



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA

**“DEGRADACIÓN DE ATRAZINA EN SOLUCIÓN ACUOSA
MEDIANTE UN PROCESO FOTO FENTON HETEROGÉNEO
CON UNA ZEOLITA FÉRRICA”**

TESIS
PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL

PRESENTA:
IRVIN ALEJANDRO VALDÉS FRANCO
No. CONTROL:
M23281649

DIRECTORA DE TESIS:
DRA. MARÍA DEL CARMEN DÍAZ NAVA

CODIRECTOR DE TESIS:
DR. MARCOS JOSÉ SOLACHE RÍOS



Educación
Secretaría de Educación Pública



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO



Instituto Tecnológico de Toluca
División de Estudios de Posgrado e Investigación

Metepec, Edo. de México, **07/Agosto/2025**

IRVIN ALEJANDRO VALDÉS FRANCO
CANDIDATO AL GRADO DE MAESTRO
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 **"DEGRADACIÓN DE ATRAZINA EN SOLUCIÓN ACUOSA MEDIANTE UN PROCESO FOTO FENTON HETEROGÉNEO CON UNA ZEOLITA FÉRRICA"**, 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
ENCARGADO DE LA JEFATURA DE LA DIVISIÓN
DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



ccp. Archivo
JSJ/mcccl



2025
Año de
La Mujer
Indígena

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 | tecnm.mx | toluca.tecnm.mx





Educación
Secretaría de Educación Pública



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO



Instituto Tecnológico de Toluca
Comunicación y Difusión

Metepec, Edo. de México, 07/Agosto/2025

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

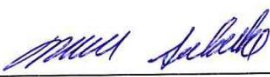
P R E S E N T E

Por este medio comunicamos a usted que la comisión Revisora designada para analizar la Tesis denominada "DEGRADACIÓN DE ATRAZINA EN SOLUCIÓN ACUOSA MEDIANTE UN PROCESO FOTO FENTON HETEROGÉNEO CON UNA ZEOLITA FÉRRICA", que como parte de los requisitos para obtener el grado académico de **Maestro en Ciencias en Ingeniería Ambiental** presenta el **C. IRVIN ALEJANDRO VALDÉS FRANCO** con número de control **M23281649** 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



DR. MARCOS JOSÉ SOLACHE RÍOS
CODIRECTOR DE TESIS



DRA. YOLANDA ALVARADO PEREZ
REVISORA DE TESIS



M. EN C. MARIBEL VERÓNICA ALBITER
LÓPEZ
REVISORA DE TESIS

ccp. Archivo
JSJ/mccl



2025
Año de
La Mujer
Indígena

Av. Tecnológico S/N, Col. Agrícola Bellavista, Metepec, Edo. de México,
C.P. 52149, Tels. Dirección: 7222087205, Conmut.: 7222087209
e-mail: info@toluca.tecnm.mx | toluca.tecnm.mx



AGRADECIMIENTOS

Al Tecnológico Nacional de México (TecNM)

Por el financiamiento del proyecto con clave TecNM 22879.25-P

Al Instituto Tecnológico de Toluca

Por haberme permitido realizar mis estudios de maestría en sus instalaciones, al Laboratorio de Investigación en Ingeniería Ambiental (LIIA) y al Laboratorio de Zeolitas y Colorantes por brindarme las herramientas necesarias para desarrollar esta investigación.

A la Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación (SECIHTI)

Por la beca otorgada para la realización de los estudios de maestría con número 1261398

Al Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ)

Al Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable CCIQS UAEMéx-UNAM

A mi directora de Tesis

Dra. María del Carmen Díaz Nava, por su tiempo, apoyo incondicional, consejos, por permitirme ser parte de su equipo de trabajo y por la confianza que me brindó durante el periodo que realicé este proyecto de investigación.

A los que me apoyaron en el transcurso de mis estudios de maestría

Con mucho cariño y una gran estimación para mi comité tutorial: Dr. Marcos José Solache Ríos, M. en C.Q. Maribel Verónica Albíter López y Dra. Teresa Torres Blancas, les agradezco todo el apoyo para la realización de este trabajo, todos los momentos compartidos, la paciencia, los conocimientos, la experiencia, los logros obtenidos, pero sobre todo por su amistad y enseñanza que Dios los bendiga.

DEDICATORIAS

A mis queridos Padres:

Quiero agradecerles lo que ahora soy, gracias por darme la vida, por su amor, por las caricias, por el dolor, por las sonrisas por el sufrimiento, por los regaños, por el aliento, y sobre todo por aceptarme tal cual soy. Gracias por acompañarme en este transcurso de mi vida, y por aceptar a Danielle en sus vidas, esa pequeña soñadora que siempre estuvo entre nosotros. Gracias por enseñarme a crecer, por esos consejos tan maravillosos, y por curarme las heridas y consolarme en mis lamentos. Gracias por el ejemplo de la honradez, del entusiasmo y la calidez, por los desacuerdos, por las verdades y descontentos. Gracias por enseñarme a dar de intensa forma y nada esperar. Gracias por estar a mi lado en el momento justo y el más anhelado, cuando necesito sentir sus besos y sus abrazos y escuchar un te quiero y escuchar un te amo.

Gracias con todo mi corazón, gracias por ser como son, que Dios no pudo escoger de una manera mejor, a mis padres, la pareja que ustedes son. Los amo con todo mi ser, los amo con mi vida, que Dios siempre me los bendiga.

A mis hermanos:

“No solo compartimos sangre, compartimos sueños y logros, y mucho amor y admiración. Crecer contigo no solo ha sido una aventura, ha sido un motivo constante de orgullo”.

Cristian, Valeria, los amo, les deseo con todo mi corazón una gran vida llena de felicidad, dicha y amor. Siempre van a contar conmigo absolutamente para todo.

A mi pequeñx yo:

Porque lo logramos, somos un ejemplo de esfuerzo, de valentía, de resiliencia, de que cuando se quiere, se puede, sin importar que muchas veces te pongan el pie o te menosprecien por ser como eres. Recuerda que el acto más valiente sigue siendo pensar por uno mismo, en voz alta.

y a todos aquellos que formaron parte de mi vida y se fueron.... GRACIAS

RESUMEN

El uso inadecuado de agroquímicos en las actividades agrícolas ha sido un gran problema a nivel mundial, debido a su movilidad en el ambiente por escorrentía, precipitación y lixiviación. La atrazina (ATZ) es un herbicida altamente tóxico, poco biodegradable y persistente en el ambiente, hallándose en concentraciones traza en suelos, así como en cuerpos de agua superficiales y subterráneos. Los catalizadores heterogéneos en los procesos Fenton son muy importantes, ya que permiten la degradación de moléculas orgánicas de interés ambiental como la atrazina con ventajas como la eliminación de lixiviados y fácil recuperación del catalizador; en este sentido, las zeolitas férricas ofrecen una alternativa sostenible con el ambiente, ya que son de bajo costo y pueden ser reutilizadas, además de que no generan residuos tóxicos. El objetivo de esta investigación fue preparar una zeolita férrica, caracterizarla y evaluar sus propiedades en un proceso de oxidación tipo Fenton heterogéneo para la remoción de atrazina en soluciones acuosas. El catalizador se preparó a partir de una zeolita tipo clinoptilolita proveniente de Tehuacán (Puebla, México). La caracterización se hizo por difracción de rayos X (DRX), espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), análisis termogravimétrico (TGA), área específica por el método BET, microscopia electrónica de barrido (MEB) y microanálisis elemental por EDS, microscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) y punto de carga cero (pH_{pzc}), tanto a la zeolita natural como al catalizador. Se obtuvo la curva de calibración de atrazina por HPLC. Se evaluó la degradación de atrazina en soluciones acuosas con el catalizador en un sistema Solar Foto-Fenton heterogéneo, considerando variables como: dosis de catalizador, dosis de H_2O_2 , tiempo de contacto, así como presencia y ausencia de radiación solar. Los resultados mostraron que la zeolita férrica tiene potencial como catalizador heterogéneo en procesos Foto-Fenton logrando una remoción del 94 % a 24 h de contacto.

ABSTRACT

The inappropriate use of agrochemicals in agricultural activities has been a major problem worldwide due to their mobility in the environment through runoff, precipitation, and leaching. Atrazine (ATZ) is a highly toxic, poorly biodegradable, and environmentally persistent herbicide, found in trace concentrations in soils, as well as in surface and groundwater bodies. Heterogeneous catalysts are important in Fenton processes, as they allow the degradation of organic molecules of environmental pollution, such as atrazine, with advantages such as leachate elimination and easy catalyst recovery. In this sense, ferric zeolites offer an environmentally friendly and sustainable alternative, as they are low-cost and reusable, and do not generate toxic waste. The objective of this research was to prepare a ferric zeolite, characterize it, and evaluate its properties in a heterogeneous Fenton-type oxidation process for the removal of atrazine from aqueous solutions. The catalyst was prepared from a clinoptilolite-type zeolite from Tehuacán (Puebla, Mexico). The characterization was made by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA), specific area by the BET method, scanning electron microscopy (SEM) and elemental microanalysis by EDS, X-ray photoelectron microscopy (XPS) and zero points charge (pH_{pzc}) were determined for the zeolite and the catalyst. The atrazine was measured by means of HPLC. The degradation of atrazine in aqueous solutions was evaluated with the catalyst in a heterogeneous solar photo-Fenton system, considering variables such as catalyst dose, H_2O_2 dose, contact time, and the presence and absence of solar radiation. The results showed that ferric zeolite has potential as a heterogeneous catalyst in photo-Fenton processes, achieving 94% removal after 24 h of contact.

INDICE

RESUMEN	vi
INTRODUCCIÓN	1
1. FUNDAMENTOS	4
1.1. HERBICIDAS Y PLAGUICIDAS	4
1.1.1. Herbicidas triazínicos.....	5
1.1.2. Atrazina y sus características	7
1.1.3. Atrazina en el ambiente	11
1.2. REGULACIÓN Y NORMATIVIDAD AMBIENTAL	17
1.3. MÉTODOS DE REMOCIÓN DE ATRAZINA EN SOLUCIÓN ACUOSA ..	19
1.3.1. Procesos Avanzados de Oxidación (AOP).....	24
1.4. PROCESO FENTON.....	27
1.4.1. Reacción Foto-Fenton heterogéneo	31
1.4.2. Fotocatálisis heterogénea.....	32
1.4.3. Catalizadores Fenton heterogéneos	35
1.5. ZEOLITAS Y SUS APLICACIONES AMBIENTALES	39
1.5.1. Características y propiedades de las zeolitas	39
1.5.2. Clinoptilolita	42
1.5.3. Catalizadores a base de zeolita férrica en procesos Foto-Fenton.....	44
1.6. MODELOS CINÉTICOS DE DEGRADACIÓN.....	48
1.6.1. Modelo cinético de primer orden.....	49
1.6.2. Modelo cinético de segundo orden	50
1.6.3. Modelo cinético de Behnajady-Modishahla-Ghanbery	50
2. MÉTODO	52
2.1. PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR DE ZEOLITA FÉRRICA.....	53
2.1.1. Molienda y tamizado.....	53
2.1.2. Homoionización	53
2.1.3. Acondicionamiento férrico.....	53
2.1.4. Lavados.....	53
2.2. CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR DE ZEOLITA FÉRRICA	54
2.2.1. Difracción de rayos X (DRX).....	54
2.2.2. Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR).....	54

2.2.3.	Análisis termogravimétrico (TGA)	54
2.2.4.	Área específica por el método BET	54
2.2.5.	Microscopia electrónica de barrido (MEB) y microanálisis elemental (EDS)	54
2.2.6.	Microscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)	55
2.2.7.	Punto de carga cero (pH _{pzc})	55
2.3.	CURVA DE CALIBRACIÓN DE ATRAZINA POR HPLC.....	55
2.4.	DEGRADACIÓN DE ATRAZINA EN SOLUCIÓN ACUOSA MEDIANTE UN PROCESO SOLAR FOTO-FENTON HETEROGÉNEO	56
2.5.	CINÉTICA DE DEGRADACIÓN	56
3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	57
3.1.	MATERIALES	57
3.2.	CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES	58
3.2.1.	Difracción de rayos X (DRX)	58
3.2.2.	Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR).....	60
3.2.3.	Análisis termogravimétrico (TGA)	64
3.2.4.	Área específica por el método BET	71
3.2.5.	Microscopia electrónica de barrido (MEB) y microanálisis elemental (EDS)	74
3.2.6.	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)	81
3.2.7.	Punto de carga cero (pH _{pzc})	84
3.3.	CURVA DE CALIBRACIÓN DE ATRAZINA POR HPLC	87
3.4.	DEGRADACIÓN DE ATRAZINA EN SOLUCIÓN ACUOSA MEDIANTE UN PROCESO SOLAR FOTO-FENTON HETEROGÉNEO	90
3.4.1.	Efecto de la masa del catalizador	91
3.4.2.	Efecto de la dosis de H ₂ O ₂	93
3.4.3.	Efecto de la masa del catalizador y la dosis de H ₂ O ₂ en un proceso Foto-Fenton (luz solar) y Fenton	95
3.5.	CINÉTICA DE DEGRADACIÓN	101
4.	CONCLUSIONES	107
	FUENTES CONSULTADAS	109
	ANEXOS	145

RELACIÓN DE TABLAS

Tabla 1.1	Características de la atrazina.....	9
Tabla 1.2	Propiedades de la atrazina	10

Tabla 1.3 Concentraciones de atrazina encontradas en cuerpos de agua.....	13
Tabla 1.4 Límites máximos permisibles de atrazina a nivel mundial.....	18
Tabla 1.5 Métodos no destructivos reportados en la remoción de atrazina.....	20
Tabla 1.6 Métodos destructivos reportados en la remoción de atrazina	22
Tabla 1.7 AOP reportados para la degradación de atrazina	26
Tabla 1.8 Contraste del proceso Fenton homogéneo y Fenton heterogéneo.....	30
Tabla 1.9 Contraste de la fotocatálisis homogénea y la fotocatálisis heterogénea.....	34
Tabla 1.10 Propiedades de la clinoptilolita.....	43
Tabla 1.11 Catalizadores de zeolita férrica para la degradación de contaminantes en solución acuosa	46
Tabla 1.12 Fotocatalizadores de zeolita férrica para la degradación de contaminantes en solución acuosa	47
Tabla 3.1 Materiales zeolíticos y su identificación	57
Tabla 3.2 Fases cristalinas presentes en las zeolitas	58
Tabla 3.3 Índice de estabilidad térmica para zeolitas.....	64
Tabla 3.4 Etapas de la pérdida de masa en la Ze-Nat (clinoptilolita)	66
Tabla 3.5 Etapas de la pérdida de masa en la Ze-Na	67
Tabla 3.6 Etapas de la pérdida de masa en la Ze-Fe	69
Tabla 3.7 Resultados de análisis BET de los materiales zeolíticos.....	73
Tabla 3.8 Composición elemental determinada por EDS de Ze-Nat, Ze-Na y Ze-Fe	78
Tabla 3.9 Cuantificación de hierro, sodio y aluminio por AA	78
Tabla 3.10 Evaluación del efecto de la carga de punto cero (pH_{pzc}) para la Ze-Nat y Ze-Fe	84
Tabla 3.11 Valores del promedio del área ($\text{mAU} \cdot \text{min}$) para la curva de calibración.....	88
Tabla 3.12 Degradación de $[\text{ATZ}]_0$ 0.5 mg/L variando masa de catalizador (Ze-Fe) y ausencia o presencia de luz solar	91
Tabla 3.13 Degradación de $[\text{ATZ}]_0$ 0.5 mg/L variando dosis de H_2O_2	93
Tabla 3.14 Comparación en la degradación de $[\text{ATZ}]_0$ 0.5 mg/L con tres masas de catalizador y 50 μL de H_2O_2	95
Tabla 3.15 Comparación en la degradación de $[\text{ATZ}]_0$ 0.5 mg/L con tres masas de catalizador y 100 μL de H_2O_2	95
Tabla 3.16 Efecto de la dosis de la masa de catalizador (Ze-Fe) y dosis de H_2O_2 en la degradación de $[\text{ATZ}]_0$ 0.5 mg/L	98

Tabla 3.17 Resultados obtenidos de la cinética de degradación de atrazina en sistema Solar Foto-Fenton heterogéneo	101
Tabla 3.18 Modelos cinéticos para la degradación de atrazina.....	103

RELACIÓN DE FIGURAS

Figura 1.1 Estructura química de triazinas	5
Figura 1.2 Estructura química de la atrazina	7
Figura 1.3 Clasificación de los Procesos de Oxidación Avanzada (AOP).....	25
Figura 1.4 Procesos Fenton y sus variables.....	27
Figura 1.5 Etapas de una reacción catalítica heterogénea.....	33
Figura 1.6 Diagrama esquemático de la degradación fotocatalítica.....	37
Figura 1.7 Unidades de construcción de la zeolita: a) dos tetraedros $\text{SiO}_4/\text{AlO}_4$ unidos a través de oxígeno, b) anillo de seis que contiene dos átomos de Al y cuatro de Si, c) versión abreviada del anillo	41
Figura 1.8 Estructura de la clinoptilolita-heulandita	42
Figura 3.1 Difractograma del catalizador Ze-Fe	59
Figura 3.2 Espectro de infrarrojo (IR) de la atrazina grado comercial (s).....	60
Figura 3.3 Espectro de Infrarrojo (IR) de la zeolita natural tipo clinoptilolita	62
Figura 3.4 Espectro de Infrarrojo (IR) de la zeolita natural (clinoptilolita) comparada con la zeolita sódica (Ze-Na) y la zeolita férrica (Ze-Fe).....	63
Figura 3.5 Análisis termogravimétrico (TGA) Ze-Nat.....	66
Figura 3.6 Análisis termogravimétrico (TGA) zeolita sódica (Ze-Na)	67
Figura 3.7 Análisis termogravimétrico (TGA) zeolita férrica (Ze-Fe).....	69
Figura 3.8 Análisis de superficie BET; a) grafico BET de adsorción de N_2 (Ze-Nat), b) Grafico BET de Isoterma de adsorción-desorción de N_2 (Ze-Nat), c) grafico BET de adsorción de N_2 (Ze-Fe), d) Grafico BET de Isoterma de adsorción-desorción de N_2 (Ze-Fe)	72
Figura 3.9 Micrográficas del material Ze-Nat a) 500X; b)1000X; c)2000X.....	75
Figura 3.10 Micrografía del material Ze-Fe a) 500 X; b) 1000 X; 2000X.....	76
Figura 3.11 Deconvolución de a) Si; b) Ca; c) Al; e) Mg; f) C y g) Fe en Ze-Fe	83
Figura 3.12 Punto de carga cero (pH_{pzc}) en a) Ze-Nat y b) Ze-Fe.....	85
Figura 3.13 Punto de carga cero (pH_{pzc}) en Ze-Nat y Ze-Fe.....	85
Figura 3.14 Espectros de absorción para diferentes concentraciones de atrazina grado analítico ANSA®.....	87

Figura 3.15 Curva de calibración de atrazina en solución acuosa por HPLC	89
Figura 3.16 Degradación de atrazina variando masa de Ze-Fe	92
Figura 3.17 Degradación de atrazina variando dosis de H_2O_2	94
Figura 3.18 Degradación de ATZ con 100, 150 y 200 mg de Ze-Fe adicionando 50 uL de H_2O_2	97
Figura 3.19 Degradación de ATZ con 100, 150 y 200 mg de Ze-Fe adicionando 100 uL de H_2O	97
Figura 3.20 Degradación de atrazina con 150 mg de Ze-Fe adicionando 50, 100, 200 y 300 uL de H_2O_2	100
Figura 3.21 Comportamiento cinético de la degradación de $[ATZ]_0$ 0.5 mg/L por Adsorción (A), Oxidación (O), Solar Foto-Fenton (S-F-F) y Fenton (F) a 24 h	102
Figura 3.22 Ajuste cinético del modelo Behnajady-Modishahla-Ghanbery (BMG) en la degradación de atrazina por un proceso Solar Foto-Fenton heterogéneo	104

INTRODUCCIÓN

Desde el inicio de la agricultura existían técnicas físicas de control, como las labranzas, cuyo objetivo principal es mejorar las condiciones de los cultivos, evitando su pérdida por plagas, malezas o condiciones estructurales del suelo. A medida que iban en aumento las necesidades de la agricultura, el desarrollo de nuevas técnicas de control comenzó a hacerse evidente en los cultivos, principalmente por la sustitución de estas técnicas en formulas químicas inhibitoras de procesos indeseables sobre la cobertura de labranza. Los herbicidas son productos químicos que se han utilizado en la agricultura para inhibir o interrumpir el desarrollo de malezas en los cultivos.

La atrazina es uno de los herbicidas más utilizados a nivel mundial para el control de malezas en cultivos como el maíz y la caña de azúcar. Su alta solubilidad en agua y persistencia en el medio ambiente han generado gran preocupación debido a su presencia en cuerpos hídricos superficiales y subterráneos (Bordin *et al.*, 2022). Diversos estudios han demostrado que la presencia de atrazina en el ambiente conlleva efectos adversos sobre la flora y la fauna, especialmente en organismos acuáticos, donde puede interferir con los sistemas endocrinos, afectar la reproducción y provocar desequilibrios en los ecosistemas. Asimismo, su exposición en humanos ha sido asociada con alteraciones hormonales, efectos reproductivos y posibles riesgos carcinogénicos, lo que ha motivado su regulación estricta o prohibición en diversos países.

El desarrollo de tecnologías para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con herbicidas ha tenido gran impacto en la última década. Sin embargo, a pesar de los avances que ha tenido la ingeniería sanitaria, el crecimiento acelerado de la población, la descarga de aguas residuales industriales y municipales, aunado a las deficiencias tecnológicas a las que se enfrentan países en vías de desarrollo, los gobiernos no han logrado el objetivo de proveer agua limpia, saneamiento y alcantarillado equitativamente a toda la población. A pesar de que se han promovido

tecnologías de tratamiento para resolver la problemática del agua residual en grandes ciudades (CONAGUA, 2019), la remoción y degradación de herbicidas es una necesidad cada vez más compleja ya que se requiere tecnologías de detección con tiempos relativamente altos, procesos que en ocasiones resultan muy costosos o complejos, por lo que, para países en vías de desarrollo esto representa un lujo, mas no una solución rentable. Frente a este panorama, la comunidad científica ha centrado esfuerzos en el desarrollo de tecnologías avanzadas para la eliminación de atrazina en solución acuosa. Entre estas, el proceso Solar Foto-Fenton heterogéneo ha emergido como una alternativa prometedora por su alta eficiencia en la generación de radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$), capaces de mineralizar contaminantes orgánicos persistentes como la atrazina. En particular, el uso de zeolitas férricas como catalizadores heterogéneos en este proceso representa una opción atractiva, dado que estos materiales poseen propiedades fisicoquímicas favorables como alta porosidad, estabilidad térmica y capacidad para intercambiar iones y anclar especies férricas activas, además de su bajo costo y disponibilidad natural.

La incorporación de zeolitas naturales modificadas con hierro no solo contribuye a la eficiencia del proceso de oxidación avanzada, sino que también se alinea con los principios de la sostenibilidad y la economía circular, atendiendo las metas del Objetivo de Desarrollo Sostenible (ODS) 6: agua limpia y saneamiento, relacionadas con la calidad del agua, el reciclaje, la reutilización y la cooperación internacional en tecnologías de saneamiento. El aprovechamiento de materiales naturales y abundantes como las zeolitas, junto con la posibilidad de regenerar y reutilizar los catalizadores, permite reducir el impacto ambiental del tratamiento de aguas contaminadas y promover modelos de gestión más sostenibles. De esta forma, el desarrollo y optimización de sistemas basados en zeolitas férricas para la degradación de atrazina representan un enfoque integral que combina innovación tecnológica con responsabilidad ambiental y eficiencia económica.

Así pues, la presente investigación se centra en la preparación y caracterización de un catalizador a base de zeolita férrica para la degradación de atrazina en solución

acuosa. El catalizador obtenido se caracterizó por medio de difracción de rayos X (DRX), espectroscopia de infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR), análisis termogravimétrico (TGA), área específica por el método BET, microscopia electrónica de barrido (MEB), análisis elemental (EDS), espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X (XPS) y punto cero de carga (pH_{pzc}). Finalmente se llevaron a cabo pruebas de contacto del catalizador de zeolita férrica en un proceso Solar Foto-Fenton heterogéneo para evaluar la eficiencia de degradación de atrazina en solución acuosa.

1. FUNDAMENTOS

1.1. HERBICIDAS Y PLAGUICIDAS

De acuerdo con el Reglamento para el Control y el uso de Herbicidas en México, los herbicidas son: *“todas aquellas sustancias químicas en cualquier estado físico, solas o formando parte de una mezcla, se utilicen en la destrucción de hierbas invasoras”*.

Ahora, citando la Norma Oficial Mexicana NOM-232-SSA1-2009, plaguicidas: que establece los requisitos del envase, embalaje y etiquetado de productos grado técnico y para uso agrícola, forestal, pecuario, jardinería, urbano, industrial y doméstico. Los plaguicidas son: *“sustancias o mezclas de éstas que se usan con la intención de mitigar, reducir o eliminar el impacto de las plagas en la producción agropecuaria, en la salud de los seres humanos, entre otros. Dada su naturaleza tóxica, estos productos tienen el potencial de ejercer efectos adversos a la salud humana y al medio ambiente”*

De acuerdo con lo anterior, a pesar de que diversas organizaciones a nivel mundial como la FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations), sugiere que un herbicida es un sinónimo de plaguicida, pero en realidad no es así, ya que cada uno de estos productos químicos poseen un objetivo particular en la agricultura. Los herbicidas destruyen las hierbas invasoras en los cultivos, mientras que los plaguicidas mitigan, reducen o eliminan las plagas que pudiesen afectar la calidad y la producción agropecuaria.

Entonces, los herbicidas se consideran plaguicidas de uso agrícola, ya que son empleados para el control de malezas (CEDRSSA, 2020). Según Bedmar (2011), la manera moderna de ejercer protección sobre los cultivos es usar compuestos químicos como herbicidas, fungicidas y plaguicidas para reducir las plagas, las malezas y las enfermedades, mejorando la producción y el rendimiento de los cultivos. De acuerdo con la FAO (2023), todos los herbicidas poseen un riesgo

toxico y ambiental, ocasionando alteraciones físicas, químicas y biológicas en el suelo, por lo cual, deben ser almacenados, manipulados y usados cuidadosamente.

Los herbicidas pueden clasificarse de acuerdo con su selectividad (selectivos y no selectivos), mecanismo de acción (de contacto o sistemáticos), momento de aplicación (pre-emergentes, emergentes y post-emergentes), y finalmente, en naturaleza química (orgánicos u inorgánicos) (Beffa *et al.*, 2019).

1.1.1. Herbicidas triazínicos

Las triazinas químicamente son derivados heterocíclicos del nitrógeno (Romero-Martínez *et al.*, 2002), son una familia de tres compuestos orgánicos, isómeros entre sí cuya fórmula empírica es $C_3H_3N_3$. La estructura de la triazina es la de un anillo heterocíclico, análogo al anillo de benceno, pero con tres átomos de carbono reemplazados por átomos de nitrógeno. Los herbicidas triazínicos se clasifican en: **halogenados** como simazina y triazina, **metoxilados** como prometón y atratol, y **tiometilados** como simetrina y ametrina (Viveros, 2014). De los cuales, destacan la atrazina, ametrina y la simazina (Figura 1.1), ya que son los herbicidas triazínicos más utilizados en la actualidad (Maya, 2000 y Amador *et al.*, 2021). Estas, se caracterizan por presentar en su estructura química átomos de cloro (clorotriazinas), un grupo CH_3O- (metoxitriazinas) y/o un grupo CH_3S- (tiometiltiazinas) (Garbellini *et al.*, 2007).

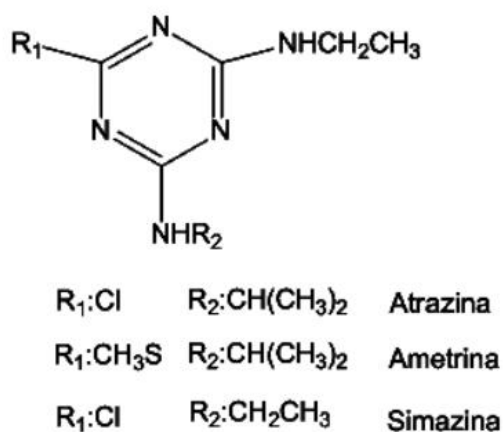


Figura 1.1 Estructura química de triazinas

(Fuente: Garbellini *et al.*, 2007)

La FAO refiere que, las triazinas tienen relativamente baja solubilidad en agua y se formulan como polvos humedecibles, concentrados suspensibles y granulados. Su volatilidad y su fotodescomposición son bajas, siendo estables en superficies de plantas y suelos. Por lo general, necesita lluvia o riego para distribuirse mejor en el suelo y funciona mejor en suelo húmedo que en suelo seco. Por consecuencia, el movimiento de las triazinas en el agua depende de las propiedades fisicoquímicas de la formulación como; la solubilidad en agua, coeficiente de carbono orgánico ($\text{Log } K_{oc}$) y el coeficiente de partición octanol-agua ($\text{Log } K_{ow}$).

Las triazinas son compuestos básicos débiles, con pKa 's entre 2 y 4 con un pH neutro, además, se encuentran como especies no ionizadas, su solubilidad en agua es baja debido a que son compuestos hidrofóbicos, por lo que los valores de $\text{log } K_{ow}$ están entre 2 y 3.8 (Martínez y Terrazas, 2021).

1.1.2. Atrazina y sus características

La atrazina pertenece al grupo de los herbicidas triazinicos clorados. Entre los plaguicidas, el grupo más recalcitrante son los clorados, debido a su larga persistencia en los suelos aplicados y su lenta biodegradación (Sarker *et al.*, 2024). La estructura de la atrazina (Figura 1.2) comprende un anillo heterocíclico aromático clorado de seis miembros con tres átomos de nitrógeno y tres carbonos ($C_3H_3N_3$) con alta estabilidad química.

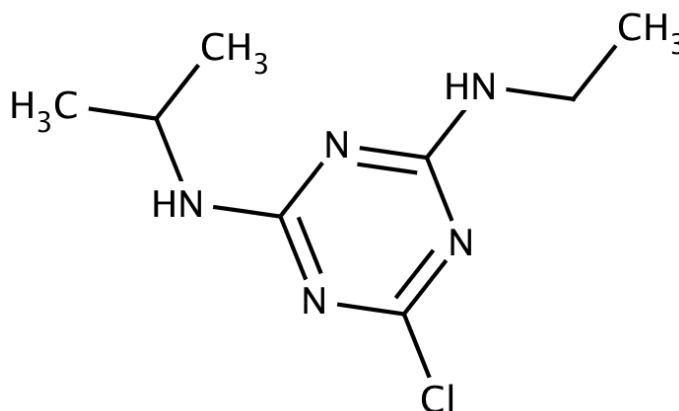


Figura 1.2 Estructura química de la atrazina

La atrazina se sintetiza a partir de materias primas como cloro, etilamina e isopropilamina (Singh *et al.*, 2024). Se comercializa en diversas formulaciones (líquido, polvo, gránulos), es inodoro, poco volátil, poco reactivo y no inflamable. Sin embargo, tiene baja solubilidad en agua ($3,3 \times 10^{-3}$ g/mL), que se absorbe sobre la materia orgánica y las arcillas del suelo (Fuentes *et al.*, 2003), lo que indica que la lixiviación en suelos depende del tipo de suelo, su profundidad y la dosis de atrazina aplicada sobre la cobertura vegetal.

Por ello, es que la lixiviación de atrazina puede inferir directa e indirectamente en la contaminación de suelos y cuerpos de agua. La atrazina es un herbicida de amplio espectro que se usa con frecuencia para controlar malezas de hoja ancha en cultivos de maíz, sorgo, trigo y caña de azúcar, principalmente, y en menor grado, en plantaciones forestales o uso no selectivo en áreas industriales (Hansen *et al.*, 2013). Su uso ha sido documentado desde 1958 y es ampliamente utilizado en la

agricultura porque es asequible, flexible en el momento de sus aplicaciones y efectivo para controlar las malezas (Comité de Acción de Resistencia a Herbicidas HRAC-Argentina). Duke (1996), fundamenta que, los herbicidas pueden tener efectos fisiológicos en las plantas, como la regulación del crecimiento, la inhibición de la división celular, la inhibición de la respiración y/o la fotosíntesis, o la interrupción de procesos metabólicos complejos. Debido a esto, la atrazina es el herbicida comercial más usado en el mundo.

Este herbicida puede ser utilizado como pre-emergente cuando se utiliza en los suelos antes del periodo de siembra del cultivo, también se puede utilizar como pos-emergente, ya con la presencia de malezas en los cultivos. En suelos de alto contenido de materia orgánica, este herbicida solo debe usarse en pos-emergencia (FAO, 2023). Las raíces de las plantas es la parte en donde más se absorbe la atrazina, pero también entra a la planta a través de las hojas. Dado que no es volátil, los cultivos que son susceptibles al daño no sufren un impacto significativo. García y Fernández (1991), comentan que, en la mayoría de los casos el proceso de entrada de herbicidas a las raíces es por difusión, como en el caso de la atrazina, aunque la absorción de ciertos herbicidas puede estar relacionada con los procesos metabólicos de la planta, el tipo de suelo y sus características fisicoquímicas.

A continuación, se presenta la Tabla 1.1 con las propiedades fisicoquímicas del herbicida atrazina:

Tabla 1.1 Características de la atrazina

Fórmula química	C ₈ H ₁₄ ClN ₅
Nombre común	Atrazina
Número CAS	1912-24-9
Nombre IUPAC	1-cloro-3-etilamin-5-isopropilamin-2,4,6-triazina
Masa molar (g mol⁻¹)	215.68
Presentación	Sólido
Olor	Inodoro
Color	Blanco, incoloro
pH a 18.5 °C	6. 27
Densidad a 20° C (g mL⁻¹)	1.23
Densidad a 25 °C (g mL⁻¹)	1.187
Solubilidad en agua a 20 °C (g mL⁻¹)	35 mg/L
Solubilidad en solventes orgánicos a 20 °C (mg L⁻¹)	24000 (acetato de etilo) 28000 (diclorometano) 4000 (tolueno) 110 (n-hexano)
Presión de vapor a 20 °C (mPa)	0.039
Constante de Henry a 25 °C (Pa m³ mol⁻¹)	1.5 x 10 ⁻⁴
Punto de fusión (°C)	175-178

(Fuente: Informe técnico-científico sobre el uso de herbicida atrazina en Argentina, 2021)

La atrazina es estable a pH 7 y se hidroliza con ácidos o bases fuertes (UNA, 2023). En la Tabla 1.2 se expresan los valores correspondientes al coeficiente de carbono orgánico (K_{oc}), el coeficiente de partición octanol-agua (K_{ow}), la constante de disociación ácida (pK_a) y la constante de ionización básica (pK_b).

Tabla 1.2 Propiedades de la atrazina

Constante de disociación ácida (pKa)	1.62 a 20°C 1.70 a 21°C
Constante de ionización básica (pKb)	12.3
Coeficiente de carbono orgánico (Log K_{oc})	2.08 - 2.1 L/kg
Coeficiente de adsorción del suelo (K_d o K_{oc})	100 – 150 mL/g
Coeficiente de partición octanol-agua (Log K_{ow})	2.54 - 2.7 2.2 - 2.7 a pH 7 y 20°C
Hidrólisis DT₅₀	86 días a 20°C
Metabolismo aeróbico del suelo DT₅₀	66 días a 20°C
Fotólisis acuática DT₅₀	2.6 días
Agua-Sedimento DT₅₀	86 días

(Fuente: Informe técnico-científico sobre el uso de herbicida atrazina en Argentina, 2021)

Muñoz (2009), establece que, valores de K_{oc} menores a 500 indica que la atrazina no se adhiere fuertemente al suelo, especialmente en suelos con poca materia orgánica. Esto implica que la atrazina sea altamente móvil, un alto potencial de lixiviación hacia aguas subterráneas y pueden contaminar acuíferos y otras fuentes de agua potable. Además, valores de K_{ow} iguales o superiores a 4 indican que el producto es bio-acumulable.

1.1.3. Atrazina en el ambiente

El uso de la atrazina fue restringido en Italia, Dinamarca, Finlandia y Alemania desde 1991, por lo que, en 2003 quedo estrictamente prohibido su uso en toda la Unión Europea (Singh *et al.*, 2024). Sin embargo, existen países donde aún no ha sido restringido su uso totalmente, como es el caso de México (Hansen *et al.*, 2013). Rostami *et al.* (2021), exponen que no existe una regulación sólida sobre el uso de atrazina en países en vías de desarrollo, por lo que, su uso y comercialización aún continúan. Entonces, cada vez son más frecuentes los casos de toxicidad en los seres humanos, análogamente, la contaminación de los recursos naturales.

De acuerdo con Global Market Insights Inc. el valor del mercado de atrazina se valoró en 1.69 mil millones de USD y se espera que registre una tasa de crecimiento anual de más del 6.4 % entre 2024 y 2032, valorándose en 2.94 mil millones para 2032. Sarker *et al.* (2024) informan que, se ha registrado que más de 20,000 agroquímicos se utilizan a nivel mundial, por consiguiente, los principales usuarios son Estados Unidos (34,000 t/año en 2014), seguidos de Canadá, Australia y Brasil, quienes representan más del 70% del uso de agroquímicos en todo el mundo. Con base en los criterios anteriores, México depende casi totalmente de importaciones para suplir su demanda en 300-500 t/año (COFEPRIS), incluso se han encontrado 172 registros sanitarios de este herbicida hasta 2025. Por consiguiente, los costos de aplicación de atrazina por hectárea al año ascienden a 1.8 millones de pesos (Jáquez-Matas *et al.*, 2022). Rodríguez-Camacho *et al.* (2021), mencionan que, se ha identificado que el uso constante de atrazina genera, con el tiempo, resistencia en las malezas (disminuyendo su eficacia), por lo que, incrementar la dosis y/o periodicidad de aplicación del herbicida no garantiza un cultivo libre de malezas.

Desde luego, el uso de atrazina se atribuye a su rentabilidad y rendimiento confiable para controlar las malezas gramíneas y de hoja ancha, no obstante, también es considerada un microcontaminante importante con potencial impacto negativo sobre la biodiversidad y la salud humana. (Vizioli *et al.*, 2023). A pesar de ello, la atrazina al poseer mayor ventaja que otros herbicidas comerciales, reduce y evita las

perdidas en la producción agrícola, además, contribuye al control de enfermedades y de insectos vectores, los cuales, representan un riesgo sanitario para los cultivos y para los seres humanos.

La movilidad ambiental de la atrazina consiste en la siguiente ruta; la lluvia arrastra la atrazina disuelta en el campo hacia los cuerpos de agua superficiales, como lagos, ríos y mares, debido a su alta solubilidad en agua de lluvia o riego (35 mg/L), después, se mueve fácilmente hacia capas más profundas del suelo debido a su baja adsorción al suelo (K_{oc} 100-150 mL/g), contaminando aguas subterráneas (acuíferos, pozos naturales), posteriormente, se volatiliza y es transportada por el viento viajando decenas o cientos de kilómetros desde su punto de origen, al mismo tiempo, la atrazina restante, es degradada lentamente (biodegradación) por bacterias del suelo, y finalmente, sufre fotólisis (por rayos UV) y oxidación química en la superficie del agua y el suelo, generando algunos subproductos de degradación. Hansen *et al.* (2013), respaldan lo anterior y concluyen que la atrazina ha sido detectada en cuerpos de agua en concentraciones traza como consecuencia de su lenta degradación.

Ramos y Jiménez (2016), demostraron que la concentración de atrazina y sus subproductos de degradación hidroxiatrazina (HyA), desetilatrazina (DEA), desisopropilatrazina (DEIA), aumentan considerablemente al aumentar la profundidad del suelo, aunado a que esto se ve influenciado a un incremento de la humedad del 25 al 40% conforme la profundidad aumentaba de los 30 a los 90 cm respectivamente. Entonces, la humedad del suelo, la temperatura, la fotodegradación, la degradación química, el pH, la composición del suelo, la actividad microbiana y el carbono orgánico/materia orgánica del suelo juegan un papel clave en el destino final de los herbicidas durante el proceso catabólico (Bhatti *et al.*, 2022).

En la Tabla 1.3 se reportan algunas de las investigaciones realizadas a cuerpos de agua, tanto superficiales como subterráneos, cercanos a campos agrícolas.

Tabla 1.3 Concentraciones de atrazina encontradas en cuerpos de agua

Cuerpo de agua	Lugar	País	Concentración (µg/L)	Referencia
Superficial	Río Bayou Lamoque, Mississippi (Lousiana)	Estados Unidos	0.033	Callicott <i>et al.</i> , 2019
Subterránea	Kansas		7.4	He <i>et al.</i> , 2019
Superficial	Minnesota		25	
Superficial	Medio Oeste		300	
Superficial	Mississippi		175	
Subterránea	Kentucky		0.14 a 0-46	Golla <i>et al.</i> , 2011
Superficial	Medio Oeste		7.4 a 136	Lerch <i>et al.</i> , 1998
Subterránea			0.6 a 2.1	Kolpin <i>et al.</i> , 2000
Superficial	Rio Volturno	Italia	0.0181 a 0.1055	Triassi <i>et al.</i> , 2022
Superficial	Laguna Costera		2.4 a 8.2	Carafa <i>et al.</i> , 2007
Superficial	Castilla-León	España	25.3	Sánchez Camazano <i>et al.</i> , 2005
Superficial	Rio Capivari	Brasil	0.002 a 2.74	Vizioli <i>et al.</i> , 2023
Subterránea	Llanura Pompeana	Argentina	0.07 a 1.40	Urseler <i>et al.</i> , 2022
Subterránea	Ijebu-Norte	Nigeria	10 a 80	Owagboriaye <i>et al.</i> , 2022
Subterránea	Franja de Gaza	Oriente Próximo	3.5	Shomar <i>et al.</i> , 2006
Subterránea	Provincia de Vojvodina	Serbia	0.198	Pucarević <i>et al.</i> , 2002
Subterránea	Zona Costera de Sinaloa	México	6.23 a 21.26	Hansen <i>et al.</i> , 2011
Superficial			4.26 a 15.01	
Superficial	Guasave, Sinaloa		0.18 a 0.25	Canela, 2006
Superficial	La Antigua, Veracruz		2.68 a 4	
Superficial	Rosario-Mezquite, Michoacán		14.60 a 17.33	
Superficial	Campeche		1.85	Márquez, 2024
Suelo	Rio “La Laja” Guanajuato		0.34 µg/g	Hansen <i>et al.</i> , 2013
Suelo	Rancho Las Palmas, Tlahuelilpan, Hidalgo		90 a 14,910	Jiménez, 2016

La atrazina no se bioacumula, pero persiste en el medio ambiente y sus subproductos de degradación pueden variar en toxicidad y persistencia (Singh *et al.*, 2024). Este es uno de los motivos por el cual la atrazina se encuentra frecuentemente en muestras de agua tomadas en pozos de agua potable en diversas regiones agrícolas de todo el mundo. Las detecciones ambientales de atrazina suelen ser en concentraciones bajas de partes por millón (ppm) a partes por billón (ppb), sin embargo, la escorrentía de múltiples fuentes difusas puede ocasionar que se bioacumule en los arroyos y elevar las concentraciones a niveles tóxicos. (Callicott *et al.*, 2019). Citando a Iovino *et al.* (2023), el agua residual proveniente de las actividades agrícolas puede contener parcialmente contaminantes peligrosos como metales, pesticidas y herbicidas, incluida la atrazina. De modo que, las vías más comunes de exposición son por agua potable contaminada, inhalación de las formulaciones empleadas, consumo de alimentos contaminados y contacto dérmico en trabajadores agrícolas.

