

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

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

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

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

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

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

Vol. 25, nro. 55, e2393, 2022

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

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



---

#### Cómo citar / How to cite

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

---

## Resumen

Existe la necesidad de diseñar nuevas tecnologías para el tratamiento de aguas residuales, con mayor eficiencia y alcance de aplicación ingenieril. Entre dichas tecnologías, los procesos avanzados de oxidación (AOP, por sus siglas en inglés) han demostrado alta eficiencia y potencial aplicación en la degradación de contaminantes peligrosos. Las reacciones Fenton y tipo Fenton constituyen el grupo de AOP de uso más extendido, debido a su gran poder oxidante y viabilidad de aplicación. Los óxidos de hierro, estables, no tóxicos y abundantes, han sido ampliamente estudiados como catalizadores de sistemas tipo Fenton. El objetivo del presente estudio fue mostrar el estado actual sobre los avances recientes en la aplicación de los óxidos de hierro como catalizadores en este tipo de sistemas. Metodológicamente, se realizó una revisión bibliográfica sistemática sobre óxidos de hierro empleados en procesos tipo Fenton, usando la base de datos **Scopus** con una fórmula de búsqueda que incluyó los descriptores y operadores booleanos apropiados. Como resultado, se identificó, clasificó y analizó una amplia variedad de estructuras con diferentes características y desempeño catalítico. En conclusión, las especies más estudiadas como catalizadores han sido magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), goethita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) y ferrihidrita ( $\text{FeOOH}$ ), mostrando diferentes niveles de degradación de contaminantes orgánicos, dependiendo del tipo de sustrato, pH, temperatura y concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Además, se describieron algunas modificaciones enfocadas a mejorar su eficiencia catalítica: empleo de radiación UV-Vis, incorporación de Fe metálico ( $\text{Fe}^0$ ) o metales de transición (Co, Cu y Mn), soportes catalíticos y control de la morfología de partículas.

## Palabras clave

Catalizador heterogéneo, óxido de hierro, proceso avanzado de oxidación, reacción Fenton, tecnología de remoción de contaminante.

## Abstract

The designing of new technologies for wastewater treatment is needed. These procedures should have greater efficiency and broad engineering application scope. Among these technologies, the advanced oxidation processes (AOP) have shown high efficiency and potential application in the degradation of hazardous pollutants. Fenton and Fenton-type reactions constitute the most widely used group of AOPs, due to their great oxidizing power and feasibility of application. The iron oxides are stable, non-toxic, and abundant; they have been extensively studied as catalysts for Fenton-type systems. The aim of this work is to show the state of the art on the application of iron oxides as catalysts in these systems. Methodologically, a systematic bibliographic review was carried out on the iron oxides used in Fenton-type processes, using the **Scopus** database with a search formula that included the appropriate descriptors and boolean operators. As a result, a wide variety of structures with different characteristics and catalytic performance were identified, classified, and analyzed. As conclusion, the most studied species like heterogeneous Fenton catalysts have been magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), hematite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), goethite ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) and ferrihydrite ( $\text{FeOOH}$ ). They show different levels of degradation of organic contaminants, depending on the type of substrate, pH, temperature, and concentration of  $\text{H}_2\text{O}_2$ . In addition, some modifications focused on improving the catalytic efficiency were described: the use of UV-Vis radiation, incorporation of metallic Fe ( $\text{Fe}^0$ ) or transition metals (Co, Cu and Mn), catalytic supports, and the control of particle morphology.

## Keywords

Heterogeneous catalyst, iron oxide, advanced oxidation process, Fenton reaction, pollutant removal technology.

## 1. INTRODUCCIÓN

El agua es el componente más importante y esencial para diversas especies, para el medio ambiente y los seres humanos [1]. La contaminación de este recurso, debida a la liberación de sustancias químicas provenientes de actividades industriales o domésticas, se ha convertido en un problema ambiental de gran impacto y de especial interés para la sociedad y la industria en general debido a que afecta negativamente el bienestar de los organismos vivos y la salud humana [2]. Por esta razón, el diseño de tratamientos de descontaminación constituye un gran desafío para la comunidad científica en todo el mundo [3].

Un proceso de purificación de aguas generalmente consiste en varios pasos sucesivos, que involucran diferentes procedimientos físicos y/o biológicos de sedimentación, floculación, coagulación, filtración, degradación con microorganismos, entre otros [4]. La selección del método a utilizar dependerá de las características de las aguas residuales; cada tratamiento tiene sus propias limitaciones no sólo en términos de costos, sino también en términos de eficiencia, factibilidad, impacto ambiental, producción de lodos, dificultad de operación, requisitos de pretratamiento y formación de subproductos potencialmente tóxicos [4].

Algunas ventajas de estos procedimientos incluyen su facilidad de implementación, ya que no requieren equipos sofisticados o de difícil operación, con lo cual son viables económicamente. Sin embargo, en los tratamientos físicos, como la adsorción, los contaminantes no se degradan, sino que se concentran o se transfieren a otras fases, generando así material de desecho secundario, lo que constituye una gran desventaja en su aplicación [5]. Adicionalmente, concentraciones altas del contaminante saturan fácilmente la superficie del adsorbente, reduciendo su poder de adsorción y requiriendo, en algunos casos, formas complejas de reactivación. Por otro lado, el uso de microorganismos para la biodegradación de contaminantes orgánicos es sencilla y económicamente atractiva, pero requiere manejo cuidadoso y mantenimiento de los cultivos de microorganismos y tiende a presentar cinéticas lentas. Además, es ineficiente para ciertas moléculas [4]. Si las moléculas a degradar son tóxicas o si sus concentraciones son relativamente bajas, las poblaciones de microorganismos no prosperan en dicho medio y por lo tanto el proceso biológico llega a ser ineficiente. Por otra parte, dentro de los múltiples procesos químicos que se han publicado en los últimos años, los Procesos Avanzados de Oxidación (AOP, por sus siglas en inglés) sobresalen como una alternativa muy prometedora en el tratamiento de aguas residuales [6] - [9]. Vale la pena anotar que, generalmente las plantas de tratamiento de aguas residuales involucran varias etapas, entre las cuales los procesos avanzados de oxidación pueden ubicarse en los pasos finales de todo el proceso.

Los AOP, propuestos por primera vez en 1987 [10], se definen como un conjunto de procesos de tratamiento químico de aguas residuales, diseñados para la degradación de contaminantes orgánicos presentes en medio acuoso [9], [11]. Estos procesos se caracterizan principalmente por la generación *in situ* de radicales libres, para lo cual utilizan diferentes agentes oxidantes como precursores [12], [13]. Múltiples métodos, como la reacción clásica Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ), foto-Fenton, ( $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ), Fenton-heterogéneo (usando  $\text{H}_2\text{O}_2$  y especies sólidas de hierro), ozonización catalítica, fotocátalisis, proceso  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ , etc., se clasifican como AOP [2], [9], [14].

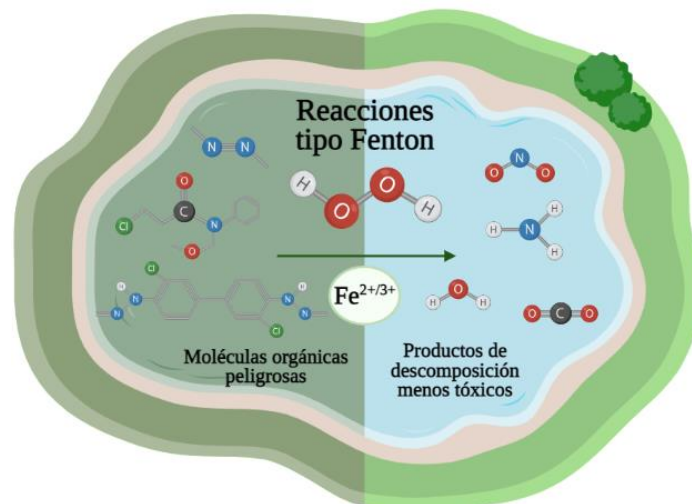
Las especies reactivas de oxígeno (ROS, por sus siglas en inglés) representan oxidantes fuertes que pueden iniciar los AOP para degradar contaminantes a moléculas simples y no tóxicas. Los radicales libres son átomos o moléculas que contienen al menos un electrón desapareado, como el radical hidroxilo ( $\text{HO}^\bullet$ ), el radical anión superóxido ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ), el radical perhidroxilo ( $\text{HO}_2^\bullet$ ) o el radical alcoxilo ( $\text{RO}^\bullet$ ) [15]. Los rasgos característicos de estas especies, como son su naturaleza no selectiva, alta reactividad y poderosas capacidades oxidantes, las

hacen potencialmente útiles para degradar una amplia gama de contaminantes orgánicos [16].

Con el fin de generar radicales activos de manera más eficiente y mejorar las características de las tecnologías basadas en AOP, se han adoptado diferentes métodos de activación, entre ellos los que involucran adición de metales de transición. Dada su alta eficiencia y fácil control, dichos métodos han generado gran impacto y se han estudiado exhaustivamente [12], [7], [17]. En comparación con otros métodos, la activación por metales de transición y sus respectivos óxidos es fácil de escalar y tiene las ventajas de un bajo consumo de energía y gran actividad [13], [18]. El uso de especies de metales de transición como Fe, Ni, Mn, Cu y Zn, mejora el poder oxidante y reduce la cantidad necesaria de los agentes empleados. Además, su capacidad catalítica conduce a una eliminación más rápida de contaminantes orgánicos [19]. Dentro de este grupo, los óxidos de hierro, compuestos de naturaleza ubicua, que poseen estructuras oxigenadas con sitios catiónicos, propiedades oxidorreductoras y acidez-basicidad moderadas [20] y que se han empleado en una variedad de formas para el tratamiento de aguas residuales [21], dada su disponibilidad abundante, escasa o nula toxicidad, alta estabilidad y actividad catalítica [22], aparecen como una gran alternativa para mejorar el rendimiento de los AOP.

Entre los AOP que han empleado óxidos de hierro, el proceso Fenton se ha considerado como el método más potente, eficaz, energéticamente eficiente, rentable y menos tedioso para usarse como alternativa en el tratamiento de aguas contaminadas con compuestos orgánicos (Figura 1). Estos procesos no requieren equipos sofisticados o reactivos costosos y son ecológicamente viables [5]. La reacción de Fenton fue descrita por primera vez en 1894 por Henry J. Fenton, quien observó la oxidación del ácido tartárico por acción de peróxido de hidrógeno en presencia de iones ferrosos  $\text{Fe}^{2+}$  [23]. Sin embargo, no fue hasta la década de 1960, cuando se aplicó por primera vez a la eliminación de compuestos orgánicos peligrosos [5]. El presente artículo muestra una revisión crítica de los sistemas tipo Fenton que han usado óxidos de hierro como catalizadores en la degradación de moléculas orgánicas.

De manera general, se discuten las condiciones de reacción y las características diferenciales entre los principales óxidos de hierro. Además, se informan los avances más relevantes que han conseguido mejoras en la eficiencia de los procesos tipo Fenton, destacando la importancia de los métodos de síntesis y de caracterización de los catalizadores.



**Figura 1.** Reacciones tipo Fenton como alternativa al problema ambiental de contaminación química del agua. Fuente: Elaboración propia.

## 2. METODOLOGÍA

La revisión bibliográfica se realizó empleando la base de datos **Scopus**, para lo cual se emplearon los siguientes descriptores conectados mediante operadores booleanos (*OR*, *AND*): (“*Fenton reaction*” *OR* “*Fenton process*” *OR* “*Fenton system*” *OR* “*Fenton-type reaction*” *OR* “*Fenton-like reaction*” *OR* “*Fenton-type process*” *OR* “*Fenton-like process*” *OR* “*Fenton-type system*” *OR* “*Fenton-like system*” *OR* “*Advanced Oxidation processes*”) *AND* (“*iron oxide*” *OR* “*iron oxides*” *OR* “*iron species*” *OR* “*iron hydroxide*” *OR* “*iron oxyhydroxide*”). Los descriptores empleados fueron previamente validados en [www.sciencedirect.com/topics](http://www.sciencedirect.com/topics). Dentro de los criterios de búsqueda se solicitó que los descriptores se localizaran como parte del título, el resumen y las palabras clave de los documentos (*Article title*, *abstract*, *Keywords*). La búsqueda se enmarcó cronológicamente entre los años 2000 y 2021. Esta exploración inicialmente arrojó 1163 documentos (Figura 2a), 12 documentos secundarios (no disponibles directamente en *Scopus*) y 611 patentes. Todos los documentos se clasificaron inicialmente por áreas (se escogieron las áreas de conocimiento con porcentajes de documentos iguales o superiores al 9 % (Figura 2b), para luego realizar la filtración de documentos y obtener sólo artículos de investigación, *reviews* (*artículos de revisión*) y capítulos de libro (Figura 2c).

Posteriormente, el material bibliográfico se seleccionó de acuerdo con la información proporcionada en el título de cada documento. Luego de esta selección, el volumen de documentos se redujo ostensiblemente para revisar los *abstracts*. La revisión de los resúmenes permitió finalmente seleccionar un número reducido, pero importante, de alrededor de 160 artículos (de investigación y de revisión) que fueron totalmente leídos y analizados para alcanzar la redacción del presente artículo. La Figura 2 muestra algunos resultados relevantes de la búsqueda en *Scopus*. Según ello, es evidente el número creciente de publicaciones científicas, en los últimos años, relacionadas con la reacción Fenton catalizada por óxidos de hierro.

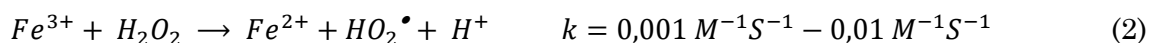
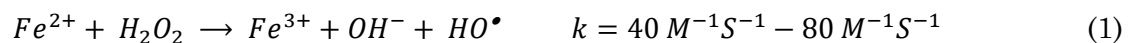
Además de la selección realizada mediante *Scopus*, se revisaron artículos clásicos sobre la temática estudiada, publicados antes del año 2000. También se revisaron artículos conocidos previamente por los autores y que no fueron localizados por el motor de búsqueda, por no hacer parte de la base *Scopus*.

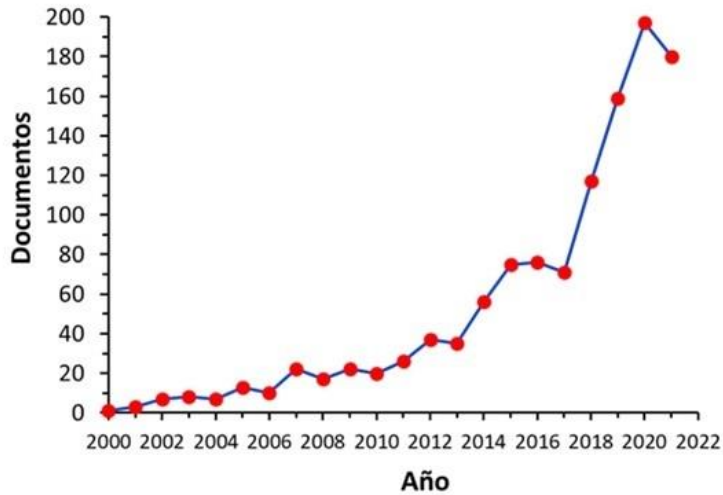
## 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

### 3.1 Estudio del sistema Fenton

#### 3.1.1 Sistema Fenton convencional

En la reacción de Fenton clásica, el peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) y los iones ferrosos ( $Fe^{2+}$ ) (reactivos de Fenton) se ponen en contacto en una disolución acuosa a pH ácido, presión atmosférica y temperatura ambiente [23], para producir ROS (1) y (2) [13], [24].





(a)



(b)



(c)

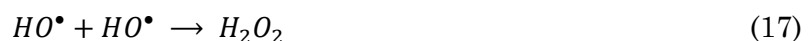
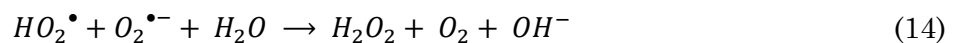
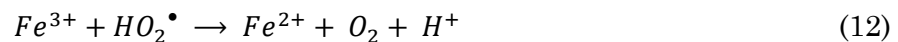
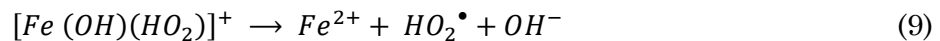
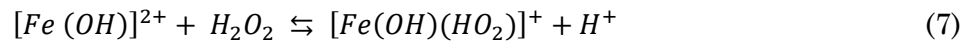
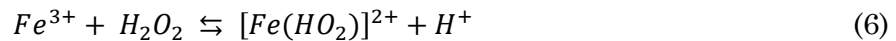
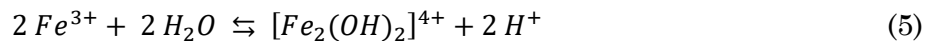
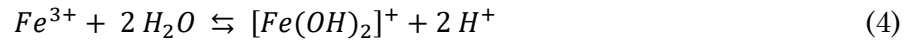
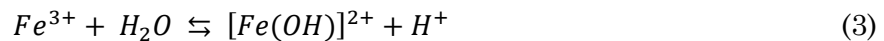
**Figura 2.** Algunos resultados globales de la búsqueda realizada en la base de datos *Scopus*, sobre la temática de la reacción Fenton catalizada por óxidos de hierro. **a)** Tendencia de las publicaciones por año (entre enero del año 2000 y diciembre de 2021). **b)** Clasificación de las publicaciones por áreas de conocimiento. **c)** Selección de publicaciones por tipo de documentos. Fuente: Elaboración propia.

