros métodos.
- ix. Permite transformar contaminantes refractarios en productos tratables luego por métodos más económicos como el tratamiento biológico.
- x. Eliminan efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro.

Anteriormente los PAOs incluían solo el uso de ozono, radiación UV y  $\text{H}_2\text{O}_2$  (homogéneos), sin embargo, hoy en día se incluye el uso de semiconductores (heterogéneo), ultrasonido, cavitación, reacciones fenton, etc [43]. En la Tabla 2.5 se muestra su clasificación por Fotoquímicos y no Fotoquímicos. Siendo las Reacciones Fenton las desarrolladas por este trabajo.

**Tabla 2.5.** Procesos de oxidación Avanzada [4].

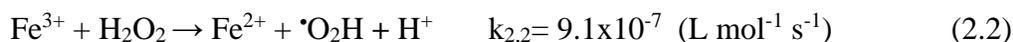
Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
Reacciones Fenton ( $\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2$ )	Fotólisis del agua con UV de vacío
oxidación electroquímica	UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$
Ozonización en medio alcalino	Foto-Fenton (UV/ $\text{Fe}^{+2} / \text{H}_2\text{O}_2$ )
Ozonización catalítica	UV/ $\text{O}_3$
Ultrasonido	Fotocatálisis heterogénea
Radiólisis	UV/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$

### 2.4.1 Procesos Fenton

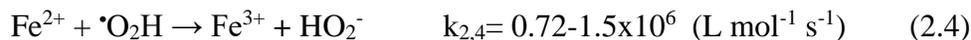
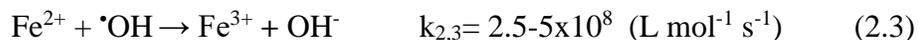
La reacción Fenton fue publicada inicialmente por H. J. H Fenton en 1894, donde reporta la activación del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> por medio de sales de Fe<sup>2+</sup> para la oxidación del Acido Tartárico. [45] El punto clave de este proceso es la generación de radicales hidroxilo los cuales son especies no selectivas que permiten de la degradación de compuestos orgánicos debido a su alto poder oxidante (2.8 V). En las últimas décadas se ha utilizado eficientemente para la remediación de compuestos tóxicos presentes en aguas residuales, además, se han propuesto e investigado los mecanismos y velocidades de reacción del proceso. La ecuación (2.1) es reconocida como Reacción Fenton, siendo la reacción neta y predominante del proceso [13]:



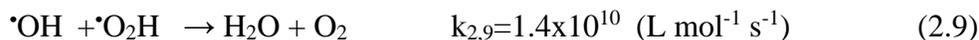
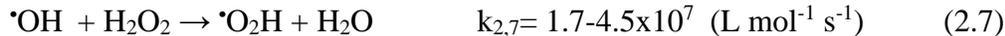
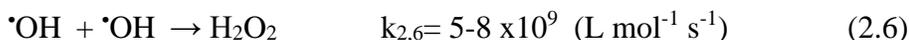
Donde se representan la oxidación de los iones ferrosos (Fe<sup>2+</sup>) a férrico (Fe<sup>3+</sup>) para la descomposición del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Para entender la reacción general, se debe de considerar las reacciones (2)-(9), las cuales se han propuesto en la literatura junto con sus respectivas velocidades reacción [46].



La reducción de los iones férricos (Fe<sup>3+</sup>) se lleva a cabo en presencia de un exceso de peróxido de hidrogeno (2.2), en esta reacción se genera el radical hidroperóxido ( $\cdot\text{O}_2\text{H}$ ), el cual también sirve como oxidante de compuestos orgánicos (1.25 V), sin embargo, este es menos reactivo que el radical hidroxilo (2.8 V). Mientras se tenga presencia de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en el medio, las reacciones (2.1)-(2.2) entran en un ciclo catalítico continuo de Fe<sup>2+</sup> y Fe<sup>3+</sup>, salvo que ocurran reacciones que resulten en la formación de óxidos e hidróxidos insolubles [47]. En seguida se presenta el mecanismo complementario de las reacciones (2.1) y (2.2), las reacciones (2.2)-(2.5) representan las etapas limitantes del proceso Fenton, puesto que en ellas se consume el peróxido de hidrogeno para la regeneración del Fe<sup>2+</sup> a Fe<sup>3+</sup>.

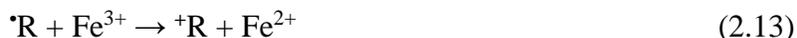


Las reacciones (2.6)-(2.9) corresponden a las reacciones radical-radical y la recombinación del radical hidroxilo.



En base a lo anterior, se ha demostrado que la etapa de iniciación del mecanismo está dada por la ecuación (2.1) y la etapa de terminación por la reacción (2.3) [48]. También se observa que los radicales hidroxilos que se producen en la reacción (2.1) pueden ser consumidos por los iones ferrosos (ecuación (2.3)), por peróxido de hidrogeno (ecuación (2.7)) y por el radical hidroperóxido (ecuación (2.9)). El análisis anterior indica que el peróxido de hidrogeno sirve como generador de radicales hidroxilos, sin embargo, un exceso de este provoca un consumo de estos en reacciones secundarias [13].

Con respecto a las reacciones de degradación de compuestos orgánicos, Nayens y Baeyens, 2003 proponen las siguientes reacciones [48]:



La reacción (2.10) indica la etapa de iniciación con la oxidación del radical de los compuestos orgánicos, formando una especie intermitente ( $\cdot\text{R}$ ) que a su vez reacciona con el peróxido de hidrogeno (2.11), oxígeno disuelto (2.12), con los iones férricos (2.13) y ferrosos (2.14) o su dimerizado (2.15). Esta secuencia de reacciones permite la formación de productos oxidados o la mineralización completa de los compuestos [49]. El proceso Fenton se puede realizar a temperatura ambiente y presión atmosférica, no obstante, para el proceso convencional sea ha establecido un pH óptimo de 3 ya que si se aumenta disminuiría la eficiencia del proceso debido a la precipitación de complejos de hierro, lo cual provoca una inhibición en la



### 2.4.2 Arcillas Sintéticas en Procesos Fenton

Como se mencionó anteriormente, el uso de catalizadores homogéneos presenta varias desventajas como la difícil separación de la solución, mala estabilidad y bajo grado de reutilización [52]. Por ello, los catalizadores heterogéneos han sido ampliamente investigado y aplicados en Procesos Avanzados de Oxidación. Dentro de estos materiales se encuentra las arcillas sintéticas las cuales han presentado una alta eficiencia y estabilidad para su uso como catalizadores, precursores de catalizadores y soportes catalíticos en procesos de remediación de aguas residuales [53].