La atrazina tarda mucho tiempo en degradarse cuando se encuentra disuelta en agua (PROFECO, 2021). Vizioli *et al.* (2023) han encontrado que, el tratamiento convencional de aguas no mejora la degradación de la atrazina en aguas residuales. Considerando lo anterior, la OMS ha clasificado la atrazina como disruptor endocrino y está incluida en la lista de sustancias prioritarias de la Unión Europea (Directiva 2013/39/UE). De modo que, se ha evaluado su toxicidad y la de sus subproductos de degradación en varios estudios; Furtado *et al.* (2019), Ralston-Hooper *et al.* (2009) y Tchounwoul *et al.* (2000), concluyeron que las toxicidades aguda y crónicas se clasifican como DEDIA > ATZ > DEA > DIA con EC₅₀ de 12.74 mg/L, 39.87 mg/L, 81.86 mg/L y de 82.68 mg/L respectivamente, en especies de peces, dafnidos, anfípodos y algas unicelulares. También, Cheng *et al.* (2020) y Song *et al.* (2009), reportaron anomalías congénitas, disrupción endocrina, metanogénesis y carcinogénesis en peces y anfibios que fueron expuestos a la atrazina. Singh *et al.* (2024) expone particularmente estos efectos, enfatizando el destino ambiental de la atrazina, sus mecanismos de toxicidad y los efectos toxicológicos en los sistemas acuáticos, suelos, plantas, humanos y animales.

En investigaciones recientes, Martínez (2023), detectó una concentración de atrazina de 20-50 ng/g en muestras de maíz (tortilla), lo cual indicó que a pesar de no rebasar el límite máximo residual (LMR) de atrazina en México (250 ng/g), permitió exponer la gravedad de su presencia en un alimento base de la alimentación mexicana. La incertidumbre de los científicos incrementa al cuestionarse sobre el comportamiento de la atrazina en las raíces de los cultivos y saber si puede ser un problema en la contaminación de los alimentos. Cejudo-Espinosa *et al.* (2009), reportaron que, el contenido de lípidos totales en la raíz influye en el traslado e incorporación de la atrazina en los organismos vegetales. Bootol *et al.* (2024) comprobaron lo anterior al detectar concentraciones de 0.01 a 0.05 µg/L de atrazina en vegetales como el jitomate, el pepino y la berenjena.

De las evidencias anteriores, Urseler *et al.* (2022) evaluaron la concentración de atrazina presente en aguas subterráneas y en 18 establecimientos de leche bovina de la llanura pampeana en Argentina, donde detectaron atrazina en el 50% de las muestras de agua subterránea con valores que oscilan de los 0,07 y 1,40 µg/L, y en el 89% de las muestras de leche bovina con valores de 2,51 y 20,97 µg/L. Los autores concluyen que en el 44.4 % de las muestras de agua subterránea y en el 11.1 % de las muestras de leche bovina se excedieron los límites establecidos internacionalmente considerados como seguros para consumo humano.

A pesar de ello Zhu *et al.* (2021), han reportado anomalías que relacionan la exposición de atrazina con una disminución en la producción de testosterona, incluso, mortalidad de los espermatozoides. La atrazina está clasificada como sustancia toxica clase III de acuerdo con la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (US-EPA), además, es clasificada como herbicida cancerígeno por la Agencia Internacional para la Investigación del cáncer (IARC). Algunos estudios en animales y observacionales en humanos han sugerido una posible asociación entre atrazina y ciertos tipos de cáncer; cáncer de mama, linfoma de Hodgkin y cáncer de próstata. Por este motivo, la exposición a la atrazina por inhalación, absorción cutánea e ingestión es peligroso para la salud y el bienestar humano

porque ocasiona alteraciones en el sistema endocrino, el sistema reproductivo, el sistema inmunológico, además, causa neurotoxicidad y afecta el desarrollo neurológico. Owagboriaye *et al.* (2022), concluyen que las concentraciones de 0.01, a 0.04 mg/L de atrazina no representa ninguna amenaza para la función cerebral en seres humanos, sin embargo, concentraciones de 0.08 mg/L en adelante podrían representar un grave peligro para la función neurológica del cerebro, ocasionando enfermedades neurodegenerativas de gran preocupación.

De hecho, desde 2007, el Ministerio de Medio Ambiente de España, mediante el programa PRTR-Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes menciona que, la atrazina a exposiciones de corta duración provoca el enrojecimiento de los ojos y puede causar efectos en el sistema nervioso central en los seres humanos. Si la exposición es prolongada o repetida puede producir dermatitis o sensibilización de la piel, puede afectar al hígado y al riñón. Por consiguiente, las investigaciones actuales proponen evaluar la movilidad de la atrazina en el medio ambiente, al tiempo que, se desarrollen tecnologías novedosas, asequibles y sostenibles para eliminarla del agua, de tal manera que se reduzca su toxicidad para las especies acuáticas y para los seres humanos.

1.2. REGULACIÓN Y NORMATIVIDAD AMBIENTAL

Debido a la naturaleza de los agroquímicos en el medio ambiente, es necesario considerar las leyes nacionales e internacionales, ya que países como Estados Unidos, Canadá, Europa y China tienen diferentes límites permisibles de atrazina en matrices ambientales según el uso de suelo. Esto conllevó a medidas más estrictas sobre la presencia traza de este herbicida en cuerpos de agua a nivel internacional.

La regulación internacional de la atrazina ha sido objeto de controversia debido a su persistencia en el ambiente y potencial para afectar la salud humana y la fauna acuática. Ha sido prohibida desde 2004 en la Unión Europea (UE) bajo el reglamento (CE) No. 2076/2002; la Comisión Europea retiró la autorización de atrazina debido a su potencial contaminación de aguas subterráneas por encima del umbral permitido de 0.1 µg/L según la Directiva 91/4141/CEE sobre productos fitosanitarios (European Commission, 2004). La Directiva Europea (Directiva, 2013/39/UE) establece unos estándares de calidad ambiental de 0.6 µg/L como media anual y 2.0 µg/L como concentración máxima permitida de atrazina para aguas dulces. (Triassi *et al.*, 2022). En contraste, la Directiva Europea (Directiva, 2020/2184/UE) establece que, para tener en cuenta la presencia simultánea de un pesticida y sus subproductos de degradación, la suma de todos estos debe tener un máximo de 0.5 µg/L. Por otra parte, la Environmental Protection Agency (EPA) en Estados Unidos (EUA), no ha prohibido la atrazina, pero la regula estrictamente.

En la Tabla 1.4 se encuentran los límites máximos permisibles establecidos en algunos países de América, Europa y Asia:

Tabla 1.4 Límites máximos permisibles de atrazina a nivel mundial

Continente	País	Tipo de agua	Límite Máximo Permissible	Referencia
América	Estados Unidos	Superficial	3.0 µg/L	Hansen <i>et al.</i> , 2013
	Canadá	Superficial	5.0 µg/L	Hansen <i>et al.</i> , 2013
	Brasil	Superficial	2 µg/L	Vizioli <i>et al.</i> , 2023
	México	Uso y consumo humano	100 µg/L	NOM-127-SSA1-2021
		Agua residual tratada	2 µg/L	NOM-014-CONAGUA-2003
		Agua, hielo para uso y consumo humano envasado	0.5 µg/L	NOM-201-SSA1-2015
Europa	General	Agua Potable	0.1 µg/L	Hansen <i>et al.</i> , 2013
	Holanda	Superficial	2.4 µg/L	Hansen <i>et al.</i> , 2013
	Países Bajos	Subterránea	0.029 µg/L	Hansen <i>et al.</i> , 2013
	Italia	Subterránea	0.3 µg/L	Triassi <i>et al.</i> , 2022
Asia	China	Superficial	3.0 µg/L	He <i>et al.</i> , 2019
		Agua residual urbana	2.0 µg/L	He <i>et al.</i> , 2019

Es importante aclarar que convenios internacionales como Estocolmo y Rotterdam aun no incluyen oficialmente este herbicida. Estos convenios prohíben estrictamente el uso de Contaminantes Orgánicos Persistentes (COPs) incluyendo herbicidas, sin embargo, la atrazina no figura en su normativa. De hecho, desde el 2008 la Organización Mundial de la Salud (OMS) estableció que, el límite máximo de atrazina en agua para consumo humano debe ser de 2 µg/L y de 100 µg/L de los subproductos de degradación que se tienen identificados en el ambiente.

En México existen dos normas oficiales mexicanas de carácter obligatorio las cuales establecen el límite máximo permisible de atrazina en el ambiente en la **NOM-014-CONAGUA-2003** marca **2 µg/L** en agua residual tratada y en la **NOM-127-SSA1-2021** se establece un límite máximo permisible de **100 µg/L** en agua para uso y consumo humano.

1.3. MÉTODOS DE REMOCIÓN DE ATRAZINA EN SOLUCIÓN ACUOSA

La remoción de contaminantes de aguas residuales es un proceso esencial para proteger la salud humana y el medio ambiente. Este proceso implica distintas técnicas y tecnologías que buscan eliminar, transformar o reducir los contaminantes presentes en el agua antes de su vertido o reutilización. Estos métodos se pueden clasificar desde diferentes enfoques, según la naturaleza del proceso en métodos físicos, químicos o biológicos, y según la acción sobre el contaminante en métodos destructivos y no destructivos (Shamshad & Rehman, 2025).

Los métodos destructivos y no destructivos son fundamentales en el tratamiento de aguas residuales porque cada uno cumple un rol diferente y complementario en la eliminación de contaminantes, adaptándose a diferentes tipos de residuos, costos y niveles de tratamiento requeridos. Los métodos destructivos eliminan contaminantes de forma irreversible, evitan la acumulación o recontaminación y son clave para tratar contaminantes persistentes y peligrosos. Por otra parte, los métodos no destructivos son más económicos y simples, evitan el uso de químicos agresivos, permiten la recuperación del recurso y, además, son ideales como primer etapa en un tren de tratamiento de aguas residuales (Kato & Kansha, 2024).

A continuación, en la Tabla 1.5 se muestran diversos trabajos reportados de procesos de remoción de atrazina en agua de acuerdo con el criterio de no destructivos:

Tabla 1.5 Métodos no destructivos reportados en la remoción de atrazina

Método Referencia	Principio	Condiciones de operación	% Remoción
Coagulación- Floculación Saleh <i>et al.</i> (2020)	Adsorción en flóculos de hidróxidos de aluminio o hierro	[ATZ] ₀ 6 mg/L, pruebas tipo <i>jar-</i> <i>test</i> , uso de alumbre (≈15– 30 mg/L), pH ácido neutral	0 %
Adsorción con nanopartículas magnéticas sobre nanotubos de carbono (MWCNT- OH-Mag) Pereira <i>et al.</i> (2023)	Adsorción y complejo entre grupos –OH y Fe ₃ O ₄	Lotes: [ATZ] ₀ 50 mg/L, 30 min, superficie –OH funcionalizada, equilibrio rápido	Capacidad ≈ 47.7 mg/g (adsorción máxima)
Adsorción sobre sepiolita Saleh <i>et al.</i> (2020)	Arcilla (sepiolita) dopada con Fe ₃ O ₄ , genera radicales SO ₄ ^{·-} /·OH	pH 5; [ATZ] ₀ 10 mg/L; arcilla 1 g/L; H ₂ O ₂ o persulfato 46 mmol/L; t = 90 min	65.7% con SO ₄ ^{·-} /·OH 57.8% con H ₂ O ₂
Filtración (nanofiltración) Dantas <i>et al.</i> (2024)	Retención molecular mediante membrana nanofiltrante	Membranas NF90, NF200, NF270, [ATZ] ₀ 2 mg/L, presión estándar	hasta ~95 % con NF90
Adsorción sobre Biochar residual de alga con Fe ₃ O ₄ (MARB) Gao <i>et al.</i> (2023)	Adsorción por π–π, hidrógeno y atracción en superficie férrica	Lotes: [ATZ] ₀ 10 mg/L, 8 h, pH neutro, temperatura ambiente	95.5 % en agua pura 78.4 % en medio con suelo
Adsorción (carbón activado / MOFs) Akpinar & Yazaydin, 2018	Adsorción de atrazina en la superficie del adsorbente por interacciones electrostáticas	MOF UiO-67, ZIF-8, carbón activado F400; 2 min (UiO-67) o ~40 a 50 min (otros)	hasta 98 % (UiO-67), ~94 a 95 % con carbones GAC/Co@AC

Como se puede apreciar en la tabla anterior, las investigaciones de remoción no destructivos en el tratamiento de soluciones con atrazina son escasas por varias

razones, tanto técnicas como prácticas, entre ellas se debe a la persistencia y alta estabilidad química de los herbicidas en el agua, lo cual, los hace resistentes a la degradación ambiental (Ikehata, K & El-Din, 2004). Los métodos de remoción no destructivos son menos investigados porque no eliminan el herbicida, implican riesgo de liberación secundaria, requieren tratamiento posterior del material adsorbente y son menos sostenibles a largo plazo comparado con los métodos destructivos (Kümmerer, 2009).

Por otra parte, en la Tabla 1.6 se muestran diversos trabajos reportados de procesos de remoción de atrazina en agua de acuerdo con el criterio de destructivos:

Tabla 1.6 Métodos destructivos reportados en la remoción de atrazina

Método Referencia	Principio	Condiciones de operación	% Remoción
Fitorremediación Ramírez- Hernández <i>et al.</i> (2025)	Absorción y degradación en rizosfera por <i>Eichhornia crassipes</i> (lirio acuático) <i>Pistia stratiotes</i> (lechuga de agua) <i>Salvinia minima</i>	<i>Eichhornia crassipes</i> , <i>Pistia stratiotes</i> , <i>Salvinia minima</i> , 15 días, [ATZ]=2–20 µg/L	<i>Eichhornia crassipes</i> más eficiente 43 % de remoción con 2 µg/L de ATZ 22 % de remoción con 20 µg/L de ATZ
Oxidación por radicales sulfato He <i>et al.</i> (2019)	Activación de persulfato (PMS o PS) mediante catalizadores (CuS, Fe ₃ O ₄ /sep, etc.)	PS ≈4–92 mM, catalizador metálico, reacción 40–120 min	71.6 % en 40 min 91.5 % en 120 min
Oxidación con H ₂ O ₂ + O ₃ Lu <i>et al.</i> (2022)	Generación de radicales •OH por reacción entre ozono e H ₂ O ₂ .	Agua superficial, pH alcalino, relación H ₂ O ₂ /O ₃ óptima, tiempo de residencia ≈10 min	~93 %
Fotocatálisis (TiO ₂ : WN) Komtchou <i>et al.</i> (2018)	Oxidación fotoelectrocatalítica bajo luz solar sobre ánodo dopado	TiO ₂ : WN, luz solar, [ATZ]=100 µg/L, 180 min	94.3 %
Fotocatálisis/O ₃ He <i>et al.</i> (2019)	TiO ₂ /O ₃ /UV	TiO ₂ /O ₃ /UV, pH ≈7, 200 mg/L TiO ₂ , 20 min	Imazapyr >90 % Atrazina 100 % Fluroxypyr 92 %
Remediación microbiológica Yang <i>et al.</i> (2018)	Degradación biológica por bacterias degradadoras (genes trzN, atzB, atzC)	<i>Citricoccus sp.</i> TT3, pH 7, 30 °C, 66 h, inoculación 1 %, [ATZ]=50 mg/L	100 % de degradación en 66 h

Debido a lo anterior, se ha preferido optar por los métodos destructivos, principalmente oxidación avanzada, Fenton, fotocatálisis, ozonación, entre otros, ya que, en muchos de los casos, degradan completamente los herbicidas, transformándolos en subproductos menos tóxicos y agresivos químicamente.

Además, las normativas ambientales priorizan la eliminación de herbicidas favoreciendo la aplicación de los métodos destructivos, las líneas de investigación y financiamiento suelen enfocarse en tecnologías de eliminación definitiva, por considerarse más sostenible y eficaces a largo plazo. Esto deja menos espacio para explorar estrategias de contención no destructivas.

1.3.1. Procesos Avanzados de Oxidación (AOP)

Los Procesos de Oxidación Avanzado (AOP) son una serie de tecnologías utilizados para la remoción de contaminantes orgánicos persistentes que no se degradaron en las etapas anteriores del tratamiento de aguas residuales (pretratamiento, tratamiento primario y secundario), tales como microcontaminantes orgánicos (pesticidas, fármacos y herbicidas), compuestos tóxicos, recalcitrantes, emergentes y patógenos resistentes, entre otros. Se utilizan principalmente en la etapa terciaria del tratamiento de aguas, también conocida como tratamiento avanzado o tratamiento de pulido. La principal característica de los AOP es la generación de especies reactivas de oxígeno (ROS), especialmente el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), uno de los oxidantes más potentes conocidos. Estas especies atacan y degradan las moléculas contaminantes, transformándolas en compuestos más simples y, en muchos casos en CO_2 y H_2O (mineralización), sales inorgánicas e incluso inactivar bacterias (Mijaylova *et al.* 2020).

De hecho, el radical $\cdot\text{OH}$ es el oxidante más fuerte después del flúor, atribuido a su alto potencial redox ($E^\circ=2.80 \text{ eV}$) (Bencheqroun *et al.* 2022). Los ($\cdot\text{OH}$) son oxidantes muy fuertes y pueden reaccionar con los contaminantes a una velocidad muy alta ($10^6\text{-}10^{10} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{sec}^{-1}$), además, poseen una vida media corta de 10^{-9} segundos y su concentración en estado estacionario es de 10^{-17} mol/L en medio acuoso (Lin *et al.*, 2025).

En la Figura 1.3 se muestran los AOP más utilizantes, los cuales, se clasificación en función de la presencia de los catalizadores, ya sea de forma homogénea o heterogénea, asimismo, los procesos homogéneos se subdividen de acuerdo con la presencia o ausencia de energía eléctrica.

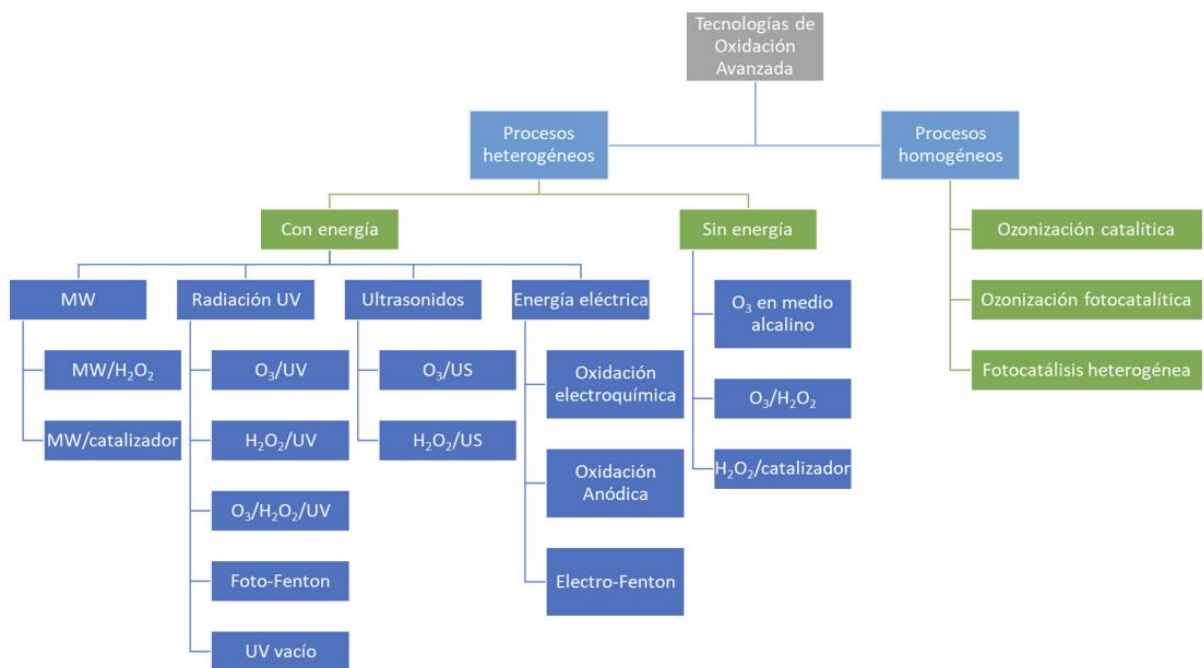


Figura 1.3 Clasificación de los Procesos de Oxidación Avanzada (AOP)

(Fuente: Sanz *et al.*, 2013)

Muchos herbicidas son resistentes a los procesos convencionales de tratamiento de aguas residuales, debido a ello, los AOP han demostrado ser eficientes en la degradación y/o mineralización de herbicidas. Su efectividad depende del tipo de proceso, las condiciones de operación y la concentración de la molécula contaminante.

En la Tabla 1.7 se presenta de manera resumida y esquemática la efectividad de aplicación de los AOP empleados en la degradación del herbicida atrazina.

Tabla 1.7 AOP reportados para la degradación de atrazina

Método	Principio	Condiciones de operación	% Remoción Atrazina
Ozonación catalítica con nano-ZnO	O_3 + nano-ZnO genera radicales $\bullet OH$ y $\bullet O_2^-$	pH 3–8; $[ATZ]_0$ 0.5–5 mg/L; ozono + nZnO; t = 5 min	41.8%
Ozonación catalítica con hierro metálico	ZVI cataliza descomposición de O_3 generando $\bullet OH$	$[ATZ]_0$ 2 mg/L, ZVI + O_3 ; pseudo-1er orden $k = 0.0927 \text{ min}^{-1}$	100% degradación ATZ 86.6% mineralización COT
Fenton-like con escoria de acero (SCS)	Generación de $\bullet OH$ por escoria+ H_2O_2	$[ATZ]_0$ 50 mg/L, SCS 80 g/kg suelo; H_2O_2 10 %; tres adiciones; T <50 °C	93.7 % (suelo)
Solar Foto-Fenton	Fe_3O_4 /MWCNT genera $\bullet OH$ al activar H_2O_2 bajo pH ácido + luz/sin luz solar	pH 5; 30 °C; $[ATZ]_0$ 10 mg/L; H_2O_2 3 mmol/L; Fe_3O_4 /MWCNT 0.1 g/L; t = 120 min	81.4%
Fotocatálisis	TiO_2 excitado por UV y dopado con Fe^{3+} produce e^-/h^+ que generan $\bullet OH$	pH 11; $[ATZ]_0$ 10 mg/L; Fe^{3+} - TiO_2 25 mg/L; UV; t = 120 min	99.47%

(Fuente: Rostami *et al.*, 2021, Pham *et al.*, 2020 y Dantas *et al.*, 2024)

Existen parámetros fisicoquímicos para evaluar la calidad del agua después del tratamiento terciario con los AOP, como la cantidad de carbono orgánico total (COT) expresada en porcentaje de remoción (% R). Entonces, la mineralización se expresa mediante la disminución del COT, por lo que, una mineralización completa, indica la remoción del 100% del COT. Por ello, una de las áreas de investigación con mayor importancia de los AOP, son los procesos Fenton.

1.4. PROCESO FENTON

Los procesos Fenton ofrecen una alternativa económica debido a su bajo costo, es de operación simple (no requiere condiciones extremas de presión o temperatura), produce bajos niveles de toxicidad y una rápida decoloración y mineralización de los contaminantes orgánicos. El proceso Fenton se basa en la reacción entre peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y iones de hierro ferroso (Fe^{2+}), que genera radicales ($\bullet\text{OH}$), una de las especies oxidantes más reactivas y no selectivas que existen (Hermosilla *et al.*, 2009). Estas reacciones tienen la capacidad de degradar compuestos orgánicos persistentes en sustancias menos agresivas químicamente y, por ende, menos tóxicas.

No obstante, es importante tomar en cuenta que, el proceso Fenton se clasifica principalmente según dos criterios; según la presencia o no de luz (energía solar o artificial), según el tipo de sistema (fase homogénea o heterogénea), y según la tecnología (Electro-Fenton, Sono-Fenton, Fotoelectro-Fenton). En la figura 1.4 se detallan los criterios anteriores.

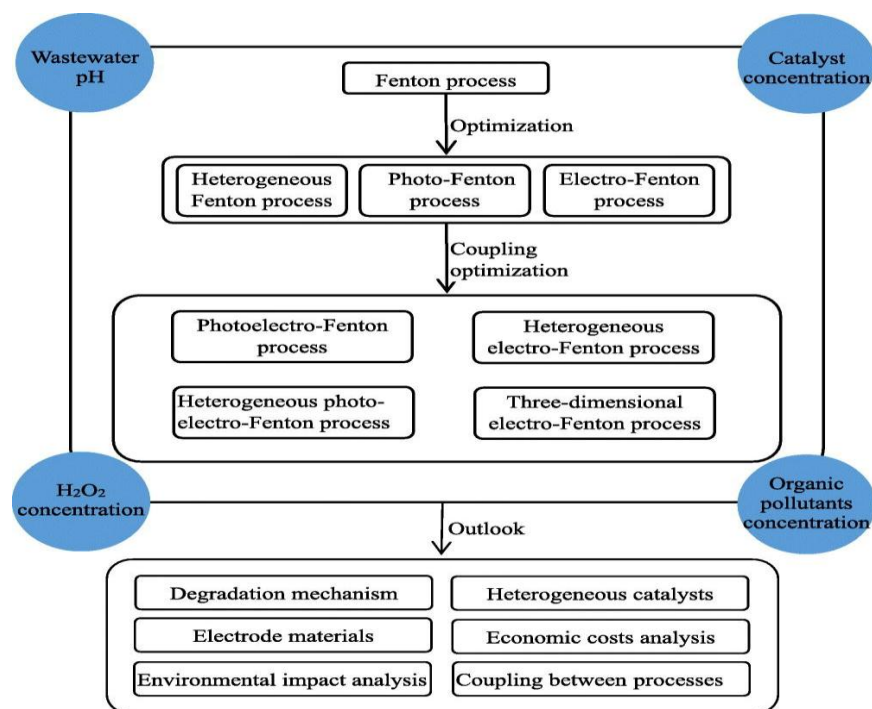
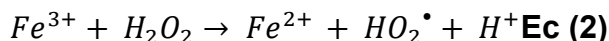
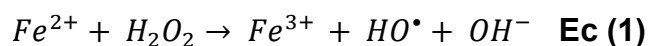


Figura 1.4 Procesos Fenton y sus variables

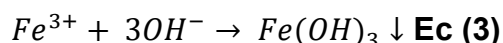
(Fuente: Zhang *et al.*, 2019)

En el proceso Fenton, la generación de los radicales ($\bullet\text{OH}$) tiene lugar a partir de la descomposición de H_2O_2 catalizada por una sal de hierro, como se muestra en la ecuación Ec (1), posteriormente en el proceso óxido-reductor se regenera el Fe^{2+} tras la Ec (2), en el que se producen radicales perhidroxilo ($\text{HO}_2\bullet$), también conocido por su alto poder oxidante.



De este modo, la regeneración del Fe^{2+} se convierte en el paso limitante para la eliminación rápida y eficiente de los contaminantes refractarios (De Luna *et al.*, 2022). Del mismo modo, los reactivos implicados (Fe^{2+} y H_2O_2) son económicos y respetuosos con el medio ambiente. Además, los productos finales de la reacción de Fenton son férricos Fe^{3+} y H_2O , mientras que el Fe^{3+} podría mejorar la degradación de los contaminantes mediante absorción y coagulación (Lin *et al.*, 2025). Hincapié *et al.* (2008), sostienen que, el proceso Fenton a pesar del fuerte poder oxidante de sus radicales, no conducen a la mineralización completa cuando se tiene alta concentración de contaminantes y/o baja concentración de hierro y H_2O_2 . Esto debido a que durante la reacción los iones Fe^{3+} se van acumulando mientras que los iones Fe^{2+} son consumidos hasta que la reacción se detiene.

La eficiencia del proceso Fenton tiende a verse afectada por algunas variables operativas que incluyen el pH de la solución, la intrusión de iones o especies extrañas, temperatura, concentración de contaminantes y dosis de catalizador (Shaida *et al.*, 2023 y Liu *et al.*, 2023). En General, este proceso es eficiente en un pH de entre 2.5 y 4 (Karthikeyan *et al.*, 2011), por lo que, un pH > 5, lo vuelve ineficiente, ocasionando que el hierro (Fe^{3+}) precipite, formando hidróxidos insolubles de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ Ec (3). El Fe^{3+} precipitado no puede regenerarse fácilmente a Fe^{2+} , lo que detiene el ciclo catalítico del proceso Fenton y produce la formación de lodos férricos.



También, un $\text{pH} > 5$, disminuye la generación y reactividad de los radicales ($\bullet\text{OH}$), ya que, al aumentar el pH , disminuye su reactividad adquiriendo un potencial oxidante de 2.70 V a un $\text{pH} < 2$ y de 1.90 V a un $\text{pH} > 5$ (Lin *et al.*, 2025). De manera que, con el proceso Fenton heterogéneo, se libera Fe^{2+} controladamente, funcionando en un rango de pH más amplio.

La diferencia principal entre el Fenton homogéneo y el Fenton heterogéneo radica en el estado físico del catalizador (hierro) y como se lleva a cabo la reacción; en el proceso Fenton homogéneo, el hierro ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) está disuelto en la solución, normalmente sales como FeSO_4 o FeCl_3 , por otra parte, en el Fenton heterogéneo, el hierro está soportado sobre un sólido, como una zeolita, óxidos metálicos o biochar, y actúa como catalizador sin disolverse significativamente (Pignatello *et al.*, 2006).

A continuación, en la tabla 1.8 se presentan las diferencias más significativas entre el proceso Fenton homogéneo y Fenton heterogéneo.

Tabla 1.8 Contraste del proceso Fenton homogéneo y Fenton heterogéneo

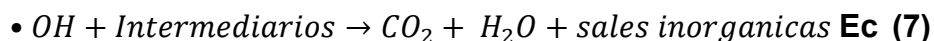
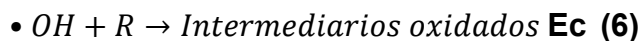
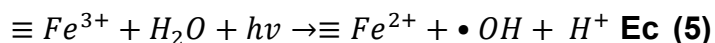
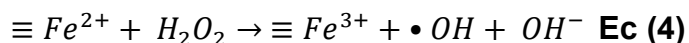
Característica	Fenton homogéneo	Fenton heterogéneo
Forma del catalizador	Fe ²⁺ /Fe ³⁺ disuelto en agua	Fe ²⁺ /Fe ³⁺ inmovilizado en un soporte solido (zeolitas, óxidos, etc.)
pH óptimo de operación	Muy ácido (≈ 2.8 – 3.5)	Más amplio (puede operar a pH ≈ 4 -7 o más, dependiendo del soporte)
Separación del catalizador	Difícil, ya que el hierro está en solución	Fácil, por filtración del solido
Problema de lodos	Genera lodos férrico que requieren tratamiento posterior	Menor formación de lodos
Recuperación del catalizador	No es posible recuperar el hierro después de la reacción	Se puede reutilizar el catalizador solido
Costo de operación	Menor costo inicial, pero mayores gastos en el tratamiento de residuos	Mayor costo inicial (preparación del catalizador), pero menor gasto en residuos
Velocidad de reacción	Alta (más rápida debido a la disponibilidad inmediata de Fe ²⁺)	Puede ser más lenta, dependiendo de la accesibilidad del catalizador
Estabilidad	Menor (El hierro se oxida y precipita)	Mayor estabilidad y reutilización si el catalizador es robusto
Aplicación en aguas reales	Limitada por el pH y complejación del hierro con compuestos orgánicos e inorgánicos	Más tolerante a condiciones variables del agua

(Fuente: Hermosilla *et al.*, 2015; Neyens *et al.*, 2003 y Brillas *et al.*, 2009)

1.4.1. Reacción Foto-Fenton heterogéneo

La velocidad de la reacción Fenton puede aumentar considerablemente mediante irradiación de luz visible y luz UV. El proceso Foto-Fenton heterogéneo tiene como objetivo ampliar el rango de pH y reducir los problemas asociados con la separación del hierro en los efluentes; para ello se realiza la inmovilización de especies de hierro (Fe^{2+}/Fe^{3+}) en soportes sólidos, en donde la formación de radicales ($\bullet OH$) ocurre por la reacción entre el H_2O_2 y el hierro bajo irradiación luminosa, típicamente luz UV o solar (De León *et al.*, 2014). La combinación de alta actividad, baja lixiviación de hierro y la capacidad de usar el sistema en ambientes con un pH cercano a la neutralidad es el principal objetivo de los catalizadores heterogéneos de Fenton.

El mecanismo en la reacción Foto-Fenton heterogéneo comienza con la activación del H_2O_2 ; el Fe^{2+} presente en la superficie del catalizador reacciona con el H_2O_2 para generar radicales ($\bullet OH$) Ec (4), después, se utiliza energía luminosa para lograr la foto reducción del ion férrico (Fe^{3+}) a ion ferroso (Fe^{2+}) (González-Bahamón *et al.*, 2011), así el ion ferroso regenerado vuelve a reaccionar con el H_2O_2 generando radicales ($\bullet OH$) en un ciclo continuo Ec (5), este ciclo redox sobre la superficie solida es el corazón del mecanismo heterogéneo. Finalmente, los radicales ($\bullet OH$) atacan al contaminante orgánico (R) Ec (6), hasta lograr su foto-degradación en productos inocuos como CO_2 , H_2O_2 y compuestos inorgánicos Ec (7).



El mecanismo de las reacciones Fenton heterogéneo, suelen estar controladas por procesos cinéticos que incluyen la adsorción de contaminantes en los sitios activos,

la reacción química en la superficie del catalizador y la desorción de los productos de degradación (He et al., 2016). Incluso, la producción de radicales ($\bullet\text{OH}$) es catalizada tanto en la superficie del catalizador como en el líquido, por los iones hierro filtrados del sólido (Ribeiro et al., 2024). Sin embargo, al mantener las especies de Fe^{3+} dentro de la estructura del catalizador, se evita la precipitación de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, lo cual, permite que el catalizador interactúe con el H_2O_2 y forme $\bullet\text{OH}$ (Da Rocha et al., 2024).

De la misma manera, algunos iones de hierro se liberan en la solución desde los catalizadores sólidos, lo que permite su coexistencia en soluciones acuosas (Liu et al., 2023). Arimi (2017), considera que, la concentración de hierro remanente en el efluente tratado para Fenton clásico puede ir más allá de 50 mg/L pero con Fenton heterogéneo, puede ser inferior a 10 mg/L. El hierro máximo permitido en la mayoría de los países europeos está entre 3 y 10 mg/L, en México, la NOM-127-SSA1-2021; Agua para uso y consumo humano, establece que el límite máximo permisible de Hierro es de 0.30 mg/L, lo que implica una ventaja de este proceso.

1.4.2. Fotocatálisis heterogénea

La catálisis es un proceso que permite reducir los requerimientos energéticos y los subproductos formados en una reacción química y, por tanto, disminuir su impacto ambiental y económico (Aramendia, 2007). Ahora, la fotocatálisis heterogénea se define como un proceso en el cual un fotocatalizador sólido absorbe luz (UV/vis, solar) y promueve reacciones químicas en la superficie, sin consumirse en la reacción (Gálvez et al., 2001). Esta luz provoca la excitación de electrones dentro del fotocatalizador, creando pares electrón-hueco (e^-/h^+), los cuales inducen reacciones redox que generan especies reactivas de oxígeno (ROS) capaces de degradar compuestos orgánicos. En la fotocatálisis heterogénea el catalizador está presente en la reacción en una fase diferente a la de los reactivos. Generalmente el catalizador es un sólido y los reactivos y productos son líquidos o gases (Rodríguez-Gregorich et al., 2011).

La fotocatalisis heterogénea ocurre en una la interfase sólido-fluido por lo que es esencial disponer de un área interfacial muy grande con el fin de obtener altas velocidades de reacción (Gonzo, 2010). Esta área puede proveerse mediante una estructura interna microporosa, por lo cual, los catalizadores microporosos pueden tener áreas intersticiales muy grandes.

González *et al.* (2019), proponen el proceso global de la fotocatalisis heterogénea a través de una serie de etapas representadas en la figura 1.5:

- 1) Transferencia de masa (difusión) del o los reactivos del seno del fluido hacia la superficie externa de la partícula de catalizador.
- 2) Difusión de los reactivos desde la boca del poro a la vecindad de la superficie catalítica.
- 3) Adsorción de los reactivos sobre la superficie del catalizador.
- 4) Reacción sobre la superficie catalítica.
- 5) Desorción de los productos de la superficie.
- 6) Difusión de los productos desde el interior de los poros hacia la superficie externa.
- 7) Transferencia de masa de los productos de la superficie externa de la partícula hacia el seno del fluido.

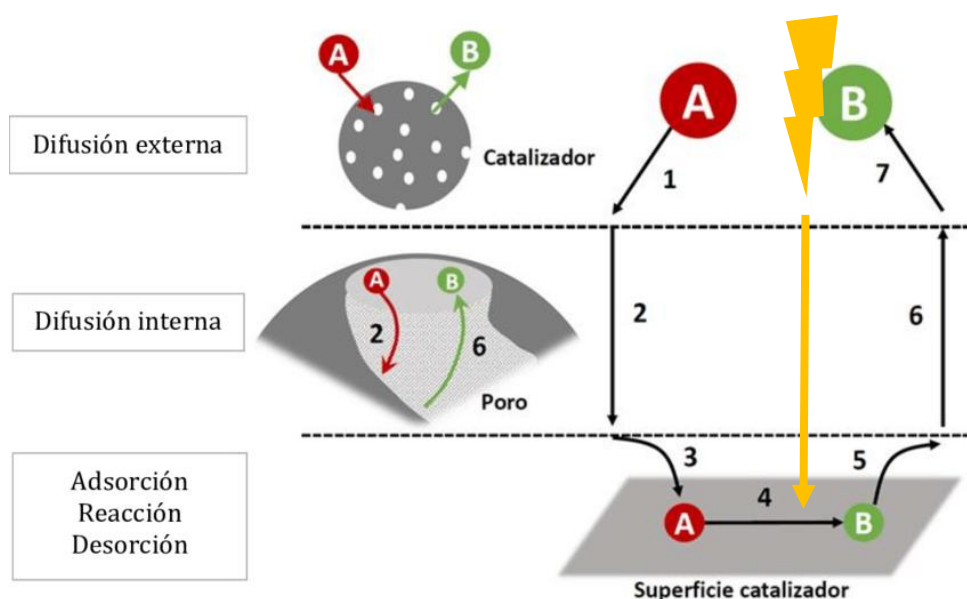


Figura 1.5 Etapas de una reacción catalítica heterogénea

(Fuente: Modificado de González *et al.*, 2019)

En conclusión, las principales ventajas y desventajas de cada tipo de catálisis se presentan en la Tabla 1.9.

Tabla 1.9 Contraste de la fotocatálisis homogénea y la fotocatálisis heterogénea

Criterios de medida	Fotocatálisis homogénea	Fotocatálisis heterogénea
Centros activos	Todos los átomos de metal	Solo los átomos superficiales
Concentración	Baja	Alta
Selectividad	Alta	Variable
Actividad	Alta	Variable
Problemas de difusión	Nulos	Presentes
Condiciones de reacciones	Moderadas	Severas
Tiempo de uso del catalizador	Variable	Prolongado
Variabilidad en las propiedades electrónicas	Son posibles	No posibles
Mecanismo	Posiblemente bajo determinadas condiciones	Muy complejo
Aplicabilidad	Limitada	Extensa
Perdida de actividad	Irreversible	Sinterización, envenenamiento
Impacto económico y ambiental	Mayor	Menor
Estructura	Definida	Indefinida
Posibles modificaciones	Altas	Bajas
Estabilidad térmica	Baja	Alta
Separación de los catalizadores	Laboriosa	Fácil
Reciclado de los catalizadores	No es posible	Posible
Costes por pérdida de catalizador	Alta	Baja

(Fuente: Rodríguez-Gregorich *et al.*, 2011)

1.4.3. Catalizadores Fenton heterogéneos

Los catalizadores son sustancias que aceleran las reacciones químicas disminuyendo la energía libre de activación, se combinan con los reactivos para producir un estrato de transición de menor energía que el estado de transición de la reacción no catalizada. Una propiedad muy importante de un catalizador es su estabilidad, es decir, la capacidad del catalizador de mantener sus propiedades, especialmente su actividad y selectividad, durante un tiempo de uso prolongado (Zanella *et al.*, 2012).

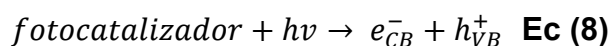
Los catalizadores Fenton heterogéneos se clasifican de acuerdo con varios criterios, tales como su composición, estructura, tipo de soporte y aplicación. Los catalizadores Fenton heterogéneos pueden ser metales puros (Fe, Co, Ni, Pd, Pt, Cr, W, Ag, Cu), óxidos metálicos (NiO, ZnO, V₂O₅, Fe₂O₃, MgO, Al₂O₃, SiO₂), presentes en forma libre o soportados (Araiza & Zanella, 2024; Rojas-Buzo, 2009) sobre materiales como óxidos de aluminio, gel de sílice, óxido de magnesio, de titanio, de zirconio, aluminosilicatos, zeolitas, arcillas y materiales cerámicos (Salvador, 2014). Thomas *et al.* (2021) y Garzón-Cucaita y Carriazo (2022), recomiendan el uso de óxidos de hierro como catalizadores Fenton, tal como la magnetita (Fe₃O₄), hematita (α -Fe₂O₃), goethita (α -FeOOH) y ferrihidrita (Fe₅HO₈), así como su combinación con materiales soportes como zeolitas, arcillas, óxidos metálicos y materiales carbonosos (grafeno, nanotubos, etc.) para mejorar la estabilidad, eficiencia y regeneración de Fe²⁺. Se abordan las sinergias entre semiconductores y metales que permiten aprovechar la luz visible o solar en procesos tipo foto-Fenton. Por otra parte, Boukhemkhem *et al.* (2023), analizaron el uso de arcillas bentonitas, caolinita y bentonita como catalizadores Fenton para la degradación de los herbicidas Acetamiprid (ACP) y Nitempyram (NTP).