Los sitios activos en el proceso Fenton se derivan de iones  $Fe^{2+}$ , que sirven como catalizadores para descomponer las moléculas de  $H_2O_2$  en numerosos radicales hidroxilos ( $HO\cdot$ ) [25]. Mientras tanto, el ion férrico  $Fe^{3+}$  generado puede reducirse por el exceso de  $H_2O_2$ , permitiendo la regeneración de iones  $Fe^{2+}$  (2) en un mecanismo cíclico eficaz [23]. En esta última reacción (2), que se conoce como “tipo Fenton”, se produce una segunda clase de

radical, el radical perhidroxilo ( $\text{HO}_2^\bullet$ ), especie capaz de oxidar moléculas orgánicas, pero menos eficiente que el radical  $\text{HO}^\bullet$  debido a su menor potencial redox ( $E^0 = 1,50 \text{ V}$  vs.  $E^0 = 2,73 \text{ V}$ ) [24], [26], [27].

El estudio de un modelo cinético referente a la descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  por iones  $\text{Fe}^{3+}$  en solución acuosa homogénea [28], detalla la importancia de considerar diferentes grupos de reacciones, así: hidrólisis de Fe (III) (3) – (5); reacciones de iniciación, que incluyen la formación de complejos Fe(III)-perhidroxi (6) y (7) y su descomposición unimolecular para producir  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^\bullet$  (8) y (9); los pasos de propagación, en los que las especies  $\text{Fe}^{2+}$  pueden oxidarse a través del ya mencionado mecanismo Haber-Weiss (1) o reaccionar con los radicales formados (10) y (11). A su vez, las especies Fe(III) libres pueden reducirse por acción de los radicales  $\text{HO}_2^\bullet$  (12). Finalmente, se establecen las reacciones de terminación (13) – (17).

Estos autores encontraron dependencia de la velocidad de descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , en determinadas condiciones de pH, con las concentraciones iniciales de Fe(III) y de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , así como también con la proporción molar entre ellas.



La existencia de las diferentes especies de Fe(III) en el medio de reacción es consecuencia del pH y del potencial redox. Se ha encontrado que  $\text{Fe}^{3+}$  es la especie predominante a  $\text{pH} < 2$ , mientras que los complejos Fe(III)-hidroxi ( $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$ ,  $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{4+}$ ) están presentes a  $\text{pH} > 2$  [29]. Por otro lado, a través de estudios espectrofotométricos, algunos autores han encontrado evidencia de la formación de complejos entre Fe(III) y  $\text{H}_2\text{O}_2$  con absorción entre los 300 nm y 600 nm. Se han obtenido resultados que demuestran la formación de los complejos  $[\text{Fe}(\text{HO}_2)]^{2+}$  (6) a  $\text{pH} < 2$  y  $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{HO}_2)]^+$  a  $\text{pH}$  entre 1 y 3 [29].

Con respecto a la concentración inicial de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , el comportamiento de la reacción varía entre intervalos. En un estudio cinético [30] se encontró que, con una concentración inicial  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 < 10 \text{ mM}$ , la velocidad de descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  aumenta debido a la mayor presencia de  $\text{Fe(III)}$  y con ello de especies  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{HO}^\bullet$ ; mientras que con una  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 > 50 \text{ mM}$  la cantidad de especies  $\text{Fe(III)}$  libres que participan en las reacciones de propagación disminuye. En este sentido, la descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  es más lenta por la poca disponibilidad de  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{HO}^\bullet$ . Por otro lado, al estudiar el efecto de la concentración inicial de  $\text{Fe(III)}$ , dichos autores confirmaron el aumento en la velocidad de reacción cuando  $[\text{Fe(III)}]_0$  es mayor, lo cual está relacionado con la etapa de iniciación en donde se forman los complejos de  $\text{Fe(III)}$ -perhidroxi. Al estudiar la reacción de oxidación de atrazina, a través del sistema  $\text{Fe(II)}/\text{H}_2\text{O}_2$ , los autores resaltan dos hallazgos importantes: el primero es que la adición de  $\text{Fe(III)}$  no afectó las tasas de oxidación de la atrazina, esto debido a que el  $\text{Fe(II)}$  reacciona mucho más rápido con el  $\text{H}_2\text{O}_2$ , que el  $\text{Fe(III)}$ ; además, el segundo es que el modelo cinético propuesto para la oxidación de atrazina a  $\text{pH} \leq 3$  (descrito por una ley cinética de segundo orden), se ajustó muy bien [30].

En general, la reacción de Fenton es rápida al principio, por la presencia de más radicales  $\text{HO}^\bullet$  a  $\text{pH}$  bajo, pero se ralentiza gradualmente conforme se producen radicales  $\text{HO}_2^\bullet$ . Es decir que, la reacción tipo-Fenton (2) es más lenta que la reacción Fenton (1), por lo cual, los iones  $\text{Fe}^{3+}$  actúan como captadores de radicales y se precipitan en forma de lodos de  $\text{Fe(OH)}_3$  en el sistema [31], generando algunos inconvenientes económicos y ambientales [32]. Esto, junto con la difícil recuperación del catalizador homogéneo, el alto consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , el intervalo de  $\text{pH}$  de reacción limitado (2,5 – 3,5) y la necesidad de neutralización del agua tratada, constituyen grandes desventajas en la aplicación del proceso convencional homogéneo [25], [31]. Algunas de las deficiencias del sistema Fenton tradicional, han podido solucionarse empleando sistemas heterogéneos. Específicamente, la baja tasa de lixiviación de los catalizadores a base de hierro reduce en gran medida la producción de lodos de hierro durante la reacción y al mismo tiempo amplía el intervalo de  $\text{pH}$  de trabajo efectivo [22], [33].

Por lo tanto, se han desarrollado óxidos y oxihidróxidos de hierro, minerales de hierro modificados, materiales a base de hierro soportado, etc., como catalizadores sólidos para el proceso Fenton heterogéneo [12].

### **3.1.2 Sistema Fenton heterogéneo**

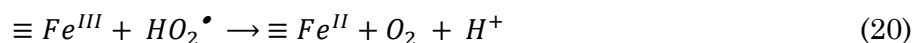
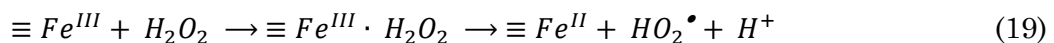
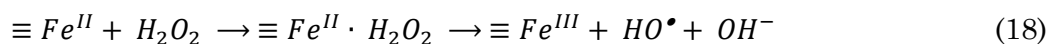
En el proceso tipo Fenton frecuentemente se utilizan catalizadores sólidos para reemplazar el  $\text{Fe}^{2+}$  disuelto [1]. Los materiales a base de hierro generalmente se usan como catalizadores heterogéneos tipo Fenton debido a su bajo costo, niveles de toxicidad insignificantes, alta actividad catalítica y métodos fáciles de recuperación [34]. Diferentes estudios han demostrado que los óxidos de hierro, como goethita, hematita y magnetita, pueden catalizar la conversión de  $\text{H}_2\text{O}_2$  para generar radicales libres reactivos y, por lo tanto, degradar compuestos orgánicos en el intervalo de  $\text{pH}$  de 3 a 7. La Tabla 1 muestra algunos ejemplos.

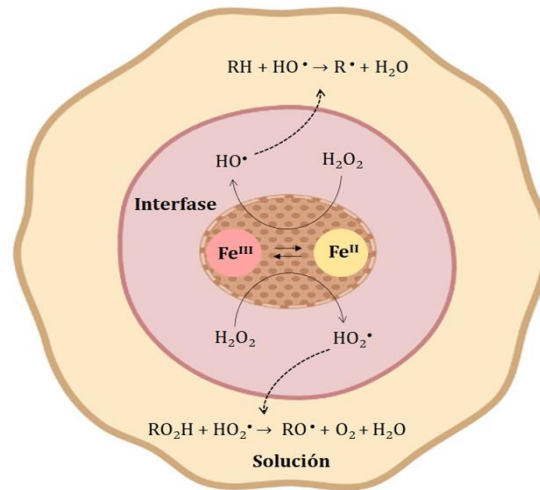


**Tabla 1.** Óxidos de hierro empleados en procesos heterogéneos tipo Fenton. Fuente: Elaboración propia.

Óxido de hierro empleado	Carga de catalizador (g/L)	Contaminante modelo	pH	Porcentaje de degradación (%)	Tiempo (h)	Ref.
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1	Alacloro	4	69,5	0,3	[35]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1	2,4 Diclorofenol	3	100	3	[36]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	6	Paracetamol	2,6	100	5	[37]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,3 – 0,5	Azul de metileno	3	100	0,3	[38]
Óxido de hierro (II/III)	2	Rodamina B	7	–	–	[39]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	3	Fenol	7	42 – 65	24	[40]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	5	Fenol Anilina	6 – 7	100	6	[41]
α-FeOOH	1	2,4,4'-triclorobifenilo (PCB28)	3	99	48	[42]
α-FeOOH	0,3	Naranja de metilo	3	99	1,2	[43]
α-FeOOH	2,5	Naranja de metilo	7	100	1,3	[44]
α-FeOOH	0,3	Naranja ácido 7	3	99,5	0,5	[45]
α-FeOOH	0,2	2-Clorofenol	3	100	4 – 6	[46]
α-FeOOH	0,5	2-Clorofenol	3	98,5	4	[47]
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	Fenol	5	84	2	[48]
Fe-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5	Rodamina B	–	18	0,5	[49]
Fe-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe <sup>2+</sup>				80		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe <sup>2+</sup>	0,4	Rodamina B Azul de metileno Violeta de metilo	4,7	100	0,5	[50]

Las reacciones Fenton heterogéneas, representadas en la Figura 3, suelen estar controladas por procesos cinéticos que incluyen la adsorción de reactivos, la reacción química en la superficie del catalizador y la desorción del producto [51]. Sin embargo, en el estudio del mecanismo de reacción generalmente se incluyen dos posibles vías, la primera es la reacción homogénea causada por el hierro lixiviado del catalizador, y la segunda es la reacción heterogénea provocada por el hierro en superficie [24]. Algunos trabajos sobre el sistema óxido de hierro/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> utilizan el mecanismo de Haber-Weiss para explicar los resultados cinéticos de la reacción [52]. Este mecanismo implica la disolución del óxido en la reducción del ≡Fe<sup>III</sup> en superficie y la generación de iones ferrosos Fe<sup>2+</sup> disueltos, que reaccionan con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para producir radicales HO•, propagados a través de una reacción en cadena, de acuerdo con el proceso homogéneo de Fenton [52]. Otros trabajos proponen un mecanismo totalmente heterogéneo (sobre la superficie), sin la disolución de iones (18) – (20). La ocurrencia de uno u otro mecanismo, depende de la estabilidad del catalizador sólido en cuanto a su disolución en el medio acuoso.





**Figura 3.** Representación del sistema Fenton heterogéneo. Fuente: Elaboración propia.

Para el mecanismo en superficie, en primer lugar, debe ocurrir la difusión y adsorción de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en la superficie del óxido. En este punto ocurre la formación de un complejo entre H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y las especies de hierro en superficie ( $\equiv\text{Fe}^{\text{III}}$  y/o  $\equiv\text{Fe}^{\text{II}}$ ). Posteriormente, una transferencia electrónica intramolecular en el complejo genera la formación de radicales hidroxilos (HO•) y  $\equiv\text{Fe}^{\text{II}}$  (18) y radicales perhidroxilos (HO<sub>2</sub>•) y  $\equiv\text{Fe}^{\text{II}}$  (19). Finalmente, los radicales HO<sub>2</sub>• formados pueden causar la regeneración de  $\equiv\text{Fe}^{\text{II}}$  (20). De este modo, la descomposición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> es catalizada principalmente por el  $\equiv\text{Fe}^{\text{II}}$  para generar el radical HO•. Al mismo tiempo,  $\equiv\text{Fe}^{\text{II}}$  se oxida a  $\equiv\text{Fe}^{\text{III}}$ , formando un ciclo del estado del hierro en la superficie del óxido [1], [52]. Con respecto a este mecanismo, algunos autores han considerado que la velocidad de generación de radicales HO• es proporcional al producto (multiplicación) entre la concentración de peróxido [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] y el área superficial del óxido, indicando además que el paso limitante involucra el proceso de adsorción de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en la superficie del óxido de hierro [53].

Los radicales generados pueden reaccionar con los compuestos orgánicos adsorbidos en la vecindad de especies de hierro activas u oxidar los compuestos orgánicos no adsorbidos cerca de la región de interfase entre la superficie del catalizador y la disolución [1]. Además, algunas reacciones competitivas también pueden tener lugar simultáneamente y consumir radicales reactivos durante el proceso, dichas reacciones se discutirán más adelante. Además, es necesario mencionar que, en este proceso redox puede ocurrir la disolución de especies, dando paso a reacciones homogéneas. Aunque algunos estudios han demostrado que la concentración de hierro disuelto durante la reacción es mínima, indicando que es insignificante la contribución del proceso homogéneo [52], recientes investigaciones han afirmado que la degradación de moléculas debido a procesos homogéneos no debe ignorarse, argumentando que dicha contribución causada por la lixiviación de hierro varía con la reacción, por lo cual no puede determinarse simplemente por la cantidad de hierro disuelto [35]. De este modo, aún no están claramente definidos los aportes individuales de estos dos procesos en la reacción y se asume que ocurren simultáneamente.

Algunos sistemas Fenton heterogéneos se caracterizan por un comportamiento cinético de degradación en dos etapas, un período inicial de inducción lenta y uno posterior de oxidación rápida. Los investigadores postulan que el período de inducción incluye la lixiviación de hierro superficial y la catálisis heterogénea, y que la segunda etapa comprende reacciones Fenton homogéneas inducidas por el hierro lixiviado [51]. Teniendo en cuenta que los procesos tipo Fenton catalizados por óxidos de hierro (Tabla 1), involucran pasos complejos

de difusión, adsorción, desorción, disolución de especies, etc., las características superficiales y estructurales del catalizador sólido cobran gran importancia, ya que afectan directamente la cinética de la reacción, y con ello la eficiencia del proceso en general [25]. En este sentido, la reacción entre las especies de hierro (bien sean los iones lixiviados o en la superficie del catalizador) y el  $H_2O_2$  depende, en gran medida, del óxido empleado [52].

### 3.2 Óxidos de hierro empleados en procesos tipo Fenton

Los óxidos y oxihidróxidos de hierro son minerales naturales comunes, que están muy extendidos en la corteza terrestre y se preparan fácilmente en el laboratorio [20]. Están compuestos por el catión  $Fe^{3+}$  o  $Fe^{2+}$  junto con el anión  $O^{2-}$  y/o  $OH^-$ , y se basan en matrices empaquetadas de aniones  $O^{2-}$  (empaquetamiento hexagonal o cúbico), con los cationes de hierro ocupando intersticios octaédricos ( $Fe(O, OH)_6$ ) y, en algunos casos, en intersticios tetraédricos [54].  $Fe_3O_4$  (magnetita),  $\alpha$ - $FeOOH$  (goethita) y  $\alpha$ - $Fe_2O_3$  (hematita) son los catalizadores de óxidos de hierro más estudiados en el proceso tipo Fenton heterogéneo.

#### 3.2.1 Magnetita ( $Fe_3O_4$ )

La magnetita es un óxido de hierro con estructura tipo espinela inversa y fórmula química  $(Fe^{3+})_{tet}[Fe^{2+}Fe^{3+}]_{oct}O_4$  donde los cationes  $Fe^{3+}$  ocupan por igual los sitios octaédricos y tetraédricos y los cationes  $Fe^{2+}$  se posicionan únicamente en los sitios octaédricos de la celda unitaria, se diferencia de la mayoría de los otros óxidos de hierro en que contiene el metal en sus estados de oxidación II y III [16], [25], [55]. La magnetita es un semiconductor que puede inicializar reacciones de oxidación/reducción y su estructura de espinela inversa la convierte en una fase bastante estable [33]. En el proceso Fenton, la magnetita ha sido ampliamente usada como fuente de hierro debido a sus características:

- Es un óxido de hierro que contiene  $Fe(II)$  en su estructura [33]. Estas especies  $Fe^{2+}$  desempeñan un papel importante como donantes de electrones para iniciar la reacción de Fenton, mejorando la producción de radicales hidroxilo [56].
- La presencia de sitios octaédricos en su estructura, donde se ubican especies tanto de  $Fe^{2+}$  como de  $Fe^{3+}$ , lo que significa que el hierro puede oxidarse y reducirse reversiblemente en la misma estructura [56].
- La separación fácil de los catalizadores de magnetita del sistema de reacción como resultado de sus propiedades magnéticas [57].
- La posibilidad de sustituir isoestructuralmente el hierro por diferentes metales de transición, lo cual permite ajustar las propiedades fisicoquímicas de las magnetitas para producir sistemas más activos [33].

