



**“CATALIZADORES SUSTENTABLES A BASE DE ZEOLITA
NATURAL PARA LA DEGRADACIÓN DE UN COLORANTE
AZO DE USO TEXTIL”**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRA
EN CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL**

PRESENTA:

CAROLINA GISSEL MIRANDA ARIZMENDI

No. CONTROL:

M24280366

DIRECTORA DE TESIS:

DRA. MARIA DEL CARMEN DÍAZ NAVA

CO-DIRECTORA DE TESIS:

DRA. TERESA TORRES BLANCAS



Educación
Secretaría de Educación Pública



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO



Instituto Tecnológico de Toluca
División de Estudios de Posgrado e Investigación

Metepec, Edo. de México, 29/Abril/2026
DEPI-3200-281/2026

CAROLINA GISSEL MIRANDA ARIZMENDI
CANDIDATA AL GRADO DE MAESTRA
EN CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL

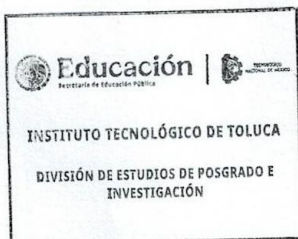
PRESENTE

De acuerdo con los Lineamientos para la Operación de los Estudios de Posgrado en el Tecnológico Nacional de México y las disposiciones en este Instituto, habiendo cumplido con todas las indicaciones que la Comisión Revisora realizó con respecto a su Trabajo de Tesis titulado **"CATALIZADORES SUSTENTABLES A BASE DE ZEOLITA NATURAL PARA LA DEGRADACIÓN DE UN COLORANTE AZO DE USO TEXTIL"**, la División de Estudios de Posgrado e Investigación de este Instituto, concede la Autorización para que proceda al envío del trabajo final vía correo Institucional.

Sin más por el momento, quedo de usted.

ATENTAMENTE
Excelencia en Educación Tecnológica®
"Educación, integridad y ciencia"

JORGE SÁNCHEZ JAIME
JEFE DE LA DIVISIÓN
DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



ccp. Archivo
JSJ/mcccl



Av. Tecnológico S/N, Col. Agrícola Bellavista, Metepec, Edo. de México, C.P. 52149,
Tels. Dirección: 7222087205, Conmut.: 7222087200, e-mail: info@toluca.tecnm.mx
toluca.tecnm.mx



Educación
Secretaría de Educación Pública



Instituto Tecnológico de Toluca
División de Estudios de Posgrado e Investigación

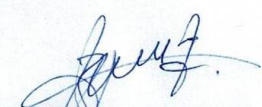
Metepec, Edo. de México, **29/Abril/2026**
DEPI-3200-282/2026

DR. JORGE SÁNCHEZ JAIME
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

P R E S E N T E

Por este medio comunicamos a usted que la comisión Revisora designada para analizar la Tesis denominada **"CATALIZADORES SUSTENTABLES A BASE DE ZEOLITA NATURAL PARA LA DEGRADACIÓN DE UN COLORANTE AZO DE USO TEXTIL"**, que como parte de los requisitos para obtener el grado académico de **MAESTRA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL** presenta el **C. CAROLINA GISSEL MIRANDA ARIZMENDI** con número de control **M24280366** para sustentar el acto de Recepción Profesional, ha dictaminado que dicho trabajo reúne las características de contenido y calidad para proceder a la impresión del mismo.

A T E N T A M E N T E

 DRA. MARÍA DEL CARMEN DÍAZ NAVA DIRECTORA DE TESIS	 DRA. TERESA TORRES BLANCAS CODIRECTORA DE TESIS
 M. EN C. MARTHA MANJARREZ OLVERA REVISORA DE TESIS	 DRA. EDITH ERIELIA GUTIÉRREZ SEGURA REVISORA DE TESIS



Educación
Secretaría de Educación Pública

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

ccp. Archivo
JSJ/mccl



2026
año de
Margarita Maza



Av. Tecnológico S/N, Col. Agrícola Bellavista, Metepec, Edo. de México, C.P. 52149,
Tels. Dirección: 7222087205, Conmut.: 7222087200, e-mail: info@toluca.tecnm.mx
toluca.tecnm.mx

AGRADECIMIENTOS

A mi directora la Dra. María del Carmen Díaz Nava:

Agradezco de primera instancia, la oportunidad de trabajar en su equipo de trabajo y mi más sincero reconocimiento por su guía, apoyo, paciencia y orientación para el desarrollo de este proyecto.

A mi co-directora la Dra. Teresa Torres Blancas:

Agradezco la disponibilidad y el tiempo brindado en la revisión y asesoramiento durante el desarrollo del proyecto de tesis, así como su apoyo y consejos para la culminación de este.

A mi tutora, la Mtra. Martha Manjarrez Olvera:

Por su apoyo en el asesoramiento en las diversas técnicas aplicadas en el desarrollo del proyecto, parte fundamental para el análisis e interpretación de resultados del presente proyecto de tesis.

Al Instituto Tecnológico de Toluca, por ofrecerme la oportunidad y los recursos necesarios para la realización del proyecto desarrollado en el Laboratorio de Investigación en Ingeniería Ambiental (LIIA), así como al equipo de trabajo del laboratorio de “Zeolitas y colorantes”.

Mi agradecimiento a la *Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación (SECIHTI)* por el apoyo económico brindado durante la realización de la presente investigación.

Al Tecnológico Nacional de México por el financiamiento recibido a través del Proyecto TecNM 22879.25-P.

Al Consejo Mexiquense de Ciencia y Tecnología por el apoyo a través del Proyecto CIKAS-FICDTEM-25-034.

DEDICATORIAS

Gran arquitecto del Universo:

Gracias por la vida, la fuerza y la oportunidad de realizar este proyecto.

Raziel:

Mi sol, mi luna y todas mis estrellas, gracias por ser el motor para luchar por
nuestro presente y futuro.

Jonathan y Ale:

"Amar no es mirarse el uno al otro; es mirar juntos en la misma dirección", gracias
por ser y estar.

A mis padres Angie y Miguel:

Por todo su amor y apoyo incondicional a través de los años para mi formación,
además de inculcarme el valor del conocimiento y el esfuerzo.

RESUMEN

Las descargas textiles con alto contenido de colorantes no solo generan un efecto visual negativo en los cuerpos de agua, sino que también provocan su deterioro paulatino, incluso causar la pérdida del ecosistema por eutrofización y otros procesos contaminantes.

Los procesos de oxidación avanzada (POA) han demostrado ser eficientes para la degradación de colorantes en efluentes textiles. Dentro de estos, los procesos Fenton heterogéneo, una variante de los procesos Fenton clásicos; se destacan por generar radicales hidroxilos mediante la reacción del peróxido de hidrógeno con hierro soportado en la superficie de un catalizador sólido, lo que presenta ventajas frente a los procesos homogéneos. La degradación de moléculas orgánicas contaminantes depende de las condiciones de preparación del catalizador, y se ha observado que la incidencia de radiación promueve la actividad fotocatalítica de los materiales en los procesos foto Fenton. Dado que la radiación solar es una fuente sustentable, los procesos foto Fenton han cobrado relevancia en la investigación actual. En este contexto, las zeolitas naturales presentan propiedades que las convierten en candidatas prometedoras como catalizadores tipo Fenton, debido a que son susceptibles a la modificación química.

En este trabajo se obtuvieron dos catalizadores a partir de un mineral zeolítico tipo clinoptilolita, acondicionados mediante intercambio iónico: uno a reflujo (ZeFeRe) y otro por inmersión (ZeFe). Ambos fueron evaluados en la degradación del colorante textil negro ácido 1 (NA1) mediante un proceso foto Fenton heterogéneo solar. La caracterización de los catalizadores incluyó el estudio de sus propiedades morfológicas, texturales, composición y cuantificación elemental mediante técnicas como MEB/EDS, FT-IR, XPS, DRX, BET y AAS. El seguimiento de la degradación y remoción del NA1 se realizó por espectroscopía UV/Vis. Asimismo, se evaluaron fenómenos individuales (fotodegradación, oxidación, catálisis Fenton dark y adsorción) para determinar su contribución en la eliminación del colorante.

Los resultados mostraron que la catálisis Fenton dark con ZeFe o ZeFeRe alcanzó entre un 25 % y un 30 % de degradación, independientemente de la masa utilizada. En cambio, en el proceso foto Fenton heterogéneo solar, los porcentajes de degradación fueron superiores al 70 % para ambos catalizadores (300 mg, volumen de 10 mL, [NA1]_i = 100 mg/L y 200 µL de H₂O₂, sin agitación, 8 h), debido a la exposición a la radiación solar, que potenció el proceso fotocatalítico.

Para evaluar la inocuidad de los efluentes tratados, se realizaron bioensayos estáticos con semillas de *Lactuca sativa*. En el caso del proceso foto Fenton heterogéneo solar (ZeFeRe, 300 mg, 48 h), se obtuvo un índice de germinación del 74 %, superior al de los demás fenómenos individuales evaluados, lo que indica una reducción de agentes tóxicos o especies radicalarias que inhiben el crecimiento vegetal.

ABSTRACT

Textile discharges with a high content of dyes not only generate a negative visual impact on water bodies but also cause their gradual deterioration, potentially leading to the loss of the ecosystem due to eutrophication and other polluting processes.

Advanced oxidation processes (AOPs) have proven to be efficient for the degradation of dyes in textile effluents. Among these, heterogeneous Fenton processes, a variant of the classic Fenton processes, stand out for generating hydroxyl radicals through the reaction of hydrogen peroxide with iron supported on the surface of a solid catalyst, which offers advantages over homogeneous processes. The degradation of organic pollutant molecules depends on the catalyst preparation conditions, and it has been observed that radiation incidence promotes the photocatalytic activity of materials in photo-Fenton processes. Given that solar radiation is a sustainable source, photo-Fenton processes have gained relevance in current research. In this context, natural zeolites exhibit properties that make them promising candidates as Fenton-type catalysts, due to their susceptibility to chemical modification.

In this work, two catalysts were obtained from a clinoptilolite-type zeolitic mineral, conditioned by ion exchange: one under reflux (ZeFeRe) and another by immersion (ZeFe). Both were evaluated in the degradation of the textile dye Acid Black 1 (AB1) using a heterogeneous solar photo-Fenton process. The characterization of the catalysts included the study of their morphological and textural properties, composition, and elemental quantification using techniques such as SEM/EDS, FT-IR, XPS, XRD, BET, and AAS. The monitoring of AB1 degradation and removal was carried out by UV/Vis spectroscopy. Likewise, individual phenomena (photodegradation, oxidation, dark Fenton catalysis, and adsorption) were evaluated to determine their contribution to dye removal.

The results showed that dark Fenton catalysis with ZeFe or ZeFeRe achieved between 25% and 30% degradation, regardless of the mass used. In contrast, in the heterogeneous solar photo-Fenton process, degradation percentages were greater than 70% for both catalysts (300 mg, volume of 10 mL, [AB1]_i = 100 mg/L and 200 µL of H₂O₂, without stirring, 8 h), due to exposure to solar radiation, which enhanced the photocatalytic process.

To evaluate the safety of the treated effluents, static bioassays were performed with *Lactuca sativa* seeds. In the case of the heterogeneous solar photo-Fenton process (ZeFeRe, 300 mg, 48 h), a germination index of 74% was obtained, higher than that of the other individual phenomena evaluated, indicating a reduction of toxic agents or radical species that inhibit plant growth.

ÍNDICE

RESUMEN.....	vi
ABSTRACT	vii
INTRODUCCIÓN.....	1
1. FUNDAMENTOS.....	4
1.1. Antecedentes	4
1.2. Contaminación por colorantes textiles	6
1.2.1. Industria textil y generación de efluentes	6
1.2.2. Impacto ambiental de los efluentes textiles.	6
1.2.3. Toxicidad y persistencia ambiental.....	7
1.3. Colorantes textiles	8
1.3.1. Propiedades fisicoquímicas y estabilidad de los colorantes	8
1.3.2. Estructura del colorante azo Negro Ácido 1 (NA1)	10
1.4. Procesos de oxidación avanzada (POA)	10
1.4.1. Clasificación de los POA.....	11
1.4.2. Fenton homogéneo y heterogéneo	14
1.4.3. Foto Fenton heterogéneo.....	17
1.5. Catálisis heterogénea aplicada a POA	19
1.5.1. Principios de la catálisis heterogénea	19
1.6. Zeolitas naturales como catalizadores.....	22
1.6.1. Zeolitas tipo Clinoptilolita	23
1.6.2. Propiedades físicas y químicas de las zeolitas.....	24
1.7. Preparación de catalizadores basados en zeolitas, aplicados a POA	26
1.8. Técnicas de caracterización de materiales	29
1.8.1. Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopia de Dispersión Electrónica (MEB/EDS) 29	
1.8.2. Espectroscopia de Absorción Atómica (AAS).....	31
1.8.3. Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)	32
1.8.4. Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos X (XPS)	33
1.8.5. Difracción de Rayos X (DRX).....	33

1.8.6. Área específica por el método Brunauer-Emmet-Teller (BET).....	34
1.9. Cinéticas de degradación: modelos propuestos	36
1.9.1. Modelo de primer orden	36
1.9.2. Modelo de segundo orden	37
1.9.3. Modelo Behnajady–Modirshahla–Ghanbary (BMG)	37
1.9.4. Modelos cinéticos aplicados en procesos de remoción de colorantes	38
1.10. Pruebas de Fitotoxicidad: ensayo con semillas de lechuga (<i>Lactuca sativa</i>)..	40
2. METODOLOGÍA.....	43
2.1. Preparación de catalizadores basados en zeolita tipo clinoptilolita	44
2.2. Caracterización de los catalizadores ZeFe y ZeFeRe	45
2.2.1. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB/EDS).....	45
2.2.2. Espectroscopía de Absorción Atómica (AAS)	46
2.2.3. Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FT-IR)	46
2.2.4. Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS)	46
2.2.5. Difracción de rayos X (DRX)	47
2.2.6. Área específica (BET)	47
2.3. Pruebas de remoción/degradación del colorante NA1.....	47
2.3.1. Curva de calibración del colorante NA1	47
2.3.2. Evaluación de los procesos en la remoción/degradación para NA1	48
2.3.3. Modelos cinéticos para la degradación de NA1 (orden 1 y 2, BMG).....	49
2.3.4. Prueba estática de toxicidad con semillas de <i>Lactuca Sativa</i>	49
3. RESULTADOS	51
3.1. Preparación de los catalizadores.....	51
3.2. Caracterización de los catalizadores ZeFe y ZeFeRe	51
3.2.1. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB/EDS).....	51
3.2.3. Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FT-IR)	55
3.2.4. Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS)	56
3.2.5. Difracción de rayos X (DRX)	61
3.2.6. Área específica (BET)	62

3.3. Pruebas de remoción/degradación del colorante NA1	64
3.3.1. Curva de calibración del colorante NA1	64
3.3.2. Evaluación de los procesos en la remoción/degradación para NA1	66
3.3.2.1. Fotodegradación (NA1/radiación solar)	66
3.3.2.2. Oxidación (NA1/H ₂ O ₂ /radiación solar)	67
3.3.2.3. Adsorción (NA1/catalizador/radiación solar)	69
3.3.2.4. Catálisis Fenton (NA1/H ₂ O ₂ /catalizador/ausencia de radiación solar)	71
3.3.2.5. Foto Fenton heterogéneo solar (NA1/H ₂ O ₂ /catalizador/radiación solar)	73
3.3.3. Modelos cinéticos para la degradación (orden 1 y 2, BMG) de NA1	77
3.3.4. Prueba estática de toxicidad con semillas de <i>Lactuca Sativa</i>	82
 CONCLUSIONES	 86
RECOMENDACIONES	89
REFERENCIAS	90
ANEXOS	96

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Características del colorante NA1.....	10
Figura 1.3. Fotocatálisis.....	18
Figura 1.4. Diagrama del mecanismo de catálisis heterogénea.....	21
Figura 1.5. Estructura básica de una zeolita.....	22
Figura 1.6. Componentes principales en la estructura de la Clinoptilolita.....	24
Figura 1.7. Diagrama de espectrometría de absorción atómica de llama.....	31
Figura 1.8. Identificación de la radícula e hipocótilo de la elongación de la raíz.....	40
Figura 2.1. Etapas experimentales del proyecto.....	43
Figura 3.1. Materiales zeolíticos (0.595 mm): a) Zeolita natural (ZNat); b) Zeolita férrica acondicionada por inmersión (ZeFe); c) Zeolita férrica acondicionada por reflujo (ZeFeRe).....	51
Figura 3.2. Imagen MEB a x2000; a) ZNat; b) ZeFe; c) ZeFeRe.....	52
Figura 3.3. Espectros IR de ZNat, ZeFe y ZeFeRe.....	55
Figura 3.4. Espectros de análisis XPS aplicado a ZeFe: a) especie Si2p; b) especie Al2p; c) especie Fe2p.....	58
Figura 3.5. Espectros de análisis XPS aplicado a ZeFeRe: a) especie Si2p; b) especie Al2p; c) especie Fe2p.....	59
Figura 3.6. Difractograma de ZNat, ZeFe y ZeFeRe.....	61
Figura 3.7. Isotherma de adsorción de los materiales zeolíticos: a) ZNat; b) ZeFe; c) ZeFeRe.....	63
Figura 3.8. Cuantificación del colorante NA1.....	65
Figura 3.9. Fotodegradación (NA1/radiación solar).....	67
Figura 3.10. Fotólisis (NA1/H ₂ O ₂ /radiación solar).....	69
Figura 3.11. Adsorción (NA1/catalizadores/radiación solar).....	70
Figura 3.12. Catálisis Fenton dark (NA1/H ₂ O ₂ /catalizador/ausencia de radiación solar)....	72
Figura 3.13. Foto Fenton heterogéneo solar (NA1/H ₂ O ₂ /catalizador/radiación solar).....	74
Figura 3.14. Ajuste del modelo BMG en el proceso foto Fenton heterogéneo solar (ZeFe y ZeFeRe).....	79
Figura 3.15. Ajuste del modelo de orden 2 en el proceso Catálisis Fenton dark (ZeFe y ZeFeRe).....	81
Figura 3.16. Apariencia de pruebas fitotoxicidad (término de la prueba a 5 días de incubación) en a) Blanco (agua desionizada), b) Proceso foto Fenton heterogéneo solar (ZeFe), c) Proceso foto Fenton heterogéneo solar (ZeFeRe), d) Adsorción (ZeFe), e) Adsorción (ZeFeRe), f) oxidación, g) Catálisis Fenton dark (ZeRe), h) Catálisis Fenton (ZeFeRe), i) Fotodegradación.....	83
Figura 3.17. Porcentaje de germinación de los procesos individuales.....	84

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Potenciales redox estándar de diversos agentes oxidantes.....	11
Tabla 1.2. Aplicaciones de las zeolitas en POA.....	28
Tabla 1.3. Tipo y características de las isothermas de adsorción.....	35
Tabla 1.4. Clasificación de poros de acuerdo con su tamaño.....	35
Tabla 1.5. Modelos cinéticos en remoción de colorantes.....	39
Tabla 1.6. Ensayos de fitotoxicidad aplicando semillas de lechuga (<i>Lactuca sativa</i>).....	42
Tabla 2.1. Condiciones experimentales de los procesos de remoción/degradación para NA1.....	48
Tabla 2.2. Ecuaciones linealizadas de los modelos cinéticos.....	49
Tabla 3.1. Composición elemental de los materiales zeolíticos por EDS.....	53
Tabla 3.2. Composición elemental de hierro mediante AAS.....	54
Tabla 3.3. Características texturales mediante el método BET de ZNat, ZeFe y ZeFeRe	64
Tabla 3.4. Ajuste a los modelos cinéticos para la degradación de NA1.....	77
Tabla 3.5. Constantes BMG, proceso foto Fenton heterogéneo solar ZeFe y ZeFeRe (300 mg).....	78
Tabla 3.6. Constantes de segundo orden, proceso Catálisis Fenton ZeFe y ZeFeRe (300 mg).....	80

INTRODUCCIÓN

De acuerdo con el Inventario Nacional del Agua 2024, el Estado de México cuenta con 129 plantas de tratamiento de aguas residuales en operación, con una capacidad instalada de 9,005.2 L/s. No obstante, el caudal tratado es de apenas 5,604.9 L/s, lo que significa que solo cerca del 62 % de las aguas residuales recibe algún tipo de tratamiento. Esta situación obedece principalmente a fallas de mantenimiento, problemas operativos, procesos de rehabilitación inconclusos y obsolescencia de la infraestructura existente.

A esta problemática se suma la calidad del agua residual que ingresa a los sistemas de tratamiento, caracterizada por parámetros iniciales elevados de demanda química de oxígeno (DQO), turbidez, sólidos disueltos y concentraciones significativas de sustancias recalcitrantes, como los colorantes sintéticos. Estos compuestos presentan una alta estabilidad química y son difíciles de eliminar mediante tratamientos convencionales (primarios y secundarios), lo que representa un riesgo latente para los ecosistemas acuáticos y la salud humana. Ante esta limitación, se recurre a métodos terciarios especializados en la oxidación de moléculas orgánicas complejas para lograr su degradación. En este contexto, el proceso Fenton heterogéneo asistido con radiación solar, mediante el uso de un catalizador sólido, ha emergido como una alternativa eficaz y sostenible. Este sistema permite acelerar las reacciones de degradación sin generar subproductos tóxicos y ofrece la ventaja de una fácil recuperación del material catalítico.

En este marco, las zeolitas naturales constituyen una opción viable debido a su abundancia y a propiedades como elevada resistencia mecánica, que facilita su recuperación, estabilidad térmica, porosidad, alta área específica y capacidad de intercambio iónico. Estas características permiten acondicionarlas como catalizadores férricos para su aplicación en procesos de oxidación avanzada (POA). Así, la propuesta de emplear materiales naturales responde a un enfoque integral

de responsabilidad ambiental orientado a la degradación de agentes recalcitrantes, como los colorantes sintéticos.

Por lo anterior, el objetivo de esta investigación fue elaborar catalizadores a partir de una zeolita natural tipo clinoptilolita, acondicionada con hierro mediante dos métodos distintos de intercambio iónico: por inmersión (sin agitación y a temperatura ambiente, ZeFe) y a reflujo (temperatura de ebullición, ZeFeRe). Los materiales obtenidos se caracterizaron mediante diversas técnicas para determinar sus propiedades morfológicas y composición elemental (MEB/EDS), composición química y estructural (FT-IR, XPS y DRX), propiedades texturales (método BET) y cuantificación del hierro incorporado (AAS). Posteriormente, se evaluó su capacidad para degradar el colorante textil negro ácido 1 (NA1) mediante un proceso foto Fenton heterogéneo solar.

El desarrollo del proyecto permitió evaluar las propiedades catalíticas para ambos materiales en el sistema propuesto, contribuyendo al conocimiento sobre el aprovechamiento de zeolitas acondicionadas como catalizadores para el tratamiento de contaminantes emergentes. Actualmente, los POA, en particular el proceso foto Fenton heterogéneo con radiación solar, se perfilan como una opción tecnológica clave para el tratamiento de contaminantes recalcitrantes. Este método aprovecha catalizadores sólidos con metales activadores que, bajo irradiación solar, inducen la reacción Fenton y generan radicales hidroxilos en cantidad suficiente para oxidar moléculas complejas como el colorante NA1, combinando eficacia degradativa con sostenibilidad energética.

El contenido de esta investigación se estructura en tres capítulos principales. En el capítulo 1 se presentan los fundamentos teóricos que comprenden el estado del arte sobre el uso de catalizadores naturales, particularmente zeolitas empleadas en POAs Fenton heterogéneo. Se abordan los conceptos clave del proyecto, incluyendo la contaminación por efluentes textiles, los efectos nocivos del colorante NA1, los métodos convencionales y avanzados de tratamiento de aguas residuales,

la catálisis heterogénea y la aplicación de zeolitas naturales como soporte catalítico. Asimismo, se explica el principio de las técnicas de caracterización de materiales y los modelos cinéticos de degradación (primer orden, segundo orden y modelo BMG) utilizados para describir la velocidad de las reacciones.

En el capítulo 2 se describe la metodología empleada, estructurada en tres etapas fundamentales: i) preparación de los catalizadores férricos a partir de zeolita natural tipo clinoptilolita, ii) caracterización fisicoquímica de los materiales mediante técnicas analíticas, y iii) evaluación de su desempeño en pruebas de remoción y degradación del colorante NA1.

Finalmente, en el capítulo 3 se presentan y discuten los resultados obtenidos en cada una de las etapas desarrolladas. El documento cierra con las conclusiones generales y recomendaciones derivadas del estudio.

1. FUNDAMENTOS

1.1. Antecedentes

El proceso de teñido en la industria textil, provoca descargas con alto contenido de colorantes, lo cual ha contribuido a la contaminación en los efluentes textiles; estos son compuestos químicos orgánicos persistentes, que poseen la característica única de ser resistentes a la destrucción química, fotoquímica o biológica (Iyyappan *et al.*, 2024). En consecuencia, se ha reconocido la necesidad de desarrollar tratamientos terciarios de aguas residuales capaces de degradar las moléculas orgánicas persistentes, entre los que destacan investigaciones a través de catalizadores heterogéneos para procesos Fenton, entre ellos, el uso de catalizadores naturales que sirvan como soporte catalítico se encuentran las zeolitas naturales, pertenecientes a la familia de materiales porosos basados en aluminosilicatos con una estructura cristalina, desempeñan un papel clave en reacciones catalíticas, debido a la estabilización de los iones metálicos dentro de su estructura, lo que les confiere una alta selectividad específica para diferentes aplicaciones de intercambiadores de iones (Bencheqroun *et al.*, 2022).

Algunas investigaciones referentes al acondicionamiento de zeolitas naturales como catalizadores para la remoción de colorantes textiles es el de **Galicía (2022)** al evaluar la degradación de azul índigo mediante un proceso foto Fenton heterogéneo, el catalizador férrico fue acondicionado por intercambio iónico, logrando una degradación del 97% en 8 horas bajo radiación solar; estos hallazgos demuestran el potencial de las zeolitas férricas como activadores en reacciones de oxidación avanzada.

Domenzain-Gonzalez *et al.* (2021) acondicionaron una zeolita natural mexicana tipo heulandita-erionita y se prepararon como membranas cilíndricas por extrusión a través del método de calcinación, con el objetivo de evaluar su desempeño en la degradación del negro reactivo 5 por foto-Fenton heterogéneo con radiación UV. El

acondicionamiento permitió obtener una alta dispersión de magnetita (presencia de Fe^{2+} y Fe^{3+} corroborado mediante el análisis XPS). Reportaron una degradación del 92.3% en 30 min con $[\text{H}_2\text{O}_2]= 3 \text{ g/L}$ y radiación UV= 2.2 W. Este antecedente aporta información útil sobre la importancia del enriquecimiento con iones Fe^{3+} en los materiales catalizadores.

Shi et al., (2020) investigaron el potencial de las zeolitas incrustadas con hierro, utilizando como catalizador la polianilina dopado con hierro sobre una zeolita natural proveniente de China mediante el método hidrotermal para evaluarlo en un proceso Fenton heterogéneo para la degradación del colorante rojo ácido G; se logró una degradación de 100% en 120 min con $[\text{H}_2\text{O}_2]= 5.5 \text{ mmol/L}$, mediante el análisis XPS se determinó la presencia de Fe^{2+} y el Fe^{+3} dopados en el catalizador.

Phan et al. (2019) evaluaron la degradación del colorante rodamina mediante un proceso foto Fenton heterogéneo a través del acondicionamiento de una zeolita natural (proveniente de Australia) modificada con ácido y dopada con LaFeO_3 mediante un método de impregnación-calcinación, logrando una degradación del 98.3% en 90 min con $[\text{H}_2\text{O}_2]= 10 \text{ Mm}$, los resultados obtenidos mostraron que el tratamiento ácido de la zeolita incrementó significativamente el área superficial, lo cual favorece la exposición de sitios activos, además la actividad catalítica se mantuvo después de 4 ciclos de reúso del catalizador.