La importancia del uso de catalizadores Fenton heterogéneos para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con herbicidas como la atrazina radica en varios factores relacionados con la eficiencia, sustentabilidad y especificidad del proceso, alineados con los principios de la economía circular.

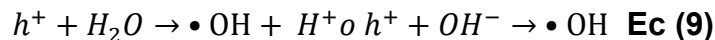
Los fotocatalizadores son materiales sólidos, normalmente semiconductores de banda ancha, que permanece en una en una fase diferente a la de los reactivos (típicamente en solución acuosa); estos, actúan como catalizadores activados por luz mediante la absorción de energía radiante (visible o UV), origina reacciones simultáneas de oxidación y reducción en diferentes zonas de la región interfacial (López-Ramírez *et al.*, 2024). Estos sólidos tienen 3 componentes elementales; la fase activa, el soporte y el promotor (Brown, 2005 y Ozkan, 2009).

La reacción fotocatalítica se lleva a cabo en la superficie interna del fotocatalizador (en los poros), donde los reactivos se adsorben, reaccionan y luego se desorben como productos. El funcionamiento de los fotocatalizadores (Figura 1.6), de acuerdo con Duran-Álvarez *et al.* (2015) y Herrmann (1999) lleva a cabo el siguiente principio:

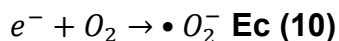
- 1) Adsorción de fotones (luz con energía suficiente) por el fotocatalizador.
- 2) Excitación electrónica; cuando se irradia el fotocatalizador con energía igual o mayor a su band gap, se excita un electrón (e^-) desde la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC), dejando un hueco (h^+) en la BV Ec (8).



- 3) Migración a la superficie; el electrón y hueco migran a la superficie del catalizador.
- 4) Reacciones redox en la superficie del fotocatalizador:
 - El hueco (h^+) puede oxidar H_2O o OH^- a radicales ($\bullet OH$) Ec (9).



- El electrón (e^-) puede reducir O_2 disuelto a aniones superóxidos ($\bullet O_2^-$) Ec(10).



- 5) Las especies reactivas ($\cdot\text{OH}$) y ($\cdot\text{O}_2^-$) atacan a los contaminantes orgánicos logrando su fotodegradación.

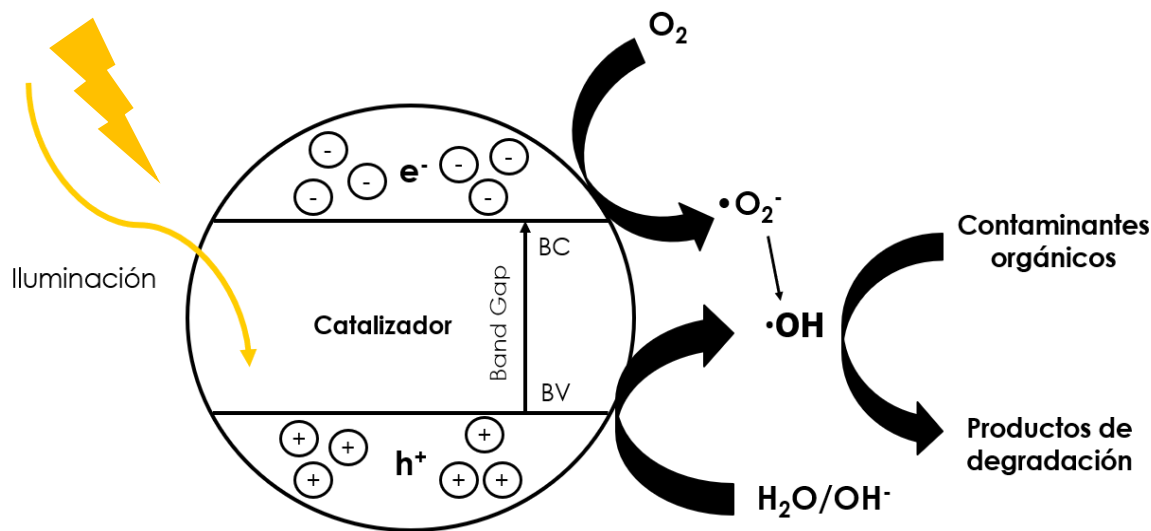


Figura 1.6 Diagrama esquemático de la degradación fotocatalítica

(Fuente: Elaboración propia)

Ahmad *et al.* (2025), revisan el uso de diversos fotocatalizadores en la degradación de atrazina. Se analizan materiales como TiO_2 dopado con boro, ZnIn_2S_4 , ZnO/GO , $\text{g-C}_3\text{N}_4$ modificado con grafeno y ferritas dopadas. El TiO_2 dopado con boro mostró una eficiencia del 94.7 % bajo luz visible. Se destaca la influencia de variables como pH, concentración del catalizador y la intensidad de luz. Además, se discuten métodos de síntesis como sol-gel, hidrotermal y deposición química. El estudio proporciona una comparación detallada de catalizadores y condiciones óptimas para la remediación eficiente y sostenible del agua contaminada con atrazina. Da Rocha *et al.* (2024), evaluaron el polvo de basalto como fotocatalizador Fenton heterogéneo para degradar atrazina empleando luz ultravioleta (UV) y luz visible (vis). Se utilizaron concentraciones iniciales de atrazina fue de 5 mg/L, 1.6 mM de H_2O_2 y 0.50 g/L de basalto para el proceso UV y 0.75 para vis, a un pH de 6. La eficiencia de degradación del proceso Foto-Fenton (UV) fue del 96%, mientras que, en el proceso Foto-Fenton (vis) fue del 55.7%, además de que, el basalto utilizando en UV puede reutilizarse hasta 3 veces. De manera similar, Reyes *et al.* (2024), utilizaron nanopartículas de $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ con tamaños de los 10 a los 50 nm para

degradar atrazina en solución acuosa empleando AOP acoplados a electrocatálisis, empleando una lámpara UV de Hg de 250 watts y una intensidad de corriente de 0.5 watts para los sistemas Electro-Fenton y Foto Electro-Fenton. Para la cinética de degradación de la atrazina se utilizó una concentración de 40 mg/L, 100 mg/L de nanopartículas $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ y una concentración del 0.4 % de H_2O_2 , en tiempos de 0 a 12 horas. Los resultados muestran que se obtuvo para el proceso Fenton (6 mg/L), Foto-Fenton (9 mg/L), Electro-Fenton (18 mg/L) y Foto Electro-Fenton (78 mg/L) de degradación respectivamente.

El uso de catalizadores y fotocatalizadores Fenton heterogéneos tiene ventajas como; precio y disponibilidad de la materia prima, propiedades físicas y químicas, área superficial y distribución de poros, actividad para la reacción, selectividad y regeneración (Ozkan, 2009). También, es importante destacar su fácil separación y reutilización, lo que los hace económicamente atractivos y ambientalmente sostenibles. A pesar de ello, existen algunas limitaciones como; lixiviación metálica, posible desactivación con el tiempo (fouling, envenenamiento del sitio activo), la lenta velocidad de reacción en la interfaz sólido/líquido del catalizador, lo cual, implica una limitación significativa para aplicaciones industriales (Da Rocha *et al.*, 2024), la transferencia de masa es limitada entre el catalizador y los reactivos y se requiere de un diseño y síntesis adecuado del catalizador. De ahí, la importancia de operar a condiciones reales de agua residual, y el desarrollo de modelos teóricos que expliquen la cinética y mecanismos de reacción en estos sistemas

1.5. ZEOLITAS Y SUS APLICACIONES AMBIENTALES

Las zeolitas son minerales naturales de origen volcánico abundantes en México y el mundo (Ostroumov *et al.*, 2003). La Asociación Mineralógica Internacional define las zeolitas como minerales cristalinos del grupo de los tectosilicatos, compuestos principalmente por aluminio, silicio, oxígeno. Su estructura está formada por una red de tetraedros enlazados formados por cuatro átomos de oxígeno alrededor de un catión. Esta red debe presentar cavidades abiertas en forma de canales y de jaulas; estas cavidades están usualmente ocupadas por moléculas de agua y cationes extra-reticulares (metales alcalinos o alcalinotérreos), que comúnmente son intercambiables como sodio, potasio, calcio o magnesio (Bosch *et al.*, 2011). Las zeolitas tienen un gran potencial en la ciencia e ingeniería de materiales, particularmente en aplicaciones ambientales debido a su estructura microporosa, alta estabilidad térmica y química, capacidad de intercambio iónico y propiedades de adsorción selectiva (Wang & Peng, 2010).

1.5.1. Características y propiedades de las zeolitas

Las zeolitas están conformadas por estructuras tridimensionales de aluminosilicatos cristalinos hidratados acomodados en tetraedros de $[\text{AlO}_4]^{-5}$ y $[\text{SiO}_4]^{-4}$ con canales y cavidades (Díaz-Guzmán *et al.*, 2020). Los iones (Al^{3+}) son bastante pequeños para ocupar la posición en el centro del tetraedro unido a cuatro átomos de oxígeno y la sustitución isomórfica de Al^{3+} por Si^{4+} genera una carga negativa. Esta carga es balanceada por cationes metálicos intercambiables de valencia 2^+ e inclusive 3^+ como lo son el Fe^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} y K^+ que se encuentran en las cavidades, poros y canales de la zeolita (Bosch *et al.*, 2011 y Shevtsova, 1991). Además, las zeolitas poseen alta capacidad de intercambio catiónico, hidratación y deshidratación, que no modifica su estructura fundamental (Breck, 1973; Paredes-Melesio *et al.*, 2019; Ríos-García y Badilla-Cruz, 1978; Tsitsishvili *et al.*, 1993).

Las zeolitas poseen porosidad uniforme (microporosidad), lo cual, les permite usarse como tamices moleculares ampliamente utilizadas como adsorbentes,

intercambiadores iónicos y catalizadores sin generar residuos tóxicos, especialmente en aplicaciones ambientales e industriales (Zvereva *et al.*, 2022). Al deshidratarse desarrollan en el cristal ideal, una estructura porosa con diámetros de 3 a 10 Å (microporos). Su estructura forma cavidades ocupadas por iones grandes y moléculas de agua con gran libertad de movimiento que permiten el intercambio iónico y la deshidratación reversible. Su estructura abierta les confiere gran capacidad para incorporar y ceder agua y cationes, sin cambios significativos en la estructura cristalina (Castaldi *et al.*, 2008). A los huecos abiertos de la estructura de la zeolita se introducen moléculas de agua sin participar en la cohesión de la red cristalina; se trata de “*agua zeolítica*” y de esta forma, las zeolitas forman espuma al calentarse, a esta propiedad se debe su nombre: “piedra que hierve” (Schifter *et al.*, 1988).

La composición general de las zeolitas se expresa mediante la fórmula $M_{m/z} [mAlO_2 \cdot nSiO_2] \cdot qH_2O$, donde “M” representa el catión intercambiable con carga +z y $[mAlO_2 \cdot nSiO_2]$ significa la estructura aniónica cristalina (Biblioteca *et al.*, 2023 y Yuna, 2016). Tsitsishvili *et al.* (1992), señala que la fórmula general de una zeolita es la que se presenta en la Ec (11).

$$M_{\frac{x}{n}} [Al_x Si_y O_{2(x+y)}] \cdot p H_2 O \quad \text{Ec (11)}$$

En donde: M= catión (Na^+ , K^+ , Li^+ y/o Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+}), n = la carga del catión, x = número de átomos de aluminio. y = número de átomos de silicio, p = número de moléculas de agua, x/y = 1 a 6, p/x = 1 a 4. Por otro lado, la serie de selectividad de las zeolitas se presenta en la Ec (12) (Ramos *et al.*, 2001).

$$(Cs^+ > NH_4^+ > Pb^{2+} > K^+ > Na^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+} > Ba^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+}) \quad \text{Ec (12)}$$

Los tetraedros de la zeolita $[AlO_4]^{-5}$ y $[SiO_4]^{-4}$ (unidos entre sí), suelen ilustrarse con una línea recta que representa el puente del oxígeno que conecta las dos unidades tetraédricas. Así pues, los seis tetraedros unidos de la Figura 1.7 se representan con un hexágono, al cual se le denomina anillo.

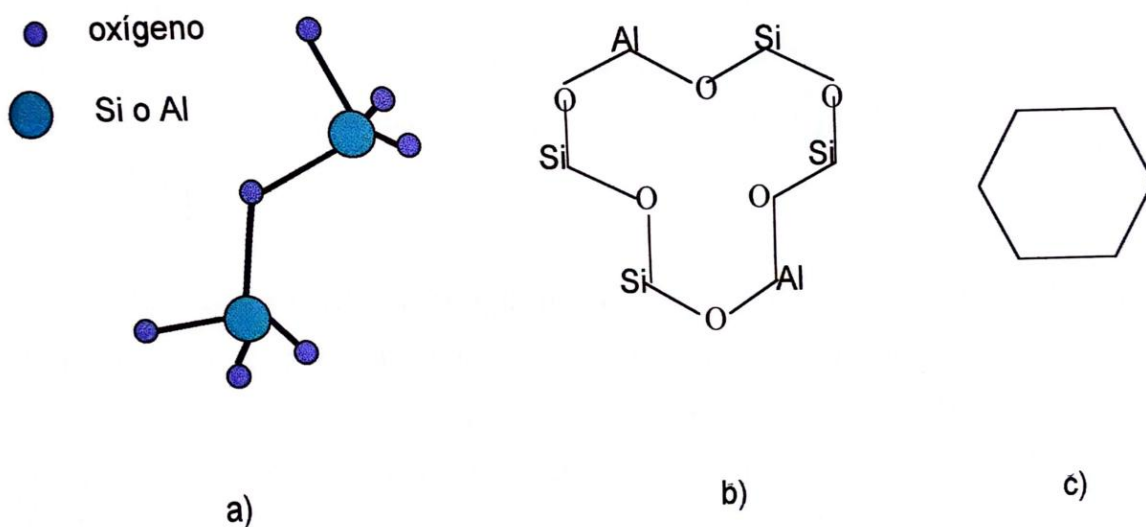


Figura 1.7 Unidades de construcción de la zeolita: a) dos tetraedros $\text{SiO}_4/\text{AlO}_4$ unidos a través de oxígeno, b) anillo de seis que contiene dos átomos de Al y cuatro de Si, c) versión abreviada del anillo

(Fuente: Breck., 1974)

Las propiedades de las zeolitas las han destacado en el campo de la ingeniería sanitaria para el tratamiento de aguas residuales (Alsulaili *et al.*, 2024; Arimi, 2017; Colella, 1999; Liu *et al.*, 2023; Wu *et al.*, 2024), en la preparación de catalizadores eficientes, asequibles y de fácil obtención los cuales también han sido utilizadas en la eliminación y absorción de contaminantes (Thomas *et al.*, 2021). Sin embargo, debido al bajo contenido de metales activos en las zeolitas, no pueden utilizarse directamente como catalizadores (Liu *et al.*, 2023), por lo que requieren un previo acondicionamiento para mejorar su eficiencia en el tratamiento de contaminantes orgánicos.

1.5.2. Clinoptilolita

La clinoptilolita con fórmula química $(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})_{2-3}\text{Al}_3(\text{Al}, \text{Si})_2\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ es una zeolita de origen natural, perteneciente al grupo de heulandita, tiene una relación $\text{Al}/\text{Si} \geq 4$ y una composición química $(\text{Na} + \text{K}) > \text{Ca}$ (Díaz-Guzmán *et al.*, 2020). La clinoptilolita de Tehuacán, Puebla (México), tiene una relación Al/Si de 4.5 y una Capacidad de Intercambio Cationico (CIC) de 2.46 meq/g (Zvereva *et al.*, 2021).

La clinoptilolita está conformada por un sistema de canales en dos dimensiones, denominados como, canales A y B, los cuales están conformados por 10 y 8 estructuras individuales, asimismo, se tiene un canal C de 8 unidades que se encuentra paralelo a los del par A-B (Tsitsishvili *et al.*, 1992), como se muestra en la Figura 1.10. Los cationes hidratados como Ca^{2+} , Na^+ , K^+ y Mg^{2+} pueden entrar libremente en los canales A y B y ocupar determinados sitios denominados M1, M2, M3 y M4. Entonces, en la estructura de la clinoptilolita se encuentran cuatro lugares determinados por; M1 ocupado por Na^{2+} y Ca^{2+} , M2 ocupado por Ca^{2+} , M3 ocupado por K^+ y H_2O y M4 ocupado por Mg^{2+} . En la Figura 1.8 se muestra la estructura de la clinoptilolita-heulandita.

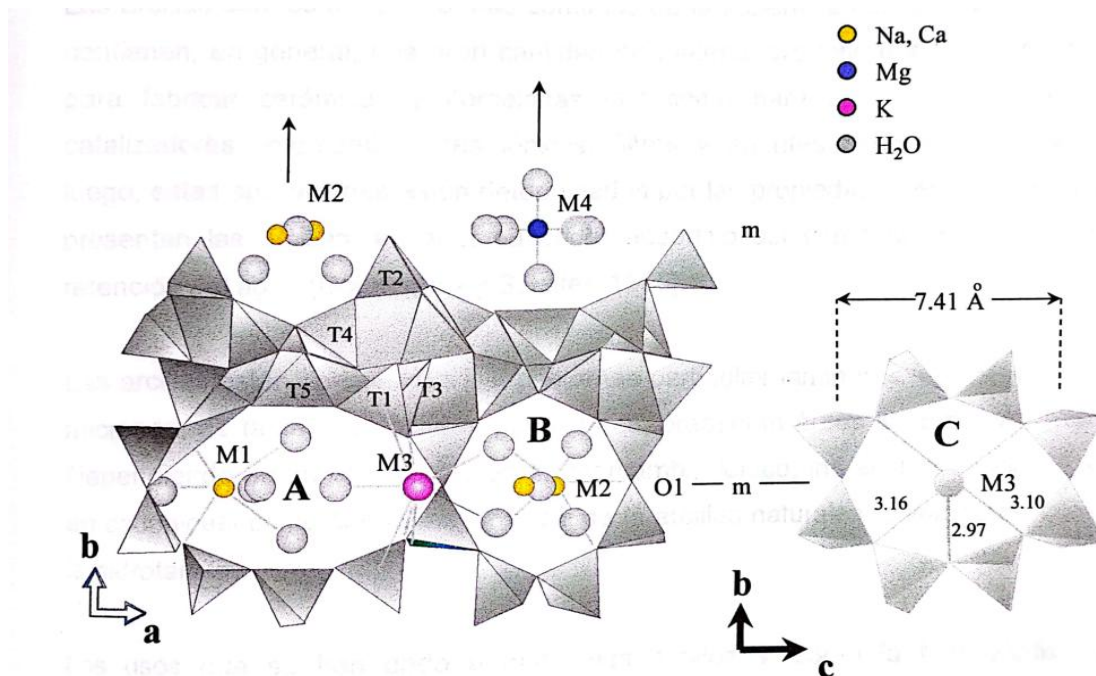


Figura 1.8 Estructura de la clinoptilolita-heulandita

(Fuente: Breck, 1974)

En la Tabla 1.10, se muestran algunas de las propiedades de las clinoptilolitas.

Tabla 1.10 Propiedades de la clinoptilolita

PROPIEDADES FÍSICAS	
Dureza	3.5 – 4 (Mohs)
Densidad	2.1 - 2.2 g/cm ³ (medida) 1,96 g/cm ³ (calculada)
Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC)	0 a 650 meq/100g
COMPOSICIÓN QUÍMICA	
Fórmula	(Na, K, Ca _{0.5} , Ba _{0.5} , Mg _{0.5}) ₆ (Al ₆ Si ₃₀ O ₇₂) · 20H ₂ O
Elementos químicos	Na, K, Ca, Al, Si, O, H
Contenido típico de la celda unitaria	Na ₆ ((AlO ₂) ₆ (SiO ₂) ₅₀) · 24 H ₂ O
Variaciones	K ⁺ , Na ⁺ < Ca ²⁺ < Mg ²⁺
Relación Si/Al	4.25 a 5.25
Composición química elemental	Ca: 0.88%, H: 1.77%, H ₂ O: 15.83%, K: 2.01%, Na: 2.36%, Si: 27.79%, O: 56.29%, Al: 8.90%,
DATOS CRISTALOGRAFICOS	
Simetría	Monoclínica
Volumen de la celda unitaria	2100 Å
Densidad	2.16 g/mL
MORFOLOGÍA	
Volumen del poro	0.34 cm ³ de agua/cm ³ de cristal
Diámetro del poro	2 a 12 Å
Diámetro de cavidades	6 a 12 Å
Superficie interna	500-1000 m ² /g
Capacidad de adsorción	< 0.35 cm ³ /g
Estabilidad térmica	Desde 200°C hasta más de 1000°C

(Fuente: Tsitsishvili *et al.*, 1992; Breck, 1974; Haggerty y Bowman, 1994; Olguin, 2004)

Una relación baja Si/Al (más Al) en la zeolita clinoptilolita incrementa los sitios de intercambio catiónicos, mejorando la adsorción de metales. En cambio, una relación alta Si/Al (más Si) la vuelve más hidrofóbica, favoreciendo la adsorción de contaminantes orgánicos (Abatal *et al.*, 2019). Sin embargo, al aumentar la relación Si/Al por tratamiento ácido, la desalumina, mejorando las propiedades texturales (área superficial, porosidad), pero se reduce la capacidad y velocidad de adsorción iónica (Salimi *et al.*, 2022).

1.5.3. Catalizadores a base de zeolita férrica en procesos Foto-Fenton

Es posible diseñar catalizadores sintetizando y modificando materiales porosos que pueden actuar como tamices moleculares y que, además, permitan reducir los costos operacionales en un sistema de tratamiento de aguas residuales, reducir la energía de activación y aumentar la velocidad de eliminación y/o degradación de contaminantes orgánicos. Las zeolitas brindan una gran superficie específica, uniformidad y distribución de tamaño de poros, canales y cavidades (Biblioteca *et al.*, 2023), debido a esto, tienen la propiedad de actuar como tamices moleculares, separando y almacenando moléculas orgánicas (Lu *et al.*, 2021). Además, las zeolitas, se pueden recuperar fácilmente después del procedimiento de activación con H_2O_2 debido a su insolubilidad en el medio acuoso.

Biblioteca *et al.* (2023) y Schifter *et al.* (1988) señalan que, el proceso para la preparación de catalizadores Fenton basados en zeolitas (CFZ), consiste en someter en tratamientos de purificación a la zeolita tras el proceso de la fase cristalina, posteriormente, se modifica mezclándola con una solución de NaNO_3 o NaCl , para finalmente, producir un intercambio catiónico completo a favor de Na^+ , generando Na-Zeolita. Por lo tanto, Na-Zeolita muestra una mayor eficiencia de intercambio catiónico, en particular, una mayor selectividad hacia cationes multicargados y típicamente tienen una mayor capacidad de sorción hacia cationes de elementos de transición d y f (Stota *et al.*, 2023). Entonces, los iones Na^+ , K^+ , Ca^+ , Mg^+ , presentes en las cavidades y canales internos de la estructura de la zeolita son reemplazados por Fe^{2+} o Fe^{3+} principalmente (Ayoub *et al.*, 2018). Entre los metales de transición más utilizados, se encuentra el hierro y el cobre, sin embargo, el hierro se considera una opción viable debido a sus consideraciones económicas, ambientales y de alta eficiencia, usándose ampliamente en procesos Fenton (Shangguan *et al.*, 2022).

El uso de zeolitas permite servir de soporte para los iones de hierro; la presencia del hierro aumenta la disponibilidad de sitios activos en los CFZ. Existen diversos métodos para la preparación de CFZ, sin embargo, los más utilizados son el sol-gel,

coprecipitación, impregnación, precipitación, Deposición Química en Fase de Vapor (CVD), hidrotermal, deposición electroquímica, síntesis asistida por plantillas, cada uno con sus ventajas y desventajas (Ahmad *et al.*, 2025). Zhu *et al.* (2020), mencionan que, los catalizadores CFZ sintetizados por los métodos de impregnación y precipitación pueden causar la aglomeración de especies metálicas y desafortunadamente, que se lixivien, ocasionando contaminación secundaria y evidentemente, que disminuya la eficiencia de estos catalizadores. Por otra parte, Zhou *et al.* (2013) y Zhu *et al.* (2020), señalan que, los CFZ preparados por métodos hidrotermales para efectuar el intercambio catiónico permite que los catalizadores tengan una mayor dispersión de las especies del metal y una mayor estabilidad. Ahora, los catalizadores Fenton a base de zeolita enriquecidos con hierro (CFZ-Fe) son materiales zeolíticos que contienen iones de hierro ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) en su estructura o sobre su superficie. Se preparan comúnmente a partir de zeolitas naturales como la clinoptilolita, mordenita o zeolita Y; la presencia de hierro puede estar como $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ intercambiable, óxidos de Fe, o complejos coordinados (Ikhlaiq *et al.*, 2019).

Sin embargo, los CFZ-FFe han sido muy eficientes para degradar contaminantes orgánicos en solución acuosa (Fareed *et al.*, 2021). En la Tabla 1.11 se ilustran algunos ejemplos de sus aplicaciones.

Tabla 1.11 Catalizadores de zeolita férrica para la degradación de contaminantes en solución acuosa

Catalizador	Método de acondicionamiento	Proceso	Aplicaciones ambientales	Referencia
Fe ³⁺ -Zeolita (Clinoptilolita)	Impregnación en solución ácida (pH 2.5) usando FeCl ₃	Fenton heterogéneo	Degradación de Glifosato	Domenzain-González <i>et al.</i> (2017)
Fe ³⁺ -Zeolita (Clinoptilolita)	Intercambio iónico con FeCl ₃ y activada con H ₂ O ₂	Fenton heterogéneo	Degradación de colorantes: Red-40, yellow-5	Torres-Pérez <i>et al.</i> (2007)
Fe ₃ O ₄ -Zeolita (Clinoptilolita)	Impregnación húmeda de nanopartículas de Fe ₃ O ₄	Fenton heterogéneo	Degradación de antibiótico Oflaxacino	Dhahawi Ahmad <i>et al.</i> (2020)
Fe ³⁺ -Zeolita (Clinoptilolita)	Intercambio iónico con solución de Fe(NO ₃) ₃ secado y calcinación	Fenton heterogéneo	Degradación de colorante AO-7	Neyens & Baeyens, (2003)
Fe-zeolita Y	Impregnación incipiente con Fe(NO ₃) ₃ y posterior se calcinación a 500 °C	Fenton like	Degradación de fenol en solución acuosa	Yang <i>et al.</i> (2019)

A pesar de las altas eficiencias de los CFZ-Fe para degradar colorantes, fármacos y otros contaminantes orgánicos, son limitadas las investigaciones sobre su aplicación en la degradación de herbicidas, específicamente atrazina, por lo que, se necesita, seguir investigando su uso. Por otro parte, el uso de CFZ-Fe como fotocatalizadores puede ser una estrategia eficiente, sustentable y prometedora para degradar el herbicida atrazina en solución acuosa, debido a las fuentes de energía que los activan (luz solar, luz UV) en procesos catalíticos. En la Tabla 1.12 se presentan algunos ejemplos de aplicaciones de CFZ-Fe empleados como fotocatalizadores para degradar diferentes contaminantes orgánicos en solución acuosa, incluyendo la atrazina.

Tabla 1.12 Fotocatalizadores de zeolita férrica para la degradación de contaminantes en solución acuosa

Fotocatalizador	Método de acondicionamiento	Proceso	Aplicaciones ambientales	Referencia
Zeolita Z4A cargada con Fe^{2+} (Fe-Z4A)	Impregnación incipiente con FeSO_4	Foto Fenton 365–600 nm (UV-vis)	Degradación de safranina textil	Ihklaq <i>et al.</i> (2019)
Fe^{3+} -Zeolita (mordenita heulandita)	Calcinación de zeolita natural con impregnación de FeCl_3 y tratamiento térmico (300–700 °C)	Foto Fenton UV ~254 nm	Degradación de colorante RB-5	Domenzain-Gonzalez <i>et al.</i> (2019)
Y-Fe	Impregnación húmeda con Fe	Solar Foto-Fenton	Degradación de Tartrazina	Nippes <i>et al.</i> (2024)
Fe^{3+} -Zeolita (Clinoptilolita)	Intercambio iónico con FeCl_3	Solar Foto-Fenton	Degradación de azul índigo	Galicia-Cárdenas (2022)
Fe_2O_3 -Zeolita (Clinoptilolita)	Impregnación húmeda con Fe_2O_3	Solar Foto-Fenton	Degradación de colorantes: AB1, AO-1, AR-18	Zhou <i>et al.</i> (2024) y Mohamed <i>et al.</i> (2022)

Como se aprecia en la Tabla 1.12 las investigaciones de CFZ como fotocatalizadores para degradar atrazina en solución acuosa son limitadas debido a la baja afinidad entre la zeolita y la atrazina, y a la complejidad de los sistemas heterogéneos. Además, la mayoría de los estudios priorizan materiales más conocidos como TiO_2 , y hay poca inversión y continuidad en esta línea de investigación, porque en muchas regiones del mundo el foco de investigación está en fármacos, colorantes, metales pesados o microplásticos, que generan más atención social o regulatoria.

1.6. MODELOS CINÉTICOS DE DEGRADACIÓN

En los procesos Fenton asistidos por energía solar se lleva a cabo un proceso de fotocatalisis, ésta es una reacción fotoquímica que convierte la energía solar en energía química en la superficie de un catalizador (Páez & Taborda, 2016). Durante el proceso tienen lugar reacciones de oxidación-reducción. El proceso heterogéneo se caracteriza por la formación en la superficie del catalizador de compuestos químicos intermedios de composición no estequiométrica unidos a la superficie con distintas energías de enlace (Aguilar, 1985). En un proceso foto catalítico se efectúan las siguientes etapas:

- 1) Difusión: Se refiere al transporte de las sustancias reactantes a la superficie del catalizador.
- 2) Adsorción de sustancias reactantes
- 3) Transformación catalítica sobre la superficie
- 4) Degradación de las sustancias reactantes en productos de reacción en la superficie del catalizador.

Benzaquén *et al.* (2014), mencionan que, las expresiones matemáticas de las velocidades de reacción en la degradación del herbicida atrazina por el proceso Fenton y Foto-Fenton, resultan al aplicar las siguientes hipótesis:

- 1) Aproximación de estado pseudo estacionario (EE) aplicado a los radicales ($\bullet\text{OH}$) y ($\text{HO}_2\bullet$)
- 2) Las reacciones de terminación radical-radical son despreciadas respecto a las reacciones de propagación.
- 3) El oxígeno se encuentra en exceso.
- 4) La reacción de interacción entre el H_2O_2 y el radical hidroperóxido es despreciada.

Además, Li *et al.* (2023), afirman que, la cuantificación sistemática de la dinámica de la adsorción y degradación, la adsorción y descomposición de H_2O_2 y el enlace

y lixiviación del hierro en dos fases es un requisito previo para evaluar la capacidad de los procesos Fenton heterogéneos. En tal sentido, la degradación de los pesticidas se atribuye a diferentes procesos operativos, como la dilución con agua no contaminada, la adsorción en material particulado, la descomposición dependiente de la temperatura y el pH, y el proceso de oxidación avanzado empleado (Shawaqfeh *et al.*, 2010). Chan y Chu (2003), sostienen que, la velocidad de decaimiento de la atrazina y la capacidad de oxidación del reactivo de Fenton dependen de la concentración de Fe y H₂O₂, asimismo, la cinética de remoción de la atrazina se inicia con un rápido decaimiento, haciéndose más lenta a medida que avanza la remoción.

1.6.1. Modelo cinético de primer orden

De acuerdo con Tunç *et al.* (2012) y Khan *et al.* (2019), el modelo cinético de primer orden se propone en las siguientes ecuaciones:

$$\frac{dC_t}{dt} = -K_1 C_t \quad \text{Ec (13)}$$

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = K_1 t \quad \text{Ec (14)}$$

Donde:

C₀ (mg/L) y C_t (mg/L) = Concentraciones del contaminante en un tiempo inicial 0 y un tiempo t, respectivamente.

K₁= Constante de velocidad de primer orden (en cuanto al tiempo necesario para completar la reacción).

t (min)= Tiempo en el que ocurre la reacción.

Ahora, la constante de velocidad del modelo de primer orden para la degradación de la atrazina se obtiene aplicando un análisis de regresión lineal con ln (C₀/C_t) en el eje y, versus t en el eje x. Entonces, la constante K₁, se obtiene de la pendiente de la ecuación de la recta.

1.6.2. Modelo cinético de segundo orden

Citando a García-Rodríguez *et al.* (2016) y Dat *et al.* (2023), siguieron el modelo cinético de segundo orden para evaluar la cinética de degradación de contaminantes persistentes en aguas residuales, por lo que, se toma como base las siguientes ecuaciones:

$$\frac{dC_t}{dt} = -K_2 (C_t)^2 \quad \text{Ec (15)}$$

$$\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_0} = K_2 t \quad \text{Ec (16)}$$

Donde:

C_0 (mg/L) y C_t (mg/L) = Concentraciones del contaminante en un tiempo inicial y un tiempo t respectivamente.

K_2 = Constante de velocidad de la ecuación de pseudo segundo orden.

t (min)= Tiempo en el que ocurre la reacción.

Esplugas *et al.* (2002) y Khan *et al.* (2017), indican que, la constante de velocidad de segundo orden del radical ($\bullet\text{OH}$) con contaminantes orgánicos está en el rango de 10^8 a $10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y se ha calculado que su concentración en estado estacionario es de 10^{-12} a 10^{-10} en AOP.

1.6.3. Modelo cinético de Behnajady-Modishahla-Ghanbery

El modelo cinético de Chan y Chu, más comúnmente conocido como *Behnajady-Modishahla-Ghanbery* (BMG) se desarrolló como una forma de evaluar la degradación de contaminantes mediante la reacción clásica de Fenton (Chan y Chu, 2003). El modelo BMG es uno de los modelos más utilizados en la degradación de herbicidas (Chan y Chu, 2003; Bautista-García *et al.*, 2025; Phouthavong *et al.*, 2023; Castillo-Suarez *et al.*, 2021; Linares-Hernández *et al.*, 2022) y colorantes que sugieren dos etapas importantes en los procesos Fenton, dadas por la siguiente ecuación matemática:

$$\frac{C_t}{C_0} = 1 - \frac{t}{a+bt} \quad \text{Ec (17)}$$

a = Velocidad inicial (relacionada con la cinética de reacción; un valor bajo de **a** indica una eliminación rápida, en su primera etapa).

b = Velocidad máxima teórica (relacionada con la oxidación)

C_t = Concentración de color en el tiempo

C₀ = Concentración inicial

2. MÉTODO

Las etapas desarrolladas en este proyecto se presentan en la figura 2.1.

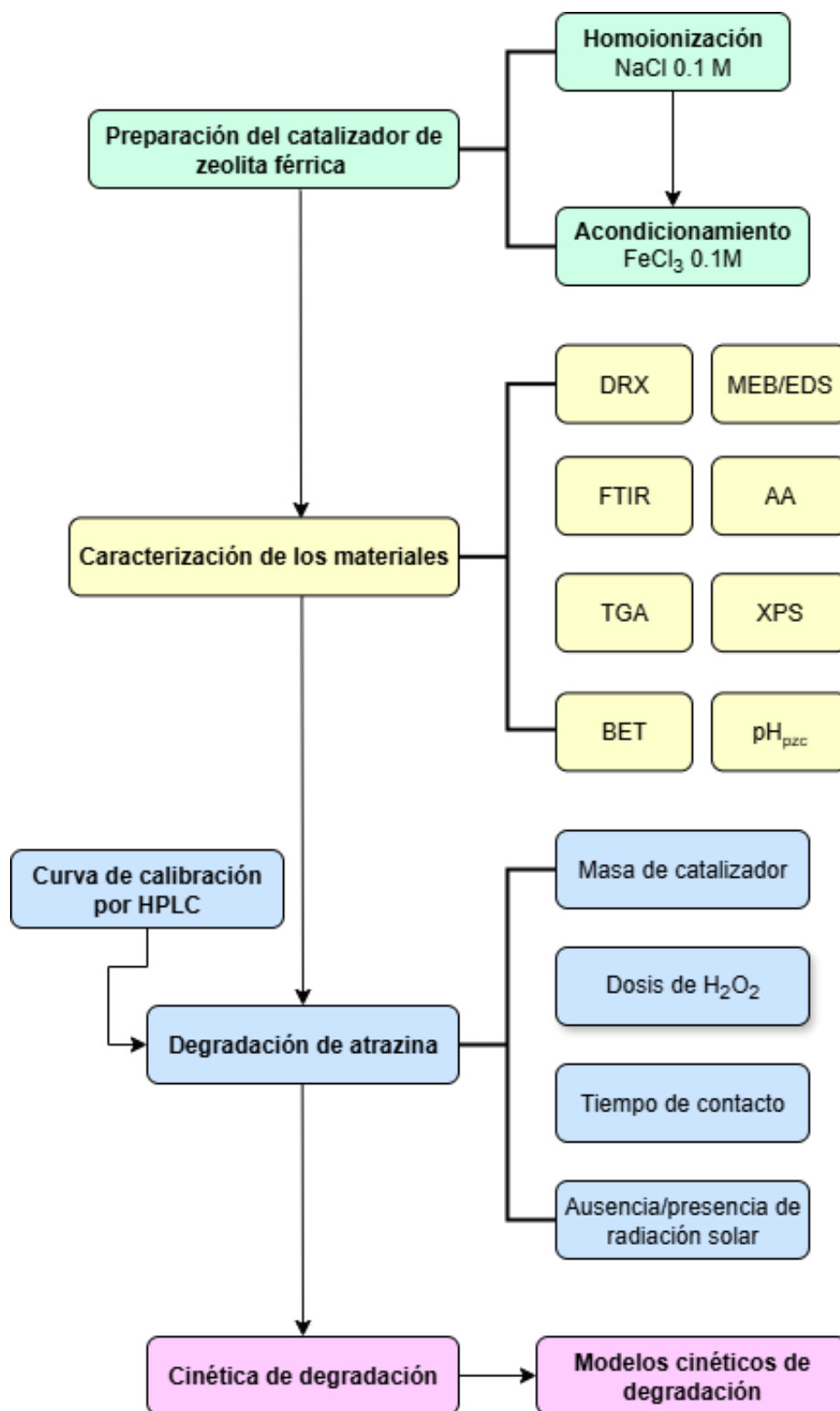


Figura 2.1 Metodología Experimental

2.1. PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR DE ZEOLITA FÉRRICA

2.1.1. Molienda y tamizado

El material empleado en esta investigación corresponde a una zeolita natural tipo clinoptilolita procedente Tehuacán Puebla. El material zeolítico se molió y tamizó. La molienda se realizó en un mortero de ágata y luego se tamizó para obtener una partícula media de malla 200.

2.1.2. Homoionización

Para llevar a cabo el acondicionamiento, se tomaron 50 g de zeolita tipo clinoptilolita (malla 30), y se pusieron en contacto con 500 mL de una solución de NaCl 0.1 M a reflujo, durante 3 h. Al cabo de este tiempo, se dejó enfriar y las fases se separaron. Se agregarán otros 500 mL de solución NaCl 0.1 M repitiendo el mismo procedimiento, para tener un total de 6 h de reflujo. Al finalizar el tiempo se dejó enfriar y se decantó el sobrenadante.

2.1.3. Acondicionamiento férrico

Posteriormente, el material previamente acondicionado con NaCl (50 g) se puso en contacto con 500 mL de solución 0.1 M de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en condiciones de reflujo durante 3 h (dos veces).

2.1.4. Lavados

La zeolita obtenida de la homoionización con NaCl y acondicionada con $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se colocó en una membrana de diálisis de celulosa marca Sigma-Aldrich avg. Flat width 76 mm (3.0 in), posteriormente se lavó en varias ocasiones con agua desionizada para garantizar la eliminación de los iones cloruros, lo cual se verificó mediante la prueba de nitrato de plata (AgNO_3), la cual consistió en la adición de unas gotas de nitrato de plata 0.1 M a una muestra de 10 mL de la solución de lavado. Este procedimiento se repitió hasta que la solución de lavado no presentara precipitado blanco característico del AgCl. Después se secó a 80°C por 24 h.

2.2. CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR DE ZEOLITA FÉRRICA

2.2.1. Difracción de rayos X (DRX)

Los materiales se caracterizarán por difracción de rayos X (DRX) empleando un difractómetro Siemens D-5000 utilizando radiación $K\alpha$ de cobre y un monocromador de grafito Siemens AG, Alemania, así como determinar su estructura cristalina.

2.2.2. Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)

Los análisis se realizaron en un espectrómetro de absorción infrarroja con transformada de Fourier Varian (FTIR Varian 640-IR) con base de diamante y accesorio ATR (reflectancia total atenuada).

2.2.3. Análisis termogravimétrico (TGA)

Para realizar el análisis termogravimétrico de la zeolita natural y modificada, esta última fue secada en una estufa a 80°C durante 24 horas. El análisis se realizó en el equipo TGA modelo Q500IR, TA Instruments con una velocidad de calentamiento de 10°C/min y un intervalo de temperaturas entre 0 y 1000°C.

2.2.4. Área específica por el método BET

Para determinar el área específica, diámetro promedio de poro y volumen total de poro de la zeolita natural y modificada se empleó el método de Brunauer-Emmet-Teller (técnica estándar multipuntos de adsorción de nitrógeno BET), en un equipo Micromeritics Gemini 23600.

2.2.5. Microscopia electrónica de barrido (MEB) y microanálisis elemental (EDS)

Para determinar la composición química y la microestructura de los materiales, se analizarán muestras de la zeolita natural, de la zeolita modificada con la sal de hierro. Las muestras se observarán en un microscopio electrónico de barrido JEOL modelo JSM-7600F.

2.2.6. Microscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Para corroborar la información del estado químico de los elementos en la muestra se analizarán muestras de la zeolita natural, de la zeolita modificada con la sal de hierro. Las muestras se analizaron en un equipo de Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) Thermo Scientific, con una fuente de Rayos X de Aluminio K-Alpha.

2.2.7. Punto de carga cero (pH_{pzc})

La determinación se realizó por el método de Álvarez-García *et al.* (2020). El procedimiento consistió en agregar una masa de 50 mg de muestra de zeolita natural Ze-Nat y el catalizador Ze-Fe en viales Falcon cilíndricos de 100 mL a los que se le añadió 25 mL de solución NaOH o HCl a una concentración 0.1 M según corresponda, las cuales fueron utilizadas para ajustar el pH en el rango de 3 a 11, usando un potenciómetro de la marca Thermo Fisher y registrándose como pH inicial. Las muestras fueron agitadas en un agitador orbital Unimax 1010 de la marca Heidolph durante 24 horas, a 30 °C y 200 rpm. Al finalizar, se separó el sobrenadante y se le determinó el pH final. El punto de carga cero se obtuvo de la gráfica $\Delta pH (= pH_{final} - pH_{inicial})$ vs $pH_{inicial}$.