Xie et al. (2021) reportan un aumento drástico en el número de publicación relacionadas con el uso de arcillas sintéticas en PAOs durante los últimos 3 años, de ellos destaca su aplicación en fotocatalisis y procesos del tipo Fenton heterogéneo, siendo estos mismos los más aplicados para el tratamiento de especies recalcitrantes. Para este último se han incorporado metales como  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$  dentro de la estructura de las arcillas sintéticas, logrando así la activación del  $\text{H}_2\text{O}_2$  como fuente oxidante [10], [54], [55]. Además, los grupos hidroxilo presentes en las capas octaédricas las hace altamente hidrofílicas, lo cual favorece la proximidad hidrofílica del contaminante y el acercamiento del  $\text{H}_2\text{O}_2$  a los sitios activos desencadenado las reacciones oxido-reducción [23]. Sumado a esto, Gou et al. (2020) mencionan que los defectos (vacantes de oxígeno) presentes en las láminas octaédricas podrían favorecer el rendimiento catalítico, puesto que los enlaces desocupados alargan el enlace O-O del  $\text{H}_2\text{O}_2$  favoreciendo la formación de radicales hidroxilo [56]. Por esto, se han realizado estudios que demuestran que las arcillas sintéticas pueden degradar contaminantes en un amplio rango de pH y con alta eficiencia. Como ejemplo, Wang et al. (2014) sintetizaron HDL de Fe(II)-Fe(III) por el método de coprecipitación, los resultados indican una degradación completa del colorante Azul de Metileno (10 mg/L) a una Temperatura de  $25^\circ\text{C}$  y  $\text{pH}=3$  en aproximadamente 1 h [57]. Por otra parte, Bai et al. (2017) obtuvieron eficiencia del 100% para la eliminación de Nitrobenceno (50 mg/L) con LDH-CoFe y  $\text{H}_2\text{O}_2$  a un  $\text{pH}=2.7$  en 3 h. Además, los resultados de reutilización indican una eficiencia del 95% durante los cinco ciclos sucesivos de degradación indicando una buena estabilidad y baja lixiviación de los metales [58].

El uso de diferentes iones metálicos e incorporación de un tercero metal mejora la actividad catalítica, ya que se favorece el reciclaje oxido-reducción de los metales. Wang et al. (2020) sintetizaron por coprecipitación un LDH-CuNiZn para eliminación de fenol, resultado una degradación del 97.8% en 1 h a pH=6.4 y una eficiencia del 96% después de cuatro ciclos de degradación [59].

En la Tabla 2.6. se resumen varios catalizadores basados en LDH aplicados a reacciones del tipo Fenton Heterogéneo.

**Tabla 2.6.** Arcillas sintéticas en Procesos Fenton Heterogéneo

LDH	Método de Síntesis	Contaminante	Condiciones de reacción	Tasa de remoción	Reciclaje
Fe(II)-Fe(III) [57]	Coprecipitación	MB	[MB]=10 mg/L pH=3 [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]=0.01mmol/L [Cat]=0.1 g/L T=25°C	100% en 1 h	-
Co-Fe [58]	Coprecipitación	NB	[NB]=50 mg/L pH=2.7 [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]= 500 mg/L [Cat]=1 g/L	100% en 3h	95% después de 5 ciclos
Co-Cu [10]	Coprecipitación	AHE	[AHE]=20 mg/L pH=6.8 [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]/TOC= 75 T=48 °C [Cat]=1 g/L	89.9% en 120 min	60% después de 4 ciclos
CuNiSn [59]	Coprecipitación	Fenol	pH=6.4 M <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> /M <sub>Fenol</sub> = 75 T=50 °C [Cat]=1 g/L	97.8 % en 1 h	96% después de 4 ciclos
CuNiFe [60]	Coprecipitación	Fenol	pH=6.5 M <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> /M <sub>Fenol</sub> = 37 T=40 °C [Cat]=1 g/L	98.9% en 1 h	97% después de 2 ciclos
CoMnFe [35]	Coprecipitación	4BS	[4BS]=60 mg/L pH=3, T=25 °C [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]=5.30 mmol/L [Cat]=0.5 g/L	97% en 60 min	90% después de 4 ciclos
CuZnFe [61]	Coprecipitación	Paracetamol	[Paracetamol]=0.1 mmol/L T=25 °C [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]=30 mmol/L [Cat]=0.5 g/L	99% en 10 h	-

Continuación **Tabla 2.6.**

LDH	Método de Síntesis	Contaminante	Condiciones de reacción	Tasa de remoción	Reciclaje
MgAlFe [10]	Hidrotermal	MG	[MG]=10 mg/L T=25 °C, pH=6.3 [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]=0.1 mol/L [Cat]=0.10 g/L	99% en 1 h	-
CuMgFe [10]	Coprecipitación	STZ	[STZ]=150 µg/L T=25 °C, pH=7.5 [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]= 4 mmol/L [Cat]=0.5 g/L Irradiación LED-vis	100% en 90 min	90% después de 4 ciclos
NiFe [62]	Coprecipitación	MB	T=25 °C, pH=2 [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]= 0.88 mmol/L [Cat]=0.15 g/L	100% en 1 h	-
CuAl [63]	Hidrotermal	MO	[MO]=20 mg/L T=40 °C, pH=7.5 [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]= 0.5 ml/50 ml [Cat]=20 mg/50 ml	100% en 1.5 h	20.4% después de 5 usos

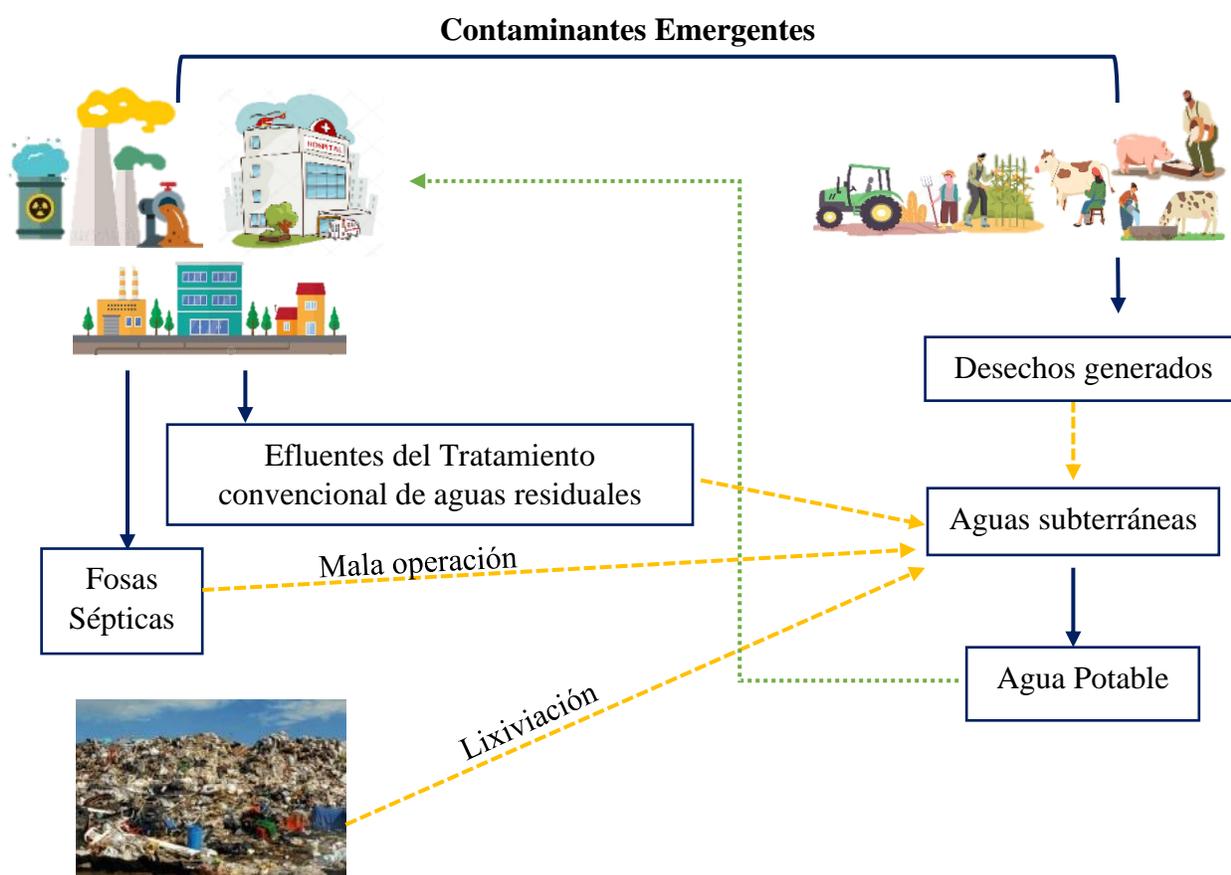
MB: Azul de Metileno, NB: Nitrobenzeno, AHE: Antraquinonas, 4BS: Colorante 4BS, MG: Verde de malaquita, STZ: Sulfatiazol, MO: Naranja de Metilo.