Otros autores [37], compararon el desempeño de magnetita nano y microestructurada en la descomposición de paracetamol a pH ácido (2,6) y temperatura de 60 °C, encontrando que, para una misma concentración, el material nanoestructurado produce mayor descomposición de  $H_2O_2$ , debido a su área superficial más grande. Sin embargo, al normalizar la degradación del oxidante con respecto al área, la magnetita micrométrica resulta en mayor actividad catalítica. Incluso, al aumentar la concentración del catalizador nanoestructurado, su actividad, con base en el área, es menor. Estos resultados apuntan a la formación de aglomerados en el material de tamaño nanométrico, produciendo limitaciones difusionales.

En este mismo estudio, los autores reportaron el efecto de la temperatura en la degradación del medicamento, encontrando que un aumento en la temperatura (de 30 °C a

60 °C) promueve la tasa de formación de radicales HO· según la ley de Arrhenius, exhibiendo un efecto beneficioso para todas las condiciones investigadas. En varios casos se ha informado de la tendencia de las nanopartículas de magnetita a aglomerarse, lo cual bloquea los sitios activos haciéndolos inaccesibles. En ese caso, los radicales HO· son consumidos a través de reacciones secundarias indeseables [38]. Por otro lado, el comportamiento de inhibición de la reacción a elevadas concentraciones de óxido se atribuye a la captación de radicales por la superficie del óxido [39].

Estos hallazgos coinciden con los informados por otros investigadores [39], quienes utilizaron dos catalizadores de Fe(II/III) en la degradación de rodamina B a pH neutro, encontrando que, normalizando con respecto al área superficial, el material con tamaño de partícula más pequeño (<5 nm) presenta menor capacidad de adsorción, en comparación con el sólido micrométrico (<50 μm). Además, la cristalinidad y una mayor relación Fe<sup>II</sup>/Fe<sup>III</sup> (0,43 vs 0,24), resultaron cruciales para los procesos de degradación tanto del oxidante como del colorante. Ambos catalizadores exhibieron baja lixiviación de hierro, buena estabilidad estructural y baja pérdida de rendimiento en el segundo ciclo de reacción.

Los óxidos tipo magnetita se han modificado con el fin de aumentar el valor de la relación Fe<sup>II</sup>/Fe<sup>III</sup>. Al respecto, se ha usado óxido de hierro (II, III) obtenido mediante un pretratamiento de reducción, y magnetita convencional en la degradación de fenol a pH neutro [40]. El pretratamiento al primer sólido generó un efecto adverso sobre la degradación del contaminante, aunque aumentó la tasa de descomposición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. La relación Fe<sup>II</sup>/Fe<sup>III</sup> que se obtuvo después del uso de la magnetita en la reacción fue equivalente a una conversión de aproximadamente el 70 % de la magnetita en maghemita (oxidación de Fe<sup>II</sup> a Fe<sup>III</sup>) [40]. Así, los sólidos con mayor contenido de Fe<sup>II</sup> mostraron ser altamente inestables.

Adicionalmente, otros elementos como el titanio se han incorporado en la estructura de la magnetita para formar compuestos tipo Fe<sub>3-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>4</sub>. Por ejemplo, investigadores usaron el material que llamaron titanomagnetita como catalizador en la degradación tipo Fenton de azul de metileno [58]. Los autores observaron un aumento significativo en la degradación del colorante cuando la temperatura de reacción se incrementó de 35 °C a 70 °C, indicando que el cambio correspondió a promover la descomposición catalítica de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Otros autores han usado agentes reductores durante la reacción de Fenton catalizada por magnetita, estudiando el sistema Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AA/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (AA: ácido ascórbico) en la eliminación de alacloro a pH inicial de 4 [35]. La eficiencia de eliminación del herbicida mejoró considerablemente con la introducción de AA y la velocidad de degradación de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aumentó.

Los agentes reductores, como AA, pueden interactuar con las especies ≡Fe<sup>III</sup> en la superficie del óxido, formando complejos (≡Fe<sup>III</sup>)(AA), siguiendo con una transferencia de electrones para generar especies ≡Fe<sup>II</sup> y el agente oxidado. Estas especies ≡Fe<sup>II</sup> bien pueden catalizar la reacción heterogénea de Fenton o pueden liberarse a la solución en forma de iones Fe<sup>2+</sup> y promover el proceso homogéneo. En otros estudios se ha informado de la disolución reductiva de óxidos de hierro por acción de AA [59], monitoreando las fracciones de ≡Fe<sup>II</sup> con el fin de determinar el efecto real del agente reductor. En el sistema Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> la fracción de ≡Fe<sup>II</sup> aumenta en un 30 % y luego decrece, es decir que, sin la presencia del agente reductor, las especies férricas se reducen por acción de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y posteriormente vuelven a oxidarse en la superficie (Fenton heterogéneo). Con el sistema Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AA, la fracción ≡Fe<sup>II</sup> aumentó hasta un 100 % y se mantuvo a este nivel. Finalmente, en el sistema Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AA/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> la fracción ≡Fe<sup>II</sup> creció drásticamente hasta un 97 % y luego disminuyó gradualmente. Es decir, que el agente reductor aumenta la densidad de las especies ≡Fe<sup>II</sup>, que a su vez son los sitios activos para la descomposición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, conduciendo a mejorar la eficiencia del proceso.

Sin embargo, se observó que el AA se consumió rápidamente debido a su oxidación, principalmente por acción de los radicales HO·. Por otra parte, investigadores establecieron

un modelo bastante interesante, discriminando los HO• generados en superficie de aquellos generados en los procesos homogéneos [35]. Inicialmente, la eliminación de alacloro estuvo dominada por el proceso Fenton en superficie. Posteriormente, con el aumento de iones Fe<sup>2+</sup>, la reacción de Fenton homogénea se aceleró y la heterogénea presentó una disminución gradual. Así, el proceso Fenton heterogéneo representó el 62,6 % de la remoción total de alacloro al final de la reacción (60 min), logrando una mayor contribución en el sistema estudiado [35].

Los experimentos que han estudiado el efecto del pH en la reacción de Fenton catalizada por magnetita coinciden en que las condiciones ácidas provocan tiempos de inducción cortos y mayor velocidad de reacción, mientras que con valores de pH básicos se observan tasas de degradación lentas [36]. La mayor eficiencia de oxidación, a valores bajos de pH, se atribuye a la formación favorable de complejos de esfera interna entre el óxido de hierro y la molécula orgánica, gracias a la superficie protonada del sólido, lo cual promueve la reacción [41]. También al mayor potencial de oxidación de los radicales hidroxilos a pH ácido y, probablemente, a la fracción más disuelta de especies de hierro.

Los principales inconvenientes en el uso de magnetita como catalizador tipo Fenton se relacionan con su inestabilidad en condiciones oxidantes, especialmente cuando exhibe tamaños de partícula nanométricos. En esas condiciones, se ha demostrado que se convierte en maghemita en presencia de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, comenzando desde la superficie y avanzando hasta el núcleo de la partícula [40]. Además, la aglomeración de nanopartículas de catalizador, que puede afectar el área de superficie reactiva disponible a través del bloqueo de sitios activos y con ello limitar la degradación de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. La formación de aglomerados se ve favorecida por el carácter magnético de la magnetita [60] y es particularmente dominante a pH neutro, ya que las fuerzas de repulsión entre las partículas son insignificantes (punto de carga cero: ~7 - 8) [40]. Finalmente, la aglomeración limita la posibilidad de acelerar la degradación de moléculas orgánicas a través del aumento en la concentración de catalizador [36].

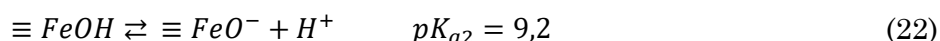
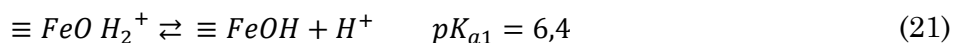
### **3.2.2 Goethita ( $\alpha$ -FeOOH)**

La goethita es uno de los oxihidróxidos de hierro más estables termodinámicamente, posee una estructura ortorrómbica, cuyo empaquetamiento posee aniones O<sub>2</sub><sup>-</sup> y OH<sup>-</sup> con Fe<sup>3+</sup> en el centro de huecos octaédricos [20]. Se ha usado como catalizador en los procesos Fenton debido a su ubicuidad, amplio intervalo operativo de pH, área superficial apreciable y alto contenido de hidroxilos en la superficie [42], [61]. Sin embargo, teniendo en cuenta que la activación del Fe<sup>III</sup> en los sistemas AOP (Procesos Avanzados de Oxidación) es mucho menor que la del Fe<sup>II</sup>, la eficiencia de usar la goethita como catalizador heterogéneo es menor que la de los óxidos que contienen hierro en su estado de oxidación II [12]. A pesar de esto, la goethita se ha usado en diferentes experimentos como catalizador de reacciones tipo Fenton heterogéneas, para la degradación de moléculas orgánicas. Diversos investigadores [43]–[45], han empleado goethita en la descomposición de colorantes, demostrando alta eficiencia del sistema  $\alpha$  - FeOOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

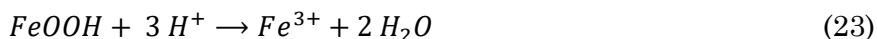
Otros investigadores utilizaron exitosamente un catalizador de goethita en la degradación tipo Fenton de dimetilsulfóxido (DMSO) [62]. En este estudio, dichos autores evaluaron el efecto del pH en la reacción, en un intervalo de 3 a 10. La degradación de DMSO parece ser más eficaz en un medio ligeramente ácido y, a diferencia del proceso tradicional de Fenton, en este estudio también se observó una cantidad considerable de degradación del DMSO en medio neutro y básico, obteniéndose un orden de degradación así: pH 5 > pH 3 > pH 7 ≈ pH 10. Al analizar el efecto sobre la descomposición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no se encuentran cambios significativos

con respecto al pH, lo que indica que la diferencia en la degradación de DMSO a diferentes valores de pH no se debe al agente oxidante, sino que puede atribuirse a cambios en los grupos funcionales en la superficie del catalizador [62].

Así mismo, otros autores estudiaron la degradación de bisfenol A (BPA) en una suspensión de goethita, encontrando que la reacción es más rápida en medio ácido [63]. Por otra parte, en [42] encontraron que la eficiencia de la degradación del 2,4,4'-triclorobifenilo (PCB28) disminuyó significativamente del 99 % al 52 % cuando el pH inicial aumentó de 3 a 7. De esta manera, la velocidad de los procesos de degradación se ve afectada por las interacciones electrostáticas entre la molécula orgánica y las especies en superficie. La distribución de las especies protonadas de goethita varía con el pH de la solución, pueden estar cargadas positivamente ( $\text{FeOH}^{2+}$ ), neutras ( $\text{FeOH}$ ) o con carga negativa ( $\text{FeO}^-$ ), de acuerdo con (21) y (22) [46].



Algunos investigadores han dado detalles del mecanismo de reacción de la goethita en el sistema Fenton. Se utilizó el 2-clorofenol (2-CP) como contaminante modelo y se estudió el efecto de la goethita con diferentes tamaños de partícula sobre la eficiencia de oxidación bajo el pH inicial de 3 [47]. Los resultados mostraron que cuanto menor es el tamaño de partícula de la goethita, más rápida es la velocidad de oxidación catalítica, es decir que la reacción catalizada es sensible al tamaño de partícula. Además, se estudió extensamente el fenómeno de disolución de la goethita como mayor responsable del proceso catalítico. Por otra parte, se estableció que la disolución de goethita requiere la presencia de iones  $\text{H}^+$ , que se deben unir a la superficie y debilitar enlaces en el sólido, resultando en la incorporación de hierro en la solución [46]. Este proceso aumenta con la disminución de pH y con la cantidad de goethita, y se conoce como “disolución promovida por protones”, descrita en (23).



El proceso de disolución de la goethita puede ser reductivo o no, además la presencia de ligantes o agentes reductores incrementa su velocidad. El uso de ligantes oxalato ha demostrado un aumento sustancial en la disolución de goethita [46]. Sin embargo, las especies disueltas se encuentran principalmente en forma de  $\text{Fe}^{3+}$  formando un complejo con el ligante, obstaculizando la conversión de  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$ . Como resultado, se ha observado que el 2-CP casi no se degrada después de la adición de oxalato [46]. Sin embargo, cuando se incluye un agente reductor, al igual que como ocurre con la magnetita [35], la velocidad de desaparición de 2-CP aumenta considerablemente. Esto indica que la reacción de oxidación homogénea, catalizada por el  $\text{Fe}^{2+}$  proveniente de la disolución reductiva de la goethita, juega un papel fundamental en la degradación del contaminante.

Otros autores han estudiado la dependencia de la temperatura en estos sistemas. Entre ellos, la oxidación de 2-clorofenol por peróxido de hidrógeno en presencia de goethita en un intervalo de 25 °C a 50 °C [64]. Los estudios cinéticos sugirieron la existencia de dos etapas.

La primera involucra la disolución de la goethita y la oxidación del 2-clorofenol por un mecanismo heterogéneo. En la segunda etapa predomina la reacción del 2-clorofenol con los radicales hidroxilos producidos por la reacción con especies de hierro disueltas. Además, los autores confirmaron que la disolución de la goethita es un proceso endotérmico.

Con respecto a la concentración de catalizador, aunque algunos estudios coinciden en que la tasa de eliminación de contaminantes orgánicos mejora al aumentar la adición de goethita [42], [43], a través de una secuencia de experimentos se ha encontrado que una concentración muy alta de catalizador no es favorable para el proceso, puesto que la conversión del compuesto orgánico es baja y el consumo de  $H_2O_2$  muy alto [47]. Si bien un aumento en la carga de catalizador conduce a una mayor área total disponible y con ello a más cantidad de sitios activos, resultando en una descomposición más rápida del  $H_2O_2$  para generar  $HO^\bullet$ , sólo hasta cierto momento se genera una mayor degradación de la molécula orgánica, momento en el cual la reacción de descomposición de peróxido de hidrógeno no está directamente involucrada en el mecanismo de degradación del contaminante. Así, se hace evidente que la acción catalítica de la goethita en la reacción de Fenton heterogénea encuentra una reacción competitiva altamente indeseada que conduce a la rápida desaparición de  $H_2O_2$  [47]. Este tipo de proceso ha sido denominado la “destrucción improductiva del reactivo” [32].

De esta manera, se ha considerado que, en la reacción de Fenton catalizada por goethita, en condiciones ácidas, el compuesto sólido actúa en gran medida como fuente de iones hierro, que se disuelven en el medio líquido y posteriormente el proceso se comporta como un Fenton homogéneo. Por otro lado, con valores de pH entre 6 y 9, el proceso es solamente heterogéneo; es decir, el hierro actúa exclusivamente en el sólido y está unido permanentemente a él o, en una reacción pseudo-heterogénea, se adsorbe y desorbe de la superficie en un ciclo continuo [47].

### **3.2.3 Hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )**

La hematita es el óxido de hierro más estable en condiciones ambientales. Sus aplicaciones se derivan de sus propiedades físicas y químicas deseables, que pueden adaptarse a diversas morfologías, dimensiones de partículas y características superficiales [65]. La hematita posee la estructura cristalina del corindón, con iones  $Fe^{3+}$  y aniones oxígeno conformando una estructura hexagonal compacta [20]. Se han usado polvos de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  de tamaño nanométrico, con diferente área superficial y cristalinidad, en la degradación tipo Fenton de fenol con un pH inicial neutro [48]. Los nanopolvos amorfos mostraron poseer las áreas superficiales mayores y ser los catalizadores más eficientes. Los autores atribuyeron este resultado a la mayor susceptibilidad de lixiviación en un ambiente ácido (generado en el curso de la reacción, por los productos de degradación del fenol). Por lo tanto, estas muestras amorfas actuaron parcialmente como catalizadores homogéneos, lo que fue confirmado por una alta concentración de iones  $Fe^{3+}$  lixiviados en la solución. Las muestras de hematita cristalina, con menor área superficial, demostraron actividad catalítica principalmente heterogénea.

