



**EDUCACIÓN**  
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO  
NACIONAL DE MÉXICO®



**INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA**

**“ZEOLITAS FÉRRICAS PARA LA DECOLORACIÓN DE EFLUENTES  
MEDIANTE  
UN PROCESO AVANZADO DE OXIDACIÓN”**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:  
MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL**

**PRESENTA: JOSÉ EDUARDO CAMACHO ENRÍQUEZ**

**NO. CONTROL: M23281652**

**DIRECTORA DE TESIS:  
DRA. MARÍA DEL CARMEN DÍAZ NAVA**

**CODIRECTORA DE TESIS:  
DRA. TERESA TORRES BLANCAS**

**METEPEC, ESTADO DE MÉXICO, AGOSTO DE 2025**



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

**JOSÉ EDUARDO CAMACHO ENRÍQUEZ**  
**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 **"ZEOLITAS FÉRRICAS PARA LA DECOLORACIÓN DE EFLUENTES MEDIANTE UN PROCESO AVANZADO DE OXIDACIÓN "**, 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/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.: 7222087200  
e-mail: [info@toluca.tecnm.mx](mailto:info@toluca.tecnm.mx) [tecnm.mx](http://tecnm.mx) | [toluca.tecnm.mx](http://toluca.tecnm.mx)





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 **"ZEOLITAS FÉRRICAS PARA LA DECOLORACIÓN DE EFLUENTES MEDIANTE UN PROCESO AVANZADO DE OXIDACIÓN"**, que como parte de los requisitos para obtener el grado académico de **Maestro en Ciencias en Ingeniería Ambiental** presenta el **C. JOSÉ EDUARDO CAMACHO ENRÍQUEZ** con número de control **M23281652** para sustentar el acto de Recepción Profesional, ha dictaminado que dicho trabajo reúne las características de contenido y calidad para proceder a la impresión del mismo.

**A T E N T A M E N T E**

**DRA. MARÍA DEL CARMEN DÍAZ NAVA**  
**DIRECTORA DE TESIS**

**DRA. TERESA TORRES BLANCAS**  
**CODIRECTORA DE TESIS**

**DR. MARCOS JOSÉ SOLACHE RÍOS**  
**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.: 7222087200  
e-mail: info@toluca.tecnm.mx | tecnm.mx | toluca.tecnm.mx



## **AGRADECIMIENTOS**

A la Dra. María del Carmen Díaz Nava, por brindarme la oportunidad de formar parte de su grupo de trabajo, por el gran apoyo recibido durante esta etapa, sus consejos, su motivación y sobre todo por compartir sus conocimientos y experiencia.

A la Dra. Teresa Torres Blancas, por compartirme un poco de su valioso conocimiento, por su tiempo, apoyo incondicional, sus consejos para mejorar como profesionista y su asesoramiento en todo momento.

A la Mtra. Maribel Verónica Albiter López, por su apoyo en el desarrollo del proyecto de tesis, por su asesoramiento, por su tiempo y por la capacitación en el manejo de los equipos de laboratorio.

Al Dr. Marcos José Solache Ríos, por su tiempo, dedicación, por compartir sus conocimientos, y por el apoyo en la realización del proyecto de tesis.

Al Instituto Tecnológico de Toluca, por abrirme las puertas de la institución y utilizar las instalaciones para el desarrollo de esta tesis.

Al CONACyT por la beca otorgada para la obtención del grado de Maestro en Ciencias en Ingeniería Ambiental. CVU 1313520 y solicitud núm. 6513d29012b7670edd25d7fe.

Se agradece el financiamiento de esta investigación al proyecto TecNM 22879.25-P.

## **DEDICATORIAS**

### **A DIOS**

Que con él todo el posible.

### **A MI ESPOSA**

Que, con ferviente apoyo, sumó todo su amor y toda su energía para apoyarme en los momentos difíciles, me motivó y aconsejó para poder hacer realidad este sueño, infinitas gracias, mi vida hermosa Car.

### **A MIS PÁPAS Y HERMANOS**

Por su apoyo en todas mis metas profesionales, por su abrazo y su consejo.

### **A MI OTRA FAMILIA**

Gracias por su apoyo, entusiasmo y consejos en mi caminar profesional.

## RESUMEN

Los daños causados en los cuerpos de agua por el vertido de efluentes con un alto contenido de colorantes generan efectos más allá de la estética, ya que pueden provocar alteraciones genéticas y cáncer en los seres vivos con los que entra en contacto. El proceso Fenton heterogéneo es un proceso de oxidación avanzado (POA) que emplea un catalizador sólido ofreciendo ventajas como poca o nula generación de lodos, bajo consumo de agente oxidante además de poder ser utilizado en varios ciclos de tratamiento. Los minerales zeolíticos ofrecen ventajas como: fácil acondicionamiento, alta disponibilidad y bajo costo, así como una fácil recuperación después de ser utilizadas en los procesos de tratamiento de aguas residuales.

El objetivo del presente fue, preparar una zeolita clinoptilolita férrica, caracterizarla y evaluar su capacidad para la degradación de un colorante en un proceso tipo foto-Fenton heterogéneo. La preparación de la zeolita se realizó por intercambio iónico a reflujo con cloruro de hierro. El catalizador resultante, fue caracterizado mediante las técnicas tales como: FTIR, TGA/DSC, PZC, MEB/EDS/Adsorción atómica, BET, XPS Y DRX. Como molécula modelo, se usó el colorante azul índigo, evaluando su degradación considerando variables como: concentración, tiempo y masa del catalizador en el proceso foto-Fenton heterogéneo, al igual que la comparativa con experimentos de oxidación, adsorción, Fenton heterogéneo y foto degradación para verificar su eficiencia de degradación.

Los resultados de la caracterización por las técnicas de FTIR, TGA/DSC, DRX, BET, MEB/EDS indicaron estabilidad estructural y térmica tanto del material zeolítico como del catalizador. El  $pH_{PZC}$  fue de 9 para las muestras de Z-Nat, Z-Na y Z-Fe. El contenido de hierro cuantificado por AAS reflejó un aumento de 6.68 a 17.92 mg/g de Z-Nat a Z-Fe, respectivamente. Con XPS se encontró que el estado de oxidación fue de 3+ para el hierro depositado en el catalizador Z-Fe, lo que permite su aplicación en el tratamiento tipo foto-Fenton heterogéneo.

Los resultados de los procesos individuales en estudio: foto-Fenton heterogéneo (Ind+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+Z-Fe+Sun), oxidación (Ind+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+Sun), adsorción (Ind+Z-Fe+Sun), Fenton heterogéneo (Ind+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+Z-Fe) y foto degradación (Ind+Sun), indican que el proceso foto-Fenton heterogéneo alcanzó un porcentaje de degradación del 90 % desde los 15 minutos de tratamiento. En el caso de los cuatro tratamientos restantes el máximo porcentaje de degradación fue del 39%. Los resultados obtenidos de la cinética de degradación con 100 mg/L del colorante, 50 mg del catalizador (Z-Fe) y 250  $\mu$ L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fueron analizados con los modelos cinéticos de orden cero, primer orden, segundo orden y el modelo propuesto por Behnajady-Modishahla-Ghanbery (BMG). Los valores de  $r^2$  indican que el modelo BMG es el que mejor describe el proceso catalítico, lo que indica que la velocidad de degradación del colorante es muy rápida al inicio proceso foto-Fenton heterogéneo.

Se llevaron a cabo pruebas realizadas en una muestra de efluente textil proveniente de un cárcamo textil, aplicando el catalizador Z-Fe bajo el tratamiento con mejores resultados tipo foto-Fenton heterogéneo, demostrando una eficiencia de degradación máxima del 68 % a las 2 h.

## ABSTRACT

The damage caused to bodies of water by the discharge of effluents with a high content of dyes generates effects beyond aesthetics, as they can provoke genetic alterations and cancer in living beings with which they come into contact. The heterogeneous Fenton process is an advanced oxidation process (AOP) that employs a solid catalyst, offering advantages such as little or no sludge generation, low consumption of oxidizing agents, as well as being usable in several treatment cycles. Zeolitic minerals offer advantages such as: easy conditioning, high availability, and low cost, as well as easy recovery after being used in wastewater treatment processes.

The objective of the present study was to prepare a ferric clinoptilolite zeolite, characterize it, and evaluate its capacity for the degradation of a dye in a heterogeneous photo-Fenton process. The preparation of the zeolite was carried out through ionic exchange with iron chloride under reflux. The resulting catalyst was characterized using techniques such as: FTIR, TGA/DSC, PZC, SEM/EDS/Atomic adsorption, BET, XPS, and XRD. Indigo blue dye was used as a model molecule, and its degradation was evaluated considering variables such as concentration, time, and mass of the catalyst in the heterogeneous photo-Fenton process, as well as a comparison with oxidation, adsorption, heterogeneous Fenton, and photodegradation experiments to verify its degradation efficiency.

The results of the characterization using FTIR, TGA/DSC, XRD, BET, SEM/EDS techniques indicated structural and thermal stability of both the zeolitic material and the catalyst. The  $\text{Ph}_{\text{PZC}}$  was 9 for the samples of Z-Nat, Z-Na, and Z-Fe. The iron content quantified by AAS showed an increase from 6.68 to 17.92 mg/g from Z-Nat to Z-Fe, respectively. XPS revealed that the oxidation state was 3+ for the iron deposited in the Z-Fe catalyst, allowing its application in heterogeneous photo-Fenton treatment.

The results of the individual processes under study: heterogeneous photo-Fenton (Ind+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+Z-Fe+Sun), oxidation (Ind+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+Sun), adsorption (Ind+Z-Fe+Sun), heterogeneous Fenton (Ind+ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+Z-Fe), and photo degradation (Ind+Sun), indicate that the heterogeneous photo-Fenton process achieved a degradation percentage of 90% from the 15-minute treatment mark. In the case of the remaining four treatments, the maximum degradation percentage was 39%. The results obtained from the degradation kinetics with 100 mg/L of dye, 50 mg of catalyst (Z-Fe), and 250  $\mu\text{L}$  of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> were analyzed using the zero-order, first-order, second-order kinetic models, and the model proposed by Behnajady-Modishahla-Ghanbery (BMG). The  $r^2$  values indicate that the BMG model best describes the catalytic process, indicating that the degradation rate of the dye is very rapid at the initial stage of the heterogeneous photo-Fenton process.

Tests were conducted on a sample of textile effluent from a textile sump, applying the Z-Fe catalyst under the heterogeneous photo-Fenton treatment with the best results, demonstrating a maximum degradation efficiency of 68% after 2 hours.