Los reportado anteriormente da merito al uso de los Hidróxidos Dobles Laminares (HDL) en procesos Fenton debido a su estructura laminar, naturaleza no toxica, versatilidad (composición) y eficiencia. Siendo el método de coprecipitación el más utilizado por su facilidad y menor precio en comparación con los métodos Sol-gel e hidrotermal [23].

Por lo tanto, con base a los resultados reportados para HDL se espera que la implementación de los hidróxidos Triple Laminares (HTL) tenga un mayor efecto degradación de compuestos tóxicos. Puesto que estos presentan una morfología textural más definida en comparación con el HDL, permitiendo un mayor contacto del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y los contaminantes con los sitios activos de las láminas octaédricas.

## 2.5. CONTAMINANTES EMERGENTES

Los “contaminantes emergentes” (EC) son sustancias tóxicas que han sido introducidas a los ecosistemas acuáticos por medio de efluentes residuales provenientes principalmente de actividades industriales, domésticas, agrícolas y ganaderas. En la Figura 2.8 se muestra que la mala operación de las fosas sépticas y la posible lixiviación de contaminantes en vertederos contribuye a la acumulación de estos compuestos, además de un mal funcionamiento de los procesos físicoquímicos y biológicos de plantas residuales que no permite la eliminación de estos [15].



**Figura 2.8.** Fuentes de Incorporación de los Contaminantes Emergentes al Medio Ambiente [15].

Su nombre se debe a que anteriormente no se tenía conocimiento sobre su presencia en aguas superficiales y subterráneas. Además, de que aún se desconocen sus posibles efectos a largo plazo sobre la salud, ecosistemas y biodiversidad [18]. Dentro de estos contaminantes se

encuentran los fármacos, cosméticos, pesticidas, productos de cuidado personal, esteroides, hormonas, componentes industriales, colorantes, pigmentos, entre otros. Algunos de ellos se encuentran en concentraciones traza de ng/L y µg/L, sin embargo, la mayoría son persistentes o pseudopersistentes en el medio, debido a que la tasa de remoción o degradación es menor a la tasa de introducción de estos en el medio [15]. Sumado a esto, en la mayoría de los países no existen leyes que permitan la regularización de las concentraciones máximas permisibles en efluentes de agua, siendo esto una grave problemática debido a que estos se siguen introduciendo a los ecosistemas.

Dentro de estos compuestos orgánicos se encuentran los colorantes, los cuales han sido elegidos para evaluar la capacidad de degradación de los materiales sintetizados. Principalmente, los colorantes comprometen la calidad estética de los cuerpos de agua, aumentan la demanda bioquímica y química de oxígeno (DBO y DQO), perjudican el proceso de fotosíntesis, inhiben el crecimiento de plantas, además de introducirse en la cadena alimentaria generando toxicidad, mutagenicidad y carcinogenicidad debido a que son recalcitrantes y bioacumulables [64].

### **2.5.1 Colorantes en medios acuosos**

Los colorantes son compuestos orgánicos solubles conformados por anillos aromáticos (cromógeno) unidos a cadenas laterales (cromóforo) que permiten el fenómeno de resonancia. Este consiste en el desplazamiento o aparición de bandas de absorción en el rango de la luz visible, dando origen al color típico de estos compuestos. Los cromógenos generalmente son estructuras aromáticas como benceno, naftaleno o antraceno y los cromóforos de grupos azo, carbonilo, carbono, nitrógeno-carbono, nitroso, nitro y azufre. Adicionalmente, cuentan con grupos auxotróficos del tipo polares que permiten fijar el colorante a superficies polares como fibras textiles [5].

En la Tabla 2.7 se muestra su clasificación de acuerdo con el grupo cromóforo que lo constituye, además, estos también pueden ser clasificados como: Catiónicos (básicos), aniónicos (ácidos y reactivos) y no iónicos [65].

Tabla 2.7. Clasificación de los Colorantes según su grupo Cromóforo [5].

Familia	Grupo Cromóforo	Ejemplo
Azoicos		
Antraquinonas		
Indigoídes		
Nitrosos		
Nitro		
Triailmetánicos		

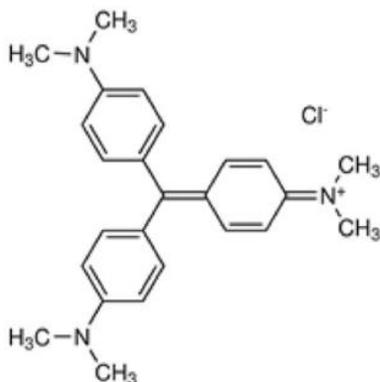
Actualmente, se estima que existen más de 10,000 tipos de colorantes y pigmentos, de los cuales se tiene una producción anual de  $7 \times 10^5$  toneladas [66]. Los cuales se utilizan principalmente en la industria textil, papelera, alimenticia, plásticos, cosméticos, farmacéutica y curtidos principalmente [65], [67].

Una de las principales fuentes de contaminación por colorantes es la causada por la industria textil, ya que cerca del 15-50% de los colorantes usados es desechado en las diferentes etapas de teñido, lavado y secado de las fibras textiles. La mayoría de los efluentes residuales de estas empresas presentan elevados índices de Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO) y Demanda Química de Oxígeno (DQO). Jang et al. 2007 reportaron un DQO de 2300 mg/L y DBO de 800mg/L [68], mientras que Telke et al. 2010 [69] registran 100 y 200 mg/L respectivamente. Esto indica una alta presencia de compuestos orgánicos y baja biodegradabilidad de estos [64], [70].

La persistencia de los colorantes genera una coloración en los cuerpos de agua que limitan la penetración de la luz a través del agua, reduciendo así la tasa de fotosíntesis y reacciones de producción de oxígeno para plantas y especies acuáticas [71]. Además, la presencia y permanencia de estos compuestos ha permitido la bioacumulación en organismos vivos y ecosistemas, generando una baja fertilidad del suelo e introducción en cadenas alimenticias [72]. Las principales afectaciones se deben a su potencial toxicidad, mutagenicidad y la carcinogenicidad en seres vivos [73], [74]. Dentro de estos colorantes se encuentra el Cristal Violeta, el cual fue utilizado como molécula modelo para la aplicación de los Procesos Avanzados de Oxidación.