Otros autores obtuvieron nanocables tipo Core-Shell  $Fe\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y usaron exitosamente dicho material en un sistema  $Fe\text{-Fe}_2\text{O}_3/Fe^{2+}/H_2O_2$  para la degradación de rodamina B, eliminando el 80 % del contaminante en 30 minutos, a un pH inicial de 4,3 [49]. El estudio reveló que la presencia de  $Fe\text{-Fe}_2\text{O}_3$  pudo mejorar significativamente la degradación Fenton de la molécula orgánica, a través del aumento en la eficiencia del ciclo redox de iones ferrosos y férricos. Además, se observó que existe un efecto cooperativo entre  $Fe\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y  $Fe^{2+}$  sobre la descomposición catalítica de  $H_2O_2$ . Por otra parte, se han utilizado nanocables de  $Fe\text{-Fe}_2\text{O}_3$  en combinación con ácido ascórbico en la degradación de varios contaminantes orgánicos, generando un reactivo Fenton altamente eficiente y aumentando drásticamente la velocidad de descomposición de las moléculas orgánicas, así como de la producción de radicales  $HO^\bullet$ , con respecto al sistema convencional [66]. Además, compararon este sistema AA/Fe-

$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  con el AA/nano- $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ , encontrando que la eficiencia de degradación de alacloro con el uso de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  era aproximadamente del 60 % de la obtenida con Fe- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Adicionalmente, otros autores emplearon nanoplacas y nanovarillas de hematita en la degradación tipo Fenton de rodamina B, azul de metileno y violeta de metilo, demostrando que los iones ferrosos confinados en caras específicas de la estructura del catalizador pueden promover significativamente la descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  para producir radicales  $\text{HO}^\bullet$  [50]. También encontraron dependencia entre dicha descomposición y la cantidad de iones  $\text{Fe}^{2+}$  en superficie, como también con el modo en que estos iones se unen al óxido. Junto con éste, otros estudios [67], [68] han destacado la importancia de la morfología y de los planos cristalinos expuestos en la superficie de las partículas de hematita, con su comportamiento catalítico en reacciones Fenton.

### **3.2.4 Ferrihidrita (FeOOH)**

La ferrihidrita, la forma menos cristalina de la familia de los oxihidróxidos de hierro es una de las fases secundarias más comunes en condiciones neutras o ligeramente ácidas presentes en numerosos entornos. Exhibe propiedades importantes, como la capacidad de adsorción de contaminantes orgánicos e inorgánicos, debido a su área superficial y reactividad [69]. En este contexto, se destaca el estudio de la reacción de descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  usando ferrihidrita como catalizador heterogéneo [69]. Estos autores sintetizaron el sólido usando tres procedimientos distintos, encontrando dependencia principalmente en las condiciones de pH durante el proceso de obtención de ferrihidrita. Se demostró la presencia de una fase  $\beta$ -FeOOH cuando la síntesis ocurrió en medio ácido. Los sólidos obtenidos exhibieron capacidad de degradación de  $\text{H}_2\text{O}_2$  con diferentes constantes de velocidad. Los resultados de actividad catalítica se explicaron teniendo en cuenta la diferencia en el número de sitios activos disponibles para la adsorción de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Estos mismos autores [69], estudiaron la influencia de la temperatura (entre 25 °C y 40 °C) en la descomposición de peróxido de hidrógeno sobre las muestras de ferrihidrita sintetizadas, encontrando una tendencia tipo Arrhenius a través de la determinación previa de las constantes de velocidad para reacciones de primer orden. Adicionalmente, determinaron la energía de activación en cada caso y los valores de entropía y entalpía de activación.

Algunos autores han publicado el uso del sistema  $\text{H}_2\text{O}_2$ /ferrihidrita en la degradación de contaminantes orgánicos. Por ejemplo, se estudió la oxidación de atrazina a diferentes valores de pH y concentraciones de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y ferrihidrita, encontrando que la reacción fue diez veces más rápida a pH 3 que a pH 8 [70]. Este resultado fue explicado con base en la solubilización de ferrihidrita a pH 3, lo cual aumentó la presencia de especies de Fe(III) en medio ácido. El cambio en la concentración de ferrihidrita no generó diferencias significativas en la velocidad de oxidación de atrazina, pero el aumento en la concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  sí incrementó la tasa de degradación de la molécula orgánica.

### **3.3 Comparación entre óxidos de hierro**

Algunos estudios se han enfocado en la comparación de los óxidos de hierro como catalizadores del proceso Fenton. Investigadores evaluaron el rendimiento catalítico de cuatro óxidos de hierro en la degradación tipo Fenton del 2,4,4'-triclobifenilo (PCB28) a pH 3 [52]. Los resultados indicaron que, como ya se ha mencionado antes, el mecanismo de generación de radicales  $\text{HO}^\bullet$  a partir de  $\text{H}_2\text{O}_2$  puede presentar diferencias de acuerdo con cada óxido empleado como catalizador. Cuando se usó goethita ( $\alpha$ -FeOOH), el hierro en superficie fue el principal responsable de activar el  $\text{H}_2\text{O}_2$  para formar especies reactivas



(HO• y HO<sub>2</sub>•) y, por lo tanto, el proceso Fenton-heterogéneo fue el evento de mayor contribución. Para la magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), tanto el hierro en superficie como los iones en solución jugaron un papel igualmente importante en catalizar la degradación de contaminantes. Finalmente, para la hematita (α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y el óxido de hierro (III) hidratado (ferrihidrita), la reacción en cadena propagada eficazmente por el hierro disuelto debió ser el mecanismo catalítico principal [52]. Por otro lado, se encontró que la degradación del PCB28 siguió el orden: goethita > magnetita > óxido de hierro (III) hidratado > hematita [52].

Otros autores degradaron 2,4,6-trinitrotolueno empleando diferentes óxidos de hierro y varios métodos de oxidación [71]. El proceso Fenton resultó ser el más efectivo, las actividades catalíticas de los minerales de hierro disminuyeron en el orden pirita > magnetita > ferrihidrita ≈ lepidocrocita ≈ hematita ≈ goethita. Los autores concluyeron que el estado de oxidación del hierro en el catalizador y la velocidad de disolución del hierro fueron los parámetros clave para su desempeño efectivo de reacciones Fenton.

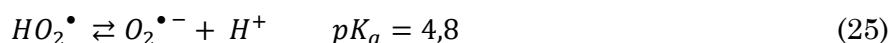
Un estudio para comparar la actividad catalítica de óxido de hierro (III) amorfo, maghemita, magnetita y goethita mezclados con cuarzo fue realizado por un grupo de investigadores [72], que emplearon estos sólidos en la degradación tipo Fenton de rojo de metilo. Estos autores nuevamente determinaron que el estado de oxidación del hierro en los óxidos fue el parámetro clave. Además, encontraron alta dependencia del rendimiento de la reacción con el pH, siendo mayor en condiciones levemente ácidas que a pH neutro.

Como se ha visto, el desempeño catalítico de los óxidos de hierro difiere substancialmente entre estructuras y características superficiales. Sin embargo, algunas observaciones con respecto al efecto de la concentración y consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y a la carga de catalizador han sido un factor común entre las investigaciones.

### **3.3.1 Efecto de la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

En general, se observa una eliminación lenta de los contaminantes acompañada de una descomposición rápida de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, este efecto ya se había mencionado para el caso de la goethita, sin embargo, puede extenderse a los demás óxidos de hierro. Con el aumento de la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no se observa un incremento destacable en la degradación de los contaminantes orgánicos. Contrario a esto, cuando la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> es muy alta, ocurre un fenómeno de inhibición de la descomposición de la molécula orgánica [36], [73].

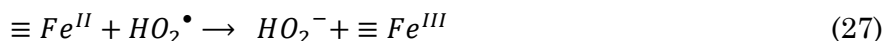
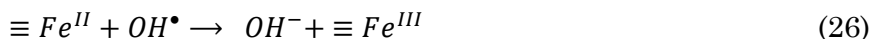
Este efecto se explica por la fuerte competencia hacia el consumo de HO• por parte de otras especies no objetivo, como el mismo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (24), que a su vez genera especies oxidantes como HO<sub>2</sub>•/O<sub>2</sub>•<sup>-</sup> (25), pero que poseen potenciales mucho más bajos [40], conduciendo a una utilización ineficiente de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.



### **3.3.2 Efecto de la concentración de catalizador**

Con respecto a la concentración de catalizador, el aumento en la adición de óxido de hierro, en principio, acorta los tiempos de inducción, debido a un mayor número de sitios activos (18) y (19) y conduce al incremento en la velocidad de degradación de las moléculas orgánicas [36]. Cuando la concentración de catalizador supera un valor determinado, el efecto es contrario y la velocidad de eliminación de los contaminantes tiende a disminuir. Este resultado es

consecuencia de reacciones indeseables que consisten en la captación de especies radicalarias (20), (26) y (27) por parte de la superficie del óxido, haciendo que dichas especies no sean usadas eficazmente en la degradación de las moléculas orgánicas.



### 3.3.3 Efecto del pH

El valor de pH óptimo de 3 es una condición comúnmente extendida en la mayoría de las publicaciones referentes a las reacciones Fenton y tipo-Fenton [33] y se debe principalmente a dos efectos: el primero es que, a un pH por debajo de 3, el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> puede permanecer estable, probablemente solvatando un protón para formar un ion semejante al hidronio, un ion oxonio (H<sub>3</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>) [35], [74], lo que en definitiva no sería favorable para la generación de radicales y en con ello, para toda la reacción. El segundo se deriva de que, en un pH más alto (pH>3) se favorece la formación de especies de hierro de alta valencia (menos reactivas frente al H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), o en otros casos, la descomposición rápida de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, sin la presencia de cantidades suficientes de radicales libres, los cuales se requieren para las reacciones Fenton [38], [74].

### 3.3.4 Efecto de la temperatura

Las reacciones tipo Fenton pueden acelerarse elevando la temperatura, lo que mejora la tasa de generación de HO<sup>•</sup> y, por lo tanto, la eliminación de contaminantes. Sin embargo, a medida que las temperaturas aumentan por encima de un cierto valor (generalmente 40 °C - 50 °C), la eficiencia de la utilización de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> disminuye [19]. Esto se debe a la posible descomposición rápida del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O. Como cuestión práctica, las temperaturas que se emplean en los estudios de estas reacciones oscilan entre los 20 °C y 40 °C.

### 3.3.5 Efecto de las Especies Reactivas de Oxígeno (ROS)

A pesar de la notoria atención sobre el radical HO<sup>•</sup> y de que se asume que éste es el principal intermediario responsable de la degradación de compuestos orgánicos, algunos autores han encontrado que tanto el radical hidroxilo (HO<sup>•</sup>) como también el radical anión superóxido (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>) y el radical perhidroxilo (HO<sub>2</sub><sup>•</sup>) son responsables de la degradación de moléculas orgánicas [42]. Por ejemplo, utilizando el cálculo de la eficiencia estequiométrica (es decir, la cantidad de radicales OH<sup>•</sup> generados a partir de una pérdida determinada de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), se han encontrado grandes inconsistencias con respecto a la degradación de PCB28, lo que confirma que el radical HO<sup>•</sup> no es la única especie reactiva responsable de la degradación de PCB28 en la reacción de Fenton heterogénea [52].

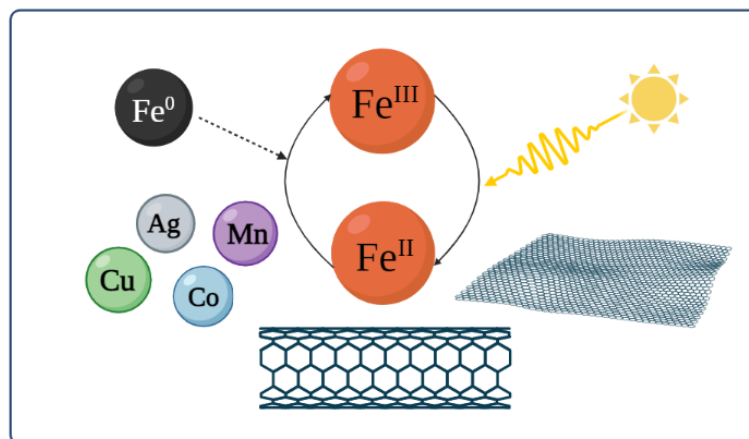
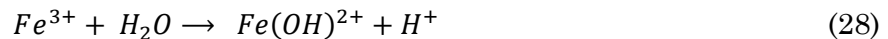
Las reacciones entre HO<sup>•</sup> y compuestos orgánicos incluyen la abstracción de átomos de H de enlaces C–H, N–H y O–H, y la adición de OH a enlaces insaturados como C=C o anillos aromáticos [32]. El radical perhidroxilo (HO<sub>2</sub><sup>•</sup>) y su base conjugada, el radical anión superóxido (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>), se generan a partir de (19). Además, pueden producirse por la reacción entre el HO<sup>•</sup> y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (24) y (25) [32], [51].

### 3.4 Estrategias para mejorar la eficiencia del ciclo Fe<sup>III</sup>/Fe<sup>II</sup>

En la mayoría de los catalizadores heterogéneos el hierro existe principalmente con número de oxidación +3, esto es, como Fe<sup>III</sup>. Como se ha visto, en la reacción de Fenton heterogénea tradicional, el ciclo redox de Fe<sup>III</sup>/Fe<sup>II</sup> generado por H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> es fundamental. Además, en comparación con las reacciones entre Fe<sup>2+(ac)</sup>/Fe<sup>II</sup> y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, la reducción de Fe<sup>3+(ac)</sup>/Fe<sup>III</sup> por H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> es el paso que limita la velocidad. Por lo tanto, el tema central es, cómo acelerar el ciclo redox de Fe<sup>III</sup>/Fe<sup>II</sup> y promover la eficiencia de utilización del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en las reacciones tipo Fenton heterogéneas tradicionales. Ello motiva a los investigadores a diseñar catalizadores y estrategias de reacción de Fenton heterogéneas más efectivas [26] (Figura 4). Algunas de estas estrategias ya fueron mencionadas, como la adición de ácidos carboxílicos, que pueden formar complejos fuertes con Fe<sup>III</sup> debido al proceso de transferencia de carga del ligante al metal. Estos complejos suelen ser muy estables en condiciones ácidas [59], [66]. Además, varios estudios han encontrado que algunos carboxilatos son antioxidantes que pueden acelerar el ciclo de Fe<sup>III</sup>/Fe<sup>II</sup> [26]. A continuación, se abordarán las principales modificaciones que se han empleado en estudios de reacciones Fenton catalizadas por óxidos de hierro.

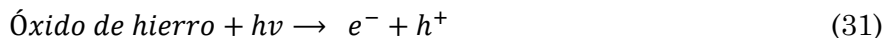
#### 3.4.1 Sistema foto-Fenton

El proceso foto-Fenton es otra modificación del proceso clásico de Fenton que se ha llevado a la práctica actual del tratamiento de efluentes industriales [23]. Al combinarse el reactivo Fenton con irradiación UV-vis, la fotorreducción de iones férricos (lixiviados desde el catalizador sólido y que están presentes de forma Fe(OH)<sup>2+</sup> en condiciones ácidas (28)) [26], descrita en (29), podría facilitar la regeneración de Fe<sup>2+</sup> y promover simultáneamente la generación de radicales HO• adicionales. También puede ocurrir la fotólisis directa de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30).



**Figura 4.** Representación de las estrategias más usadas para mejorar la eficiencia del ciclo Fe<sup>III</sup>/Fe<sup>II</sup>  
Fuente: Elaboración propia.

Por otro lado, algunos catalizadores tipo Fenton heterogéneos a base de hierro también son semiconductores y pueden excitarse para producir electrones fotogenerados y huecos bajo la irradiación de luz (31), lo que da paso a reacciones con moléculas orgánicas y  $H_2O_2$  para producir ROS (32) y (33). Algunos autores encontraron que, después de introducir luz solar simulada, la actividad foto-catalítica tipo Fenton para hematita, goethita, wüstita y magnetita mejoraron significativamente [75].



Dentro de los óxidos de hierro, la hematita ha llamado mucho la atención como catalizador foto-Fenton, debido a su alta capacidad de absorción de luz (alrededor del 43 %) en la región de luz visible. Este óxido de hierro es un semiconductor tipo n, con un *band-gap* de 2,1 eV, lo que lo convierte en un candidato prometedor para su posible aplicación en el tratamiento de aguas residuales bajo irradiación con luz visible [65]. En este sentido, un grupo de investigadores obtuvieron nanopartículas de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  que usaron exitosamente en la degradación foto-Fenton de naranja de metilo a pH 3 [76]. Además, estos autores hallaron cambios estructurales en las partículas después de la reacción foto-Fenton, concluyendo que la reacción se llevó a cabo tanto en solución (homogénea) como en la superficie del catalizador.

Otros estudios han hecho uso de metales nobles, como Ag, Au, Pt, debido a su gran potencial para mejorar el rendimiento fotocatalítico de materiales con el uso de luz visible, mediante mejoras en la transferencia de electrones. Así, la síntesis de mesocristales de Ag/hematita permitió obtener alta actividad catalítica en la degradación foto-Fenton de rodamina B, naranja de metilo y glifosato [77]. También se ha informado del uso de magnetita como catalizador foto-Fenton. Por ejemplo, en la eliminación de fenol [78] los resultados mostraron la degradación completa en 2 horas de reacción a pH 3. La tasa de degradación del fenol aumentó significativamente a medida que avanzaba la reacción, lo que podría estar relacionado con la generación de intermediarios reductores y la disolución fotoinducida del óxido de hierro. Se encontró que el catalizador con el contenido más alto de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  logró la degradación de fenol más efectiva, pero el efecto de tamaño fue contrarrestado en gran medida por la agregación de partículas en la suspensión [78].