# CONTENIDO

|                                                                                                                                         |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| RESUMEN.....                                                                                                                            | vi |
| Índice de Tablas.....                                                                                                                   | x  |
| Índice de Figuras.....                                                                                                                  | xi |
| INTRODUCCIÓN.....                                                                                                                       | 1  |
| 1. FUNDAMENTOS.....                                                                                                                     | 3  |
| 1.1 ANTECEDENTES.....                                                                                                                   | 3  |
| 1.2 COLORANTES DE USO TEXTIL.....                                                                                                       | 6  |
| 1.3 AZUL ÍNDIGO.....                                                                                                                    | 7  |
| 1.4 PROBLEMÁTICA AMBIENTAL.....                                                                                                         | 9  |
| 1.5 MÉTODOS Y TRATAMIENTOS PARA LA ELIMINACIÓN DE COLORANTES EN EFLUENTES TEXTILES.....                                                 | 11 |
| 1.6 PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN (PAO).....                                                                                          | 12 |
| 1.7 PROCESO FENTON HETEROGENEO.....                                                                                                     | 14 |
| 1.8 ZEOLITAS COMO CATALIZADORES HETEROGENEOS.....                                                                                       | 17 |
| 1.8.1 CATÁLISIS Y TIPOS DE CATALIZADORES.....                                                                                           | 21 |
| 1.8.2 CINÉTICA QUÍMICA.....                                                                                                             | 23 |
| 1.9 FUNDAMENTOS DE TÉCNICAS ANALÍTICAS Y DE CARACTERIZACIÓN PARA MATERIALES ZEOLÍTICOS MINERALES.....                                   | 25 |
| 1.9.1 ESPECTROSCOPIA IR.....                                                                                                            | 25 |
| 1.9.2 TERMOGRAVIMETRÍA (TG).....                                                                                                        | 26 |
| 1.9.3 PUNTO CERO DE CARGA (PZC).....                                                                                                    | 28 |
| 1.9.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.....                                                                                           | 29 |
| 1.9.5 ÁREA ESPECÍFICA (BET).....                                                                                                        | 31 |
| 1.9.6 DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....                                                                                                        | 31 |
| 1.9.7 ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS).....                                                                              | 32 |
| 2. MÉTODO.....                                                                                                                          | 34 |
| 2.1 PREPARACIÓN DE LA ZEOLITA FÉRRICA.....                                                                                              | 35 |
| 2.2 CARACTERIZACIÓN DE LA ZEOLITA FÉRRICA.....                                                                                          | 35 |
| 2.2.1 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....                                                              | 35 |
| 2.2.2 ANÁLISIS TGA Y DSC.....                                                                                                           | 36 |
| 2.2.3 PUNTO CERO DE CARGA (PZC).....                                                                                                    | 36 |
| 2.2.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB), ESPECTROSCOPIA DE RAYOS X DE DISPERSIÓN DE ENERGÍA (EDS) Y ABSORCIÓN ATÓMICA (AAS)..... | 36 |



|       |                                                                                                                             |    |
|-------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.2.5 | ÁREA ESPECÍFICA POR EL MÉTODO BET.....                                                                                      | 37 |
| 2.2.6 | ANÁLISIS XPS DE POLVOS.....                                                                                                 | 37 |
| 2.2.7 | DIFRACCIÓN DE RAYOS X .....                                                                                                 | 37 |
| 2.3   | PREPARACIÓN DE UNA CURVA DE CALIBRACIÓN DE AZUL ÍNDIGO, UV/VIS .....                                                        | 38 |
| 2.4   | CINÉTICA PARA LA REMOCIÓN DE AZUL ÍNDIGO .....                                                                              | 38 |
| 3.    | RESULTADOS.....                                                                                                             | 41 |
| 3.1   | MATERIALES OBTENIDOS .....                                                                                                  | 41 |
| 3.2   | CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES .....                                                                                     | 42 |
| 3.2.1 | RESULTADOS ANÁLISIS FTIR .....                                                                                              | 42 |
| 3.2.2 | CARACTERIZACIÓN TGA/DSC .....                                                                                               | 43 |
| 3.2.3 | PUNTO CERO DE CARGA ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) .....                                                                      | 46 |
| 3.2.4 | MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB), ESPECTROSCOPIA DE RAYOS X DE DISPERSIÓN DE ENERGÍA (EDS) Y ABSORCIÓN ATÓMICA..... | 47 |
| 3.2.6 | ANÁLISIS ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS-X (XPS) .                                                                  | 52 |
| 3.2.7 | ANÁLISIS DRX.....                                                                                                           | 54 |
| 3.2.8 | BARRIDO Y CURVA DE CALIBRACIÓN DEL COLORANTE AZUL ÍNDIGO ..                                                                 | 56 |
| 3.3   | CINÉTICA PARA LA REMOCIÓN DE AZUL ÍNDIGO.....                                                                               | 57 |
| 4.    | CONCLUSIONES .....                                                                                                          | 75 |
|       | REFERENCIAS.....                                                                                                            | 77 |
|       | ANEXO I. CLASIFICACIÓN DE POROSIDAD IUPAC .....                                                                             | 85 |

## ÍNDICE DE TABLAS

|                                                                                                           |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabla 1.1 Normativa aplicada a efluentes con colorantes.....                                              | 10 |
| Tabla 1.2 Métodos destructivos y no destructivos de colorantes.....                                       | 11 |
| Tabla 1.3 Ventajas y desventajas de procesos de decoloración de agua residual textil.....                 | 12 |
| Tabla 1.4 Especies Reactivas de Oxígeno .....                                                             | 16 |
| Tabla 1.5 Métodos de preparación de catalizadores zeolíticos.....                                         | 21 |
| Tabla 1.6 Ecuaciones asociadas a los modelos cinéticos.....                                               | 25 |
| Tabla 1.7 Frecuencias características de grupos funcionales inorgánicos.....                              | 26 |
| Tabla 1.8 Límites de resolución.....                                                                      | 30 |
| Tabla 1.9 Energías de unión para elementos selectos en sus formas elementales.....                        | 33 |
| Tabla 1.10 Energías de unión de electrones en diversos compuestos.....                                    | 33 |
| Tabla 2.1 Condiciones experimentales de cinética de degradación.....                                      | 38 |
| Tabla 2.2 Tratamientos de la cinética de degradación .....                                                | 38 |
| Tabla 2.3 Normativas mexicanas asociadas a la medición de parámetros en agua.....                         | 40 |
| Tabla 3.1 Materiales obtenidos.....                                                                       | 41 |
| Tabla 3.2 Pesos de los materiales para análisis TG.....                                                   | 43 |
| Tabla 3.3 Análisis EDS para Z-Nat, Z-Na y Z-Fe.....                                                       | 49 |
| Tabla 3.4 Análisis de área superficial específica y tamaño de poro Z-Nat y Z-Fe.....                      | 52 |
| Tabla 3.5 Modelos cinéticos de orden cero, primer orden y segundo orden aplicados a los tratamientos..... | 61 |
| Tabla 3.6 Modelo cinético MBG aplicado a los tratamientos .....                                           | 62 |
| Tabla 3.7 Parámetros medidos en un efluente textil.....                                                   | 73 |
| Tabla I.1 Clasificación IUPAC de acuerdo con tamaño de poro.....                                          | 85 |
| Tabla I.2 Clasificación de isothermas IUPAC.....                                                          | 85 |

## ÍNDICE DE FIGURAS

|                                                                                                                                                                                    |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1.1 Estructura de azul índigo.....                                                                                                                                          | 08 |
| Figura 1.2 Estructuras del índigo reducido.....                                                                                                                                    | 08 |
| Figura 1.3 Unidades básicas estructurales de las zeolitas.....                                                                                                                     | 17 |
| Figura 1.4 Neosilicato constituido por la unión de (a) dos tetraedros, (b) tres tetraedros, (c) cuatro tetraedros o (d) seis tetraedros.....                                       | 18 |
| Figura 1.5 Red en cadenas (SiO <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> . En la red cristalina muchas de estas cadenas se unen a discreción entre sí, en forma paralela, mediante cationes..... | 18 |
| Figura 1.6 Red estratificada, anillos séxtuples de tetraedros unidos en el plano.....                                                                                              | 18 |
| Figura 1.7 Estructura de la Zeolita Clinoptilolita .....                                                                                                                           | 20 |
| Figura 1.8 Etapas de un proceso catalítico en la superficie de una zeolita.....                                                                                                    | 22 |
| Figura 1.9 Típica curva concentración-tiempo .....                                                                                                                                 | 23 |
| Figura 1.10 Equipo de análisis DSC.....                                                                                                                                            | 27 |
| Figura 1.11 Equipo de análisis TG.....                                                                                                                                             | 28 |
| Figura 1.12 Microbalanza y prensa para medir y sellar muestra de material analizado.....                                                                                           | 28 |
| Figura 1.13 Comparación entre el microscopio de luz, electrónico de transmisión y de barrido (de izquierda a derecha, respectivamente) .....                                       | 29 |
| Figura 1.14 Interacción de los electrones del haz primario con el espécimen.....                                                                                                   | 30 |
| Figura 1.15 Excitación de un electrón de la capa K de un átomo.....                                                                                                                | 32 |
| Figura 2.1 Diagrama de proceso.....                                                                                                                                                | 34 |
| Figura 3.1 Análisis FTIR zeolita natura, sódica y férrica.....                                                                                                                     | 42 |
| Figura 3.2 Termograma zeolita natural.....                                                                                                                                         | 43 |
| Figura 3.3 Termograma zeolita férrica.....                                                                                                                                         | 44 |
| Figura 3.4 Análisis DSC para Z-Fe.....                                                                                                                                             | 45 |
| Figura 3.5 Determinación de punto de carga cero.....                                                                                                                               | 46 |
| Figura 3.6 Determinación de punto cero de carga Z-Na.....                                                                                                                          | 46 |
| Figura 3.7 Determinación de punto cero de carga Z-Fe.....                                                                                                                          | 47 |
| Figura 3.8 Imágenes MEB de la clinoptilolita natural.....                                                                                                                          | 48 |
| Figura 3.9 Imágenes MEB de la clinoptilolita sódica.....                                                                                                                           | 48 |
| Figura 3.10 Imágenes MEB de clinoptilolita férrica.....                                                                                                                            | 48 |
| Figura 3.11 Isoterma de adsorción clinoptilolita natural.....                                                                                                                      | 50 |
| Figura 3.12 Isoterma de adsorción zeolita férrica.....                                                                                                                             | 51 |
| Figura 3.13 Espectros de análisis XPS aplicado a ZFe .....                                                                                                                         | 53 |
| Figura 3.14 Espectros de análisis XPS aplicado a ZFe .....                                                                                                                         | 53 |
| Figura 3.15 Análisis DRX ZFe identificación de picos característicos .....                                                                                                         | 55 |
| Figura 3.16 Análisis DRX ZFe identificación del patrón de difracción de la clinoptilolita.....                                                                                     | 55 |
| Figura 3.17 Barrido de longitud de onda azul índigo.....                                                                                                                           | 56 |
| Figura 3.18 Curva de calibración azul índigo.....                                                                                                                                  | 56 |
| Figura 3.19 Cinética de degradación índigo 40 mg/L.....                                                                                                                            | 58 |
| Figura 3.20 Cinética de degradación índigo 80 mg/L.....                                                                                                                            | 59 |
| Figura 3.21 Cinética de degradación índigo 100 mg/L.....                                                                                                                           | 59 |
| Figura 3.22 Cinética de degradación índigo 120 mg/L.....                                                                                                                           | 60 |
| Figura 3.23 Ajuste del experimento catálisis solar al modelo cinético de orden cero.....                                                                                           | 63 |
| Figura 3.24 Ajuste del experimento catálisis solar al modelo cinético de primer orden.....                                                                                         | 63 |
| Figura 3.25 Ajuste del experimento catálisis solar al modelo cinético de segundo orden.....                                                                                        | 64 |
| Figura 3.26 Ajuste del experimento catálisis solar al modelo cinético BMG.....                                                                                                     | 64 |

|                                                                                                 |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 3.27 Ajuste del experimento de oxidación al modelo cinético de orden cero.....           | 65 |
| Figura 3.28 Ajuste del experimento de oxidación al modelo cinético de primer orden.....         | 65 |
| Figura 3.29 Ajuste del experimento de oxidación al modelo cinético de segundo orden.....        | 66 |
| Figura 3.30 Ajuste del experimento de oxidación al modelo cinético BMG.....                     | 66 |
| Figura 3.31 Ajuste del experimento de adsorción al modelo cinético de orden cero.....           | 67 |
| Figura 3.32 Ajuste del experimento de adsorción al modelo cinético de primer orden.....         | 67 |
| Figura 3.33 Ajuste del experimento de adsorción al modelo cinético de segundo orden.....        | 68 |
| Figura 3.34 Ajuste del experimento de adsorción al modelo cinético BMG.....                     | 68 |
| Figura 3.35 Ajuste del experimento de catálisis al modelo cinético de orden cero.....           | 69 |
| Figura 3.36 Ajuste del experimento de catálisis al modelo cinético de primer orden.....         | 69 |
| Figura 3.37 Ajuste del experimento de catálisis al modelo cinético de segundo orden.....        | 70 |
| Figura 3.38 Ajuste del experimento de catálisis al modelo cinético BMG.....                     | 70 |
| Figura 3.39 Ajuste del experimento de foto degradación al modelo cinético de orden cero...      | 71 |
| Figura 3.40 Ajuste del experimento de foto degradación al modelo cinético de primer orden.      | 71 |
| Figura 3.41 Ajuste del experimento de foto degradación al modelo cinético de segundo orden..... | 72 |
| Figura 3.42 Ajuste del experimento de foto degradación al modelo cinético BMG.....              | 72 |
| Figura 3.43 Cinética de degradación de índigo en efluente textil.....                           | 74 |
| Figura I.1 Clasificación IUPAC para isothermas de adsorción.....                                | 87 |

## INTRODUCCIÓN

Debido a la industrialización, las operaciones de teñido son de gran preocupación al contaminar cuerpos de agua naturales. Los tintes sintéticos complejos utilizados en la industria textil generan altas concentraciones en parámetros como la DQO, sólidos disueltos totales, sólidos suspendidos totales y el color persistente. Por lo tanto, las aguas residuales contaminadas con tintes textiles son una creciente amenaza para el medio ambiente y los organismos vivos, debido principalmente a sus diversos efectos tóxicos.