### 2.5.3 Cristal Violeta

También llamado Violeta básico 3, violeta de genciana y violeta de metilo 10B, es un colorante muy usado debido a su bajo costo y alta solubilidad en agua [75]. Se utiliza principalmente en tinciones biológicas y en teñido de textiles como: algodón, acrílico, nailon, lana, cuero, papel, plásticos y sedas [76]. Además, desde el siglo XIX se ha utilizado farmacológicamente para el tratamiento de hongos, parásitos e infecciones microbianas [6]. Algunos efectos adversos reportados por su exposición en especies acuáticas son: intoxicación mitótica, daño cromosómico, agente cancerígeno (tumores en peces) y hepatocarcinomas en varios órganos (vagina, útero, ovario y vejiga). En humanos es capaz de generar cistitis química, irritación de la piel y de tracto digestivo, insuficiencia respiratoria y renal [64]. La estructura molecular del Cristal Violeta se exhibe en la Figura 2.9.



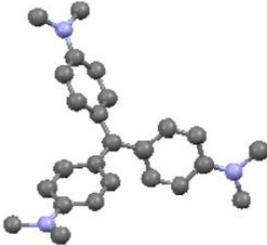
**Figura 2.9.** Estructura química del Cristal Violeta [6].

En los últimos años, se han estudiado diferentes procesos para su eliminación, siendo algunos como: adsorción, coagulación, separación por membrana, tratamiento electroquímico, filtración, floculación, adsorción y algunos procesos de Oxidación Avanzada para su eliminación. Estos últimos representan una buena alternativa a los procesos convencionales, ya que permiten disminuir algunos costos de energéticos además de ser eficientes y tener una alta tasa de reutilización de los materiales utilizados.

#### 2.5.4 Propiedades Fisicoquímicas del Cristal Violeta

El cristal Violeta presenta un color intenso azul-violeta en solución acuosa y en forma sólida presenta cristales verde oscuros con brillo metálico. Forma parte del grupo de colorantes Trifenilmetanos del tipo catiónico [66]. En la Tabla 2.8. Se resumen las propiedades fisicoquímicas de Cristal Violeta.

**Tabla 2.8.** Propiedades Fisicoquímicas Cristal Violeta [6].

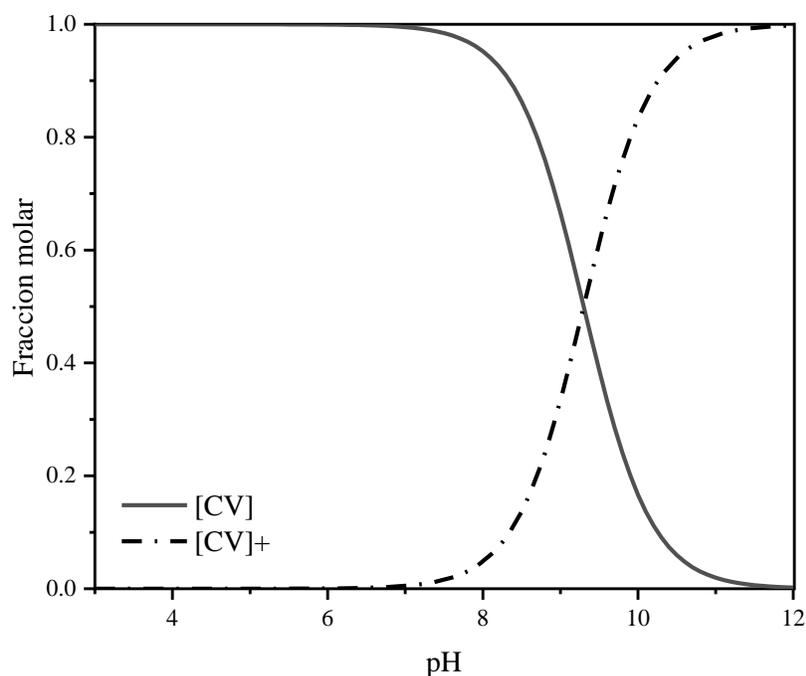
<b>Propiedades Fisicoquímicas del Cristal Violeta</b>	
<b>Estructura</b> [6]	
<b>Formula molecular</b> [76]	$C_{25}H_{30}N_3$
<b>Peso molecular</b> <b>(g/mol)</b> [76]	407.98
<b>Solubilidad (mg/L)</b> [76]	16 g/L a 25°C
<b>pKa</b> [77]	9.3

También, debido a su estructura química este colorante es utilizado como indicador de pH. En condiciones ácidas se encuentra protonada tomando un color amarillo y en su forma desprotonada a  $pH > 2$  la solución se torna de color violeta [78].

El equilibrio de especies del Cristal violeta en solución acuosa presenta la siguiente reacción donde el Cristal violeta se encuentra ionizado a partir de un pH igual a 7 aproximadamente ( $pK_{a1}=9.3$ ) [77], mediante la siguiente reacción:



Para el equilibrio de ionización del Cristal violeta en función de pH del medio acuoso (Diagrama de distribución de Especies) se muestra en la Figura 2.10. Donde se observa que a  $pH < 6$  la estructura se encuentra completamente neutra, a  $pH > 6$  se encuentra parcialmente neutra y positiva, finalmente a  $pH > 9$  la estructura se encuentra totalmente positiva.