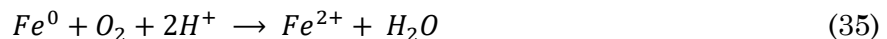
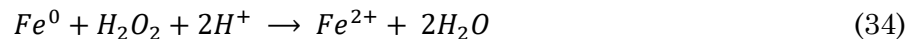
Por otra parte, otros autores estudiaron el efecto de la adición de ácidos orgánicos y del pH de la solución inicial sobre la fotodegradación de BPA en un proceso tipo foto-Fenton, utilizando goethita como catalizador [79]. Los resultados mostraron que el uso de diferentes ácidos orgánicos afectó la formación de los complejos hierro-carboxilato y de los radicales libres, lo que a su vez varió la eficiencia en la fotodegradación. También se encontró que el ácido oxálico (OA), en comparación con otros ácidos (cítrico, acético, málico), es más eficaz para mejorar la fotodegradación del BPA. Particularmente, la adición de OA podría extender significativamente el pH de trabajo, de valores ácidos a neutro. La degradación fotocatalítica más alta ocurrió a pH 6, debido a la formación de complejos hierro-oxalato y radicales  $\text{HO}^\bullet$  [79].

Una de las estrategias que se han empleado para aumentar la actividad catalítica en los sistemas foto-Fenton ha sido soportar óxidos de hierro en materiales semiconductores como el dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), que es un fotocatalizador ampliamente usado, estable y muy eficiente. Estudios han demostrado que los electrones fotogenerados, transferidos de  $\text{TiO}_2$  a especies de hierro, pueden promover la reducción de  $\equiv\text{Fe}^{\text{III}}$  a  $\equiv\text{Fe}^{\text{II}}$  [80]. En este sentido, se ha

publicado la obtención de nanocristales de hematita altamente dispersos en fases mixtas de TiO<sub>2</sub> (anatasa/rutilo) [81]. El sólido exhibió abundantes defectos como vacantes de oxígeno, mesoporos uniformes, elevada área superficial y morfología de microesferas, estas propiedades en conjunto promovieron la alta eficiencia en la degradación tipo Fenton de azul de metileno, obteniendo una mineralización completa en 30 minutos. Los autores indican que el buen rendimiento del catalizador se debe a la eficiente absorción y utilización de la luz y a la separación rápida de carga a través de la migración prolongada de electrones.

### 3.4.2 *Uso de Fe<sup>0</sup> (ZVI)*

El uso de hierro con valencia cero (ZVI, por sus iniciales en inglés) ha sido estudiado en procesos Fenton debido a su capacidad como reductor inocuo y de bajo costo (Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>0</sup>, E<sup>0</sup> = - 0,44 V) [26]. Se han publicado algunas propuestas de reemplazar el Fe<sup>2+</sup> por Fe<sup>0</sup> para participar en la reacción de Fenton, ya que Fe<sup>0</sup> puede oxidarse a Fe<sup>2+</sup> tanto por acción del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como del O<sub>2</sub> en condiciones ácidas (34) y (35), promoviendo la generación de radicales OH•. Sin embargo, las grandes cantidades de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> que se requieren limitan las posibilidades. Por otra parte, el uso de Fe<sup>0</sup> en conjunto con óxidos de hierro puede lograr un aumento en la velocidad del ciclo redox Fe<sup>III</sup>/Fe<sup>II</sup>, con lo cual los electrones de Fe<sup>0</sup> se pueden utilizar eficazmente [82]. Ya se han obtenido sistemas tipo Core-Shell de Fe-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con aplicaciones exitosas en la reacción tipo Fenton para la eliminación de contaminantes orgánicos [49], [66].

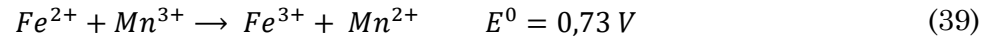
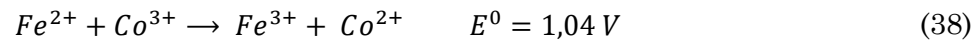
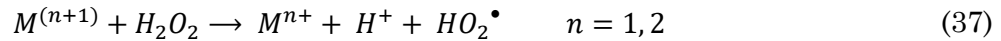
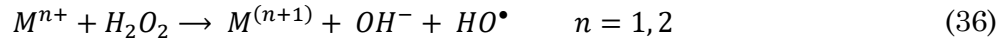


Un grupo de investigadores diseñaron un sistema Fenton heterogéneo de Fe<sup>0</sup>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, obtenido mediante la reducción controlada de magnetita y lo aplicaron a la degradación de azul de metileno [82]. Ellos prepararon sólidos altamente reactivos con diferentes proporciones de metal/óxido. Los resultados mostraron que, si bien la presencia de especies Fe<sup>0</sup> incrementa tanto la descomposición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como la del colorante, es indispensable la presencia de especies de hierro oxidadas, pues se observó que cuando el contenido de Fe<sup>0</sup> es muy alto (98 %) la reacción no es catalizada. Se comprobó que Fe<sup>0</sup> y Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> pueden formar una interfase eficiente para el transporte de electrones entre el metal y el óxido [82].

### 3.4.3 *Incorporación de metales*

Muchos estudios han demostrado que la inserción de algunos metales en la estructura de los óxidos de hierro puede promover significativamente la reactividad de dichos óxidos en las reacciones tipo Fenton [33]. Algunos metales polivalentes pueden reaccionar con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para generar HO• y HO<sub>2</sub>• (36) y (37). Además, estos metales pueden participar en el ciclo redox de Fe<sup>III</sup> / Fe<sup>II</sup>.

El estudio del efecto de incorporar cationes de Co y Mn en la estructura de la magnetita permitió encontrar mejoras notables en la reactividad Fenton del óxido [83], evidenciado con el aumento en la descomposición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. El potencial redox de Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> de 0,77 V, que es mucho menor que los de Co<sup>3+</sup>/Co<sup>2+</sup> (1,81 V) y Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>2+</sup> (1,51 V)[83], hace que la reducción de Co<sup>3+</sup> o Mn<sup>3+</sup> por Fe<sup>2+</sup> sea termodinámicamente favorable, como se muestra en (38) y (39).



Otros autores han encontrado que la goethita dopada con cationes de Cu incrementa su actividad catalítica en el sistema foto-Fenton [84], [85]. Por ejemplo, un grupo de investigadores obtuvieron nanopartículas con morfología de flores usadas exitosamente en la degradación de diclofenaco (DCF) [84]. Se encontró que los iones de Cu estaban presentes en los sitios de la red de  $\alpha$ -FeOOH como  $Cu^+$  y  $Cu^{2+}$ . Estas especies no sólo pueden activar el  $H_2O_2$  a través de la reacción tipo Fenton, sino que también pueden reducir  $Fe^{III}$  a  $Fe^{II}$ .

### 3.4.4 Uso de materiales de carbono

Debido a su bajo costo, existencia ubicua en entornos naturales, abundancia electrónica, etc., los materiales carbonáceos se han usado en combinación con óxidos de hierro, ya que no sólo pueden mejorar la transferencia de electrones, sino que también pueden aliviar la aglomeración de partículas [24], [86]. Las propiedades de donante-aceptor de electrones del óxido de grafeno (GO, por sus siglas en inglés), fueron aprovechadas por un grupo de autores, en la reacción heterogénea tipo Fenton de degradación del colorante naranja ácido 7 [87]. El GO ejerce un rol de sacrificio para mantener los sitios activos  $\equiv Fe^{II}$  de  $Fe_3O_4$ , evitando que dichos sitios se oxiden a  $\equiv Fe^{III}$ ; en su lugar ocurre la oxidación de grupos C=C del óxido de grafeno. Por lo tanto, el material GO- $Fe_3O_4$  posee una eficiencia catalítica, reciclabilidad y vida útil superiores al óxido de hierro solo.

Resultados experimentales mostraron que la magnetita soportada en nanotubos de carbono (CNTs: *carbon nanotubes*) tiene una excelente actividad catalítica en la reacción tipo Fenton para la degradación de sulfonamidas, debido a su estructura porosa, magnetismo fuerte y un excelente modo de combinación de los CNTs con las partículas de  $Fe_3O_4$  [88]. Adicionalmente, un segundo grupo de investigadores obtuvieron un catalizador heterogéneo muy eficiente combinando CNTs con ferrihidrita, que aplicaron a la degradación tipo Fenton de BPA [89]. La reacción aumentó drásticamente su velocidad, en comparación con el óxido de hierro solo. La hipótesis de los autores para explicar este resultado fue que, después de la introducción de los CNTs, el ciclo redox de  $Fe^{III}/Fe^{II}$  habría mejorado significativamente debido a la facilidad para la transferencia de electrones entre  $H_2O_2$  y el óxido, así como a la posible disminución del potencial de reducción del  $Fe^{III}$  a  $Fe^{II}$ . Recientemente, otros autores obtuvieron nanopartículas de  $\alpha$ - $Fe_2O_3$  y  $Fe_3O_4$  ancladas conjunta y altamente dispersas en la superficie externa de CNTs para el diseño de un material compuesto  $Fe_2O_3@Fe_3O_4/CNT$ , que usaron exitosamente como catalizador tipo Fenton en la degradación de naranja de metilo [90]. El sólido exhibió gran eficiencia en la eliminación del colorante (99,5 % de remoción) en 60 minutos y buena estabilidad a temperatura ambiente y pH neutro.

Los resultados catalíticos mejorados con el uso de estos materiales de carbono pueden deberse a varios factores. El área superficial y su estructura porosa proporcionan una dispersión adecuada a los óxidos soportados, lo que, en primer lugar, favorece el contacto entre los reactivos y los sitios activos [1]. Además, con dichos soportes se puede reducir la precipitación de las especies de hierro en forma de lodos y aumentar el intervalo de pH de aplicación de la reacción [91]. Por otro lado, son bien conocidas las propiedades adsorbentes

de los materiales a base de carbono frente a compuestos orgánicos en solución acuosa, lo cual permite concentrar las moléculas orgánicas a degradar cerca del centro reactivo del catalizador a través de interacciones  $\pi$ - $\pi$ , enlaces de hidrógeno o interacción electrostática y así elevar la eficiencia de la degradación [1]. Adicionalmente, estos soportes carbonáceos también pueden funcionar, en cierta medida, como activadores del peróxido de hidrógeno para producir radicales  $\text{HO}^\bullet$  [1].

### **3.4.5 Control de la morfología**

La morfología de los materiales sólidos está íntimamente relacionada con su configuración y coordinación atómica superficial, por lo tanto, tiene gran influencia en las propiedades físicas y químicas [26]. En este sentido, un número creciente de estudios se ha centrado en controlar las morfologías específicas de los catalizadores Fenton heterogéneos, que pueden promover en gran medida la activación de  $\text{H}_2\text{O}_2$  mediante la adsorción facilitada de especies reactivas en superficie. Investigadores utilizaron nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  octaédricas y esféricas como catalizadores tipo Fenton para eliminar azul de metileno [38]. Los autores encontraron que, si bien el área superficial fue un factor diferencial en la degradación del colorante, no fue el único. La actividad catalítica de los sólidos resultó ser dependiente de la morfología, siendo mayor para las partículas esféricas que para las octaédricas y obteniéndose una decoloración cercana al 100 % en 20 minutos de reacción. Por otra parte, otros resultados han indicado que la cantidad de  $\text{H}_2\text{O}_2$  consumida y la posterior generación de radicales  $\text{HO}^\bullet$  y  $\text{HO}_2^\bullet$  fueron indudablemente dependientes de la morfología de las nanoestructuras de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [92], en una comparación de la actividad catalítica tipo Fenton de nanooctaedros, nanoagujas y nanovarillas de magnetita. Estas últimas exhibieron la mejor actividad catalítica hacia la descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Así mismo, se han investigado las propiedades fotocatalíticas de óxidos de hierro tipo hematita con diferentes morfologías. Un grupo de autores, sintetizaron estructuras tipo *croissant*, tipo “erizo” y microesferas texturizadas de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  mediante tratamiento hidrotérmico, que utilizaron como catalizadores heterogéneos en la fotodegradación de naranja de metilo [93]. Los resultados mostraron que las estructuras jerárquicas tipo “erizo” exhibieron el mejor comportamiento en la reacción foto-Fenton con un 76,5 % de eliminación del colorante en 2 horas de irradiación [93]. En otro estudio, investigadores prepararon anillos nanométricos de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  que promovieron el aumento de la absorción de la luz visible y aumentaron el contenido de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  unido a la superficie, con lo cual se incrementó la actividad catalítica en la degradación foto-Fenton del p-nitrofenol [94].

Se han obtenido otras morfologías bastante particulares a partir de tratamientos hidrotérmicos. Xiao et al. [95], obtuvieron  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  en forma de hamburguesas de tamaño micrométrico, que usaron en la degradación foto-Fenton de rojo ácido G (ARG). El catalizador exhibió una eficiencia del 98 % en la eliminación del colorante en 90 minutos de irradiación. Además, presentó alta estabilidad y capacidad de reutilización, debido a que no se produjeron cambios químicos ni estructurales importantes durante la reacción.

### **3.5 Síntesis y caracterización de óxidos de hierro**

Como se ha destacado en las secciones anteriores, las características de los catalizadores (óxidos de hierro) empleados en procesos tipo Fenton son fundamentales e influyen directamente en la eficiencia de las reacciones. Teniendo en cuenta esto, es apenas lógico revisar los métodos utilizados para la preparación de estos catalizadores, los cuales juegan

un papel crítico en la estructura química, morfología, tamaño, composición, propiedades de superficie y desempeño catalítico de los materiales obtenidos [96].

### **3.5.1 Método de precipitación**

El método de precipitación es la forma más común y sencilla de síntesis de óxidos de hierro. Generalmente produce precipitados de oxihidróxidos de hierro a partir de soluciones acuosas de sales de hierro, añadiendo un precipitante alcalino [96]. En esta técnica, la elección de la sal de hierro precursora (sulfato, cloruro, nitrato, etc.) y el agente precipitante, la fuerza iónica del medio y otras condiciones de reacción (por ejemplo, temperatura, pH de la solución) influyen en la forma, tamaño y composición de las partículas de los catalizadores resultantes.

### **3.5.2 Método de impregnación**

El método de impregnación es un enfoque de síntesis ampliamente utilizado para catalizadores soportados. Normalmente, el precursor de metal activo se disuelve en una disolución acuosa u orgánica. A continuación, el soporte del catalizador se sumerge en esa solución. Mientras tanto, el precursor activo se adsorbe gradualmente en la superficie del soporte o penetra en sus poros impulsado por la acción capilar [96]. Después de un tiempo, la mezcla se puede secar o calcinar para inmovilizar el precursor del metal activo en la superficie del soporte o en los poros.

### **3.5.3 Método hidrotérmico**

El método hidrotérmico es un enfoque versátil para producir catalizadores cristalinos de alta pureza [96]. Este tipo de síntesis ocurre a través de procesos de disolución de los precursores, reacción y cristalización del óxido u oxihidróxido en una solución sellada (reactor hidrotérmico) y calentada por encima de la temperatura y presión ambiente. Mediante la variación de parámetros como el tiempo de reacción, tipo y concentración del precursor, la temperatura y el uso de aditivos se pueden controlar la morfología, cristalinidad y mejorar las propiedades de los productos obtenidos [97]. Además, esta técnica se puede extender al proceso solvotérmico, donde se emplean líquidos orgánicos como solventes en lugar de agua.

### **3.5.4 Método sol-gel**

El método sol-gel es otra técnica química utilizada para la obtención de catalizadores de hierro, debido a su buen control de la composición química y la distribución del tamaño de partícula de los productos. El procedimiento de síntesis incluye varias etapas. La primera de solvólisis, en la que un alcóxido o haluro metálico se hidroliza para generar un hidróxido metálico. El producto resultante de este paso es lo que se denomina “sol”. Posteriormente, ocurre la condensación, que produce la red entrelazada metal-oxígeno-metal conocida como “gel” [98]. Los materiales finales se obtienen del gel mediante un proceso de separación y secado. Dado que los materiales derivados de sol-gel son de naturaleza amorfa, a menudo es necesario un tratamiento térmico o una etapa de calcinación para formar materiales cristalinos con la estabilidad estructural y las propiedades mecánicas deseadas [96].



### **3.5.5 Método de precipitación – deposición**

La precipitación–deposición es una técnica mediante la cual un precursor catalíticamente activo puede fijarse a un soporte en suspensión [99]. El objetivo de este método es obtener una fase activa bien dispersada sobre un soporte en polvo, a través de su precipitación desde una disolución acuosa de las especies de los metales, por la adición de una base. El soporte sólido en polvo, con la superficie fisicoquímicamente acondicionada (cargas electrostáticas y porosidad), se suspende en la disolución de la sal metálica. Al agregar una base, por ejemplo, NaOH, el pH aumenta fuertemente y se generan especies como hidróxidos y oxihidróxidos. Cuando su concentración excede el límite de solubilidad, las partículas generadas pueden nuclearse y crecer sobre ciertos sitios de la superficie del soporte [99].