2.3. CURVA DE CALIBRACIÓN DE ATRAZINA POR HPLC

Para la curva de calibración de atrazina por medio de Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución (HPLC) se preparó una solución madre utilizando un estándar de atrazina con una concentración inicial de 100 mg/L en un volumen de aforo de 25 mL. Se trabajaron quince estándares a partir de la solución madre con concentraciones de 0.005, 0.01, 0.02, 0.04, 0.05, 0.06, 0.08, 0.1, 0.5, 0.8, 1, 1.5, 2, 2.5 y 3 mg/L en un aforo de 25 mL respectivamente. Se determinaron las concentraciones del atrazina en solución usando un equipo HPLC, Infinity 1260 de Agilent con un detector de luz UV-visible (190-700 nm) en línea con hasta cinco longitudes de onda simultáneas y/o un detector por dispersión de luz evaporativa (ELSD, por sus siglas en inglés).

2.4. DEGRADACIÓN DE ATRAZINA EN SOLUCIÓN ACUOSA MEDIANTE UN PROCESO SOLAR FOTO-FENTON HETEROGÉNEO

Las pruebas de degradación se estudiaron bajo la influencia de la radiación solar en reactores tipo batch con capacidad de 15 mL. Se preparó una solución madre con una concentración inicial de 100 mg/L de atrazina ANSA en agua MilliQ®, y se almacenó en un frasco ámbar a temperatura ambiente. Los experimentos se realizaron en solución acuosa con una $C_i^{ATZ} = 0.5$ mg/L evaluando los siguientes efectos:

- a) **masa del catalizador** de 100, 150 y 200 mg de Ze-Fe
- b) **dosis de H_2O_2** de 50, 100, 200 y 300 uL
- c) **ausencia y presencia de radiación solar**
- d) **diferentes tiempos de contacto**; 2, 4, 8, 12 y 24 h

Los experimentos se realizaron en lotes por triplicado sin modificar el pH. Los sobrenadantes se centrifugaron para separar las fases y la lectura se realizó por HPLC para la determinación de la concentración de atrazina.

2.5. CINÉTICA DE DEGRADACIÓN

La cinética de degradación se realizó bajo las siguientes condiciones; 10 mL de solución acuosa con una $C_i^{ATZ} = 0.5$ mg/L, 200 uL de H_2O_2 (30% p/p) y 150 mg de Ze-Fe en tiempos de contacto de 2, 4, 8, 12 y 24 h. Se evaluaron diferentes procesos; adsorción (ATZ + Ze-Fe), oxidación (ATZ + H_2O_2), Foto-Fenton (ATZ + Ze-Fe + H_2O_2 + luz solar) y Fenton (ATZ + Ze-Fe + H_2O_2). Estos procesos permiten entender el rol y la eficiencia de cada componente en la remoción o degradación de la atrazina. Por medio de la adsorción podemos saber si hay una interacción electrostática entre el catalizador y la atrazina, esto determina si el catalizador puede remover la atrazina por interacciones físicas (adsorción), sin necesidad de reacciones químicas, la oxidación nos indica si el H_2O_2 puede degradar la atrazina sin activación, el Fenton permite medir la eficiencia del sistema sin luz solar, y finalmente, el Foto-Fenton (luz solar) permite analizar el sistema completo con activación por luz. Los experimentos se realizaron en lotes por triplicado.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el siguiente apartado se muestran los resultados obtenidos de la caracterización del mineral natural y del catalizador de zeolita férrica, las pruebas de degradación de atrazina en solución acuosa mediante un proceso Solar Foto-Fenton heterogéneo y finalmente, la cinética de degradación.

3.1. MATERIALES

A continuación, en la Tabla 3.1, se muestran los materiales obtenidos. Cabe destacar que, posterior al secado del catalizador Ze-Fe se tamizó a un tamaño de malla 200 ($\sim 74 \mu\text{m}$ o 0.074 mm).

Tabla 3.1 Materiales zeolíticos y su identificación

		
Z-Nat: Zeolita natural	Ze-Na: Zeolita homoionizada con NaCl en condiciones de reflujo	Ze-Fe: Zeolita acondicionada con FeCl_3 en condiciones de reflujo (previamente sódica)

3.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

3.2.1. Difracción de rayos X (DRX)

Citando a Tsitsishvili (1992), los componentes más comunes (tabla 3.2) presentes en minerales zeolíticos son los siguientes:

Tabla 3.2 Fases cristalinas presentes en las zeolitas

Montmorillonita	Estilbita	Erionita	Cuarzo
Natrolita	Cristobalita	Celadonita	Sanidina
Chabacita	Ferrierita	Mordenita	Filipsita
Laumontita	Clinoptilolita	Analcima	Calcita

El análisis mineralógico de difracción de rayos X (DRX) permite identificar el tipo de sistema cristalino y composición mineralógica del material catalítico. Las fases cristalinas identificadas en la zeolita natural (clinoptololita) de Tehuacán, Puebla (México), fueron reportadas por Ortega-Aguirre *et al.* (2022), las cuales coinciden con las tarjetas PDF identificadas en el DRX del catalizador Ze-Fe (Figura 3.1). En la figura 3.1 se presenta el difractograma de Ze-Fe, en el cual se identificó cuarzo (PDF 05-0490), y clinoptilolita (PDF 13-0304) principalmente. Sin embargo, también se presentaron otras fases cristalinas como Corundum Syn (PDF 89-3072), Albita Calciana (PDF 20-0548), Anortita Sódica (PDF41-1481) y Gehlenita (PDF 89-6887). Lo anterior concuerda con lo que reporta Leyva-Ramos *et al.* (2001), pues, establecen que un material zeolítico de San Luis Potosí contiene como fase principal a la clinoptilolita, sin embargo, presenta ciertas impurezas como cuarzo, calcita y feldespatos. San Martin *et al.* (2021), identificaron los dos picos característicos del cuarzo a 23 y $26^\circ 2\theta$ y los correspondientes a la clinoptilolita a 9.8 , 11.2 y $19.1^\circ 2\theta$ en una muestra de clinoptilolita férrica, similares a los que se identificaron en la figura 3.1 a los 20 , 21 y $26^\circ 2\theta$ para cuarzo y 10 , 11 y $19^\circ 2\theta$ para clinoptilolita. En tal sentido Hernández-Francisco *et al.* (2021) identificaron picos definidos para la clinoptilolita de Tehuacán, Puebla en el rango de 10 - $50^\circ 2\theta$ en el patrón DRX.

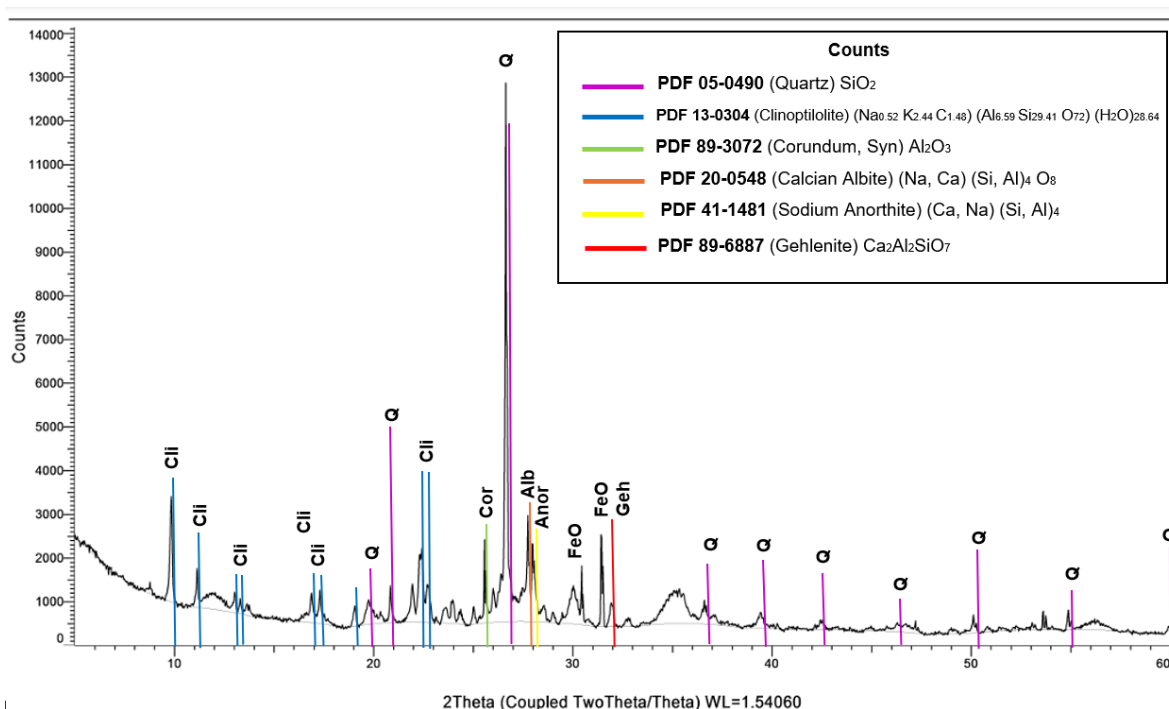


Figura 3.1 Difractograma del catalizador Ze-Fe

También se confirma la presencia de Fe³⁺ como óxidos de hierro (FeO) en 30° y 31° 2θ, pues investigaciones relacionadas sugieren que la presencia de hierro se localiza comúnmente en el intervalo de 40 a 50° 2θ (Nairat *et al.*, 2015), no obstante, mediante FTIR y XPS se confirma que estos óxidos de hierro pueden estar presentes como Fe₂O₃ y Fe₃O₄ (Figura 3.4 y 3.11), Ahora, esto, se corrobora por el análisis elemental en EDS y AA (Tablas 3.8 y 3.9). Estos resultados sugieren que la composición mineralógica persistió después de los tratamientos con soluciones de cloruro de sodio y cloruro de hierro, lo cual, confirma que el acondicionamiento afecta principalmente las concentraciones de los cationes intercambiables (Tabla 3.8) sin causar alteraciones estructurales a la clinoptilolita, tal como indican Díaz-Nava *et al.* (2005) y Solache-Ríos *et al.* (2010).

3.2.2. Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR).

Mediante la técnica de Espectroscopia de Infrarrojo (IR) se caracterizaron los materiales sólidos como la atrazina grado comercial de ANSA con el 97.80% de pureza, la zeolita natural, sódica y férrica, acondicionadas por tres métodos de preparación de catalizadores.

El espectro FTIR de la molécula de atrazina (Figura 3.2) muestra claramente los grupos funcionales presentes en la molécula de atrazina, entre ellos las aminas (N-H) a los 3247.53 cm^{-1} , las cadenas laterales alquil e isopropil (C-H) a los 2970.80 cm^{-1} , el anillo triazínico (C=N) a los 1538.91 cm^{-1} , enlaces C-N y C-Cl a los 1127.28 y 990.26 cm^{-1} respectivamente, y vibraciones característicos de la estructura del anillo.

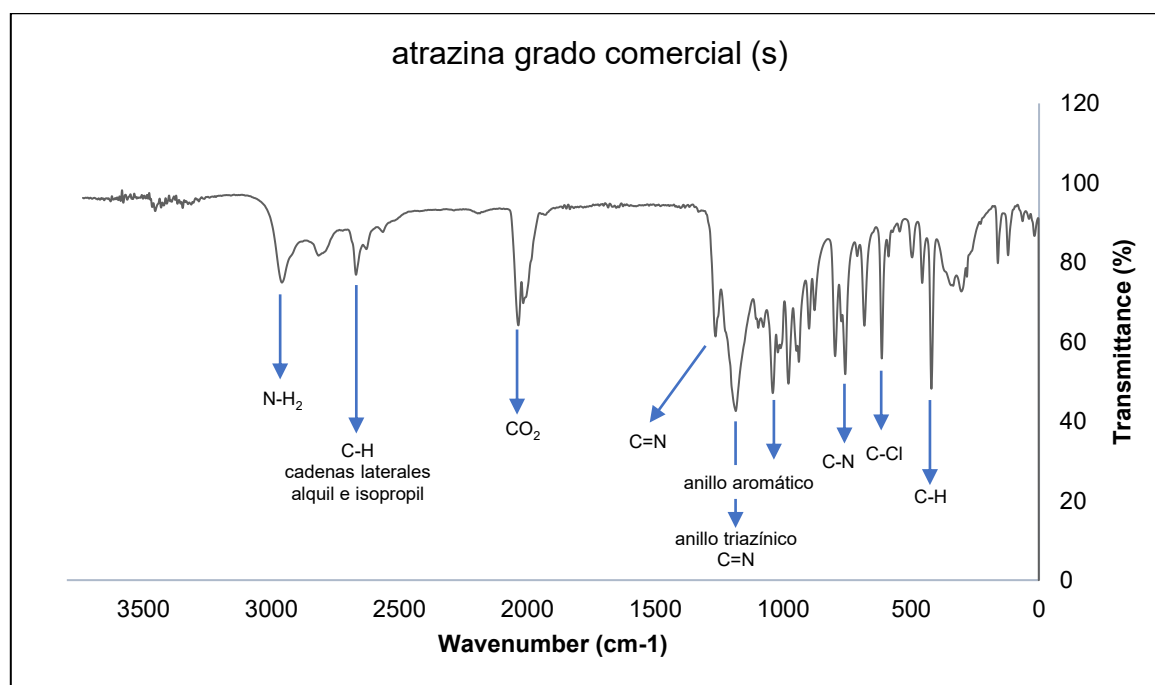


Figura 3.2 Espectro de infrarrojo (IR) de la atrazina grado comercial (s)

En la figura 3.3. se presenta el espectro IR de la zeolita natural tipo clinoptilolita de Tehuacán (Puebla) de México, encontrándose los grupos funcionales característicos de estos aluminosilicatos. Además, se observa que las señales de

los grupos OH, que oscilan entre los 3500 y 1640 cm^{-1} son mínimas, ya que la muestra de zeolita clinoptilolita se encontraba perfectamente seca, sin embargo, se distinguen algunos grupos Si-OH, Si-O-Al de los 2881 a los 2972 cm^{-1} . Es importante aclarar que, la zeolita, por su naturaleza presenta agua intersticial, y esta se detecta principalmente en las bandas de 1616 cm^{-1} y 1400 cm^{-1} , las cuales corresponden a la vibración de estiramiento de los grupos OH, de acuerdo con lo reportado por Legorreta-García *et al.* (2024) y Vega *et al.* (2018).

También se detecta una señal en 1416 cm^{-1} , que corresponde al enlace Al-OH y a los 1000 cm^{-1} se detecta una vibración de estiramiento simétrico de los grupos Si-O y Si-O-Al. Lo anterior, pudo ser contrastado con lo reportado por Montes-Luna *et al.* (2015) y Caballero-Dorantes *et al.* (2023), quienes, en muestras de zeolita tipo clinoptilolita detectan un estiramiento similar del SiO_4 a los 1040 cm^{-1} . Por otra parte, a los 874 cm^{-1} y a los 786 cm^{-1} se detectan señales del grupo O-Si-O, a los 700 cm^{-1} del grupo Si-O-Al y a los 420 cm^{-1} vibraciones del grupo O-Si-O. Por su parte Montes-Luna *et al.* (2015) detectaron las señales de esos enlaces, pero a los 790, 580 y 470 cm^{-1} respectivamente. Caballero-Dorantes *et al.* (2023), consideran que las señales detectadas a 790 y 470 cm^{-1} corresponden a vibraciones de estiramiento y flexión de los grupos O-Si-O y Si-O-Al, añadiendo que la señal a 580 cm^{-1} corresponde vibraciones de torsión del grupo O-Si-O. Paralelamente López-Morales (2021) expresa que el estiramiento simétrico de los enlaces Si-O-Al en la banda de absorción de 598 cm^{-1} está asociada a los tetraedros de SiO_4 y AlO_4 que forman la estructura de la zeolita.

Por añadidura las bandas de IR entre 793 y 460 cm^{-1} son asignadas a la flexión interna tetraédrica T-O y el enlace simétrico tetraédrico externo que se extiende en las zeolitas de tipo clinoptilolita (Lesnichenoks *et al.*, 2014). Legorreta-García *et al.* (2024), confirman lo anterior, ya que, la banda a 420 cm^{-1} está relacionada con las vibraciones tetraédricas internas de los enlaces Si-O y Al-O, por ende, la región 800-400 cm^{-1} puede considerarse como la región de huella dactilar de las zeolitas.

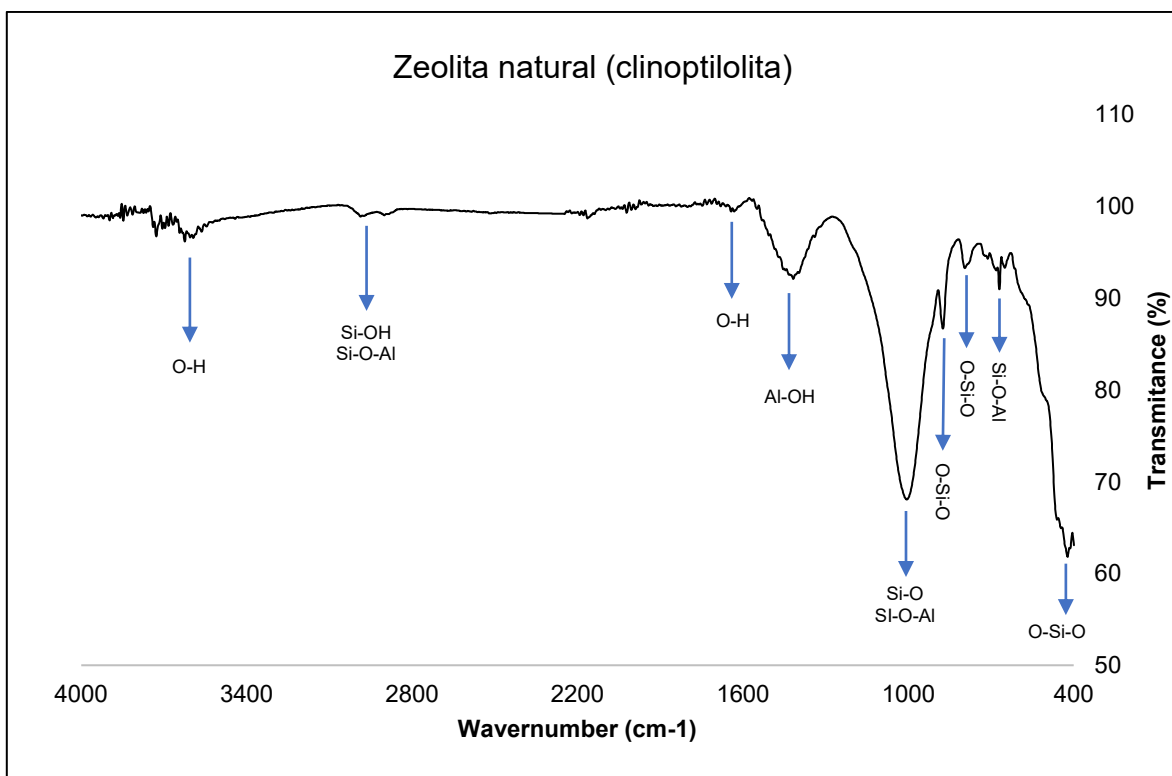


Figura 3.3 Espectro de Infrarrojo (IR) de la zeolita natural tipo clinoptilolita

En la figura 3.4, se concluye que, el acondicionamiento del material no influye negativamente en la estructura del mineral ya que se siguen observando los principales grupos funcionales característicos de las clinoptilolitas naturales. En primer instancia, en el espectro IR de los diferentes materiales zeolíticos muestra bandas a 1640 cm^{-1} correspondientes a bandas O-H de las moléculas de agua adsorbidas. Ahora, los grupos Al-OH a los 1000 cm^{-1} solo se aprecian en Ze-Nat y Ze-Na, disminuyendo en Ze-Fe como consecuencia del doble acondicionamiento con NaCl y FeCl_3 respectivamente. La presencia de hierro en Ze-Nat, Ze-Na y Ze-Fe fue notorio en primer instancia, por el aumento de la banda de absorción a 3400 cm^{-1} , la cual surge de vibraciones de estiramiento de las bandas O-H. Este cambio podría indicar un incremento de los grupos hidroxilo, lo que significa la formación de sitios ácidos Brønsted adicionales, tal como indica Pinedo-Hernández *et al.* (2019). Por consiguiente, se observó un ensanchamiento, de la banda de absorción a $1000\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ debido a la incorporación de Fe^{3+} en la estructura de la zeolita (Ren *et al.*, 2016). La eficiencia de acondicionamiento férrico en Ze-Fe fue notoria sobre

todo por la disminución de la intensidad de las señales de los grupos Si-OH-Al a los 3600 cm^{-1} , ya que, a esa longitud de onda disminuye la intensidad de la banda de Bronsted, lo que significa, una eficiencia en el intercambio de Hierro en la zeolita.

Citando a y Kulkarni *et al.* (1982) y Garay-Rodríguez *et al.* (2019), también se puede verificar la interacción del metal hierro con la estructura de la zeolita por la presencia de bandas en la región $780\text{-}520\text{ cm}^{-1}$, estas bandas se amplían debido a la fuerte interacción férrico-estructura. Concretamente, esta interacción se observa debido a la presencia de Fe_2O_3 y Fe_3O_4 , mostrándose a los 600 cm^{-1} en Ze-Nat, Ze-Na y Ze-Fe, con una mayor transmitancia en este último.

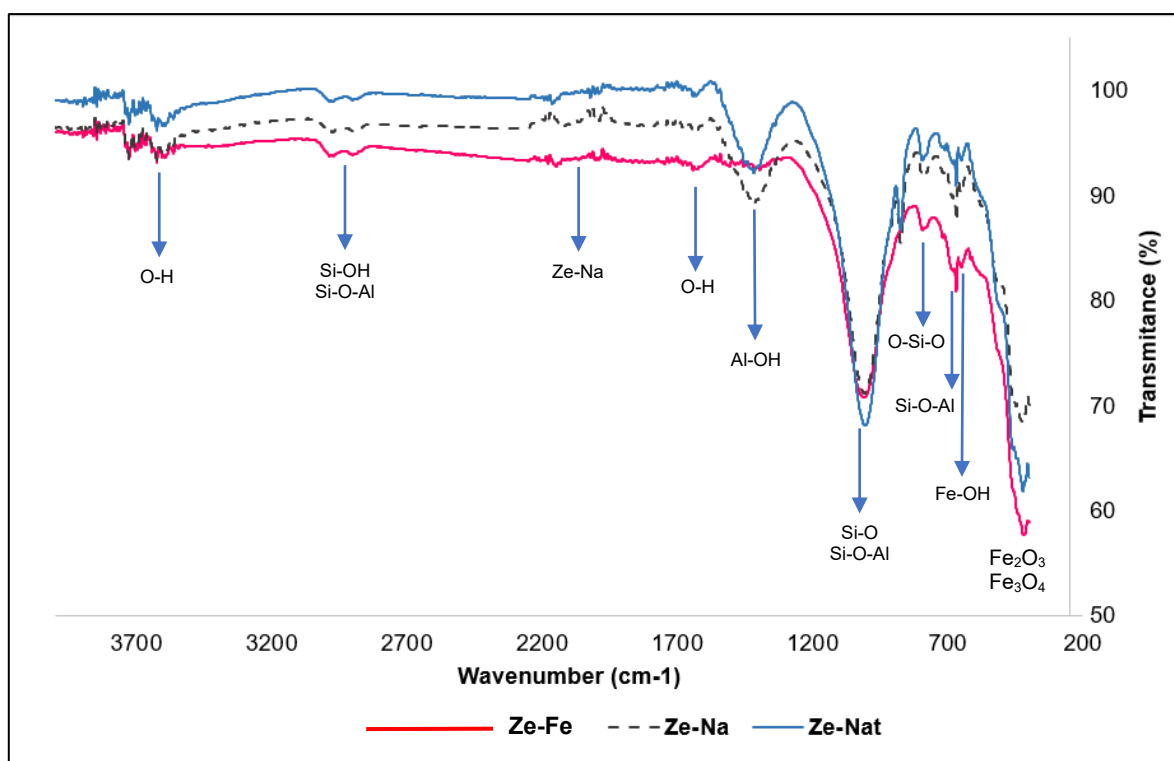


Figura 3.4 Espectro de Infrarrojo (IR) de la zeolita natural (clinoptilolita) comparada con la zeolita sódica (Ze-Na) y la zeolita férrica (Ze-Fe)

3.2.3. Análisis termogravimétrico (TGA)

Por medio del análisis termogravimétrico (TGA), se puede identificar el agua higroscópica y zeolítica presente en el material. Las zeolitas pueden deshidratarse hasta cierto punto sin alteración de su estructura cristalina, posteriormente pueden ser rehidratados, es decir, adsorber agua de la fase líquida o de vapor circundante.

Debido a ello, Cruciani (2006), postula un índice universal para cuantificar la estabilidad térmica de las zeolitas correlacionándola con la temperatura (°C) de colapso o pérdida de masa. Delgadillo-Gracia *et al.* (2017), lo retoman para analizar la estabilidad térmica de una zeolita tipo heulandita-clinoptilolita proveniente del estado de Guerrero. Ahora, considerando que la zeolita analizada en la presente investigación corresponde a una clinoptilolita proveniente del estado de Puebla (México), se retoman las investigaciones de Crusiani (2006) y de Delgadillo-Gracia *et al.* (2017) para la interpretación del análisis de estabilidad térmica. En la tabla 3.3 se presenta el índice de estabilidad térmica para zeolitas de acuerdo con los autores antes mencionados.

Tabla 3.3 Índice de estabilidad térmica para zeolitas

índice de estabilidad térmica	Intervalos de la temperatura de colapso (T _{colapso} °C)
1	< 350
2	350 - 410
3	430 - 550
4	600 – 800
5	>800

Fuente: Crusiani, 2006

Se ha reportado que la clinoptilolita es resistente a temperaturas superiores a los 1000°C, siendo los 1300°C su punto de fusión (Guerra-Silva *et al.*, 2017). Por lo que la rampa inicial y final de calentamiento comenzó desde los 50°C a los 800°C con una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Sánchez *et al.* (2006), considera que las clinoptilolitas presentan una alta capacidad de retención de humedad,

aproximadamente del 25-30% (p/p). Alver *et al.* (2010), señalan que, las zeolitas del tipo clinoptilolita, no muestran cambios estructurales importantes durante los procesos de deshidratación, sin embargo, los principales cambios estructurales ocurren a temperaturas por debajo de los 250°C mientras que la disminución de masa es constante a temperaturas superiores a los 700°C.

En el termograma que se presenta en la figura 3.5, que corresponde a Ze-Nat, existen 3 etapas de disminución de masa: la primera etapa se muestra a los 257.55°C, en la que se puede observar una disminución del 7.054%, asociado a la pérdida agua intersticial o químicamente combinada (Sánchez-Corrales *et al.*, 2019). En la segunda etapa (430.27°C) se observa una disminución del 1.108% atribuible a la pérdida de agua cristalina. Ahora, en la tercera etapa (800°C), se presentó una disminución del 1.075%, que se atribuye a la pérdida de agua cristalina, lo cual, coincide con las investigaciones de (Guerra-González *et al.*, 2020), quienes infieren que los minerales zeolíticos comienzan a deshidratarse de forma lenta y progresiva partir de los 600°C, siendo el agua cristalina, la que se elimina a mayor temperatura (Díaz-Nava *et al.*, 2005). Finalmente, la disminución total de masa de Ze-Nat fue del 9.235%. De acuerdo con esto, como Ze-Nat es estable térmicamente hasta los 800°C, tiene un valor de 5 en el índice de estabilidad térmica para zeolitas (Tabla 3.3). Guerra-Gonzales *et al.* (2021), muestran que en el análisis TGA que realizaron a una clinoptilolita natural, presentaba variaciones de masa entre los 600 y 700 °C. A diferencia de esta investigación donde reportan una disminución de masa del 14.5%, en el presente informe se reporta una pérdida máxima del 9.235% en Ze-Nat.

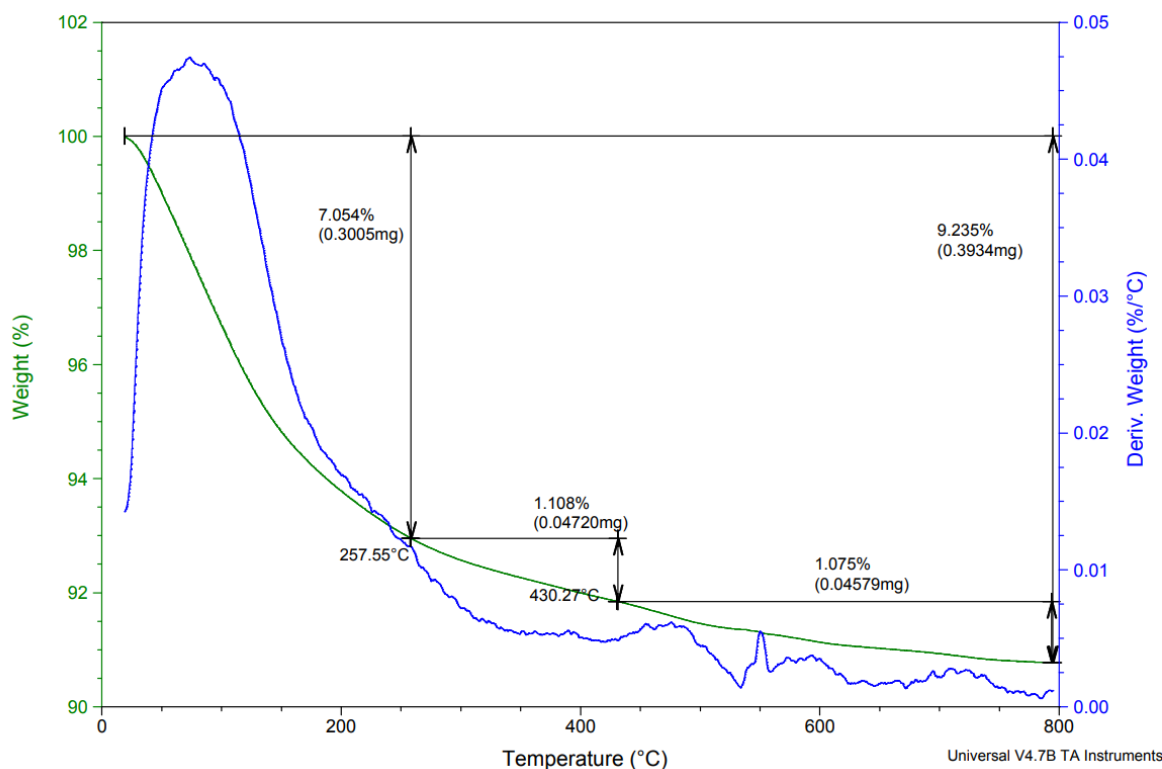


Figura 3.5 Análisis termogravimétrico (TGA) Ze-Nat

Tabla 3.4 Etapas de la pérdida de masa en la Ze-Nat (clinoptilolita)

Etapa	T max. (°C)	Peso (%)	Tipo de agua
1	257.55	7.054	Intersticial
2	430.27	1.108	Cristalina
3	800	1.075	Cristalina

En el termograma que se presenta en la figura 3.6, que corresponde a Ze-Na, se aprecian de igual forma 3 etapas de disminución de masa, la primera etapa ocurre a los 300°C, en la cual existe una disminución de masa del 6%, esto, debido a la pérdida de agua de coordinación de los cationes intercambiables que se encuentran en los canales de la zeolita. La segunda y tercera etapa, a los 620 y 750 °C con una disminución de masa del 8 y 6% respectivamente. Sin embargo, las temperaturas fueron distintas en Ze-Nat y Ze-Na, así como el porcentaje de disminución de masa, por lo cual se infiere que, la homoionización con NaCl, afecta el proceso de degradación térmica de la clinoptilolita tal como lo propone Sanabria (2019). Finalmente, la disminución total de masa de la Ze-Na fue del 13%. De acuerdo con

esto, como Ze-Na es estable térmicamente hasta los 800°C, tiene un valor de 5 en el índice de estabilidad térmica para zeolitas (Tabla 3.3).

Ahora bien, Alver *et al.* (2010), encontraron que en las zeolitas intercambiadas con Na⁺ tuvieron picos de temperatura más altos, no obstante, la pérdida de agua de las zeolitas fue mayor en las intercambiadas con cationes bivalentes. Incluso Alver *et al.* (2010), argumentan que, gran parte del H₂O en las cavidades estructurales está asociado con cationes extraestructurales, por lo que, la deshidratación de la zeolita y la cantidad total de H₂O depende de estos cationes, en particular de su energía de hidratación.

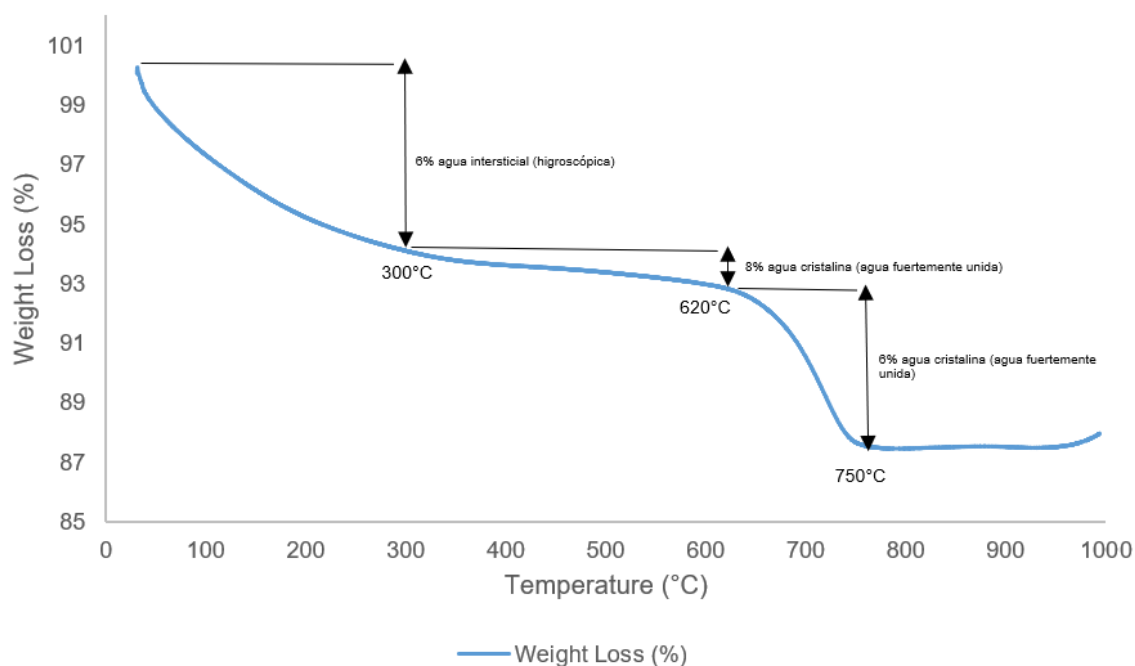


Figura 3.6 Análisis termogravimétrico (TGA) zeolita sódica (Ze-Na)

Tabla 3.5 Etapas de la pérdida de masa en la Ze-Na

Etapa	T max. (°C)	Peso (%)	Tipo de agua
1	300	6	Intersticial
2	620	8	Cristalina
3	750	6	Cristalina

Ahora, el termograma de la figura 3.7, que corresponde a Ze-Fe, se observan 4 etapas de disminución de masa: la primera etapa (182.49°C) muestra una

disminución del 5.344%, atribuido a la pérdida de agua intersticial. En la segunda etapa (430.27°C) se presenta una disminución del 3.564% atribuido a la pérdida de agua cristalina. Por consiguiente, en la tercera etapa (603.79°C), se puede observar una disminución del 1.59%, asociado a la pérdida del agua cristalina. Finalmente, la cuarta etapa (800°C), se presenta una pérdida del 0.5525%, que puede estar relacionada con diversos factores asociados al hierro; contenido de hierro incorporado, deshidroxilación de los grupos -OH férricos, y formación de especies oxo-férricas (Chmielewska *et al.*, 2021). En primera instancia, esta pérdida podría corresponder a la eliminación del agua de los grupos -OH (agua de hidratación) coordinados al Fe^{3+} que se liberan entre los 300-600°C. El Fe^{3+} puede estar presente como especies oxohidroxiladas como $\text{Fe}(\text{OH})_3$ dispersas o ancladas en la estructura de la zeolita y ocurre la deshidroxilación parcial de especies férricas, lo cual, no compromete la estructura global, pero si representa una transformación química de los sitios activos del hierro. Finalmente, ocurre una reacción térmica de conversión en la que el $\text{Fe}(\text{OH})_3$ pierde agua y se transforma en Fe_2O_3 ($2\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$) (Chmielewska *et al.*, 2021, Mansouri *et al.*, 2013). De acuerdo con esto, Ze-Fe es estable térmicamente hasta los 800°C, tiene un valor de 5 en el índice de estabilidad térmica para zeolitas (Tabla 3.3).

Considerando los hallazgos anteriores, Mesa *et al.* (2015), detectaron en la zeolita ferrierita un evento exotérmico a los 500°C correspondiente a la evolución del agente orgánico, seguido de una pérdida lenta y progresiva hasta los 800°C. En tal sentido, se puede contrastar lo que plantea Mesa *et al.* (2015), es decir, a diferencia de la zeolita ferrierita, en la clinoptilolita férrica se aprecia un evento endotérmico, es decir, la muestra absorbe calor, por ende, energía a los 280°C.

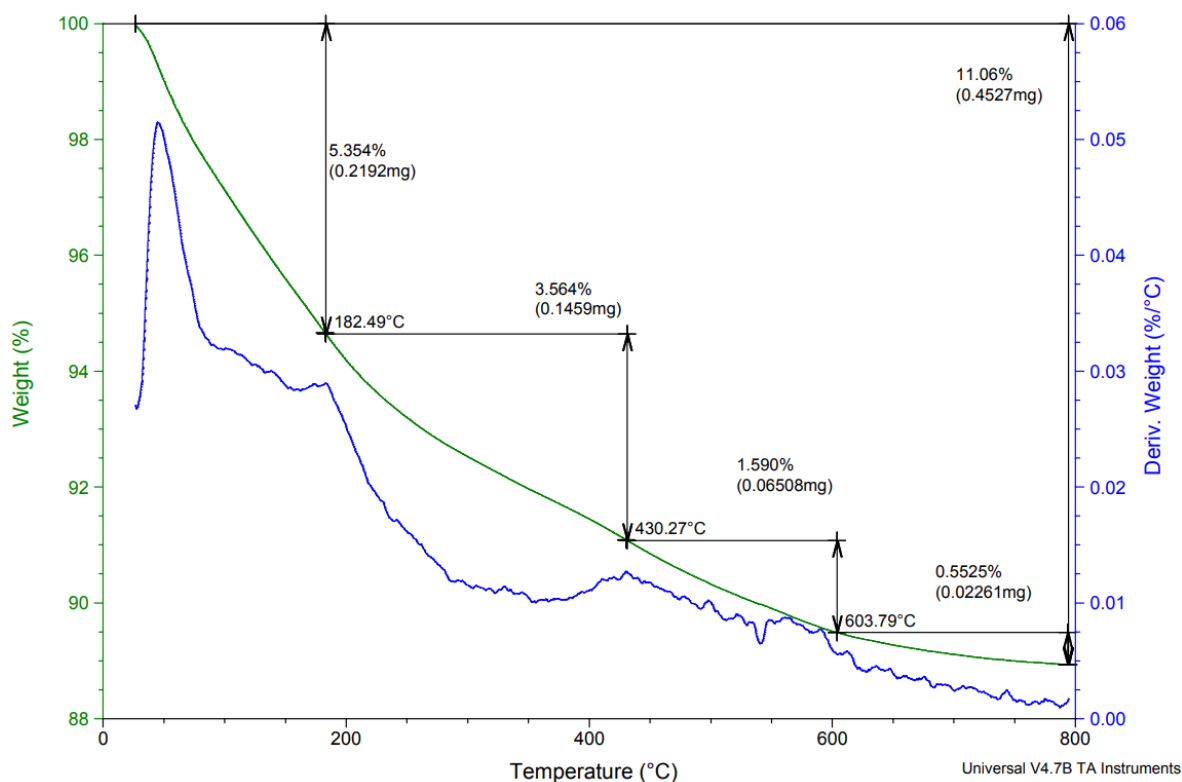


Figura 3.7 Análisis termogravimétrico (TGA) zeolita férrica (Ze-Fe)

Tabla 3.6 Etapas de la pérdida de masa en la Ze-Fe

Etapas	T max. (°C)	Peso (%)	Tipo de agua
1	182.49	5.344	Intersticial
2	430.27	3.564	Cristalina
3	603.79	1.590	Cristalina
4	800	0.5525	Cristalina

Grim (1968), plantea que minerales como cuarzo, cristobalita y feldespatos alcalinos presentes en las zeolitas se encuentran libres de agua, por lo que su contribución en la deshidratación no es significativa, en cambio, si existe la presencia de componentes como el vidrio, montmorillonita y la illita pueden contribuir con grandes cantidades de agua debido a que se encuentra presente en su estructura. Paralelamente Guerra-Silva *et al.* (2017) expresan que, la disminución del agua cristalina fuertemente ligada a la estructura zeolítica, está asociada a la presencia de arcilla y calcita en la muestra, lo cual se confirmó por DRX. Finalmente, esto ocasionó su colapso después de los 800°C. Por otra parte, Ze-Na y Ze-Fe

presentaron una disminución de masa mayor en comparación con Ze-Nat, debido a que ambos materiales se sometieron a un periodo de secado de 80°C por 24 horas, periodo en el cual la zeolita perdió humedad, se acuerdo con lo reportado por Franco (1993) y Breck (1974), quienes postulan que, después de un proceso de secado o deshidratación térmica la zeolita no hay cambios aparentes en su estructura.

3.2.4. Área específica por el método BET

En la figura 3.8 se muestra el análisis de superficie BET y las isothermas de adsorción de nitrógeno (presión relativa, p/p_0 versus volumen adsorbido en $\text{cm}^3/(\text{STP})\text{g}^{-1}$ (a condiciones estándar de temperatura y presión, STP por sus siglas en inglés) por gramo de zeolita, a 77 K de los sólidos estudiados. Los gráficos describen isothermas de adsorción híbridas tipo I-IV características de las zeolitas tipo clinoptilolita. Lo anterior es confirmado por López-Romero *et al.* (2010) y García-Franco *et al.* (2018), quienes argumentan que la forma híbrida de adsorción de la clinoptilolita se asocia a la presencia de impurezas y material acompañante (arcillas, cuarzo, etc.). Por el contrario, Guzmán *et al.* (2020), encontraron que una clinoptilolita natural la isoterma de adsorción era del tipo II, enfatizando que, a pesar de tratarse de la misma clase de zeolita, cada una presentara características diferentes de acuerdo con su composición y su lugar de origen.