**Figura 2.10.** Diagrama de distribución de especies del Cristal Violeta en solución Acuosa.

Con base a la información anterior, se plantea el uso del colorante Cristal violeta como molécula modelo para la implementación del proceso Fenton Heterogéneo utilizando los materiales HDL y HTL.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] F. Cavani, F. Trifiró, and A. Vaccari, "HYDROTALCITE-TYPE ANIONIC CLAYS: PREPARATION, PROPERTIES AND APPLICATIONS.," *Catal Today*, vol. 11, no. 2, pp. 173–301, Dec. 1991, doi: [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(91\)80068-K](https://doi.org/10.1016/0920-5861(91)80068-K).
- [2] H. A. Hamad *et al.*, "Unveiling the exceptional synergism-induced design of Co-Mg-Al layered triple hydroxides (LTHs) for boosting catalytic activity toward the green synthesis of indol-3-yl derivatives under mild conditions," *J Colloid Interface Sci*, vol. 599, pp. 227–244, Oct. 2021, doi: [10.1016/j.jcis.2021.04.083](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.04.083).
- [3] F. Beltrán, "Ozone-UV radiation-hydrogen peroxide oxidation technologies," in *Chemical degradation methods for wastes and pollutants, environmental and industrial applications*, vol. 1, 2003, pp. 1–77. doi: [10.1201/9780203912553.ch1](https://doi.org/10.1201/9780203912553.ch1).
- [4] L. A. Rodríguez Blanco, "DEGRADACIÓN DE SULFONAMIDAS MEDIANTE RADIACIÓN UV Y PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN," Tesis de Maestría, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, 2019.
- [5] N. N. Mahapatra, *Textile Dyes*, 1st ed., vol. 1. Boca Raton: Woodhead Publishing India Pvt, 2016. doi: <https://doi.org/10.1201/b21336>.
- [6] M. v. Revuelta, M. E. C. Villalba, A. S. Navarro, J. A. Güida, and G. R. Castro, "Development of Crystal Violet encapsulation in pectin - Arabic gum gel microspheres," *React Funct Polym*, vol. 106, pp. 8–16, Sep. 2016, doi: [10.1016/j.reactfunctpolym.2016.07.002](https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2016.07.002).
- [7] K. Nava-Andrade, G. G. Carbajal-Arízaga, S. Obregón, and V. Rodríguez-González, "Layered double hydroxides and related hybrid materials for removal of pharmaceutical pollutants from water," *J Environ Manage*, vol. 288, Jun. 2021, doi: [10.1016/j.jenvman.2021.112399](https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112399).
- [8] BRIAN CLEGG, "Hydrogen peroxide," *ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY*. Jun. 10, 2012. Accessed: Jan. 13, 2023. [Online]. Available: <https://www.chemistryworld.com/podcasts/hydrogen-peroxide/3005804.article>
- [9] E. A. Franco Urquiza and M. L. Maspoch Rulduá, "Estructura general de la arcillas utilizadas en la preparación de nanocompuestos poliméricos," *Ingenierías*, vol. XII, pp. 35–41, Jul. 2009.
- [10] Z. H. Xie, H. Y. Zhou, C. S. He, Z. C. Pan, G. Yao, and B. Lai, "Synthesis, application and catalytic performance of layered double hydroxide based catalysts in advanced oxidation processes for wastewater decontamination: A review," *Chemical Engineering Journal*, vol. 414. Elsevier B.V., Jun. 15, 2021. doi: [10.1016/j.cej.2021.128713](https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128713).

- [11] K. M. Parida and L. Mohapatra, “Carbonate intercalated Zn/Fe layered double hydroxide: A novel photocatalyst for the enhanced photo degradation of azo dyes,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 179, pp. 131–139, Jul. 2012, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.10.070>.
- [12] L. Mohapatra and K. M. Parida, “Zn-Cr layered double hydroxide: Visible light responsive photocatalyst for photocatalytic degradation of organic pollutants,” *Sep Purif Technol*, vol. 91, pp. 73–80, May 2012, doi: [10.1016/j.seppur.2011.10.028](https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.10.028).
- [13] A. Babuponnusami and K. Muthukumar, “A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment,” *J Environ Chem Eng*, vol. 2, no. 1, pp. 557–572, 2014, doi: [10.1016/j.jece.2013.10.011](https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.10.011).
- [14] Y. Hong, J. Peng, X. Zhao, Y. Yan, B. Lai, and G. Yao, “Efficient degradation of atrazine by CoMgAl layered double oxides catalyzed peroxymonosulfate: Optimization, degradation pathways and mechanism,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 370, pp. 354–363, Aug. 2019, doi: [10.1016/j.cej.2019.03.127](https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.03.127).
- [15] A. R. Ribeiro, O. C. Nunes, M. F. R. Pereira, and A. M. T. Silva, “An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU,” *Environment International*, vol. 75. Elsevier Ltd, pp. 33–51, Feb. 01, 2015. doi: [10.1016/j.envint.2014.10.027](https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.10.027).
- [16] BioRender, “BioRender.” Accessed: Jan. 13, 2023. [Online]. Available: <https://biorender.com/features/>
- [17] ThermoFisher SCIENTIFIC, “Medidor de pH de sobremesa Orion Star A211.” <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/STARA2110> (accessed Jan. 13, 2023).
- [18] B. Petrie, R. Barden, and B. Kasprzyk-Hordern, “A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring,” *Water Res*, vol. 72, pp. 3–27, Apr. 2015, doi: [10.1016/j.watres.2014.08.053](https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.08.053).
- [19] M. K. Shahid, A. Kashif, A. Fuwad, and Y. Choi, “Current advances in treatment technologies for removal of emerging contaminants from water – A critical review,” *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 442. Elsevier B.V., Sep. 01, 2021. doi: [10.1016/j.ccr.2021.213993](https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.213993).
- [20] T. Olmez-Hanci and I. Arslan-Alaton, “Comparison of sulfate and hydroxyl radical based advanced oxidation of phenol,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 224, no. 1, pp. 10–16, 2013, doi: [10.1016/j.cej.2012.11.007](https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.11.007).
- [21] W. da Oh, Z. Dong, and T. T. Lim, “Generation of sulfate radical through heterogeneous catalysis for organic contaminants removal: Current development, challenges and prospects,” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 194. Elsevier B.V., pp. 169–201, Oct. 05, 2016. doi: [10.1016/j.apcatb.2016.04.003](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.04.003).

- [22] J. I. Martínez-Costa, J. Rivera-Utrilla, R. Leyva-Ramos, M. Sánchez-Polo, and I. Velo-Gala, "Individual and simultaneous degradation of antibiotics sulfamethoxazole and trimethoprim by UV and solar radiation in aqueous solution using bentonite and vermiculite as photocatalysts," *Appl Clay Sci*, vol. 160, pp. 217–225, Aug. 2018, doi: 10.1016/j.clay.2017.12.026.
- [23] Z. Z. Yang *et al.*, "Design and engineering of layered double hydroxide based catalysts for water depollution by advanced oxidation processes: A review," *J Mater Chem A Mater*, vol. 8, no. 8, pp. 4141–4173, Feb. 2020, doi: 10.1039/c9ta13522g.
- [24] X. X. Guo, T. T. Hu, B. Meng, Y. Sun, and Y. F. Han, "Catalytic degradation of anthraquinones-containing H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> production effluent over layered Co-Cu hydroxides: Defects facilitating hydroxyl radicals generation," *Appl Catal B*, vol. 260, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.apcatb.2019.118157.
- [25] J. M. Domínguez and I. Schifter, "LAS ARCILLAS: EL BARRO NOBLE," *Fondo de Cultura Económica, S. A. de CV.*, 1992.
- [26] B. Velde, *Introduction to clay minerals*, vol. 1. London, 1992. doi: <https://doi.org/10.1007/978-94-011-2368-6>.
- [27] E. G. Romero and M. Suárez Barrios, "Las Arcillas: Propiedades y Usos," España, 2001.
- [28] G. Fan, F. Li, D. G. Evans, and X. Duan, "Catalytic applications of layered double hydroxides: Recent advances and perspectives," *Chemical Society Reviews*, vol. 43, no. 20. Royal Society of Chemistry, pp. 7040–7066, Oct. 21, 2014. doi: 10.1039/c4cs00160e.
- [29] M. Rajamathi, T. Grace, and P. v. Kamath, "The many ways of making anionic clays," *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)*, vol. 113, p. 671680, 2001.
- [30] S. Myata, "Anion-Exchange Properties of Hydrotalcite-Like Compounds," *Clays Clay Miner*, vol. 31, pp. 305–311, Aug. 1983, doi: <https://doi.org/10.1346/CCMN.1983.0310409>.
- [31] J. S. Valente, F. Figueras, M. Gravelle, P. Kumbhar, J. Lopez, and J.-P. Besse, "Basic Properties of the Mixed Oxides Obtained by Thermal Decomposition of Hydrotalcites Containing Different Metallic Compositions," *J Catal*, vol. 189, no. 2, pp. 370–381, 2000, doi: <https://doi.org/10.1006/jcat.1999.2706>.
- [32] J. S. Valente, M. Cantú, and F. Figueras, "A Simple Environmentally Friendly Method to Prepare Versatile Hydrotalcite-like Compounds," *Chemistry of Materials*, vol. 20, pp. 1230–1232, Jun. 2008, doi: 10.1021/CM7031306.
- [33] T. Stanimirova, T. Hibino, and V. Balek, "Thermal behavior of Mg–Al–CO<sub>3</sub> layered double hydroxide characterized by emanation thermal analysis," *Journal of Thermal*