En un estudio de remoción de colorante en un agua residual de una destilería de melaza, se evaluó el proceso Fenton heterogéneo con el uso de una zeolita natural proveniente de Turquía acondicionada por intercambio iónico con ácido sulfúrico y sulfato ferroso, logrando una remoción del 90% en color y 60% de Carbono Orgánico Total (TOC) en 18 h, donde el catalizador recuperado se reutilizó sin un nuevo tratamiento de modificación, manteniendo una remoción de más del 80% del color y más del 40% del COT (**Arimi, 2017**).

1.2. Contaminación por colorantes textiles

1.2.1. Industria textil y generación de efluentes

La industria del teñido, la industria del papel y la pulpa, la industria de curtiduría y pinturas y la industria de fabricación de tintes producen grandes cantidades de efluentes de tintes a partir de diversos procesos asociados, no obstante, la industria textil libera la mayor cantidad de efluentes de tintes, contribuyendo a más de la mitad de los efluentes de tintes existentes en el medio ambiente a nivel mundial (Katheresan *et al.*, 2018).

Actualmente, la demanda de la industria textil va en aumento y en gran medida impulsado por la denominada “fast fashion”, sin embargo, el consumo en aumento de textiles provoca repercusiones al ambiente. Las características de la industria textil dentro de sus procesos, es el uso excesivo de agua para su manufactura, además del uso de distintos químicos (aditivos, fijadores, entre otros), liberación de micro plásticos de las distintas fibras textiles y colorantes en su mayoría sintéticos, estos últimos, de manera particular, son sustancias recalcitrantes, es decir, poco degradables por métodos fisicoquímicos convencionales debido a su estructura química estable. Los colorantes sintéticos han causado interés debido a sus afectaciones mutagénicas en diversas especies, estos son creados en laboratorios para satisfacer la demanda de calidad actual en las fibras textiles, tales como: luminosidad del color, resistencia a distintas temperaturas y durabilidad a través del tiempo, lo cual los convierte en un foco de atención debido a las problemáticas actuales de escasez de agua y el esfuerzo de las leyes mexicanas en materia ambiental en el desarrollo de tratamientos sostenibles de aguas residuales textiles.

1.2.2. Impacto ambiental de los efluentes textiles.

La creciente demanda del hombre por el color en los productos que consume en el día a día, promueve la síntesis de distintos colorantes, lo cual ha provocado que diversas industrias, entre ellas la textil, durante su proceso descargue aguas residuales que presenta contaminantes como sustancias activas, tensioactivos

reductores, inhibidores, sales, fenoles, ftalatos, agentes fijadores, blanqueadores, detergentes y colorantes que afectan de forma significativa al ambiente (Panhwar *et al.*, 2024), además en países en desarrollo cerca del 90% de las aguas residuales textiles son vertidas sin un adecuado tratamiento a distintos cuerpos de agua.

La industria textil utiliza alrededor de 2000 productos químicos diferentes en forma de tintes. Se estima que hasta el 15 % del tinte se pierde durante este proceso y se elimina en las aguas residuales textiles, con un gasto considerable de agua (Panhwar *et al.*, 2024). Las altas concentraciones de colorantes sintéticos en los efluentes textiles ha generado preocupación ambiental globalizada debido a que estos son sustancias con estructuras complejas y químicamente estables debido a la presencia de auxocromos (compuestos de unión solubles en agua) y cromóforos (grupos orgánicos responsables del color), lo cual les confiere la propiedad de ser recalcitrantes y de baja degradación; generan un impacto visual negativo y bloquea el paso de luz en los ecosistemas acuáticos, afectando gravemente la fotosíntesis, reduciendo el oxígeno disuelto y provocando una biomagnificación (Muniasamy *et al.*, 2020).

1.2.3. Toxicidad y persistencia ambiental.

Los efluentes de tintes que entran en contacto con la piel pueden causar irritación cutánea. Si entran en contacto con los ojos, pueden producirse lesiones oculares permanentes, tanto en animales como en personas. Las sustancias químicas presentes en los efluentes de tintes vertidos en fuentes de agua pueden evaporarse al entorno y, al inhalarse, pueden provocar dificultad para respirar. La ingestión de tintes puede causar sudoración intensa, confusión, metahemoglobinemia (reducción de oxígeno al cuerpo), quemaduras bucales, náuseas o vómitos. Los tintes también son carcinógenos convencionales y los efectos a largo plazo en el cuerpo o en el feto son inevitables (Katheresan *et al.*, 2018; Robinson *et al.*, 2001).

En el caso de los colorantes tipo azoicos, los problemas ambientales que conlleva utilizarlos no es únicamente debido al color, si no que sus subproductos son en su mayoría aminas tóxicas y mutagénicas para los organismos acuáticos. Kishor *et al.*

(2021) menciona otros efectos a la salud que se han asociado con los colorantes tipo azo: hemorragias, náuseas y ulceración de la piel, cáncer de bazo y cáncer urinario en células humanas y de mamíferos. Por lo tanto, el tratamiento de aguas de efluentes textiles es importante para prevenir sus impactos destructivos en las aguas receptoras, los animales y las personas.

1.3. Colorantes textiles

Los tintes son sustancias químicas orgánicas que se utilizan para dar color a una variedad de materiales, incluidos aceites, ceras y plásticos, así como fibras vegetales o sintéticas y materiales similares (lana, seda, algodón, lino, nailon o papel). La industria textil prefiere los colorantes sintéticos debido a sus propiedades únicas, tales como su alta resistencia a la humedad, sus tonos brillantes, su bajo coste y sus sencillos métodos de síntesis. Se estima que existen más de 100.000 tintes comerciales con una producción anual de 7 toneladas, la mayoría de los cuales son compuestos solubles (Buthiyappan *et al.*, 2016).

1.3.1. Propiedades fisicoquímicas y estabilidad de los colorantes

Las características químicas de los colorantes las cuales les confieren propiedades como moléculas con una alta estabilidad por citar algunas son (Benkhaya *et al.*, 2020):

- Poseen una estructura aromática compleja: La mayoría de los colorantes (ej. azo, antraquinona, indigoides) contienen anillos aromáticos con dobles enlaces conjugados. Estas estructuras son altamente resonantes, lo que le da gran estabilidad química y resistencia a la ruptura de enlaces.
- Enlaces azo (-N=N-) y cromóforos resistentes: Los grupos cromóforos (azo, nitro, carbonilo) absorben radiación visible y son muy estables frente a oxidación y biodegradación. El enlace azo es difícil de romper bajo condiciones ambientales normales.

- Presencia de sustituyentes sulfonados ($-\text{SO}_3^-$): Muchos colorantes son sulfonados para ser solubles en agua. Estos grupos incrementan la polaridad y solubilidad, lo que impide su precipitación y hace más difícil su separación física del agua.
- Resistencia a procesos naturales de biodegradabilidad: No son fácilmente degradados por microorganismos (recalcitrancia). Son estables frente a la fotólisis natural y a cambios de pH y temperatura en ambientes acuáticos.
- Propiedades tóxicas y persistencia: La degradación parcial puede generar aminas aromáticas y otros subproductos tóxicos. Al ser compuestos xenobióticos (ajenos a la naturaleza), los microorganismos carecen de enzimas específicas para degradarlos eficientemente.

Las consecuencias de esta estabilidad propia de los colorantes hacen que permanezcan largos periodos de tiempo en cuerpos de agua, afectando su calidad, dificultan procesos de potabilización y tratamiento biológico convencional y contribuyen a la toxicidad crónica y al riesgo de bioacumulación en organismos acuáticos. Por otro lado, los colorantes se clasifican de acuerdo con su estructura química o por su método de aplicación en las fibras textiles; respecto a la primera clasificación, los colorantes del grupo azo (con grupo cromóforo $-\text{N}=\text{N}-$) representan el 60% de los colorantes sintéticos disponibles comercialmente utilizados ampliamente en la industria textil (Muniyasamy *et al.*, 2020).

1.3.2. Estructura del colorante azo Negro Ácido 1 (NA1)

El colorante azoico negro ácido 1 (NA1) ó AB1 por sus siglas en inglés “Acid Black one” es un tinte diazoico textil que se utiliza comúnmente para teñir textiles tales como: lana, nailon y seda, y también se aplica en alimentos, medicamentos y cosméticos. Tiene diversos sinónimos, tales como: Amido Black 10B, Buffalo Black NBR y Naphthol Blue Black. Su estructura molecular y sus características general (Bouasla *et al.*, 2014; Pająk *et al.*, 2025) se presentan en la Figura 1.1.

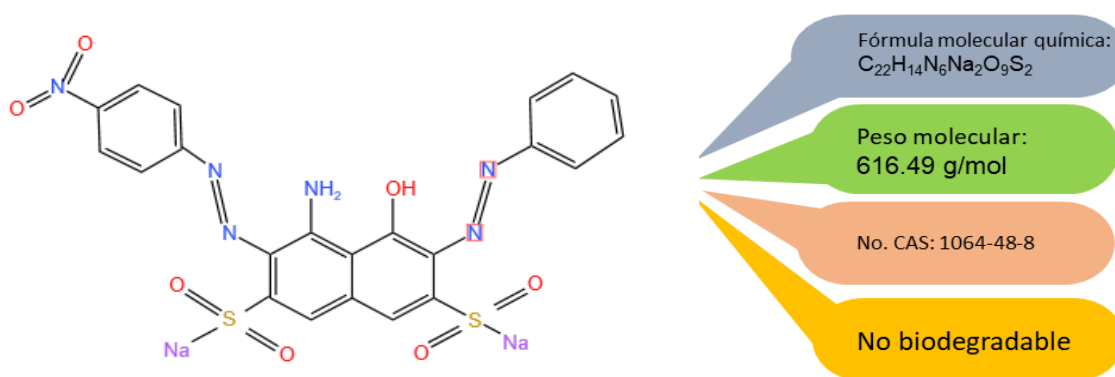


Figura 1.1. Características del colorante NA1

1.4. Procesos de oxidación avanzada (POA)

Las especies reactivas de oxígeno (EROs) se liberan durante los procesos de oxidación avanzada (POA), técnicas prometedoras para la descomposición de contaminantes orgánicos en condiciones normales de presión y temperatura. El objetivo principal de los POA es mineralizar completamente los contaminantes, convirtiéndolos en productos finales inocuos como el dióxido de carbono y el agua.

Las ERO son radicales libres con al menos un electrón desapareado, responsables del proceso de oxidación de moléculas orgánicas complejas (Kumari & Kumar,

2023). La **Tabla 1.1.** presenta algunos agentes oxidantes más significativos con su respectivo potencial oxidativo.

Tabla 1.1. Potenciales redox estándar de diversos agentes oxidantes

Agente oxidante	Potencial de oxidación electroquímico E° (eV)
ERO	
Radical hidroxilo $\text{HO}\bullet$	2.73
Oxígeno (atómico) O	2.42
Ozono O_3	2.08
Peróxido de hidrógeno H_2O_2	1.77
Radical perhidroxilo $\text{HOO}\bullet$	1.70
Oxígeno (molecular) O_2	1.22

Dentro de las ERO destaca el radical hidroxilo ($\text{HO}\bullet$) con un relevante potencial de oxidación ($E^\circ=2.73$ eV) y de acuerdo con Buthiyappan *et al.* (2016), presenta numerosas ventajas tales como:

- Es no selectivo, por lo cual puede reaccionar con casi todos los contaminantes.
- Es altamente reactivo con constantes de reacción de orden 10^8 - $10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, lo que lo hace más rápido en comparación con técnicas convencionales.
- Puede ser fácilmente generado a través de varios métodos.

1.4.1. Clasificación de los POA

Los POA pueden clasificarse de diversas maneras, como por el tipo de energía que utilizan para producir los agentes oxidantes (química, fotoquímica, electroquímica, sonoquímica, etc.) o por la diferencia de fase (homogénea o heterogénea) de los materiales que intervienen en el proceso. La **Figura 1.2** ilustra las distintas clasificaciones según la fase en la que se aplica el método.

La razón principal de la existencia de diferentes Procesos de Oxidación Avanzada (POAs) es la necesidad de optimizar la generación del radical hidroxilo y otras especies oxidantes de alta reactividad, adaptándose a las características específicas del agua residual y a las limitaciones económicas y operativas de cada aplicación. Todos los POAs tienen el objetivo común de degradar contaminantes orgánicos recalcitrantes (difíciles de eliminar) hasta su mineralización (conversión a CO_2 y agua), pero utilizan diferentes combinaciones de reactivos y fuentes de energía para lograrlo.

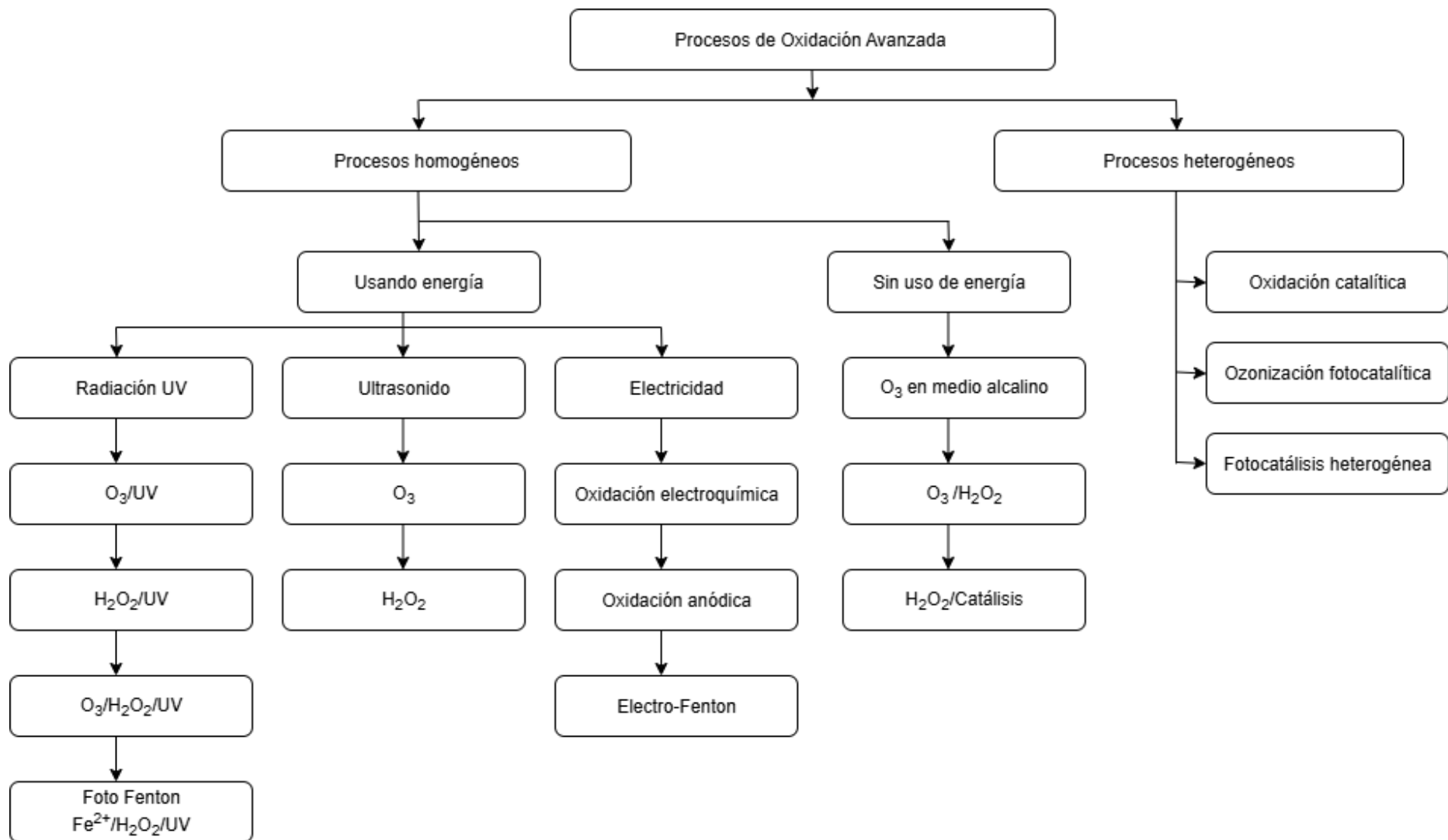


Figura 1.2. Clasificación de POAs.

Dentro de los POA, el proceso Fenton resulta una opción eficaz para la formación de ERO en el tratamiento de efluentes textiles, con especial atención en la producción de radicales hidroxilos para la oxidación e incluso la mineralización de moléculas orgánicas complejas contaminantes.

La elección y el desarrollo de un POA específico depende de tres criterios fundamentales:

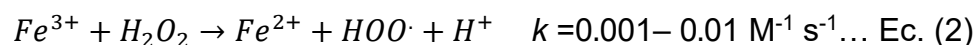
1. El Tipo de Activación del Oxidante
2. Las Características del Agua Residual (Matriz)
3. Consideraciones de Costo y Operación

1.4.2. Fenton homogéneo y heterogéneo

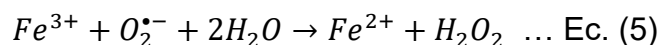
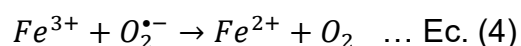
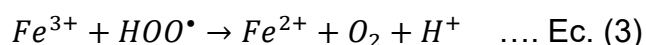
Los POAs fueron desarrollados en 1894 por Henry J. Fenton, basados en la reacción del peróxido de hidrógeno (H_2O_2) (considerado un producto químico verde al generar O_2 y H_2O gaseosos como subproductos) y un catalizador, generalmente Fe^{2+} (conocido como agente Fenton) en un medio ácido (rango de pH entre 2.8 a 3.0) para la producción de radicales hidroxilos ($HO\bullet$) que son capaces de descomponer las moléculas orgánicas de los colorantes sintéticos mediante $HO\bullet$ altamente reactivos. La reacción en cadena para la producción de los $HO\bullet$ a través del proceso **Fenton homogéneo** (catalizador y oxidante se encuentran en fase acuosa) comienza con la Ec. 1, cabe mencionar que la velocidad de formación de radicales $HO\bullet$ es muy rápida, donde el par redox Fe^{3+}/Fe^{2+} regula la reacción de manera catalítica.



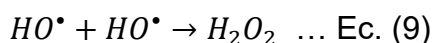
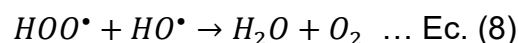
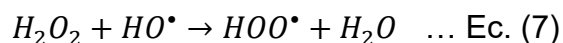
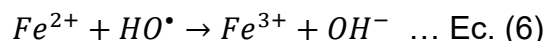
En la cadena catalítica, el Fe^{2+} es lentamente regenerado por la reacción tipo REDOX entre el Fe^{3+} y el H_2O_2 , produciendo el radical perhidroxilo ($HOO\bullet$) mediante el peróxido de hidrogeno, como se muestra en la Ec. 2.



Los $HOO\cdot$ poseen un poder oxidativo menor ($E^\circ = 1.70 \text{ eV}$) comparado con el radical $HO\cdot$ ($E^\circ = 2.73 \text{ eV}$), sin embargo, el agente Fenton de Fe^{2+} es regenerado rápidamente a Fe^{3+} con los $HOO\cdot$ y el ion super óxido ($O_2^{\cdot-}$) como se muestra en las siguientes Ec. 3 a 5.



La reactividad de los $HO\cdot$ no selectiva (Ec. 1) hacia sustratos orgánicos e inorgánicos dan lugar a varios procesos competitivos que afectan negativamente el proceso de oxidación de las especies orgánicas, algunas de las reacciones son las siguientes:



La Ec. 6 determina la concentración óptima de Fe^{2+} para minimizar el consumo de $HO\cdot$, mientras que las Ec. 7 a la 9 juegan un rol menor debido a las concentraciones ERO generadas relativamente bajas (Muthu y Khadir, 2022).

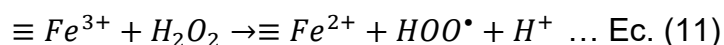
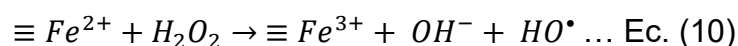
Las ventajas de los procesos homogéneos tales como condiciones de operación a temperatura y presión atmosféricas y la incorporación del peróxido al ambiente como agua y oxígeno, son menos que sus desventajas las cuales se relacionan con el limitado rango de pH de trabajo ($pH < 4$) y las dificultades para reutilizar el catalizador homogéneo (Fe^{2+}) (D. Wang *et al.*, 2019) lo que limita su aplicación

práctica; por ello, con el fin de superar estas limitaciones, los procesos Fenton heterogéneo han sido estudiados ampliamente.

La preferencia por el Proceso Fenton Heterogéneo sobre el Fenton Homogéneo se debe a que el sistema heterogéneo supera las principales desventajas operacionales y ambientales del proceso clásico. En el proceso **Fenton heterogéneo**, la formación de $HO^\bullet$ ocurre por la reacción llevada a cabo entre el H_2O_2 en solución acuosa y una especie de hierro inmovilizada en la superficie de un material apropiado; que por lo general posee propiedades como alta estabilidad mecánica y actividad catalítica, entre otras.

Las ventajas de los procesos Fenton heterogéneos por citar algunos son: la baja cantidad de hierro requerida en el material de soporte, amplio rango de pH de operación, además, como lo indica Arimi (2017) la posibilidad de separación y regeneración para su reutilización del catalizador. Otro aspecto superior del proceso Fenton heterogéneo respecto al homogéneo es: la velocidad de la reacción de interfaz Fenton incrementa a medida que aumenta el área de superficie del catalizador heterogéneo, lo cual permite obtener una conversión alta de contaminantes en agua (Vorontsov, 2019).

En referencia a las reacciones de los procesos Fenton heterogéneos, el mecanismo comienza con la Ec. 10, la cual muestra la formación de $HO^\bullet$ por la reacción entre el H_2O_2 en solución acuosa y la especie de hierro inmovilizada en la superficie del material (representado por $\equiv$) seleccionado.



De acuerdo con lo anterior, y con el fin de mejorar la producción de ERO y la aceleración de la degradación de moléculas orgánicas contaminantes, surgen nuevas técnicas híbridas de POAs. Entre ellas, la adición de energía UV (ya sea

solar o artificial) aplicada a un material catalizador, denominado proceso **foto Fenton heterogéneo**, es actualmente una de las tecnologías verdes, eficientes, limpias y económicas para el tratamiento de contaminantes recalcitrantes en efluentes líquidos, la cual se aborda en el siguiente punto.

1.4.3. Foto Fenton heterogéneo

La fotocatálisis heterogénea ha mostrado ser efectiva en el tratamiento de agua residual. En las reacciones Fenton heterogéneas fotocatalíticas, el catalizador desempeña un papel fundamental en la activación del peróxido de hidrógeno (H_2O_2) para generar especies reactivas de oxígeno, principalmente el radical hidroxilo ($\bullet OH$), altamente oxidante y responsable de la degradación de contaminantes orgánicos.

Por lo general, las reacciones se llevan a cabo en una interfase sólido-líquida, donde la actividad catalítica puede mejorarse significativamente mediante la irradiación de luz (solar o artificial UV) sobre un material fotocatalítico, en el cual los electrones en la banda de valencia del catalizador semiconductor se excitan bajo la irradiación de luz y se desplazan hacia la banda de conducción, ello genera un par hueco (h^+) y un electrón excitado (e^-) en la banda de conducción, cuando se mantienen las cargas de estos separadas, migran hacia la superficie del catalizador, donde inician una serie de reacciones de oxidación-reducción (ver **figura 1.3**). Los huecos fotoformados en la superficie del semiconductor presentan carga positiva y pueden oxidar a las moléculas de agua o a cualquier otro componente adsorbido en el catalizador y con ello generar especies altamente oxidantes o en este caso el radical oxidante de interés: radical hidroxilo ($HO\bullet$).

La incidencia de luz en el proceso Foto-Fenton es fundamental porque convierte el ión férrico (Fe^{3+}) inactivo de nuevo en el ión ferroso (Fe^{2+}) activo, acelerando así el ciclo catalítico de tipo redox. Esta regeneración continua del Fe^{2+} garantiza una producción constante y mucho mayor de los radicales hidroxilos ($HO\bullet$) a lo largo del

tiempo, lo que se traduce en una velocidad de degradación de contaminantes significativamente superior a la del proceso Fenton sin irradiación fotónica.

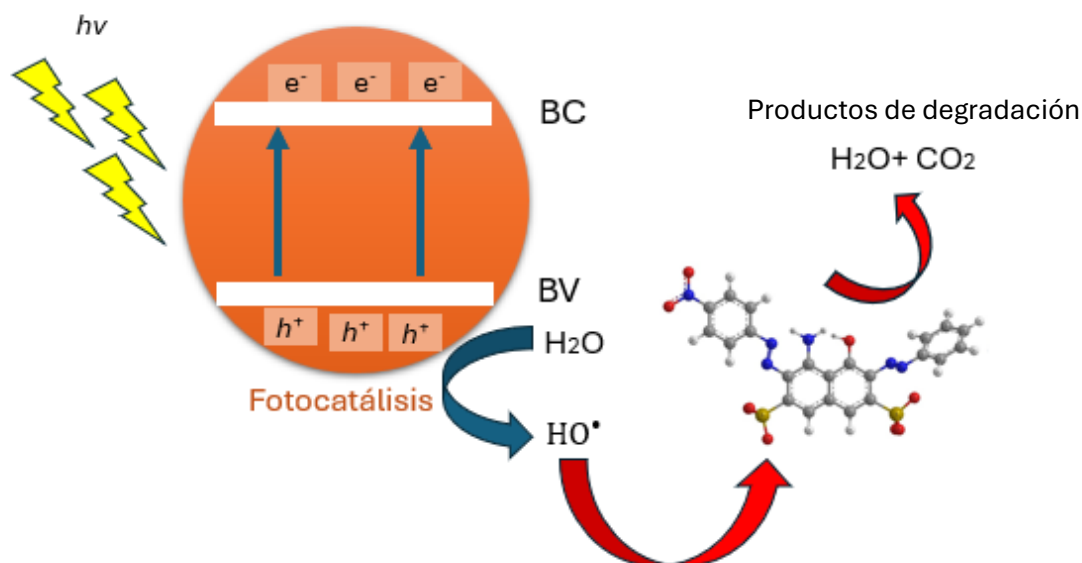
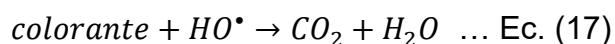
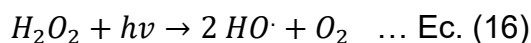
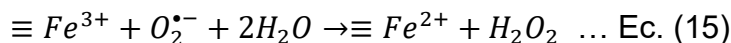
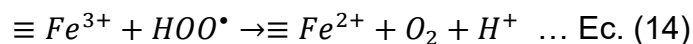
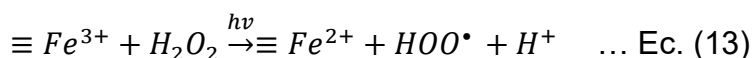
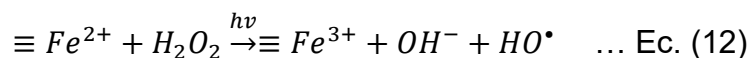


Figura 1.3. Fotocatálisis

Algunas características que los materiales fotocatalíticos deben contener son: ser duraderos (mantener su estructura y eficiencia con el tiempo), ser químicamente inertes (funge solo como catalizador y no reacción con los productos), poco corrosibles (resistir condiciones ácidas o básicas) y resistentes a la fotooxidación (no degradarse por la luz ni los radicales generados). Por esta razón, los óxidos metálicos (los más comúnmente utilizados: TiO_2 , ZnO , WO_3 , Fe_2O_3 , $\text{CuO/Cu}_2\text{O}$, BiO_3) y los metales nobles (Pt, Pd, Au, Ag y Ru) son los más adecuados para ser usados como fotocatalizadores en procesos de depuración de agua (M. Li *et al.*, 2008).

De manera general, el mecanismo de fotocátalisis se presenta en las Ec. 12-15, donde la Ec. 16 muestra la mejora en la eficiencia del catalizador y genera especies adicionales de radicales para degradar al compuesto problema en moléculas como agua y CO_2 (Ec. 17).