Ahora, los ciclos de histéresis mostrados por estas zeolitas tratadas son del tipo H3, característicos de la condensación capilar en poros con forma de placas paralelas (Marín *et al.*, 2024 y Hernández *et al.*, 2010).

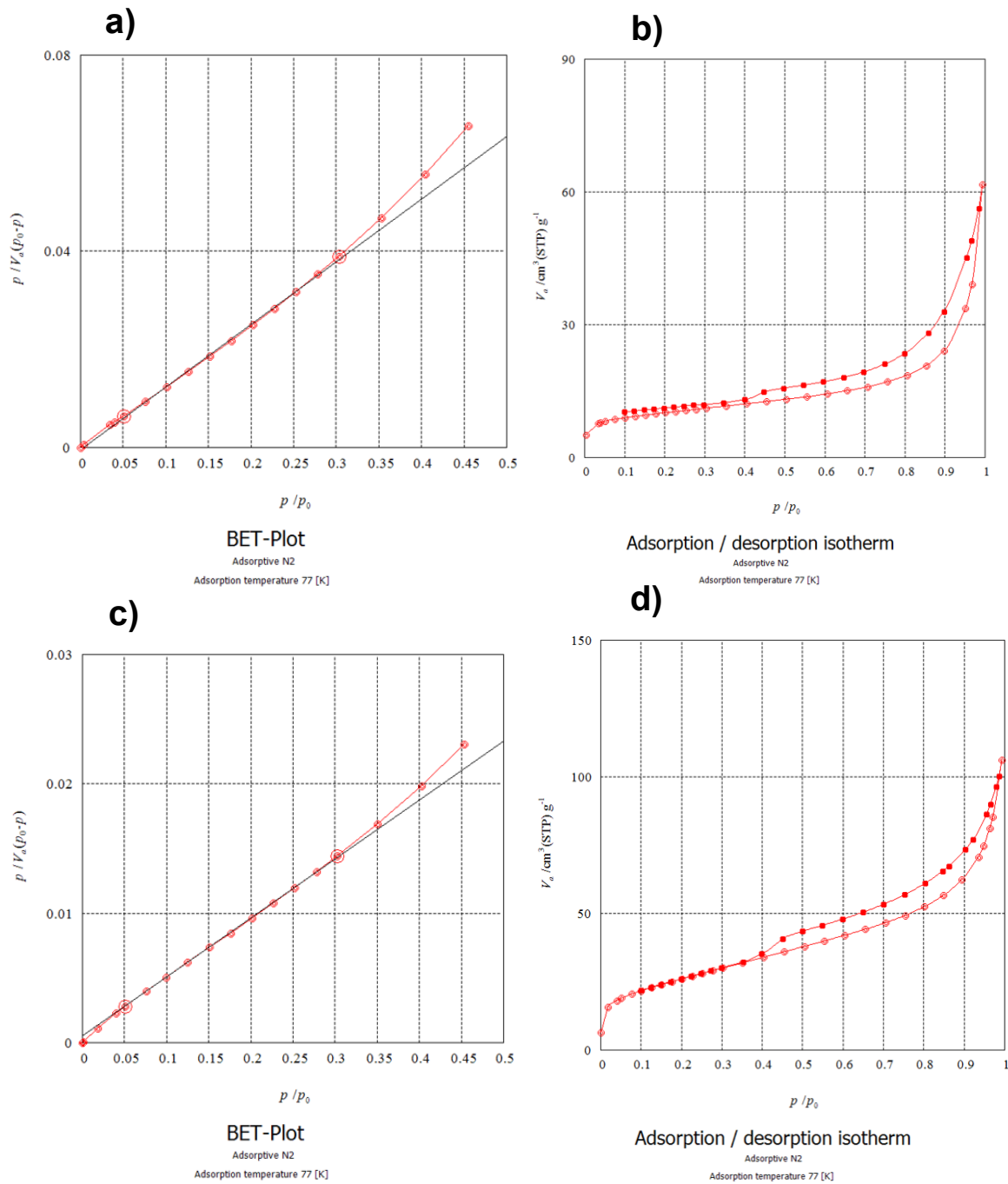


Figura 3.8 Análisis de superficie BET; a) grafico BET de adsorción de N₂ (Ze-Nat), b) Grafico BET de Isotherma de adsorción-desorción de N₂ (Ze-Nat), c) grafico BET de adsorción de N₂ (Ze-Fe), d) Grafico BET de Isotherma de adsorción-desorción de N₂ (Ze-Fe)

En la **Tabla 3.7** se muestran los resultados obtenidos por el método BET, que son área específica (a_e), diámetro de poro (d_p) y volumen de poro (V_p), de Ze-Nat y Ze-Fe mesh 200, donde se expresa que el volumen total de poro de Ze-Nat y Ze-Fe fue de 0.091271 cm³/g y 0.1604 cm³/g respectivamente.

Tabla 3.7 Resultados de análisis BET de los materiales zeolíticos

Mineral zeolítico	$a_e(\text{m}^2/\text{g})$	$d_p(\text{nm})$	$V_p(\text{cm}^3/\text{g})$
Ze-Nat	34.17	10.68	0.091
Ze-Fe	94.28	6.80	0.160

Pavlinovic *et al.* (2021), mencionan que, el (a_e) de la zeolita clinoptilolita suele variar entre 15 a 40 m m²/g. En contraste, Ze-Nat posee un a_e con un valor de 34.17 m²/g, la cual aumentó cuando se acondicionó con FeCl₃ a reflujo, ya que el material se disgregó y de esta manera se obtuvo un incremento en el área superficial para Ze-Fe. Esto se debe a la presencia de formaciones de hierro no cristalinas ubicadas en los canales de la zeolita de forma catiónica, ya que sólo una pequeña cantidad de hierro puede ser acumulada en los sitios de intercambio catiónico (Doula, 2007). Diversas investigaciones sugieren valores de (a_e) aproximados a los reportados para esta investigación en clinoptilolitas modificadas con FeCl₃; Gutiérrez *et al.* (2008), obtuvo un (a_e) de 63.4 m²/g, Doula (2007) un (a_e) de 51 m²/g y Kragović *et al.* (2012), un (a_e) de 52.50 m²/g. El (d_p) disminuyó de 10.68 nm en Ze-Nat a 6.80 nm en Ze-Fe debido al tamaño del catión Fe³⁺ cuyo diámetro es de 1.29 Å (0.129 nm) que se acumula en la superficie de la zeolita, reduciendo el d_p . De acuerdo con la discusión anterior, Ze-Nat y Ze-Fe son materiales mesoporosos según la IUPAC, que van desde los 2 a los 50 nm. Sin embargo, la mayoría de las clinoptilolitas se encuentran hidratadas o con una cantidad baja de agua en los poros, esto hace que los poros sean más grandes (Álvarez-Valencia *et al.*, 2021). En Ze-Fe se puede apreciar un aumento del 175.91% del (a_e) con respecto a Ze-Nat, atribuible al proceso de intercambio catiónico por reflujo, que favoreció el incremento del (a_e) de Ze-Fe. Se concluye que el (d_p) de Ze-Fe es ideal para la degradación de la molécula de atrazina ya que el tamaño de su molécula es de 9.6 Å (0.96 nm) (Jamil *et al.*, 2021), por lo cual, podría ingresar en los poros del material ya que el diámetro del poro es igual a 6.80 nm.

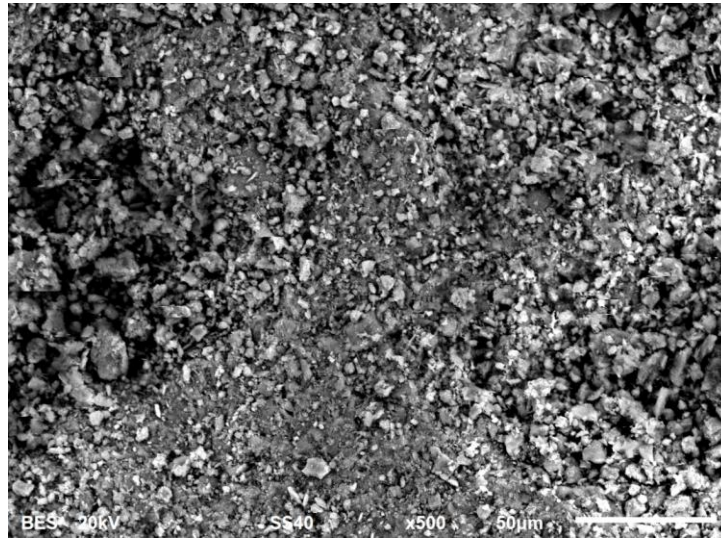
3.2.5. Microscopia electrónica de barrido (MEB) y microanálisis elemental (EDS)

En la figura 3.9 (inciso a, b y c), se presentan las micrográficas de Ze-Nat realizadas a 500, 1000 y 2000 aumentos, en la que se pueden apreciar características morfológicas de la zeolita clinoptilolita; cristales con morfologías irregulares con caras planas, bordes lisos y de tamaños heterogéneos, propios de una zeolita tipo clinoptilolita (Garay-Rodríguez *et al.*, 2019). También, Verboekend *et al.* (2013) y Behin *et al.* (2016) han identificado conglomerados de forma laminar en las clinoptilolitas. Incluso, en la figura 3.9 (inciso b), se pueden observar los cristales con superficies planas y geometría monoclinica (Tsitsishvilli *et al.*, 1992), característica de los minerales del grupo de la heulandita (Mumpton y Ormsby, 1976), con tamaño de entre 5 μm y 10 μm .

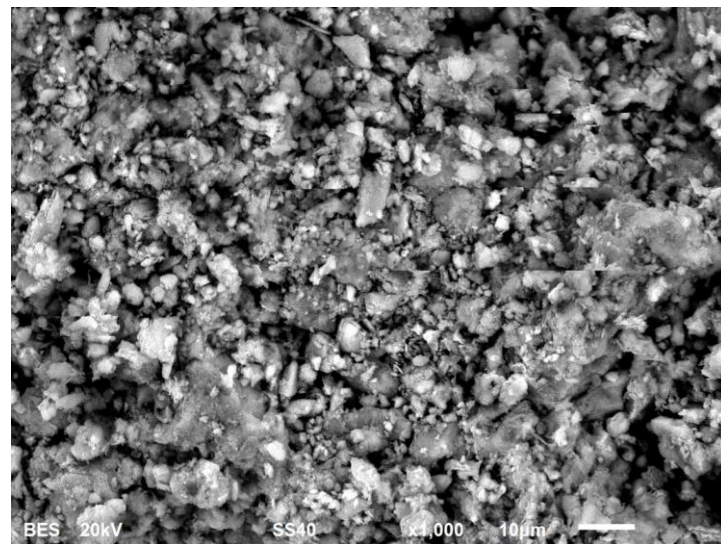
En la figura 3.10 se muestra la morfología del catalizador Ze-Fe, en el cual, se observan conglomerados luminosos y brillantes, lo que confirma la presencia de hierro en la superficie. Russo *et al.* (2015), ha determinado que el hierro presente en la zeolita se localiza como Fe^{3+} de alto espín en los sitios tetraédricos extraestructurales como $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ libre y como Fe^{2+} de alto espín en la coordinación octaédrica, en sitios extraestructura o en otro aluminosilicato asociado a la zeolita.

Además, Bosch *et al.* (2011) y Tsitsishvilli *et al.* (1992), señalan que la morfología típica de una zeolita clinoptilolita se presentan cristales que tienen la forma de ataúdes tal como se observa en la figura 3.10 (inciso a y b), por lo cual, se infiere que el acondicionamiento con hierro no influye en la morfología superficial del material. Incluso en la figura 3.10 (inciso a), se observaron los cristales en formas de “lozetas”, típicos de las zeolitas.

a)



b)



c)

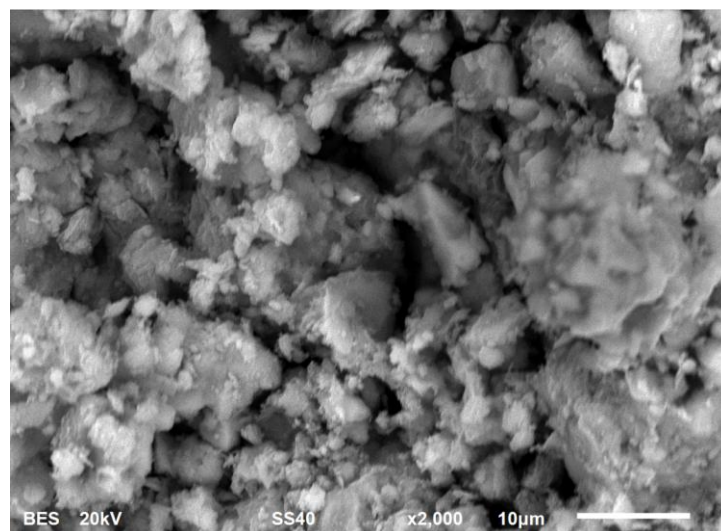
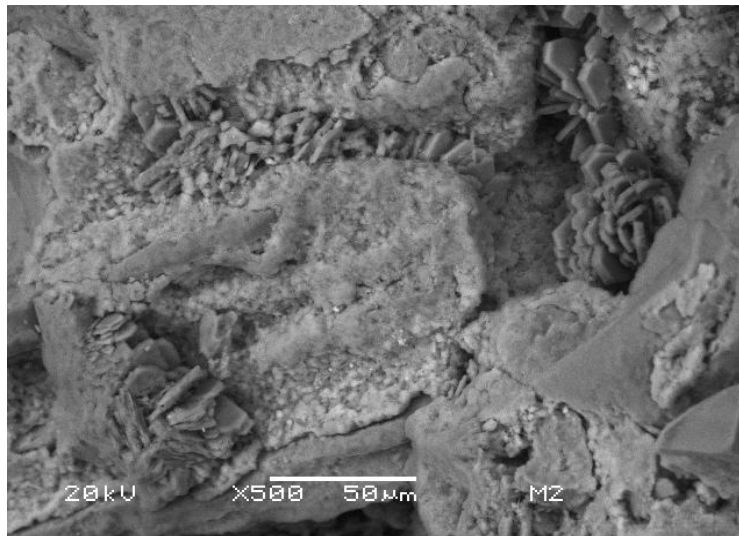
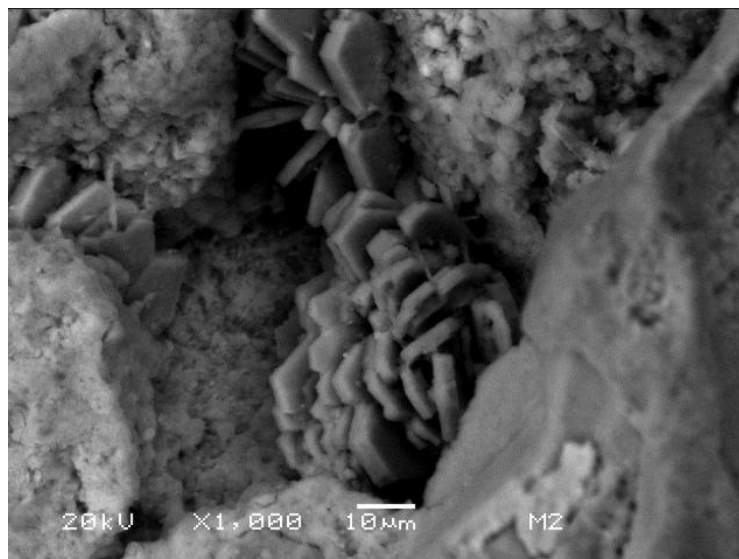


Figura 3.9 Micrografías del material Ze-Nat a) 500X; b)1000X; c)2000X

a)



b)



c)

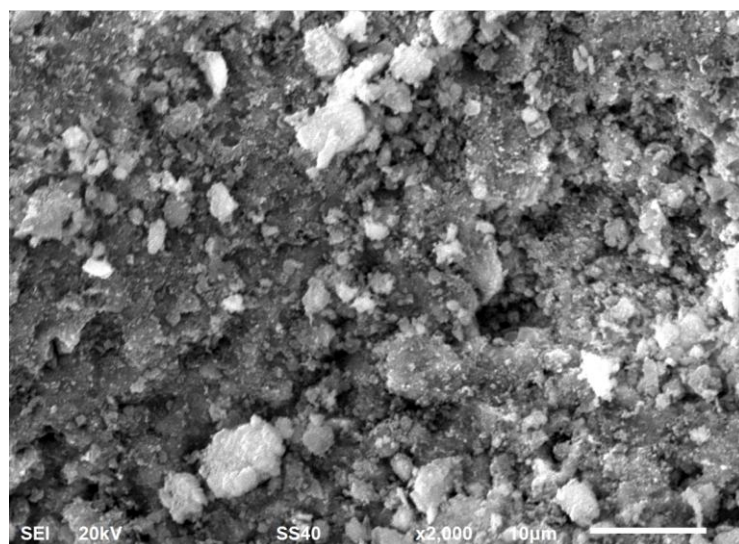


Figura 3.10 Micrografía del material Ze-Fe a) 500 X; b) 1000 X; 2000X

Los resultados obtenidos del microanálisis elemental por espectroscopia dispersa de energía de rayos X (EDS), indica que se identificaron los elementos principales, silicio, aluminio y oxígeno, correspondientes a los aluminosilicatos de la zeolita, también se encontraron otros como sodio, potasio, calcio y magnesio que se asocian con los cationes de compensación de los canales internos de la zeolita (Vargas *et al.*, 2020; Manrique *et al.*, 2019; Álvarez-Valencia *et al.*, 2021), además de mostrarse los valores de otros cationes como hierro y carbono. No obstante, se encontró hierro y titanio (Ti) en Ze-Nat, esto incide con lo que plantea Ferro *et al.* (2011) y Olvera-Hernández *et al.* (2019), quienes reportan que la presencia de titanio está estrechamente relacionada con Fe_2O_3 , corroborando esta especie de hierro por IR.

El objetivo principal en un proceso de acondicionamiento consiste en saturar los sitios de intercambio catiónico de la zeolita con un catión específico, y debido a sus propiedades de selectividad los sitios de intercambio de la clinoptilolita pueden ser ocupados por el sodio (Na^+). En los resultados obtenidos en la **Tabla 3.8**, se puede observar que las concentraciones de Na, K, Ca y Mg persistieron en Ze-Nat, pero disminuyeron después del acondicionamiento con FeCl_3 , lo que confirma que, el acondicionamiento afecta principalmente a las concentraciones de cationes intercambiables sin causar alteraciones en la estructura de la zeolita. Ahora bien, el Na^+ que se identificó en Ze-Nat proviene de la albita tal como se mostró en DRX, el cual, disminuyó en Ze-Na y Ze-Fe, en este último debido al intercambio que hubo del Na^+ por el Fe^{3+} de la solución con FeCl_3 . Se confirma que hubo una eficiencia de acondicionamiento de Fe^{3+} en Ze-Fe de 1724.07%, ya que incremento de 2.41 (wt.%) en Ze-Nat a 43.96 (wt.%) en Ze-Fe.

Tabla 3.8 Composición elemental determinada por EDS de Ze-Nat, Ze-Na y Ze-Fe

Elemento	Ze-Nat		Ze-Na		Ze-Fe	
	(wt. %)	$\pm\sigma$	(wt. %)	$\pm\sigma$	(wt. %)	$\pm\sigma$
C	6.37	2.63	21.98	1.07	5.14	2.33
O	56.74	0.47	48.34	0.52	42.99	0.31
Na	0.75	0.00	-	-	-	-
Mg	2.13	0.04	0.67	0.02	0.62	0.01
Al	5.51	0.06	2.88	0.05	1.91	0.03
Si	23.10	0.23	15.75	0.18	7.23	0.04
Cl	-	-	0.59	0.02	1.78	0.03
K	2.68	0.07	1.30	0.02	0.64	0.02
Ca	5.64	0.05	0.50	0.01	0.39	0.08
Fe	2.41	0.14	14.01	0.22	43.96	0.21
Ti	0.32	0.10	-	-	-	-

Mediante Absorción Atómica (AA), se puede obtener datos más específicos de la composición elemental de los materiales, además, es complementaria con EDS. En la Tabla 3.9 se muestra la cuantificación de hierro, sodio y aluminio en Ze-Nat y Ze-Fe por AA.

Tabla 3.9 Cuantificación de hierro, sodio y aluminio por AA

Material	Fe (mg/g $\pm\sigma$)	Na (mg/g $\pm\sigma$)	Al (mg/g $\pm\sigma$)
Ze-Nat	3.69 $\pm$ 0.004	1.66 $\pm$ 0.075	22.061 $\pm$ 0
Ze-Fe	31.08 $\pm$ 0.090	0.84 $\pm$ 0.0028	14 $\pm$ 0

El método de acondicionamiento del catalizador de zeolita férrica es determinante ya que, en condiciones de reflujo, aumenta el área superficial y la disponibilidad de los sitios activos para llevar a cabo el proceso de catálisis y posterior degradación de contaminantes orgánicos. En condiciones similares a las cuales se prepararon los catalizadores de zeolita férrica Kragović *et al.* (2012), prepararon una zeolita tipo clinoptilolita con una sal de hierro $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, expresando que, la alta capacidad de sorción del Fe-clinoptilolita se debe a los grupos de Fe ubicados en la superficie de los cristales, a la alta carga superficial negativa y a su alta superficie específica.

Por otra parte, para el enriquecimiento de hierro del catalizador con $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, se debe considerar un punto importante que menciona Ocampo-Gaspar *et al.*, (2018), ya que señalan una influencia negativa de los aniones cloruro provenientes del FeCl_2 , ya que actúan como captadores de radicales $\cdot\text{OH}$. Por otra parte, las sales de FeCl_3 no son buenas precursoras para la reacción de Fenton, debido a que la primera reacción debe ser la reducción de iones Fe^{3+} , lo cual, retrasa el proceso catalítico, además de estas sales aumentan la concentración de iones cloruros.

Paralelamente, Ocampo-Gaspar *et al.*, (2018), encontraron que cada precursor de sal de hierro de acuerdo con su naturaleza química, reaccionan con el H_2O_2 a pH 2.5 o 3 formando nanopartículas de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeOOH}$ y $\text{FeSO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ que se comportan por una parte como semiconductores bajo iluminación y la otra parte de nanopartículas como un catalizador ácido de Lewis en condiciones de oscuridad. Por lo cual, estas nanopartículas pueden presentar ventajas en la degradación de moléculas orgánicas complejas, ya que se reportan como catalizadores o fotocatalizadores efectivos para degradar una variedad de contaminantes orgánicos como pesticidas, colorantes o derivados de compuestos fenólicos. Sin embargo, se debe considerar una dosis adecuada de estas nanopartículas para evitar que el sistema heterogéneo de Fenton se vea sobresaturado y en lugar de una ventaja, represente una desventaja ocasionando competencia entre las nanopartículas y los radicales $\cdot\text{OH}$ generados.

Lo anterior fue reafirmado por Tammaro *et al.* (2023), quienes, pudieron comprobar que la sal de hierro precursora para el acondicionamiento de los catalizadores es un factor determinante en la eficiencia de degradación de contaminantes orgánicos, encontrando que las nanopartículas Fe_2O_3 están presentes en los sistemas Fenton expuestos a luz visible o Ultravioleta. En este caso Ocampo-Gaspar *et al.*, (2018), prepararon una solución acuosa de FeCl_3 0.001 M, mientras en la presente investigación se trabajó con una concentración de 0.1M y 0.5M de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ para la preparación de dos tipos de catalizadores, estimando esta diferencia de concentración Molar. Incluso Balci *et al.* (2009) y Komtchou *et al.* (2017) reportan

concentraciones de iones hierro de 0.01 mM y 0.1 mM, por lo que, la concentración ideal para el objetivo de la presente investigación sería mantener una concentración de iones hierro de 0.1 mM.

Ahora, de acuerdo con los datos obtenidos por AA en la Tabla 3.9, el incremento de hierro de Ze-Nat a Ze-Fe por AA fue del 742.15%. Por otra parte, hubo una disminución del Na^+ en Ze-Fe mesh 200 del 49.49%, ya que la finalidad del intercambio iónico por reflujo era precisamente el intercambio del Na^+ disponible, obtenido de la homoionización con NaCl, por el Fe^{3+} de la solución de FeCl_3 , lo que demuestra que, el método de reflujo fue eficiente en el acondicionamiento del catalizador Ze-Fe.

Finalmente, se observó una disminución del 36.5 % en el contenido de aluminio en Ze-Fe en comparación con Ze-Nat, atribuida principalmente al proceso de tamizado posterior al secado. Aunque Ze-Fe fue tamizado en diferentes tamaños de partícula, en esta investigación se empleó la fracción correspondiente a malla 200 ($\sim 74 \mu\text{m}$ o 0.074 mm), la cual representa el material fragmentado durante el acondicionamiento férrico. Esta fragmentación afectó la estructura de la zeolita, reduciendo la concentración de silicio y aluminio detectada en los análisis por EDS y AA. A pesar de ello, el material conservó su identidad como zeolita tipo clinoptilolita, confirmada mediante DRX, FTIR y XPS. Cabe señalar que este material presenta una relación Si/Al distinta a la reportada para clinoptilolitas naturales que va de los 4.5 a 5, aunque dicha relación no fue determinada en esta investigación se supone por los análisis realizados.

3.2.6. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Marco *et al.* (1995), encontraron que el hierro en una clinoptilolita natural se encuentra en un 96% como Fe^{3+} en un sitio octaédrico del armazón de la clinoptilolita, por lo que, el 4% restante corresponde al Fe^{2+} en un sitio octaédrico, probablemente como ion solvatado dentro de la estructura de la clinoptilolita. Goldfarb *et al.* (1994), mencionan que, las zeolitas preparadas con FeCl_3 presentan el hierro como; hierro del marco, hierro en fases intersticiales de óxido o hidróxido y hierro en sitios de intercambio catiónico.

Paralelamente Kragović *et al.* (2013), expresan que dependiendo del protocolo utilizado para la preparación de catalizadores a base de zeolita los iones de Fe^{3+} podrían encontrarse en los canales zeolíticos, es decir, en sitios fuera del marco formando complejos oxo o hidroxos en la superficie zeolítica. Por lo tanto, en las zeolitas modificadas con Fe^{3+} , así como en otras zeolitas con intercambio de metales, los sitios activos se encuentran en los canales de la estructura, pero también en la superficie externa de los cristalitos.

Ahora, en la figura 3.11 se presenta la deconvolución XPS de; a) Si, b) Ca, c) Al, d) Mg, e) C y f) Fe en el catalizador Ze-Fe, donde se identificó el estado químico de estos elementos. Además, se identificaron energías de enlace las cuales se encuentran desfasadas por algunos electrones volts, debido probablemente, a que pueden encontrarse en estados oxidados y a la naturaleza heterogénea de Ze-Fe mesh 200.

Las zeolitas están compuestas por silicio y aluminio principalmente, por lo que, los enlaces de unión para silicio ($\text{Si}2p$) y aluminio ($\text{Al}2p$) se reportan a los 99.3 y 72.9 eV. (Moulder *et al.*, 1995). El silicio ($\text{Si}2p$) (inciso a), presenta cuatro bandas, las cuales se presentan a los 102.34, 103.29, 104.08 y 104.22 que corresponden a los enlaces Ca-SiO_3 , Ze-Na , Si^{4+} y SiO_2 respectivamente, lo cual coincide con lo reportado por EDS para esta investigación y en contraste con lo reportado por Contreras (2017) para una clinoptilolita de Oaxaca. Por otra parte, el aluminio ($\text{Al}2p$)

(inciso c), forma parte del SiO_2 de la estructura de la zeolita y presenta dos bandas en 74.94 y 75.7 eV que se ajustan a $\text{Al } 2p_{3/2}$ y $\text{Al } 2p_{1/2}$.

El calcio (Ca) y el magnesio (Mg), forman parte de los cationes de compensación que están presentes en la estructura de las zeolitas, por lo que, en primer instancia el calcio ($\text{Ca } 2p$) (inciso b) tiene dos bandas centradas en 348.12 y 352.84 eV que coinciden con $\text{Ca } 2p_{3/2}$ y $\text{Ca } 2p_{1/2}$, de acuerdo con Biesinger (2015) y Gómez-Vilchis *et al.* (2022). Para el caso del magnesio ($\text{Mg } 1s$) (inciso d), este presenta una banda en 1305.11 eV característico del MgCO_3 (Watts y Wolstenholme, 2019), identificado por EDS, y esto puede deberse a diferentes razones. Puede ser la interacción que tuvo la zeolita como mineral natural con el agua presente del entorno. (Baer *et al.*, 1991) e inclusive por la interacción del Mg con el carbono inorgánico como impureza y el oxígeno presente en la zeolita, por lo que el Mg debe estar presente como elemento estructural, no como catión de compensación porque previamente Ze-Fe fue homionizado con NaCl. El carbono ($\text{C } 1s$) (inciso e), es considerado un elemento omnipresente y está presente en todas las superficies para XPS manifestándose a los 285.38 eV como CaCO_3 (Wang *et al.*, 2024), el cual, también fue identificado por EDS.

Para el caso de hierro ($\text{Fe } 2p$) (inciso f,) las bandas centradas en 711.44 y 725.12 eV coinciden con $\text{Fe } 2p_{3/2}$ y $\text{Fe } 2p_{1/2}$ de hierro en estado de oxidación +3 (Fe^{3+}) tal como menciona Russo y Furlani (1991), Sarki *et al.* (2022) y Gómez-Vilchis *et al.* (2022). Sin embargo, la posición del pico $\text{Fe } 2p_{3/2}$ ha sido reportada en valores que van de los 710.6 y 711.2 eV (Yamashita y Hayes, 2008). Lo anterior fue confirmado por Xingu (2015), quien encontró que el hierro presente en el catalizador de zeolita férrica que acondicionó con FeCl_3 tenía un estado de oxidación (Fe^{3+}) y que, además, este formaba parte de la estructura siendo localizado en los tetraedros de la zeolita.

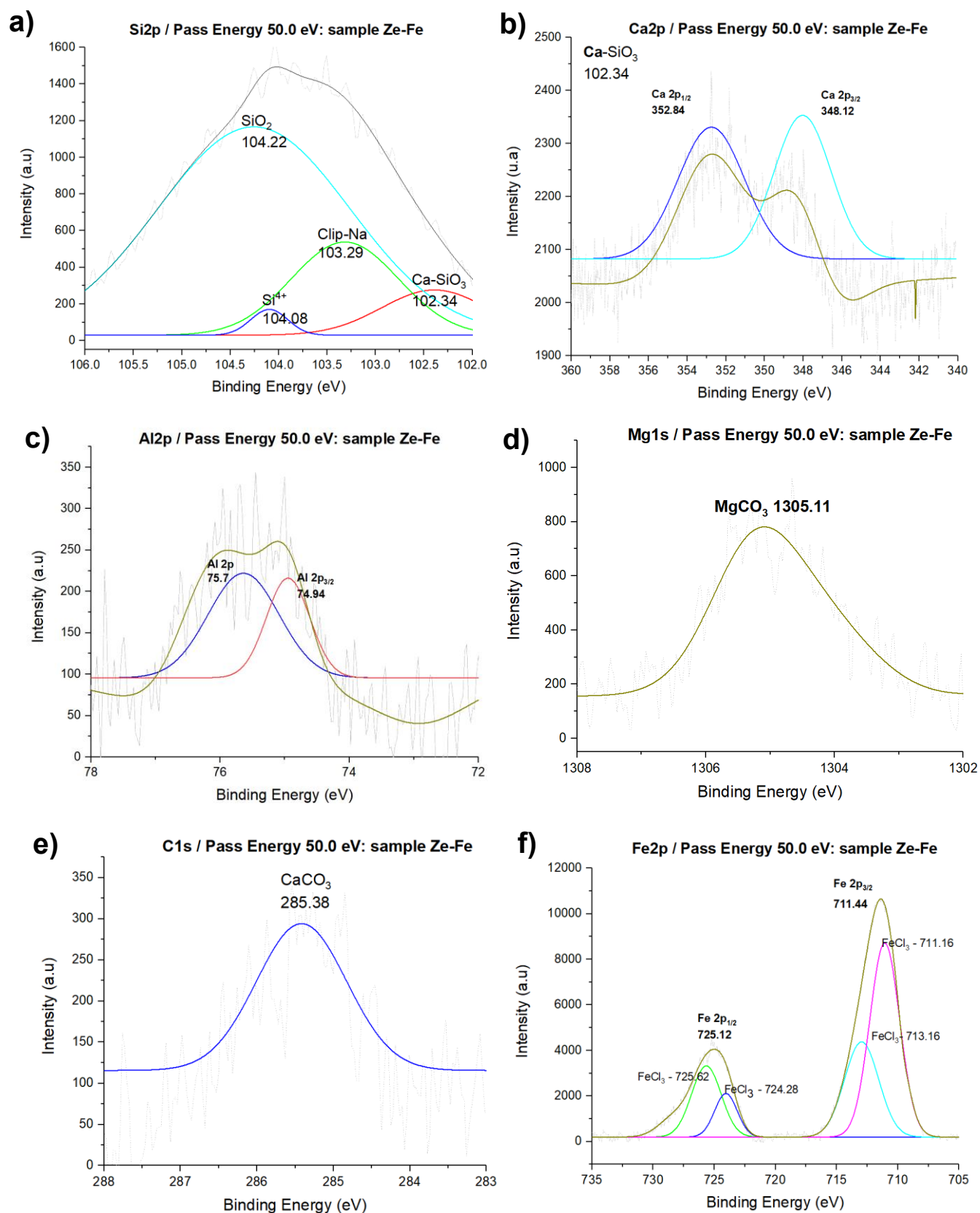


Figura 3.11 Deconvolución de a) Si; b) Ca; c) Al; e) Mg; f) C y g) Fe en Ze-Fe

3.2.7. Punto de carga cero (pH pzc)

El punto cero de carga (pH_{pzc}), se refiere al valor de pH al cual la superficie de un sólido (como un adsorbente o catalizador) tiene carga neta cero (Appel *et al.*, 2003; Kosmulski, 2014). En solución acuosa, a un pH > pH_{pzc}, la superficie del material presenta carga negativa, porque los grupos -OH se desprotonan ($-OH \rightarrow -O^- + H^+$), favoreciendo la atracción de cationes. A un pH < pH_{pzc} la superficie del material presenta carga positiva, porque los grupos -OH se protonan ($-OH + H^+ \rightarrow -OH_2^+$) favoreciendo la atracción de aniones

En la tabla 3.10 se puede observar los datos obtenidos del pH final para Ze-Nat y Ze-Fe, además de la diferencia entre el pH final y el pH inicial evaluado como ΔpH. Estos datos fueron comparables con el pH teórico en el rango de 3 a 11 y fueron de utilidad para graficar el pH_{pzc} de Ze-Nat y Ze-Fe.

Tabla 3.10 Evaluación del efecto de la carga de punto cero (pH_{pzc}) para la Ze-Nat y Ze-Fe

Datos obtenidos		pH final		ΔpH	
pH teórico	pH Inicial	Ze-Nat	Ze-Fe	Ze-Nat	Ze-Fe
3	3.05	6.9	6.52	3.85	3.47
4	4	8.35	7.34	4.35	3.34
5	5.06	8.76	8.04	3.7	2.98
6	5.9	8.71	7.54	2.81	1.64
7	7	8.67	7.84	1.67	0.84
8	8.09	8.84	8.25	0.75	0.16
9	9	9.29	8.57	0.29	-0.43
10	10	9.9	9.63	-0.1	-0.37
11	11	11.03	11.11	0.03	0.11

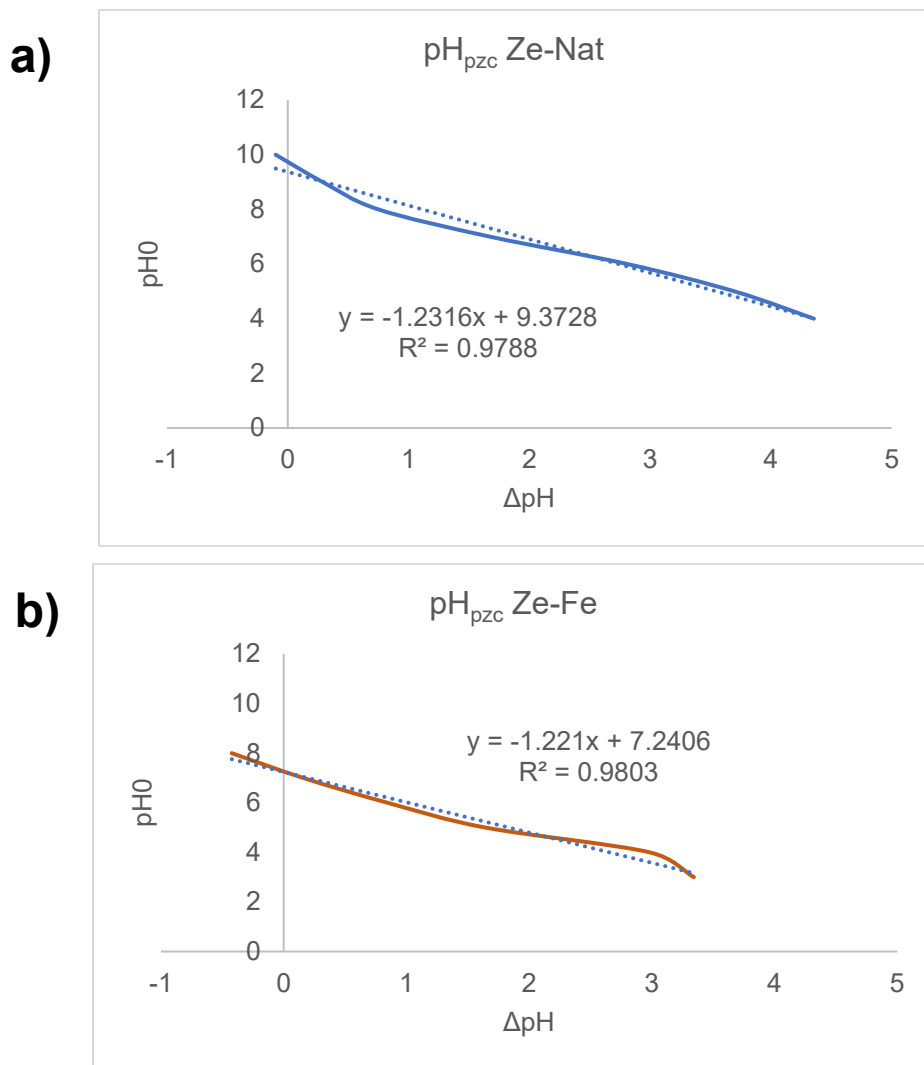


Figura 3.12 Punto de carga cero (pH_{pzc}) en a) Ze-Nat y b) Ze-Fe

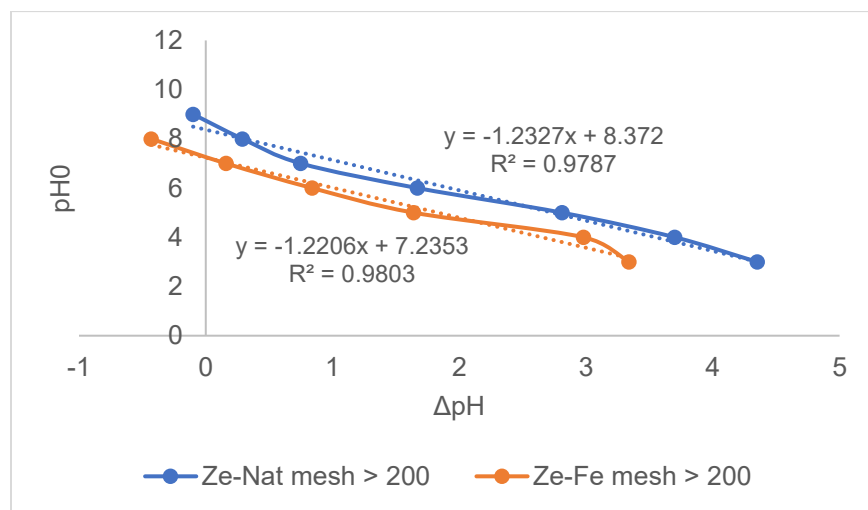


Figura 3.13 Punto de carga cero (pH_{pzc}) en Ze-Nat y Ze-Fe

En la figura 3.12 se puede observar que las curvas tienen un comportamiento de pH_{pzc} de 10 y 8 para Ze-Nat y Ze-Fe respectivamente. Con base en esto, se puede inferir que la superficie de Ze-Nat y Ze-Fe adquirirá una carga protónica en soluciones acuosas con $\text{pH} < 10$ y 8, favoreciendo la atracción de aniones, además, una carga aniónica en soluciones con $\text{pH} > 10$ y 8, favoreciendo la atracción de cationes.

De acuerdo con Guerra-Silva *et al.* (2017), el pH de una clinoptilolita natural es de 7.6 aproximadamente. En tal sentido Sanabria (2019) reporta un pH_{pzc} de 8.13 y de 9.04 para una clinoptilolita natural y una zeolita sódica provenientes de Guerrero (México). Restiawaty *et al.* (2024), detectaron un pH_{pzc} de 4 en una clinoptilolita natural. Incluso Valduvina *et al.* (2018) y Cordoba-Rodriguez *et al.* (2021), encontraron que el pH_{pzc} de la zeolita tipo mordenita proveniente de Cuba tiene es de 7.3. Ahora, de acuerdo con lo anterior, el valor de pH_{pzc} de Ze-Nat difiere con lo reportado con otros autores para clinoptilolita natural.

Por otra parte, Huerta y Soberanis (2001), encontraron que el punto de carga cero para clinoptilolitas tratadas con nitrato y cloruro de hierro se encuentra en valores de 8.2, similar a lo reportado en este estudio para Ze-Fe. El pH_{pzc} es importante para esta investigación porque influye en procesos de adsorción y degradación de contaminantes en materiales porosos o catalizadores, interacciones iónicas entre sólidos y soluciones acuosas, diseños de tratamientos de aguas y sistemas de separación y estabilidad coloidal, ya que afecta la repulsión o atracción entre partículas (Serrano-Lotina *et al.*, 2023).

3.3. CURVA DE CALIBRACIÓN DE ATRAZINA POR HPLC

Para la cuantificación de las soluciones patrón de la atrazina en solución acuosa, se realizaron barridos en un Cromatógrafo de Líquidos de Alta Resolución (HPLC). Se realizó un barrido, con soluciones patrón de 0.005, 0.01, 0.02, 0.04, 0.05, 0.06, 0.08, 0.1, 0.5, 0.8, 1, 1.5, 2, 2.5 y 3 mg/L de Atrazina, donde se obtuvo un coeficiente de determinación de 0.9999.