- Analysis and Calorimetry*, vol. 84, pp. 473–478, Apr. 2006, doi: <https://doi.org/10.1007/s10973-005-7283-6>.
- [34] J. W. Boclair and P. S. Braterman, “Layered double hydroxide stability. 1. Relative stabilities of layered double hydroxides and their simple counterparts,” *Chem Mater*, vol. 11, pp. 298–302, Jun. 1999, doi: 10.1021/CM980523U.
- [35] X. Wu, B. B. Luo, F. Chen, and F. Yang, “Heterogeneous Fenton degradation of azo dye 4BS over Co–Mn–Fe ternary hydrotalcites,” *Chemical Papers*, vol. 72, no. 10, pp. 2433–2441, Oct. 2018, doi: 10.1007/s11696-018-0489-4.
- [36] R. G. L. Gonçalves *et al.*, “Fenton-like degradation of methylene blue using Mg/Fe and MnMg/Fe layered double hydroxides as reusable catalysts,” *Appl Clay Sci*, vol. 187, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.clay.2020.105477.
- [37] A. E. Liñan González, “SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES BIFUNCIONALES BASADOS EN ARCILLAS CATIONICAS/ANIONICAS Y SU APLICACIÓN AMBIENTAL,” Tesis de Maestría, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, 2020.
- [38] D. Basu, A. Das, K. W. Stöckelhuber, U. Wagenknecht, and G. Heinrich, “Advances in layered double hydroxide (LDH) -based elastomer composites,” *Prog Polym Sci*, vol. 39, no. 3, pp. 594–626, Mar. 2014, doi: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.07.011>.
- [39] S. Daniel and S. Thomas, “Layered double hydroxides: fundamentals to applications,” *Layered Double Hydroxide Polymer Nanocomposites*, vol. 1, pp. 1–76, 2020, doi: 10.1016/B978-0-08-101903-0.00001-X.
- [40] J. He, M. Wei, B. Li, Y. Kang, D. G. Evans, and X. Duan, “Preparation of layered double hydroxides,” *Struct Bond*, vol. 119, pp. 89–119, Dec. 2005, doi: 10.1007/430\_006.
- [41] M. Richetta, P. G. Medaglia, A. Mattoccia, A. Varone, and R. Pizzoferrato, “Layered Double Hydroxides: Tailoring Interlamellar Nanospace for a Vast Field of Applications,” *Journal of Material Science & Engineering*, vol. 06, no. 04, pp. 1–9, 2017, doi: 10.4172/2169-0022.1000360.
- [42] E. L. Crepaldi, P. C. Pavan, and J. B. Valim, “Comparative Study of the Coprecipitation Methods for the Preparation of Layered Double Hydroxides,” *J Braz Chem Soc*, vol. 11, pp. 64–70, Feb. 2000, doi: 10.1590/S0103-50532000000100012.
- [43] E. Hermosillo Arellano, “ELIMINACIÓN DE CARBAMAZEPINA EN SOLUCIÓN ACUOSA MEDIANTE RADICALES  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  Y  $\text{OH}^{\cdot}$  EN SISTEMAS HOMOGÉNEOS,” Tesis de Maestría, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, 2016.

- [44] X. Domènech, W. F. Jardim, and M. I. Litter, *PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN PARA LA ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES*. 2001.
- [45] H. J. H. Fenton, "OXIDATION OF TARTARIC ACID IN PRESECE OF IRON. 899 LXXZII.-Oxictutioiz of Texriaric Acid iia preseizce of Jrolz," *J Chem Soc*, vol. 65, pp. 899–910, 1894, doi: <https://doi.org/10.1039/CT8946500899>.
- [46] A. Y. Sychev and V. G. Isak, "Iron compounds and the mechanisms of the homogeneous catalysis of the activation of O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and of the oxidation of organic substrates," *Russian Chemical Reviews*, vol. 64, pp. 1105–1129, 1995, doi: 10.1070/RC1995v064n12ABEH000195.
- [47] M. A. Tarr, "Fenton and Modified Fenton Methods for Pollutant Degradation," *Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants*, vol. 1, p. 32, Aug. 2003, doi: DOI:10.1201/9780203912553-4.
- [48] E. Neyens and J. Baeyens, "A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique," *J Hazard Mater*, vol. 98, pp. 33–50, Mar. 2003, doi: 10.1016/s0304-3894(02)00282-0.
- [49] I. Velo Gala, "Nuevos Tratamientos de Aguas mediante Tecnologías Integradas basadas en el uso de Procesos Avanzados de Oxidación/Reducción y Carbón Activado," Universidad de Granada, Granada , 2013.
- [50] J. Khatri, P. v. Nidheesh, T. S. Anantha Singh, and M. Suresh Kumar, "Advanced oxidation processes based on zero-valent aluminium for treating textile wastewater," *Chemical Engineering Journal*, vol. 348, pp. 67–73, Sep. 2018, doi: 10.1016/j.cej.2018.04.074.
- [51] Y. Zhu *et al.*, "TiO<sub>2</sub>/ Schwertmannite nanocomposites as superior co-catalysts in heterogeneous photo- Fenton process," *Journal of Environmental Sciences*, vol. 80, pp. 208–217, Jun. 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jes.2018.12.014>.
- [52] K. H. Chan and W. Chu, "Degradation of atrazine by cobalt-mediated activation of peroxymonosulfate: Different cobalt counteranions in homogenous process and cobalt oxide catalysts in photolytic heterogeneous process," *Water Res*, vol. 43, no. 9, pp. 2513–2521, 2009, doi: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.02.029>.
- [53] D. G. Evans and X. Duan, "Preparation of layered double hydroxides and their applications as additives in polymers, as precursors to magnetic materials and in biology and medicine," *Chemical Communications*, no. 5, pp. 485–496, 2006, doi: 10.1039/B510313B.
- [54] A. D. Bokare and W. Choi, "Review of iron-free Fenton-like systems for activating H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in advanced oxidation processes," *J Hazard Mater*, vol. 275, pp. 121–135, Jun. 2014, doi: 10.1016/j.jhazmat.2014.04.054.