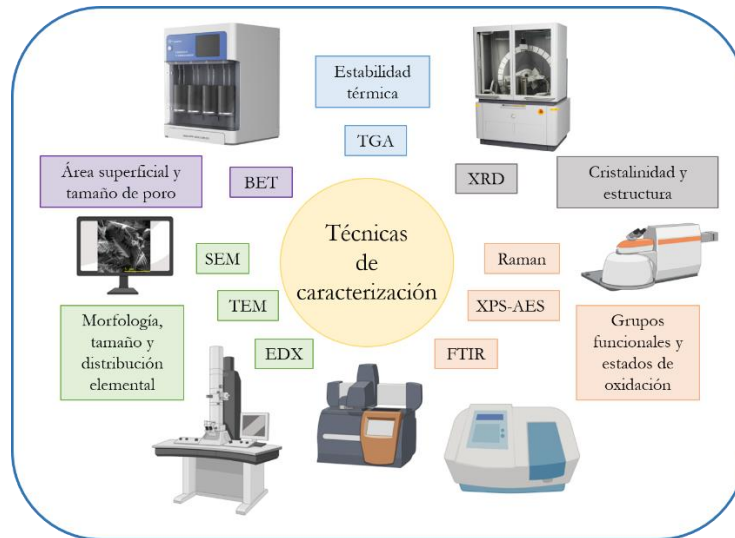
### **3.5.6 Caracterización de óxidos de hierro**

La caracterización de los catalizadores a base de hierro es indispensable para obtener información completa con respecto a su composición, estructura y otras propiedades fisicoquímicas y con ello, comprender la relación entre las características de los sólidos y su actividad catalítica. Además, las técnicas de caracterización son herramientas bastante útiles para dar explicación a los mecanismos y fenómenos químicos que ocurren durante las reacciones tipo Fenton, de esa manera, son fuente de hallazgos que pueden contribuir al diseño de catalizadores más eficientes.

Las técnicas que se emplean comúnmente en la caracterización de óxidos de hierro se presentan en la Figura 5. Para identificar la estructura cristalina de los sólidos se usa la Difracción de Rayos X (XRD), con dicha técnica se obtiene información sobre la microestructura (tipo de celda, parámetros de red, cristalinidad y tamaño de partícula para sólidos nanométricos) de la fase que constituye el catalizador.

En la reacción de Fenton heterogénea, el rendimiento catalítico de los catalizadores a base de hierro tiene una estrecha relación con su área superficial específica y su naturaleza porosa. En general, una mayor área de superficial y pequeños tamaños de poro proporcionan más disponibilidad de sitios activos expuestos, lo que contribuye a una mejor capacidad de adsorción y rendimiento catalítico [96]. El análisis de estas características se realiza mediante experimentos de adsorción de moléculas clásicas como nitrógeno ( $N_2$ ). Las curvas obtenidas (isotermas de adsorción de  $N_2$  a 77 K) se emplean como insumo para la aplicación de modelos semiempíricos que permiten determinar el área superficial (Brunauer, Emmett y Teller (BET), Langmuir, Dubini-Raduskevich) y las distribuciones de tamaños de poros (Barrett, Joyner and Halenda: BJH).

Para llevar a cabo el estudio de la morfología y el tamaño de las partículas de los catalizadores se emplean la Microscopía Electrónica de Barrido y la Microscopía Electrónica de Trasmisión (SEM y TEM). Estas técnicas permiten, a partir de la interacción de un haz de electrones con una muestra del sólido, la obtención de imágenes (micrografías) en las que se puede observar la forma de las partículas, además se puede obtener información sobre la composición de la superficie (Energía Dispersiva de Rayos X: EDX) y sobre la microestructura del material (difracción de electrones).



**Figura 5.** Principales técnicas empleadas para caracterizar óxidos de hierro. Fuente: Elaboración propia.

Por otra parte, la Espectroscopía de Fotoelectrones de rayos X (XPS) y la Espectroscopía Electrónica Auger (AES), son técnicas que proporcionan información química de la superficie de los materiales, útil para el conocimiento de los estados de oxidación de las especies contenidas en el entorno superficial del sólido. Además, las Espectroscopías IR (FTIR) y Raman son herramientas útiles para la detección de óxidos de hierro y sus modificaciones mediante enlace covalente, a través de la aparición de bandas debidas a las vibraciones de Fe-O y Fe-OH. Adicionalmente, puede evaluarse la estabilidad térmica de los óxidos de hierro y el contenido de hidroxilos de la superficie de dichos materiales través del Análisis Termogravimétrico y la Calorimetría de Barrido Diferencial (TGA y DSC, por sus siglas en inglés).

### 3.6 Aplicación de procesos Fenton a contaminantes orgánicos

Teniendo en cuenta el uso potencial de los óxidos de hierro como catalizadores tipo Fenton, es prudente resaltar brevemente los principales grupos de contaminantes orgánicos que se han degradado a través de este sistema de reacción.

#### 3.6.1 Colorantes

Los colorantes orgánicos son un grupo de moléculas bastante estables y se utilizan ampliamente en industrias químicas y afines, como la textil, cosmética, alimentaria, del cuero, del papel, farmacéutica, de plásticos, etc. Alrededor de  $7 \times 10^7$  toneladas de colorantes sintéticos se producen anualmente para la industria textil en todo el mundo, de las cuales casi el 10 % se descarga al medio ambiente como efluentes acuosos después de la tinción y el procesamiento [1], [2], [100]. Además, la mayoría de estas moléculas y sus productos intermedios son tóxicos, mutagénicos y cancerígenos, lo que representa una grave amenaza para el sistema ecológico y la salud humana [100].

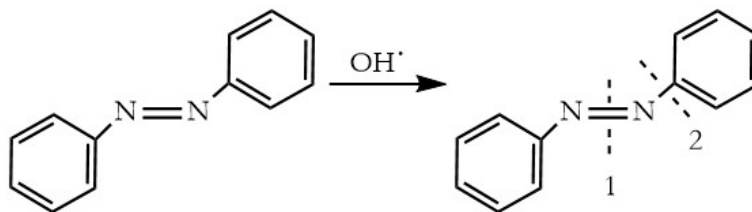
Los colorantes suelen tener estructuras complejas compuestas por cromóforos, responsables del color, y auxocromos. Los cromóforos más comunes son azo ( $-\text{N}=\text{N}-$ ), nitro ( $-\text{NO}_2$ ), nitroso ( $-\text{N}=\text{O}$ ), tiocarbonilo ( $-\text{C}=\text{S}$ ), carbonilo ( $-\text{C}=\text{O}$ ), así como estructuras aromáticas que incluyen anillos de benceno, naftaleno o antraceno, mientras que los auxocromos con grupos  $-\text{NH}_3$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{HSO}_3$  u  $-\text{OH}$ , determinan la intensidad del color y le

confieren solubilidad en agua a la molécula [101]. Los compuestos más abundantes son los azoicos ( $-\text{N}=\text{N}-$ ), que representan aproximadamente el 70 % de la producción mundial de colorantes [101].

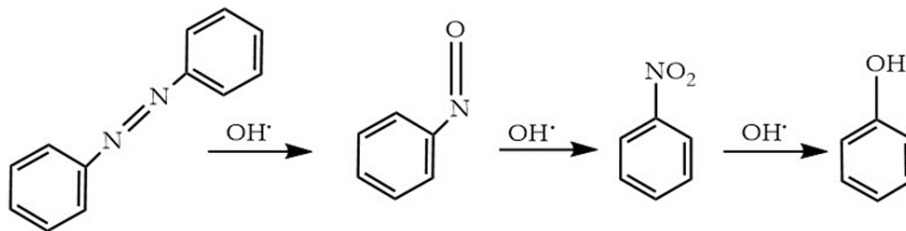
En el estudio de los mecanismos de reacción de los procesos tipo Fenton, se han encontrado dos vías para explicar la escisión de los colorantes azoicos, mediada por radicales hidroxilos: la primera implica el ataque de  $\text{HO}^\bullet$  al cromóforo ( $-\text{N}=\text{N}-$ ) y la segunda la reacción con el carbono del anillo aromático unido a un átomo de nitrógeno del grupo azo [102] (Figura 6).

En el primer caso, la adición sucesiva de  $\text{HO}^\bullet$  al enlace ( $-\text{N}=\text{N}-$ ) conduce a procesos de oxidación que generan compuestos nitroso o nitroaromáticos. Posteriormente, los grupos nitro se sustituyen por  $\text{HO}^\bullet$  para producir fenoles [102] (Figura 7).

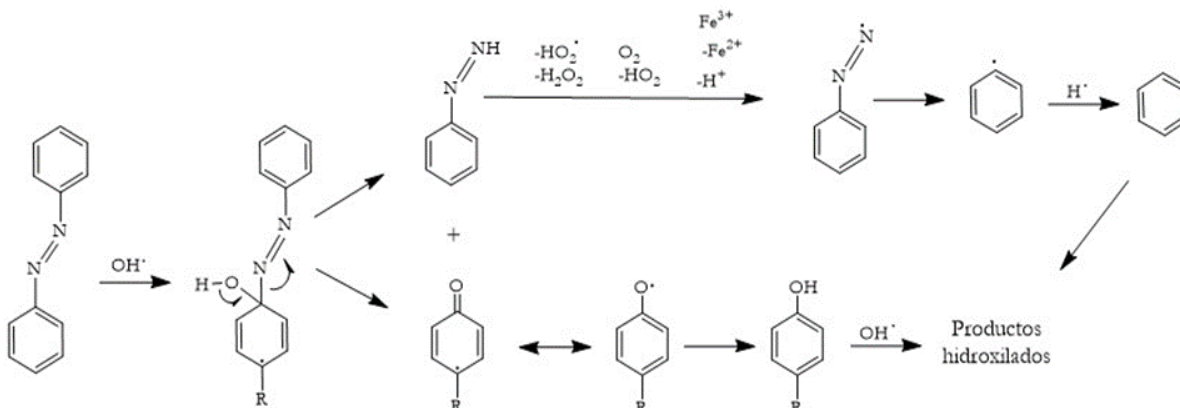
En el segundo caso, el radical  $\text{HO}^\bullet$  se une al átomo de carbono y favorece la ruptura del enlace C-N produciendo un radical fenoxi y fenildiazeno, este último compuesto puede oxidarse por varias vías para dar paso al radical fenildiazeno, el cual se rompe homolíticamente para formar el radical fenilo, que abstrae un átomo de hidrógeno del radical  $\text{HO}_2^\bullet$  y se sigue oxidando para obtener productos hidroxilados [102] (Figura 8).



**Figura 6.** Vías de reacción de radicales con colorantes azoicos. Fuente: Elaboración propia.



**Figura 7.** Reacción del  $\text{HO}^\bullet$  con el grupo  $\text{N}=\text{N}$ . Fuente: Elaboración propia.



**Figura 8.** Ataque del radical  $\text{HO}^\bullet$  al enlace  $=\text{N}-\text{C}$ . Fuente: Elaboración propia.

### 3.6.2 Fenoles

Los compuestos fenólicos y fenoles clorados son de los contaminantes ambientales más comunes, debido a su presencia generalizada en los efluentes de muchas industrias químicas, farmacéuticas, refinerías de petróleo, industrias petroquímicas y de resinas fenólicas [1], [99], [100]. Por su alta toxicidad, persistencia, bioacumulación y potencial mutagénico y carcinogénico, la presencia de fenoles en el medio acuático causa problemas ecológicos graves y riesgos para la salud humana [1], [103], [104], [105].

Para hidrocarburos aromáticos, las reacciones proceden a través de adiciones electrofílicas de  $\text{HO}^\cdot$  sobre los anillos aromáticos, dando paso a productos hidroxilados. Estos productos hidroxilados, en presencia de radicales se pueden oxidar a quinonas, que a su vez experimentan reacciones de apertura de anillo adicionales para generar ácidos alifáticos saturados e insaturados (Figura 9). La mineralización se logra mediante la oxidación de estos ácidos alifáticos hasta  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  [78], [102], [106]. Los productos finales de la degradación de hidrocarburos aromáticos sustituidos, incluidos los colorantes azoicos, pueden ser  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ , etc., dependiendo de la naturaleza de los grupos y sustituyentes presentes en su estructura molecular.

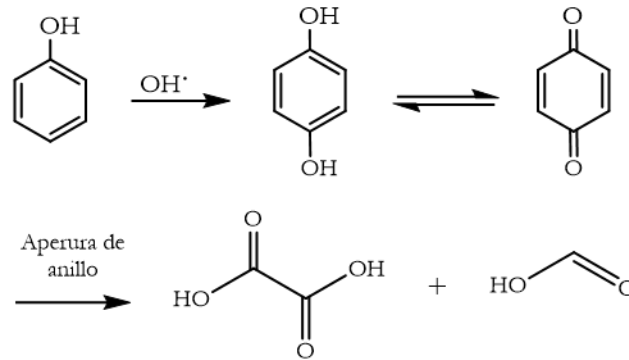


Figura 9. Reacciones de oxidación de fenoles en presencia de radicales  $\text{HO}^\cdot$ . Fuente: Elaboración propia.

### 3.6.3 Plaguicidas

Los plaguicidas son sustancias químicas importantes que se utilizan ampliamente en los sistemas agrícolas para controlar o eliminar organismos indeseables como plagas, malezas, insectos, enfermedades de plantas o animales (causadas por hongos o bacterias) y así mejorar el rendimiento y la calidad de los productos agrícolas [1]. El uso generalizado de plaguicidas en las últimas décadas y su frecuente detección en aguas residuales de industrias agroquímicas representa serios inconvenientes de contaminación. Estos compuestos son altamente resistentes a los tratamientos biológicos convencionales debido a su alta toxicidad y persistencia biológica [107]. En este sentido, los procesos tipo Fenton catalizados por óxidos de hierro se han aplicado en la degradación de plaguicidas como alacloro [35], [66], pentaclorofenol [73], atrazina [66], [108], entre otros.

### 3.6.4 Activos farmacéuticos

El uso generalizado de productos farmacéuticos ha favorecido la entrada de residuos de éstos a las fuentes de agua debido a su eliminación incompleta [109], la presencia de este tipo de compuestos en los recursos hídricos puede considerarse una grave amenaza para la salud pública y el medio ambiente [110]. La mayoría de los productos farmacéuticos son no volátiles,

lipofílicos y no biodegradables, además son altamente solubles en agua [111]. Este grupo de contaminantes emergentes puede persistir durante largos períodos en el medio ambiente y bioacumularse en los organismos, y tienen el potencial de alterar los sistemas endocrinos de los seres humanos y de individuos de vida acuática y aumentar la resistencia bacteriana. Sumado a esto, suelen ser resistentes a procesos fisicoquímicos de eliminación [111].

Se ha publicado una gran variedad de investigaciones relacionadas con la aplicación de procesos tipo Fenton catalizados por óxidos de hierro, para la degradación de productos farmacéuticos. Se destacan estudios sobre la degradación de sulfonamidas [112], analgésicos como el paracetamol [37], antibióticos como la tetraciclina [110] y otros como la carbamazepina [113].

#### 4. CONCLUSIONES

Con el presente artículo de revisión se provee un panorama general sobre el proceso Fenton heterogéneo y la aplicación de óxidos de hierro como catalizadores para este sistema. Los sistemas tipo Fenton catalizados por óxidos de hierro constituyen una alternativa muy prometedora para el tratamiento de aguas residuales, debido al carácter benigno de estos sólidos, a sus características físicas y químicas y a la posibilidad de someterlos a modificaciones que elevan su capacidad catalítica.

Los procesos Fenton y tipo Fenton se fundamentan en la producción de especies oxidantes altamente reactivas como, el radical hidroxilo ( $\text{HO}^\bullet$ ), el radical anión superóxido ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ) y el radical perhidroxilo ( $\text{HO}_2^\bullet$ ), los cuales son responsables de la degradación (oxidación total) de moléculas orgánicas contaminantes.

Magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), goethita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) y ferrihidrita ( $\text{FeOOH}$ ) son las especies sólidas de hierro (óxidos y oxihidróxidos) más estudiadas como catalizadores en reacciones tipo Fenton. Dichas especies han presentado diferentes niveles de degradación catalítica de contaminantes orgánicos, dependiendo del tipo de sustrato, del pH (por ejemplo, valores de pH entre 3 y 7), de la temperatura (favorablemente entre 20 °C y 40 °C) y de la concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Sin embargo, con el objetivo de optimizar el sistema Fenton/óxidos de hierro, se han diseñado diversas estrategias para mejorar la eficiencia del ciclo catalítico Fe(III)/Fe(II): empleo de radiación UV-Vis (proceso foto-Fenton), incorporación de Fe metálico ( $\text{Fe}^0$ ), de metales de transición (Co, Cu y Mn), empleo de soportes catalíticos y control de la morfología de las partículas.

Múltiples aplicaciones de los óxidos y oxihidróxidos de hierro en reacciones de degradación catalítica tipo Fenton dan cuenta de la importancia de estos minerales como catalizadores heterogéneos, entre ellas la degradación oxidativa de colorantes, de compuestos fenólicos, de productos farmacéuticos y de plaguicidas.

Por otra parte, se han utilizado diferentes métodos de preparación de catalizadores (por ejemplo: precipitación, impregnación, método hidrotérmico, sol-gel, precipitación-deposición) con el fin de optimizar las características fisicoquímicas (morfología, tamaño de partícula, área superficial, estructura, control de los estados de oxidación e incorporación de otros metales) de los materiales basados en óxidos de hierro, para elevar su desempeño en las reacciones tipo Fenton.