La eficiencia de la degradación fotocatalítica en el tratamiento de aguas residuales textiles depende en gran medida a los parámetros operativos iniciales, que incluyen la concentración de contaminantes, el tiempo de reacción, la temperatura, pH y la carga de catalizador (Brindha *et al.*, 2018).

Los POA Fotocatalíticos solares se caracterizan por su bajo coste operativo, generalmente son llevados a presión y temperatura ambiente, con el objetivo de lograr una mineralización completa y con el plus de que son respetuosos con el medio ambiente, además la degradación fotocatalítica mediante luz solar es rentable (Dihom *et al.*, 2022), de este modo, la catálisis foto Fenton heterogénea solar tiene un enfoque verde alternativo para la purificación de aguas residuales con contenido de contaminantes orgánicos recalcitrantes.

1.5. Catálisis heterogénea aplicada a POA

1.5.1. Principios de la catálisis heterogénea

La fase sólida que incluye la catálisis heterogénea, contiene sitios individuales que proporcionan un entorno catalítico casi homogéneo (L. Wang *et al.*, 2023). El catalizador se encuentra en una fase y los reactivos en otra distinta. La velocidad se da en función de la superficie específica total del catalizador. Para desarrollar un catalizador se debe considerar la actividad, selectividad, alta área superficial, una estructura de poro tal que los reactantes consigan un acceso fácil a las superficies interiores del catalizador, estabilidad de la estructura y vida del catalizador.

Los componentes de un catalizador son:

- Especies catalíticas (sustancias activas que aceleran la reacción)
- Soporte del catalizador (proporciona estructura, estabilidad y una gran superficie para que las reacciones ocurran con mayor eficiencia).
- Estabilizadores (mantiene la eficiencia del catalizador con el tiempo).

Los materiales empleados como soportes de fases activas son: alúmina, carbón activo y zeolitas. Ciertos materiales conocidos como “promotores” se añaden en pequeñas cantidades durante la preparación del catalizador para otorgarle características mejoradas, aumentar su actividad o selectividad.

La adición de “promotores” o de “metales activadores” buscan mejorar la relación entre la actividad catalítica y la estructura electrónica del sólido. El estudio de las reacciones catalíticas comienza con un diagrama de las posibles etapas de reacción catalítica. De acuerdo con Alonso (1996), las etapas de la catálisis que ocurren a escala molecular son representadas por la **figura 1.4**.

1. Transferencia de masa interna de los reactivos hasta la superficie exterior de la película catalítica.
2. Difusión interna de los reactivos hacia la estructura porosa interior, para alcanzar los sitios activos donde ocurre la reacción.
3. Adsorción de los reactivos sobre la superficie catalítica, se forman enlaces químicos débiles o transitorios entre el reactivo y los átomos del catalizador.
4. Reacción química que puede involucrar varias etapas cuando las moléculas adsorbidas reaccionan entre sí o con otras especies del medio.
5. Desorción de las especies formadas, estas se desprenden de la superficie del catalizador y es esencial para liberar los sitios activos y permitir que otras moléculas reaccionen.
6. Difusión externa de los productos desde el interior de los poros hasta la superficie externa.

7. Transferencia de masa externa de los productos desde la superficie exterior de la partícula hacia el medio acuoso, donde pueden ser removidos o analizados.

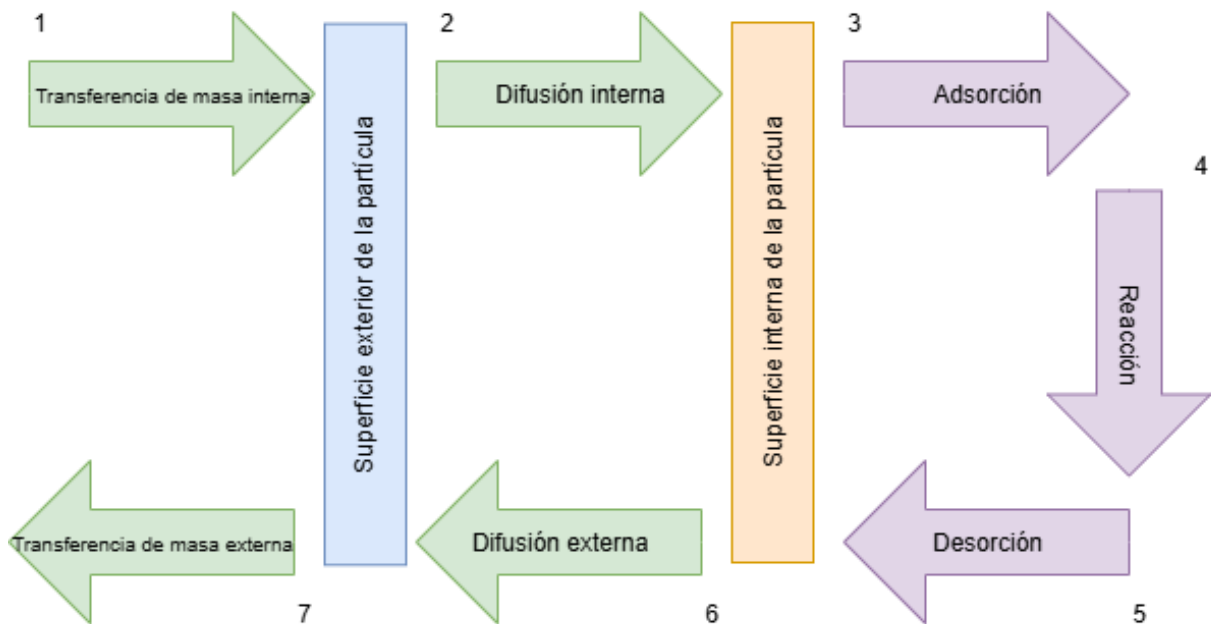


Figura 1.4. Diagrama del mecanismo de catálisis heterogénea

Las etapas 1 y 7 dependen energéticamente de las características del flujo del fluido del sistema, son capaces de limitar la velocidad de reacción únicamente cuando la reacción catalítica es muy rápida y la transferencia de masa es lenta; por tanto, si se tiende a aumentar los coeficientes de transferencia de materia, incrementará la velocidad de esos procesos (Alonso, 1996).

1.6. Zeolitas naturales como catalizadores

Las zeolitas son aluminosilicatos hidratados cristalinos de unidades tetraédricas de SiO_4 y AlO_4 . Los átomos de Silicio y Aluminio centrales rodeados por átomos de Oxígeno en las esquinas compartidos entre SiO_4 y AlO_4 (ver **figura 1.5**) y orientados generan poros y canales. Los cationes adicionales como Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} en los huecos compensan la carga negativa neta producida por los iones Al^{3+} .

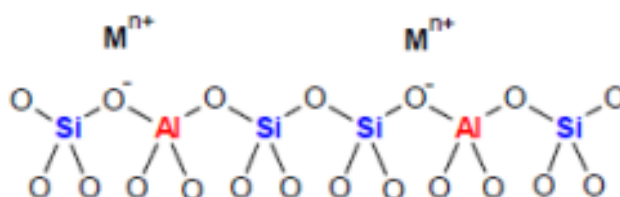


Figura 1.5. Estructura básica de una zeolita

Existen alrededor de 70 tipos de zeolitas naturales en todo el mundo y se han sintetizado más de 250 zeolitas similares a las naturales (Senila & Cadar, 2024). Respecto a las zeolitas naturales, varias de ellas se han encontrado en cantidades explotables: la mordenita, la chabazita, la clinoptilolita, la ferrerita, la filipsita y la analcima (Bosch y Schifter, 1998), las zeolitas sintéticas más populares son tipo A, X, Y (Strzemiescka *et al.*, 2010). Debido a su superficie cargada negativamente y poros internos, composición química y sus propiedades, las zeolitas presentan aplicaciones interesantes en procesos de separación, filtración, intercambio iónico, catálisis y adsorción (Yoldi *et al.*, 2019). Estos materiales poseen características que los hacen funcionales y económicos, debido a su adecuada área de contacto, gran capacidad de intercambio iónico y efecto de tamizador molecular (Tsitsishvili *et al.*, 1992).

Con respecto a las zeolitas naturales tipo clinoptilolita, se han encontrado significativas reservas de este mineral en distintos estados de la República

Mexicana, tales como: Sonora, Puebla, San Luis Potosí, Oaxaca, entre otros estados (Novo y Costafreda, 2018).

De manera particular, las zeolitas son minerales abundantes con composición mayoritariamente de Si, Al y O, son materiales económicamente accesibles y respetuosos con el ambiente, con interés de aplicación en procesos sostenibles de tipo catalítico; por sus distintas propiedades de selectividad, intercambio iónico y porosidad. Las zeolitas se han empleado como catalizadores en numerosos procesos químicos debido a su estructura porosa, que les permite funcionar favoreciendo la difusión de un reactivo sobre otro debido a su tamaño y forma a través de sus canales.

1.6.1. Zeolitas tipo Clinoptilolita

Las clinoptilolitas, representadas químicamente como $\text{Na}_2[(\text{AlO}_2)_2(\text{SiO}_2)_{32}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, son aluminosilicatos porosos caracterizados por una robusta estructura tridimensional que facilita su excepcional capacidad de adsorción (Pająk *et al.*, 2025). Su relación Si/Al entre 4.2 y 5.2 la convierte en una zeolita de alto contenido de silicio, lo cual le confiere propiedades térmicamente estables y resistente químicamente perteneciente a la clasificación tipo heulandita. La celda unitaria es monoclinica y está constituida por tetraedros de aluminio y silicio; el tamaño de sus canales es de aproximadamente 10 ángstrom, esta enriquecida con Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} (ver **figura 1.6**) para balancear la carga. Es estable a la deshidratación, posee alta capacidad de intercambio iónico y estabilidad térmica.

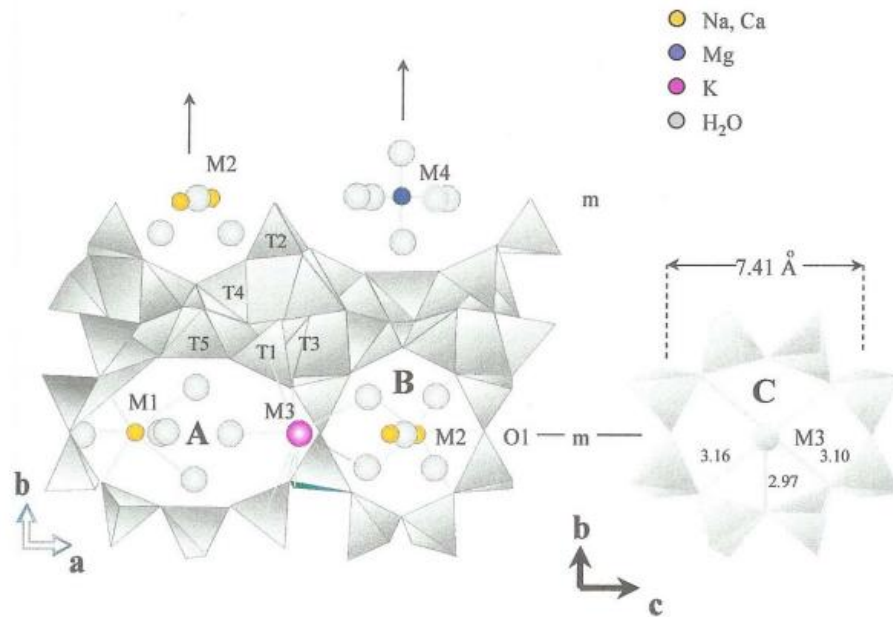


Figura 1.6. Componentes principales en la estructura de la Clinoptilolita (Tsitsishvili *et al*, 1992)

1.6.2. Propiedades físicas y químicas de las zeolitas

Algunas características físicas y químicas generales de las zeolitas se enuncian a continuación:

- Porosidad

Las características estructurales como el retículo de cavidades o poros de las zeolitas pueden ser aprovechadas para varias aplicaciones, al ser de dimensiones moleculares pueden adsorber especies lo bastante pequeñas para tener acceso a ellas.

Las zeolitas contienen poros (de 2 a 12 angstroms) y cavidades regulares (de 6 a 12 angstroms) que son medidas similares a los diámetros cinéticos de una gran cantidad de moléculas (Curi *et al.*, 2006), de ahí el célebre nombre de tamiz molecular para estos aluminosilicatos cristalinos. De este modo, las zeolitas tienen áreas superficiales internas muy grandes con capacidades de adsorción altas para

moléculas lo bastante pequeñas, para pasar a través de la ventana hacia el interior de las cavidades (Vizcaino, 1998).

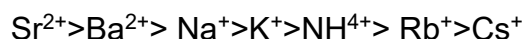
- Adsorción

La alta superficie interna de las zeolitas (500–1000 m²/g) contribuye a su elevada eficacia de adsorción (< 0.35 cm³/g). Debido a la superposición de los potenciales de las paredes de los poros, el potencial de adsorción aumenta significativamente a medida que disminuye el tamaño de los poros. Así, para un mismo adsorbato, la interacción con las paredes del poro es mayor cuanto menor es el tamaño del poro y, por tanto, mejora el confinamiento de la molécula adsorbida (Curi *et al.*, 2006).

Las propiedades químicas de las zeolitas se refieren principalmente al intercambio iónico (0 a 650 meq/100 g) que ocurre en ellas; esta sustitución ocurre por átomos tetravalentes de aluminio lo que produce una carga neta negativa en la estructura que se compensa por cationes fuera de ella (Curi *et al.*, 2006); estos cationes son intercambiables y su selectividad de la zeolita por determinados cationes será de acuerdo con su radio iónico y concentración de carga (a mayor radio iónico, los iones están en contacto con mayor superficie del complejo inorgánico y su solvatación es más efectiva) (Montes-Luna *et al.*, 2015) es decir, mientras mayor sea su radio iónico y poca carga, tendrá ese metal de compensación mayor selectividad con la zeolita.

- Intercambio iónico

El comportamiento de intercambio iónico en las zeolitas depende de varios factores que determinan una mayor selectividad en las zeolitas a determinados cationes y su selectividad es en el siguiente orden (Mansouri *et al.*, 2013):



El intercambio catiónico es una de las propiedades principales inherentes a las zeolitas: los cationes de intercambio están débilmente unidos a la estructura

tetraédrica, y pueden removerse con facilidad mediante lavado con una solución catiónica más fuerte. Diversas zeolitas tienen una capacidad de intercambio iónico de 2 o 3 meq/g, aproximadamente el doble que la de las arcillas bentonitas.

1.7. Preparación de catalizadores basados en zeolitas, aplicados a POA

Las zeolitas se emplean habitualmente como catalizadores en numerosos procesos químicos. Debido a su naturaleza microporosa, no solo reducen la energía de activación de los reactivos, sino que también mejoran la selectividad de los productos finales. Por lo tanto, pueden favorecer la creación de un único estado de transición, permitir la difusión de uno de los posibles productos de reacción a través de sus canales o favorecer la difusión de un reactivo sobre otro en función de su tamaño y forma. Las diferentes propiedades y la amplia variedad de reacciones en las que las zeolitas se utilizan como catalizadores hacen que estos materiales presenten un gran interés en el desarrollo de procesos sostenibles (Fernández, 2021).

Los catalizadores basados en hierro son los más populares por su biocompatibilidad, baja toxicidad; en adición, el hierro al ser abundante en la naturaleza su costo es más bajo comparado con el de otros metales (C. Wang *et al.*, 2021). El acondicionamiento de zeolitas naturales con metales de transición, tal como lo es el hierro, permite la activación con el agente oxidante (H_2O_2) durante la catálisis, sin embargo, los minerales zeolíticos presentan limitaciones en su uso como catalizadores por la presencia de impurezas o la falta de uniformidad en su composición química, por lo que se han estudiado diferentes métodos para su acondicionamiento o enriquecimiento con el metal activador de interés. El rendimiento del catalizador de zeolita férrica está estrechamente relacionado con el método de preparación del catalizador. Los metales de transición o sus compuestos se incorporan a las zeolitas para aprovechar al máximo la funcionalidad catalítica. Los tres métodos comunes para preparar catalizadores tipo Fenton basados en zeolitas a partir de la operación, el costo, la dispersión de especies metálicas y la estabilidad son (Shangguan *et al.*, 2022):

- a) Impregnación: Los componentes activos se depositan sobre las superficies internas y externas de la zeolita después de que el solvente se evapore, por lo que el método de impregnación generalmente no requiere filtración ni lavado adicionales y por lo tanto facilita la carga de especies metálicas.
- b) Intercambio iónico: Los iones metálicos reemplazan a los cationes intercambiables en los canales y jaulas. En comparación con el método de impregnación, el método de intercambio iónico no solo puede cargar las especies metálicas en la superficie exterior de los cristales de zeolita, sino también dentro de los canales y jaulas. Por lo tanto, el método de intercambio iónico muestra una mayor dispersabilidad en comparación con el método de impregnación.
- c) Hidrotermal: Mezcla del precursor metálico y la zeolita, se hace reaccionar en un reactor hidrotermal a una cierta temperatura durante un tiempo determinado (más de 24 h), posteriormente las muestras obtenidas se filtran, se lavan, se secan y por último se calcinan.

La **tabla 1.2** muestra las aportaciones más recientes del uso de zeolitas y otros materiales naturales utilizados como catalizadores en procesos tipo Fenton heterogéneo para la degradación de colorantes sintéticos, así como su método de acondicionamiento y las condiciones experimentales en las que se obtuvo una mayor remoción.

Tabla 1.2. Aplicaciones de las zeolitas en POA.

Referencia	Zeolita/origen	Preparación	Compuesto de interés	Resultados
<i>Quynh et al. (2023)</i>	Magnetita (Fe_3O_4) soportada en zeolita tipo A	Impregnación-precipitación	Azul de metileno Ci= 50 mg/L	Remoción: 100% en 5 min, pH= 3, H_2O_2 = 66 mg/L, UV= 6W, 4 ciclos de reusó.
<i>Amelia et al. (2021)</i>	Carbón activado con óxido de hierro (Fe_2O_3)	Impregnación y calcinación	Remazol amarillo	Remoción: 40.46% en 96 h, pH= 6.2, H_2O_2 = 9.97 mol/L
<i>Galicía (2022)</i>	Zeolita natural tipo Clinoptilolita procedente de Tehuacán Puebla	Intercambio iónico	Azul índigo Ci= 5 mg/L	Remoción: 97% en 8 h, pH=4, H_2O_2 = 1 mL; pruebas de toxicidad con semillas <i>Lactuca Sativa</i> en sol. de 5, 10, 20 y 40 mg/L de colorante.
<i>Domenzain-Gonzalez et al. (2021)</i>	Zeolita natural tipo heulandita	Extrusión/Calcinación	Negro reactivo 5 Ci= 100 mg/L	Remoción: 92.3% en 30 min, pH 3, H_2O_2 = 3 g/L, con UV= 2.2 W.
<i>Shi et al. (2020)</i>	Zeolita natural de China	Hidrotermal (Zeolita/Fe/PANI (polianilina))	Rojo ácido G Ci= 100 mg/L	Remoción= 100% en 120 min, pH=6, H_2O_2 = 5.5 mmol/L.
<i>Zhang et al. (2020)</i>	Bauxita natural y cáscara de arroz de China	Hidrotermal	Rojo brillante reactivo (X-3B), Ci= 50 mg/L	Remoción: 99% en 60 min, pH=4, H_2O_2 = 10 mmol/L
<i>Phan et al. (2019)</i>	Zeolita natural de Australia	Calcinación por impregnación con LaFeO_3	Rodamina (RhB), Ci= 10 mg/L	Remoción: 98.3% en 90 min, pH= 6, H_2O_2 = 10 Mm 4 ciclos de reusó
<i>Arimi (2017)</i>	Zeolita natural de Turquía	Intercambio iónico con H_2SO_4 y FeSO_4	Agua residual coloreada de una destilería de melaza MO= 60-130 mg/L	Remoción: 90% de color, 60% en TOC en 18 h, pH=3, H_2O_2 = 2 g/L

1.8. Técnicas de caracterización de materiales

Una de las áreas más importantes de la investigación y el desarrollo de catalizadores es su caracterización. Los numerosos métodos utilizados nos permiten determinar sus características químicas y físicas y, en consecuencia, comprender la relación entre las propiedades del catalizador y su actividad catalítica heterogénea.

Las diversas técnicas analíticas analizan generalmente un aspecto en particular del material, por lo que es necesario realizar diversos métodos analíticos para contener toda la información requerida. Jentys & Lercher (2001) mencionan la información que debe proporcionar la caracterización de una zeolita:

- Estructura y morfología
- Composición química
- Capacidad para absorber y retener moléculas
- Capacidad para convertir químicamente estas moléculas.

A continuación, se muestran las diversas técnicas analíticas utilizadas en los distintos catalizadores.

1.8.1. Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopia de Dispersión Electrónica (MEB/EDS)

Mediante el microscopio electrónico de barrido se puede observar la morfología superficial de una muestra. Este método se basa en la interacción de un haz de electrones con la muestra, y el volumen de este contacto se denomina zona de interacción primaria. De esta zona se emiten diversos tipos de señales: electrones retrodispersados, electrones secundarios, electrones Auger, luminiscencia, rayos X, electrones dispersados elásticamente, electrones transmitidos (Vargas *et al.*, 2014).

Ebnesajjad (2011) enuncia que el análisis MEB se basa en imágenes tridimensionales que se construyen punto a punto y línea a línea desde los electrones secundarios. Las ventajas del MEB son:

- Imagen con efecto 3D.
- Permite observar especímenes grandes.
- Nos permite realizar fotografías con amplios aumentos, desde 3× hasta 150.000×.

No obstante, esta técnica presenta algunas limitaciones, entre las que se encuentran:

- La muestra debe colocarse en condiciones de vacío.
- Es necesario recubrirlo con una capa metálica.
- Sólo permite la observación de la superficie del material.
- Ofrece una resolución inferior a la de otras técnicas de microscopía electrónica, como el microscopio electrónico de transmisión (TEM), empleado para examinar la estructura interna del espécimen a través de su espesor.

La Espectroscopia de dispersión electrónica o EDS por sus siglas en inglés (Electron dispersion spectroscopy), es un método estándar para identificar y cuantificar composiciones elementales de la superficie de una muestra. El haz de electrones en un microscopio electrónico de barrido (MEB) equipado con rayos X excita los átomos de la superficie, provocando longitudes de onda de rayos X específicas de las estructuras atómicas de los elementos. Un detector de dispersión de energía discrimina entre las energías de rayos X y analiza las emisiones de rayos X (Albaladejo, 2007).

1.8.2. Espectroscopia de Absorción Atómica (AAS)

Es una técnica instrumental cuantitativa en la cual, en un medio gaseoso caliente, los átomos presentes en la llama absorben radiación de longitudes de onda características de transiciones electrónicas del estado basal hacia estados excitados superiores (Skookg *et al.*, 2008) del elemento a cuantificar. La cantidad de analito se puede determinar cuantitativamente midiendo la cantidad de luz absorbida. Ciertos elementos se pueden identificar mediante el uso de fuentes de luz específicas y la selección de la longitud de onda.

El diagrama de un sistema de espectroscopia de absorción atómica de llama (ver **figura 1.7**), consta de una fuente de luz o lámpara de cátodo hueco (contiene un ánodo y un cátodo en un tubo de cristal que contiene un gas inerte a presión baja), seguido del generador o atomizador de átomos, que transforma la muestra líquida en átomos libres que absorben la energía de la lámpara (que puede ser de llama, horno o vapor, según el tipo de metal a analizar y la cantidad de muestra). Un monocromador, que dispersa la luz policromática en múltiples longitudes de onda, selecciona la longitud de onda utilizada para la medición y finalmente, el detector mide la luz absorbida por los átomos libres.

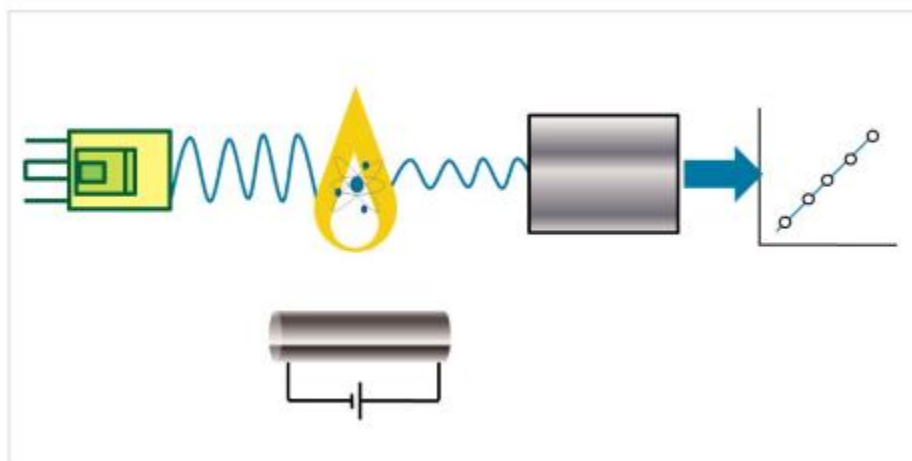


Figura 1.7. Diagrama de espectrometría de absorción atómica de llama

1.8.3. Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR)

La espectroscopia de infrarrojo se basa en la vibración de las moléculas (específicamente los enlaces químicos) al ser irradiadas por energía electromagnética en el rango del infrarrojo para la identificación de enlaces átomo-átomo, grupos funcionales presentes y de las estructuras moleculares de distintos materiales. Las espectroscopias IR más populares son la Transformada de Fourier o FTIR por sus siglas en inglés “Fourier Transform Infrared Spectroscopy”. La región infrarroja del espectro electromagnético comprende tres partes denominadas infrarrojo cercano (750-2500 nm), infrarrojo medio (2500-10000 nm o 4000-400 cm^{-1}) e infrarrojo lejano (10000-1000000 nm), para fines de análisis cualitativos y cuantitativos solo se utiliza la región infrarroja media.

Para el estudio de especies químicas en espectroscopia infrarroja, las interacciones de interés son absorción, transmisión y reflexión de la radiación a través de la materia. La materia puede absorber luz mediante un fenómeno llamado absorbancia, el resto de la luz que no es absorbida se le llama transmitancia, en espectroscopia IR se mide la intensidad de los haces reflejados por la muestra.

Cuando se hace incidir energía infrarroja en una molécula, los enlaces empiezan a vibrar, sin embargo, todos los enlaces vibran de distinta forma dependiendo de la naturaleza del tipo de enlace. Existen dos tipos de vibración: de flexión (los átomos involucrados se mueven fuera o dentro del plano respecto a un punto de referencia) y de tensión (los átomos involucrados se mueven en una sola dirección), cabe mencionar que ambas clasificaciones pueden ser de tipo simétrica o asimétrica.

La representación gráfica de la absorbancia o transmitancia en función de la frecuencia o longitud de onda de la radiación se conoce como espectro infrarrojo. Las bandas del espectro están relacionadas con los tipos de vibración y tensión de los enlaces químicos entre los átomos que componen la molécula estudiada; además, los espectros infrarrojos de todos los compuestos químicos son diferentes entre sí (Vargas *et al.*, 2014).

1.8.4. Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La técnica XPS aplicada a un material es con el fin de estudiar la composición atómica de los elementos de la superficie, a excepción del hidrógeno. La muestra es expuesta a condiciones de ultra alto vacío a una radiación monocromática de rayos X y se mide el espectro energético de los electrones primarios expulsados.

Su método analítico se basa en la exposición de la muestra a rayos X, que interactúan con las capas electrónicas internas de los átomos. La energía fotónica de los rayos X se transfiere a un electrón en la capa interna, lo que le permite (fotoelectrón) escapar de la superficie de la muestra. Un analizador mide la energía cinética del fotoelectrón, que es igual a su energía de enlace. Conocer la energía de enlace permite identificar el elemento. El enlace químico de un átomo con otros elementos desplaza la energía de enlace del fotoelectrón a valores más altos o bajos. Este cambio en la energía de enlace proporciona información estructural de una molécula (Ebnesajjad, 2011). Como resultado de este análisis se obtiene un espectro típico de picos en función de la energía de enlace (eV).