- [55] A. R. Ribeiro, O. C. Nunes, M. F. R. Pereira, and A. M. T. Silva, "An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU," *Environ Int*, vol. 75, pp. 33–51, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.10.027>.
- [56] X. X. Guo, T. T. Hu, B. Meng, Y. Sun, and Y.-F. Han, "Catalytic degradation of anthraquinones-containing H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> production effluent over layered Co-Cu hydroxides: Defects facilitating hydroxyl radicals generation," *Appl Catal B*, vol. 260, p. 118157, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118157>.
- [57] Q. Wang, S. Tian, J. Long, and P. Ning, "Use of Fe(II)Fe(III)-LDHs prepared by coprecipitation method in a heterogeneous-Fenton process for degradation of Methylene Blue," *Cat. Today*, vol. 224, pp. 41–48, Apr. 2014, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.11.031>.
- [58] J. Bai, Y. Liu, X. Yin, H. Duan, and J. Ma, "Efficient removal of nitrobenzene by Fenton-like process with Co-Fe layered double hydroxide," *Appl Surf Sci*, vol. 416, pp. 45–50, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.04.117>.
- [59] H. Wang, Z. Zhang, M. Jing, S. Tang, Y. Wu, and W. Liu, "Synthesis of CuNiSn LDHs as highly efficient Fenton catalysts for degradation of phenol," *Appl Clay Sci*, vol. 186, Mar. 2020, doi: [10.1016/j.clay.2019.105433](https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105433).
- [60] H. Wang, M. Jing, Y. Wu, W. Chen, and Y. Ran, "Effective degradation of phenol via Fenton reaction over CuNiFe layered double hydroxides," *J Hazard Mater*, vol. 353, pp. 53–61, Jul. 2018, doi: [10.1016/j.jhazmat.2018.03.053](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.03.053).
- [61] H. Lu *et al.*, "Fenton-Like Catalysis and Oxidation/Adsorption Performances of Acetaminophen and Arsenic Pollutants in Water on a Multimetal Cu–Zn–Fe-LDH," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 8, no. 38, pp. 25343–25352, Sep. 2016, doi: [10.1021/acsami.6b08933](https://doi.org/10.1021/acsami.6b08933).
- [62] Q. Wang, X. Wang, and B. Tian, "Catalytic performances of Ni/Fe layered double hydroxides fabricated via different methods in Fenton-like processes," *Water Sci Technol*, vol. 77, no. (11-12), pp. 2772–2780, 2018, doi: [10.2166/wst.2018.265](https://doi.org/10.2166/wst.2018.265).
- [63] J. Li *et al.*, "A novel three-dimensional hierarchical CuAl layered double hydroxide with excellent catalytic activity for degradation of methyl orange," *RSC Adv*, vol. 7, no. 46, pp. 29051–29057, 2017, doi: [10.1039/c7ra03848h](https://doi.org/10.1039/c7ra03848h).
- [64] B. Lellis, C. Z. Fávaro-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](https://doi.org/10.1016/j.biori.2019.09.001).
- [65] M. T. Yagub, T. K. Sen, S. Afroze, and H. M. Ang, "Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review," *Adv Colloid Interface Sci*, vol. 209, pp. 172–184, 2014, doi: [10.1016/j.cis.2014.04.002](https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.04.002).

- [66] Y. R. Huang, Y. Kong, H. Z. Li, and X. M. Wei, "Removal of crystal violet by ultraviolet/persulfate: Effects, kinetics and degradation pathways," *Environ Technol Innov*, vol. 18, May 2020, doi: 10.1016/j.eti.2020.100780.
- [67] I. Kabdaşlı, O. Tünay, and D. Orhon, "Wastewater control and management in a leather tanning district," *Water Science and Technology*, vol. 40, no. 1, pp. 261–267, 1999, doi: [https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(99\)00393-5](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(99)00393-5).
- [68] M. Jang, B.-G. Jung, N.-C. Sung, and Y.-C. Lee, "Decolorization of textile plant effluent by *Citrobacter* sp. strain KCTC 18061P," *J Gen Appl Microbiol*, vol. 53, no. 6, pp. 339–343, Oct. 2007, doi: 10.2323/jgam.53.339.
- [69] A. A. Telke, S. M. Joshi, S. U. Jadhav, D. P. Tamboli, and S. P. Govindwar, "Decolorization and detoxification of Congo red and textile industry effluent by an isolated bacterium *Pseudomonas* sp. SU-EBT," *Biodegradation*, vol. 21, pp. 283–293, Sep. 2010, doi: <https://doi.org/10.1007/s10532-009-9300-0>.
- [70] M. M. M. Islam, S. Shafi, S. A. Bandh, and N. Shameem, "Chapter 3 - Impact of environmental changes and human activities on bacterial diversity of lakes," in *Freshwater Microbiology*, S. A. Bandh, S. Shafi, and N. Shameem, Eds. Academic Press, 2019, pp. 105–136. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817495-1.00003-7>.
- [71] M. M. Hassan and C. M. Carr, "A critical review on recent advancements of the removal of reactive dyes from dyehouse effluent by ion-exchange adsorbents," *Chemosphere*, vol. 209, pp. 201–219, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.06.043.
- [72] 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, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.ecoenv.2021.113160.
- [73] A. Mudhoo, D. L. Ramasamy, A. Bhatnagar, M. Usman, and M. Sillanpää, "An analysis of the versatility and effectiveness of composts for sequestering heavy metal ions, dyes and xenobiotics from soils and aqueous milieus," *Ecotoxicol Environ Saf*, vol. 197, Jul. 2020, doi: 10.1016/j.ecoenv.2020.110587.
- [74] R. Patil *et al.*, "Chapter 8 - Constructed wetland: a promising technology for the treatment of hazardous textile dyes and effluent," in *Development in Wastewater Treatment Research and Processes*, M. Shah, S. Rodriguez-Couto, and J. Biswas, Eds. Elsevier, 2022, pp. 173–198. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85583-9.00016-8>.
- [75] H. Ait Ahsaine, Z. Anfar, M. Zbair, M. Ezahri, and N. el Alem, "Adsorptive removal of methylene blue and crystal violet onto micro-mesoporous Zr 3 O/activated carbon composite: A joint experimental and statistical modeling considerations," *J Chem*, vol. 2018, pp. 1–14, 2018, doi: 10.1155/2018/6982014.