## 5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el soporte financiero al proyecto “Sólidos basados en  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  como catalizadores de procesos tipo Fenton”, a través del programa “Formación de talento humano de alto nivel en maestrías en el departamento de Cundinamarca” otorgado por la Fundación CeiBA junto con la Gobernación de Cundinamarca (Colombia). También agradecen el apoyo logístico y financiero de la Universidad Nacional de Colombia (Proyecto DIB 48558).

## CONFLICTOS DE INTERÉS

Los autores declaran que no existe ningún tipo de conflicto de intereses.

## CONTRIBUCIONES DE LOS AUTORES

Los dos autores del presente artículo realizaron contribuciones sustanciales en términos de la conceptualización, revisión de literatura, redacción y revisión final del manuscrito. Valentina Garzón: búsqueda, recopilación y clasificación de literatura científica, análisis de la información, elaboración del primer manuscrito. José G. Carriazo: conceptualización, análisis de la información, análisis de datos, revisión, reestructuración y corrección final del manuscrito.

## 6. REFERENCIAS

- [1] J. Wang and J. Tang, “Fe-based Fenton-like catalysts for water treatment: Catalytic mechanisms and applications,” *J Mol Liq*, vol. 332, p. 115755, Jun. 2021, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115755>
- [2] J. A. Torres-Luna, G. I. Giraldo-Gómez, N. R. Sanabria-González, and J. G. Carriazo, “Catalytic degradation of real-textile azo-dyes in aqueous solutions by using Cu–Co/halloysite,” *Bulletin of Materials Science*, vol. 42, no. 4, p. 137, Apr. 2019, <https://doi.org/10.1007/s12034-019-1817-1>
- [3] S. K. Sharma, R. Sanghi, and A. Mudhoo, “Green Practices to Save Our Precious ‘Water Resource,’” in *Advances in Water Treatment and Pollution Prevention*, Dordrecht: Springer Netherlands, 2012, pp. 1–36. [https://doi.org/10.1007/978-94-007-4204-8\\_1](https://doi.org/10.1007/978-94-007-4204-8_1)
- [4] G. Crini and E. Lichtfouse, “Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment,” *Environ Chem Lett*, vol. 17, no. 1, pp. 145–155, Mar. 2019, <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0785-9>
- [5] R. Ameta, A. K. Chohadia, A. Jain, and P. B. Punjabi, “Fenton and Photo-Fenton Processes,” in *Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment*, Elsevier, 2018, pp. 49–87. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-810499-6.00003-6>
- [6] M. Coha, G. Farinelli, A. Tiraferri, M. Minella, and D. Vione, “Advanced oxidation processes in the removal of organic substances from produced water: Potential, configurations, and research needs,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 414, p. 128668, Jun. 2021, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128668>
- [7] D. Ghime and P. Ghosh, “Advanced Oxidation Processes: A Powerful Treatment Option for the Removal of Recalcitrant Organic Compounds,” in *Advanced Oxidation Processes - Applications, Trends, and Prospects*, IntechOpen, 2020. <https://doi.org/10.5772/intechopen.90192>
- [8] M. Faouzi *et al.*, “Advanced oxidation processes for the treatment of wastes polluted with azoic dyes,” *Electrochim Acta*, vol. 52, no. 1, pp. 325–331, Oct. 2006, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.05.011>
- [9] M. Sillanpää, M. C. Ncibi, and A. Matilainen, “Advanced oxidation processes for the removal of natural organic matter from drinking water sources: A comprehensive review,” *J Environ Manage*, vol. 208, pp. 56–76, Feb. 2018, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.12.009>
- [10] W. H. Glaze, J.-W. Kang, and D. H. Chapin, “The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation,” *Ozone Sci Eng*, vol. 9, no. 4, pp. 335–352, Sep. 1987, <https://doi.org/10.1080/01919518708552148>

- [11] D. S. Babu, V. Srivastava, P. V. Nidheesh, and M. S. Kumar, "Detoxification of water and wastewater by advanced oxidation processes," *Science of The Total Environment*, vol. 696, p. 133961, Dec. 2019, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133961>
- [12] H. Luo, Y. Zeng, D. He, and X. Pan, "Application of iron-based materials in heterogeneous advanced oxidation processes for wastewater treatment: A review," *Chemical Engineering Journal*, vol. 407, p. 127191, Mar. 2021, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127191>
- [13] 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, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.04.054>
- [14] I. F. Macías-Quiroga, P. A. Henao-Aguirre, A. Marín-Flórez, S. M. Arredondo-López, and N. R. Sanabria-González, "Bibliometric analysis of advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment: global and Ibero-American research trends," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 28, no. 19, pp. 23791–23811, May 2021, <https://doi.org/10.1007/s11356-020-11333-7>
- [15] D. Kanakaraju, B. D. Glass, and M. Oelgemöller, "Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review," *J Environ Manage*, vol. 219, pp. 189–207, Aug. 2018, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.04.103>
- [16] Y. Deng and R. Zhao, "Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment," *Curr Pollut Rep*, vol. 1, no. 3, pp. 167–176, Sep. 2015, <https://doi.org/10.1007/s40726-015-0015-z>
- [17] A. Giwa *et al.*, "Recent advances in advanced oxidation processes for removal of contaminants from water: A comprehensive review," *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 146, pp. 220–256, Feb. 2021, <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.08.015>
- [18] G. P. Anipsitakis and D. D. Dionysiou, "Radical Generation by the Interaction of Transition Metals with Common Oxidants," *Environ Sci Technol*, vol. 38, no. 13, pp. 3705–3712, Jul. 2004, <https://doi.org/10.1021/es035121o>
- [19] S. Atalay and G. Ersöz, "Advanced Oxidation Processes for Removal of Dyes from Aqueous Media," in *Green Chemistry for Dyes Removal from Wastewater*, Hoboken, NJ, USA: Wiley, 2015, pp. 83–117. <https://doi.org/10.1002/9781118721001.ch3>
- [20] R. M. Cornell and U. Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Use*. Wiley, 2003. <https://doi.org/10.1002/3527602097>
- [21] J. D. Navratil, "Wastewater Treatment Technology Based on Iron Oxides," in *Natural Microporous Materials in Environmental Technology*, Dordrecht: Springer Netherlands, 1999, pp. 417–424. [https://doi.org/10.1007/978-94-011-4499-5\\_31](https://doi.org/10.1007/978-94-011-4499-5_31)
- [22] M. C. Pereira, L. C. A. Oliveira, and E. Murad, "Iron oxide catalysts: Fenton and Fentonlike reactions – a review," *Clay Miner*, vol. 47, no. 3, pp. 285–302, Sep. 2012, <https://doi.org/10.1180/claymin.2012.047.3.01>
- [23] Q. Q. Cai, L. Jothinathan, S. H. Deng, S. L. Ong, H. Y. Ng, and J. Y. Hu, "Fenton- and ozone-based AOP processes for industrial effluent treatment," in *Advanced Oxidation Processes for Effluent Treatment Plants*, Elsevier, 2021, pp. 199–254. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821011-6.00011-6>
- [24] C. Lai *et al.*, "Enhancing iron redox cycling for promoting heterogeneous Fenton performance: A review," *Science of The Total Environment*, vol. 775, p. 145850, Jun. 2021, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145850>
- [25] A. N. Soon and B. H. Hameed, "Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process," *Desalination*, vol. 269, no. 1–3, pp. 1–16, Mar. 2011, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.11.002>
- [26] Y. Zhu, R. Zhu, Y. Xi, J. Zhu, G. Zhu, and H. He, "Strategies for enhancing the heterogeneous Fenton catalytic reactivity: A review," *Appl Catal B*, vol. 255, p. 117739, Oct. 2019, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.05.041>
- [27] 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, Mar. 2014, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.10.011>
- [28] J. de Laat and H. Gallard, "Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Fe(III) in Homogeneous Aqueous Solution: Mechanism and Kinetic Modeling," *Environ Sci Technol*, vol. 33, no. 16, pp. 2726–2732, Aug. 1999, <https://doi.org/10.1021/es981171v>
- [29] H. Gallard, J. de Laat, and B. Legube, "Spectrophotometric study of the formation of iron(III)-hydroperoxy complexes in homogeneous aqueous solutions," *Water Res*, vol. 33, no. 13, pp. 2929–2936, Sep. 1999, [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00007-X](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00007-X)
- [30] H. Gallard, J. de Laat, "Kinetic modelling of Fe(III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation reactions in dilute aqueous solution using atrazine as a model organic compound," *Water Res*, vol. 34, no. 12, pp. 3107–3116, Aug. 2000, [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00074-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00074-9)

- [31] A. Tufail, W. E. Price, M. Mohseni, B. K. Pramanik, and F. I. Hai, “A critical review of advanced oxidation processes for emerging trace organic contaminant degradation: Mechanisms, factors, degradation products, and effluent toxicity,” *Journal of Water Process Engineering*, vol. 40, p. 101778, Apr. 2021, <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101778>
- [32] J. J. Pignatello, E. Oliveros, and A. MacKay, “Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry,” *Crit Rev Environ Sci Technol*, vol. 36, no. 1, pp. 1–84, Jan. 2006, <https://doi.org/10.1080/10643380500326564>
- [33] S. Rahim Pouran, A. A. Abdul Raman, and W. M. A. Wan Daud, “Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions,” *J Clean Prod*, vol. 64, pp. 24–35, Feb. 2014, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.09.013>
- [34] N. Thomas, D. D. Dionysiou, and S. C. Pillai, “Heterogeneous Fenton catalysts: A review of recent advances,” *J Hazard Mater*, vol. 404, part. B, p. 124082, Feb. 2021, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124082>
- [35] H. Sun, G. Xie, D. He, and L. Zhang, “Ascorbic acid promoted magnetite Fenton degradation ofalachlor: Mechanistic insights and kinetic modeling,” *Appl Catal B*, vol. 267, p. 118383, Jun. 2020, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118383>
- [36] L. Xu and J. Wang, “Fenton-like degradation of 2,4-dichlorophenol using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles,” *Appl Catal B*, vol. 123–124, pp. 117–126, Jul. 2012, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.04.028>
- [37] F. Velichkova, C. Julcour-Lebigue, B. Koumanova, and H. Delmas, “Heterogeneous Fenton oxidation of paracetamol using iron oxide (nano)particles,” *J Environ Chem Eng*, vol. 1, no. 4, pp. 1214–1222, Dec. 2013, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.09.011>
- [38] X. Wei, X. Xie, Y. Wang, and S. Yang, “Shape-Dependent Fenton-Like Catalytic Activity of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles,” *Journal of Environmental Engineering*, vol. 146, no. 3, Mar. 2020, [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)EE.1943-7870.0001648](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0001648)
- [39] X. Xue, K. Hanna, and N. Deng, “Fenton-like oxidation of Rhodamine B in the presence of two types of iron (II, III) oxide,” *J Hazard Mater*, vol. 166, no. 1, pp. 407–414, Jul. 2009, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.11.089>
- [40] K. Rusevova, F.-D. Kopinke, and A. Georgi, “Nano-sized magnetic iron oxides as catalysts for heterogeneous Fenton-like reactions—Influence of Fe(II)/Fe(III) ratio on catalytic performance,” *J Hazard Mater*, vol. 241–242, pp. 433–440, Nov. 2012, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.09.068>
- [41] S. Zhang, X. Zhao, H. Niu, Y. Shi, Y. Cai, and G. Jiang, “Superparamagnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as catalysts for the catalytic oxidation of phenolic and aniline compounds,” *J Hazard Mater*, vol. 167, no. 1–3, pp. 560–566, Aug. 2009, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.01.024>
- [42] Z.-R. Lin, X.-H. Ma, L. Zhao, and Y.-H. Dong, “Kinetics and products of PCB28 degradation through a goethite-catalyzed Fenton-like reaction,” *Chemosphere*, vol. 101, pp. 15–20, Apr. 2014, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.11.063>
- [43] Y. Wang, Y. Gao, L. Chen, and H. Zhang, “Goethite as an efficient heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of methyl orange,” *Catal Today*, vol. 252, pp. 107–112, Sep. 2015, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.01.012>
- [44] Y. Li and F.-S. Zhang, “Catalytic oxidation of Methyl Orange by an amorphous FeOOH catalyst developed from a high iron-containing fly ash,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 158, no. 2, pp. 148–153, Apr. 2010, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.12.021>
- [45] H. Zhang, H. Fu, and D. Zhang, “Degradation of C.I. Acid Orange 7 by ultrasound enhanced heterogeneous Fenton-like process,” *J Hazard Mater*, vol. 172, no. 2–3, pp. 654–660, Dec. 2009, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.07.047>
- [46] M.-C. Lu, J.-N. Chen, and H.-H. Huang, “Role of goethite dissolution in the oxidation of 2-chlorophenol with hydrogen peroxide,” *Chemosphere*, vol. 46, no. 1, pp. 131–136, Jan. 2002, [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(01\)00076-5](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(01)00076-5)
- [47] G. B. Ortiz de la Plata, O. M. Alfano, and A. E. Cassano, “Decomposition of 2-chlorophenol employing goethite as Fenton catalyst. I. Proposal of a feasible, combined reaction scheme of heterogeneous and homogeneous reactions,” *Appl Catal B*, vol. 95, no. 1–2, pp. 1–13, Mar. 2010, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.12.005>
- [48] R. Prucek, M. Hermanek, and R. Zbořil, “An effect of iron(III) oxides crystallinity on their catalytic efficiency and applicability in phenol degradation—A competition between homogeneous and heterogeneous catalysis,” *Appl Catal A Gen*, vol. 366, no. 2, pp. 325–332, Sep. 2009, <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.07.019>
- [49] J. Shi, Z. Ai, and L. Zhang, “Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> core-shell nanowires enhanced Fenton oxidation by accelerating the Fe(III)/Fe(II) cycles,” *Water Res*, vol. 59, pp. 145–153, Aug. 2014, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.04.015>



- [50] X. Huang, X. Hou, J. Zhao, and L. Zhang, "Hematite facet confined ferrous ions as high efficient Fenton catalysts to degrade organic contaminants by lowering H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> decomposition energetic span," *Appl Catal B*, vol. 181, pp. 127–137, Feb. 2016, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.06.061>
- [51] J. He, X. Yang, B. Men, and D. Wang, "Interfacial mechanisms of heterogeneous Fenton reactions catalyzed by iron-based materials: A review," *Journal of Environmental Sciences*, vol. 39, pp. 97–109, Jan. 2016, <https://doi.org/10.1016/j.jes.2015.12.003>
- [52] L. Zhao, Z.-R. Lin, X. Ma, and Y.-H. Dong, "Catalytic activity of different iron oxides: Insight from pollutant degradation and hydroxyl radical formation in heterogeneous Fenton-like systems," *Chemical Engineering Journal*, vol. 352, pp. 343–351, Nov. 2018, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.07.035>
- [53] W. P. Kwan and B. M. Voelker, "Rates of Hydroxyl Radical Generation and Organic Compound Oxidation in Mineral-Catalyzed Fenton-like Systems," *Environ Sci Technol*, vol. 37, no. 6, pp. 1150–1158, Mar. 2003, <https://doi.org/10.1021/es020874g>
- [54] G. S. Parkinson, "Iron oxide surfaces," *Surf Sci Rep*, vol. 71, no. 1, pp. 272–365, Mar. 2016, <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2016.02.001>
- [55] J. G. Carriazo Baños, V. E. Noval Lara, and C. Ochoa Puentes, "Magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>): Una estructura inorgánica con múltiples aplicaciones en catálisis heterogénea," *Revista Colombiana de Química*, vol. 46, no. 1, p. 42, Jan. 2017, <https://doi.org/10.15446/rev.colomb.quim.v46n1.62831>
- [56] F. C. C. Moura *et al.*, "Efficient use of Fe metal as an electron transfer agent in a heterogeneous Fenton system based on Fe<sub>0</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composites," *Chemosphere*, vol. 60, no. 8, pp. 1118–1123, Aug. 2005, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.12.076>
- [57] J. Chun *et al.*, "Magnetite/mesocellular carbon foam as a magnetically recoverable fenton catalyst for removal of phenol and arsenic," *Chemosphere*, vol. 89, no. 10, pp. 1230–1237, Nov. 2012, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.07.046>
- [58] S. Yang *et al.*, "Degradation of Methylene Blue by Heterogeneous Fenton Reaction Using Titanomagnetite at Neutral pH Values: Process and Affecting Factors," *Ind Eng Chem Res*, vol. 48, no. 22, pp. 9915–9921, Nov. 2009, <https://doi.org/10.1021/ie900666b>
- [59] X. Huang, X. Hou, F. Song, J. Zhao, and L. Zhang, "Ascorbate Induced Facet Dependent Reductive Dissolution of Hematite Nanocrystals," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 121, no. 2, pp. 1113–1121, Jan. 2017, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b09281>
- [60] P. J. Vikesland, A. M. Heathcock, R. L. Rebodos, and K. E. Makus, "Particle Size and Aggregation Effects on Magnetite Reactivity toward Carbon Tetrachloride," *Environ Sci Technol*, vol. 41, no. 15, pp. 5277–5283, Aug. 2007, <https://doi.org/10.1021/es062082i>
- [61] H. Liu, T. Chen, and R. L. Frost, "An overview of the role of goethite surfaces in the environment," *Chemosphere*, vol. 103, pp. 1–11, May 2014, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.11.065>
- [62] J. J. Wu, M. Muruganandham, J. S. Yang, and S. S. Lin, "Oxidation of DMSO on goethite catalyst in the presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> at neutral pH," *Catal Commun*, vol. 7, no. 11, pp. 901–906, Nov. 2006, <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2006.03.015>
- [63] K. Lin, J. Ding, H. Wang, X. Huang, and J. Gan, "Goethite-mediated transformation of bisphenol A," *Chemosphere*, vol. 89, no. 7, pp. 789–795, Oct. 2012, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.04.053>
- [64] T. R. Gordon and A. L. Marsh, "Temperature Dependence of the Oxidation of 2-Chlorophenol by Hydrogen Peroxide in the Presence of Goethite," *Catal Letters*, vol. 132, no. 3–4, pp. 349–354, Aug. 2009, <https://doi.org/10.1007/s10562-009-0125-6>
- [65] C. Santhosh, A. Malathi, E. Dhaneshvar, A. Bhatnagar, A. N. Grace, and J. Madhavan, "Iron Oxide Nanomaterials for Water Purification," in *Nanoscale Materials in Water Purification*, Elsevier, 2019, pp. 431–446. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813926-4.00022-7>
- [66] X. Hou, X. Huang, Z. Ai, J. Zhao, and L. Zhang, "Ascorbic acid/Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: A highly efficient combined Fenton reagent to remove organic contaminants," *J Hazard Mater*, vol. 310, pp. 170–178, Jun. 2016, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.01.020>
- [67] X. Wang, J. Wang, Z. Cui, S. Wang, and M. Cao, "Facet effect of α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystals on photocatalytic performance in the photo-Fenton reaction," *RSC Adv*, vol. 4, no. 65, p. 34387, Jul. 2014, <https://doi.org/10.1039/C4RA03866E>
- [68] J. Y. T. Chan, S. Y. Ang, E. Y. Ye, M. Sullivan, J. Zhang, and M. Lin, "Heterogeneous photo-Fenton reaction on hematite (α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) {104}, {113} and {001} surface facets," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 17, no. 38, pp. 25333–25341, Aug. 2015, <https://doi.org/10.1039/C5CP03332B>
- [69] Y. Ma, S. Meng, M. Qin, H. Liu, and Y. Wei, "New insight on kinetics of catalytic decomposition of hydrogen peroxide on ferrihydrite: Based on the preparation procedures of ferrihydrite," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 73, no. 1, pp. 30–34, Jan. 2012, <https://doi.org/10.1016/j.jpccs.2011.09.015>
- [70] J. C. Barreiro, M. D. Capelato, L. Martin-Neto, and H. C. Bruun Hansen, "Oxidative decomposition of atrazine by a Fenton-like reaction in a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ferrihydrite system," *Water Res*, vol. 41, no. 1, pp. 55–62, Jan. 2007, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.09.016>