1.8.5. Difracción de Rayos X (DRX)

Es una técnica de análisis no destructiva para la identificación de las fases presentes en un material sólido y determinación de su estructura cristalina. En esta técnica se emplean los rayos X, que, al incidir sobre la muestra, los rayos pueden ser atenuados, absorbidos, dispersados, refractados, reflejados y difractados.

La ley de Bragg rige la difracción en las estructuras cristalinas: un sólido solo puede experimentar el fenómeno de difracción si sus átomos están ordenados de manera consistente; en otras palabras, la periodicidad atómica de un sólido determina su estructura. Este análisis permite identificar la fase cristalina de la muestra y la fase por identificar debe estar presente en una cantidad mayor al 3% del compuesto para ser detectada por el difractómetro. Los sólidos cristalinos presentan una distribución regular de átomos en el espacio y a la unidad más sencilla que genera la simetría completa de su estructura se le conoce como “celda unitaria”; estas celdas están

constituidas por lados a , b y c , así como los ángulos que forman entre ellos: α , β y γ , que, de acuerdo con el arreglo de estos, se pueden encontrar distintos sistemas cristalinos: cúbico, tetragonal, ortorrómbico, monoclinico, triclinico, trigonal/romboédrico y hexagonal.

Debido a los distintos planos cristalinos de un sólido, el patrón de difracción generado será único y característico para un material en específico (equivalente a una huella dactilar de un ser humano) y para ello se cuenta con la base de datos del ICDD (International Center for Diffraction Data) llamado PDF (Powder Diffraction File) con más de 550,000 fichas de información estructural y propiedades físicas de sólidos (Vargas *et al.*, 2014).

Uno de los métodos para el análisis de esta técnica es mediante el difractómetro, este equipo contiene una fuente monocromática de rayos X, un porta muestras y un detector colocados sobre un goniómetro, la muestra debe ser sólida o bien en polvos finos. Como resultado de hacer incidir los rayos X con un barrido de 2Θ , se obtiene un patrón de difracción que corresponde a una gráfica de intensidad en función del ángulo 2Θ . Las intensidades reflejadas son necesarias para identificar la fase que presenta la muestra, de la misma manera, las intensidades dependen de diversos factores como: factor de estructura, factor de absorción, orientaciones preferenciales, entre otros.

1.8.6. Área específica por el método Brunauer-Emmet-Teller (BET)

El método Brunauer-Emmet-Teller (BET) se utiliza para determinar las características texturales de los catalizadores heterogéneos, incluyendo el área superficial específica, el volumen de poros y el tamaño de los poros, mediante la adsorción de un gas inerte (generalmente N_2) sobre un sólido en condiciones isotérmicas a $196^\circ C$. Las fuerzas moleculares en la superficie del material sólido se encuentran en desequilibrio (insaturación) y para lograr el equilibrio retiene gases o sustancias disueltas con las que mantenga contacto, a este proceso se le llama adsorción, puede realizarse en mono y en multicapas.

La adsorción física consta de 4 etapas, en la primera se requiere mayor energía y las moléculas de gas se adsorben en la superficie de la partícula. En la segunda se forma una monocapa de gas, mientras que en la tercera se forman multicapas. En la última etapa se llega a una saturación, por lo que se realiza una condensación capilar (Vargas *et al.*, 2014). La representación del equilibrio de adsorción mediante la relación entre el volumen adsorbido y la presión a temperatura constante, se le conoce como isoterma de adsorción. La **tabla 1.3** resume las características de los seis tipos de isotermas, según la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC).

Tabla 1.3. Tipo y características de las isotermas de adsorción

<i>Tipo de isoterma</i>	<i>Características</i>
<i>I</i>	Adsorción en microporos
<i>II</i>	Adsorción multicapa sobre superficies planas
<i>III</i>	Interacción débil sólido-gas
<i>IV</i>	Adsorción multicapa y condensación de poros
<i>V</i>	Interacción débil sólido-gas
<i>VI</i>	Adsorbente no poroso

(Jentys & Lercher, 2001)

A partir de las isotermas de tipo II y IV, la superficie específica de los adsorbentes se puede determinar aplicando la ecuación BET. Así mismo, la diferencia formada entre la adsorción y desorción, se le conoce como histéresis, lo cual se asocia al tamaño y forma del poro. En referencia a la IUPAC, la clasificación de poros de acuerdo con su tamaño ha sido categorizada como se presenta en la **tabla 1.4**.

Tabla 1.4. Clasificación de poros de acuerdo con su tamaño

Poros	Poros con ancho interno >2nm
<i>Mesoporo</i>	Poros con ancho interno entre 2 y 50 nm
<i>Macroporo</i>	Poros con ancho interno >50nm
<i>Nanoporo</i>	Poros con ancho interno menor a 100 nm

1.9. Cinéticas de degradación: modelos propuestos

El estudio de la cinética de las reacciones en el tratamiento de aguas residuales es significativo al proporcionar información valiosa sobre la velocidad de reacción, degradación o remoción de contaminantes (Ho y McKay, 1999) presentes.

El orden de la cinética y la velocidad de la reacción depende de diversos factores como la concentración inicial de los compuestos orgánicos, pH de la solución y el tipo de material (Bautista-García *et al.*, 2025). Diversas investigaciones han propuesto distintos modelos cinéticos para determinar la velocidad de reacción en los materiales catalizadores en aguas residuales contaminantes. Algunos de los modelos mayormente aplicados en los sistemas de degradación en función de la concentración de la solución a distintos tiempos se enuncian a continuación.

1.9.1. Modelo de primer orden

La expresión de velocidad del modelo cinético de primer orden se representa por la Ec. 18 (Neamtu *et al.*, 2002):

$$-\frac{dC_t}{dt} = k_1 C_t \quad \dots \text{ Ec. (18)}$$

Y por integración, tenemos la Ec. 19:

$$\ln C_t = \ln C_0 - k_1 t \quad \dots \text{ Ec. (19)}$$

Una gráfica de $\ln C_A$ contra el tiempo, genera una pendiente negativa y mediante el cálculo de regresión lineal de los datos experimentales se obtiene la constante de velocidad (k_1 , s⁻¹) de la degradación del compuesto orgánico. Si el coeficiente de correlación (r^2) se ajusta a este modelo, significa que la adsorción física por sí sola no puede explicar la cinética observada.

1.9.2. Modelo de segundo orden

La Ec. 20 ilustra cómo utilizar el modelo de segundo orden, que supone que la velocidad es proporcional al cuadrado del número de sitios activos con el hierro como paso limitante de la velocidad.

$$\frac{dC_t}{dt} = -k_2(C_t)^2 \quad \dots \text{Ec. (20)}$$

Reordenando, obtenemos la Ec. 21:

$$\frac{t}{C_t} = k_2 t + \frac{t}{C_0} \quad \dots \text{Ec. (21)}$$

Donde:

C_0 y C_t son las concentraciones del contaminante en un tiempo 0 y un tiempo “t” respectivamente.

El valor de la constante cinética k_2 ($M^{-1} \text{ min}^{-1}$) puede ser calculado de la gráfica t/C_t contra t por medio de la pendiente obtenida de los datos experimentales (Rodríguez, 2016). Si el coeficiente de correlación (r^2) se ajusta a este modelo, indica que se da una reacción molecular de dos especies involucradas en el sistema, ya sea la concentración inicial del contaminante con el catalizador o el catalizador con las especies reactivas de oxígeno generadas durante el tiempo de reacción.

1.9.3. Modelo Behnajady–Modirshahla–Ghanbary (BMG)

Se aplica principalmente para describir la degradación de contaminantes (típicamente colorantes, plaguicida u otros compuestos orgánicos) (Değermenci *et al.*, 2019). BMG fue propuesto para reacciones tipo Fenton y el modelo describe el comportamiento cinético del sistema (Y. Li & Cheng, 2021), su ecuación linealizada se presenta a en la Ec. 22:

$$\frac{t}{\frac{C_t}{C_0}} = m + bt \quad \dots \text{ Ec. (22)}$$

Donde b y m representan dos constantes empíricas relacionadas con la cinética de reacción y la capacidad de oxidación en el modelo BMG y específicamente las constantes 1/m y 1/b muestran las tasas iniciales de eliminación del colorante y la fracción máxima teórica de la fracción de decoloración, respectivamente. Graficar $t/(1-C_t/C_0)$ vs tiempo nos da la linealidad para el modelo cinético BMG. El coeficiente de determinación (r^2) calculado en el análisis de regresión indica la efectividad de los datos experimentales.

1.9.4. Modelos cinéticos aplicados en procesos de remoción de colorantes

La Tabla 1.5 muestra diversos ejemplos de la aplicación de modelos cinéticos aplicados a procesos de remoción de colorantes, estudiados mediante POA.

Tabla 1.5. Modelos cinéticos en remoción de colorantes

Referencia	Colorante	Sistema	Modelo /parámetros	Aplicación
Y. Li & Cheng (2021)	Verde malaquita	Foto-Fenton solar	BMG $r^2=0.997$ $1/m=0.229$ $1/b=0.945$	Exhiben un patrón de dos etapas cuando la dosis inicial del reactivo de Fenton es suficientemente alta.
Bouasla et al. (2014)	NA1	Electro-Fenton	Orden 2 $r^2=0.99$ $k_2 (\text{mM}^{-1}\text{min}^{-1}) = 11.31$	La velocidad de reacción es proporcional al cuadrado de la concentración de un reactivo, tal como la concentración inicial.
Donadelli et al. (2018)	NA1	Fenton homogéneo	Orden 1 $r^2=0.99$ $k_1=0.74 \text{ min}^{-1}$	La velocidad de la reacción es proporcional al cambio en la concentración del reactivo a lo largo del tiempo.
Değermenci et al. (2019)	Naranja drimaren	Fenton homogéneo	BMG $r^2=0.9989$ $1/m=0.2121$ $1/b=0.8494$	Con el aumento de la concentración de Fe (II) y concentración de H_2O_2 permite concluir que los valores de $1/m$ y $1/b$ aumentan linealmente.
Chang et al. (2009)	NA1	Fenton homogéneo	Orden 1 $r^2=0.99$ $k_1=0.74 \text{ min}^{-1}$	Se da a bajas concentraciones de colorante en relación con las dosis de hierro, ya que las velocidades de reacción están controladas por procesos de transporte de masa o por la afinidad de adsorción de los colorantes sobre la superficie del material.

1.10. Pruebas de Fitotoxicidad: ensayo con semillas de lechuga (*Lactuca sativa*).

Se utilizan diversos métodos para evaluar los cambios en la toxicidad de las aguas residuales tratadas bajo cualquier método o proceso, incluyendo la toxicidad aguda (como el ensayo de bacterias luminiscentes, el ensayo de peces, el ensayo de pulgas de agua y el ensayo de algas) (Kumari & Kumar, 2023), sin embargo, los ensayos de fitotoxicidad han tomado relevancia en los últimos años debido a su simplicidad en comparación con otros métodos.

La fitotoxicidad se refiere al efecto negativo que sustancias químicas (como metales pesados, productos químicos industriales o contaminantes orgánicos) pueden tener sobre el crecimiento y la salud de las plantas (Priac *et al.*, 2017).

En específico, el bioensayo de fitotoxicidad empleando semillas de lechuga (*Lactuca sativa*), proporciona información sobre la inhibición de la elongación de las raíces ó root elongation en inglés (RE), así como la tasa de germinación o rate germination por sus siglas en inglés “GR” como indicadores de la toxicidad ambiental a través de la medición de la radícula e hipocótilo de las raíces (ver figura 1.8).



Figura 1.8. Identificación de la radícula e hipocótilo de la elongación de la raíz.

Los experimentos de RE representan varias ventajas, entre los que destacan: pruebas simples, económicos y solo requieren una pequeña cantidad de muestra.

Las especies de plantas más recomendadas por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA, 2012) para detectar estos efectos toxicológicos en muestras de agua tratada son:

- Pepino (*cucumis sativus*)
- Lechuga (*Lactuca sativa*)
- Rábano (*raphanus ssp L.*)
- Trébol rojo (*trifolium pratense L.*)
- Trigo (*Triticum aestivum*)

La evaluación de la toxicidad del postratamiento de aguas residuales es necesaria para evaluar la calidad del agua tratada y estudios previos han estimado la ecotoxicidad con semillas de *Lactuca sativa* como bioindicador para determinar toxicidad en muestras de agua; es una de las principales especies indicativas para estas pruebas debido a su alta sensibilidad a bajos niveles de toxicidad, en comparación con otras semillas, y también porque se cultiva en todo el mundo (Mendes *et al.*, 2021).

Algunos estudios previos que se han realizado para evaluar la fitotoxicidad de distintos tratamientos de efluentes por medio de semillas de *Lactuca sativa* son los que se presentan en la Tabla 1.6.

Tabla 1.6. Ensayos de fitotoxicidad aplicando semillas de lechuga (*Lactuca sativa*)

Referencia	Sustancia analizada	Sistema	Descripción experimental	Resultado
Priac et al. (2017)	Agua residual de tres distintas empresas con contenido de metales y otros contaminantes (Francia).	Electroquímico	Se colocaron 20 semillas en cada caja Petri y 4 ml de la solución a analizar por triplicado. Las semillas se incubaron a 24°C en oscuridad durante 7 días (3 repeticiones).	Se logró un 99.75% de tasa de germinación (%GR).
Margenat et al. (2017)	Agua residual urbana tratada como agua de riego en la zona periurbana en Barcelona.	Tratamiento biológico convencional (secundario), pero sin tratamiento terciario adicional antes de su uso para riego agrícola.	Se sembraron 10 cajas petri con 10 semillas cada una, incubadas en oscuridad durante 72 h a 25°C, considerando un mínimo del 80% de germinación para el control (3 repeticiones).	99% de GR en las semillas de lechuga.
Gerber et al. (2017)	Efluentes crudos y tratados de un matadero de cerdos (Brazil).	Sistema de tratamiento mixto, procesos físicoquímicos (tanque de neutralización, sistemas de flotación por aire disuelto) y biológicos (aerobios).	El bioensayo se realizó en cajas petri con 10 semillas cada una, con 5 mL de la muestra durante 48 h a 25°C en oscuridad (3 repeticiones).	31.5% GR en el efluente crudo y 76.2% GR en el efluente tratado, por lo cual causan efectos tóxicos significativos (%GR menor al 80%); su uso agrícola no es recomendable.

2. METODOLOGÍA

A continuación, se presentan las tres principales etapas experimentales desarrolladas en el presente proyecto de investigación (ver **Figura 2.1**), así como sus respectivas actividades desarrolladas en cada una de ellas.

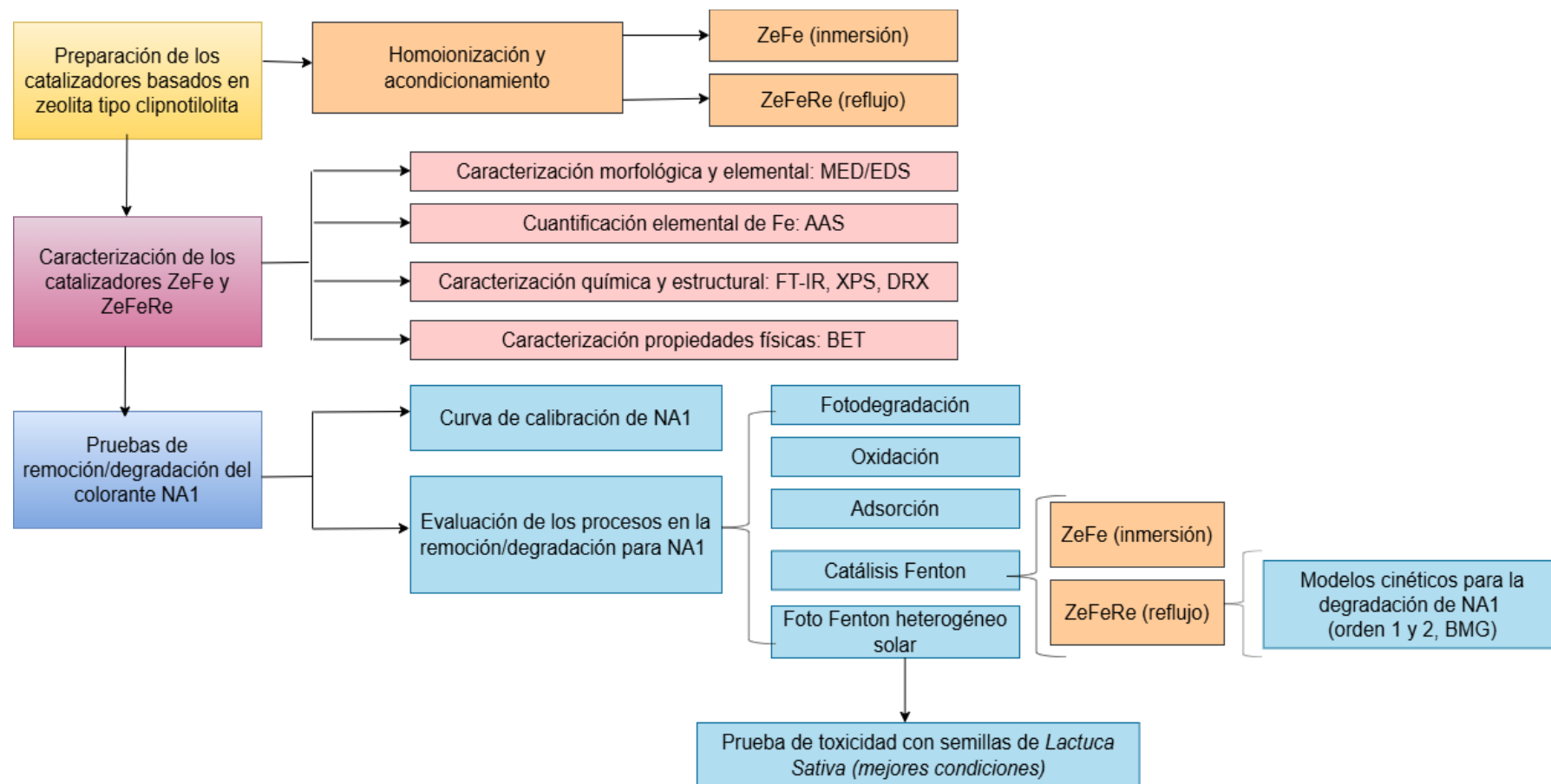


Figura 2.1. Etapas experimentales del proyecto

2.1. Preparación de catalizadores basados en zeolita tipo Clinoptilolita

El acondicionamiento de la zeolita tipo Clinoptilolita por medio de dos distintos métodos de acondicionamiento por intercambio iónico desarrollados en la presente investigación son: inmersión y reflujo, donde se busca desarrollar materiales catalizadores con metales o semiconductores, en este caso hierro, para potenciar la eficiencia del proceso foto Fenton heterogéneo solar.

Se utilizó una zeolita natural proveniente de Tehuacán Puebla, para ello se procedió a moler el material zeolítico en un mortero de porcelana y posteriormente se tamizó para seleccionar las partículas con un tamaño malla No. 30 (aproximadamente 0.595 mm), este material se le denomina “**ZNat**”.

ZNat expuesta al método de intercambio iónico por **inmersión**, se realizó mediante una homoionización con una solución de NaCl para favorecer el intercambio de iones Na^+ en condiciones de reposo a temperatura ambiente durante 72 h. El material resultante de la etapa anterior fue sometido a un acondicionamiento con FeCl_3 bajo las mismas condiciones de inmersión, al material resultante de este acondicionamiento se etiquetó como “**ZeFe**”.

ZNat sometido al acondicionamiento por reflujo, se llevó a cabo a través de la homoionización con una solución de NaCl en condiciones de reflujo a una temperatura de ebullición en dos ciclos de 3 h, seguido del acondicionamiento con FeCl_3 bajo las mismas condiciones de reflujo anteriores, en cada ciclo de reflujo, se dejaron enfriar las fases y se decantó, el material obtenido en este tipo de acondicionamiento se le denominó “**ZeFeRe**”.

Cabe mencionar que, en cada tratamiento con las sales de cloruro de sodio o cloruro férrico, se decantó el material zeolítico y se procedió a lavar el material con agua desionizada mediante una membrana de diálisis con el fin de eliminar iones cloruro. Lo anterior se corroboró con la adición de gotas de nitrato de plata a los

sobrenadantes del lavado hasta la ausencia del precipitado blanco característico de cloruro de plata, indicativo de la ausencia de cloruros en los materiales catalizadores, por tanto, no serán un interferente en los posteriores procesos de degradación tipo Fenton heterogéneo.

2.2. Caracterización de los catalizadores ZeFe y ZeFeRe

El material zeolítico **ZNat** y los catalizadores obtenidos **ZeFe** y **ZeFeRe**, fueron caracterizados con el propósito de conocer sus propiedades morfológicas y químicas elementales mediante microscopía electrónica de barrido con espectroscopía de dispersión de barrido (MEB/EDS), su cuantificación elemental de hierro mediante Espectroscopia de Absorción Atómica (AAS), sus propiedades químicas y estructurales empleando la técnica de espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR), espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) y Difracción de Rayos X (DRX) y sus características físicas superficiales por el método Brunauer- Emmet-Teller (BET), lo anterior con el fin de relacionar sus estructuras químicas y características físicas de los diversos materiales (**ZNat**, **ZeFe** y **ZeFeRe**) con su actividad catalítica aplicada a un proceso foto Fenton heterogéneo solar.

2.2.1. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB/EDS)

Con la finalidad de observar la morfología superficial del material zeolítico ZNat y los catalizadores ZeFeRe y ZeFe, se empleó el microscopio electrónico de barrido de bajo vacío JEOL JSM 6610LV equipado con un detector de rayos X marca OXFORD para el análisis semicuantitativo elemental por la técnica EDS, el cual es un método para identificar composiciones elementales de la superficie de una muestra.

2.2.2. Espectroscopía de Absorción Atómica (AAS)

Las muestras ZNat, ZeFe y ZeFeRe fueron sometidas previamente a digestión ácida para lograr cuantificar el hierro presente en las muestras mediante AAS, para ello, se aplicó el método de digestión asistida por microondas propuesta por Güven & Akinci, (2011) . El equipo utilizado fue el horno digestor MARS X marca CEM a través de dos etapas de digestión ácida empleando los vasos tipo OMNI /XP1500. La cuantificación de hierro en las muestras zeolíticas se determinó con el propósito de verificar y cuantificar el hierro depositado, mediante el espectrofotómetro de absorción atómica ICE 3000 SERIES marca Thermo Scientific, con flama aire/acetileno y un flujo de combustible de 1.2 L/min y con longitud de onda de 248 nm para la cuantificación de hierro.

2.2.3. Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FT-IR)

La presencia de bandas vibracionales de los grupos funcionales o enlaces átomo-átomo de ZNat y los catalizadores ZeFeRe y ZeFe, se realizó mediante la identificación de bandas características del material a través de la espectroscopia infrarrojo por transformada de Fourier en el equipo Jasco ATR PRO4X VIEW, en un rango de análisis de 4000 a 400 cm^{-1} , las bandas de vibración son expresadas a través de la transmitancia (%).

2.2.4. Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS)

Con el fin de verificar la composición y el estado de oxidación de las especies catalíticas en la superficie de los materiales zeolíticos, se utilizó un equipo de Espectroscopia Fotoeléctrica de rayos X (XPS), mediante el equipo K-Alpha de Thermo Scientific, con una fuente de RX de Aluminio K-Alpha. Para los análisis se usó una presión de 1×10^{-9} Torr con radiación Al $K\alpha$ a 200 W. Se analizaron las muestras pulverizadas de los catalizadores ZeFe y ZeFeRe, para determinar el estado de oxidación de las especies incorporadas al material.

2.2.5. Difracción de rayos X (DRX)

La identificación de las estructuras cristalinas en los materiales zeolíticos se realizó a través del método de difracción de polvos en un equipo X-ray diffraction (Siemens D-5000, Siemens AG, Germany). Se utilizó la tarjeta PDF 9001391 para corroborar la presencia de zeolita clinoptilolita en las muestras ZNat, ZeFe y ZeFeRe.

2.2.6. Área específica (BET)

La determinación del área específica, volumen y tamaño de poro, se realizó a partir de las isothermas de adsorción/desorción de nitrógeno a 196 °C (77 K) mediante el método BET, utilizando el equipo Belsorp max. Antes del análisis, todas las muestras se desgasificaron en el equipo Belprep vac II, a 115 °C al vacío (1×10^{-1} KPa) durante 19 h para limpiar la superficie de cualquier impureza adsorbida sobre ZeFe y ZeFeRe. El área específica determinada con BET es clave para evaluar la eficiencia de un catalizador, porque refleja la capacidad de adsorber reactivos y exponer sitios activos, lo que se traduce directamente en mayor actividad catalítica.

2.3. Pruebas de remoción/degradación del colorante NA1

2.3.1. Curva de calibración del colorante NA1

La cuantificación del colorante NA1 se efectuó mediante un espectrofotómetro UV/Vis Evolution Array marca Thermo scientific. Se realizó un barrido espectral en el intervalo de 200 a 800 nm para determinar la longitud de onda de máxima absorbancia ($\lambda_{\text{máx}} = 621 \text{ nm}$). A partir de esta longitud de onda, se construyó la curva de calibración utilizando soluciones patrón de concentraciones de 0.5, 1, 2, 4, 6, 8, 10 y 15 mg/L de NA1 a partir de una solución madre de 100 mg/L, registrando las absorbancias correspondientes para obtener la ecuación lineal y coeficiente de correlación de calibración obtenido.

2.3.2. Evaluación de los procesos en la remoción/degradación para NA1

Se evaluaron los distintos procesos de remoción/degradación del colorante NA1, bajo las condiciones experimentales señaladas en la tabla 2.1

Tabla 2.1. Condiciones experimentales de los procesos de remoción/degradación para [NA1]_i= 100 mg/L

Proceso de remoción/degradación	Condición experimental
Fotodegradación	Radiación solar
Oxidación	[H ₂ O ₂]= 200 µL Radiación solar
Adsorción	ZeFe (150, 300 mg) ZeFeRe (150, 300mg) Radiación solar
Catálisis Fenton dark	[H ₂ O ₂]= 200 µL ZeFe (150, 300 mg) ZeFeRe (150, 300mg) Sin radiación solar
Foto Fenton heterogéneo solar	[H ₂ O ₂]= 200 µL ZeFe (150, 300 mg) ZeFeRe (150, 300mg) Radiación solar

Cabe señalar que los experimentos se realizaron por duplicado en volúmenes de 10 mL de solución de NA1 sin agitación a distintos tiempos de reacción de 2,4,6,8,24 y 48 h. Por otro lado, el agente oxidante H₂O₂ se encuentra al 30% p/p.

Para determinar el porcentaje residual de NA1 a distintos tiempos de reacción se empleó la Ec. 23, calculado a partir de la concentración inicial (C_i en mg/L) y la concentración final (C_f en mg/L) obtenida por espectroscopia UV/Vis.

$$\% \text{ Degradación} = \frac{(C_f - C_i)}{C_f} \times 100 \quad \dots \text{ Ec. (23)}$$

2.3.3. Modelos cinéticos para la degradación de NA1 (orden 1 y 2, BMG)

El estudio cinético permite comprender la velocidad y el mecanismo de degradación del colorante NA1, factores como el tiempo de reacción óptimo, el tipo de catalizador y el medio adecuado podrían influir en los cambios en la cinética de degradación de los contaminantes. Los modelos cinéticos que fueron aplicados en los procesos de catálisis Fenton y foto Fenton heterogéneo solar (al ser los dos procesos con mayor porcentaje de degradación) se presentan en la Tabla 2.2, aplicando las respectivas ecuaciones linealizadas de primer y segundo orden (ecuación 24 y 25, respectivamente) y el modelo BMG (ecuación 26).