En adición la industria textil utiliza una cantidad considerable de productos químicos tóxicos en varias etapas del proceso, como agentes de encolado, ablandamiento, desencolado, abrillantados y acabado. Los sólidos suspendidos y los aceites se disipan en la interfaz aire-agua, y esto inhibe significativamente la oxigenación de los cuerpos de agua. Es por eso la importancia de buscar tratamientos eficientes, que reduzcan significativamente el impacto al ambiente y los seres vivos por este contaminante.

Se han estudiado diversas técnicas para el tratamiento de aguas residuales de la industria textil, técnicas fisicoquímicas y biológicas. Tratamientos biológicos convencionales ven limitantes al volverse ineficaces debido a la naturaleza compleja de los colorantes. Microorganismos alcalinos se han reconocido recientemente como un enfoque eficaz por su capacidad bioquímica única y su tolerancia ambiental. Incluso se han utilizado tratamientos fisicoquímicos como la coagulación química que son capaces de eliminar completamente el color, sin embargo, estos tratamientos también producen lodos que necesitan ser tratados posteriormente.

Enfoques químicos para el tratamiento de aguas residuales con tintes textiles sugieren procesos electroquímicos y procesos de oxidación avanzada. El uso de POA's para la eliminación de tintes también genera desafíos debido a los metabolitos tóxicos y los subproductos formados durante el proceso de tratamiento. Los procesos de oxidación avanzada, donde la hipótesis se basa en la generación *in-situ* de radicales hidroxilo ( $\text{OH}^\bullet$ ), que son agentes oxidantes potentes, son una alternativa prometedora, de tal manera que, procesos de fotocátalisis tipo Fenton, ozonización y oxidación electroquímica son ejemplos de procesos de oxidación avanzada efectivos. Estos métodos son capaces de eliminar tintes y color en condiciones adversas, rápidamente y sin la formación de lodos. Sin embargo, pueden ser caros, dependen del pH.

El uso del reactivo Fenton en procesos homogéneos, tiene varios inconvenientes en los cuales destaca la constante adición de  $\text{Fe}^{2+}$ , en segundo lugar, para que ocurra la reacción, el proceso debe llevarse en un rango de pH estrecho (2.5-3.5) y forma lodos que después requieren una operación secundaria para su separación

de la solución inicial. Se pueden superar las limitantes de la reacción clásica tipo Fenton homogéneo, mediante el empleo de catalizadores heterogéneos con bajas concentraciones de hierro que pueden operar en un intervalo amplio de pH y mejorar la capacidad de oxidación del sistema, en adición facilitar la separación del catalizador en el sistema y ser reutilizado por varios ciclos, forma parte de los beneficios del proceso heterogéneo.

Existen varios tipos de catalizadores heterogéneos como: estructuras sintéticas cargadas de hierro, resinas, biosorbentes, materiales de desecho como cenizas volantes, ion cero valente, suelos ricos en hierro (como las arcillas), y minerales como óxidos de hierro o pirita.

Este estudio, propone a la zeolita férrica como un catalizador potencial debido a muchas ventajas como bajo costo, mayor durabilidad y factibilidad de recuperación, aplicada a procesos Foto-Fenton heterogéneos.

De tal manera, el objetivo de esta investigación fue evaluar la eficacia de remoción de colorante textil azul índigo, el cual es ampliamente usado en el proceso de teneduría textil, utilizando una zeolita férrica como catalizador en un proceso Fenton heterogéneo.

Inicialmente los materiales se caracterizaron mediante FTIR, SEM/EDS, TGA, BET, XPS y DRX. La concentración final del analito fue determinada por medio de espectroscopia UV/Vis a una máxima longitud de onda de 695 nm.

Se realizaron cinéticas de degradación a diferentes concentraciones del colorante para evaluar el porcentaje de degradación por la aplicación de los diferentes tratamientos descritos, a diferentes tiempos de reacción, obteniendo el valor de la concentración final del colorante medida por espectrofotometría UV/VIS, los resultados fueron ajustados y sometidos a modelos cinéticos.

Como prueba de la eficiencia del sistema foto-Fenton heterogéneo se realizaron pruebas en una cinética de degradación de colorante en una muestra de efluente textil a diferentes tiempos de reacción, bajo condiciones experimentales establecidas.

# 1. FUNDAMENTOS

## 1.1 ANTECEDENTES

La industria textil fabrica telas adhiriendo miles de colorantes sintéticos. Sin embargo, durante este proceso de teñido más de un tercio de los colorantes no son adsorbidos por las telas y terminan en las aguas residuales (Assefa, 2024). Lo cual genera daños ecotoxicológicos y efectos tóxicos en organismos vivos (Al-Thohamy *et al.*, 2022). El colorante índigo es uno de los principales colorantes utilizados en el teñido por urdimbre de telas vaqueras (Avinash *et al.*, 2023). Sin embargo, de acuerdo con el porcentaje de aprovechamiento del tinte azul índigo solo el 80% de este queda adherido en los textiles y lo demás es depositado en las aguas residuales (Julia *et al.*, 2022). El colorante índigo es difícil de biodegradar debido a su compleja estructura molecular aromática y su alta estabilidad (Nguyen y Juang, 2013).

La necesidad de reducir la carga medioambiental generada por la producción y eliminación de efluentes textiles tan grandes como el de la mezclilla requieren procesos de reciclado para las fibras posproducción y un correcto tren de tratamiento para las aguas producidas por la industria textil (Maniaco *et al.*, 2023). Se considera que entre el 10% y el 30 % de los tintes no se fijan en las telas textiles y se descargan en las aguas residuales. Por lo tanto, este tipo de aguas se caracterizan por tener un color oscuro y un alto contenido de alcalinidad y DQO (Zhang *et al.*, 2023). Los colorantes ejercen diversos efectos tóxicos sobre los organismos vivos incluyendo a los seres humanos, observándose efectos neurotóxicos, citotóxicos, genotóxicos, mutagénicos, hipersensibles y mitocondriales (Patel *et al.*, 2022).

Debido a su estructura compleja y alta estabilidad, el tinte índigo es difícil de biodegradar (Chowdhury, 2020). Se han aplicado diferentes tipos de tecnologías al tratamiento de aguas residuales procedentes de efluentes contaminados con colorantes, y estos se pueden dividir en métodos biológicos, físicos y químicos (Shangguan *et al.*, 2022). Estos métodos tienen inconvenientes como la generación de lodos y un cambio de fase de contaminantes, lo cual conlleva a una contaminación secundaria (Pabón *et al.*, 2020). Parte de los tratamientos utilizados para la remediación de efluentes textiles es el uso de membranas (Ahmad *et al.*, 2022). Métodos fisicoquímicos y biológicos, como la oxidación, la fitorremediación, la coagulación o la precipitación, utilizando consorcios microbianos o de microalgas, biorremediación enzimática y adsorbentes como el biocarbón (Gupta *et al.*, 2022).

Estudios han demostrado que los Procesos Avanzados de Oxidación son eficientes con contaminantes orgánicos recalcitrantes y limita la segunda contaminación por productos químicos tóxicos (Eroi *et al.*, 2021). La oxidación de Fenton se usa ampliamente como uno de los PAO más eficientes debido a la producción de especies reactivas de oxígeno (ROS) por sus siglas en inglés, logrando transformar

la mayoría de los contaminantes orgánicos en compuestos más pequeños o incluso lograr una mineralización completa (Zhu *et al.*, 2023).

Estudios han demostrado la eficiencia de una variable en el método Fenton homogéneo al incrustar iones de hierro en los poros o capas de materiales porosos o catalizadores, haciendo que esta heterogeneidad de los componentes activos genere radicales hidroxilo, pero también reduce o evita la pérdida y precipitación de hierro en la reacción (Zhang *et al.*, 2020). Se han estudiado minerales sólidos como las zeolitas para procesos Fenton heterogéneo resultando eficientes como catalizadores en el proceso (Marta, 2021). Ya que al tener una alta relación silicio/aluminio pueden atrapar especies de hierro que son notables por su alta actividad catalítica.

Las zeolitas son prometedoras para un sistema foto catalítico, ya que tienen una alta capacidad de intercambio iónico, gran área superficial, alta capacidad de adsorción, buena estabilidad térmica y además son materiales respetuosos con el ambiente (Nga *et al.*, 2019). Shangguan *et al.* (2022) menciona ventajas y desventajas de la síntesis de catalizadores basados en zeolitas, encontrando que en comparación con la reacción tradicional similar a la de Fenton, hay una notable superioridad en la catálisis basada en zeolita generando menos lodos, se puede trabajar en un amplio rango de pH y es fácil de recuperar y reciclar, menciona también que la combinación de este método con otro tipo de fuerza motriz como la fotocatálisis puede mejorar la eficiencia del método.

Métodos espectroscópicos son ampliamente utilizados en la investigación y son adecuados para análisis cuantitativos como cualitativos. Son particularmente efectivos en superficies sólidas o para la determinación de su espesor (Medykowska *et al.*, 2022). La relación Si/Al de la superficie en una serie de muestras de zeolita se puede obtener utilizando XPS (Desnudo *et al.*, 2016).

Fibikar *et al.* (2010) cuantificaron las zeolitas intercambiadas con cationes mediante el análisis XPS y EDS, siendo estos dos métodos adecuados para la cuantificación fiable de cationes. El análisis XPS se utilizó para caracterizar la naturaleza de los sitios activos en una zeolita preparada como catalizador (Rodríguez *et al.*, 2011). León (2023) realizó estudios de DRX en polvos de material zeolítico encontrando patrones de difracción similares a la clinoptilolita de acuerdo con información compara de acuerdo con tarjetas PDF, de igual forma fue aplicada la técnica de XPS en polvos para determinar elementos relacionados con la preparación de su material verificando la posible aparición de metales que contribuyeran a su aplicación como material catalítico en su proceso.

Acero *et al.* (2022) evaluaron la aplicación del proceso fenton heterogéneo para el tratamiento de un agua coloreada obteniendo un porcentaje de degradación del 99.9% después de 6 horas de reacción. García *et al.* (2012) describe que la remoción de colorantes mediante el proceso fenton heterogéneo fue de 98.33 % después de 180 min de tratamiento. Li y Cheng (2021) realizaron un modelado cinético químico aplicable al proceso foto-Fenton heterogéneo el cual describe que



en la segunda etapa del proceso Fenton existe una mejora en la tasa de degradación debido a la irradiación solar la cual contribuye a la producción de radicales hidroxilo de la fotólisis de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Ocampo, 2018, demostró la aplicación del proceso foto-Fenton heterogéneo para la degradación de compuestos orgánicos entre ellos colorantes textiles encontrando una eficiencia de degradación cercana al 100% después de 60 minutos de tratamiento. Changduang *et al.* 2025 utilizaron zeolita modificada para la eliminación de compuestos orgánicos en una reacción fenton heterogénea eliminando del 85-100% en un tiempo de 30 minutos.