- [71] R. Matta, K. Hanna, and S. Chiron, "Fenton-like oxidation of 2,4,6-trinitrotoluene using different iron minerals," *Science of The Total Environment*, vol. 385, no. 1–3, pp. 242–251, Oct. 2007, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.06.030>
- [72] K. Hanna, T. Kone, and G. Medjahdi, "Synthesis of the mixed oxides of iron and quartz and their catalytic activities for the Fenton-like oxidation," *Catal Commun*, vol. 9, no. 5, pp. 955–959, Mar. 2008, <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2007.09.035>
- [73] X. Xue, K. Hanna, M. Abdelmoula, and N. Deng, "Adsorption and oxidation of PCP on the surface of magnetite: Kinetic experiments and spectroscopic investigations," *Appl Catal B*, vol. 89, no. 3–4, pp. 432–440, Jul. 2009, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.12.024>
- [74] H. Hassan and B. H. Hameed, "Decolorization of Acid Red 1 by heterogeneous Fenton-like reaction using Fe-ball clay catalyst," in *2011 International Conference on Environment Science and Engineering*, vol. 8, pp. 232–236, 2011, [Online]. Available: <http://www.ipcbee.com/vol8/52-S20010.pdf>
- [75] C. Ruales-Lonfat *et al.*, "Iron oxides semiconductors are efficient for solar water disinfection: A comparison with photo-Fenton processes at neutral pH," *Appl Catal B*, vol. 166–167, pp. 497–508, May 2015, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.12.007>
- [76] H. Xiang, G. Ren, X. Yang, D. Xu, Z. Zhang, and X. Wang, "A low-cost solvent-free method to synthesize  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles with applications to degrade methyl orange in photo-fenton system," *Ecotoxicol Environ Saf*, vol. 200, p. 110744, Sep. 2020, <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.110744>
- [77] X. Chen *et al.*, "Ag nanoparticles/hematite mesocrystals superstructure composite: a facile synthesis and enhanced heterogeneous photo-Fenton activity," *Catal Sci Technol*, vol. 6, no. 12, pp. 4184–4191, Jan. 2016, <https://doi.org/10.1039/C6CY00080K>
- [78] M. Minella *et al.*, "Photo-Fenton oxidation of phenol with magnetite as iron source," *Appl Catal B*, vol. 154–155, pp. 102–109, Jul. 2014, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.02.006>
- [79] G. Zhang, Q. Wang, W. Zhang, T. Li, Y. Yuan, and P. Wang, "Effects of organic acids and initial solution pH on photocatalytic degradation of bisphenol A (BPA) in a photo-Fenton-like process using goethite ( $\alpha$ -FeOOH)," *Photochemical & Photobiological Sciences*, vol. 15, no. 8, pp. 1046–1053, Jul. 2016, <https://doi.org/10.1039/C6PP00051G>
- [80] Y. Zhang *et al.*, "Highly dispersed titania-supported iron oxide catalysts for efficient heterogeneous photo-Fenton oxidation: Influencing factors, synergistic effects and mechanism insight," *J Colloid Interface Sci*, vol. 587, pp. 467–478, Apr. 2021, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.12.008>
- [81] X. Zhang *et al.*, "Facile synthesis of mesoporous anatase/rutile/hematite triple heterojunctions for superior heterogeneous photo-Fenton catalysis," *Appl Catal B*, vol. 263, p. 118335, Apr. 2020, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118335>
- [82] R. C. C. Costa, F. C. C. Moura, J. D. Ardisson, J. D. Fabris, and R. M. Lago, "Highly active heterogeneous Fenton-like systems based on Fe<sub>0</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composites prepared by controlled reduction of iron oxides," *Appl Catal B*, vol. 83, no. 1–2, pp. 131–139, Sep. 2008, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.01.039>
- [83] R. C. C. Costa *et al.*, "Novel active heterogeneous Fenton system based on Fe<sub>3</sub>-xM<sub>x</sub>O<sub>4</sub> (Fe, Co, Mn, Ni): The role of M<sup>2+</sup> species on the reactivity towards H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reactions," *J Hazard Mater*, vol. 129, no. 1–3, pp. 171–178, Feb. 2006, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.08.028>
- [84] J. Xu *et al.*, "Large scale preparation of Cu-doped  $\alpha$ -FeOOH nanoflowers and their photo-Fenton-like catalytic degradation of diclofenac sodium," *Chemical Engineering Journal*, vol. 291, pp. 174–183, May 2016, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.01.059>
- [85] I. R. Guimaraes, A. Giroto, L. C. A. Oliveira, M. C. Guerreiro, D. Q. Lima, and J. D. Fabris, "Synthesis and thermal treatment of Cu-doped goethite: Oxidation of quinoline through heterogeneous fenton process," *Appl Catal B*, vol. 91, no. 3–4, pp. 581–586, Sep. 2009, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.06.030>
- [86] T. D. Nguyen, N. H. Phan, M. H. Do, and K. T. Ngo, "Magnetic Fe<sub>2</sub>MO<sub>4</sub> (M:Fe, Mn) activated carbons: Fabrication, characterization and heterogeneous Fenton oxidation of methyl orange," *J Hazard Mater*, vol. 185, no. 2–3, pp. 653–661, Jan. 2011, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.09.068>
- [87] N. A. Zubir, C. Yacou, J. Motuzas, X. Zhang, X. S. Zhao, and J. C. Diniz da Costa, "The sacrificial role of graphene oxide in stabilising a Fenton-like catalyst GO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>," *Chemical Communications*, vol. 51, no. 45, pp. 9291–9293, Apr. 2015, <https://doi.org/10.1039/C5CC02292D>
- [88] Y. Liu, X. Zhang, J. Deng, and Y. Liu, "A novel CNTs-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> synthesized via a ball-milling strategy as efficient fenton-like catalyst for degradation of sulfonamides," *Chemosphere*, vol. 277, p. 130305, Aug. 2021, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130305>
- [89] R. Zhu *et al.*, "CNTs/ferrihydrite as a highly efficient heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of bisphenol A: The important role of CNTs in accelerating Fe(III)/Fe(II) cycling," *Appl Catal B*, vol. 270, p. 118891, Aug. 2020, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.118891>
- [90] S. Bao *et al.*, "Heterogeneous iron oxide nanoparticles anchored on carbon nanotubes for high-performance lithium-ion storage and fenton-like oxidation," *J Colloid Interface Sci*, vol. 601, pp. 283–293, Nov. 2021, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.05.137>

- [91] T. Wang, C.-C. Yang, K. Qin, C.-W. Chen, and C.-D. Dong, "Life time enhanced Fenton-like catalyst by dispersing iron oxides in activated carbon: Preparation and reactivation through carbothermal reaction," *J Hazard Mater*, vol. 406, p. 124791, Mar. 2021, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124791>
- [92] Y. Gao *et al.*, "Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Anisotropic Nanostructures in Hydrogels: Efficient Catalysts for the Rapid Removal of Organic Dyes from Wastewater," *ChemPhysChem*, vol. 17, no. 13, pp. 1999–2007, Jul. 2016, <https://doi.org/10.1002/cphc.201600117>
- [93] A. M. G. Domacena, C. L. E. Aquino, and M. D. L. Balela, "Photo-Fenton Degradation of Methyl Orange Using Hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) of Various Morphologies," *Mater Today Proc*, vol. 22, part. 2, pp. 248–254, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.08.095>
- [94] H. Liu, M. Tong, K. Zhu, H. Liu, and R. Chen, "Preparation and photo-fenton degradation activity of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanorings obtained by adding H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, and citric acid," *Chemical Engineering Journal*, vol. 382, p. 123010, Feb. 2020, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123010>
- [95] C. Xiao, J. Li, and G. Zhang, "Synthesis of stable burger-like  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Formation mechanism and excellent photo-Fenton catalytic performance," *J Clean Prod*, vol. 180, pp. 550–559, Apr. 2018, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.01.127>
- [96] J. Wang and J. Tang, "Fe-based Fenton-like catalysts for water treatment: Preparation, characterization and modification," *Chemosphere*, vol. 276, p. 130177, Aug. 2021, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130177>
- [97] M. Tadic, D. Trpkov, L. Kopanja, S. Vojnovic, and M. Panjan, "Hydrothermal synthesis of hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanoparticle forms: Synthesis conditions, structure, particle shape analysis, cytotoxicity and magnetic properties," *J Alloys Compd*, vol. 792, pp. 599–609, Jul. 2019, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.03.414>
- [98] L. Qiao and M. T. Swihart, "Solution-phase synthesis of transition metal oxide nanocrystals: Morphologies, formulae, and mechanisms," *Adv Colloid Interface Sci*, vol. 244, pp. 199–266, Jun. 2017, <https://doi.org/10.1016/j.cis.2016.01.005>
- [99] J. W. Geus and A. J. van Dillen, "Preparation of Supported Catalysts by Deposition-Precipitation," in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008. <https://doi.org/10.1002/9783527610044.betcat0021>
- [100] L. C. Paredes-Quevedo, C. González-Caicedo, J. A. Torres-Luna, and J. G. Carriazo, "Removal of a Textile Azo-Dye (Basic Red 46) in Water by Efficient Adsorption on a Natural Clay," *Water Air Soil Pollut*, vol. 232, no. 1, p. 4, Jan. 2021, <https://doi.org/10.1007/s11270-020-04968-2>
- [101] S. Benkhaya, S. M'rabet, and A. el Harfi, "A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes," *Inorg Chem Commun*, vol. 115, p. 107891, May 2020, <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.107891>
- [102] M. Sahoo, "Degradation and mineralization of organic contaminants by Fenton and photo-Fenton processes: Review of mechanisms and effects of organic and inorganic additives," *Res J Chem Environ*, vol. 15, no. 2, pp. 96–112, Jun. 2011, [Online]. Available: [https://www.researchgate.net/publication/279585793\\_Degradation\\_and\\_mineralization\\_of\\_organic\\_contaminants\\_by\\_Fenton\\_and\\_photo-Fenton\\_processes\\_Review\\_of\\_mechanisms\\_and\\_effects\\_of\\_organic\\_and\\_inorganic\\_additives](https://www.researchgate.net/publication/279585793_Degradation_and_mineralization_of_organic_contaminants_by_Fenton_and_photo-Fenton_processes_Review_of_mechanisms_and_effects_of_organic_and_inorganic_additives)
- [103] A. Mohamed *et al.*, "Rapid photocatalytic degradation of phenol from water using composite nanofibers under UV," *Environ Sci Eur*, vol. 32, no. 1, p. 160, Dec. 2020, <https://doi.org/10.1186/s12302-020-00436-0>
- [104] X. Tian *et al.*, "Catalytic Degradation of Phenol and p-Nitrophenol Using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNT Nanocomposites as Heterogeneous Fenton-Like Catalyst," *Water Air Soil Pollut*, vol. 228, no. 8, p. 297, Jul. 2017, <https://doi.org/10.1007/s11270-017-3485-3>
- [105] J. Zhang, X. Zhang, and Y. Wang, "Degradation of phenol by a heterogeneous photo-Fenton process using Fe/Cu/Al catalysts," *RSC Adv*, vol. 6, no. 16, pp. 13168–13176, Jan. 2016, <https://doi.org/10.1039/C5RA20897A>
- [106] J. Carriazo, E. Guérou, J. Barrault, J. M. Tatibouët, R. Molina, and S. Moreno, "Catalytic wet peroxide oxidation of phenol by pillared clays containing Al–Ce–Fe," *Water Res*, vol. 39, no. 16, pp. 3891–3899, Oct. 2005, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.06.034>
- [107] G. Cheng, J. Lin, J. Lu, X. Zhao, Z. Cai, and J. Fu, "Advanced Treatment of Pesticide-Containing Wastewater Using Fenton Reagent Enhanced by Microwave Electrodeless Ultraviolet," *Biomed Res Int*, vol. 2015, pp. 1–8, Aug. 2015, <https://doi.org/10.1155/2015/205903>
- [108] L. Yu, X. Yang, Y. Ye, and D. Wang, "Efficient removal of atrazine in water with a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNTs nanocomposite as a heterogeneous Fenton-like catalyst," *RSC Adv*, vol. 5, no. 57, pp. 46059–46066, May. 2015, <https://doi.org/10.1039/C5RA04249F>
- [109] M. Munoz, F. J. Mora, Z. M. de Pedro, S. Alvarez-Torrellas, J. A. Casas, and J. J. Rodriguez, "Application of CWPO to the treatment of pharmaceutical emerging pollutants in different water matrices with a

- ferromagnetic catalyst,” *J Hazard Mater*, vol. 331, pp. 45–54, Jun. 2017, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.02.017>
- [110] N. Jaafarzadeh, B. Kakavandi, A. Takdastan, R. R. Kalantary, M. Azizi, and S. Jorfi, “Powder activated carbon/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hybrid composite as a highly efficient heterogeneous catalyst for Fenton oxidation of tetracycline: degradation mechanism and kinetic,” *RSC Adv*, vol. 5, no. 103, pp. 84718–84728, Sep. 2015, <https://doi.org/10.1039/C5RA17953J>
- [111] Y. Wang, J. Liu, D. Kang, C. Wu, and Y. Wu, “Removal of pharmaceuticals and personal care products from wastewater using algae-based technologies: a review,” *Rev Environ Sci Biotechnol*, vol. 16, no. 4, pp. 717–735, Dec. 2017, <https://doi.org/10.1007/s11157-017-9446-x>
- [112] J. Tang and J. Wang, “Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-MWCNT Magnetic Nanocomposites as Efficient Fenton-Like Catalysts for Degradation of Sulfamethazine in Aqueous Solution,” *ChemistrySelect*, vol. 2, no. 33, pp. 10727–10735, Nov. 2017, <https://doi.org/10.1002/slct.201702249>
- [113] S.-P. Sun, X. Zeng, and A. T. Lemley, “Nano-magnetite catalyzed heterogeneous Fenton-like degradation of emerging contaminants carbamazepine and ibuprofen in aqueous suspensions and montmorillonite clay slurries at neutral pH,” *J Mol Catal A Chem*, vol. 371, pp. 94–103, May 2013, <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2013.01.027>