Tabla 2.2. Ecuaciones linealizadas de los modelos cinéticos

Modelo cinético	Ecuación linealizada
Orden 1	$\ln C_t = \ln C_0 - K_1 t \dots$ Ec. (24)
Orden 2	$\frac{t}{C_t} = k_2 t + \frac{t}{C_0} \dots$ Ec. (25)
BMG	$\frac{t}{\frac{C_t}{C_0}} = m + bt \dots$ Ec. (26)

2.3.4. Prueba estática de toxicidad con semillas de *Lactuca Sativa*

Con el fin de evaluar la inocuidad en los sobrenadantes de los distintos procesos de remoción/degradación (foto Fenton heterogéneo solar, catálisis Fenton dark, oxidación, adsorción y fotodegradación), se realizó el bioensayo de acuerdo con Amado-Piña *et al.* (2022): en cajas Petri previamente esterilizadas, se coloca papel filtro tipo Whatman No. 1 con 20 semillas de *Lactuca Sativa* en contacto con 5 mL de sobrenadante de las pruebas de los distintos procesos de remoción/degradación, se resguardan a una temperatura ambiente de 25°C a oscuridad durante 5 días, una vez terminado este lapso de tiempo se registra el crecimiento de la elongación de la

radícula e hipocótilo de las semillas. Se determina el porcentaje de elongación de las semillas a través de la Ec. 27 y el índice de germinación con la Ec. 28. Se emplearon controles positivos de Zn (II) ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), debido a que el zinc, aunque es un micronutriente esencial, presenta efectos fitotóxicos a concentraciones superiores a 25 mg/L de Zn^{2+} aplicadas durante 24 horas (El-Ghamery *et al.*, 2003) afectando la germinación y el crecimiento radicular en semillas. Por ello, el ZnSO_4 es adecuado como sustancia de referencia para validar la sensibilidad del bioensayo. Como control negativo se utilizó agua desionizada.

$$\%RE = \frac{\text{elongación de la raíz del sustrato}}{\text{elongación del control}} (100) \dots \text{Ec. (27)}$$

$$\%GI = \frac{GSS(GSC)}{100} \dots \text{Ec. (28)}$$

Donde:

GSS: no. de semillas germinadas en la muestra

GSC: no. de semillas germinadas en el control

El método recomienda un valor de %GI por arriba del 90% como aceptable para las condiciones de control.

3. RESULTADOS

3.1. Preparación de los catalizadores basados en zeolita tipo Clinoptilolita

Las muestras obtenidas a partir de la zeolita **ZNat** y los materiales acondicionados **ZeFe** y **ZeFeRe**, se muestran en la Figura 3.1.

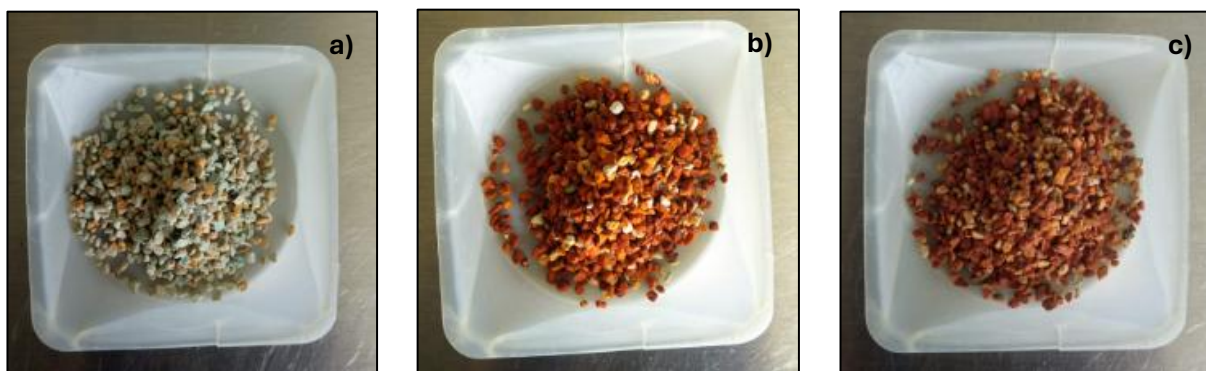


Figura 3.1. Materiales zeolíticos (0.595 mm): a) Zeolita natural (ZNat); b) Zeolita férrica acondicionada por inmersión (ZeFe); c) Zeolita férrica acondicionada por reflujo (ZeFeRe).

La Figura 3.1 a) correspondiente a la zeolita natural, muestra granos de color beige y café claro, mientras que ambas muestras acondicionadas b) ZeFe presenta granos color café- rojizo y beige y c) ZeFeRe muestra en su mayoría una coloración rojiza y en menor proporción granos color beige.

3.2. Caracterización de los catalizadores ZeFe y ZeFeRe

3.2.1. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB/EDS)

En la Figura 3.2 se muestra las imágenes a X2000 aumentos de los materiales zeolíticos **ZNat**, **ZeFe** y **ZeFeRe** mediante MEB.

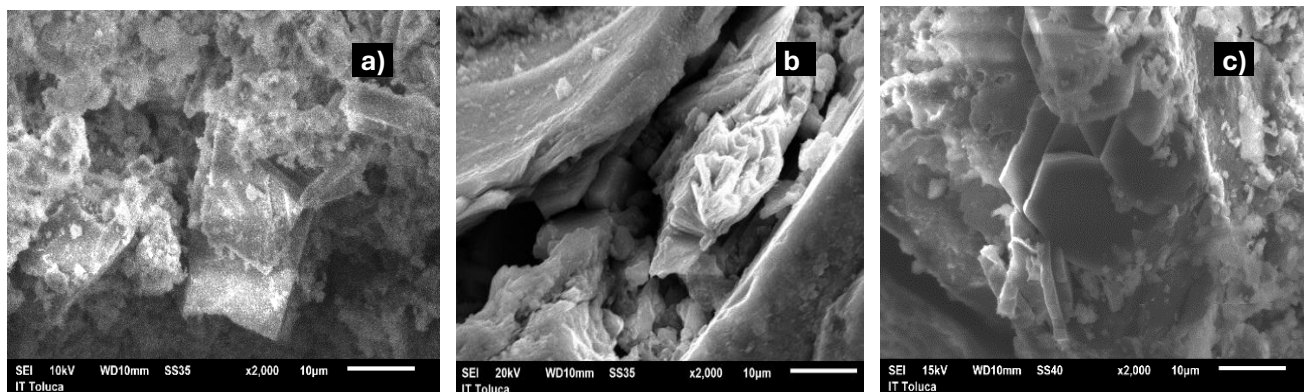


Figura 3.2. Imagen MEB a x2000; a) ZNat; b) ZeFe; c) ZeFeRe

En las imágenes de la Figura 3.2 se observan formas cristalinas alargadas características de la zeolita Clinoptilolita, las cuales presentan una morfología prismática rectangular con base en forma de paralelogramo, semejante a un ataúd (Flores & Maubert, 2006). Lo anterior sugiere que la morfología superficial de la zeolita se mantuvo sin cambios significativos aún después de aplicados los distintos métodos de acondicionamiento (inmersión y reflujo).

La determinación semicuantitativa de la composición elemental de las muestras zeolíticas (**ZNat**, **ZeFe** y **ZeFeRe**) mediante espectroscopía de dispersión electrónica (EDS) se muestran en la Tabla 3.1, con el fin de comparar la composición porcentual de elementos clave (cationes intercambiables: Na^+ , Mg^{2+} , K^+ y Ca^{2+} , así como el enriquecimiento de hierro) antes y después de los acondicionamientos.

Tabla 3.1. Composición elemental de los materiales zeolíticos por EDS

Elemento	ZNat		ZeFe (inmersión)		ZeFeRe (reflujo)	
	Si/Al=4.83		Si/Al=4.63		Si/Al=4.22	
	%w	$\pm\sigma$	%w	$\pm\sigma$	%w	$\pm\sigma$
C	4.15	9.29	N.I.		N.I.	
O	57.14	3.78	56.25	2.25	53.92	1.31
Na	0.53	0.48	0.22	0.49	N.I.	
Mg	1.86	0.50	1.34	0.88	1.36	0.77
Al	4.10	0.43	4.79	0.80	4.76	0.45
Si	20.66	3.40	23.10	1.33	20.93	0.88
Cl	N.I.		N.I.		0.14	0.32
K	2.92	0.78	2.66	0.35	1.80	1.10
Ca	6.44	1.50	5.35	0.40	3.83	0.59
Fe	2.19	0.61	6.31	1.39	13.26	2.18

N.I.: No identificado.

De acuerdo con el análisis EDS, los materiales **ZNat**, **ZeFe** y **ZeFeRe** contienen componentes predominantes de la estructura tetraédrica aluminosilicatos ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) propia de la zeolita, con estas composiciones, se determinó su relación Si/Al, las cuales se encuentran en un rango de 4.0 a 5.3, característico de la zeolita clinoptilolita de acuerdo con Pavlović & Rajić (2023).

Así mismo, se evidenció que el contenido de cationes de compensación, tales como Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} disminuyeron una vez aplicados los acondicionamientos de intercambio iónico acondicionados por inmersión y reflujo, favoreciendo el intercambio de los iones Fe^{3+} dentro de la estructura zeolítica en los materiales acondicionados por inmersión (ZeFe) y reflujo (ZeFeRe) en un **6.31** y **13.26%**, respectivamente, siendo el material por reflujo (**ZeFeRe**) el que logró un mayor enriquecimiento del elemento hierro, debido a su acondicionamiento a condiciones térmicas, que mejoraron la difusión del hierro en su estructura. No obstante, el análisis EDS es una técnica de carácter semicuantitativo, y evidenció el enriquecimiento de hierro superficial de los materiales acondicionados, sujeto a rugosidades y distribución del elemento, por ello, de manera cuantitativa se determinó los mg de hierro contenidos por gramo de zeolita en los materiales

zeolíticos mediante espectroscopía de absorción atómica (AAS), la cual es una técnica de alta sensibilidad.

3.2.2. Espectroscopía de Absorción Atómica (AAS)

Una vez realizada la digestión ácida de las muestras zeolíticas (ZNat, ZeFe y ZeFeRe), se procedió a la cuantificación del elemento hierro mediante espectroscopia de absorción atómica (a través de una curva de calibración con coeficiente de correlación $r^2=0.995$). La cantidad de hierro cuantificada en los materiales catalizadores mediante AAS se muestra en la **Tabla 3.2**.

Tabla 3.2. Composición elemental de hierro mediante AAS

<i>Material</i>	<i>Fe (mg/g)</i>
ZNat	3.79±0.947
ZeFe	5.38±0.811
ZeFeRe	9.73±0.34

El contenido de hierro cuantificado por AAS en la ZNat fue de **3.79 mg/g**, valor que se incrementó en los tratamientos de acondicionamiento, tanto de inmersión como de reflujo.

El material obtenido por **ZeFe** (inmersión) presentó un contenido de hierro de **5.38 mg/g** de zeolita, lo que representa aproximadamente el doble de la cantidad inicial de hierro en ZNat. Por su parte, el material **ZeFeRe** (reflujo) contiene **9.73 mg/g**, equivalente a un incremento cercano al triple respecto al material zeolítico inicial.

Este aumento en el contenido de hierro confirma que, en ambos métodos, se logró el enriquecimiento del metal activador mediante intercambio iónico. No obstante, el tratamiento por reflujo resultó más eficiente, ya que, bajo condiciones de sistema cerrado y a temperatura de ebullición, se favorece la difusión de las especies metálicas hacia la estructura zeolítica, promoviendo así un mayor grado de intercambio iónico y, en consecuencia, una mayor incorporación de hierro. Estos resultados son consistentes con el análisis EDS previamente presentado.

3.2.3. Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FT-IR)

La **Figura 3.3** presenta el espectro IR de las bandas características de los materiales **ZNat**, **ZeFe** y **ZeFeRe** en el rango de longitud de onda de 4000-400 cm^{-1} con el fin de identificar las bandas características de vibraciones moleculares de los grupos funcionales que estos contienen.

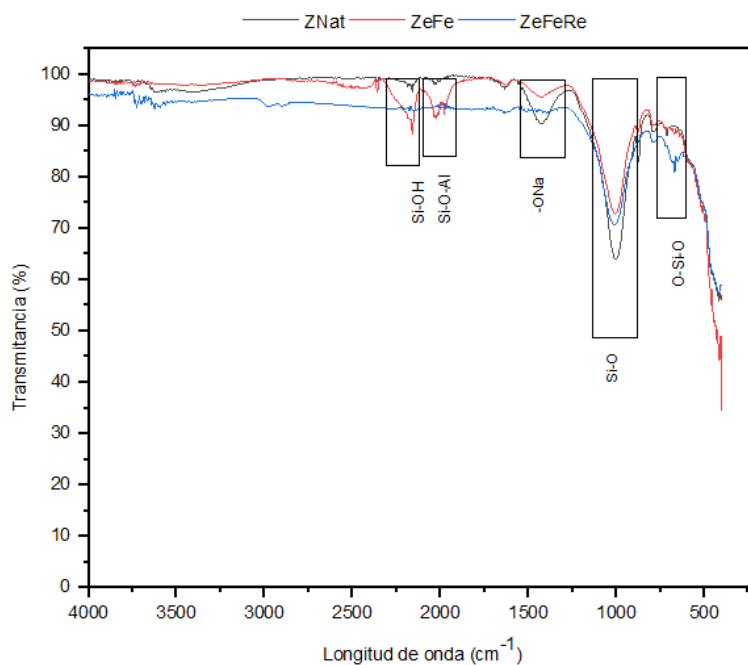


Figura 3.3. Espectros IR de ZNat, ZeFe y ZeFeRe

El material zeolítico **ZNat** revela bandas características en referencia a la “huella dactilar” reportada en el rango de 400 a 1300 cm^{-1} (Rodríguez-Fuentes *et al.*, 1998)

con valores de 700 cm^{-1} y 1000 cm^{-1} característico de vibraciones de flexión interna de Si/Al-O y tensión asimétrica Si-O (Mansouri *et al.*, 2013) respectivamente, característicos de la estructura natural de la zeolita, así como la presencia de enlaces -ONa en 1450 cm^{-1} propios de la tensión asimétrica de enlaces internos, debido a los cationes de compensación de la zeolita (Na^+) (Mansouri *et al.*, 2013; Rodríguez-Fuentes *et al.*, 1998), además con menor intensidad se detectan enlaces de torsión Si-O-Al y Si-OH a valores de entre 2000 a 2500 cm^{-1} .

Los catalizadores **ZeFe** y **ZeFeRe** presentan dos bandas características a 700 y 1000 cm^{-1} , propias de vibraciones de flexión interna de Si-Al-O y tensión asimétrica del Si-O respectivamente, es decir, los materiales mantienen integridad estructural, aún después de los respectivos métodos de acondicionamiento aplicados; así mismo, se revela la estabilidad térmica de las zeolitas al no presentar cambios en su estructura en el caso del material por reflujo (ZeFeRe), sometido a temperatura de ebullición.

En adición, se observan vibraciones definidas en **ZeFe** entre 2000 y 2500 cm^{-1} propias de vibraciones de torsión Al-O-Si y tensión Si-OH respectivamente (Montes Luna *et al.*, 2015).

El análisis mediante FTIR, de los materiales **ZeFe** y **ZeFeRe**, mediante inmersión y reflujo respectivamente, no presenta la aparición/ausencia de bandas características distintas a las vibraciones de los grupos funcionales iniciales en **ZNat** en el rango del IR una vez aplicados los distintos acondicionamientos con hierro en su estructura por intercambio iónico.

3.2.4. Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS)

Mediante las distintas técnicas analíticas de EDS (semicuantitativo) y AAS (cuantitativo) se evidenció la presencia de hierro en las muestras zeolíticas modificadas por intercambio iónico, sin embargo, se requiere verificar el estado de

oxidación en la que se encuentra este elemento para determinar la ruta de activación catalítica de especies radicalarias en la degradación de NA1.

Los espectros correspondientes a los materiales **ZeFe** y **ZeFeRe** se presentan en las **Figuras 3.4** y **3.5**, respectivamente, permitiendo la asignación de cada especie en función de su energía de enlace propia en referencia a Moulder *et al.* (1992).

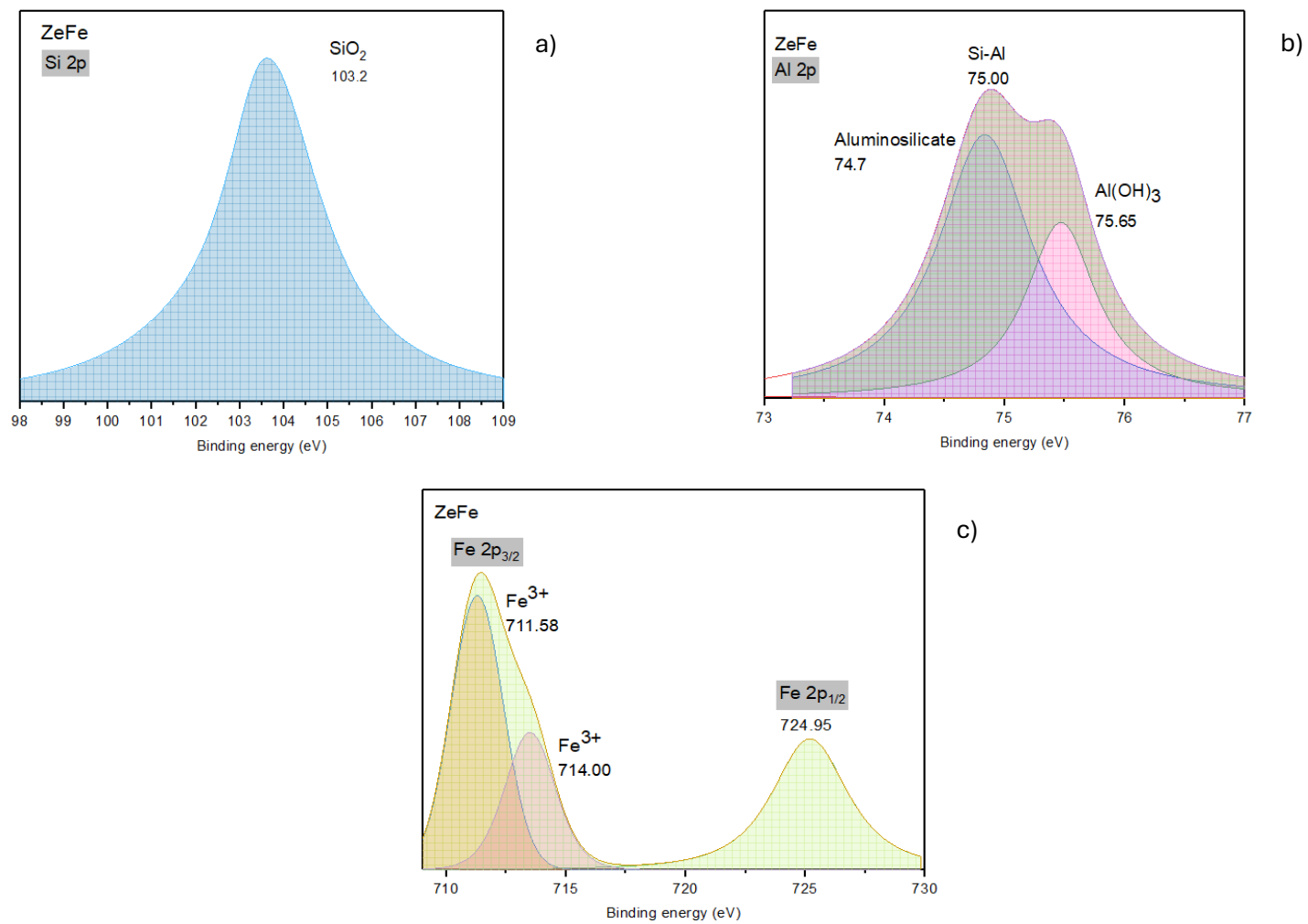


Figura 3.4. Espectros de análisis XPS aplicado a **ZeFe**: a) especie Si2p; b) especie Al2p; c) especie Fe2p.

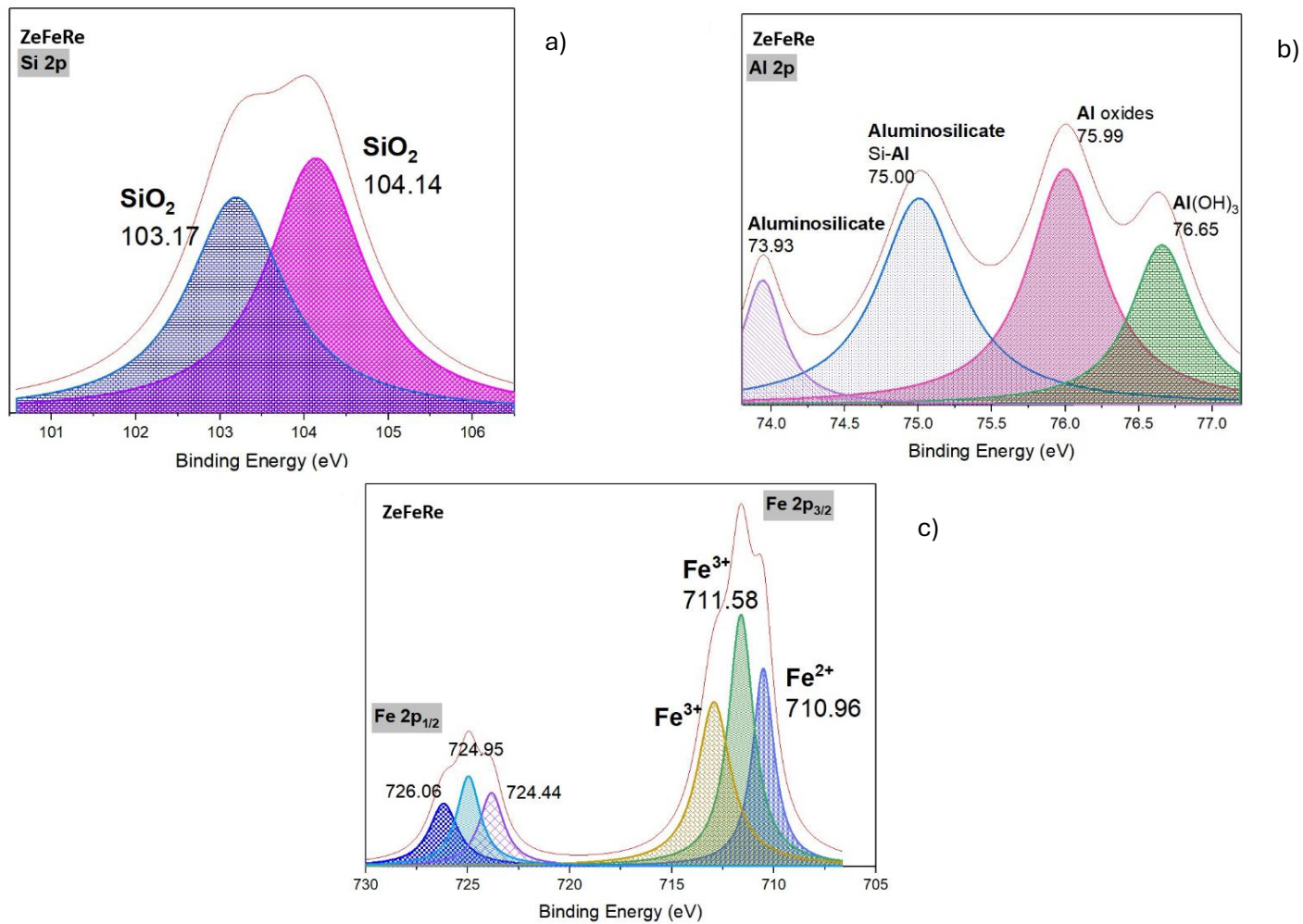


Figura 3.5. Espectros de análisis XPS aplicado a **ZeFeRe**: a) especie Si2p; b) especie Al2p; c) especie Fe2p.

Las zeolitas están compuestas principalmente por aluminosilicatos, por lo que en los materiales ZeFe y ZeFeRe de acuerdo con el espectro XPS correspondiente a las especies encontradas en el espectro **Si 2p** (ver **Figura 3.4 y 3.5 a**) se identificó la presencia del silicio, identificando la estructura del óxido de silicio o cuarzo "**SiO₂**" en la señal de **103.17 eV** para ambos catalizadores y la señal de **104.14 eV** en ZeFeRe, propios de la estructura natural de la zeolita tipo clinoptilolita.

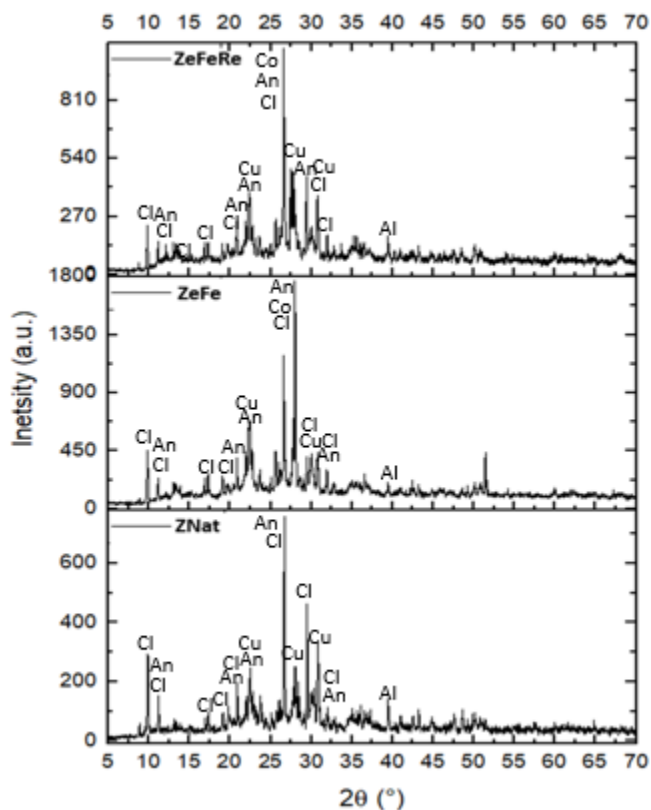
Para la región **Al 2p** en ambos catalizadores (ver **Figura 3.4 y 3.5 b**), se observan señales correspondientes a estados de oxidación **Al³⁺** en **ZeFe** (74.7, 75 y 75.6 eV) y **ZeFeRe** (73.93, 75, 75.99 y 76.65 eV), energías de enlace de aluminosilicatos (Al–O–Si), enlaces típicos de la estructura natural de la zeolita Clinoptilolita.

Los espectros de XPS para la especie **Fe 2p** se ilustran en las **Figuras 3.4 y 3.5 c**. Se identificaron las energías de enlace características del hierro, donde los picos de energía de enlace para el estado **Fe 2p_{3/2}** en el material **ZeFe** (711.58 eV y 714 eV) y en **ZeFeRe** (710.96 eV y 711.58 eV) indican una predominancia de **Fe³⁺**. El estado **Fe 2p_{1/2}** también mostró variaciones, con señales en 724.95 eV para **ZeFe** y un perfil multienergético para **ZeFeRe** (724.44, 724.95 y 726.06 eV). La presencia de la especie **FeCl₂** (710.96 eV), se atribuye a la reducción de **FeCl₃** debido al tratamiento térmico en ZeFeRe. Esta mezcla de especies férricas y ferrosas resulta clave para el desempeño del catalizador en procesos de degradación Fenton.

Integrando las técnicas aplicadas anteriormente de FTIR y MEB, el análisis XPS corrobora que la estructura de la zeolita natural mantiene su estructura después del acondicionamiento por inmersión y reflujo para el enriquecimiento de iones hierro en los materiales ZeFe y ZeFeRe.

3.2.5. Difracción de rayos X (DRX)

La cristalinidad analizada en los materiales **ZNat**, **ZeFe** y **ZeFeRe** mediante la excitación de los átomos con rayos X provoca el fenómeno de difracción mediante una luz incidente y otra que se dispersa, formando un ángulo 2θ , obteniendo las direcciones o reflexiones de difracción de la red cristalina de los materiales. La **Figura 3.6** muestra los distintos difractogramas obtenidos de las muestras ZNat, ZeFe y ZeFeRe.



Cl: Clinoptilolita sódica; **Cu:** Cuarzo u óxido de silicio (SiO_2); **Co:** Corindón u óxido de aluminio (Al_2O_3); **Al:** Albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$); **An:** Anortita Ca ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$).