## 1.2 COLORANTES DE USO TEXTIL

Diferentes industrias como la papelería, cosmética, farmacéutica y en específico la textil utilizan en sus procesos más de 10, 000 diferentes tipos de tintes, pigmentos y colorantes sintéticos. Los efluentes textiles se caracterizan por tener fluctuaciones extremas en los siguientes parámetros: demanda química de oxígeno (DQO), pH, color y salinidad (Cortazar *et al.*, 2014).

Algunos parámetros característicos de estos efluentes de acuerdo con Cortazar *et al.* (2012): son la Demanda Química de Oxígeno (DQO) de entre 800 a 1600 mg/L, pH alcalino en un rango de 9-11 y sólidos totales en un rango de 6000-7000 mg/L.

Los colorantes pueden generar diversos problemas ambientales tal como la disminución del oxígeno disuelto (OD), generando condiciones anóxicas y anaerobias que pueden afectar a los organismos acuáticos (Gallego y Rubio, 2021).

La descarga de efluentes con colorantes a los cuerpos de agua genera consecuencias directas e indirectas para el ecosistema acuático. Dentro de los efectos directos incluye la disminución del oxígeno disuelto, la disminución del potencial de reoxigenación, la lixiviación de colorantes del suelo a las aguas subterráneas, la reducción de la penetración de la luz en el agua, lo cual dificulta la fotosíntesis, así como, problemas estéticos del agua (Tohamy *et al.*, 2022). Parte de los efectos indirectos son la muerte de los organismos acuáticos, la genotoxicidad y la microtoxicidad impuestas por alergenitos coloreados, la depresión del sistema inmunológico humano, las reacciones alérgicas, la hiperactividad en niños (TDAH), el cáncer de vejiga en los seres humanos y finalmente el proceso mortal de eutrofización del agua (Hussain *et al.*, 2019).

Por concepto los colorantes son sustancias orgánicas insaturadas y complejas, las cuales absorben la luz e imparten color en el espectro visible, mediante su adhesión química al material sobre el que son aplicados (Gallego y Rubio, 2021).

Los colorantes al modificar o no su estructura química pueden transferir su color a otras sustancias o tejidos. Hay varias formas de clasificar a los colorantes, por su composición química o por sus características físicas. Los colorantes sintéticos se desarrollan a bajo costo y su principal aplicación es en la industria textil, alimenticia, de papel, de pintura, de impresión, curtiduría y cosmética (SDC, 1971; Ataei *et al.*, 2024; Shank *et al.*, 2023).

Acorde con Gallego y Rubio, 2021, la teoría física del color se explica a través de la detección del ojo por un estímulo de luz que el ojo recibe. De acuerdo con Yoshiko, 1996. La clasificación de los colorantes por sus propiedades químicas y por sus propiedades físicas se describe a continuación.

De acuerdo con Garrido *et al.* (2021) el orden de los colorantes se basa en los grupos químicos a los que pertenecen registrado en un índice de colorantes en el cual se le asigna un número a cada uno.

La clasificación de los colorantes por sus propiedades físicas los divide en: colorantes directos, mordentados, por su tipo de reacción y como pigmentos. De acuerdo con su composición química se clasifican en: flavonoides, carotenoides, derivados del indol, derivados de delphinidina, derivados de dihidropilano, grupo betaleína, grupo xantonas, grupo tanino-pirogalto y catecol, grupo clorofila (Garrido *et al.*, 2021).

La industria textil se caracteriza por usar una mezcla varios tipos de colorantes como los de cuba, azoicos, de azufre y dispersos que al ser insolubles en agua son fáciles de separar del efluente (Sundararaman *et al.*, 2018). Por otro lado, los colorantes reactivos, directos, básicos y ácidos al ser altamente solubles en agua son más difíciles de eliminar del efluente mediante procesos de separación convencionales. Todos estos colorantes solubles en agua son aniónicos, excepto la clase básica de colorantes, que es catiónica. Sin embargo, su carácter tóxico se ha convertido en un motivo de grave preocupación para el medio ambiente ya que el color profundo del efluente perjudica la penetración de la luz a través del agua, lo que afecta las reacciones de fotosíntesis para producir oxígeno en el agua por parte de las plantas subacuáticas y, por lo tanto, afecta la viabilidad de los animales y plantas acuáticas (Khattab *et al.*, 2019; Hassan y Carr, 2018).

Existen factores que afectan el proceso de teñido como: fibras, colorantes y el medio en el que se ponen en contacto. Al ser un proceso físico químico este consiste en la absorción del colorante y está compuesto por las fases de: impregnación, adsorción, y fijación del colorante (Rendón *et al.*, 2023).

Es necesario el conocimiento del uso adecuado de la actual tecnología de tintura existente en el mercado. Debe tenerse en cuenta: la maquinaria de tintura, materias colorantes, productos auxiliares, procesos optimizados, capacitación del capital humano y colaboraciones con empresas (Arbona *et al.*, 2018).

### **1.3 AZUL ÍNDIGO**

El colorante índigo es de tipo vateado “VAT” y se caracteriza por presentar un sistema conjugado del tipo indólico. La mayoría del producto comercial actual es sintético y la fabricación del colorante comienza con la anilina que produce Isatin en la reacción intermedia para finalmente formar índigo (Marcano, 2018).

El índigo se conoce como Indigotina mostrada en la Figura 1.1; para ayudar la solubilización se introducen grupos sulfónicos, como colorante de uso alimentario se conoce como FDC Blue N°2.

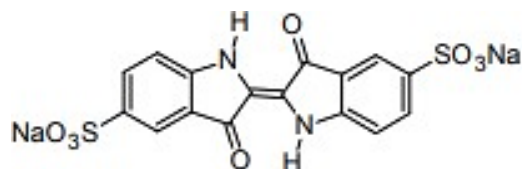


Figura 1.1 Estructura de azul índigo

De acuerdo con Marcano, 2018, el índigo se reduce fácilmente con hidrosulfito de sodio bajo condiciones alcalinas muy suaves lo que produce un colorante VAT bastante estable (una forma leuco), destinado a teñir algodón por vateado que se conoce como índigo white. El color se desarrolla sobre la fibra en frío con ácido nitroso. Para teñidos de lana, la forma leuco se estabiliza como ésteres de ácido sulfúrico y se conoce como CI Solubilized Vat Blue 1, 73002. Son indigosoles. El derivado más importante del Índigo es el tetrabromado: Ciba Blue 2B, (CI Vat Blue 5, 73065) (Ver Figura1.2), por su versatilidad de uso en diferentes métodos de teñido para fibras naturales y sintéticas.



Figura 1.2 Estructuras del índigo reducido

El índigo presenta el color azul típico a pH por debajo de 11.4 y es de color amarillo a un pH de 13. Además de ser usado en textiles y alimentos: las soluciones de índigo son indicadores redox, usados en la detección de ozono, en prácticas médicas y otros. El uso principal de los indigoides es en el teñido del algodón para ropa de trabajo ("jean") y de las lanas en tintes oscuros como el de los uniformes militares (Marcano, 2018).

La estructura del color producido es un sistema conjugado o grupo H-cromóforos que consisten en un simple enlace doble entre carbonos substituidos por dos donadores NH y dos aceptores CO. Su longitud de onda máximo se reportó a 550 nm (Quintero y Cardona, 2009; Aranda, 2019).

De acuerdo con la ficha de datos de seguridad Roth, 2021 el colorante índigo sintético tiene número CAS 482-893. Tiene una masa molar de 262.3 g/mol. Y presenta las siguientes propiedades:

- Punto de fusión/punto de congelación: 390-392 °C
- Temperatura de descomposición: 250 °C
- pH: 7.5-9 (20 °C)
- Hidrosolubilidad: 0.013 g/L
- Densidad: 1.35 g/cm<sup>3</sup> (20 °C)

## 1.4 PROBLEMÁTICA AMBIENTAL

La industria textil es una de las industrias más importantes del mundo, pero también es uno de los mayores generadores de aguas residuales responsables del agotamiento del agua y la ecotoxicidad debido a la fijación ineficiente de los tintes textiles en los tejidos (Jorge *et al.*, 2023). Su desarrollo es una preocupación importante debido a los efluentes cargados de tintes orgánicos que contaminan el agua potable y generan un riesgo a la salud humana (Lanjwani *et al.*, 2023).

En la industria textil utiliza casi 2000 productos químicos diferentes, en forma de tintes. Se ha evaluado que durante este proceso se pierde hasta un 15% del tinte, siendo este agregado de forma directa al efluente (Zaharia y Suteu, 2012). Las aguas residuales se componen de sólidos en suspensión, DQO, diferentes químicos y alta concentración de metales pesados como cadmio, zinc, antimonio, cobre y níquel. Este efluente contamina la superficie del agua y la hace peligrosa para el riego. Además, el contenido excesivo de tintes textiles en los cuerpos de agua afecta la actividad biológica de la vida acuática y reduce el proceso de fotosíntesis de las plantas y algas (Zaharia *et al.*, 2009).

Hoy en día el uso de tintes es indispensable debido a su aplicación en diferentes sectores industriales tales como: industria electrónica; textil; caucho; víveres; cuero; cosméticos; papel y celulosa; fotografía; productos farmacéuticos; pinturas; tintas de impresión; coloración de plásticos; entre otros (Hussain *et al.*, 2019).

Las actividades industriales liberan grandes cantidades de efluentes contaminados con colorantes al ambiente. La principal fuente emisora de colorantes es la industria textil, a través de efluentes caracterizados por fluctuaciones extremas en la demanda química de oxígeno (DQO), la demanda bioquímica de oxígeno (DBO), pH, color y salinidad. (Martínez, 2023). Se estima que un 50% de los colorantes utilizados en la industria textil termina en el efluente, y al no ser biodegradables, se ha visto la manera de eliminar estos contaminantes al considerarse como contaminantes recalcitrantes (Zaruma *et al.*, 2018).

Las industrias textiles de teñido e impresión están bajo escrutinio porque descargan efluentes coloreados a cursos de agua que atraen fácilmente la atención del público en general (Hassan y Carr, 2018). Anteriormente en México no existía una normativa para la regulación de los límites máximos permisibles generados por colorantes, sin embargo, en marzo de 2022 se publica en el Diario Oficial de la Federación la actualización a la norma NOM-001-SEMARNAT-2021 que establece límites de contaminantes en descargas de aguas residuales (SEMARNAT, 2022). Con esta modificación se direcciona a todas las empresas que manejen color en sus procesos a cumplir con los máximos permisibles establecidos en la normativa.

De acuerdo con Castañeda *et al.* (2020) los parámetros de interés a cuantificar en un agua residual de origen textil son los siguientes: Temperatura, pH, turbidez, nitratos, carbono orgánico total, demanda química de oxígeno, sulfatos, demanda bioquímica de oxígeno, fosfatos, nitrógeno amoniacal, color, nitritos, sustancias

activas al azul de metileno, sólidos suspendidos totales, sólidos disueltos totales, sólidos totales, sodio, calcio, magnesio, cloro residual, grasas y aceites. Con ello no solo se busca realizar mediciones de color, si no también establecer un correcto tren de tratamiento para este tipo de efluentes finalizando con pruebas de toxicología. La normativa aplicada que establece la concentración de color en efluentes, en México se rige acorde a las normas presentadas en la Tabla 1.1.