Los espectros de absorción (Figura 3.14), permiten identificar que, a 222 nm, es posible cuantificar la cantidad de atrazina en los sobrenadantes resultantes del contacto con el catalizador de Ze-Fe utilizado en esta investigación.

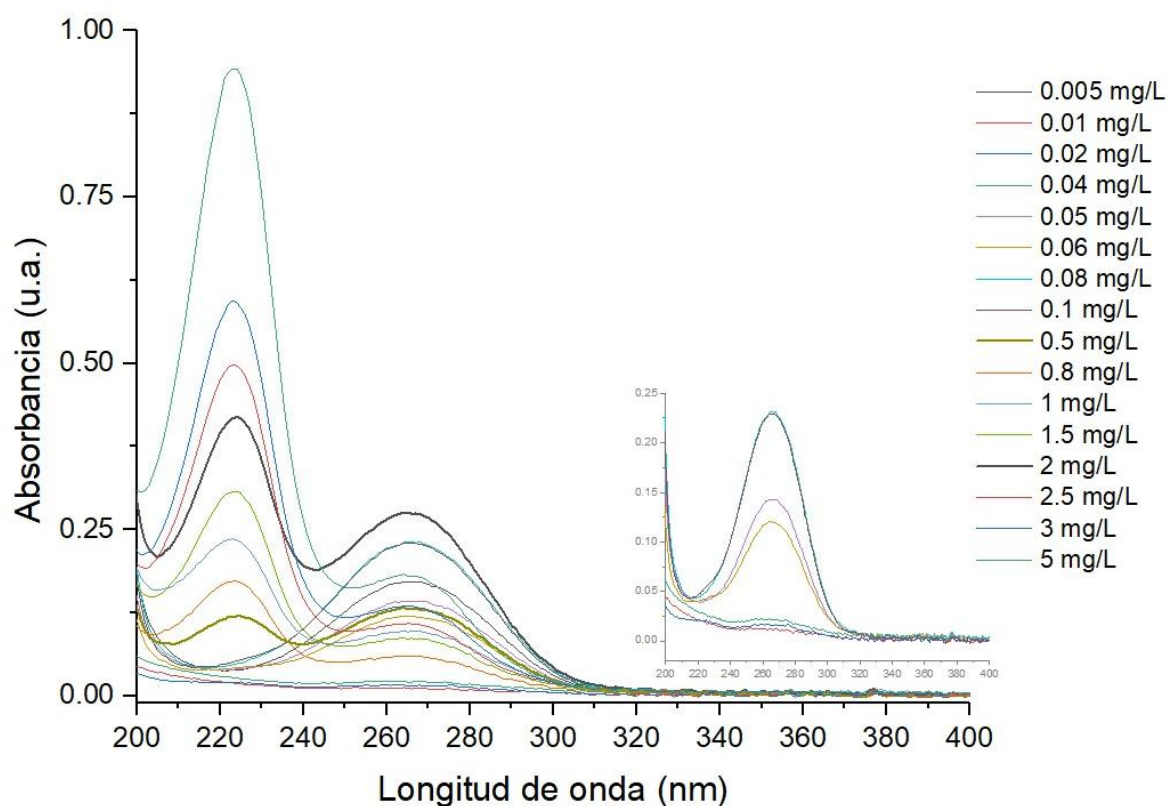


Figura 3.14 Espectros de absorción para diferentes concentraciones de atrazina grado analítico ANSA®

Con los valores del promedio del área (mAU*min) obtenidos en la tabla 3.11, se realizaron los ajustes lineales para graficar la curva de calibración del atrazina en solución acuosa.

Tabla 3.11 Valores del promedio del área (mAU*min) para la curva de calibración

Concentraciones (mg/L)	Área (mAU*min)			Promedio del Área (mAU*min)
0.005	0.336	0.322	0.33	0.329
0.01	0.592	0.608	0.613	0.604
0.02	1.226	1.287	1.255	1.256
0.04	2.143	2.189	2.166	2.166
0.05	2.291	2.381	2.336	2.336
0.06	2.777	2.807	2.792	2.792
0.08	3.548	3.511	3.528	3.529
0.1	4.327	4.292	4.309	4.30
0.5	20.123	20.161	20.142	20.142
0.8	33.099	33.088	33.094	33.093
1	42.314	42.248	42.281	42.281
1.5	62.003	62.048	62.025	62.025
2	83.101	83.184	83.142	83.142
2.5	103.9	103.906	103.903	103.903
3	125.441	125.4	125.42	125.420

En la figura 3.15 se observa la curva de calibración obtenida en HPLC.

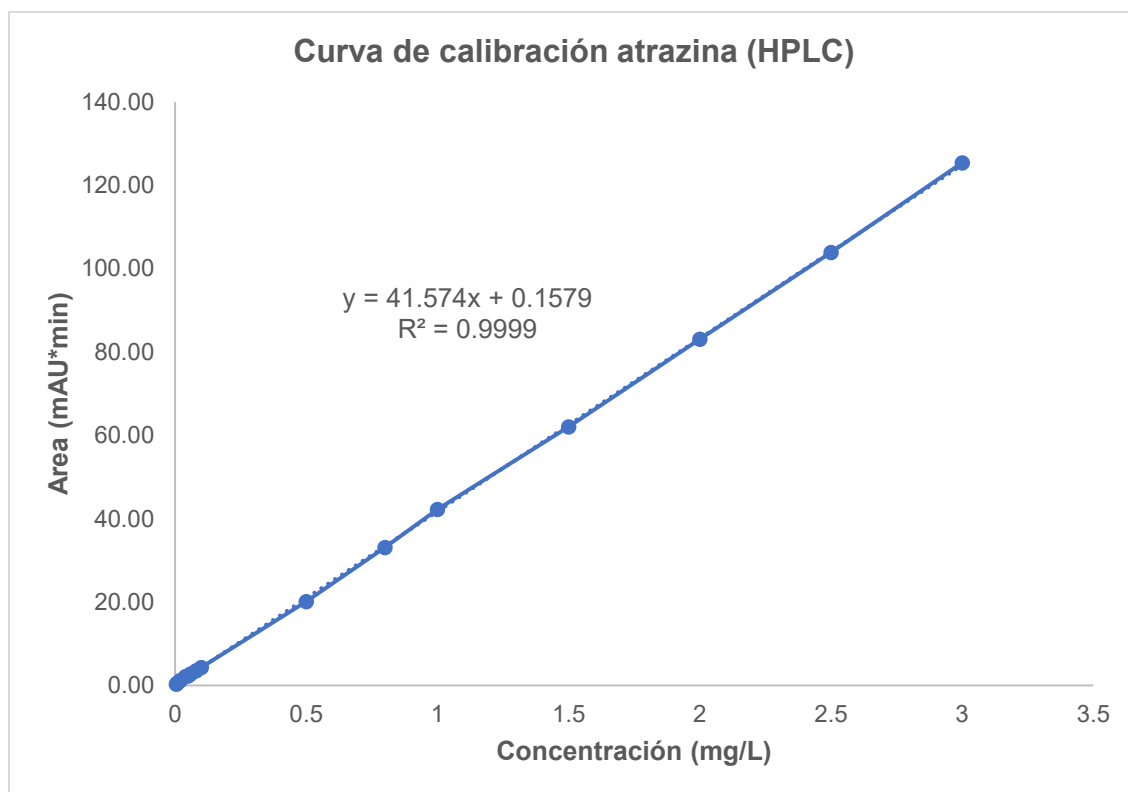


Figura 3.15 Curva de calibración de atrazina en solución acuosa por HPLC

3.4. DEGRADACIÓN DE ATRAZINA EN SOLUCIÓN ACUOSA MEDIANTE UN PROCESO SOLAR FOTO-FENTON HETEROGÉNEO

En esta etapa se evaluó el efecto de la masa de catalizador Ze-Fe de 100, 150 y 200 mg, la dosis de H₂O₂ de 50, 100, 200 y 300 uL, la presencia o ausencia de radiación solar, y finalmente se evaluó el sistema Solar Foto-Fenton y Fenton en la degradación de atrazina en soluciones acuosas.

Para obtener la concentración final (Cf) de la atrazina, se despejo el valor de x de la ecuación de la recta obtenida en la curva de calibración de atrazina por HPLC (y = 41.574x + 0.1578), entonces, la formula Ec (18) quedo de la siguiente manera:

$$Cf(x) = \frac{\text{Área bajo la curva (mAU}\cdot\text{min)}-b}{m} \quad \text{Ec (18)}$$

El área bajo a curva se obtuvo de los cromatogramas obtenidos del equipo de HPLC. Ahora, para obtener el % de degradación de la atrazina se utilizó la siguiente formula Ec (19):

$$\% \text{ Degradación atrazina} = \frac{Ci-Cf}{Ci} \times 100 \quad \text{Ec (19)}$$

Ci= Concentración inicial de atrazina

Cf= Concentración final de atrazina en el tiempo

3.4.1. Efecto de la masa del catalizador

En la tabla 3.12 se muestran los resultados de las pruebas con tres diferentes masas de catalizador Ze-Fe en contacto con 10 mL de solución acuosa de atrazina grado analítico ANSA a una concentración inicial de 0.5 mg/L. Se observó que la concentración inicial de atrazina disminuye bajo condiciones de exposición solar. Los resultados mostraron que después de 2 horas de contacto con 200 mg de catalizador, el máximo porcentaje de degradación obtenido fue del 7.21 %.

Tabla 3.12 Degradación de [ATZ]₀ 0.5 mg/L variando masa de catalizador (Ze-Fe) y ausencia o presencia de luz solar

Tiempo de contacto (h)	Masa de catalizador (mg)	Exposición solar	Cf (mg/L)	% Degradación
2	100	Si	0.46	1.74
	100	No	0.47	0.50
	150	Si	0.46	6.17
	150	No	0.48	2.18
	200	Si	0.45	7.21
	200	No	0.47	2.16
24	100	Si	0.46	2.53
	100	No	0.46	1.77
	150	Si	0.47	4.42
	150	No	0.47	2.79
	200	Si	0.46	4.87
	200	No	0.47	2.77

En la Figura 3.16 se presenta el grafico donde se evalúa el efecto de la masa de Ze-Fe en condiciones de exposición solar en tiempos de contacto de 2, 4, 8 12 y 24 h para diferenciar el efecto de esta variable. El bajo rendimiento de la adsorción se debe principalmente al pH de la atrazina en solución acuosa (aprox. 6 a 8), para esta investigación el pH inicial fue de 6 y el pH al final de los experimentos fue de 7; la superficie de Ze-Fe adquiere una carga positiva en solución acuosa debido al (pH_{pzc} 8), atrayendo aniones. Dado que el pH de la solución de atrazina tiene una carga neutra en solución acuosa puede adsorberse moderadamente en la superficie de Ze-Fe debido a interacciones débiles dipolo-dipolo, puentes de hidrógeno y

complejos con los grupos Fe-OH (Cheng *et al.*, 2021), sin embargo, no ocurre degradación química significativa ya que no hay especies oxidantes como los radicales ($\text{HO}\cdot$).

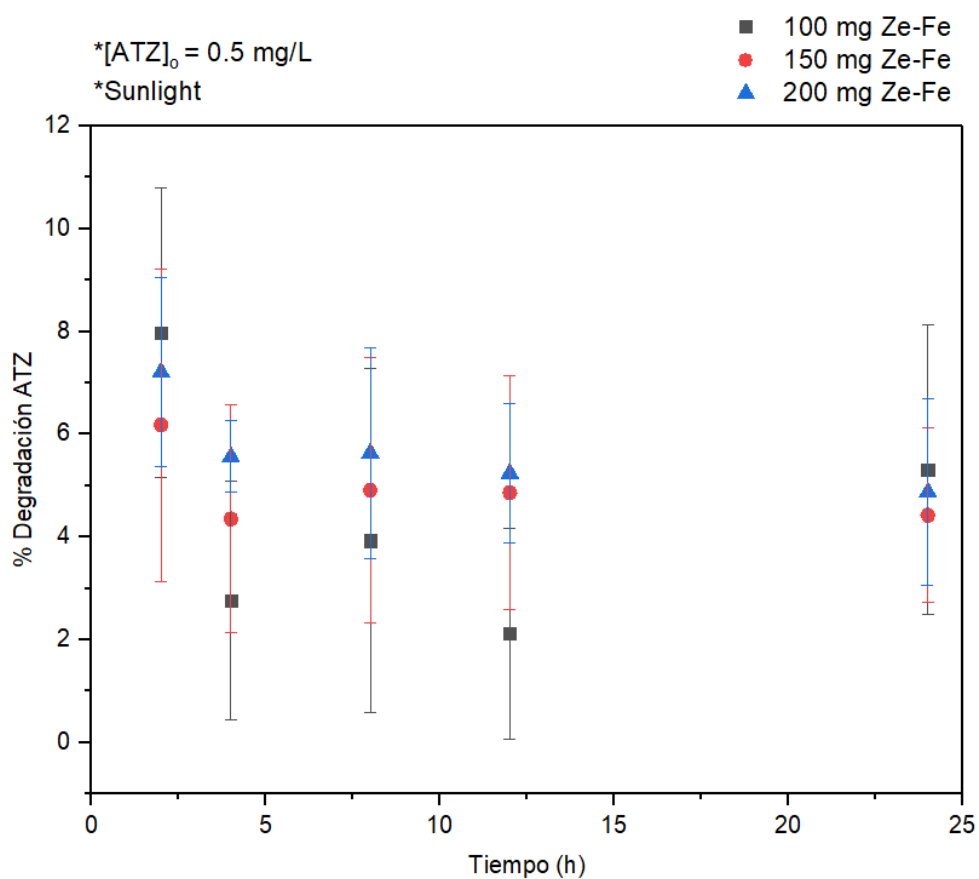


Figura 3.16 Degradación de atrazina variando masa de Ze-Fe

3.4.2. Efecto de la dosis de H₂O₂

Ahora bien, para evaluar el efecto de la dosis de H₂O₂ en la degradación de la atrazina se trabajó con dosis de 50, 100, 200 y 300 uL en tiempos de contacto de 2 h, 4 h, 8 h, 12 h y 24 h. Los resultados obtenidos en la Tabla 3.13 mostraron que después de 24 h de contacto con 200 uL de H₂O₂, el máximo porcentaje de degradación fue del 80.51%, no obstante, al incrementar la dosis a 300 uL el porcentaje de degradación disminuye a 78.94%.

Tabla 3.13 Degradación de [ATZ]₀ 0.5 mg/L variando dosis de H₂O₂

Tiempo (h)	Dosis de H ₂ O ₂ (uL)	Cf (mg/L)	% Degradación
2	50	0.47	3.96
4		0.45	7.08
8		0.44	9.25
12		0.42	12.97
24		0.41	15.92
2	100	0.31	21.79
4		0.27	31.07
8		0.26	35.06
12		0.35	13.19
24		0.32	19.77
2	200	0.29	39.38
4		0.25	48.46
8		0.19	60.40
12		0.09	68.72
24		0.15	80.51
2	300	0.22	53.14
4		0.14	70.52
8		0.14	71.21
12		0.10	76.01
24		0.11	78.94

En la Figura 3.17 se observa un cambio importante en la degradación de la atrazina respecto a las diferentes dosis de H₂O₂. Esto permitió conocer el potencial oxidativo natural del H₂O₂ y estimar si la degradación de la atrazina ocurre espontáneamente o de forma lenta y progresiva. Por ello, se determinó que el H₂O₂ fue la variable de influencia más importante para la degradación de la atrazina, sin embargo, fue necesario estudiarla más a detalle en las secciones 3.4.3 y 3.5.

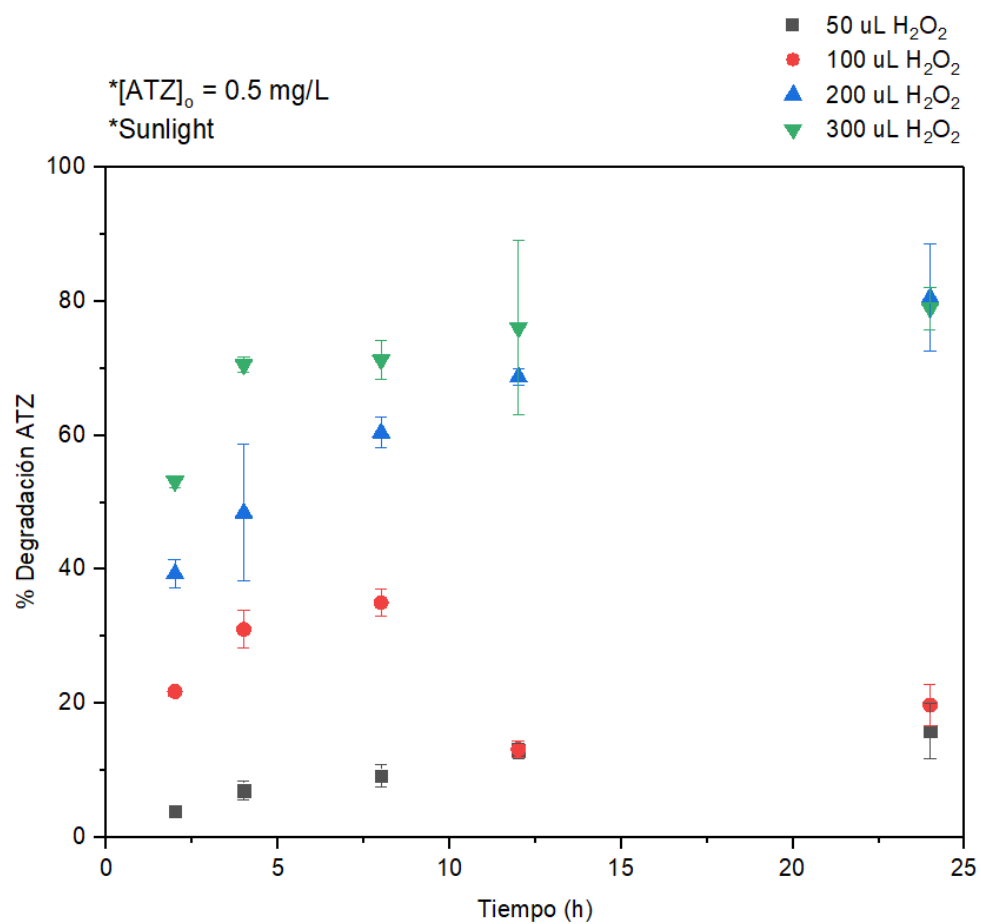


Figura 3.17 Degradación de atrazina variando dosis de H₂O₂

3.4.3. Efecto de la masa del catalizador y la dosis de H₂O₂ en un proceso Foto-Fenton (luz solar) y Fenton

A partir de los resultados del efecto de la masa del catalizador y la dosis de H₂O₂ en las secciones 3.4.1 y 3.4.2 respectivamente, para este punto se evaluaron las masas de Ze-Fe y dosis de H₂O₂ con los que se obtuvieron mejores resultados en la degradación de atrazina por el proceso Solar Foto-Fenton. Los experimentos se realizaron con exposición solar evaluando tres diferentes masas de catalizador Ze-Fe de 100, 150 y 200 mg, y dos dosis de H₂O₂ al 30% de 50 y 100 uL en tiempos de contacto de 2 a 24 h. Los resultados obtenidos de esta comparación se muestran en la Tabla 3.14 y 3.15.

Tabla 3.14 Comparación en la degradación de [ATZ]₀ 0.5 mg/L con tres masas de catalizador y 50 uL de H₂O₂

Tiempo (h)	100 mg	150 mg	200 mg
2	23.55%	20.60%	46.54%
4	26.30%	25.54%	41.05%
8	22.31%	28.45%	43.91%
12	20.18%	32.84%	48.93%
24	25.31%	35.58%	46.12%

Tabla 3.15 Comparación en la degradación de [ATZ]₀ 0.5 mg/L con tres masas de catalizador y 100 uL de H₂O₂

Tiempo (h)	100 mg	150 mg	200 mg
2	35.74%	29.97%	48.68%
4	32.74%	32.86%	53.39%
8	36.22%	40.12%	76.03%
12	29.60%	40.20%	58.95%
24	35.40%	45.42%	57.30%

En la **Figura 3.18** se observa un porcentaje de degradación del 25.21% con 100 mg de Ze-Fe, a las 24 h, el 35.58% con 150 mg de Ze-Fe a las 24 h, y el 48.93% con 200 mg de Ze-Fe a las 12 h. Las tres masas con una dosis de 50 uL de H₂O₂. Por otra parte, en la **Figura 3.19** se observa un porcentaje de degradación del 35.40 %

con 100 mg de Ze-Fe, a las 24 h, el 45.42% con 150 mg de Ze-Fe a las 24 h, y el 76.03% con 200 mg de Ze-Fe a las 8 h. Las tres masas con una dosis de 100 uL de H_2O_2 . Por último, la cantidad de Ze-Fe óptima para el proceso fue de 150 mg, ya que, al incrementar la masa a 200 mg, no se observó un incremento significativo en el porcentaje de degradación de atrazina, estableciendo 150 mg como masa ideal para este proceso. Lo anterior, debido a las características del catalizador, lo que indica que la cantidad de hierro que contiene Ze-Fe es suficiente para llevar a cabo la reacción Fenton.

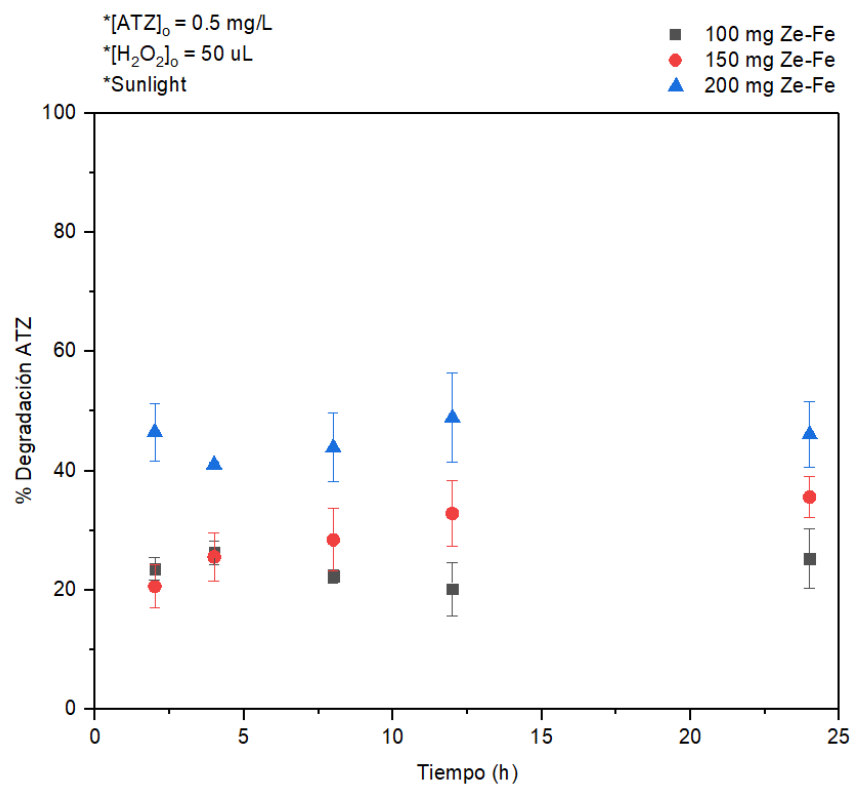


Figura 3.18 Degradación de ATZ con 100, 150 y 200 mg de Ze-Fe adicionando 50 uL de H₂O₂

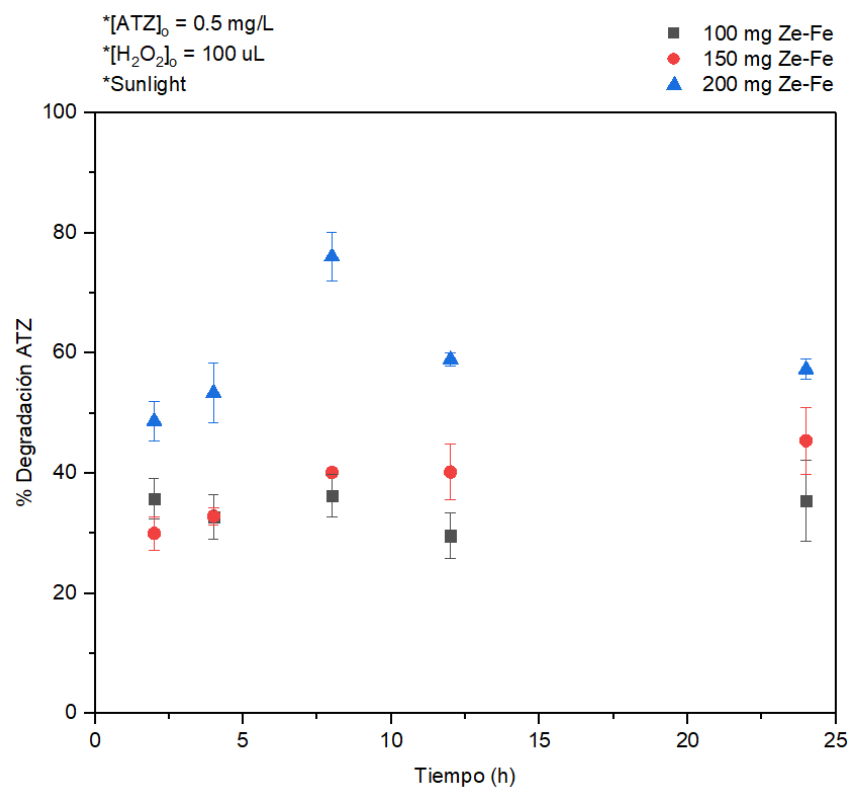


Figura 3.19 Degradación de ATZ con 100, 150 y 200 mg de Ze-Fe adicionando 100 uL de H₂O₂

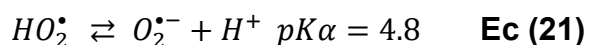
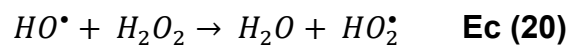
La variación de masa indica que, al aumentar la cantidad de catalizador, se tiene mayor concentración de especies reactivas. A pesar de ello, se observa un patrón común entre las tres masas evaluadas, ya que por cada 50 mg de Ze-Fe, el porcentaje de degradación aumenta $\approx 10\%$. Sin embargo, un exceso de catalizador podría bloquear los sitios activos responsables de la catálisis, provocando que no todos los sitios activos reaccionen con el H_2O_2 disponible en la solución, afectando la velocidad de reacción. Por otro lado, no sería económica ni sosteniblemente, debido al costo de los reactivos, principalmente la sal de hierro utilizada, además, del largo tiempo que requiere el acondicionamiento del catalizador.

Por lo expuesto previamente, se propone gestionar el catalizador y el agente oxidante, probando las siguientes condiciones: 150 mg de Ze-Fe adicionando 50, 100, 200 y 300 μL de H_2O_2 en tiempos de contacto de 2 h, 4 h, 8 h, 12 h y 24 h. Los resultados muestran que los mayores porcentajes de remoción se obtuvieron a las 24 h (Tabla 3.16) y (Figura 3.20).

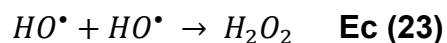
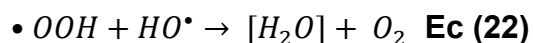
Tabla 3.16 Efecto de la dosis de la masa de catalizador (Ze-Fe) y dosis de H_2O_2 en la degradación de $[\text{ATZ}]_0$ 0.5 mg/L

Masa de Catalizador (mg)	Dosis de H_2O_2 (μL)	Tiempo de Contacto (h)	Cf (mg/L)	% Degradación
150	50	24	0.317	35.589
150	100	24	0.268	45.428
150	200	24	0.029	94.056
150	300	24	0.035	92.653

En primera instancia, la dosis de H_2O_2 que mejor funcionó para estas condiciones fue el de 200 μL , puesto que, al duplicar el volumen a 300 μL , el porcentaje de degradación de atrazina se redujo de 94.05% a 92.65%. Esto, debido a la fuerte competencia hacia el consumo de $\text{HO}\cdot$ por parte de otras especies no objetivo, como el mismo H_2O_2 Ec (20), que a su vez genera otras especies oxidantes como $\text{HO}_2\cdot/\text{O}_2^{\cdot-}$ Ec (21), que poseen potenciales de oxidación más bajos (Glaze *et al.*, 1995; Alnaizy y Akgerman, 2000).



Además, un exceso de H_2O_2 produce la formación de $\bullet OOH$ Ec (22), los cuales, destruyen los $HO^{\bullet}$ (Dutta *et al.*, 2001). Por consecuencia, los $HO^{\bullet}$ pueden combinarse para formar H_2O_2 Ec (23) (Singh *et al.*, 2018), disminuyendo la eficiencia de degradación de contaminantes.



No obstante, tanto el Fe^{2+} como el H_2O_2 pueden eliminar los $HO^{\bullet}$, por lo que, estableciendo una relación óptima Fe^{2+}/H_2O_2 , se reduce esta eliminación (Iyyappan *et al.*, 2024). Se concluye que la dosis de H_2O_2 fue la variable del proceso que tuvo un efecto más significativo en la oxidación de la atrazina y, por ende, en su degradación

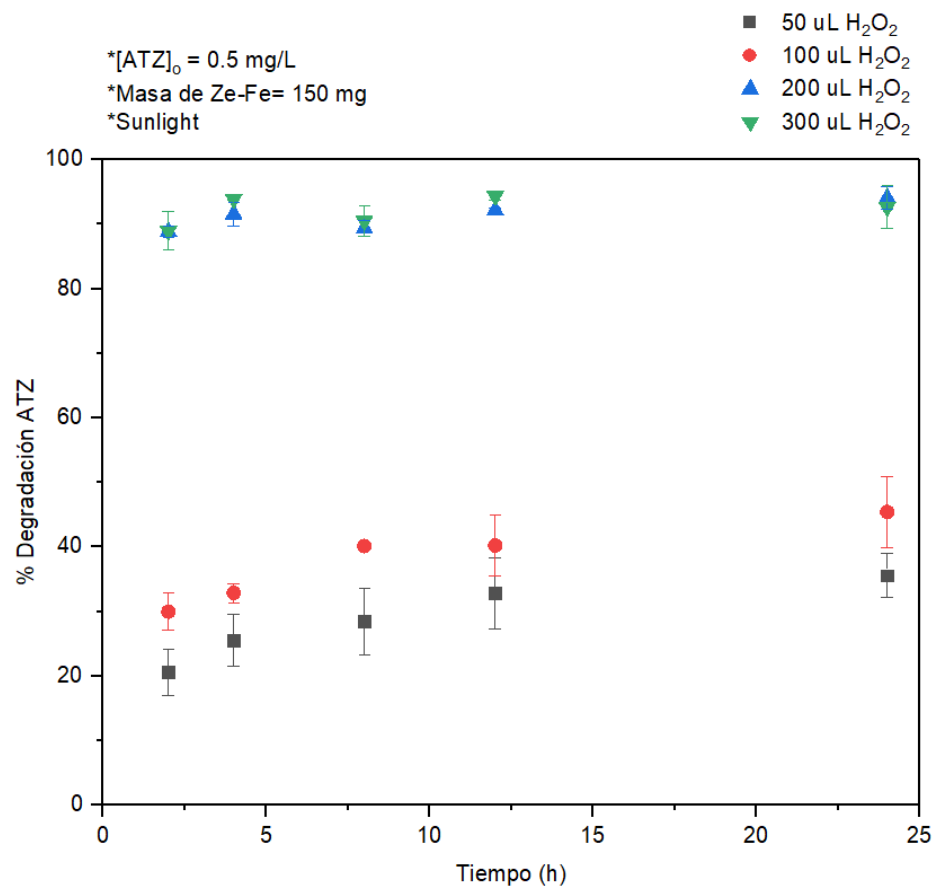


Figura 3.20 Degradación de atrazina con 150 mg de Ze-Fe adicionando 50, 100, 200 y 300 uL de H₂O₂

3.5. CINÉTICA DE DEGRADACIÓN

A partir de los efectos de la masa de catalizador, la dosis de H_2O_2 y la ausencia o presencia de luz solar (apartado 3.4.3), se realizó la cinética de degradación en tiempos de contacto de 2 h, 4 h, 8 h, 12 h y 24 h, midiendo las concentraciones de los sobrenadantes del proceso en esos tiempos, se usó una masa de catalizador Ze-Fe de 150 mg, una dosis de H_2O_2 de 200 uL y ausencia o presencia de luz solar. Se evaluaron los siguientes procesos; adsorción (A), oxidación (O), solar Foto-Fenton (S-F-F) y Fenton (F). Estos procesos permiten entender el rol y la eficiencia de cada componente en la remoción o degradación de la atrazina.

Los resultados de la cinética de degradación se presentan en la Tabla 3.17 en donde se pudo observar que el máximo porcentaje de degradación fue del 94.05% en 24 horas.

Tabla 3.17 Resultados obtenidos de la cinética de degradación de atrazina en sistema Solar Foto-Fenton heterogéneo

Tiempo (h)	Cf(mg/L)	% Degradación
2	0.05	88.83
4	0.04	91.57
8	0.05	89.33
12	0.03	92.16
24	0.02	94.05

En la Figura 3.21 se evalúa el comportamiento cinético de los procesos descritos anteriormente en función del tiempo (de 2 a 24 h). Por medio de la adsorción (A) podemos saber si hay una interacción electrostática entre el catalizador y la atrazina, esto determina si el catalizador puede remover la atrazina por interacciones físicas (adsorción), sin necesidad de reacciones químicas. La oxidación (O) nos indica si el H_2O_2 puede degradar la atrazina sin activación, esto, nos permite entender que el H_2O_2 por sí solo no es suficiente y necesita activación. El sistema Fenton (F) permite medir la eficiencia del sistema sin luz solar. Finalmente, el sistema Foto-Fenton (S-F-F) permite analizar el sistema completo

con activación por luz, es la condición ideal; permite comparar el rendimiento total contra las otras condiciones.

A partir de ello, se identificó que el proceso solar Foto-Fenton fue con el que se obtuvo mejores resultados, debido la acción de los fotones de la luz solar, que aumentaron la velocidad de reacción en la degradación de la atrazina.

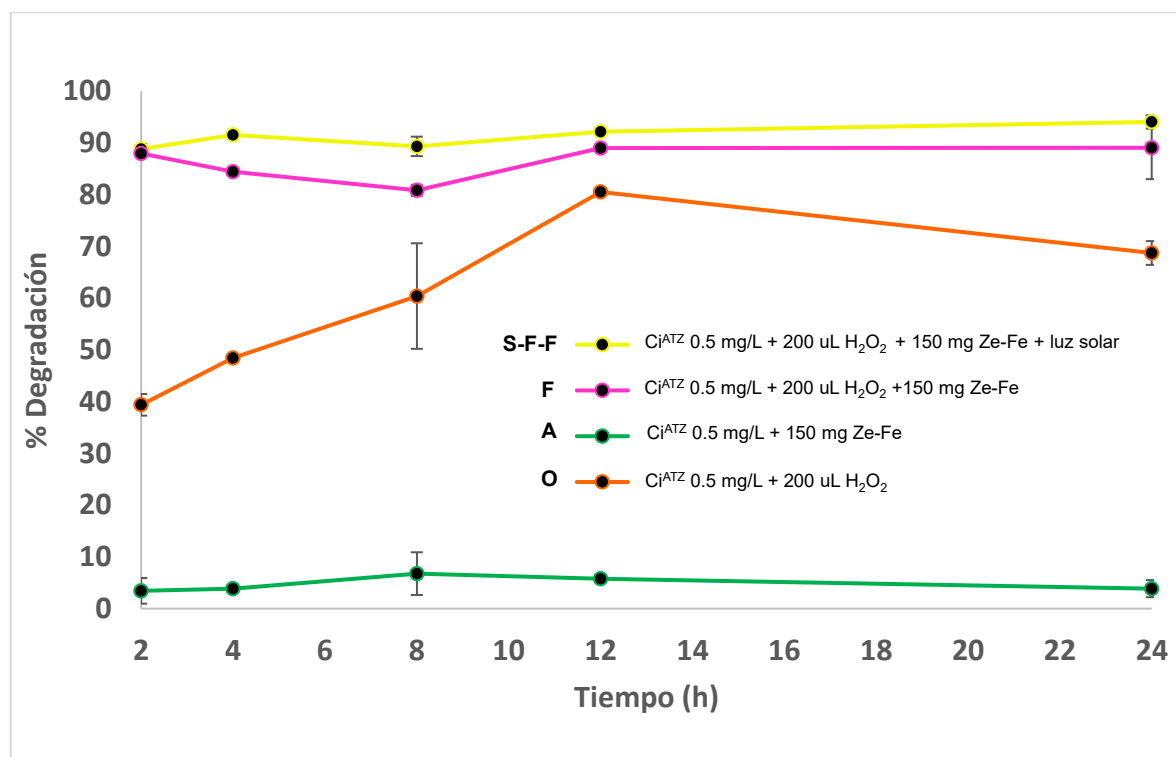


Figura 3.21 Comportamiento cinético de la degradación de $[\text{ATZ}]_0 0.5 \text{ mg/L}$ por Adsorción (A), Oxidación (O), Solar Foto-Fenton (S-F-F) y Fenton (F) a 24 h

Se probaron los modelos cinéticos de degradación de primer orden, segundo orden y BMG, los resultados con los ajustes se presentaron en la Tabla 3.18, aplicando cada modelo a cada uno de los procesos evaluados; adsorción, oxidación, Fenton y Foto Fenton (luz solar). El modelo de primer orden indica una cinética relativamente simple, ideal para procesos homogéneos o cuando un solo reactivo controla la reacción (por ejemplo, atrazina, oxidante, catalizador). El modelo de segundo orden puede indicar que hay una mayor dependencia de ambos reactivos (por ejemplo, atrazina y oxidante o catalizador) para que ocurra la remoción o degradación. Por

otro lado, el modelo BMG es más adecuado cuando intervienen múltiples fenómenos simultáneos, por esa razón es de gran utilidad en procesos Foto-Fenton, fotocátalisis y oxidación avanzada, donde hay variación de velocidad en el tiempo transcurrido, la degradación no sigue un patrón constante.

Los modelos de primer orden, segundo orden y BMG presentaron R^2 superiores a 0.50 en la degradación de atrazina por el proceso Solar Foto-Fenton. Además, la velocidad de reacción en el proceso Solar Foto-Fenton por medio del modelo cinético de primer orden, segundo orden y BMG, mostraron que los valores del coeficiente de correlación del modelo BMG son generalmente mayores que los de los modelos de primer y segundo orden. El modelo cinético de primer orden presento un R^2 de 0.758 y el de segundo orden un R^2 de 0.687; sin embargo, todos los datos experimentales se ajustan al modelo de BMG (véase Figura 3.22) presentando un R^2 de 0.998.

Tabla 3.18 Modelos cinéticos para la degradación de atrazina

Sistema	Primer Orden		Segundo Orden		Behnajady-Modishahla-Ghanbery (BMG)				
	K1 (m ⁻¹)	R ²	K2 (L/mg ⁻¹ min ⁻¹)	R ²	A	b	1/a	1/b	R ²
Solar Foto-Fenton	-0.0004	0.761	0.011	0.813	26.521	1.060	0.037	0.942	0.998
Fenton	-0.0002	0.216	0.003	0.255	41.911	1.117	0.023	0.894	0.996
Adsorción	-8 x 10 ⁻⁷	0.007	2 x 10 ⁻⁶	0.006	69708	-204.26	1.434	-0.004	0.821
Oxidación	-0.0005	0.389	0.002	0.270	246.31	1.293	0.004	0.773	0.975

La degradación de atrazina por Fe³⁺/H₂O₂ ha sido descrita por el modelo BMG particularmente (Chan y Chu, 2003 y Bautista-García *et al.*, 2025), debido al comportamiento de reacción en dos etapas; una etapa de degradación rápida, seguida de una etapa de oxidación más lenta. En la figura 3.21 se puede observar este comportamiento, el modelo BMG se ajusta mejor cuando hay una degradación muy rápida al inicio y luego una meseta, es decir, la velocidad disminuye con el tiempo. La primera etapa se ha atribuido a la acción de las especies reactivas (H₂O₂ y radicales HO•), que oxidan directamente la atrazina, formadas por fotorreacciones entre el Fe³⁺/H₂O₂, y la segunda etapa se refiere a la acumulación de Fe³⁺ (o baja regeneración de Fe²⁺) que reacciona con el H₂O₂ para formar radicales más débiles

($O_2^{\bullet-}$, $HO_2^{\bullet}$ y 1O_2), que oxidan subproductos de degradación de atrazina (Ramos *et al.*, 2024). La tasa de degradación viene relacionada con la constante $1/a$ (0.037), por otra parte, la constante $1/b$ (0.942) nos indica la velocidad teórica máxima, siendo esta la velocidad que se alcanzaría en un proceso ideal, sin ningún factor ambiental que afecte el proceso. Los valores altos de $1/a$ y $1/b$ indican una velocidad de reacción lenta, mientras que los bajos, indican una reacción rápida (Saini *et al.*, 2016).

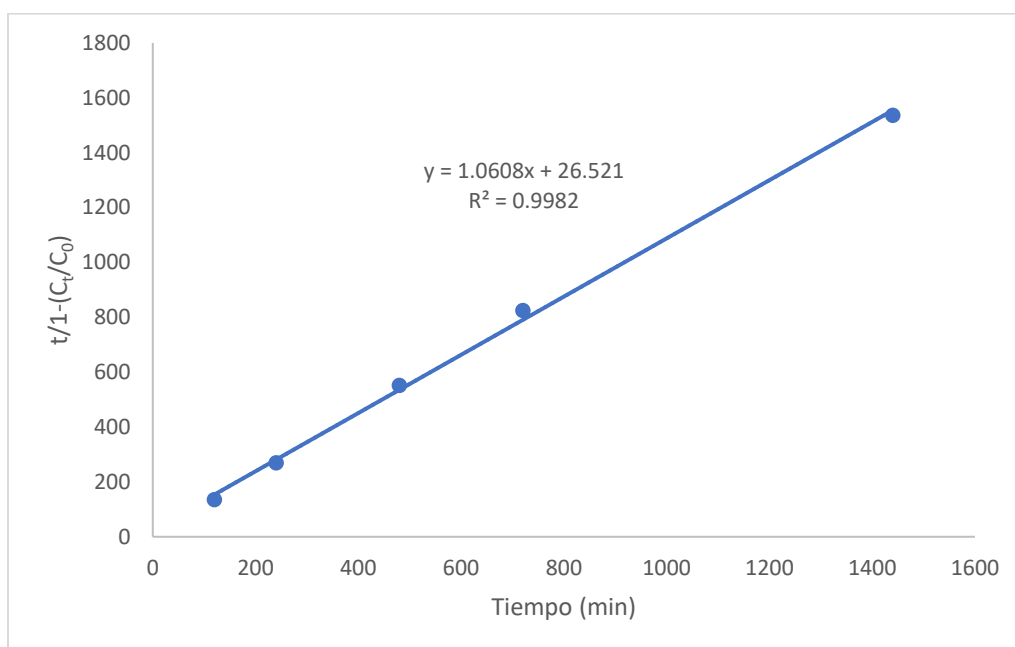
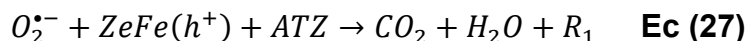
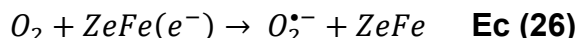
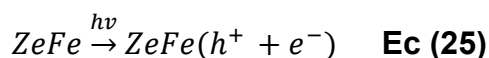
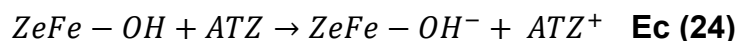


Figura 3.22 Ajuste cinético del modelo Behnajady-Modishahla-Ghanbery (BMG) en la degradación de atrazina por un proceso Solar Foto-Fenton heterogéneo

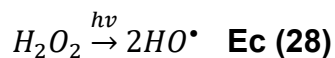
En un principio se pensaría que el catalizador Ze-Fe tiende a incrementar la velocidad de reacción, sin embargo, aunque se tiene mayor concentración de especies reactivas, la degradación ocurre lentamente, en primera instancia para poder romper el anillo triazínico de atrazina porque algunos mecanismos de reacción que ocurren en el medio son para la formación de especies reactivas (Reyes *et al.*, 2024) como el H_2O_2 (1.78 V), el cual es el precursor fundamental de radicales, $HO^{\bullet}$ (2.80 V), principal agente oxidante y $O_2^{\bullet-}$ (-0.33 V), participa en ciclos redox del hierro.