Figura 3.6. Difractograma de ZNat, ZeFe y ZeFeRe

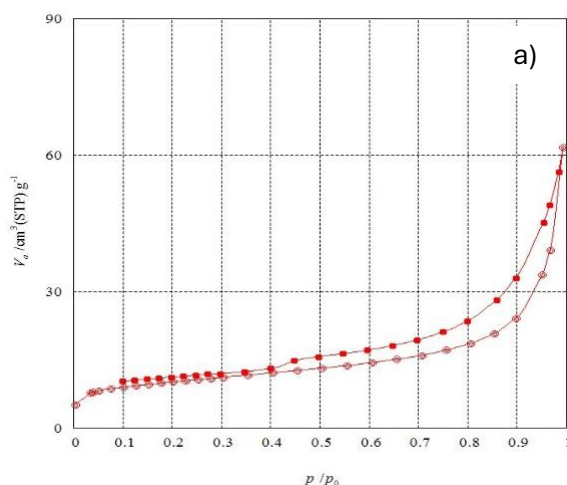
Los difractogramas de los materiales ZNat, ZeFe y ZeFeRe revelaron que la reflexión con mayor intensidad corresponde al mineral predominante, los cuales coinciden con el de la zeolita natural tipo clinoptilolita sódica (tarjeta PDF 9001391) con las intensidades observadas en las reflexiones principales en los ángulos de

incidencia 2θ : 9.8, 11.7, 12.8, 17.2, 19.1, 22.4, 26, 29.9 y 32.3° (Pavlović *et al.*, 2022), además de la identificación de otros minerales tales como cuarzo u óxido de silicio (SiO_2) identificada con la tarjeta PDF 1011097. En menor proporción se identificó la fase cristalina del corindón u óxido de aluminio (Al_2O_3), albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) y anortita Ca ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) identificados con tarjeta PDF 1010914, 1556998 y 9000744, respectivamente, dichos minerales comúnmente se encuentran en la estructura de la zeolita clinoptilolita.

La posición de las reflexiones principales en los difractogramas de los materiales por inmersión (ZeFe) y reflujo (ZeFeRe) sugieren la estabilidad de la composición mineralógica aún después de los tratamientos respectivos de inmersión y reflujo, sin causar alteraciones estructurales en la zeolita clinoptilolita (ZNat). Por otra parte, se confirma que el tratamiento térmico aplicado en el acondicionamiento por reflujo (temperatura de ebullición mayor a 90°C) no provocó el colapso de la red cristalina de la clinoptilolita.

3.2.6. Área específica (BET)

La **Figura 3.7** presenta las isotermas de adsorción de N_2 , la cual relaciona la presión relativa (P/P_0) con el volumen adsorbido (cm^3 STP por gramo de zeolita), correspondiente a las tres muestras zeolíticas analizadas: **ZNat**, **ZeFe** y **ZeFeRe**.



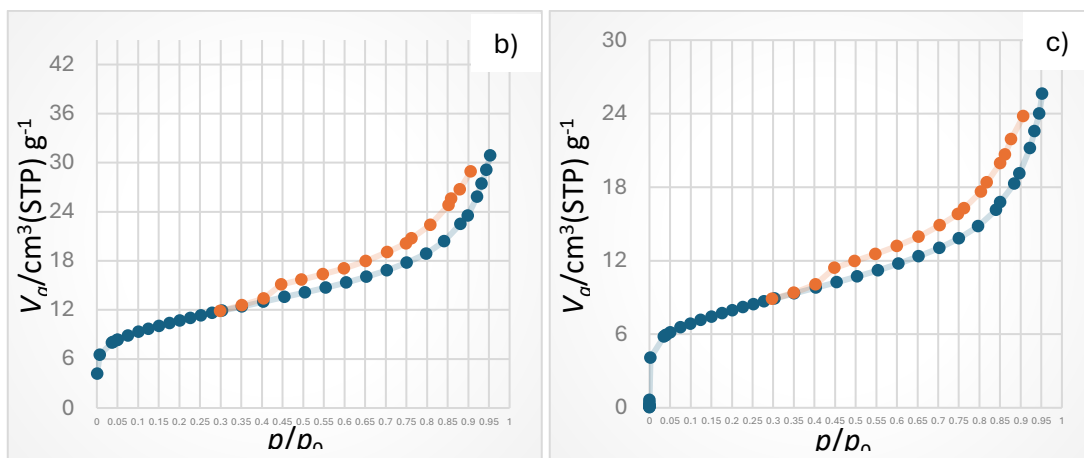


Figura 3.7. Isotherma de adsorción de los materiales zeolíticos: a) ZNat; b) ZeFe; c) ZeFeRe

El comportamiento de las isothermas de adsorción de los tres materiales zeolíticos (ZNat, ZeFe, ZeFeRe) de acuerdo con la clasificación de la IUPAC presenta un tipo de isoterma híbrida tipo II-IV, lo cual indica un comportamiento de adsorción a presiones relativamente bajas, se da la formación de la monocapa y a presiones relativas altas, la formación de multicapas, en adición, la presión relativa de la primer monocapa es baja por que la interacción entre el adsorbente y el adsorbato es fuerte. Con referencia al ciclo de histéresis, las muestras presentan un tipo H3, que corresponde a materiales mesoporosos con poros en forma de rendija (Vargas *et al.*, 2014). La **Tabla 3.3** resume las propiedades texturales obtenidas mediante BET, de los materiales zeolíticos en estudio (ZNat, ZeFe y ZeFeRe), incluyendo el área superficial, el tamaño y volumen de poro. Se observa que el tamaño de poro, comprendido entre 2 y 50 nm, corresponde a una estructura mesoporosa de acuerdo con la IUPAC.

Asimismo, los valores de área específica y volumen de poro determinados para los catalizadores ZeFe y ZeFeRe muestran incrementos, siendo el material por reflujo ZeFeRe con valores superiores con respecto al material de inmersión ZeFe, por lo que se infiere que el acondicionamiento por reflujo (aplicando una temperatura de ebullición), permitió mayor difusión y con ello, el intercambio de las especies de hierro con los iones sodio.

Tabla 3.3. Características texturales mediante el método BET de ZNat, ZeFe y ZeFeRe

Muestra	a_s (m ² /g)	d_p (nm)	V_p (cm ³ (STP)/g)
ZNat	25.31	6.142	0.038
ZeFe	33.90	6.50	0.052
ZeFeRe	94.28	6.80	0.160

a_s : área superficial
 d_p : tamaño de poro
 V_p : volumen de poro

3.3. Pruebas de remoción/degradación del colorante NA1

3.3.1. Curva de calibración del colorante NA1

De acuerdo con los espectros de los barridos de distintas soluciones acuosas con concentraciones de 0.5, 1, 2, 4, 5, 8, 10 y 15 mg/L de colorante NA1 en espectroscopia UV-Vis, se identificaron dos bandas de absorción máxima en el espectro, siendo la $\lambda_{\max NA1} = 621$ nm seleccionada debido a que esta indica la presencia del grupo azo (-N=N) (**Figura 3.8 a**), mientras que la longitud de onda de 321 nm es característica del grupo naftaleno (Donadelli *et al.*, 2018), así mismo, se obtuvo la curva de calibración para NA1 (ver **Figura 3.8 b**), mediante regresión lineal con un coeficiente de correlación de $r^2=0.9971$.

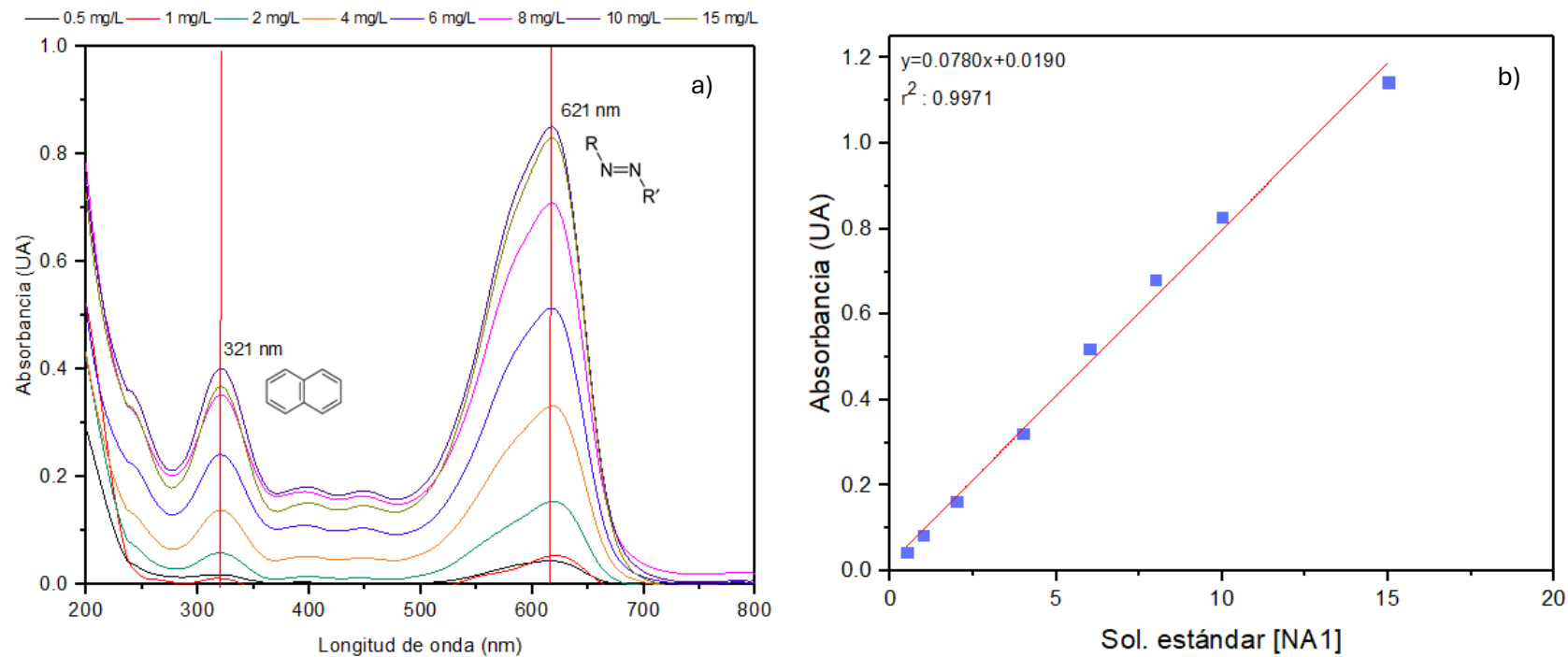


Figura 3.8. Cuantificación del colorante NA1

- a) Espectro de barridos UV/Vis del colorante NA1 a distintas concentraciones
- b) Curva de calibración NA1

3.3.2. Evaluación de los procesos en la remoción/degradación para NA1

La evaluación de los fenómenos de fotodegradación, oxidación, adsorción y catálisis Fenton dark se realizaron con la finalidad de comparar su actividad en la remoción/degradación del colorante NA1 con respecto al proceso integral foto Fenton heterogéneo solar, aplicando distintos parámetros a considerar tales como la concentración inicial de colorante, dosis de agente oxidante, masa de catalizador, tiempo de reacción o contacto, exposición a radiación solar, según corresponda. A continuación, se muestran los procesos individuales evaluados.

3.3.2.1. Fotodegradación (NA1/radiación solar)

Con el fin de evaluar la contribución de la radiación solar en la degradación del colorante NA1 en condiciones similares a las de una descarga textil real, se realizaron experimentos de fotodegradación exponiendo el colorante (100 mg/L, 10 mL, sin agitación) a radiación UV solar durante 48 h.

Los resultados obtenidos para este experimento (ver **Figura 3.9**), muestran valores de degradación constantes menores al 10% durante los distintos lapsos de tiempo hasta llegar a las 48 h, lo anterior se atribuye a la estabilidad de la molécula NA1 al contener el grupo cromóforo tipo azoico ($-N=N-$) con enlace corto de 1.24 Å, además esta reforzada con dos sistemas aromáticos (anillos bencénicos o de naftaleno), lo cual crea un sistema conjugado de enlaces simples y dobles alternados, a su vez esta conjugación genera una deslocalización electrónica, por lo cual existe menor probabilidad en la ruptura de sus enlaces por acción únicamente de la radiación solar.

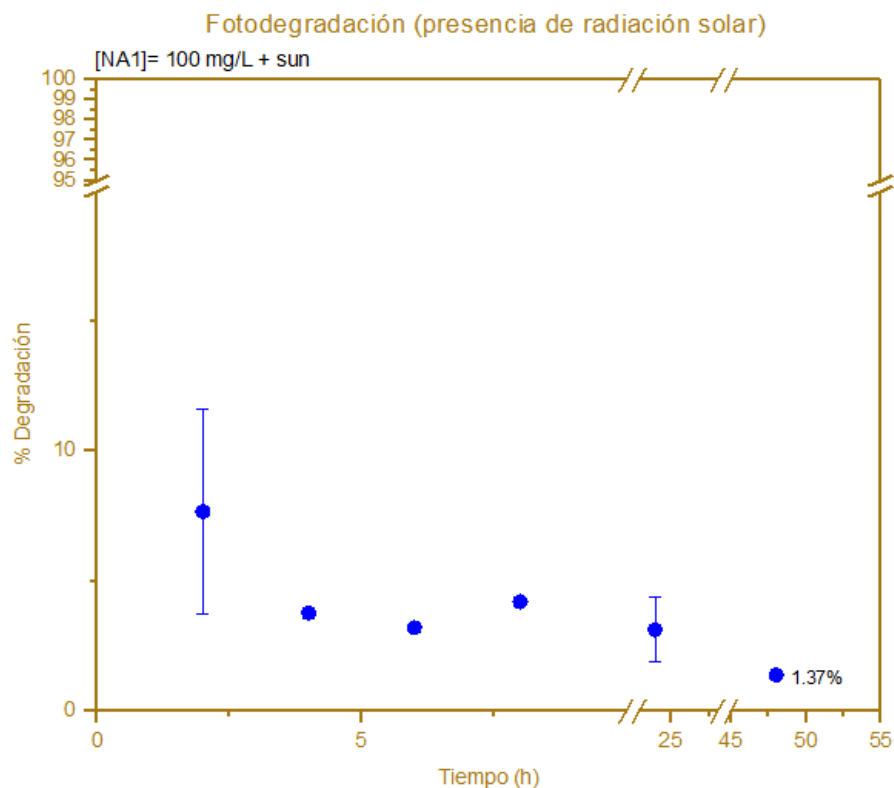
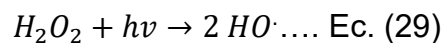


Figura 3.9. Fotodegradación (NA1/radiación solar)

Expuesto lo anterior, bajo las condiciones experimentales mencionadas anteriormente, la degradación del NA1 bajo radiación solar mostró una eficiencia de degradación limitada, el NA1 con sistemas conjugados, lo hace molecularmente estable a la luz UV-Vis a la concentración propuesta de experimentación (100 mg/L).

3.3.2.2. Oxidación (NA1 / H₂O₂ / radiación solar)

Con el fin de evaluar la degradación del colorante NA1 a través de la reacción de fotólisis, la cual se fundamenta en la ruptura del enlace O–O del peróxido, inducida por radiación ultravioleta UV (en este caso solar) para la generación de radicales hidroxilos (ver **Ec. 29**), se colocó una [NA1]_i= 100 mg/L en un volumen de 10 mL con [H₂O₂]= 200 µL bajo radiación solar en distintos lapsos de tiempo hasta llegar a 48 h de reacción, el comportamiento de la reacción de fotólisis en el NA1 bajo las condiciones anteriores se muestra en la **Figura 3.10**.



El perfil de degradación aplicando oxidación, muestra una etapa inicial de degradación de NA1 (2 a 8 h) donde se alcanza hasta un 31%, impulsado por una relación directa entre la concentración de H_2O_2 y la generación de radicales hidroxilos, generados por fotólisis. Tras este período, el sistema entra en una meseta o estado estacionario (8 a 24 h), con valores de degradación constantes (30-31%). Esta meseta sugiere un balance entre la producción y el consumo de las especies reactivas, donde el agente limitante es la dosis fija de peróxido de hidrógeno (200 μL), que restringe la formación continua de radicales y frena el avance de la reacción.

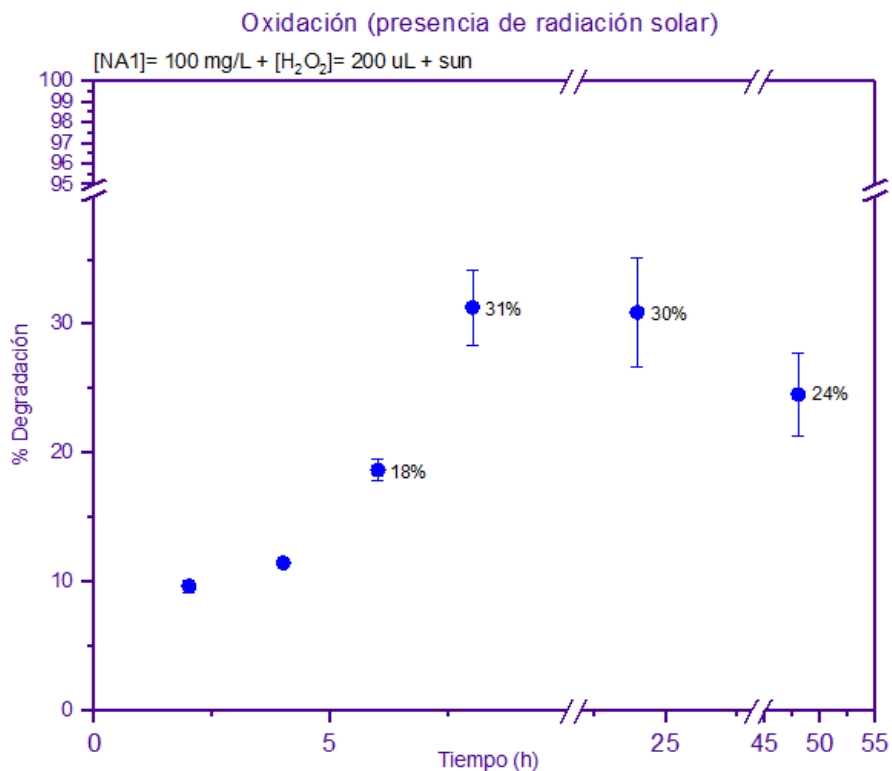


Figura 3.10. Fotólisis (NA1/H₂O₂/radiación solar)

3.3.2.3. Adsorción (NA1/catalizador/radiación solar)

En la **Figura 3.11** se presentan los resultados del fenómeno de **adsorción** para los materiales **ZeFe** (inmersión) y **ZeFeRe** (reflujo), utilizando dos cantidades distintas de **150 y 300 mg** en ambos, sin agitación con una [NA1]_i= 100 mg/L en un volumen de 10 mL a distintos tiempos de contacto hasta 48 h, con el fin de evaluar el efecto de ambos materiales para remover el colorante NA1 por adsorción, es decir, en este experimento no se promueven reacciones químicas de degradación.

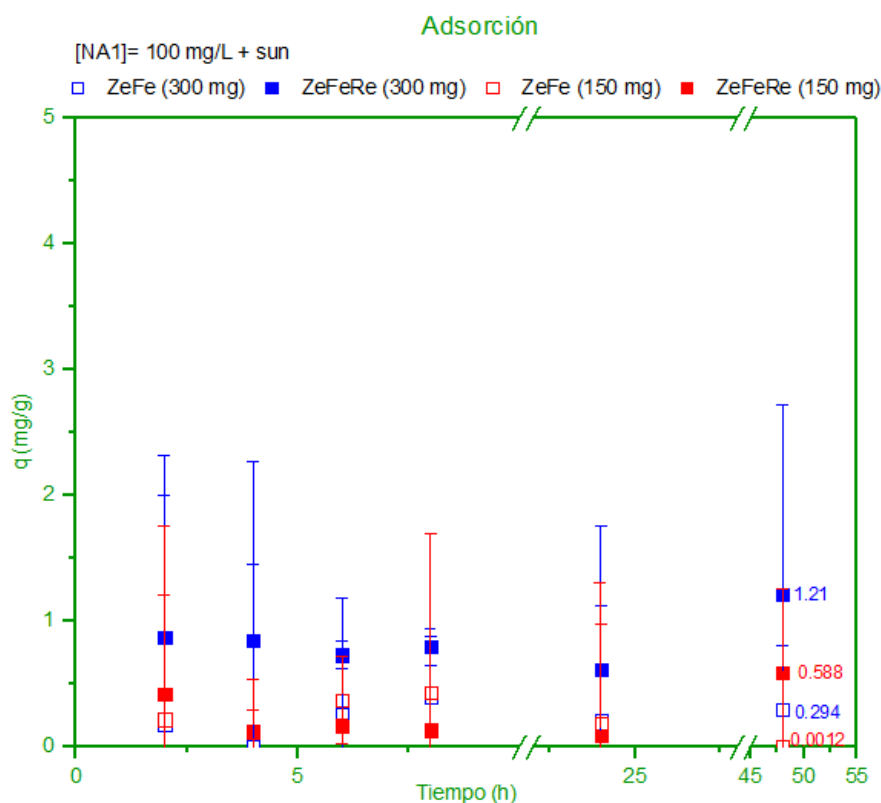


Figura 3.11. Adsorción (NA1/catalizadores/radiación solar)

La adsorción realizada por ambos materiales (ZeFe y ZeFeRe) con dos distintas masas propuestas (150 y 300 mg) en cada uno, muestran una remoción menor a 1 mg de colorante NA1 por gramo de zeolita en las primeras horas de contacto (6-8 h) del respectivo experimento, la remoción limitada del NA1 por adsorción se atribuye a la naturaleza estática del experimento (sin agitación), evidenciando que el uso de masa de material de 150 o 300 mg no se traduce en un aumento proporcional de adsorción, debido a que el transporte de las moléculas de NA1 depende únicamente de la difusión molecular, que es un proceso extremadamente lento en ausencia de agitación y con el paso del tiempo de contacto provoca la saturación en la superficie externa del material.

La contribución de ambos materiales ZeFe y ZeFeRe a la remoción del contaminante en un tiempo de contacto de 48 h, se atribuye principalmente al incremento en la dosis de masa relativamente elevada (300 mg), lo cual maximizó

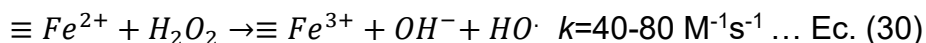
el área superficial total disponible para facilitar la interacción NA1 con la superficie del material, este factor resultó determinante considerando las condiciones estáticas (sin agitación) del experimento.

El comportamiento de este fenómeno es de vital importancia, a pesar de que los materiales mostraron una capacidad de adsorción limitada, los resultados confirman la existencia de una afinidad superficial entre el NA1 y los materiales ZeFe y ZeFeRe. Esta interacción electrostática favorecerá la etapa de transferencia de masa inicial necesaria para los procesos catalíticos Catálisis Fenton dark y foto Fenton heterogéneo solar. Por otra parte, la agitación es una variable crítica para favorecer la transferencia de masa y mejorar la eficiencia del proceso de adsorción, variable ausente en este experimento que influyó en los resultados obtenidos.

3.3.2.4. Catálisis Fenton dark (NA1/H₂O₂/catalizador/ausencia de radiación solar)

El proceso de **catálisis Fenton** (ver **Figura 3.12**), se realizó con el fin de evaluar la eficiencia de degradación de un proceso catalítico tipo Fenton dark (ausencia de radiación solar) con los catalizadores obtenidos por inmersión (ZeFe) y reflujo (ZeFeRe), aplicando en ambos, distintas masas de 150 y 300 mg, con [NA1]_i= 100 mg/L y [H₂O₂]= 200 µL en ausencia de radiación solar bajo distintos lapsos de tiempo hasta 48 h de reacción.

La catálisis Fenton dark sigue el mecanismo de reacción mostrado en las Ec. 30 y 31, en la que el Fe²⁺ activa al peróxido, para la formación de radicales HO·, especie que ataca las moléculas orgánicas del colorante, con un poder oxidativo de 2.73 eV, valor superior al de otras especies reactivas de oxígeno generadas durante las reacciones, tal como el radical perhidroxilo (HOO·), con poder oxidativo de 1.73 eV.



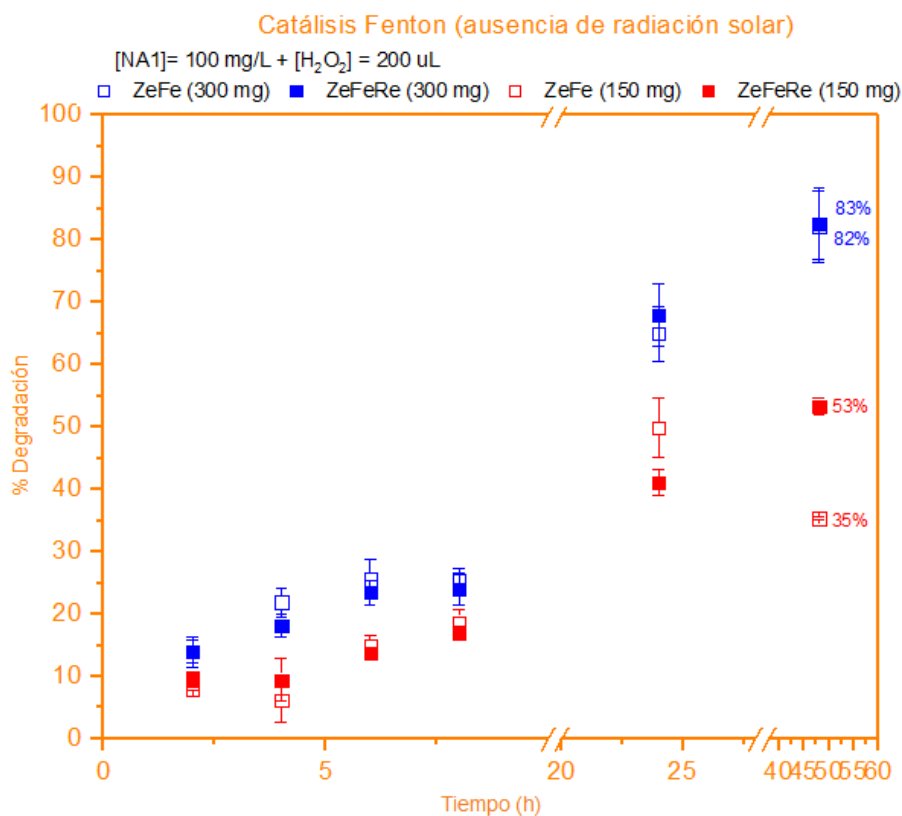
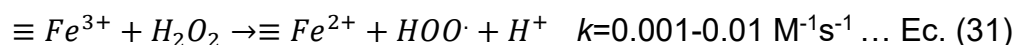


Figura 3.12. Catálisis Fenton dark (NA1/H₂O₂/catalizador/ausencia de radiación solar)

De acuerdo con los resultados de la Figura 3.12, durante las primeras horas de reacción entre 6 y 8 h, la degradación del NA1 fue similar con el uso de ambos catalizadores (ZeFe/ZFeRe) con ambas masas evaluadas cada uno (150 y 300 mg), lo que sugiere que el proceso no está limitado por el tipo de acondicionamiento del catalizador o la cantidad de masa de catalizador disponible para la actividad catalítica de Fe²⁺, que junto con el agente oxidante (H₂O₂) genera radicales hidroxilos en referencia a su constante de velocidad teórica de entre 40-80 M⁻¹s⁻¹ (ecuación 30), por lo que en esta primer etapa, la cantidad de masa de catalizador no se traduce en una mayor velocidad de degradación.

En contraste, a tiempos prolongados de reacción (48 h), el uso de una mayor masa de catalizador ya sea por inmersión o reflujo conduce a mayores porcentajes de degradación, lo cual se traduce a una mayor cantidad de hierro superficial capaz de sostener la generación de radicales hidroxilos, compensando la baja eficiencia de regeneración de Fe^{2+} en ausencia de radiación, predominando una reacción lenta con una constante de velocidad teórica entre $0.001\text{-}0.001\text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (ver Ec. 31). De esta manera, el efecto de la masa del catalizador favorece la degradación del NA1 en tiempos prolongados de reacción (entre 24 y 48 h) del proceso catalítico sin radiación solar.