**Tabla 1.1 Normativa aplicable a efluentes coloreados**

| <b>NORMA</b>          | <b>TITULO</b>                                                                                                                                                                          | <b>OBJETIVO</b>                                                                                                       |
|-----------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| NOM-001-SEMARNAT-2021 | Límites permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en cuerpos receptores propiedad de la nación.                                                                | Límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales.                                    |
| NOM-003-ECOL-1997     | Límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas residuales tratadas que se reúsen en servicios al público.                                                                 | Límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas residuales tratadas que se reúsen en servicio al público. |
| NMX-AA-003-1980       | Aguas Residuales (Muestreo)                                                                                                                                                            | Establecer los lineamientos generales y recomendaciones para muestrear las descargas de aguas residuales.             |
| NMX-AA-017-SCFI-2021  | Medición de color verdadero en aguas naturales, residuales, residuales tratadas y marinas mediante coeficientes de absorción espectral método de prueba (cancela a la NMX-AA-017-1980) | Método para la medición de color verdadero en agua, a través de coeficientes de absorción espectral.                  |

La NOM-001-SEMARNAT-2021 ya incorpora dentro de los parámetros de medición los límites permisibles de contaminantes en los efluentes, y contempla el color, este parámetro esta mencionado como color verdadero a tres diferentes longitudes de onda desde los 436nm, 525nm y los 620nm a coeficientes espectrales de absorción máximo de 7.0 m-1, 5.0 m-1 y 3.0 m-1, respectivamente.

## 1.5 MÉTODOS Y TRATAMIENTOS PARA LA ELIMINACIÓN DE COLORANTES EN EFLUENTES TEXTILES

Los métodos de tratamiento para la eliminación de colorantes típicos son mostrados en la Tabla 1.2. Generalmente, se dividen en 3 categorías por un lado están los métodos destructivos dentro de los que se encuentran: los biológicos que utilizan organismos vivos para la eliminación del colorante y los químicos que utilizan el ozono, y tecnologías como los Procesos de Oxidación Avanzada (POA's) en combinación con radiación Uv o solar para hacer más eficiente la eliminación del colorante problema. Y los métodos no destructivos los cuales no eliminan o degradan, solo son un medio de transporte del colorante de una fase líquida a una sólida y estos se refieren a los métodos físicos dentro de los cuales se encuentran por mencionar algunos la adsorción, el intercambio iónico y el uso de membranas.

**Tabla 1.2 Métodos destructivos y no destructivos de colorantes**

| <b>Métodos destructivos</b>                                                                                                                                  | <b>Métodos no destructivos</b>                                                         |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>Biológicos: Pilas de combustible microbianas, bacterias, hongos, algas y enzimas, a través de los métodos aerobio y anaeróbico.</p>                       | <p>Físicos: adsorción, intercambio iónico, uso de membranas, separación magnética.</p> |
| <p>Químicos: Ozonización, PAO como oxidación por Fenton homogéneo/heterogéneo, degradación foto catalítica por irradiación UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></p> |                                                                                        |

Dentro de los métodos más utilizados de los tres mencionados (biológicos, químicos y físicos), los métodos físicos se caracterizan por su simplicidad y eficiencia, sin embargo, técnicas de tratamiento como la adsorción, solo pueden transferir contaminantes de una fase a otra, por lo tanto, a menudo requieren un tratamiento secundario de lodos y la regeneración del material. Con respecto a los métodos químicos, a pesar del alto costo de operación, pueden eliminar con mayor eficiencia materiales tóxicos en diferentes condiciones de trabajo (Mashkoor y Nasar, 2020).

De igual manera dentro de los métodos químicos destructivos y en concordancia con algunos de los más empleados, se encuentran los tratamientos Fenton en sus diferentes modalidades, ya sea homogéneo o heterogéneo. Cabe destacar que los tratamientos tipo fenton son relacionados a investigaciones las cuales sugieren una alta eficiencia en el porcentaje de degradación de las moléculas contaminantes.

De acuerdo con Quintero y Cardona, 2009, en la tabla 1.3, los procesos foto-Fenton heterogéneos han hecho reusó del catalizador sólido por más de 2 ciclos de vida, además de limitar la generación de productos más tóxicos y la implementación de la luz solar para mejorar el rendimiento del proceso. La tabla 1.3, muestra algunas

ventajas y desventajas de procesos de decoloración aplicados a efluentes residuales textiles con algunos de los métodos fisicoquímicos más utilizados.

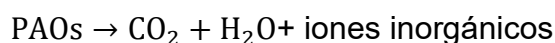
Tabla 1.3 Ventajas y desventajas de procesos de decoloración de agua residual textil (Quintero y Cardona, 2009)

| Métodos fisicoquímicos             | Descripción del método                          | Ventajas                                              | Desventajas                          |
|------------------------------------|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|--------------------------------------|
| <b>Reacción Fenton homogénea</b>   | Reacción de oxidación usando $H_2O_2$ y Fe (II) | Decoloración efectiva de tintes solubles e insolubles | Generación de lodo                   |
| <b>Ozonación</b>                   | Reacción de oxidación usando gas de ozono       | Aplicación en estado gaseoso: no altera el volumen    | Corta vida media (20 min)            |
| <b>Fotoquímica</b>                 | Reacción de oxidación usando $H_2O_2$ y UV      | No produce lodo                                       | Formación de subproductos            |
| <b>Electroquímica</b>              | Reacción de oxidación con electricidad          | Descompone en compuestos no peligrosos                | Alto costo de electricidad           |
| <b>Carbón activado</b>             | Remoción de tinte por adsorción                 | Buena remoción de una variedad de tintes              | Muy costoso                          |
| <b>Filtración por membranas</b>    | Separación física                               | Remoción de todos los tintes                          | Muy costoso                          |
| <b>Intercambio iónico</b>          | Resinas de intercambio iónico                   | Regeneración, no se pierde el adsorbente              | No es efectiva para todos los tintes |
| <b>Coagulación electrocinética</b> | Adición de sulfato ferroso y cloruro férrico    | Económicamente viable                                 | Alta producción de lodos             |

## 1.6 PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN (PAO)

La depuración de las aguas residuales mediante POA's tiene como objetivo la reducción de contaminantes químicos y su toxicidad, hasta el punto en que las aguas tratadas puedan tener un nivel aceptable de contaminación ambiental y con ello dar cumplimiento a las normativas mexicanas. Cabe destacar que los POAs tienen como objetivo lograr la mineralización de los contaminantes, de tal manera que no representen un vector de contaminación para la flora y fauna donde serán vertidas, estas aguas depuradas pueden ser tomadas en cuenta para su reutilización en la reintroducción a cuerpos de agua subterráneos o superficiales para que a su vez sirvan como una recarga del manto freático (Hartmann *et al.*, 2010). Los POA tienen como fundamento la oxidación química en condiciones de presión y temperatura ambiente, para lograr la mineralización completa de los contaminantes, entendiendo por mineralización completa a la degradación del contaminante a  $CO_2$  y agua. Lo anterior viene representado en la siguiente reacción:



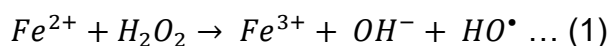


El agente oxidante es un radical denominado hidroxilo ( $\text{HO}^\bullet$ ) el cual posee una capacidad oxidante  $E_0 = 2.8 \text{ V}$ , es no selectivo y presenta tiempos de reacción muy cortos ya que es una especie químicamente inestable (Wang *et al.*, 2025).

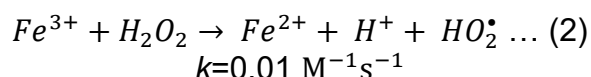
La aplicación de los PAOs se debe a que existen diferentes formas de producir radicales hidroxilos y se puede escoger cual utilizar, dependiendo de las especificaciones del agua residual. Entre los métodos más utilizados actualmente se encuentra el que emplea peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ) y el método conocido como Foto-Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{Fe}^{3+}$ ), son los más estudiados (Dong *et al.*, 2018).

Con relación a que los procesos Fenton heterogéneos vs los homogéneos son caracterizados por la fase del catalizador, para lograr la generación de radicales a partir de oxígeno y agua oxigenada, los subproductos de reacción son únicamente agua y dióxido de carbono.

La Ec. 1 muestra la generación del radical hidroxilo ( $\text{HO}^\bullet$ ) a partir de la reacción del hierro y el peróxido de hidrogeno conocida como reacción Fenton dando lugar como productos al  $\text{Fe}^{3+}$  y el radical hidróxido ( $\text{OH}^-$ ).



En la Ec. 2 se puede observar que a partir de la interacción del  $\text{Fe}^{3+}$  y el  $\text{H}_2\text{O}_2$  se da lugar a la formación de  $\text{Fe}^{2+}$  el radical perhidroxilo  $\text{HO}_2^\bullet$ .



Tanto el radical hidroxilo ( $\text{HO}^\bullet$ ), como el radical perhidroxilo ( $\text{HO}_2^\bullet$ ), inician una reacción de oxidación en cadena para eliminar la materia oxidable (Rubio *et al.*, 2014), contaminante.

Debido a el potencial redox del radical hidroxilo los contaminantes por lo general de tipo orgánicos logran una reducción en los valores de DQO, COT y toxicidad en efluentes contaminados. La generación de radicales hidroxilo se puede acelerar por algunos agentes oxidantes como ozono, peróxido de hidrogeno, radiación UV, sales de hierro [ $\text{Fe}(\text{II})$  y  $\text{Fe}(\text{III})$ ] y catalizadores como dióxido de titanio y otros metales de transición.

Los POA se pueden clasificar de diversas formas, entre ellas como procesos no fotoquímicos y procesos fotoquímicos en función de la participación de la luz en el proceso. Algunas de las ventajas de aplicar los POAs frente a los métodos convencionales para el tratamiento de aguas residuales industriales son las

siguientes: no sólo cambian de fase al contaminante (como ocurre en el arrastre con aire o en el tratamiento con carbón activo), sino que lo transforman químicamente hasta la mineralización completa (destrucción) del contaminante; capacidad potencial para llevar a cabo una profunda mineralización de los contaminantes orgánicos y oxidación de compuestos inorgánicos hasta dióxido de carbono e iones (cloruros, nitratos...); eliminan efectos sobre la salud de desinfectantes, medicamentos y oxidantes residuales como el cloro; pueden no generar (o formar en baja concentración) subproductos, como los lodos que requieran posterior procesamiento, tratamiento y/o eliminación; Los reactivos utilizados como oxidantes son generalmente sustancias que se descomponen durante el proceso en productos inocuos; son muy útiles para eliminar contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, como el biológico, en biodegradables; son ideales para preparar las corrientes a tratamientos convencionales (como el biológico) ya que aumentan la biodegradabilidad del agua residual; sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración (por ejemplo, plaguicidas ppb); generalmente mejoran las características organolépticas (olor, sabor, color...) de las aguas tratadas.

Sin embargo, algunos POAs también presentan inconvenientes, entre ellos:

- a) Elevado coste, especialmente en lo que respecta al ozono y la radiación ultravioleta, sin embargo, el uso de energía radiante solar puede resultar prometedora
- b) Pueden formar subproductos de reacción indeseables en algunos casos, si no es posible llegar a la mineralización.

Por lo cual su estudio minucioso es fundamental y es específico para cada tipo de POA y contaminante presente en el efluente.

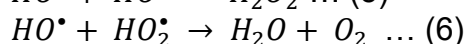
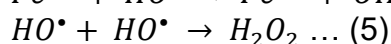
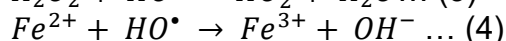
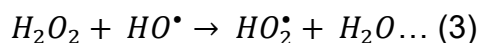
## 1.7 PROCESO FENTON HETEROGENEO

El Fenton heterogéneo de acuerdo con García (2016), ha resultado eficiente en el tratamiento de contaminantes recalcitrantes, ya que es un proceso amigable con el medio ambiente. Es uno de los POA más populares, donde se mezcla el  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$  para generar radicales  $\text{HO}^\bullet$  utilizados para mineralizar compuestos orgánicos. Dentro de los procesos Fenton heterogéneos, los de tipo foto-Fenton que emplean radiación solar, peróxido de hidrogeno y un sólido contenedor/portador de hierro son de los más utilizados para lograr la generación de especies reactivas los cuales degradan los contaminantes presentes. La posibilidad de utilizar radiación solar como fuente primaria de energía, otorga a los procesos foto-Fenton heterogéneos un importante y significativo valor ambiental en comparación con los procesos que emplean radiación lumínica artificial.