- [76] Y. Miyah, A. Lahrichi, M. Idrissi, S. Boujraf, H. Taouda, and F. Zerrouq, "Assessment of adsorption kinetics for removal potential of Crystal Violet dye from aqueous solutions using Moroccan pyrophyllite," *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, vol. 23, pp. 20–28, Jun. 2016, doi: 10.1016/j.jaubas.2016.06.001.
- [77] E. Adams, "The antibacterial action of crystal violet," *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, vol. 19, no. 12, pp. 821–826, 1967, doi: 10.1111/j.2042-7158.1967.tb09550.x.
- [78] B. C. S. Ferreira, F. S. Teodoro, A. B. Mageste, L. F. Gil, R. P. de Freitas, and L. V. A. Gurgel, "Application of a new carboxylate-functionalized sugarcane bagasse for adsorptive removal of crystal violet from aqueous solution: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies," *Ind Crops Prod*, vol. 65, pp. 521–534, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.10.020>.
- [79] G. Mishra, B. Dash, and S. Pandey, "Layered double hydroxides: A brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials," *Appl Clay Sci*, vol. 153, pp. 172–186, Mar. 2018, doi: 10.1016/j.clay.2017.12.021.
- [80] B. H. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, 1st ed., vol. 1. John Wiley & Sons, 2004.
- [81] V. S. Ramachandran and J. J. Beaudoin, *HANDBOOK OF ANALYTICAL TECHNIQUES IN CONCRETE SCIENCE AND TECHNOLOGY: Principles, Techniques and Applications*, 1st ed., vol. 1. Norwich, New York: William Andrew Publishing, LLC, 2001.
- [82] V. Shatokha, *Sintering: Methods and Products*, vol. 1. InTech, 2012.
- [83] J. Clavijo, "Caracterización de materiales a través de medidas de microscopía electrónica de barrido (SEM)," Bogotá, Mar. 2012.
- [84] P. Gabbott, Ed., *Principles and applications of Thermal Analysis*, 1st ed., vol. 1. Blackwell Publishing, 2008.
- [85] E. Padilla Ortega, "ADSORCIÓN DE METALES PESADOS EN SOLUCIÓN ACUOSA SOBRE ARCILLAS NATURALES, MODIFICADAS Y BIONANOCOMPOSITES," Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, 2013.
- [86] S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas, and M. Thommes, *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*, vol. 16. Dordrecht, The Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 2004. doi: 10.1007/978-1-4020-2303-3.
- [87] E. P. Barrett, L. G. Joyner, and P. P. Halenda, "Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms.," *J Am Chem Soc*, vol. 73, pp. 373–380, 1951.

- [88] B. C. Lippens and J. H. de Boer, "Studies on pore systems in catalysts: V. The t method," *J Catal*, vol. 4, no. 3, pp. 319–323, 1965, doi: [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(65\)90307-6](https://doi.org/10.1016/0021-9517(65)90307-6).
- [89] N. T. Nivangune, V. v. Ranade, and A. A. Kelkar, "MgFeCe Ternary Layered Double Hydroxide as Highly Efficient and Recyclable Heterogeneous Base Catalyst for Synthesis of Dimethyl Carbonate by Transesterification," *Catal Letters*, vol. 147, no. 10, pp. 2558–2569, Oct. 2017, doi: [10.1007/s10562-017-2146-x](https://doi.org/10.1007/s10562-017-2146-x).
- [90] E. D. Isaacs-Paez, R. Leyva-Ramos, A. Jacobo-Azuara, J. M. Martínez-Rosales, and J. v. Flores-Cano, "Adsorption of boron on calcined AlMg layered double hydroxide from aqueous solutions. Mechanism and effect of operating conditions," *Chemical Engineering Journal*, vol. 245, pp. 248–257, Jun. 2014, doi: [10.1016/j.cej.2014.02.031](https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.02.031).
- [91] R. Rojas, F. Bruna, C. P. de Pauli, M. Ángeles Ulibarri, and C. E. Giacomelli, "The effect of interlayer anion on the reactivity of Mg-Al layered double hydroxides: Improving and extending the customization capacity of anionic clays," *J Colloid Interface Sci*, vol. 359, no. 1, pp. 136–141, Jul. 2011, doi: [10.1016/j.jcis.2011.03.056](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.03.056).
- [92] D. R. Martínez and G. G. Carbajal, "Hidróxidos dobles laminares: arcillas sintéticas con aplicaciones en nanotecnología," 2012. [Online]. Available: [www.saber.ula.ve/avancesenquimica](http://www.saber.ula.ve/avancesenquimica)
- [93] H. Wang, Z. Yang, F. Meng, W. Yin, and Y. Wu, "Effects of preparation methods on the property and hydrodesulfurization activity of NiAlZrW catalysts derived from tungstate intercalated NiAlZr layered double hydroxides," *Fuel*, vol. 228, pp. 332–341, Sep. 2018, doi: [10.1016/j.fuel.2018.04.125](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.04.125).
- [94] E. Oviedo, P. Ayrault, S. Brunet, and C. Linares, "Synthesis and characterization of tertiary hydrotalcites and their oxides: Me<sup>2+</sup> Fe<sup>3+</sup> Al<sup>3+</sup> (Me<sup>2+</sup> = Co<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> o Zn<sup>2+</sup>)," *Revista Ingeniería UC*, vol. 24, no. 3, pp. 341–350, 2017.
- [95] H. Wang, Z. Yang, X. Zhan, Y. Wu, and M. Li, "NiAlZrW hydrodesulfurization catalysts derived from tungstate intercalated NiAlZr layered double hydroxides," *Fuel Processing Technology*, vol. 160, pp. 178–184, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.02.032>.
- [96] W. Li *et al.*, "3D hierarchical honeycomb structured MWCNTs coupled with CoMnAl-LDO: Fabrication and application for ultrafast catalytic degradation of bisphenol A," *RSC Adv*, vol. 5, no. 12, pp. 8859–8867, 2015, doi: [10.1039/c4ra15339a](https://doi.org/10.1039/c4ra15339a).
- [97] K. S. W. Sing *et al.*, "Reporting physisorption data for gas/solid systems.," *Pure Applied Chemistry*, vol. 57, pp. 603–619, 1985.

- [98] V. Rives, O. Prieto, A. Dubey, and S. Kannan, “Synergistic effect in the hydroxylation of phenol over CoNiAl ternary hydrotalcites,” *J Catal*, vol. 220, no. 1, pp. 161–171, Nov. 2003, doi: 10.1016/S0021-9517(03)00245-8.
- [99] H. Li, J. Shang, Z. Yang, W. Shen, Z. Ai, and L. Zhang, “Oxygen Vacancy Associated Surface Fenton Chemistry: Surface Structure Dependent Hydroxyl Radicals Generation and Substrate Dependent Reactivity,” *Environmental Science & Technology*, vol. 51, no. 10, pp. 5685–5694, Apr. 2017, doi: 10.1021/acs.est.7b00040.
- [100] O. P. Kumar *et al.*, “Nanoscale ZrRGOCuFe layered double hydroxide composites for enhanced photocatalytic degradation of dye contaminant,” *Mater Sci Semicond Process*, vol. 128, Jun. 2021, doi: 10.1016/j.mssp.2021.105748.
- [101] J. R. Torres-Luna, R. Ocampo-Pérez, M. Sánchez-Polo, J. Rivera Utrilla, I. Velo-Gala, and L. A. Bernal-Jacome, “Role of HO $\cdot$  and SO $_4^{\cdot-}$  radicals on the photodegradation of remazol red in aqueous solution,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 223, pp. 155–163, May 2013, doi: 10.1016/j.cej.2013.02.127.
- [102] R. Ocampo-Pérez, M. Sánchez-Polo, J. Rivera-Utrilla, and R. Leyva-Ramos, “Degradation of antineoplastic cytarabine in aqueous phase by advanced oxidation processes based on ultraviolet radiation,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 165, no. 2, pp. 581–588, Dec. 2010, doi: 10.1016/j.cej.2010.09.076.
- [103] Y. Zhan, H. Li, and Y. Chen, “Copper hydroxyphosphate as catalyst for the wet hydrogen peroxide oxidation of azo dyes,” *J Hazard Mater*, vol. 180, no. 1, pp. 481–485, 2010, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.04.055>.
- [104] Y. Sun *et al.*, “Revealing the active species of Cu-based catalysts for heterogeneous Fenton reaction,” *Appl Catal B*, vol. 258, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.apcatb.2019.117985.