Cabe destacar, que este proceso catálisis Fenton sin radiación solar, sucede a una velocidad menor por la falta de regeneración foto inducida del Fe^{2+} .

Una vez analizados los distintos procesos de remoción/degradación del colorante NA1, se procede a evaluar en su totalidad el proceso foto Fenton heterogéneo solar.

3.3.2.5. Foto Fenton heterogéneo solar (NA1/ H_2O_2 /catalizador/radiación solar)

En la **Figura 3.13** se muestra el comportamiento de degradación en ambos catalizadores ZeFe y ZeFeRe (inmersión y a reflujo) evaluados con distintas masas de 150 y 300 mg con una $[\text{NA1}]_i = 100\text{ mg/L}$ en un volumen de 10 mL y $[\text{H}_2\text{O}_2] = 200\text{ }\mu\text{L}$ con exposición a radiación solar sin agitación durante distintos lapsos de tiempo hasta llegar a 48 h.

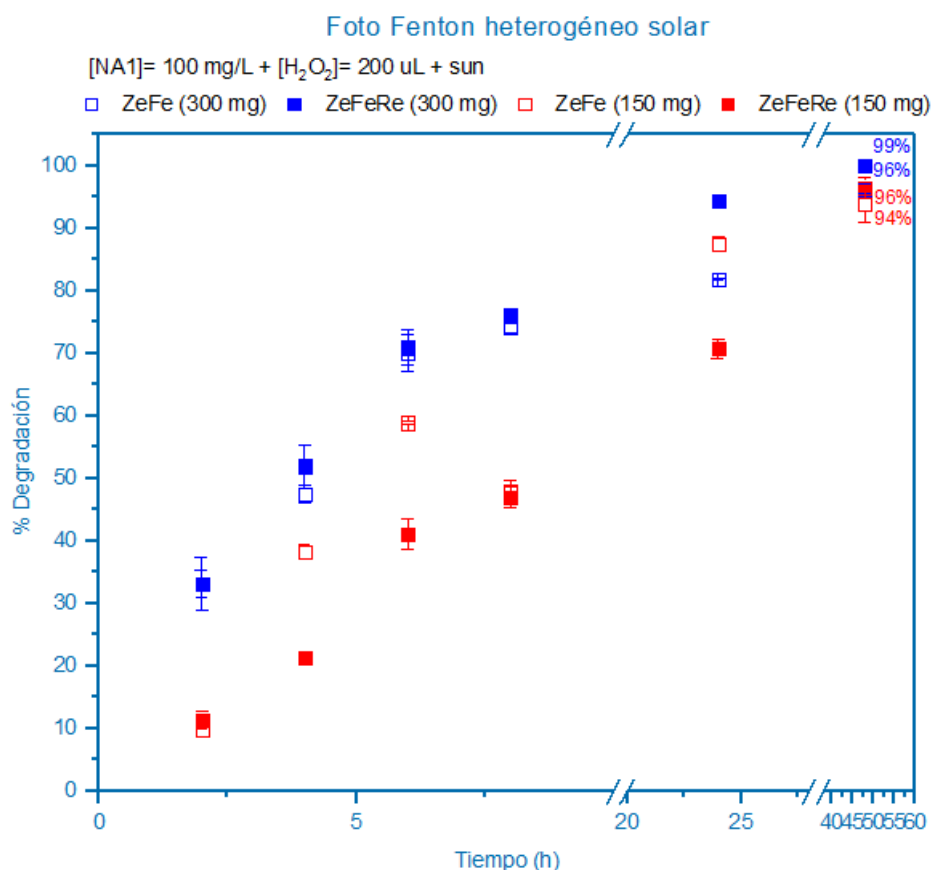
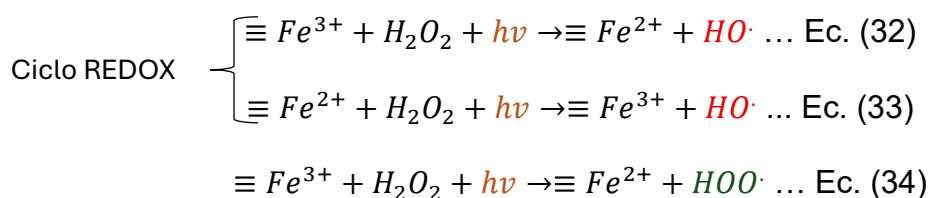


Figura 3.13. Foto Fenton heterogéneo solar (NA1/H₂O₂/catalizador/radiación solar)

Para ambos catalizadores evaluados (inmersión-ZeFe y reflujo-ZeFeRe) con las distintas masas de 150 y 300 mg, se aprecia un incremento de degradación gradual con respecto al aumento de masa de catalizador a través del tiempo, con la siguiente tendencia: durante las primeras horas de reacción (entre 6 y 8 h), se observa un incremento en la generación de radicales encargados de degradar la molécula del colorante NA1, atribuido a la reacción fotocatalítica propiciada por la radiación solar en los materiales acondicionados con hierro, en este caso, especies férrico/ferrosas ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$) capaces de reaccionar junto con el agente oxidante y radiación solar para la formación de radicales hidroxilos (ver Ec. 32 y 33) a través de ciclos de óxido-reducción, una vez transcurridas las 24 h de reacción, los porcentajes de degradación siguen incrementando con el uso del catalizador por inmersión o por reflujo con las distintas masas propuestas (150 y 300 mg), a través

de la foto activación de reacciones de óxido reducción Fe^{3+}/Fe^{2+} , permitiendo la regeneración de iones Fe^{2+} , que a su vez permiten la producción de radicales hidroxilos ($HO\cdot$) y otras especies radicalarias como los radicales perhidroxilo (con menor poder oxidativo de 1.70 eV) (ver Ec. 34) en el sistema que siguen interactuando con la molécula contaminante de NA1.



Un aspecto por destacar es a las 6 h de reacción de este proceso, con el uso del catalizador por inmersión o reflujo con 300 mg, muestra porcentajes de degradación similares (cerca al 70%), lo cual se infiere sobre la eficiencia en el acondicionamiento iónico de los catalizadores por inmersión y reflujo, confirmado por EDS y AAS, el acondicionamiento de estos con el elemento hierro, lo cual es vital para la realización de la actividad catalítica, por tanto, se sugiere que en procesos continuos que requieran tiempos de reacción cortos, utilizar masas de catalizadores superiores, para alcanzar un porcentaje de degradación eficiente en el menor tiempo posible.

Por otro lado a las 48 h de reacción, se observa una degradación similar (mayor al 94%) alcanzado por los dos materiales catalizadores de inmersión y reflujo, independientemente de la cantidad de masa utilizada (150 o 300 mg), por lo que se recomienda en procesos en lote (con mayor tiempo de reacción) se haga uso de catalizadores acondicionados por inmersión, pues estos son obtenidos a través de un método amigable con el ambiente al no utilizar energía térmica para su acondicionamiento férrico, así mismo para estos casos se recomienda utilizar un masa superior a 150 mg bajo exposición a radiación solar, ya que el aumento en el porcentaje de degradación es directamente proporcional al aumento de masa del catalizador para el proceso foto Fenton heterogéneo solar.

En comparación con el proceso de catálisis Fenton, se corroboró que el proceso foto Fenton heterogéneo mediante exposición solar potencializa la activación del ciclo REDOX de las especies $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, el cual permite una mayor degradación de las moléculas contaminantes complejas del colorante NA1.

3.3.3. Modelos cinéticos para la degradación (orden 1 y 2, BMG) de NA1

El orden del modelo cinético y la constante de velocidad en los procesos de degradación depende de los parámetros operativos en cada fenómeno, como la Ci del NA1, material catalizador, dosis de agente oxidante, presencia o ausencia de radiación solar, lo cual impacta en la cinética de los procesos catalíticos. Mientras que los modelos de primer y segundo orden describen cinéticas controladas por una o dos especies respectivamente; (siendo el primero característico de sistemas homogéneos donde la velocidad depende de $[NA1]_i$, $[H_2O_2]$ o la masa de catalizador, y el segundo de la interacción entre dos de estas especies), el modelo Behnajady–Modirshahla–Ghanbary (BMG) ofrece una descripción más completa para sistemas heterogéneos como el proceso foto Fenton solar. Este modelo integra simultáneamente los fenómenos de adsorción superficial y las reacciones de degradación con diferentes velocidades, lo que lo hace particularmente adecuado para procesos donde ocurren múltiples etapas cinéticas.

La **Tabla 3.4** resume los ajustes correspondientes a los modelos cinéticos de degradación de primer, segundo orden y BMG aplicados a los procesos de catálisis Fenton dark y foto Fenton heterogéneo solar con el uso de 300 mg de masa de catalizador ZeFe y ZeFeRe en cada proceso.

Tabla 3.4. Ajuste a los modelos cinéticos para la degradación de $[NA1]$: 100 mg/L

<i>Proceso de degradación</i>	<i>ZeFe</i>			<i>ZeFeRe</i>		
	Orden 1	Orden 2	BMG	Orden 1	Orden 2	BMG
Foto Fenton heterogéneo solar [H ₂ O ₂]: 200 uL + sun	0.9149	0.8613	0.995	0.9764	0.7962	0.999
Catálisis Fenton dark [[H ₂ O ₂]: 200 uL	0.9872	0.9873	0.9375	0.9772	0.9907	0.8992

El proceso **foto Fenton heterogéneo solar** muestra un ajuste al modelo BMG con valores de **0.9976** y **0.999** para **ZeFe** y **ZeFeRe**, respectivamente, el modelo describe los fenómenos simultáneos que ocurren en este proceso, tales como la adsorción y difusión del colorante NA1 en la superficie interna y externa del catalizador, seguido de la excitación del metal activador por efecto de la luz solar, lo cual promueve las reacciones de oxido-reducción de las especies activas de forma continua, y finalmente, la desorción de los productos degradados del NA1.

El modelo BMG, a través de los valores de las relaciones de sus constantes ($1/m$ y $1/b$) describen el comportamiento de la cinética del sistema; por consiguiente, los valores de las constantes $1/m$ y $1/b$ se presentan en la **Tabla 3.5**, así como sus respectivos gráficos correspondiente al ajuste BMG (ver **Figura 3.14**).

Tabla 3.5. Constantes BMG, ZeFe y ZeFeRe (300 mg)

<i>Catalizador/constante del modelo BMG</i>	<i>ZeFe</i>	<i>ZeFeRe</i>
<i>1/m</i>	0.2565	0.2810
<i>1/b</i>	1.027	1.085

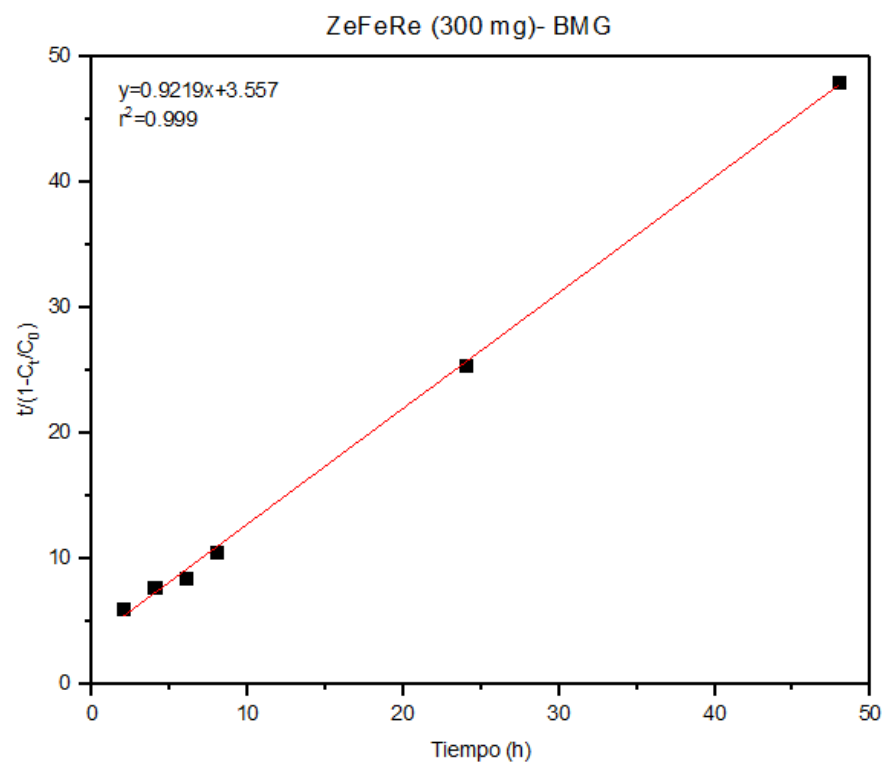
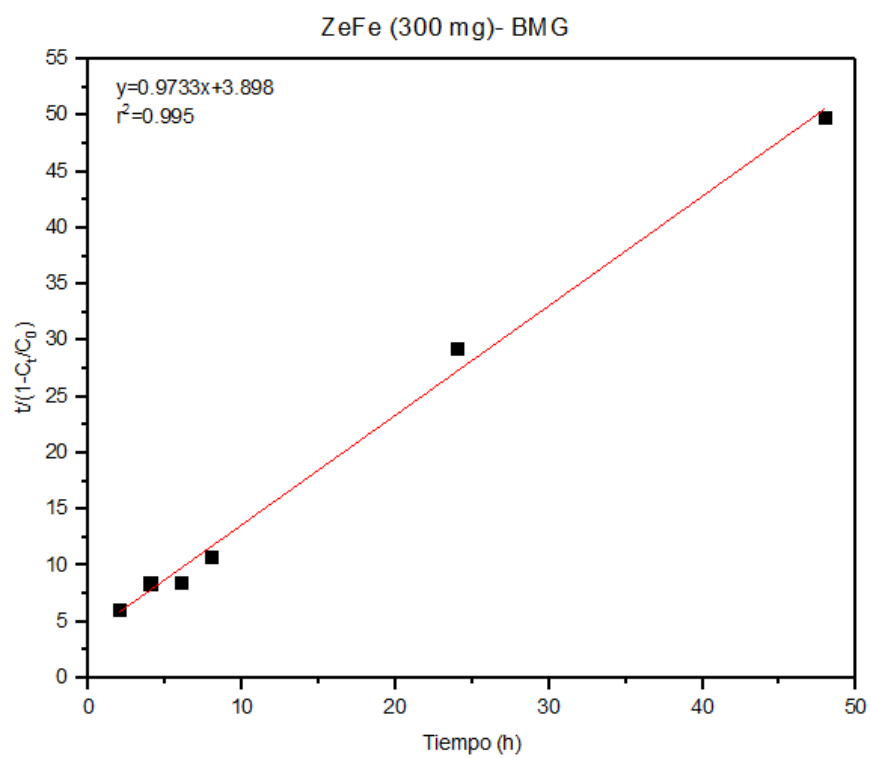


Figura 3.14. Ajuste del modelo BMG en el proceso foto Fenton heterogéneo solar (ZeFe y ZeFeRe)

En referencia a Bautista-García *et al.* (2025), la constante $1/m$ representa la tasa de la reacción inicial, por lo que valores bajos indican una reacción rápida asociado a la generación de radicales hidroxilos, mientras que $1/b$ representa la máxima fracción degradable, es decir, mientras más cercano el valor sea de la unidad, existe una mayor eficiencia en la degradación del analito de interés, en este caso, del colorante NA1.

Aplicando los conceptos anteriores, la cinética del proceso foto Fenton heterogéneo solar indica una reacción rápida en la generación de radicales hidroxilos en ambos catalizadores (ver Figura 3.13), superando levemente el material reflujo (**ZeFeRe**) con $1/b$ de **1.0847** al material de inmersión (**ZeFe**) en su eficiencia de degradación con $1/b$ de **1.027**.

En cuanto al proceso de catálisis Fenton dark en ambos catalizadores, el modelo que predomina es el de segundo orden con un coeficiente de correlación de **0.9873** y **0.9907** para **ZeFe** y **ZeFeRe** (ver Figura 3.15), respectivamente, lo cual indica que la velocidad de la reacción en este proceso depende de la interacción entre dos especies del sistema, por ejemplo, el colorante NA1 y el radical oxidante o el colorante NA1 con la masa de catalizador. Sus constantes de velocidad se presentan a continuación en la **Tabla 3.6**, lo cual indican que las velocidades de reacción de degradación NA1 ocurren de manera lenta por la falta de activación de radiación solar.

Tabla 3.6. Constantes de segundo orden, proceso Catálisis Fenton ZeFe y ZeFeRe (300 mg)

<i>Catalizador</i>	<i>ZeFe</i>	<i>ZeFeRe</i>
$k_2 (Lmol^{-1} s^{-1})$	0.1642	0.1719

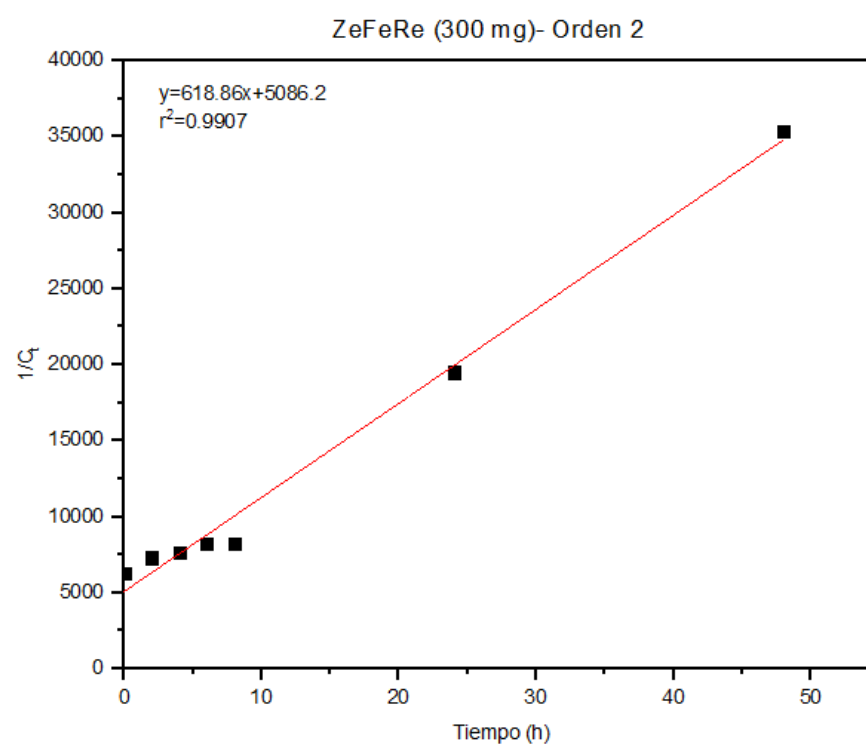
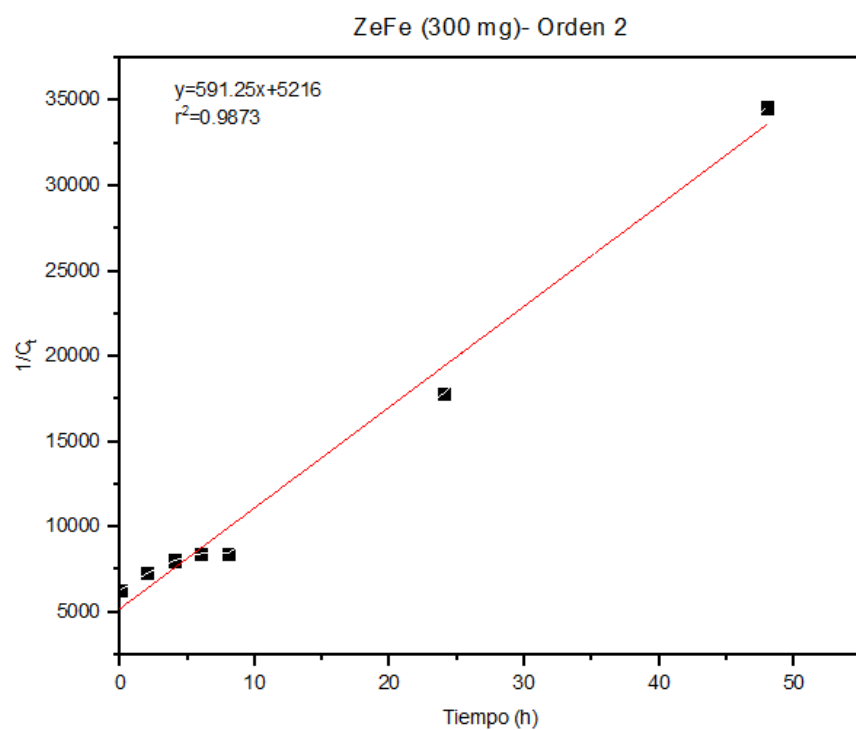


Figura 3.15. Ajuste del modelo de orden 2 en el proceso Catálisis Fenton dark (ZeFe y ZeFeRe)

3.3.4. Prueba estática de toxicidad con semillas de *Lactuca Sativa*

La prueba de toxicidad aplicada a los remanentes de los distintos procesos que contribuyen a la remoción/degradación del NA1 (fotodegradación, oxidación, adsorción, catálisis Fenton y foto Fenton heterogéneo solar), así como de los controles positivo (Zn-75 mg/L) y negativo (agua desionizada) sobre las semillas de lechuga *Lactuca Sativa*, se evaluó para determinar la inocuidad de los tratamientos. Para ello, se realizaron los cálculos de promedio y desviación estándar de la elongación de la radícula e hipocótilos para obtener el porcentaje del índice de germinación en cada proceso evaluado.

Las imágenes representativas del crecimiento de las semillas de los distintos procesos se muestran en la Figura **3.16**, así mismo, la Figura **3.17** muestra los resultados obtenidos de los porcentajes de germinación.

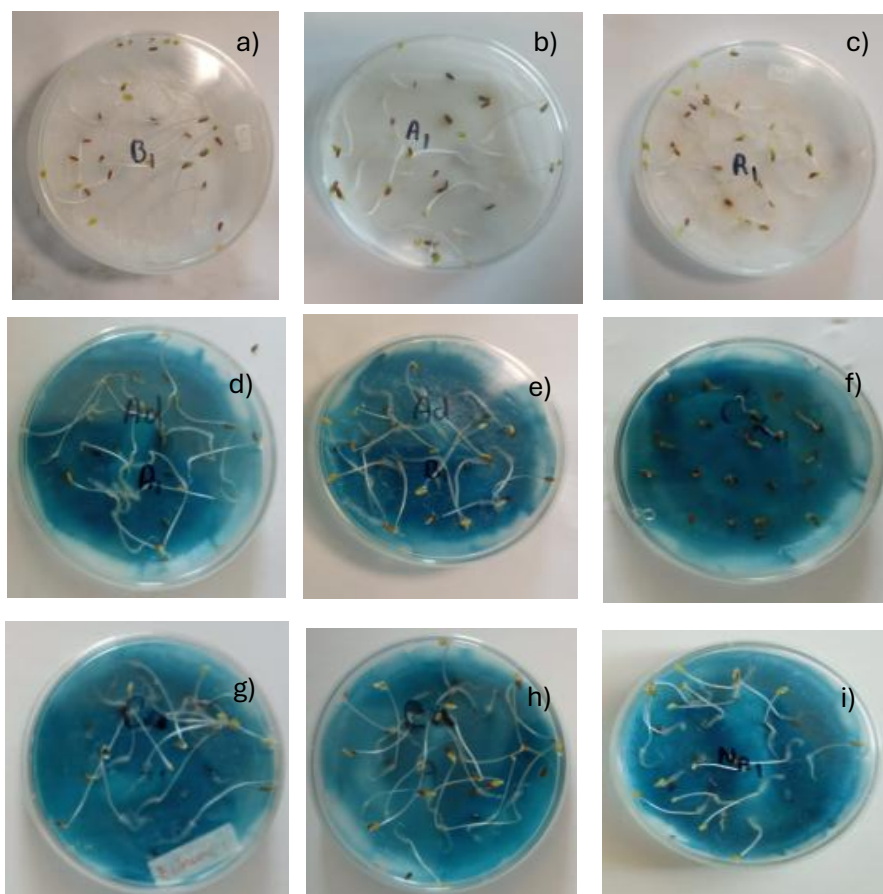


Figura 3.16. Apariencia de pruebas fitotoxidad (término de la prueba a 5 días de incubación) en a) Blanco (agua desionizada), b) Proceso foto Fenton heterogéneo solar (ZeFe), c) Proceso foto Fenton heterogéneo solar (ZeFeRe), d) Adsorción (ZeFe), e) Adsorción (ZeFeRe), f) oxidación, g) Catálisis Fenton dark (ZeRe), h) Catálisis Fenton dark (ZeFeRe), i) Fotodegradación.

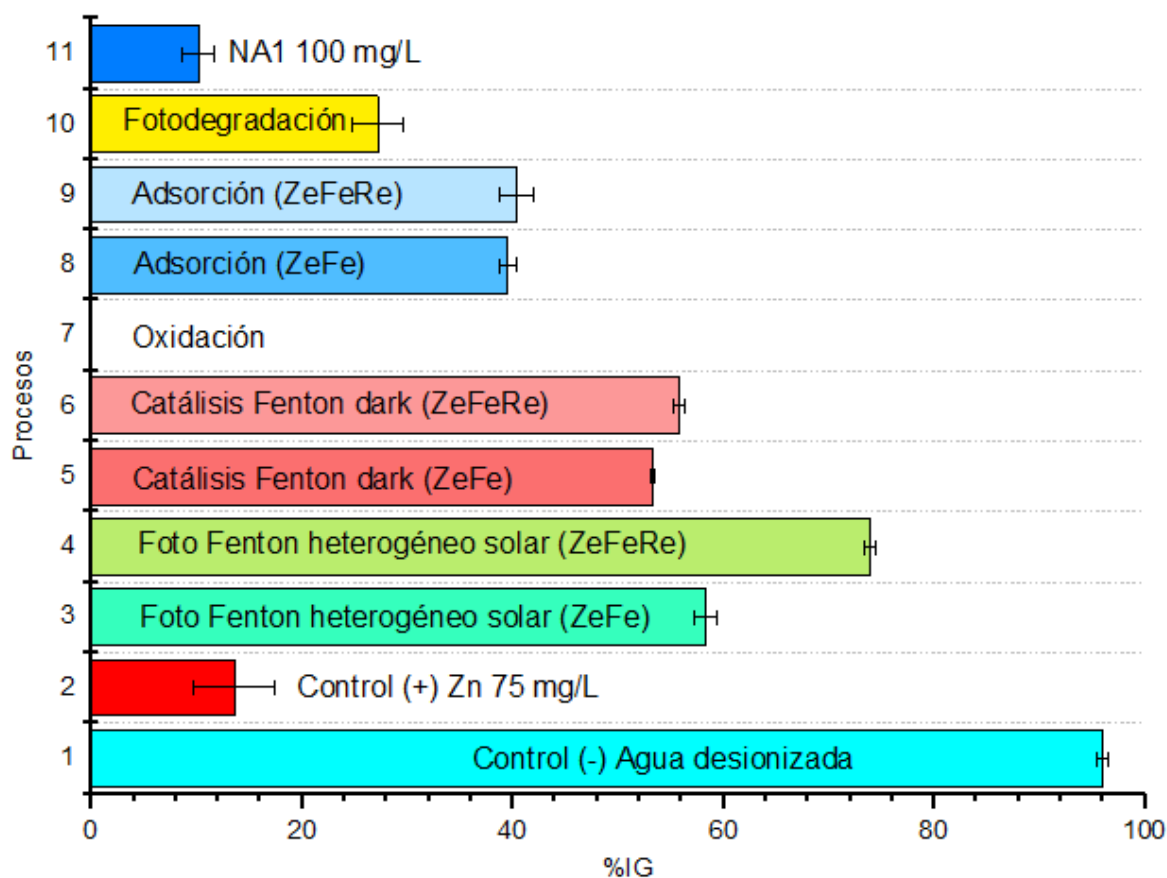


Figura 3.17. Porcentaje de germinación de los procesos individuales.