Los POAs promueven la generación de radicales hidroxilos ( $\text{HO}^\bullet$ ), un radical libre con alta oxidabilidad, a través de la mezcla de peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) con hierro ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ) como catalizador, y fueron descritos por primera vez en 1894

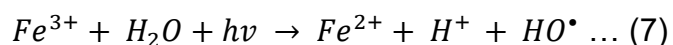
por Henry J. Fenton, cuando descubrió que el peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) podía activarse con iones ferrosos.

En la actualidad se sabe que durante el proceso Fenton puede tener lugar el consumo de radicales  $HO^\bullet$ . Un exceso de peróxido de hidrógeno y/o de iones de hierro al inicio del proceso, respecto de la cantidad de contaminante a tratar, limita la eficiencia del proceso lo cual se muestra en las Ec. (3) y (4). También puede producirse la recombinación de radicales  $HO^\bullet$  y/o la reacción de estos con radicales  $HO_2^\bullet$  traduciéndose en la reducción del rendimiento del proceso Fenton mostrado en las Ec. (5) y (6)



Se le conoce proceso tipo Fenton a la adición de hierro en su forma férrica ( $Fe^{3+}$ ), sin embargo, las sales de hierro férricas son menos utilizadas debido a la lenta generación de radicales  $HO^\bullet$  en las fases iniciales del proceso, ya que este se inicia en la Ec. (2). Pero cuando el hierro en su forma férrica se combina con  $H_2O_2$  y se pone en presencia de radiación UV o solar, en cuyo caso reciben el nombre de foto-Fenton UV y foto-Fenton solar, respectivamente, su eficiencia aumenta considerablemente.

En la Ec. (7) se muestra el proceso de foto-Fenton heterogéneo en presencia de radiación UV o solar, donde es favorecida la regeneración del  $Fe^{2+}$ , y, aumenta simultáneamente el número de radicales  $HO^\bullet$  generados. Esto puede explicarse por la formación de complejos acuosos de  $Fe^{3+}$  ( $Fe(OH)^{2+}$ ), los cuales son capaces de absorber radiación UV y visible, sufriendo una fotoreducción y produciendo  $HO^\bullet$ .



El proceso Fenton depende de acuerdo con varios autores, entre otros factores, de la concentración del agente oxidante y el catalizador, la temperatura, el pH y tiempo de reacción. Asimismo, la eficiencia de este proceso está relacionada con la naturaleza del contaminante a degradar y con la presencia de otros compuestos orgánicos e inorgánicos.

Revilla, 2021, menciona la comparación del peróxido de hidrógeno con otros agentes oxidantes (tabla 1.4) donde se observa que este es económico, seguro y fácil de manejar, y no representa una amenaza ambiental duradera ya que se descompone fácilmente en agua y oxígeno. De igual forma el hierro es comparativamente económico, seguro y ecológico. La tabla 1.4 resume las principales especies reactivas de oxígeno las cuales pueden estar involucradas en los procesos tipo Fenton.

**Tabla 1.4 Especie Reactivas de Oxígeno**

| <b>RADICALES</b>                   |
|------------------------------------|
| Anión superóxido $O_2^-$           |
| Hidroxilo $HO^\bullet$             |
| Peroxilo $RO_2^\bullet$            |
| Alcoxilo $RO^\bullet$              |
| Hidroperoxilo $HO_2^\bullet$       |
| Radical óxido nítrico $NO^\bullet$ |

Como ventaja de los procesos Fenton heterogéneos que contienen óxidos de hierro, estos presentan el potencial de actuar como fotocatalizadores debido a sus propiedades semiconductoras. Tras la irradiación de la luz, en las reacciones heterogéneas de Fenton se ve reforzada por la producción de Fe (II) a partir de la reducción de Fe (III) a Fe (II).

En los sistemas de óxido de hierro, el ion ferroso es parte del sistema cristalino de óxidos. Esta característica mejora la estabilidad del catalizador frente a la división de  $H_2O_2$  y, por lo tanto, se reduce la lixiviación de iones ferrosos del catalizador. Magnetita, goethita, schwertmanita, lepidocrocita y maghemita son algunas de las clases de minerales de hierro utilizados como catalizadores de Fenton.

Diversos grupos han propuesto a los procesos Fenton heterogéneo con el fin de evitar ciertos inconvenientes generados por los Fenton homogéneos, ya que el  $Fe^{2+}$  soluble, es reemplazado por sólidos con hierro inmovilizado en su superficie demostrando que es posible tratar distintos contaminantes recalcitrantes en un amplio intervalo de pH y con baja o nula generación de lodos (García, 2016).

La selección del catalizador en la reacción fenton heterogénea es de gran importancia ya que debe permitir una alta actividad con una baja concentración de hierro lixiviado. Las características que deben tener un catalizador deben ser: la resistencia química, la actividad catalítica y el pH de trabajo (cercano a la neutralidad) y, la ausencia de lixiviación del  $Fe^{3+}$  que podría considerarse un contaminante colateral del proceso. La reacción puede realizarse con óxidos de hierro  $Fe^{3+}$  inmovilizados en una larga variedad de soportes sólidos.

El proceso foto-Fenton heterogéneo consta de tres elementos: radiación UV/visible, peróxido de hidrógeno y un sólido contenedor/portador de hierro bajo el mismo principio de generación de especies radicalarias reactivas según la Ec. 1. Este tipo de reacciones utiliza radiación solar como fuente primaria de energía, lo que otorga al proceso un importante valor ambiental.

Por lo general los catalizadores empleados en los procesos Fenton heterogéneos son sólidos que contienen/portador especies de hierro y se han estudiado resinas de intercambio, zeolitas o compuestos de origen natural, como es el caso de los óxidos de hierro. El estudio de los procesos Fenton heterogéneo, así como de los

iones de hierro desorbidos en solución es de suma importancia para determinar la aportación de cada especie al proceso Fenton y su efecto en la actividad del reactivo (García, 2016).

Algunos de los tipos de catalizadores Fenton heterogéneo se enuncian a continuación: estructuras sintéticas cargadas de hierro, resinas, zeolitas o biosorbentes, cenizas volantes, ion cero valente, suelos ricos en hierro (arcillas), óxidos de hierro o pirita. La mayoría de los catalizadores pierde sitios activos durante el tratamiento y generan lixiviaciones de hierro, tienden a precipitar hierro y requieren la gestión de lodos, lo cual genera un alto costo y tiempos prolongados de tratamiento. La zeolita férrica como catalizador tiene varios beneficios como bajo costo, alta actividad catalítica y es fácil de recuperar (Ye *et al.*, 2020).

## 1.8 ZEOLITAS COMO CATALIZADORES HETEROGÉNEOS

La palabra zeolita se desenvuelve en una etimología griega compuesta por dos términos *zéo* y *líthos* que se traducen como piedra que hierve, este mineral se considera como aluminosilicatos de metales alcalinos o alcalinotérreos predominando el sodio y calcio. Curi *et al.* (2006) menciona que las zeolitas naturales poseen características relevantes como estructura microporosa confiriéndole la propiedad de material adsorbente, otra de las propiedades atribuidas a este tipo de material es que posee una gran capacidad de intercambio catiónico debido a un desequilibrio de cargas que está en función de la relación Si/Al.

Los minerales zeolíticos se componen estructuralmente por redes cristalinas, que en su ordenamiento cuentan con tetraedros del tipo  $TO_4$ , unidos en los vértices por oxígeno. En la Figura 1.3 se muestran las principales unidades estructurales de las zeolitas y en la Tabla 1.4 los tipos principales. En la Figura 1.3 se usa la siguiente simbología: A) Tetraedro con un átomo de Si (círculo lleno) en el centro y átomos de oxígeno en los vértices; B) Tetraedro con átomo de Al sustituyendo el Si y unido a un catión monovalente para compensar la diferencia de carga entre el Si y el Al; y C) Átomo puente (cualquiera) para balancear las cargas entre el Al y el Si en una cadena múltiple de tetraedros (Curi *et al.*, 2006).

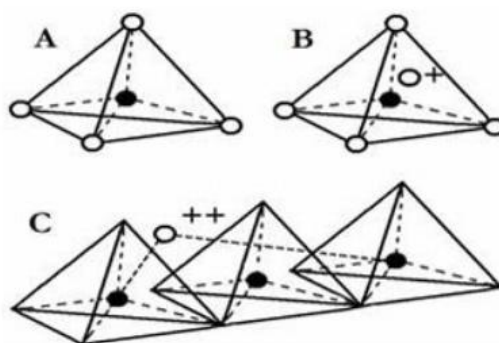


Figura 1.3 Unidades básicas estructurales de las zeolitas

Las unidades básicas estructurales (tetraedros) se pueden agrupar y formar una red cristalina de modo diverso, para quedar saturados, respectivamente por los cationes apropiados y mantenerse unidos unos a otros. Dependiendo de los tipos de estructura de silicatos Bosch y Schifter, 1997 distinguen: los ortosilicatos, los neosilicatos (Figura 1.4), las redes en cadena (Figura 1.5), las redes en cinta (linosilicatos), las redes estratificadas (Figura 1.6), las redes en andamiaje (tectosilicatos).

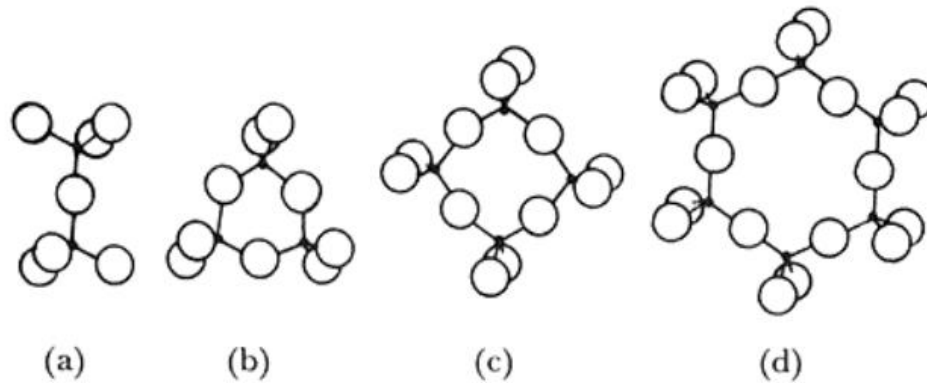


Figura 1.4 Neosilicatos constituidos por la unión de: (a) dos tetraedros, (b) tres tetraedros, (c) cuatro tetraedros o (d) seis tetraedros

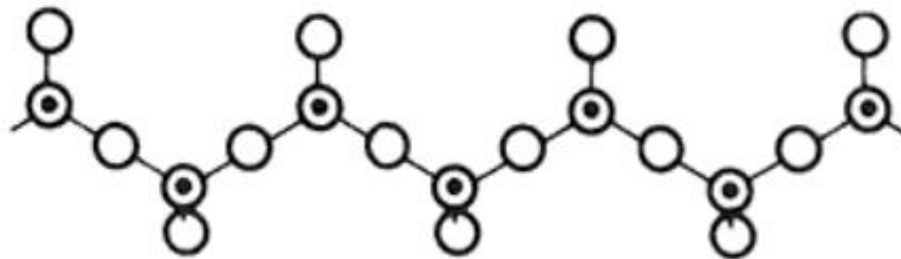


Figura 1.5 Red en cadenas  $(\text{SiO}_3)_n$ . En la red cristalina cadenas se unen a discreción entre sí, en forma paralela, mediante cationes