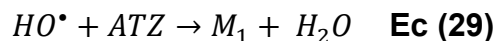
De manera simultánea ocurren las reacciones catalíticas del proceso Solar Foto-Fenton, el cual, se puede resumir de la siguiente manera: adsorción y difusión de atrazina en la superficie interna y externa de Ze-Fe, seguido de la excitación de Ze-Fe por efecto de la luz solar, lo cual promueve las reacciones de oxido-reducción de las especies activas de forma continua, y finalmente, la desorción de los productos de degradación de la atrazina.

El proceso de adsorción fue más eficiente que el proceso de fotólisis (ATZ + luz solar). La atrazina se eliminó en un 8 % bajo luz solar, además, no hubo una eliminación significativa sin luz solar, lo que resultó en aproximadamente un 6 %. Teniendo mayor eficiencia con luz solar. Por lo tanto, existe una carga de catalizador óptima para el éxito de la reacción fotocatalítica debido al equilibrio entre dos factores opuestos: la penetración de la luz solar y la dosis de catalizador Ec (24) a Ec (27).



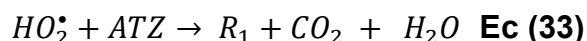
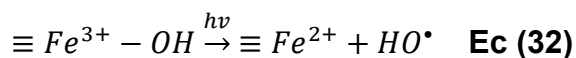
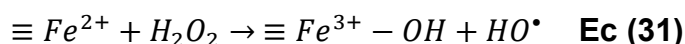
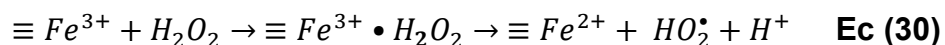
La adición de H₂O₂, como agente oxidante a las fuentes de luz solar, mejoró la eficiencia de la eliminación de atrazina, alcanzando tasas de eliminación de 80.51 % bajo luz solar a las 12 h de contacto. El mayor rendimiento en la luz solar puede explicarse por la asociación de luz solar/ H₂O₂, que favorece la ruptura homolítica de H₂O₂ provocada por la acción de los fotones del sol. Sin embargo, este proceso, debe aplicarse con la dosis de H₂O₂ y la intensidad de la luz solar, lo que da como resultado la formación de HO• y la degradación de atrazina, según las Ec. (28) y (29), respectivamente:





La mayor eliminación se obtuvo en el proceso Solar Foto-Fenton, bajo el efecto sinérgico de la irradiación solar, H₂O₂ como agente oxidante y Ze-Fe como catalizador. Bajo la irradiación solar, la eliminación de atrazina alcanzó el 94.05% y sin luz solar, fue del 89.05 % después de 24 h de reacción. La molécula de atrazina no solo se degradó por los mecanismos antes mencionados, sino también por el mecanismo del proceso Solar Foto-Fenton.

La acción del radical hidropéroxilo, resultante de la reacción entre el peróxido de hidrógeno y el óxido de hierro en la forma heterogénea presente en Ze-Fe, según la Ec. (30), e incluso por la regeneración del radical hidroxilo, según las Ec. (31) y (32), conduce a la fotodegradación de la atrazina según la Ec (33), formando especies de bajo peso molecular (R₁), las cuales no pudieron ser identificadas, pero se espera que sean los subproductos de degradación de la atrazina. Yang *et al.* (2020) y Diao *et al.* (2021), plantean que el anillo de la triazina se mineraliza en sustancias inorgánicas como CO₂, H₂O y NO₃⁻, nitrógeno y cloro inorgánico.



Al final de la reacción, también es posible detectar ácido acético, fórmico, malónico y oxálico, aunque, el ácido acético tiene mayor presencia al aumentar el proceso de oxidación de atrazina (Pérez, 2012). El ácido oxálico y oxámico pueden proceder de la oxidación de los grupos laterales etilamina e isopropilamina de atrazina, y el ácido fórmico puede formarse a partir de la degradación de todos los átomos de carbono (Garza-Campos *et al.*, 2014).

4. CONCLUSIONES

De las condiciones evaluadas para la preparación del catalizador se observó que el acondicionamiento de la zeolita férrica es determinante ya que el preacondicionamiento sódico y el posterior acondicionamiento férrico en reflujo a temperatura ambiente para el material zeolítico (Ze-Fe), permitió sustituir los cationes de intercambio de la zeolita por iones de sodio, facilitando posteriormente la incorporación de iones de Fe^{3+} durante el acondicionamiento férrico. Esto favoreció un incremento de hierro de 2.41 a 43.96 wt.% de la zeolita natural a la zeolita férrica. Por AA se pudo confirmar que el incremento de hierro fue de 3.69 a 31.08 wt.%. Además, por la técnica de EDS se encontró titanio (Ti) en la zeolita sódica, confirmando la presencia de Fe_2O_3 .

Mediante el análisis XPS se confirmó la presencia de Fe^{3+} en la superficie del catalizador, sugiriendo que el hierro podría integrarse a los tetraedros estructurales de la zeolita. El diagrama de especiación (ANEXO B) indicó que el Fe^{3+} en solución acuosa a pH 6.9 se presenta principalmente como $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ y $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Para construir la curva de calibración por HPLC, se prepararon soluciones estándar de atrazina a diferentes concentraciones, las cuales fueron inyectadas en el sistema cromatográfico bajo condiciones constantes utilizando un detector UV a una longitud de onda de 222 nm. Se registraron las áreas de los picos cromatográficos obtenidos para cada concentración, y se construyó la curva de calibración graficando el área del pico frente a la concentración. La recta de calibración mostró un ajuste lineal, con un coeficiente de determinación (R^2) de 0.9999, el cual fue adecuado para medir la concentración de atrazina en las muestras analizadas.

Las micrografías que se obtuvieron por MEB muestran superficies planas y características de la zeolita tipo clinoptilolita. Al igual que se pueden observar cristales irregulares y conglomerados brillantes y luminosos en Ze-Fe. También, por medio de MEB, se obtuvo la composición elemental del mineral zeolítico que está constituido principalmente por oxígeno, silicio, aluminio, los cuales forman parte de

la estructura principal de la zeolita. Los materiales preacondicionados con sodio presentaron un mayor intercambio con hierro.

Con los resultados obtenidos de FTIR, se confirman la presencia de zeolita en los materiales zeolíticos y bandas características de óxido de hierro (Fe_2O_3 y Fe_3O_4).

Por medio de DRX se confirmó que las fases cristalinas de Ze-Nat y Ze-Fe son: cuarzo, clinoptilolita, alumina, albita calciana, anortita sódica y gehlenita, predominando la existencia de clinoptilolita y cuarzo respectivamente.

Con el estudio de TGA, se pudo confirmar que los materiales Ze-Nat, Ze-Na y Ze-Fe son térmicamente estables hasta los 800°C , con pérdidas de masa del 9.235 al 11.06%, asociadas principalmente a la pérdida de agua cristalina.

Los resultados para el área específica por el método BET muestran que el área específica para Ze-Nat y Ze-Fe mesh 200 fue de $34.17 \text{ m}^2/\text{g}$ y $94.28 \text{ m}^2/\text{g}$, favoreciendo un incremento del 175.91% del área específica de Ze-Fe.

El pH de punto de carga cero (pH_{pzc}) fue de 10 para Ze-Nat y 8 para Ze-Fe mesh 200. Considerando que el pH de la solución de atrazina fue 2, se concluye que la superficie del material se encuentra cargada positivamente, favoreciendo la interacción electrostática con la molécula de atrazina.

Bajo condiciones óptimas; Ci^{ATZ} de 0.5 mg/L , 150 mg de Ze-Fe, 200 uL de H_2O_2 y 24 h de contacto), el proceso solar Foto-Fenton heterogéneo logró una eficiencia de degradación del 94.05 %, predominando el fenómeno BMG, logrando una R^2 de 0.998. La generación de radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) fue clave en el proceso, destacando el potencial del catalizador Ze-Fe para ser aplicado en sistemas de oxidación avanzada asistidos por energía solar, con posibilidades reales de aplicación a gran escala en tratamiento de aguas contaminadas con herbicidas como la atrazina.

FUENTES CONSULTADAS

Abatal, M., Córdova Quiroz, A. V., Olguín, M. T., Vázquez-Olmos, A. R., Vargas, J., Anguebes-Franseschi, F., & Giácoman-Vallejos, G. (2019). Sorption of Pb (II) from aqueous solutions by acid-modified clinoptilolite-rich tuffs with different Si/Al ratios. *Applied sciences*, 9(12), 2415.

Aguilar, G. (1985). *Adsorción y catálisis*. Universidad Autónoma de Puebla.

Aramendía, A. M. (2007). Catálisis heterogénea y química verde. *Anales de Química de la RSEQ*, (1), 30-37.

Araiza, D. G., & Zanella, R. El fascinante mundo de los catalizadores heterogéneos: Descubriendo los sitios activos, el lugar donde suceden las reacciones. *Materiales Avanzados*, (40), 103-109.

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.

Adriano Macas, A. F. (2013). *Absorción y desorción de vapor de agua mediante la utilización de las zeolitas naturales de la provincia de Guayas* (Bachelor's thesis, 2012).

Akpınar, I., & Yazaydin, A. O. (2018). Adsorption of atrazine from water in metal-organic framework materials. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 63(7), 2368-2375.

Álvaro, A. (2007). *Herbicidas: Modos y mecanismos de acción en plantas*. Los Ángeles, Estados Unidos: Universidad Centroccidental" Lisandro Alvarado. Recuperado de: <https://www.researchgate.net/.../259175751>

Álvarez Valencia, L. A., Hernández Pérez, I., García Cruz, R., González Torres, J. C., & Olvera Neria, Ó. (2021). Sitios de sustitución de Si por Al más probables en la zeolita tipo M^{2+} –Clinoptilolita: estudio de la DFT. *Revista Tendencias en Docencia e Investigación Química*, 7(7). Disponible en: <https://hdl.handle.net/11191/9339>

Alver, B., Sakizci, M., & Yörükoğullari, E. (2010). Investigation of clinoptilolite rich natural zeolites from Turkey: a combined XRF, TG/DTG, DTA and DSC study. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 100(1), 19-26.

Alnaizy, R., & Akgerman, A. (2000). Advanced oxidation of phenolic compounds. *Advances in environmental research*, 4(3), 233-244.

Ahmad, F., Tahir, S., Wali, A., Khan, M. I., & Shanableh, A. (2025). A review article on the photocatalytic degradation of atrazine by potential catalysts. *Next Materials*, 8, 100534.

Amador Hernández, J., Garza Rodríguez, I., Enríquez Rosado, R., & Velázquez Manzanares, M. (2021). Triazinas, los herbicidas más usados alrededor del mundo: aspectos químicos y biológicos. *CienciAcierta, Universidad Autónoma de Coahuila*, 66, 20.

ATSDR. Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades. (2021). Resumen de salud pública: Atrazina (Atrazine). Atlanta, Georgia. Recuperado de: https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs153.html

Appel, C., Ma, L. Q., Rhue, R. D., & Kennelley, E. (2003). Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility. *Geoderma*, 113(1-2), 77-93.

Ayoub, H., Roques-Carmes, T., Potier, O., Koubaissy, B., Pontvianne, S., Lenouvel, A., ... & Hamieh, T. (2018). Iron-impregnated zeolite catalyst for efficient removal of

micropollutants at very low concentration from Meurthe river. *Environmental Science and Pollution Research*, 25, 34950-34967.

Ayala, D. M. P., & Herrera, J. E. D. (2019). Evaluación de residuos de raquis de palma de aceite como adsorbente para la remoción de tintes reactivos de soluciones acuosas. *Ingeniería, investigación y tecnología*, 20(1), 8.

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), 1-25.

Baer, D. R., Blanchard, D. L., Engelhard, M. H., & Zachara, J. M. (1991). The interaction of water and Mn with surfaces of CaCO₃: An XPS study. *Surface and interface analysis*, 17(1), 25-30.

Beffa, R., Menne, H., & Köcher, H. (2019). Herbicide resistance action committee (HRAC): herbicide classification, resistance evolution, survey, and resistance mitigation activities. *Modern crop protection compounds*, 1, 5-32.

Bernal, M., Romero, R., Roa, G., Barrera-Díaz, C., Torres-Blancas, T., & Natividad, R. (2013). Ozonation of Indigo Carmine Catalyzed with Fe-Pillared Clay. *International Journal of Photoenergy*, 2013(1), 918025.

Bencheqroun, Z., Sahin, N. E., Soares, O. S., Pereira, M. F., Zaitan, H., Nawdali, M., ... & 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.

Bordin, E. R., Munhoz, R. C., Panicio, P. P., de Freitas, A. M., & Ramsdorf, W. A. (2022). Effects of environmentally relevant concentrations of atrazine and glyphosate herbicides, isolated and in mixture, on two generation of the freshwater microcrustacean *Daphnia magna*. *Ecotoxicology*, 31(6), 884-896.

Batool, A., AlMasoud, N., Nazar, Z., Ullah, H., Sajid, M., Alomar, T. S., ... & Hussain, S. (2024). Synthesis of Polyoxometalates-Ionic Liquids@ Fe₃O₄@ SiO₂ composites for the extraction of atrazine and deltamethrin pesticides residues from food samples and their determination by HPLC. *Microchemical Journal*, 200, 110312.

Bosch, P., Olguin, M. T., & Bulbulian, S. (2011). Zeolitas naturales, características, propiedades y usos. *Universidad Nacional Autónoma de México*, 192. Disponible en: https://www.inin.gob.mx/invydes/detalle_proyectos.cfm?campo=CB-207&id=294&year=2012

Breck, D. W. (1974). Zeolite Molecular Sieves: Structure Chemistry and Use. Union Carbide Corporation, Tarrytown, New York, John Wiley and Sons, New York, London, Sydney, and Toronto. 771 pp. *Journal of Chromatographic Science*, Volume 13, Issue 4, April 1975, Page 18 A.

Brown, A. (2005). Consideraciones sobre el estudio de catálisis homogénea y heterogénea. *ICIDCA. Sobre los Derivados de la Caña de Azúcar*, 39(1), 10-14.

Behin, J., Kazemian, H., & Rohani, S. (2016). Sonochemical synthesis of zeolite NaP from clinoptilolite. *Ultrasonics Sonochemistry*, 28, 400-408.

Brillas, E., Sirés, I., & Oturan, M. A. (2009). Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. *Chemical reviews*, 109(12), 6570-6631.

Biblioteca, I., Sambucci, M., & Valente, M. (2023). Zeolite-Clinoptilolite conditioning for improved heavy metals ions removal: A preliminary assessment. *Ceramics International*, 49(23), 39649-39656.

Bhatti, P., Duhan, A., Pal, A., Beniwal, R. K., Kumawat, P., & Yadav, D. B. (2022). Ultimate fate and possible ecological risks associated with atrazine and its principal metabolites (DIA and DEA) in soil and water environment. *Ecotoxicology and environmental safety*, 248, 114299.

Boukhemkhem, A., Bedia, J., Belver, C., & Molina, C. B. (2023). Degradation of pesticides by heterogeneous Fenton using iron-exchanged clays. *Catalysis Communications*, 183, 106771.

Caballero-Dorantes, C. A., Gutiérrez-Arzaluz, M., Rangel-Contreras, V., Mugica-Álvarez, V., Fernández-Sánchez, L., & Torres-Rodríguez, M. (2023). Remoción de iones fluoruro con materiales de fácil adquisición. *Pädi Boletín Científico de Ciencias Básicas e Ingenierías del ICBI*, 11(Especial5), 191-196.

Castaldi, P., Santona, L., Enzo, S., & Melis, P. (2008). Sorption processes and XRD analysis of a natural zeolite exchanged with Pb^{2+} , Cd^{2+} and Zn^{2+} cations. *Journal of Hazardous Materials*, 156(1-3), 428-434.

Castillo-Suárez, L. A., Linares-Hernández, I., Vasquez-Medrano, R., Ibanez, J. G., Santoyo-Tepole, F., López-Rebollar, B. M., & Martínez-Miranda, V. (2021). Commercial herbicide degradation by solar corrosion Fenton processes of iron filaments in a continuous flow reactor and its computational fluid dynamics (CFD) simulation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 412, 113249.

Callicott, K., & Hooper-Bùi, L. (2019). An investigation of environmental concentrations of atrazine, chlorothalonil, and fipronil in a Mississippi River-influenced marsh in southern Louisiana. *Microchemical Journal*, 146, 1241-1248.

Carafa, R., Wollgast, J., Canuti, E., Ligthart, J., Dueri, S., Hanke, G., ... & Zaldívar, J. M. (2007). Seasonal variations of selected herbicides and related metabolites in water, sediment, seaweed and clams in the Sacca di Goro coastal lagoon (Northern Adriatic). *Chemosphere*, 69(10), 1625-1637.

Cejudo-Espinosa, E., Ramos-Valdivia, A. C., Esparza-García, F., Moreno-Casasola, P., & Rodríguez-Vázquez, R. (2009). Short-term accumulation of atrazine by three plants from a wetland model system. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 56(2), 201-208.

Contreras, A. D. (2017). Respuesta de un consorcio microbiano frente a zeolitas intercambiadas con plata en agua con manganeso-hierro (Tesis de Doctorado, Universidad Autónoma del Estado de México). Disponible en; <http://ri.uaemex.mx/handle/20.500.11799/80008>

CONAGUA (2003). Norma Oficial Mexicana NOM-014-CONAGUA-2003. Requisitos para la recarga artificial de acuíferos con agua residual tratada. Comisión Nacional del Agua. Diario Oficial de la Federación, México. 3 de junio del 2008.

Colella, C. (1999). Natural zeolites in environmentally friendly processes and applications. In *Studies in surface science and catalysis* (Vol. 125, pp. 641-655). Elsevier. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(99\)80270-5](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(99)80270-5)

Córdova-Rodríguez, V., Rodríguez-Iznaga, I., Garcell-Puyàns, L., Petranovskii, V., & Rodríguez-Heredia, D. (2021). Comprehensive study on chromate ions removal at different basicity whit zeolite of natural mordenite type. *Revista Cubana De Química*, 32(3), 494–510. Retrieved from <https://cubanaquimica.uo.edu.cu/index.php/cq/article/view/5158>

Cruciani, G. (2006). Zeolites upon heating: Factors governing their thermal stability and structural changes. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 67(9-10), 1973-1994.

Chan, K. H., & Chu, W. (2003). Modeling the reaction kinetics of Fenton's process on the removal of atrazine. *Chemosphere*, 51(4), 305-311.

Cheng, Y., Zhu, L., Song, W., Jiang, C., Li, B., Du, Z., ... & Zhang, K. (2020). Combined effects of mulch film-derived microplastics and atrazine on oxidative stress and gene expression in earthworm (*Eisenia fetida*). *Science of the Total Environment*, 746, 141280.

Cheng, H., Zhang, R., & Chen, G. (2021). Sorption of four s-triazine herbicides on natural zeolite and clay mineral materials with microporosity. *Fundamental Research*, 1(3), 285-295.

Chmielewská, E., Tylus, W., & Bujdoš, M. (2021). Study of mono-and bimetallic Fe and Mn oxide-supported clinoptilolite for improved Pb (II) removal. *Molecules*, 26(14), 4143.

Dantas, Á. D. O. S., Rocha, A. C. D., Cardoso, V. L., & Vieira, P. A. (2024). A review of approaches to atrazine treatment employing advanced oxidation processes technologies. *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, 29, e20230021.

Dat, N. D., Huynh, Q. S., Tran, K. A. T., & Nguyen, M. L. (2023). Performance of heterogeneous Fenton catalyst from solid wastes for removal of emerging contaminant in water: A potential approach to circular economy. *Results in Engineering*, 18, 101086.

Delgadillo-García, A., Olguín-Martínez, Y. I., Corona-Hernández, L., Barrientos-Hernández, F. R., Salinas-Rodríguez, E., & García-Ramírez, M. (2017).

Determinación de la estabilidad térmica de zeolitas procedentes de los Estados de Guerrero y Veracruz. *Tópicos de Investigación en Ciencias de la Tierra y Materiales*, 4(4), 117-125.

De León, A., Sergio, M., Bussi, J., Ortiz de la Plata, G. B., Cassano, A. E., & Alfano, O. M. (2014). Water decontamination by heterogeneous photo-Fenton processes over iron, iron minerals and iron-modified clays. *MI Litter, R. Candal & JM Meichtry (Editores), Advanced Oxidation Technologies—Sustainable solutions for environmental treatments*, 9.

De Luna, M. D. G., Gumaling, R. P., Barte, E. G., Abarca, R. R. M., Garcia-Segura, S., & Lu, M. C. (2022). Electrochemically-driven regeneration of iron (II) enhances Fenton abatement of pesticide cartap. *Journal of Hazardous Materials*, 421, 126713.

Da Rocha, A. C., Dantas, Á. D. O. S., Vieira, P. A., & Cardoso, V. L. (2024). Evaluation of basalt powder as a natural heterogeneous catalyst in photo-Fenton like treatment of atrazine. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 446, 115149.

Díaz-Nava, M. C., Olguín, M. T., Solache-Ríos, M., Alarcón-Herrera, M. T., & Aguilar-Elguezabal, A. (2005). Characterization and improvement of ion exchange capacities of Mexican clinoptilolite-rich tuffs. *Journal of inclusion phenomena and macrocyclic chemistry*, 51, 231-240.

Díaz-Guzmán, D., Legorreta-García, F., Pérez-González, N. K., Flores-Zamora, M. I., Vargas-Ramírez, M., & Reyes-Cruz, V. E. (2020). Breve crónica y aplicación de dos criterios de apoyo para la identificación de una clinoptilolita. *Pädi Boletín Científico de Ciencias Básicas e Ingenierías del ICBI*, 8, 33-40.

Diez, P. (2013). Manejo de malezas problema: Modos de acción de herbicidas. Red de conocimiento en malezas resistentes. Rosario, Argentina.

Diao, Z. H., & Chu, W. (2021). FeS₂ assisted degradation of atrazine by bentonite-supported nZVI coupling with hydrogen peroxide process in water: Performance and mechanism. *Science of The Total Environment*, 754, 142155.

Duke, S. O. (1996). Herbicide-Resistant Crops: Agricultural, Environmental, Economic, Regulatory and Technical Aspects. CRC Press, Lewis Publ. Boca Raton, FL. 420p.

Dutta, K., Mukhopadhyay, S., Bhattacharjee, S., & Chaudhuri, B. (2001). Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction. *Journal of hazardous materials*, 84(1), 57-71.

Durán-Álvarez, J. C., Avella, E., & Zanella, R. (2015). Descontaminación de agua utilizando nanomateriales y procesos fotocatalíticos. *Mundo nano. Revista interdisciplinaria en nanociencias y nanotecnología*, 8(14), 17-39.

Domenzain-Gonzalez, J., Castro-Arellano, J. J., Galicia-Luna, L. A., & Lartundo-Rojas, L. (2019). Photo-Fenton Degradation of RB5 Dye in Aqueous Solution Using Fe Supported on Mexican Natural Zeolite. *International Journal of Photoenergy*, 2019(1), 4981631.

Domenzain-Gonzalez, J., Galicia-Luna, L., & Castro-Arellano, J. J. (2017). Elimination of Organic Compounds in Liquid Effluents Using Mexican Natural Zeolite Impregnated with Fe By the Photo-Fenton Process. In *2017 AIChE Annual Meeting*. AIChE.

Doula, M. K. (2007). Synthesis of a clinoptilolite–Fe system with high Cu sorption capacity. *Chemosphere*, 67(4), 731-740.

Dhahawi Ahmad, A. R., Imam, S. S., Oh, W. D., & Adnan, R. (2020). Fe₃O₄-zeolite hybrid material as hetero-fenton catalyst for enhanced degradation of aqueous ofloxacin solution. *Catalysts*, 10(11), 1241.

Esquerdo, A. A., Gadea, I. S., Galvañ, P. J. V., & Rico, D. P. (2021). Efficacy of atrazine pesticide reduction in aqueous solution using activated carbon, ozone and a combination of both. *Science of the Total Environment*, 764, 144301.

Esplugas, S., Gimenez, J., Contreras, S., Pascual, E., & Rodríguez, M. (2002). Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. *Water research*, 36(4), 1034-1042.

European Commission (2004). *Commission Decision of 10 March 2004 concerning the non-inclusion of atrazine in Annex I to Council Directive 91/414/EEC*. Official Journal of the European Union, L 78, pp. 53–55.
<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A32004D0248>

Ferro, D. T., Iznaga, I. R., Rosabal, B. C., Ribas, F. C., Rodríguez, V. C., & Beyra, R. R. (2011). El hierro en la roca zeolitizada del yacimiento de Palmarito de Cauto: separación y caracterización de fases magnéticas. *Minería y Geología*, 27(1), 22-37.
Disponble en:
[https://www.researchgate.net/publication/277175536 El hierro en la roca zeolitizada del yacimiento de Palmarito de Cauto separacion y caracterizacion de fases magneticas](https://www.researchgate.net/publication/277175536_El_hierro_en_la_roca_zeolitizada_del_yacimiento_de_Palmarito_de_Cauto_separacion_y_caracterizacion_de_fases_magneticas) ISSN 1993 8012

Fuentes, C. L., de Yunda, A. L., Guerrero-Dallos, J. A., Pérez, L. E., Olarte, I., & Acevedo, B. (2003). Comportamiento y destino ambiental de la atrazina en el suelo: Detección por HPLC y ¹⁴C de las concentraciones ambientales bajo condiciones controladas y de campo en Saldaña-Tolima. *Agronomía Colombiana*, 21(1-2), 29-48.

De Sousa Furtado, R. X., Azevedo, E. B., & de Jesus Motheo, A. (2019). Electrochemical degradation of aqueous alachlor and atrazine: products identification, lipophilicity, and ecotoxicity. *Eclética Química*, 44(5), 12-25.

Franks, G. V., & Meagher, L. (2003). The isoelectric points of sapphire crystals and alpha-alumina powder. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 214(1-3), 99-111.

Franco, C. Capacidad de adsorción y actividad catalítica (1993). 1er curso iberoamericano: Tamices Moleculares.

Fiol, N., & Villaescusa, I. (2009). Determination of sorbent point zero charge: usefulness in sorption studies. *Environmental chemistry letters*, 7, 79-84.

Gao, Z., Dai, Z., Wang, R., & Li, Y. (2023). Adsorption kinetics and mechanism of atrazine on iron-modified algal residue biochar in the presence of soil. *Environmental Science and Pollution Research*, 30(27), 70506-70518.

García, L. y Fernández, C., (1991). Fundamentos sobre Malas Hierbas y Herbicidas. Ediciones MundiPrensa. Madrid (España). 349 pp.

Galicia Cárdenas, G. (2022). Desarrollo de un catalizador a base de una zeolita férrica para un proceso de oxidación Fenton heterogéneo. (Tesis de Maestría). Tecnológico Nacional de México, Instituto Tecnológico de Toluca.

García-Rodríguez, O., Bañuelos, J. A., Godínez, L. A., Valdez, H. C. A., Zamudio, E., Ramírez, V., & Rodríguez-Valadez, F. J. (2017). Iron supported on ion exchange resin as source of iron for Fenton reagent: a heterogeneous or a homogeneous Fenton reagent generation? *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 15(5).

Garbellini, G. S., Pedrosa, V. A., Salazar-Banda, G. R., & Avaca, L. A. (2007). Metodologías eletroanalíticas para a determinação de herbicidas triazínicos por voltametria de onda quadrada e técnicas de deconvolução. *Química Nova*, 30, 2025-2034.

Gálvez, J. B., Rodríguez, S. M., Gasca, C. A. E., Bandala, E. R., Gelover, S., & Leal, T. (2001). Purificación de aguas por fotocátalisis heterogénea: estado del arte. *Purificación de águas por fotocátalisis heterogénea: estado da arte. La Plata*.

Garay-Rodríguez, M., Sampedro-Duran, J., Rangel-Contreras, V., Múgica-Álvarez, V. & Torres-Rodríguez, M. (2019). Zeolita natural tipo clinoptilolita acondicionada con hierro. *Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química*, 5(5), 264-268. Disponible en: <http://hdl.handle.net/11191/7828>

Garzón-Cucaita, V., & Carriazo, J. G. (2022). Óxidos de hierro como catalizadores de procesos tipo Fenton con potencial aplicación en tecnologías de remoción de contaminantes. *TecnoLógicas*, 25(55).

Garza-Campos, B. R., Guzmán-Mar, J. L., Reyes, L. H., Brillas, E., Hernández-Ramírez, A., & Ruiz-Ruiz, E. J. (2014). Coupling of solar photoelectro-Fenton with a BDD anode and solar heterogeneous photocatalysis for the mineralization of the herbicide atrazine. *Chemosphere*, 97, 26-33.

GAGNETEN, Dra. Ana María et al. Informe técnico-científico sobre el uso e impactos del herbicida atrazina en Argentina. Buenos Aires-Argentina: Copyright © Programa de Las Naciones Unidas Para El Desarrollo. p. 304, 2021. Disponible en: [https://www.argentina.gob.ar/sites/default/files/2021/09/informe tecnico -
_atrazina.pdf](https://www.argentina.gob.ar/sites/default/files/2021/09/informe_tecnico_-_atrazina.pdf)

Gutiérrez S, E. E., Colin C, A., & Solache R, M. J. (2008). Removal of indigo blue using clinoptilolite-Fe. XVIII Congreso Técnico Científico ININ-SUTIN. Ciudad de México, México.

Güven, D., & Akıncı, G. (2011). Comparison of acid digestion techniques to determine heavy metals in sediment and soil samples. *Gazi University Journal of Science*, 24(1), 29-34.

Guerra-Silva, Y., Valin-Rivera, J. L., Fernández-Abreu, M. E., Mondelo-García, F. J., Díaz-Batista, D., Wiebeck, H., ... & Alfonso-Alvarez, A. (2017). Characterization of Thermo-Fixed Polymer Matrix Composite Reinforced with Cuban Zeolite Particles. *Revista Ciencias Técnicas Agropecuarias*, 26(3), 71-83.

Guerra-González, Y., Almenares-Reyes, R. S., Tito-Robles, W., Aldino-Utria, A., & Danguillecourt-Álvarez, E. (2021). Influencia de la temperatura en la descomposición térmica de las tobas zeolitizadas del yacimiento caimanes. *Revista Cubana de Química*, 33(1), 117-137.

Gómez-Vilchis, J. C., García-Rosales, G., Longoria-Gándara, L. C., Pérez-Gómez, E. O., & Castelleros, D. T. (2022). Obtention of biochar-Fe/Ce using *Punica granatum* with high adsorption of ampicillin capacity. *Heliyon*, 8(1).

Gonzo, E. E. (2010). Conceptos básicos sobre los fenómenos de transporte y transformación en catálisis heterogénea. *Universidad Nacional de Salta. Argentina*.

González, J. C. A., Arenas, E., Benabithé, Z. Z., & Posso, F. (2019). La importancia de los catalizadores en la gasificación de biomasa: Una revisión de la literatura. In *Desarrollo e innovación en ingeniería* (pp. 153-171). Instituto Antioqueño de Investigación (IAI).

González-Bahamón, L. F., Mazille, F., Benítez, L. N., & Pulgarín, C. (2011). Photo-Fenton degradation of resorcinol mediated by catalysts based on iron species supported on polymers. *Journal of photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 217(1), 201-206.

Golla, V., Nelms, J., Taylor, R., & Mishra, S. (2011). Pesticide concentrations in drinking water from farm homes: Variation between community water supply and well-water. *Journal of Environmental Science and Engineering*, 5(8).

Guzmán, D. D., Legorreta-Gacia, F., González, N. K. P., Zamora, M. I. F., Ramírez, M. V., & Cruz, V. E. R. (2020). ¿Heulandita o Clinoptilolita? Identificación de dos zeolitas naturales isoestructurales. *Tópicos de Investigación en Ciencias de la Tierra y Materiales*, 7(7), 79-84.

García Franco, R., Hernández, M. Á., Portillo Reyes, R., Petranovskii, V., Rubio, E., & Quiroz Estrada, K. F. (2018). Adsorción de CO₂, H₂ y CH₄ en zeolitas naturales de poro angosto. *Revista internacional de contaminación ambiental*, 34(4), 685-696.

Glaze, W. H., Lay, Y., & Kang, J. W. (1995). Advanced oxidation processes. A kinetic model for the oxidation of 1, 2-dibromo-3-chloropropane in water by the combination of hydrogen peroxide and UV radiation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 34(7), 2314-2323.

Grim, R. E. (1968). "Clay Mineralogy". 2° Edición, Mc Graw Hill, New York, 234-352

Goldfarb, D., Bernardo, M., Strohmaier, K. G., Vaughan, D. E. W., & Thomann, H. (1994). Characterization of iron in zeolites by X-band and Q-band ESR, pulsed ESR, and UV-visible spectroscopies. *Journal of the American Chemical Society*, 116(14), 6344-6353.

Hansen, A. M., Treviño Quintanilla, L. G., Márquez Pacheco, H., Villada Canela, M., González Márquez, L. C., Guillén Garcés, R. A., & Hernández Antonio, A. (2013). Atrazina: un herbicida polémico. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 29, 65-84.

Haggerty, G. M., & Bowman, R. S. (1994). Sorption of chromate and other inorganic anions by organo-zeolite. *Environmental Science & Technology*, 28(3), 452-458.

He, J., Yang, X., Men, B., & Wang, D. (2016). Interfacial mechanisms of heterogeneous Fenton reactions catalyzed by iron-based materials: A review. *Journal of environmental sciences*, 39, 97-109.

He, H., Liu, Y., You, S., Liu, J., Xiao, H., & Tu, Z. (2019). A review on recent treatment technology for herbicide atrazine in contaminated environment. *International journal of environmental research and public health*, 16(24), 5129.

Herrmann, J. M. (1999). Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis today*, 53(1), 115-129.

Hermosilla, D., Cortijo, M., & Huang, C. P. (2009). Optimizing the treatment of landfill leachate by conventional Fenton and photo-Fenton processes. *Science of the Total Environment*, 407(11), 3473-3481.

Hermosilla, D., Merayo, N., Gascó, A., & Blanco, Á. (2015). The application of advanced oxidation technologies to the treatment of effluents from the pulp and paper industry: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 22, 168-191.

Hernández, M. A., Rojas, F., Lara, V. H., Portillo, R., Castelán, R., Pérez, G., & Salas, R. (2010). Estructura porosa y propiedades estructurales de mordenita y clinoptilolita. *Superficies y vacío*, 23, 51-56.

Hernández-Francisco, A., López-Lara, T., Hernández-Zaragoza, J. B., & Horta-Rangel, J. M. (2021). Zeolita natural proveniente de Puebla como tratamiento de suelos de la región de Querétaro en vías terrestres: Efectos en su comportamiento plástico. *Ingeniería, investigación y tecnología*, 22(3), 0-0.

Hernández-Antonio, A., & Hansen, A. M. (2011). Pesticides use in two agricultural zones of México and evaluation of water and sediments pollution. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 27(2), 115-127.

Hincapié, M., Peñuela, G., Maldonado, M. I., & Malato, S. (2008). Degradación de la atrazina en solución acuosa usando radiación UV y procesos de oxidación avanzada. *Tendencias de la investigación en ingeniería ambiental*, 47.

Huerta, M. D. L. R., & Soberanis, M. P. (2001). Tratamiento de agua para remoción de arsénico mediante adsorción sobre zeolita natural acondicionada. *Instituto Mexicano de Tecnología del Agua*.

Hollander, J. M., & Jolly, W. L. (1970). X-ray photoelectron spectroscopy. *Accounts of chemical research*, 3(6), 193-200.

Iovino, P., Chianese, S., Fenti, A., Blotevogel, J., & Musmarra, D. (2023). An innovative approach for atrazine electrochemical oxidation modelling: Process parameter effect, intermediate formation and kinetic constant assessment. *Chemical Engineering Journal*, 474, 146022.

Ikehata, K., & El-Din, M. G. (2004). Degradation of recalcitrant surfactants in wastewater by ozonation and advanced oxidation processes: a review. *Ozone: science & engineering*, 26(4), 327-343.

Ikhlaiq, A., Javed, F., Munir, M. S., Hussain, S., Joya, K. S., & Zafar, A. M. (2019). Application of heterogeneous iron loaded zeolite A catalyst in photo-Fenton process

for the removal of safranin in wastewater. *Desalination and Water Treatment*, 148, 152-161.

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.

Jaramillo, M. F., Cardona-Zea, D. A., & Galvis, A. (2020). Reutilización de las aguas residuales municipales como estrategia de prevención y control de la contaminación hídrica. Caso de estudio: Cuencas de los ríos Bolo y Frayle (Colombia). *Ingeniería y competitividad*, 22(2).

Jamil, T. S., Gad-Allah, T. A., Ibrahim, H. S., & Saleh, T. S. (2011). Adsorption and isothermal models of atrazine by zeolite prepared from Egyptian kaolin. *Solid State Sciences*, 13(1), 198-203.

Jáquez-Matas, S. V., Pérez-Santiago, G., Márquez-Linares, M. A., & Pérez-Verdín, G. (2022). Economic and environmental impacts of pesticides in corn, alfalfa, and walnut crops in Durango, Mexico. *Revista internacional de contaminación ambiental*, 38.

Kamal, S. K., & Abbas, A. S. (2022). Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson Heterogeneous Kinetics Model for the Description of Fe (II) Ion Exchange on Na-X Zeolite. *Engineering, Technology & Applied Science Research*, 12(5), 9265-9269.

Karthikeyan, S., Titus, A., Gnanamani, A., Mandal, A. B., & Sekaran, G. (2011). Treatment of textile wastewater by homogeneous and heterogeneous Fenton oxidation processes. *Desalination*, 281, 438-445.

Kato, S., & Kansha, Y. (2024). Comprehensive review of industrial wastewater treatment techniques. *Environmental Science and Pollution Research*, 31(39), 51064-51097.

Kragović, M., Daković, A., Sekulić, Ž., Trgo, M., Ugrina, M., Perić, J., & Gatta, G. D. (2012). Removal of lead from aqueous solutions by using the natural and Fe (III)-modified zeolite. *Applied Surface Science* 258 (8), 3667-3673. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.12.002>.

Khan, J. A., He, X., Shah, N. S., Sayed, M., Khan, H. M., & Dionysiou, D. D. (2017). Degradation kinetics and mechanism of desethyl-atrazine and desisopropyl-atrazine in water with OH and SO₄⁻ based-AOPs. *Chemical Engineering Journal*, 325, 485-494.

Khan, N. U. H., Bhatti, H. N., Iqbal, M., & Nazir, A. (2019). Decolorization of basic turquoise blue X-GB and basic blue X-GRRL by the fenton's process and its kinetics. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 233(3), 361-373.

Kulkarni, S. J., & Kulkarni, S. B. (1982). Physico-chemical characterization of ferric exchanged γ zeolites. *Thermochimica Acta*, 56(1), 93-107.

Kümmerer, K. (2009). The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use—present knowledge and future challenges. *Journal of environmental management*, 90(8), 2354-2366.

Kosmulski, M. (2014). The pH dependent surface charging and points of zero charge. VI. Update. *Journal of Colloid and Interface Science*, 426, 209-212.

Komtchou, S., Deegan, N., Dirany, A., Drogui, P., Robert, D., & El Khakani, M. A. (2018). Removal of atrazine by photoelectrocatalytic process under sunlight using

WN-codoped TiO₂ photoanode. *Journal of Applied Electrochemistry*, 48, 1353-1361

Laurino, C., & Palmieri, B. (2015). Zeolite:“the magic stone”; main nutritional, environmental, experimental and clinical fields of application. *Nutricion hospitalaria*, 32(2), 573-581.

Lai, L., He, Y., Zhou, H., Huang, B., Yao, G., & Lai, B. (2021). Critical review of natural iron-based minerals used as heterogeneous catalysts in peroxide activation processes: Characteristics, applications and mechanisms. *Journal of Hazardous Materials*, 416, 125809.

Lin, Y., Qiao, J., Sun, Y., & Dong, H. (2025). The profound review of Fenton process: What's the next step?. *Journal of Environmental Sciences*.

Linares-Hernández, I., Castillo-Suárez, L. A., Ibanez, J. G., Vasquez-Medrano, R., López-Rebollar, B. M., Santoyo-Tepole, F., ... & Martínez-Cienfuegos, I. G. (2022). Degradation of commercial paraquat in a solar-Fenton pilot lagoon using iron oxalate as a chelating agent: Hydro-thermal analysis with CFD. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 429, 113914.

Liu, Y., Wang, S., Shi, L., Lu, W., & Li, P. (2020). Enhanced degradation of atrazine by microbubble ozonation. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 6(6), 1681-1687.

Liu, H., Li, X., Zhang, X., Coulon, F., & Wang, C. (2023). Harnessing the power of natural minerals: a comprehensive review of their application as heterogeneous catalysts in advanced oxidation processes for organic pollutant degradation. *Chemosphere*, 139404.

Lu, S., Liu, L., Demissie, H., An, G., & Wang, D. (2021). Design and application of metal-organic frameworks and derivatives as heterogeneous Fenton-like catalysts for organic wastewater treatment: A review. *Environment international*, 146, 106273.