El control negativo (agua desionizada) presentó un porcentaje de germinación superior al 90%, lo que valida la confiabilidad del ensayo de fitotoxicidad. En contraste, los tratamientos de fotodegradación, adsorción (con ZeFe y ZeFeRe), catálisis Fenton (ZeFe y ZeFeRe) y foto Fenton heterogéneo solar con el catalizador por inmersión (ZeFe) muestran índices de germinación inferiores al 60%, lo que indica la persistencia de compuestos fitotóxicos en las muestras tratadas, atribuido a la presencia de intermediarios de los productos de degradación o especies radicalarias de oxígeno remanentes que por su naturaleza oxidante dificultan la germinación de la semilla *Lactuca Sativa*.

Por otro lado, el tratamiento de oxidación inhibió completamente la germinación de las semillas, este comportamiento puede atribuirse a la generación de especies radicalarias hidroxilo, que, al ser agentes oxidantes por naturaleza afectan el crecimiento de las semillas *Lactuca Sativa*.

Entre los sistemas evaluados, el tratamiento foto Fenton heterogéneo solar con 300 mg del catalizador ZeFeRe (obtenido por reflujo) destacó por alcanzar un índice de germinación del 74% en *Lactuca sativa*. Este valor, significativamente superior al de los demás tratamientos, indica una degradación del NA1 más efectiva de los intermediarios fitotóxicos generados durante el proceso, lo que confirma la ventaja de emplear catalizadores férricos que potencian la generación de radicales hidroxilos y mejoran la calidad del efluente final.

Los procesos individuales evaluados lograron la degradación del NA1, evidenciada por la desaparición del grupo cromóforo en los análisis de UV-Vis. No obstante, los ensayos de fitotoxicidad demostraron que la decoloración no asegura la reducción de la toxicidad, ya que los porcentajes de germinación se mantuvieron bajos. Esto sugiere la necesidad de complementar el tratamiento con etapas adicionales que eliminen los intermediarios tóxicos persistentes, lo que probablemente se traduciría en un aumento del índice de germinación y en efluentes de menor riesgo ambiental.

CONCLUSIONES

El acondicionamiento por intercambio iónico de la zeolita natural tipo clinoptilolita (ZNat), aprovechando sus propiedades de intercambio iónico, permitió su acondicionamiento con hierro de los catalizadores preparados mediante los métodos de inmersión (ZeFe) y reflujo (ZeFeRe). El análisis semicuantitativo por EDS confirmó la presencia natural de hierro en ZNat y evidenció un incremento del elemento en los catalizadores modificados: 6.31 ± 1.39 % para ZeFe y 13.26 ± 2.18 % para ZeFeRe. La cuantificación por AAS corroboró un mayor contenido de hierro en el material preparado por reflujo (ZeFeRe) con 9.73 ± 0.34 mg/kg, lo que lo favorece para su aplicación en la catálisis del proceso foto Fenton heterogéneo solar en la degradación del colorante NA1.

Las imágenes obtenidas por MEB revelaron que los catalizadores ZeFe y ZeFeRe conservan la morfología típica de la clinoptilolita, manteniendo formas cristalinas alargadas en forma de ataúd. El análisis por adsorción-desorción de N_2 (método BET) evidenció un aumento en el tamaño de poro, área superficial y volumen de poro en ambos materiales modificados. Mediante FT-IR se identificaron las bandas de los grupos funcionales característicos en los tres materiales zeolíticos (ZNat, ZeFe y ZeFeRe), confirmando la estabilidad estructural de los catalizadores después de los respectivos tratamientos de intercambio iónico, con predominio de estructuras de aluminosilicatos. Los patrones de difracción de rayos X (DRX) mostraron fases cristalinas similares en ZNat, ZeFe y ZeFeRe, con predominio de clinoptilolita sódica y cuarzo, lo que confirma la estabilidad de la estructura de la zeolita natural durante la preparación de los catalizadores.

El análisis por XPS realizado a los materiales de interés (ZeFe y ZeFeRe) permitió identificar el estado de oxidación 3+ para el hierro. Este hallazgo es relevante, ya que la incidencia de luz en el proceso foto Fenton convierte el ión férrico (Fe^{3+}) catalíticamente inactivo, en ión ferroso (Fe^{2+}) activo, acelerando el ciclo catalítico redox e incrementando la velocidad de formación de radicales hidroxilos ($HO\bullet$). Dicho incremento en la velocidad de reacción se ajustó satisfactoriamente al modelo

cinético BMG ($r^2=0.999$), que describe empíricamente la cinética del proceso catalítico heterogéneo solar.

El fenómeno de fotodegradación confirma la capacidad del colorante NA1 para resistir condiciones naturales como la radiación solar. A una concentración de 100 mg/L su degradación bajo radiación solar resultó insuficiente ($<10\%$), evidenciando su naturaleza recalcitrante. La degradación de NA1 mediante oxidación o fotólisis, con H_2O_2 (200 μ L), mostró que la reacción está limitada por el agente oxidante. Una vez consumido el peróxido, el sistema alcanza un estado estacionario donde la relación NA1/ H_2O_2 resulta insuficiente para lograr la degradación completa del colorante.

En el fenómeno de adsorción (sin agitación), no está limitado por el tipo de material utilizado (ZeFe o ZeFeRe) ni por la cantidad de material disponible, sino por la deficiente transferencia de masa, en ausencia de agitación, el transporte de NA1 hacia la superficie del sólido es lento y es el paso limitante, haciendo de poca utilidad el incremento de la dosis de los materiales por inmersión o reflujo, por ello se obtiene una remoción menor de 2 mg/g de NA1 en la adsorción de ZeFe o ZeFeRe, lo cual es comprensible, pues estos materiales no fueron acondicionados con el objetivo de ser materiales adsorbentes.

El proceso de catálisis Fenton dark se ajustó a una cinética de segundo orden para ambos catalizadores. Durante las primeras horas de reacción, la eficiencia de degradación fue similar para todas las condiciones evaluadas (ZeFe y ZeFeRe con masas de 150 y 300 mg), evidenciando que esta etapa inicial está limitada por dos especies: la concentración de NA1 y la dosis de H_2O_2 . Sin embargo, a tiempos prolongados, la masa de catalizador se convirtió en un factor determinante al favorecer una mayor acumulación de especies reactivas de oxígeno, a pesar de la lenta velocidad de reacción ocasionada por la ausencia de radiación solar que impide la regeneración de iones ferrosos (Fe^{2+}).

El proceso foto Fenton heterogéneo solar se ajustó al modelo cinético BMG para ambos catalizadores (ZeFe y ZeFeRe), evidenciando un comportamiento de degradación en dos etapas: una fase inicial rápida, atribuida a la generación de radicales hidroxilos, seguida de una etapa más gradual, limitada por la generación de otras especies radicalarias con menor poder oxidativo. A diferencia del proceso en Fenton dark, la eficiencia del proceso fotoasistido aumentó progresivamente con la masa de catalizador (150 y 300 mg), lo que se atribuye a la activación fotocatalítica del hierro y a la generación sostenida de radicales hidroxilos inducida por la radiación solar.

Los ensayos de fitotoxicidad con *Lactuca sativa* mostraron que el control negativo (agua desionizada) presentó un porcentaje de germinación superior al 90%, validando la confiabilidad del bioensayo. Los tratamientos de fotodegradación, adsorción (con ZeFe y ZeFeRe), catálisis Fenton (con ambos catalizadores) y foto Fenton heterogéneo solar con ZeFe (inmersión) presentaron índices de germinación <60%, indicando la persistencia de compuestos fitotóxicos en las muestras tratadas, atribuidos a la presencia de intermediarios de degradación o especies radicalarias de oxígeno remanentes, cuya naturaleza oxidante dificulta la germinación. Por otro lado, el tratamiento de oxidación por sí solo inhibió completamente la germinación debido a la generación de radicales hidroxilos.

Entre todos los sistemas evaluados, aplicando ZeFeRe en tratamiento foto Fenton heterogéneo solar (300 mg) destacó por alcanzar un índice de germinación del 74% en *Lactuca sativa*. Este resultado, significativamente superior al de los demás tratamientos, indicando la degradación efectiva del NA1 y de los intermediarios fitotóxicos generados durante el proceso, lo que confirma la ventaja de emplear catalizadores férricos basados en zeolita clinoptilolita potenciando la generación de radicales hidroxilos y mejoran la calidad del efluente final.

RECOMENDACIONES

En base a los resultados obtenidos y a la experiencia adquirida durante el desarrollo del presente proyecto, se hacen las siguientes recomendaciones:

Realizar ensayos a mayor volumen de reacción de colorante NA1 y bajo agitación constante, con el fin de favorecer la difusión y activación continua del material catalizador mejorando así la interacción entre el NA1 y los catalizadores para aumentar su desempeño durante el proceso catalítico.

Si bien la radiación solar representa una alternativa sostenible, su naturaleza variable impide un control efectivo durante el proceso, por lo que el empleo de lámparas UV se perfila como una opción más controlable.

Respecto a las pruebas de fitotoxicidad, se recomienda disminuir la concentración de NA1 o aplicar un tren de tratamiento para obtener sobrenadantes inocuos. Así mismo, aplicar otros métodos analíticos para determinar la mineralización del NA1 (COT y LS-MS: Cromatografía líquida de alta resolución acoplada a masas).

REFERENCIAS

Amado-Pina, D., Roa-Morales, G., Molina-Mendieta, M., Balderas-Hernandez, P., Romero, R., Diaz, C. E. B., & Natividad, R. (2022). E-peroxone process of a chlorinated compound: Oxidant species, degradation pathway and phytotoxicity. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(4), 108148.

Albaladejo, A. (2007). Método de preparación del espécimen para evaluar la micromorfología de la interfase adhesiva resina-dentina con un microscopio electrónico de barrido. *Avances en odontoestomatología*, 23(4), 197-206.

Alonso, F. T. (1996). *Catálisis heterogénea*. EDITUM.

Amelia, S., Muflikhah, R. S., & Ustinah. (2021). Role of The Concentration of Fe/C Catalysts on Heterogeneous Fenton Degradation Remazol Yellow FG. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 1053(1), 012054. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/1053/1/012054>

Arimi, M. M. (2017). Modified natural zeolite as heterogeneous Fenton catalyst in treatment of recalcitrants in industrial effluent. *Progress in Natural Science: Materials International*, 27(2), 275-282. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2017.02.001>

Bautista-García, B. Y., Castillo-Suárez, L. A., Teutli-Sequeira, E. A., Castañeda-Juárez, M., Linares-Hernández, I., & Martínez-Miranda, V. (2025). Degradation of the commercial Paraquat herbicide by UVA-LED Photo-Electrooxidation utilizing a BDD-Fe system: Multiple response optimization. *Water, Air, & Soil Pollution*, 236(2), 107. <https://doi.org/10.1007/s11270-024-07715-z>

Bencheqroun, Z., Sahin, N. E., Soares, O. S. G. P., Pereira, M. F. R., Zaitan, H., Nawdali, M., Rombi, E., Fonseca, A. M., Parpot, P., & Neves, I. C. (2022). Fe(III)-exchanged zeolites as efficient electrocatalysts for Fenton-like oxidation of dyes in aqueous phase. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(3), 107891. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107891>

Benkhaya, S., M'rabet, S., & El Harfi, A. (2020). Classifications, properties, recent synthesis and applications of azo dyes. *Heliyon*, 6(1), e03271. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03271>

Bouasla, C., Samar, M. E.-H., & Bendjama, H. (2014). Kinetics study and neural network modeling of degradation of Naphtol Blue Black by electro-Fenton process: Effects of anions, metal ions, and organic compound. *Desalination and Water Treatment*, 52(34-36), 6733-6744. <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.821033>

Brindha, R., Muthuselvam, P., Senthilkumar, S., & Rajaguru, P. (2018). Fe0 catalyzed photo-Fenton process to detoxify the biodegraded products of azo dye

Mordant Yellow 10. *Chemosphere*, 201, 77-95.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.02.151>

Buthiyappan, A., Abdul Aziz, A. R., & Wan Daud, W. M. A. (2016). Recent advances and prospects of catalytic advanced oxidation process in treating textile effluents. *Reviews in Chemical Engineering*, 32(1), 1-47. <https://doi.org/10.1515/revce-2015-0034>

Chang, S.-H., Chuang, S.-H., Li, H.-C., Liang, H.-H., & Huang, L.-C. (2009). Comparative study on the degradation of I.C. Remazol Brilliant Blue R and I.C. Acid Black 1 by Fenton oxidation and Fe⁰/air process and toxicity evaluation. *Journal of Hazardous Materials*, 166(2-3), 1279-1288.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.12.042>

Curi, A., Granda, W. J. V., Lima, H. M., & Sousa, W. T. (2006). Las Zeolitas y su Aplicación en la Descontaminación de Efluentes Mineros. *Información tecnológica*, 17(6). <https://doi.org/10.4067/S0718-07642006000600017>

Değermenci, N., Değermenci, G. D., & Ulu, H. B. (2019). Decolorization of reactive azo dye from aqueous solutions with Fenton oxidation process: Effect of system parameters and kinetic study. *Desalination and Water Treatment*, 169, 363-371.
<https://doi.org/10.5004/dwt.2019.24672>

Dihom, H. R., Al-Shaibani, M. M., Radin Mohamed, R. M. S., Al-Gheethi, A. A., Sharma, A., & Khamidun, M. H. B. (2022). Photocatalytic degradation of disperse azo dyes in textile wastewater using green zinc oxide nanoparticles synthesized in plant extract: A critical review. *Journal of Water Process Engineering*, 47, 102705.
<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102705>

Domenzain-Gonzalez, J., Castro-Arellano, J. J., Galicia-Luna, L. A., Rodriguez-Cruz, M., Hernandez-Lopez, R. T., & Lartundo-Rojas, L. (2021). Photocatalytic membrane reactor based on Mexican Natural Zeolite: RB5 dye removal by photo-Fenton process. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4), 105281.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105281>

Donadelli, J. A., Carlos, L., Arques, A., & García Einschlag, F. S. (2018). Kinetic and mechanistic analysis of azo dyes decolorization by ZVI-assisted Fenton systems: pH-dependent shift in the contributions of reductive and oxidative transformation pathways. *Applied Catalysis B: Environmental*, 231, 51-61.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.02.057>

Ebnesajjad, S. (2011). Surface and Material Characterization Techniques. En *Handbook of Adhesives and Surface Preparation* (pp. 31-48). Elsevier.
<https://doi.org/10.1016/B978-1-4377-4461-3.10004-5>

El-Ghamery, A. A., El-Kholy, M. A., & Abou El-Yousser, M. A. (2003). Evaluation of cytological effects of Zn²⁺ in relation to germination and root growth of *Nigella sativa*

L. and *Triticum aestivum* L. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 537(1), 29-41. [https://doi.org/10.1016/S1383-5718\(03\)00052-4](https://doi.org/10.1016/S1383-5718(03)00052-4)

Flores, J., & Maubert, A. (2006). *EVALUACION DE LOS INTERCAMBIOS IONICOS EN UNA ZEOLITA NATURAL MEXICANA PARA LA SEPARACION DE N2-O2 EN EL AIRE ATMOSFERICO*. 5.

Gerber, M. D., Lucia, T., Correa, L., Neto, J. E. P., & Correa, É. K. (2017). Phytotoxicity of effluents from swine slaughterhouses using lettuce and cucumber seeds as bioindicators. *Science of The Total Environment*, 592, 86-90. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.03.075>

Güven, D. E., & Akinci, G. (2011). *Comparison of Acid Digestion Techniques To Determine Heavy Metals In Sediment And Soil Samples*.

Iyyappan, J., Gaddala, B., Gnanasekaran, R., Gopinath, M., Yuvaraj, D., & Kumar, V. (2024). Critical review on wastewater treatment using photo catalytic advanced oxidation process: Role of photocatalytic materials, reactor design and kinetics. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 9, 100599. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2023.100599>

Jentys, A., & Lercher, J. A. (2001). *Techniques of zeolite characterization*.

Katheresan, V., Kansedo, J., & Lau, S. Y. (2018). Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(4), 4676-4697. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.06.060>

Kishor, R., Purchase, D., Saratale, G. D., Saratale, R. G., Ferreira, L. F. R., Bilal, M., Chandra, R., & Bharagava, R. N. (2021). Ecotoxicological and health concerns of persistent coloring pollutants of textile industry wastewater and treatment approaches for environmental safety. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(2), 105012. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.105012>

Kumari, P., & Kumar, A. (2023). ADVANCED OXIDATION PROCESS: A remediation technique for organic and non-biodegradable pollutant. *Results in Surfaces and Interfaces*, 11, 100122. <https://doi.org/10.1016/j.rsurfi.2023.100122>

Li, M., Zhou, S., Zhang, Y., Chen, G., & Hong, Z. (2008). One-step solvothermal preparation of TiO₂/C composites and their visible-light photocatalytic activities. *Applied Surface Science*, 254(13), 3762-3766. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.11.047>

Li, Y., & Cheng, H. (2021). Chemical kinetic modeling of organic pollutant degradation in Fenton and solar photo-Fenton processes. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 123, 175-184. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2021.05.011>

Mansouri, N., Rikhtegar, N., Panahi, H. A., Atabi, F., & Shahraki, B. K. (2013). Porosity, characterization and structural properties of natural zeolite – clinoptilolite – as a sorbent. *Environment Protection Engineering*, 39(1). <https://doi.org/10.37190/epe130111>

Margenat, A., Matamoros, V., Díez, S., Cañameras, N., Comas, J., & Bayona, J. M. (2017). Occurrence of chemical contaminants in peri-urban agricultural irrigation waters and assessment of their phytotoxicity and crop productivity. *Science of The Total Environment*, 599-600, 1140-1148. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.05.025>

Mendes, P. M., Ribeiro, J. A., Martins, G. A., Lucia, T., Araujo, T. R., Fuentes-Guevara, M. D., Corrêa, L. B., & Corrêa, É. K. (2021). Phytotoxicity test in check: Proposition of methodology for comparison of different method adaptations usually used worldwide. *Journal of Environmental Management*, 291, 112698. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112698>

Muniasamy, A., Sivaporul, G., Gopinath, A., Lakshmanan, R., Altaee, A., Achary, A., & Velayudhaperumal Chellam, P. (2020). Process development for the degradation of textile azo dyes (mono-, di-, poly-) by advanced oxidation process - Ozonation: Experimental & partial derivative modelling approach. *Journal of Environmental Management*, 265, 110397. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110397>

Neamtu, M., Siminiceanu, I., Yediler, A., & Kettrup, A. (2002). Kinetics of decolorization and mineralization of reactive azo dyes in aqueous solution by the UV/H₂O₂ oxidation. *Dyes and Pigments*, 53(2), 93-99. [https://doi.org/10.1016/S0143-7208\(02\)00012-8](https://doi.org/10.1016/S0143-7208(02)00012-8)

Pajak, M., Dzieniszewska, A., & Kyziol-Komosińska, J. (2025). Natural (Clinoptilolite) and Synthetic (NaP1) Zeolites in the Adsorption Process for the Removal of Acid Black 1 Dye from Aqueous Solutions. *Molecules*, 30(8), 1677. <https://doi.org/10.3390/molecules30081677>

Panhwar, A., Sattar Jatoti, A., Ali Mazari, S., Kandhro, A., Rashid, U., & Qaisar, S. (2024). Water resources contamination and health hazards by textile industry effluent and glance at treatment techniques: A review. *Waste Management Bulletin*, 1(4), 158-163. <https://doi.org/10.1016/j.wmb.2023.09.002>

Pavlović, J., & Rajić, N. (2023). Clinoptilolite—An Efficient Carrier for Catalytically Active Nano Oxide Particles. *Minerals*, 13(7), 877. <https://doi.org/10.3390/min13070877>

Pavlović, J., Šuligoj, A., Opresnik, M., Tušar, N. N., Logar, N. Z., & Rajić, N. (2022). Studies of Clinoptilolite-Rich Zeolitic Tuffs from Different Regions and Their Activity in Photodegradation of Methylene Blue. *Catalysts*, 12(2), 224. <https://doi.org/10.3390/catal12020224>

Phan, T. T. N., Nikoloski, A. N., Bahri, P. A., & Li, D. (2019). Enhanced removal of organic using LaFeO₃-integrated modified natural zeolites via heterogeneous visible light photo-Fenton degradation. *Journal of Environmental Management*, 233, 471-480. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.12.051>

Priac, A., Badot, P.-M., & Crini, G. (2017). Treated wastewater phytotoxicity assessment using *Lactuca sativa*: Focus on germination and root elongation test parameters. *Comptes Rendus. Biologies*, 340(3), 188-194. <https://doi.org/10.1016/j.crvi.2017.01.002>

Quynh, H. G., Thanh, H. V., Phuong, N. T. T., Duy, N. P. T., Hung, L. H., Dung, N. V., Duong, N. T. H., & Long, N. Q. (2023). Rapid removal of methylene blue by a heterogeneous photo-Fenton process using economical and simple-synthesized magnetite–zeolite composite. *Environmental Technology & Innovation*, 31, 103155. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2023.103155>

Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., & Nigam, P. (2001). *Remediation of dyes in textile eQuent: A critical review on current treatment technologies with a proposed alternative*.

Rodríguez-Fuentes, G., Ruiz-Salvador, A. R., Mir, M., Picazo, O., Quintana, G., & Delgado, M. (1998). Thermal and cation influence on ir vibrations of modified natural clinoptilolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 20(4-6), 269-281. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(97\)00013-9](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(97)00013-9)

Senila, M., & Cadar, O. (2024). Modification of natural zeolites and their applications for heavy metal removal from polluted environments: Challenges, recent advances, and perspectives. *Heliyon*, 10(3), e25303. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e25303>

Shangguan, Z., Yuan, X., Jiang, L., Zhao, Y., Qin, L., Zhou, X., Wu, Y., Chew, J. W., & Wang, H. (2022). Zeolite-based Fenton-like catalysis for pollutant removal and reclamation from wastewater. *Chinese Chemical Letters*, 33(11), 4719-4731. <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2022.01.001>

Shi, B., Zhao, C., Ji, Y., Shi, J., & Yang, H. (2020). Promotion effect of PANI on Fe-PANI/Zeolite as an active and recyclable Fenton-like catalyst under near-neutral condition. *Applied Surface Science*, 508, 145298. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145298>

Strzemiecka, B., Voelkel, A., & Kasperkowiak, M. (2010). Characterization of zeolites as potential new generation fillers in abrasive articles. Physicochemical properties of zeolites and their interactions with resins. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 372(1-3), 80-85. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.09.029>

- Vorontsov, A. V. (2019). Advancing Fenton and photo-Fenton water treatment through the catalyst design. *Journal of Hazardous Materials*, 372, 103-112. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.04.033>
- Wang, C., Sun, R., Huang, R., & Cao, Y. (2021). A novel strategy for enhancing heterogeneous Fenton degradation of dye wastewater using natural pyrite: Kinetics and mechanism. *Chemosphere*, 272, 129883. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129883>
- Wang, D., Qiu, S., Wang, M., Pan, S., Ma, H., & Zou, J. (2019). Spectrophotometric determination of hydrogen peroxide in water by oxidative decolorization of azo dyes using Fenton system. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 221, 117138. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2019.117138>
- Wang, L., Wang, H., & Lu, J. (2023). Local chemical environment effect in single-atom catalysis. *Chem Catalysis*, 3(4), 100492. <https://doi.org/10.1016/j.checat.2022.100492>
- Yoldi, M., Fuentes-Ordoñez, E. G., Korili, S. A., & Gil, A. (2019). Zeolite synthesis from industrial wastes. *Microporous and Mesoporous Materials*, 287, 183-191. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.06.009>
- Zhang, Q., Wang, Q., & Wang, S. (2020). Efficient heterogeneous Fenton-like catalysis of Fe-doped SAPO-44 zeolite synthesized from bauxite and rice husk. *Chemical Physics Letters*, 753, 137598. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.137598>

ANEXOS

Los silicatos son el grupo de minerales de mayor abundancia (Figura 1), constituyen cerca del 95 % de la corteza terrestre, además dentro de este grupo, se encuentran los principales grupos de minerales formadores de roca (**feldespatos**, cuarzo, micas, anfíboles, piroxenos y olivino) (Murciego, 2018).

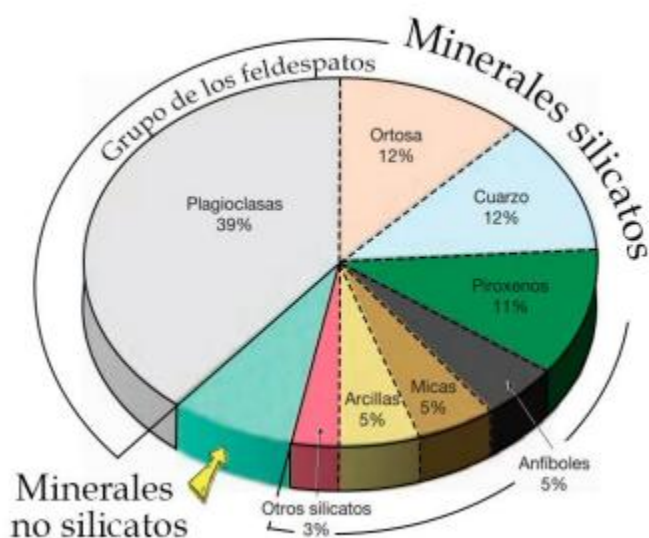


Figura 1. Clasificación de los minerales silicatos

Mineral: <i>Albita</i> Clase: Silicatos Subclase: Tectosilicatos Grupo: Feldespatos Subgrupo: Plagioclasas Etimología: Del latín " <i>albus</i> " blanco	
Fórmula química	Na(AlSi₃O₈)
Cristalinidad	Sistema Triclínico
Propiedades	Impurezas comunes: Ca, K, Mg A más de c. 1050 °C la simetría cristalina cambia de triclínica a monoclinica. El potasio puede reemplazar la característica del sodio en la albita en cantidades de hasta el 10%. Líneas de DRX (intensidades) d's: 4.02(7) - 3.77(5) - 3.66(6) - 3.21(7) - 3.18(10)

Mineral: Anortita Clase: Silicatos Subclase: Tectosilicatos Grupo: Feldespatos Subgrupo: Plagioclasas Etimología: Deriva de la palabra griega " <i>anortos</i> " que quiere decir oblicuo, aludiendo al ángulo oblicuo entre los planos de exfoliación.	
Fórmula química	Ca(Al₂Si₂O₈)
Cristalinidad	Triclínico
Propiedades	Impurezas comunes: Ti,Fe,Na,K Rico en calcio de la serie de plagioclasa, siendo el otro miembro la albita. Líneas de DRX (intensidades) d's: 4.03(7) - 3.74(5) - 3.61(6) - 3.20(10) - 3.16(7)

Una de las aplicaciones de estos minerales es ser acondicionadas como catalizadores, debido a sus propiedades estables térmicas (soportan temperaturas de ebullición), además de contener en su estructura diversos cationes intercambiables.

Murciego Murciego, A., Hernández de la Iglesia, D., Lozano Murciego, Á., & Rosado Caballero, J. M. (2018). Manual de reconocimiento macroscópico de minerales y rocas con Realidad Aumentada.

UNED — Instituto de Educación a Distancia de España. (s. f.). *Albita* [Ficha de mineral]. CristaMine.
https://www.intecca.uned.es/difusiongiccu/grado/CRISTAMINE/paginas_contenido_s/Mineralogia/fichas/albita/albita_grupo.html

UNED — Instituto de Educación a Distancia de España. (s. f.). *Anortita* [Ficha de mineral]. CristaMine.
https://www.intecca.uned.es/difusiongiccu/grado/CRISTAMINE/paginas_contenido_s/Mineralogia/fichas/anortita/anortita_grupo.html

Next Vision Limited. (s. f.). *Albite* [Entrada en enciclopedia de minerales]. *Rock Identifier*. <https://rockidentifier.com/es/wiki/Albite.html>

Next Vision Limited. (s. f.). *Anorthite* [Entrada en enciclopedia de minerales]. *Rock Identifier*. <https://rockidentifier.com/es/wiki/Anorthite.html>