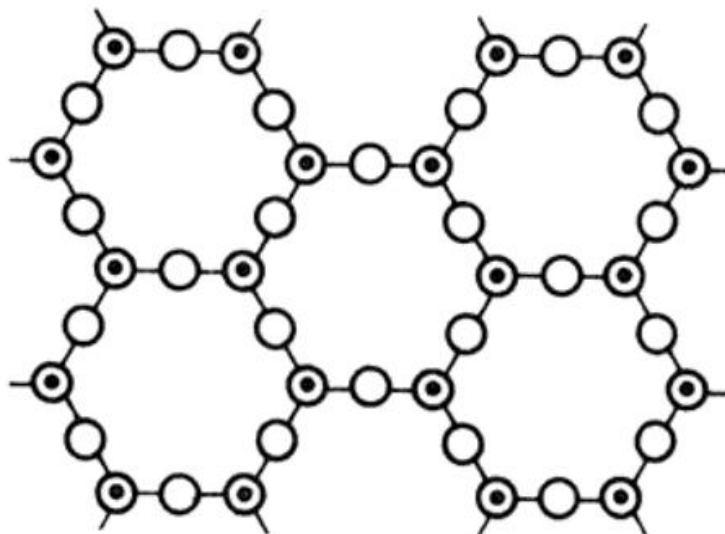


Figura 1.6 Red estratificada, anillos séxtuples de tetraedros unidos en el plano

La estructura de la zeolita es menos compacta que la de los feldespatos considerados como impurezas pertenecientes a la composición de este mineral. Sin embargo, cuenta con huecos abiertos en su estructura en donde se introducen moléculas de agua sin participar en la cohesión de la red a la cual se le denomina “agua zeolítica” a la cual deben su nombre debido a que bajo calentamiento se forma espuma.

Ejemplos de diferentes especies de zeolitas identificadas se mencionan a continuación: Laumontita, Stilbita, Philipsita, Erionita, Offretita, Faujasita, Chabazita, Natrolita, Thomsonita, Mordenita, Epistilbita, Analcima, Heulandita y la zeolita de interés para este estudio identificada como Clinoptilolita.

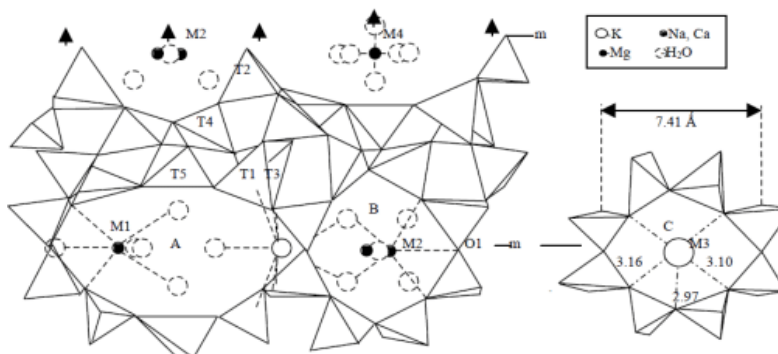
El agua de una zeolita constituye entre un 10% a un 20% de su peso, y se puede extraer de forma más o menos continua y de forma reversible por calentamiento hasta unos 350 °C, los canales quedan vacíos y son capaces de adsorber cationes o radicales del tamaño adecuado, que ocupan determinadas posiciones internas, muy próximas a los tetraedros estructurales (Costafreda, 2014).

Costafreda, 2014, menciona dentro de las características generales de las zeolitas que su diámetro de poro oscila entre 2-12 angstroms, un diámetro de cavidades de 6-12 angstroms, cuentan con varios cientos de  $\text{m}^2/\text{g}$  de superficie interna, tienen una capacidad de intercambio catiónico de 0-650 meq/100g y tienen una estabilidad térmica desde los 200 °C hasta más de 1000 °C. También menciona que el intercambio iónico de las zeolitas puede verse afectado por la naturaleza de las especies catiónicas, la temperatura, la concentración de las especies catiónicas en solución, el tamaño del ion y su carga, las especies aniónicas asociadas al catión en solución, el solvente y las características estructurales de la zeolita en particular.

La selectividad de la zeolita por iones se basa en los calores de hidratación de los cationes involucrados en el proceso de intercambio iónico. La chabacita, la clinoptilolita y la mordenita, que tienen una alta relación Si/Al, pueden intercambiar sus cationes, selectivamente, por cationes grandes como el  $\text{Cs}^+$ , el  $\text{Rb}^+$ , el  $\text{K}^+$ , el  $\text{NH}_4^+$ , el  $\text{Na}^+$ , el  $\text{Ba}^{2+}$  o el  $\text{Sr}^{2+}$  (Costafreda, 2014).

La zeolita natural clinoptilolita, es usada para limpiar desechos radioactivos líquidos, en la purificación de aguas de efluentes industriales, además sus propiedades adsorptivas también permiten su utilización en la adsorción de gases contaminantes (Vizcaino, 1998). Una forma natural de zeolitas, tipo clinoptilolita ( $\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{30}].24\text{H}_2\text{O}$  o  $(\text{Na}_2\text{K}_2\text{CaMg})_3[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{30}].24\text{H}_2\text{O}$ ) se describe como materiales porosos e hidratados de silicato de alúmina, con estructuras cristalinas tridimensionales, que se encuentran en las cenizas volcánicas. Tienen resistencia a temperaturas extremas, alto nivel de absorción, capacidad de intercambio iónico, actividad catalítica y eficiencia de deshidratación. Debido a estas propiedades, la clinoptilolita se usa en la administración de fármacos, en la acuicultura, en la alimentación animal, como catalizador, tamiz químico, aditivo alimentario, absorbente de gases y en la agricultura. Además, la clinoptilolita ha sido estudiada por su potencia en la adsorción de iones, metales pesados, fenoles, compuestos

fenólicos, amoníaco, colorantes, salinidad, residuos farmacéuticos, demanda química y biológica de oxígeno (Shankar *et al.*, 2023).



**Figura 1.7 Estructura de la Zeolita Clinoptilolita (Perea y Mercado, 2015)**

La sílice, los materiales de carbono, las zeolitas y las arcillas se han evaluado como soportes catalizadores con contenido de hierro en su estructura con efectividad.

Una de las características más llamativas asociadas a las zeolitas es su selectividad hacia cationes y su gran área superficial, comparada con el carbón activado y el gel de sílice. Las zeolitas que contienen hierro son ampliamente estudiadas debido a su uniformidad estructural y alta actividad catalítica en la eliminación de diferentes contaminantes.

Diferentes estudios muestran el aumento en la tasa de degradación catalítica al hacer brillar luz UV en sistemas de Fe-zeolita (Thomas *et al.*, 2021). Kamal y Abbas, 2023, prepararon un catalizador por intercambio iónico, sintetizando FeX a partir de zeolita NaX por intercambio iónico.

Demostrando una disminución del contenido orgánico de las aguas residuales tratadas mediante la acción foto catalítica de Fenton utilizando zeolita dopada con hierro. Yang *et al.* (2019) realizaron una preparación por nanopartículas a través de impregnación húmeda para depositar de manera conveniente y controlada nanopartículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en zeolitas naturales y modificadas.

Las zeolitas son capaces de realizar intercambio selectivo de iones, pueden adsorber una gran cantidad de moléculas gracias a su extensa área interna viéndose limitada únicamente por el tamaño de poro, pueden ser utilizadas como catalizadores ácidos sólidos, y como tamices moleculares debido a que tienen un tamaño de poro uniforme y son estables siempre y cuando se mantengan a una temperatura y pH adecuados (metaestables) (Vengas, 2013).

En la tabla 1.5 se muestra un resumen de algunos métodos de preparación descritos por algunos autores para la obtención de material zeolítico catalítico, en POAs tipo Fenton heterogéneo.



**Tabla 1.5 Métodos de preparación de catalizadores zeolíticos**

| Referencia                       | Método                                        | Material                            | Resultados                                                               | Condiciones                                                                           |
|----------------------------------|-----------------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| Quynh <i>et al.</i> (2023)       | Método simple de impregnación - precipitación | Magnetita                           | Eliminación casi del 100 % en 5 min con una $C_i$ de 50 mg/L del analito | pH 3, 0.6 g/L catalizador, 66 mg/L de $H_2O_2$ , lampara Uv 6W.                       |
| Arimi (2017)                     | Método simple de impregnación-precipitación   | Natural (Egezeolit company Turquía) | Eliminación del analito casi de un 90 %                                  | pH 4, 150 g/L catalizador, 2 g/L de $H_2O_2$                                          |
| Bencheqroun <i>et al.</i> (2022) | Método de intercambio iónico                  | Natural no especificada             | Alta eficiencia del material                                             | Variación de pH, masa de catalizador y tiempo de contacto                             |
| Maja <i>et al.</i> (2010)        | Método de intercambio iónico                  | Zeolita ZSM5                        | Menores cantidades de lixiviación bajo influencia de Uv                  | Variación de masa de catalizador y pH                                                 |
| Rache <i>et al.</i> (2014)       | Método de contacto directo por agitación      | Natural Na-Y                        | Alta CIC que mejoró el % de eficiencia                                   | Variación en concentraciones iniciales del analito, variación de pH y de temperatura. |

Dentro de los métodos más reportados se encuentra el de intercambio iónico, el de co-precipitación y el método de impregnación. Sin embargo, el método más popular resulta ser el de intercambio iónico ya que puede realizarse en estado sólido, medio acuoso o por sublimación, para fines del presente se menciona la utilidad de este método debido a que permite tener una mejor distribución de las especies de hierro a diferencia de otros procesos reportados.

### 1.8.1 CATÁLISIS Y TIPOS DE CATALIZADORES

El catalizador forma con alguno de los reactantes, un complejo que altera la energía libre de activación de la transformación y facilita con ello reacciones que en ausencia del catalizador no se llevarían a cabo (Ricardo, 1976). En términos de la teoría del estado de transición, la acción principal del catalizador está en la reducción de la barrera de energía potencial que los reactantes deben sobrepasar para formar los productos.

El modelo cinético caracterizará únicamente la actividad del catalizador. Si la reacción principal coexiste con otras, el modelo debe describir no sólo la actividad, sino la selectividad del catalizador. El estudio de la velocidad de una reacción o el planteamiento de un modelo cinético se verifica atendiendo fundamentalmente a los siguientes objetivos:

- Conocer la influencia de diferentes variables de operación sobre la dinámica de la reacción
- Profundizar en el conocimiento o esclarecer el mecanismo de la reacción
- Determinar una expresión matemática que describa la cinética de la reacción, con objeto de posibilitar el desarrollo de una ecuación de diseño del reactor, donde el proceso químico podría llevarse a la práctica industrialmente

En reacciones catalíticas que utilizan catalizadores sólidos, es frecuente que la reacción heterogénea que tiene lugar en la superficie del catalizador esté acompañada por una reacción en fase homogénea originada por interacción entre los reactantes o productos del proceso (Ricardo, 1976).

Los catalizadores heterogéneos se constituyen por un sólido poroso sobre el que se deposita la fase activa que promueve la descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en radicales  $\text{HO}^\bullet$ . Dicha fase activa está constituida por metales de transición y distintas especies de hierro ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^0$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeOOH}$ ), el uso de tamices moleculares porosos como soportes para los iones de hierro, como el caso de la zeolita, brinda como principales ventajas una alta área superficial, alta uniformidad y fácil control de distribución de tamaño de poros (Venegas, 2013).

Las reacciones que tienen lugar en la superficie de catalizadores sólidos, transcurren a través de una serie de procesos físicos y químicos que pueden representarse por las etapas de: Difusión desde el fluido (a), difusión desde los reactivos (b), adsorción (c), reacción química de las especies absorbidas (d), desorción de los productos (e), difusión de los productos desde el interior de los poros a la superficie del catalizador (f) y finalmente la difusión desde la superficie del catalizador hacia el fluido (g).