Lu, Y., Tang, C., Liu, Y., & Chen, J. (2022). Mechanism and kinetic analysis of the degradation of atrazine by O₃/H₂O₂. *Water*, 14(9), 1412.

Lekkerkerker-Teunissen, K., Scheideler, J., Knol, A. H., Ried, A., Verberk, J. Q. J. C., & van Dijk, J. C. (2011). Combined O₃/H₂O₂ and UV for multiple barrier OMP treatment and bromate formation control-one year pilot plant research. In *IOA IUVA World Congress & Exhibition Paris France 2011*.

Legorreta-García, F., Valdez-Sierra, J., Chávez-Urbiola, E. A., Ramírez-Cardona, M., Reyes-Cruz, V. E., & Pérez-Labra, M. (2024). Análisis de la transformación del caolín de Hidalgo en zeolita cancrinita y fases secundarias por el método hidrotermal. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*.

Lesnichenoks, P., Grinberga, L., & Kleperis, J. (2014). Gravimetric and spectroscopic studies of reversible hydrogen sorption on nanoporous clinoptilolite. *Latvian Journal of Physics and Technical Sciences*, 51(3), 35–41. <https://doi.org/10.2478/lpts-2014-0017>

Leyva-Ramos, R., Sánchez-Castillo, M. A., Hernández-Sánchez, M. V., GuerreroCoronado, R. M. (2001). “Remoción de metales pesados de solución acuosa por medio de clinoptilolitas naturales”. *Revista Internacional de la Contaminación Ambiental* Vol. 17 No. 3, 129-136

López Morales, M. D. (2021). *Síntesis de nanozeolita y su efecto como sustituto parcial del precursor en un geopolímero a base de metacaolín* (Doctoral dissertation, Universidad Autónoma de Nuevo León).

López Romero, M., Hernández Espinosa, M. Á., Barahona Argueta, C. R., Martínez Guerrero, M. A., Portillo Reyes, R., & Rojas González, F. (2010). Propiedades fisicoquímicas de la clinoptilolita tratada con fertilizantes a usar como aditivo en el cultivo de *Pleurotus ostreatus*. *Terra latinoamericana*, 28(3), 247-254.

López-Ramírez, M. Á., González-Gómez, G., Posadas-Cano, C., & Castellanos-Onorio, O. P. (2024). Tratamiento para aguas contaminadas con metales pesados Una revisión. *Innovación y Desarrollo Tecnológico*, 16, 1–8.

Maya, S. F. (2000). Efectos de los herbicidas metribuzina y ametrina (triazinas) sin y con activación metabólica vegetal in vivo sobre la cinética del ciclo celular y el índice mitótico en linfocitos humanos en cultivo. *Revista internacional de contaminación ambiental*, 16(3), 127-137.

Marín, S. G., Garcia, F. L., Cabrera, G. B., Gil, A. A., Tapia, J. C. J., & Olguin, Y. R. (2024). Síntesis de zeolita clinoptilolita a partir de silicoaluminato natural y latas de aluminio. *South Florida Journal of Development*, 5(11), e4699-e4699. <https://doi.org/10.46932/sfjdv5n11-046>

Martínez, R. (2023). Desarrollo de metodología analítica para la determinación de atrazina y simazina en tortilla de maíz (Tesis de maestría, Universidad Nacional Autónoma de México). Repositorio Institucional de la Universidad Nacional Autónoma de México: <https://repositorio.unam.mx/>

Marco, J. F., Gracia, M., Gancedo, J. R., González-Carreño, T., Arcoya, A., & Seoane, X. L. (1995). On the state of iron in a clinoptilolite. *Hyperfine Interactions*, 95, 53-70.

Manrique, C., Guzmán, A., & Echavarria, A. (2019). Síntesis de zeolita beta en presencia de metales alcalinos [Na. sup.+] y [K. sup.+] y su evaluación en hidrocrackeo de gasóleo de vacío. *Revista Tecnica*, 42(3), 135-143.

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), 139-152.

Mesa, S., Arboleda, J., & Echavarría, A. (2015). Influencia de algunas variables de síntesis en la obtención de la zeolita ferrierita. *Revista Colombiana de Materiales*, (7), 69-81.

Méndez-Argüello, B., & Lira-Saldivar, R. H. (2019). Uso potencial de la zeolita en la agricultura sustentable de la nueva revolución verde. *Ecosistemas y recursos agropecuarios*, 6(17), 191-193.

Montes-Luna, A. D. J., Fuentes-López, N. C., Perera-Mercado, Y. A., Pérez-Camacho, O., Castruita-de León, G., García-Rodríguez, S. P., & García-Zamora, M. (2015). Caracterización de clinoptilolita natural y modificada con Ca^{2+} por distintos métodos fisicoquímicos para su posible aplicación en procesos de separación de gases. *Superficies y vacío*, 28(1), 5-11.

Moulder, J. F., Stickle, W. F., Sobol, P. E., Bomben, K. D., & Chastain, J. (1995). Handbook of X-ray Photoemission Spectroscopy. *Perkin-Elmer Corporation, Minnesota*.

Mohamed, F., Hassaballa, S., Shaban, M., & Ahmed, A. M. (2022). Highly efficient photocatalyst fabricated from the chemical recycling of iron waste and natural zeolite for super dye degradation. *Nanomaterials*, 12(2), 235.

Mijaylova Nacheva, P., Ramírez Vargas, L. A., & Ortiz Gómez, S. (2020). Desarrollo de tecnologías para tratamiento de aguas residuales. Etapa 2: remoción de compuestos emergentes mediante procesos avanzados.

Muñoz, G. E. B. (2009). Influencia de la aplicación de purines de origen bovino sobre la persistencia de atrazina en suelo de uso agrícola: estudios de adsorción y degradación (Doctoral dissertation, Universidad de la Frontera).

Mumpton, F. A., & Ormsby, W. C. (1976). Morphology of zeolites in sedimentary rocks by scanning electron microscopy. *Clays and Clay Minerals*, 24, 1-23.

Navarro Hernández, C. M. (2019). Adsorción competitiva de metales pesados sobre zeolita natural y/o modificada.

Nairat, M., Shahwan, T., Eroğlu, A. E., & Fuchs, H. (2015). Incorporation of iron nanoparticles into clinoptilolite and its application for the removal of cationic and anionic dyes. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 1143-1151.

Neyens, E., & Baeyens, J. (2003). A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous materials*, 98(1-3), 33-50.

Nippes, R. P., Macruz, P. D., Molina, L. C. A., & Scaliante, M. H. N. O. (2024). Solar-Fenton heterogeneous for removal of tartrazine yellow dye using zeolite Y-Fe as catalyst. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 21(4), 3675-3688.

Nödler, K., Licha, T., & Voutsas, D. (2013). Twenty years later—atrazine concentrations in selected coastal waters of the Mediterranean and the Baltic Sea. *Marine pollution bulletin*, 70(1-2), 112-118.

Olvera-Hernandez, M., Juárez-Campos, N., Olvera-Hernandez, J. A., Carillo-Cruz, S. C., & Legorreta-García, F. (2019). Purificación de arcillas feldespáticas mediante la separación magnética asistida con baño ultrasónico. *Pädi Boletín Científico de Ciencias Básicas e Ingenierías del ICBI*, 7(13).

Ortega-Aguirre, S., Díaz-Nava, M. C., Solache-Ríos, M., Muro, C., Alvarado, Y., García-Sánchez, J. J., & Pinedo-Hernández, S. Y. (2022). Effect of alginate on the removal of yellow 6 by a biopolymer-ferric zeolite composite. *Separation and Purification Technology*, 292, 120971.

Owagboriaye, F., Oladunjoye, R., Aina, S., Adekunle, O., Salisu, T., Adenekan, A., ... & Lawal, O. (2022). Outcome of the first survey of atrazine in drinking water from Ijebu-North, South-West, Nigeria: Human health risk and neurotoxicological implications. *Toxicology Reports*, 9, 1347-1356.

Ozkan, U. S. (Ed.). (2009). *Design of heterogeneous catalysts: new approaches based on synthesis, characterization and modeling*. John Wiley & Sons.

Paredes-Melesio, R., María-Ramírez, A., Osuna-Ceja, S., Alamilla-Gómez, P., & Mandujano-Bueno, A. (2019). Zeolita Natural. Alternativa ecológica y económica para la agricultura de temporal en México. In *Sagarpa* (Issue September). <https://www.researchgate.net/publication/336132417>

Pavlinović, A., Novaković, M., & Nuić, I. (2021). Removal of carbendazim from aqueous solutions by adsorption on different types of zeolite. *ST-OPEN*, 2, 1-11.

Paez, C., & Taborda, G. (2006). La fotocatalisis: Aspectos fundamentales para una buena remoción de contaminantes. *Revista Universidad de Caldas*, 7, 71-88.

Pereira, H. A., da Boit Martinello, K., Vieira, Y., Diel, J. C., Netto, M. S., Reske, G. D., ... & Dotto, G. L. (2023). Adsorptive behavior of multi-walled carbon nanotubes immobilized magnetic nanoparticles for removing selected pesticides from aqueous matrices. *Chemosphere*, 325, 138384.

Pham, T. H., Bui, H. M., & Bui, T. X. (2020). Advanced oxidation processes for the removal of pesticides. In *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering* (pp. 309-330). Elsevier.

Pinedo-Hernández, S., Sánchez-Mendieta, V., Gutiérrez-Segura, E., & Solache-Ríos, M. (2019). Efficient removal of brilliant blue by clinoptilolite tuff modified with Fe³⁺ and Fe–Cu nanoparticles. *Desalination and Water Treatment*, 144, 300-310.

Pignatello, J. J., Oliveros, E., & MacKay, A. (2006). Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Critical reviews in environmental science and technology*, 36(1), 1-84.

Pucarević, M., Šovljanski, R., Lazić, S., & Marjanović, N. (2002). Atrazine in groundwater of Vojvodina Province. *Water Research*, 36(20), 5120-5126.

PROFECO. Procuraduría Federal del Consumidor. (2021). Atrazina, un herbicida tóxico. gob.mx. Recuperado de: <https://www.gob.mx/profeco/es/articulos/atrazina-un-herbicida-toxico?idiom=es>

Phouthavong, V., Hagio, T., Park, J. H., Nijpanich, S., Srihirunthanon, T., Chantanurak, N., ... & Ichino, R. (2023). Utilization of agricultural waste to herbicide removal: Magnetic BEA zeolite adsorbents prepared by dry-gel conversion using rice husk ash–derived SiO₂ for paraquat removal. *Arabian Journal of Chemistry*, 16(8), 104959.

Ralston-Hooper, K., Hardy, J., Hahn, L., Ochoa-Acuña, H., Lee, L. S., Mollenhauer, R., & Sepúlveda, M. S. (2009). Acute and chronic toxicity of atrazine and its metabolites deethylatrazine and deisopropylatrazine on aquatic organisms. *Ecotoxicology*, 18, 899-905.

Ramos, M. D. N., Lima, J. P. P., & Aguiar, A. (2024). Determination of activation energy from decolorization reactions of synthetic dyes by Fenton processes using the Behnajady–Modirshahla–Ghanbary kinetic model. *Catalysts*, 14(4), 273.

Ramos, K., & Jiménez, Y. (2016). Application of experimental design in the degradation of wastewater by the heterogeneous photo-Fenton process using a mixed oxide of MgFeAl. *Saber*, 28(3), 574-582.

Ramos, R. L., Castillo, M. A. S., Sánchez, M. V. H., & Coronado, R. M. G. (2001). Remoción de metales pesados de solución acuosa por medio de clinoptilolitas naturales. *Revista internacional de contaminación ambiental*, 17(3), 129-136.

Ramírez Hernandez, M. C., Nogueira Bandeira, J., Rosero Alpala, D. A., Pacheco Batista, L., Silvestre Araújo, M. A., das Chagas, P. S. F., ... & Costa de Moraes, E. R. (2025). Aquatic Macrophytes in the Remediation of Atrazine in Water: A Study on Herbicide Tolerance and Degradation Using Eichhornia crassipes, Pistia stratiotes, and Salvinia minima. *ACS omega*, 10(11), 11264-11273

Ren, Y., Yuan, Y., Lai, B., Zhou, Y., & Wang, J. (2016). Treatment of reverse osmosis (RO) concentrate by the combined Fe/Cu/air and Fenton process (1stFe/Cu/air-Fenton-2ndFe/Cu/air). *Journal of hazardous materials*, 302, 36-44.

Ríos García, R., & Badillo Cruz, R. (1978). Una Nueva localidad de Zeolitas Volcano sedimentarias en México. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 39(2), 136-145.

Ribeiro, J. P., Sarinho, L., & Nunes, M. I. (2024). Application of life cycle assessment to Fenton processes in wastewater treatment—A review. *Journal of Water Process Engineering*, 57, 104692.

Restiawaty, E., Gozali, V. A., Wibisono, T. A. S. E., & Budhi, Y. W. (2024). Utilizing modified clinoptilolite for the adsorption of heavy metal ions in acid mine drainage. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 9, 100706.

Reyes, R. F., Silva, A. S. M., Ramos, A. E. P., Taboada, L. H. R., Rivera, H. R. A., & Cruz, E. M. S. (2024). Estudio y análisis de la degradación un herbicida triazinico

por procesos de oxidación avanzada en sistemas acuosos. *Química Hoy*, 13(03), 20-24.

Rojas Buzo, S. (2019). *Síntesis de materiales porosos metal-orgánicos y su aplicación en catálisis heterogénea* (Doctoral dissertation, Universitat Politècnica de València).

Rostami, S., Jafari, S., Moeini, Z., Jaskulak, M., Keshtgar, L., Badeenezhad, A., ... & Dehghani, M. (2021). Current methods and technologies for degradation of atrazine in contaminated soil and water: A review. *Environmental Technology & Innovation*, 24, 102019.

Rodríguez-Gregorich, A., & Ramos-Sánchez, L. B. (2011). Catálisis heterogénea: preparación de catalizadores sólidos (parte I). *Tecnología Química*, 31(2), 226-232. Rodríguez-Camacho, A. G., Sampieri, A., Tamariz-Flores, J. V., Peña-Moreno, R.

Rodríguez-Camacho, A. G., Sampieri, A., Tamariz-Flores, J. V., Peña-Moreno, R. D., Silva-Gómez, S. E., & Castelán-Vega, R. (2021). Movilidad de atrazina en dos tipos de suelo en el estado de Puebla. *Revista mexicana de ciencias agrícolas*, 12(2), 291-304.

D., Silva-Gómez, S. E., & Castelán-Vega, R. (2021). Movilidad de atrazina en dos tipos de suelo en el estado de Puebla. *Revista Mexicana de Ciencias Agrícolas*, 12(2), 291-304.

Russo, A. V., Merlo, B. G., & Jacobo, S. E. (2021). Adsorption and catalytic degradation of Tartrazine in aqueous medium by a Fe-modified zeolite. *Cleaner Engineering and Technology*, 4, 100211.

Russo, A. V., Labourt, A., Bercoff, P. G., & Jacobo, S. E. (2015). Optimization of iron load in a natural zeolite for heterogeneous catalysis. *International Refereed Journal of Engineering and Science (IRJES)*, 4(4), 19-25.

Russo, M. V., Polzonetti, G., & Furlani, A. (1991). XPS and IR investigations of FeCl₃-doped polyphenylacetylene: the solvent effect. *Synthetic metals*, 39(3), 291-301.

Salimi, A. H., Shamschiri, A., Jaberi, E., Bonakdari, H., Akhbari, A., Delatolla, R., ... & Elshafie, A. (2022). Total iron removal from aqueous solution by using modified clinoptilolite. *Ain Shams Engineering Journal*, 13(1), 101495.

Saleh, I. A., Zouari, N., & Al-Ghouti, M. A. (2020). Removal of pesticides from water and wastewater: Chemical, physical and biological treatment approaches. *Environmental Technology & Innovation*, 19, 101026.

Salvador Zurita, M. (2014). *Estudio de la actividad de catalizadores bimetálicos Ni-Cu sobre diferentes soportes, en la hidrogenación de aceite de soya* (Doctoral dissertation, Universidad Nacional Mayor de San Marcos).

Sanz, J., Lombraña, J. I., & De Luis, A. (2013). Estado del arte en la oxidación avanzada a efluentes industriales: nuevos desarrollos y futuras tendencias. *Afinidad*, 70(561).

Sánchez-Camazano, M., Lorenzo, L. F., & Sánchez-Martín, M. J. (2005). Atrazine and alachlor inputs to surface and ground waters in irrigated corn cultivation areas of Castilla-Leon Region, Spain. *Environmental monitoring and assessment*, 105, 11-24.

Sanabria Valencia, V. (2019). *Sorción de cadmio (Cd²⁺) mediante una zeolita natural tipo clinoptilolita, en un sistema en continuo en presencia de calcio y magnesio*

(Tesis de Maestría, Tecnológico Nacional de México Campus Toluca).
<http://51.143.95.221/handle/TecNM/4030>

Sánchez-Corrales, V. M., Castillo, J. M. Q., Ramos, R. L., Arriola, O. C., Pacheco, J. L., Bedoya, D. G., ... & Campas, M. E. C. (2019). Adsorción de Trihalometanos en solución acuosa utilizando Zeolita natural modificada. *Biotechnia*, 21(2), 123-128.

Sánchez, E. U., Castillo, G. A. B., Escobar, R. N., León, M. T. C., Chávez, L. T., & Torres, J. L. T. (2006). Cultivo hidropónico de plántulas de jitomate en zeolita cargada con K^+ , Ca^{2+} o Mg^{2+} y diferente granulometría. *Agrociencia*, 40(4), 419-429.

San Martín, D., Medina, D. F., López, C. M., Aguilar, S., García, L. V., & Guaya, D. (2021). Remoción de arsénico (III) en sistemas acuosos por adsorción utilizando sólidos naturales de Ecuador. *Avances Investigación en Ingeniería*, 18(1).

Saini, R., Kumar Mondal, M., & Kumar, P. (2017). Fenton oxidation of pesticide methyl parathion in aqueous solution: kinetic study of the degradation. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 36(2), 420-427.

Sarki, N., Kumar, R., Singh, B., Ray, A., Naik, G., Natte, K., & Narani, A. (2022). Lignin residue-derived carbon-supported nanoscale iron catalyst for the selective hydrogenation of nitroarenes and aromatic aldehydes. *ACS omega*, 7(23), 19804-19815.

Sarker, A., Kim, D., & Jeong, W. T. (2024). Environmental Fate and Sustainable Management of Pesticides in Soils: A Critical Review Focusing on Sustainable Agriculture. *Sustainability*, 16(23), 10741.

SSA (2021). Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-2021. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de la calidad del agua. Secretaría de Salud. Diario Oficial de la Federación, México. 17 de diciembre del 2021.

SSA (2015). Norma Oficial Mexicana NOM-201-SSA1-2015. Productos y servicios. Agua y hielo para consumo humano, envasados y a granel. Especificaciones sanitarias. Secretaria de Salud. Diario Oficial de la Federación, México. 12 de febrero del 2014.

Serrano, J. (2020). Curso: Instrumentación y métodos de análisis químico. *Posgrado en Ingeniería del agua y del terreno*. Recuperado de https://www.upct.es/~minaees/espectroscopia_infra_roja.pdf Mayo.

Serrano-Lotina, A., Portela, R., Baeza, P., Alcolea-Rodriguez, V., Villarroel, M., & Ávila, P. (2023). Zeta potential as a tool for functional materials development. *Catalysis Today*, 423, 113862.

Singh, J., Chang, Y. Y., Koduru, J. R., & Yang, J. K. (2018). Potential degradation of methylene blue (MB) by nano-metallic particles: A kinetic study and possible mechanism of MB degradation. *Environmental Engineering Research*, 23(1), 1-9.

Singh, S., Khan, N. A., Ramadan, R., Shehata, N., Kapoor, D., Dhanjal, D. S., ... & Ramamurthy, P. C. (2024). Environmental Fate, Toxicological Impact, and Advanced Treatment Approaches: Atrazine degradation and emphasises on circular economy strategy. *Desalination and Water Treatment*, 100201.

Solache-Ríos, M. J., Villalva-Coyote, R., & Díaz-Nava, M. D. C. (2010). Sorption and desorption of remazol yellow by a Fe-zeolitic tuff. *Journal of the Mexican Chemical Society*, 54(1), 59-68.

Song, Y., Zhu, L. S., Wang, J., Wang, J. H., Liu, W., & Xie, H. (2009). DNA damage and effects on antioxidative enzymes in earthworm (*Eisenia foetida*) induced by atrazine. *Soil biology and biochemistry*, 41(5), 905-909.

Ślota, E. T., Vasylechko, V. O., Yaremko, Z. M., Bagday, S. R., Poddubnaya, O., & Puziy, A. M. (2023). Neodymium sorption on the Na-form of Transcarpathian clinoptilolite. *Heliyon*, 9(11).

Schifter, I., Bosch, P., & Giral, P. B. (1988). *La zeolita: Una piedra que hierve* (Vol. 55). Fondo de Cultura Económica.

Shaida, M. A., Verma, S., Talukdar, S., Kumar, N., Mahtab, M. S., Naushad, M., & Farooqi, I. H. (2023). Critical analysis of the role of various iron-based heterogeneous catalysts for advanced oxidation processes: A state of the art review. *Journal of Molecular Liquids*, 121259.

Shamshad, J., & Rehman, R. U. (2025). Innovative approaches to sustainable wastewater treatment: a comprehensive exploration of conventional and emerging technologies. *Environmental Science: Advances*.

Shawaqfeh, A. T., & Al Momani, F. A. (2010). Photocatalytic treatment of water soluble pesticide by advanced oxidation technologies using UV light and solar energy. *Solar Energy*, 84(7), 1157-1165

Shangguan, Z., Yuan, X., Jiang, L., Zhao, Y., Qin, L., Zhou, X., ... & Wang, H. (2022). Zeolite-based Fenton-like catalysis for pollutant removal and reclamation from wastewater. *Chinese Chemical Letters*, 33(11), 4719-4731.

Shevtsova, G. (1991). Zeolitas en catálisis. *Revista de Química*, 5(2), 149-161

Shomar, B. H., Müller, G., & Yahya, A. (2006). Occurrence of pesticides in groundwater and topsoil of the Gaza Strip. *Water, Air, & Soil Pollution*, 171, 237-251.

Tchounwoul, P. B., Wilson, B., Ishaque, A., Ransome, R., Huang, M. J., & Leszczynski, J. (2000). Toxicity assessment of atrazine and related triazine

compounds in the microtox assay, and computational modeling for their structure-activity relationship. *International Journal of Molecular Sciences*, 1(4), 63-74.

Triassi, M., Montuori, P., Provisiero, D. P., De Rosa, E., Di Duca, F., Sarnacchiaro, P., & Díez, S. (2022). Occurrence and spatial-temporal distribution of atrazine and its metabolites in the aquatic environment of the Volturno River estuary, southern Italy. *Science of the Total Environment*, 803, 149972.

Tsitsishvili, G. V., Andronikashvili, T. G., Kirov, G. N., & Filizova, L. D. (1992). Natural Zeolites. England: Ellis Horwood Limited. Chichester 1991. No. of pages: 297. ISBN 0 13 612037 7. Geol. J., 29: 192-192. <https://doi.org/10.1002/gj.3350290217>

Tunç, S., Gürkan, T., & Duman, O. (2012). On-line spectrophotometric method for the determination of optimum operation parameters on the decolorization of Acid Red 66 and Direct Blue 71 from aqueous solution by Fenton process. *Chemical Engineering Journal*, 181, 431-442.

Torres-Pérez, J., Solache-Ríos, M., & Olguín, M. T. (2007). Sorption of azo dyes onto a Mexican surfactant-modified clinoptilolite-rich tuff. *Separation Science and Technology*, 42(2), 299-318.

Thomas, N., Dionysiou, D. D., & Pillai, S. C. (2021). Heterogeneous Fenton catalysts: A review of recent advances. *Journal of Hazardous Materials*, 404, 124082.

Urseler, N., Bachetti, R., Biolé, F., Morgante, V., & Morgante, C. (2022). Atrazine pollution in groundwater and raw bovine milk: Water quality, bioaccumulation and human risk assessment. *Science of the Total Environment*, 852, 158498.

González-Vargas, I. A. y López-Villalobos, I. D. (eds. científicos). (2020). Contaminación del aire: casos de investigación en el Valle del Cauca. Cali, Colombia: Editorial Universidad Santiago de Cali. Disponible en:

https://www.researchgate.net/profile/Fabian-Fernandez-Daza/publication/365232494_Analisis_de_distribucion_del_ruido_ambiental_y_efectos_en_comunidad_trabajadora_expuesta_en_una_zona_de_la_comuna_3_de_Cali_2018/links/636b9862431b1f53008401d0/Analisis-de-distribucion-del-ruido-ambiental-y-efectos-en-comunidad-trabajadora-expuesta-en-una-zona-de-la-comuna-3-de-Cali-2018.pdf#page=11 ISBN (Impreso): 978-958-5147-42-3, ISBN (Digital): 978-958-5147-43-0

Valduvina, C. R., Garcell-Puyáns, L. R., & Rodríguez-Iznaga, I. (2018). Remoción del cromo de residuales alcalinos con zeolita natural, en una columna de adsorción de lecho fijo. *Tecnología Química*, 38(2), 210-222.

Viveros Ruiz, A.D. (2014). Química y ecotoxicología de los herbicidas, p. 235-248. En: A.V. Botello, J. Rendón Von Osten, J. A. Benítez y G. Gold-Bouchot (eds.). Golfo de México. Contaminación e impacto ambiental: diagnóstico y tendencias. UAC, UNAM-ICMYL, CINESTAV-Unidad Mérida. 1176 p. ISBN 978-607-7887.

Vizioli, B. D. C., da Silva, G. S., de Medeiros, J. F., & Montagner, C. C. (2023). Atrazine and its degradation products in drinking water source and supply: Risk assessment for environmental and human health in Campinas, Brazil. *Chemosphere*, 336, 139289.

Villa, F. A. A., & Anaguano, A. H. (2013). Determination of the point of zero charge and isoelectric point of two agricultural wastes and their application in the removal of colorants. *Revista de Investigación Agraria y Ambiental*, 4(2), 27-37.

Vega, D. P., González, C., Escalante, C. A., Gallego, J., Salamanca, M., & Manrique-Losada, L. (2018). Uso de zeolita faujasita para adsorción de iones en aguas residuales municipales. *Tecnología y ciencias del agua*, 9(4), 184-208.

Verboekend, D., Keller, T. C., Milina, M., Hauert, R., & Pérez-Ramírez, J. (2013). Hierarchy brings function: mesoporous clinoptilolite and L zeolite catalysts

synthesized by tandem acid–base treatments. *Chemistry of Materials*, 25(9), 1947-1959.

Wang, J., Zhang, J., Wang, X., Wang, J., Chen, L., Cao, J., ... & Mei, L. (2024). CaCO₃-coated hollow mesoporous silica nanoparticles for pH-responsive fungicides release. *Chinese Chemical Letters*, 109697.

Wang, S., & Peng, Y. (2010). Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chemical engineering journal*, 156(1), 11-24.

Watts, J. F., & Wolstenholme, J. (2019). An introduction to surface analysis by XPS and AES. *Chapter*, 5, 149-156. DOI:10.1002/9781119417651

Weinzettel, J., & Pfister, S. (2019). International trade of global scarce water use in agriculture: Modeling on watershed level with monthly resolution. *Ecological economics*, 159, 301-311.

Xingu, C. (2015). Study of the Cd²⁺ removal in the presence of methyl orange with a natural zeolite conditioned with iron nanoparticles.(Mather's Thesis, Technological Institute of Toluca).

Yamashita, T., & Hayes, P. (2008). Analysis of XPS spectra of Fe²⁺ and Fe³⁺ ions in oxide materials. *Applied surface science*, 254(8), 2441-2449.

Yang, N., Liu, Y., Zhu, J., Wang, Z., & Li, J. (2020). Study on the efficacy and mechanism of Fe-TiO₂ visible heterogeneous Fenton catalytic degradation of atrazine. *Chemosphere*, 252, 126333.

Yang, X., Wei, H., Zhu, C., & Geng, B. (2018). Biodegradation of atrazine by the novel *Citricoccus* sp. strain TT3. *Ecotoxicology and environmental safety*, 147, 144-150.

Yang, X., Cheng, X., Elzatahry, A. A., Chen, J., Alghamdi, A., & Deng, Y. (2019). Recyclable Fenton-like catalyst based on zeolite Y supported ultrafine, highly-dispersed Fe_2O_3 nanoparticles for removal of organics under mild conditions. *Chinese Chemical Letters*, 30(2), 324-330.

Yuna, Z. (2016). Review of the natural, modified, and synthetic zeolites for heavy metals removal from wastewater. *Environmental Engineering Science*, 33(7), 443-454.

Zanella, R. (2012). Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño. *Mundo nano. Revista interdisciplinaria en nanociencias y nanotecnología*, 5, 69-81.

Zhang, M. H., Dong, H., Zhao, L., Wang, D. X., & Meng, D. (2019). A review on Fenton process for organic wastewater treatment based on optimization perspective. *Science of the Total Environment*, 670, 110-121.

Zhu, Q., Yan, J., Dai, Q., Wu, Q., Cai, Y., Wu, J., ... & Zhan, W. (2020). Ethylene glycol assisted synthesis of hierarchical Fe-ZSM-5 nanorods assembled microsphere for adsorption Fenton degradation of chlorobenzene. *Journal of hazardous materials*, 385, 121581.

Zhu, J., Fu, L., Meng, Z., & Jin, C. (2021). Characteristics of an atrazine degrading bacterium and the construction of a microbial agent for effective atrazine degradation. *Water and Environment Journal*, 35(1), 7-17.

Zhou, X., Chen, H., Cui, X., Hua, Z., Chen, Y., Zhu, Y., ... & Shi, J. (2013). A facile one-pot synthesis of hierarchically porous Cu (I)-ZSM-5 for radicals-involved oxidation of cyclohexane. *Applied Catalysis A: General*, 451, 112-119.

Zhou, P., Wang, F., Shen, Y., Duan, X., Zhao, S., Chen, X., & Liang, J. (2024). Removal of emerging organic pollutants by zeolite mineral (Clinoptilolite) composite photocatalysts in drinking water and watershed water. *Catalysts*, 14(4), 216.

Zvereva, I. A., Shelyapina, M. G., Chislov, M., Novakowski, V., Malygina, E., Rodríguez-Iznaga, I., ... & Petranovskii, V. (2022). A comparative analysis of natural zeolites from various Cuban and Mexican deposits: Structure, composition, thermal properties and hierarchical porosity. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 13.6

ANEXOS

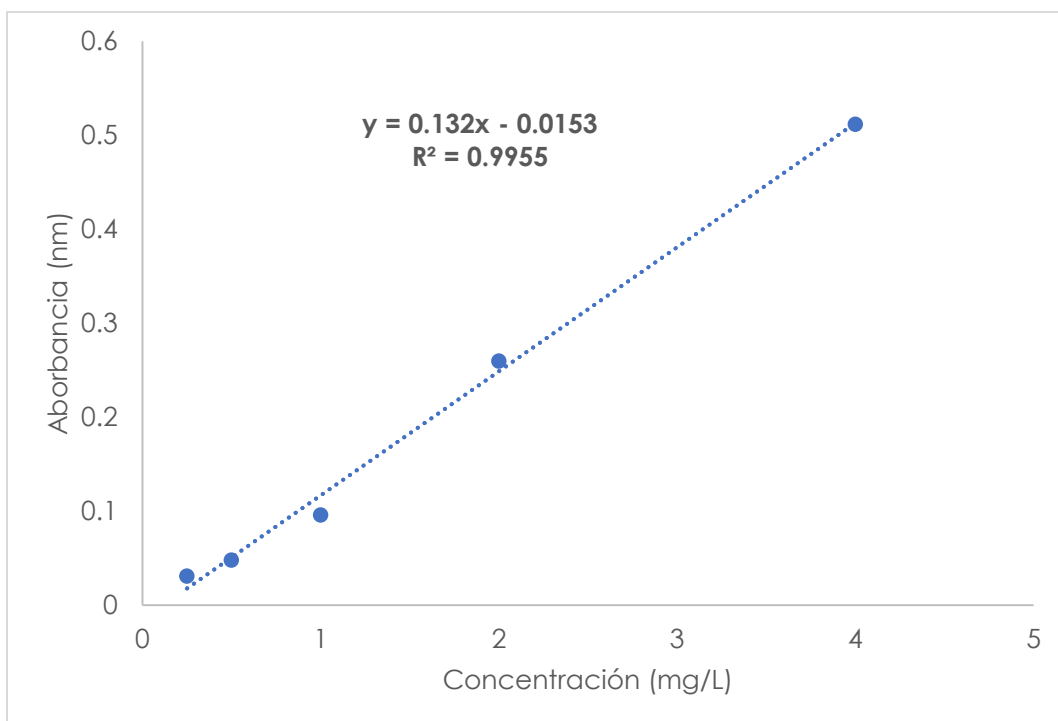
ANEXO A

Cuantificación de sodio (Na), aluminio (Al) y hierro (Fe) por absorción atómica (AA)

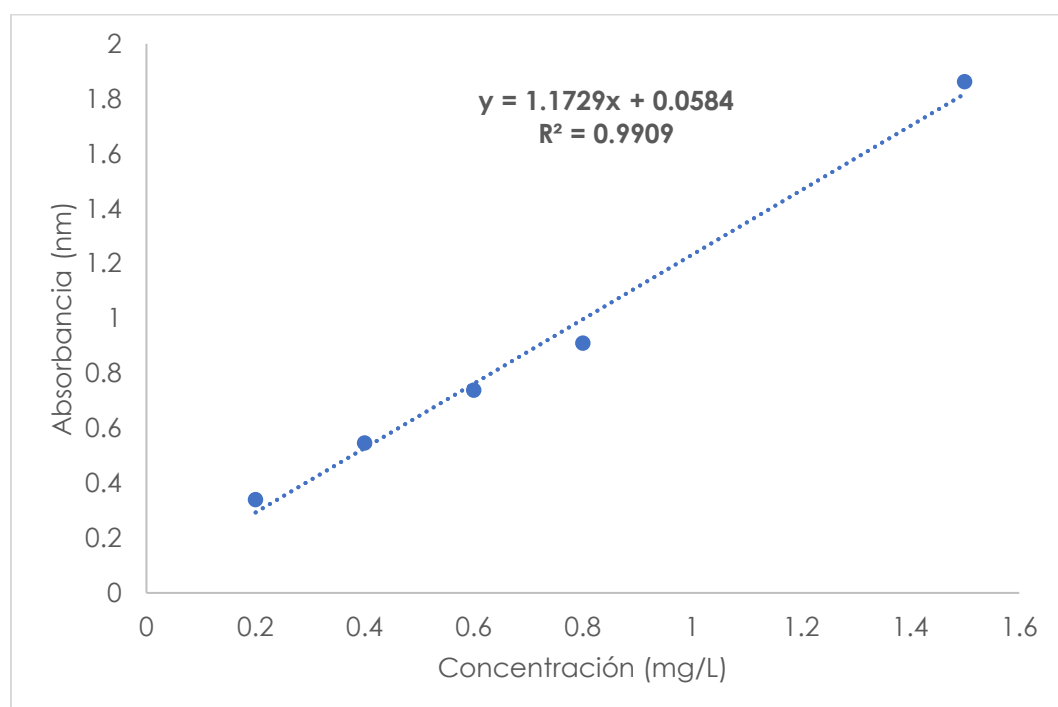
Previo a la cuantificación de sodio, aluminio y hierro por AA, se realizó la digestión ácida asistida por microondas para el tratamiento de Ze-Nat y Ze-Fe. El método requiere de 0.1 g de muestra en cada digestión. Para la presente investigación se colocaron 0.2 g. Adicional a esto, se emplea una combinación de 3 mL de ácido nítrico (65% HNO_3 usado para degradar el material fácilmente oxidable), 1 mL de ácido fluorhídrico (40% HF utilizado para la extracción de materiales inorgánicos) y 0.8 mL de ácido clorhídrico (37% HCl), el volumen total de esta mezcla es de 4.8 mL y se agrega en cada vaso de digestión. Debido a que se colocó el doble de muestra respecto al método de referencia, también se agregó el doble del volumen de cada una de las soluciones.

Se maneja una potencia de 1 paso de 8 minutos a una potencia de 300 W y el paso 2 de 8 minutos a 600 W en el horno MARX X. Después se dejó enfriar el equipo cerrado al menos 30 minutos. Posteriormente se abrieron los vasos de digestión, se verificó si había presencia de sólidos en el fondo del vaso de las muestras, se les agregó ácido bórico para eliminar las interferencias de los iones fluoruro, se pesaron nuevamente y se volvieron a digerir. Finalmente se filtraron las muestras y se guardaron en refrigeración por 24 h.

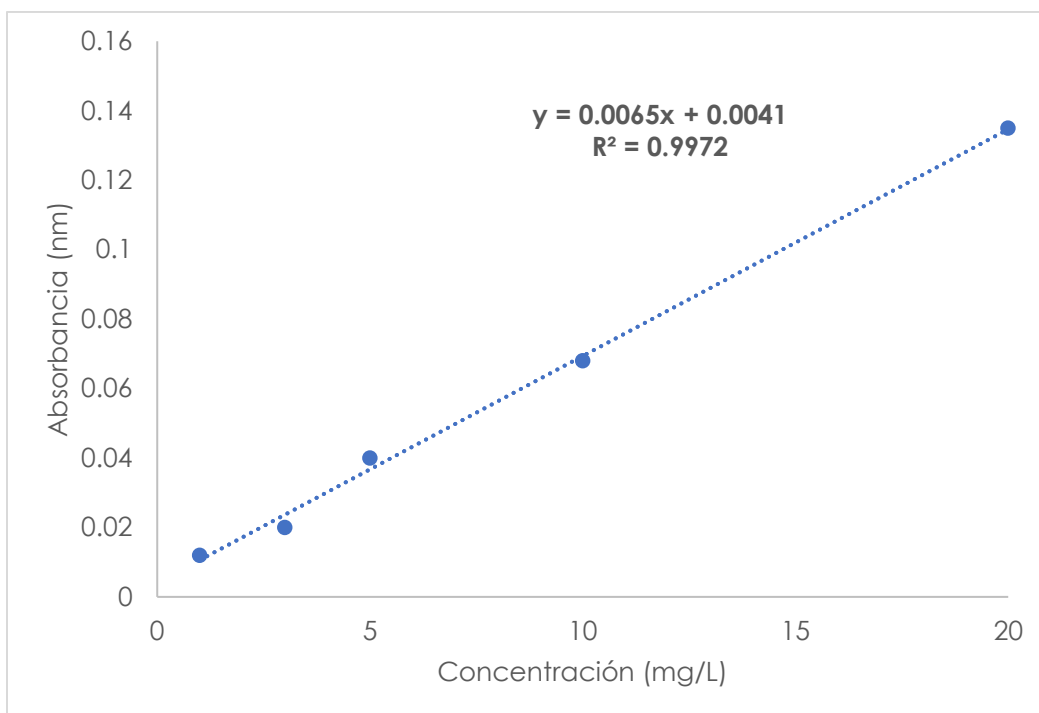
Para la lectura de las muestras por absorción atómica (AA), se preparó una curva de calibración para hierro con estándares de 0.25, 0.5, 1, 2 y 4 mg/L, en la cual se obtuvo un R^2 de 0.9955 (Figura 3.12), una para sodio con estándares de 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 y 1.5 mg/L, obteniendo un R^2 de 0.9909 (Figura 3.13) y finalmente otra para aluminio con estándares de 1, 3, 5, 10 y 20 mg/L, obteniendo un R^2 de 0.9972 (Figura 3.14).



Curva de calibración de hierro por AA



Curva de calibración del sodio por AA



Curva de calibración del aluminio por AA

Aplicando la Ec (1), se pudo obtener la concentración en mg de hierro, sodio o aluminio por cada Kg de Ze-Nat o Ze-Fe mesh 200.

$$[Fe, Na \text{ o } Al] = \frac{mg}{Kg} = \frac{mg \text{ de } Fe, Na \text{ o } Al}{1 \text{ L sin abs.atómica}} * \frac{Vsd}{mi} * fd \quad \text{Ec (1)}$$

Donde:

Vsd= Volumen de la solución digerida (L)

Mi: Masa inicial de zeolita (método 0.2 g= 200 mg)

Fd: Factor de dilución expresado como el volumen final de aforo por volumen inicial (L)

ANEXO B

DIAGRAMA DE ESPECIACIÓN DEL HIERRO

$[\text{Fe}^{3+}]_{\text{TOT}} = 100.00 \text{ mM}$

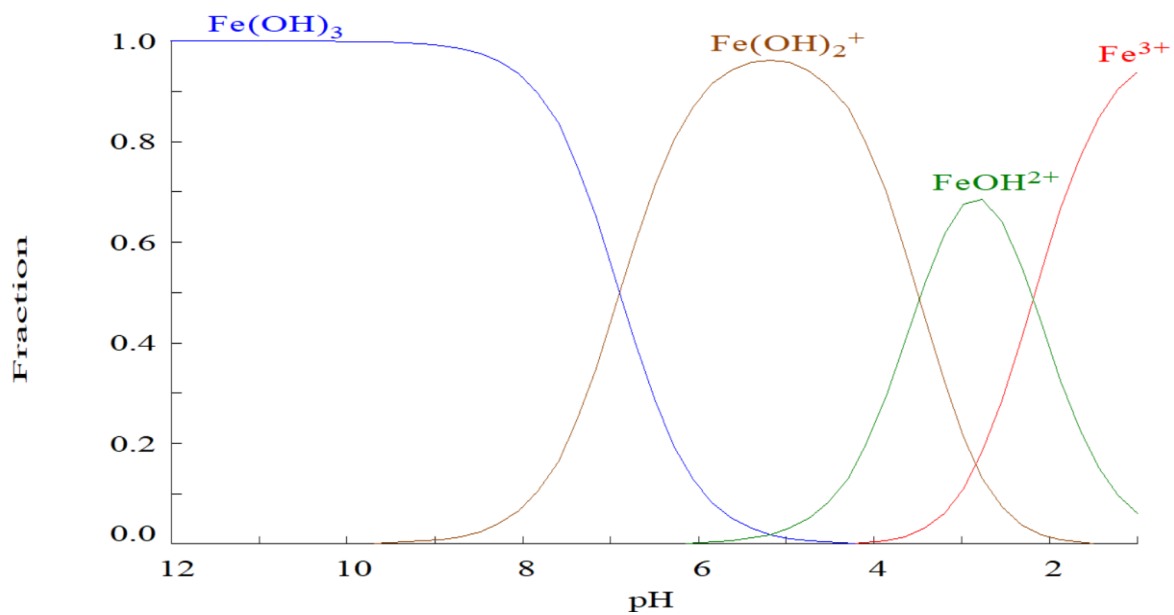


Diagrama de especiación del Fe^{3+}