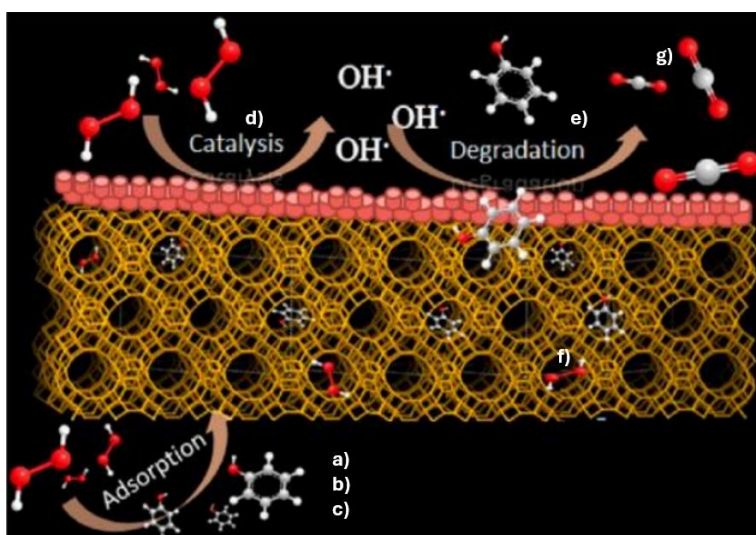


Figura 1.8 Etapas de un proceso catalítico en la superficie de una zeolita. Fuente Thomas *et al.*, 2021.

En la figura 1.8 los pasos a, b, f y g son procesos de tipo físico, determinados por el grado de porosidad, dimensión del poro y tamaño de la partícula. Los c, y e corresponden a fenómenos químicos que son determinados por la energía

requerida para la adsorción-desorción de los componentes. El paso d, es vinculado a la dimensión de la superficie por la energía de activación para que la reacción se realice en la superficie.

## 1.8.2 CINÉTICA QUÍMICA

Las teorías que intentan explicar las interacciones químicas se basan ampliamente en resultados experimentales, la evolución de las teorías que se convierten en leyes se basa fundamentalmente en métodos termodinámicos y cinéticos. La cinética se basa en la estequiometría de una reacción química, por medio de su ecuación estequiométrica, esta da la relación entre el número de moléculas de reactivos y el número de moléculas de productos. También está basada en la molecularidad, y a través del mecanismo de una reacción se puede predecir la velocidad de una reacción bajo un conjunto dado de condiciones experimentales.

En la mayoría de las situaciones prácticas se puede obtener el máximo de información en ambos tipos de medidas termodinámicas y cinéticas. Para establecer un mecanismo de reacción, es útil considerar todos los datos termodinámicos y cinéticos de que se disponga.

Al considerarse una reacción química el reactivo A se descompone en los productos B y C.

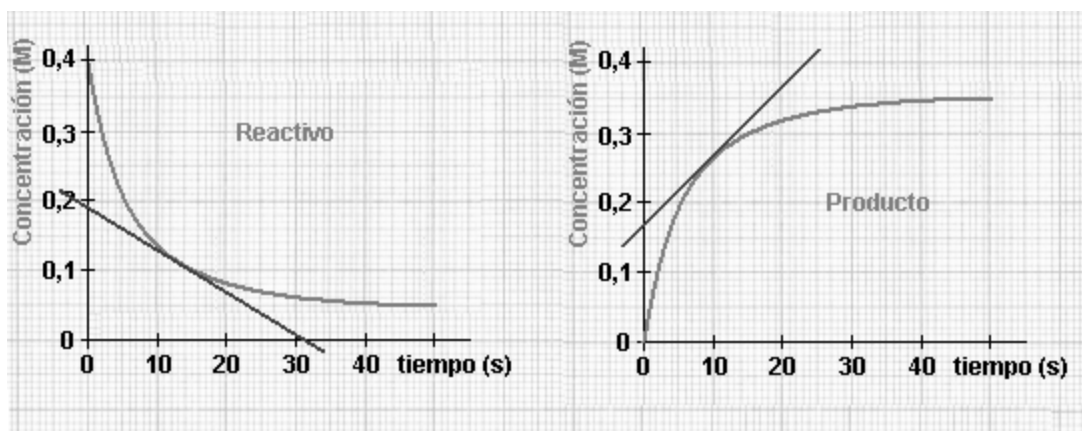
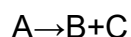


Figura 1.9 Típica curva concentración-tiempo

Durante la reacción, la concentración del reactivo decrece mientras que la de los productos aumenta. La velocidad de la reacción en cualquier instante  $t$  está dada por la pendiente de la curva en ese tiempo  $t$  Ec. 8.

$$velocidad = -\frac{d[A]}{dt} \dots (8)$$

Es decir, la velocidad de una reacción es igual a la velocidad de decrecimiento de la concentración de A con el tiempo. La velocidad de la reacción también se determina por la velocidad de crecimiento de B o C en el tiempo Ec. (9).

$$velocidad = \frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} \dots (9)$$

La velocidad de una reacción viene así expresada como una velocidad de descomposición o de desaparición de un reactivo o la velocidad de formación de un producto.

La velocidad que es inicialmente máxima decrece a medida que transcurre la reacción. Se ha encontrado que la velocidad de una reacción depende de la concentración de los reactivos, de modo que, así como la concentración A en la reacción decrece, también lo hace la velocidad de reacción Ec. (10). De esta forma,

$$velocidad = \alpha[A]^n \dots (10)$$

Donde  $n$  es una constante conocida como orden de reacción. La relación entre velocidad y la concentración se denomina ecuación de velocidad y toma la forma mostrada en la Ec. (11).

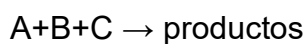
$$-\frac{d[A]}{dt} = k_v[A]^n \dots (11)$$

Donde  $k_v$  es una constante para cada reacción para cada temperatura y se llama "constante de velocidad". La ecuación de velocidad establece que, dado que la velocidad de una reacción varía con la concentración de los reactivos, la velocidad de una reacción no depende de la concentración de los productos. En general para una reacción

$$\begin{array}{l} A+B+C\dots \rightarrow \text{productos} \\ velocidad = k_v[A]^{n_1}[B]^{n_2}[C]^{n_3} \dots (12) \end{array}$$

En la Ec. (12) se muestra el orden de reacción, como la suma de los exponentes  $n_1 + n_2 + n_3 \dots$ ; el orden con respecto a A es  $n_1$ , con respecto a B es  $n_2$ , y con respecto a C es  $n_3$ , etc.

En concreto se muestra un resumen de leyes elementales de velocidad en la tabla 1.6 con sus respectivas ecuaciones considerando las leyes en su forma diferencial, las leyes en su forma integrada, así como las unidades típicas de  $k$ . Teniendo en cuenta que para la reacción general donde



Si  $a$ ,  $b$  y  $c$  son las concentraciones iniciales de A, B y C, respectivamente, y  $x$  es la disminución de sus concentraciones en el tiempo  $t$ , se tiene lo siguiente las

ecuaciones de velocidad asociadas a los modelos cinéticos mostradas en la tabla 1.6.

Tabla 1.6 Ecuaciones asociadas a los modelos cinéticos

| Orden | Ley de velocidad en forma diferencial | Ley de velocidad en forma integrada                  | Unidades típicas de $k$                   |
|-------|---------------------------------------|------------------------------------------------------|-------------------------------------------|
| 0     | $\frac{dx}{dt} = k$                   | $kt = x$                                             | $\text{mol cm}^{-3}\text{min}^{-1}$       |
| 1     | $\frac{dx}{dt} = k(a - x)$            | $kt = \ln \frac{a}{(a - x)}$                         | $\text{min}^{-1}$                         |
| 2     | $\frac{dx}{dt} = k(a - x)^2$          | $kt = \ln \frac{x}{a(a - x)}$                        | $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ |
| 2     | $\frac{dx}{dt} = k(a - x)(b - x)$     | $kt = \frac{1}{a - b} \ln \frac{b(a - x)}{a(b - x)}$ | $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ |
| 3     | $\frac{dx}{dt} = k(a - x)^3$          | $kt = \frac{1}{2(a - x)^2} - \frac{1}{2a^2}$         | $\text{cm}^6\text{mol}^{-2}\text{s}^{-1}$ |

Behnajady-Modishahla-Ghanbery (BMG) desarrollaron un modelo cinético para predecir la decoloración en diferentes condiciones operativas mediante el proceso Fenton. El modelo permite simular el comportamiento del sistema involucrando la influencia del peróxido de hidrogeno, hierro en la forma Fe(II), y concentraciones de colorante.

Se muestra el método matemático a través de las siguiente Ec. (13):

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{t}{m+bt} \dots (13)$$

Donde:

$C$  es la concentración del analito

$t$  el tiempo en minutos (min)

$C_0$  es la concentración inicial del analito en el tiempo  $t=0$

$m$  y  $b$  son dos constantes características relacionadas con la cinética de la reacción y capacidades de oxidación

## 1.9 FUNDAMENTOS DE TÉCNICAS ANÁLITICAS Y DE CARACTERIZACIÓN PARA MATERIALES ZEOLÍTICOS MINERALES

### 1.9.1 ESPECTROSCOPIA IR

De acuerdo con Obando, 2017, la espectroscopía IR es la rama de la espectroscopía que se encarga de estudiar la parte infrarroja del espectro electromagnético. Es una de las técnicas de caracterización de materiales disponibles más importantes en los estudios de creación o síntesis de nuevos materiales. Tiene fundamento en la absorción de la radiación IR por las moléculas en vibración. Una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que se dé una transición

vibracional de la molécula. Puede usarse para identificar un compuesto e investigar la composición de una muestra. Esta técnica se divide de acuerdo con la región del infrarrojo que maneje, y se clasifica en: Espectroscopia de Infrarrojo cercano (SIR), Espectroscopia de infrarrojo medio (MIR) y Espectroscopia de infrarrojo lejano (FIR).

Las técnicas analíticas clásicas de la espectroscopia infrarroja manejan el IR medio que oscila de entre los 4000 a los 600  $\text{cm}^{-1}$ . Acorde con Fuentes y Reyes (2002) para que sea posible la generación de un modo de vibración mediante absorción IR es imprescindible que la vibración implique un cambio en el momento de dipolo eléctrico molecular.

Un experimento de IR consiste en medir la transmitancia en función de la frecuencia. La transmitancia es la fracción de intensidad que atraviesa la muestra bajo observación. En IR es usual caracterizar la frecuencia de la onda incidente mediante el número de onda  $k=1/(\text{longitud de onda}) = (\text{frecuencia/velocidad de la luz})$ . Las unidades de  $k$  son los  $\text{cm}^{-1}$  y el intervalo de medición habitual es:  $4000 > k > 400 \text{ cm}^{-1}$ . Los números de onda e intensidades de los picos son o bandas de los diferentes modos de vibración de una molécula son su huella digital y por tanto valen para el análisis cualitativo. Los anchos de las bandas de los modos de vibración son del orden de 10-100  $\text{cm}^{-1}$ , los modos de rotación presentan anchos de banda más estrechos. Para análisis cuantitativo, el ancho de banda del espectrómetro debe ser menor de 1  $\text{cm}^{-1}$ .

En la tabla 1.7 se muestran las frecuencias características de absorción IR de algunos grupos funcionales inorgánicos importantes en mineralogía (Fuentes y Reyes, 2002), los cuales pudieran tener injerencia en los materiales en estudio de este documento.

**Tabla 1.7 Frecuencias características de grupos funcionales inorgánicos**

| <b>GRUPO FUNCIONAL</b>           | <b>FRECUENCIAS (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b> |
|----------------------------------|--------------------------------------------------|
| ión carbonato                    | 1490-1410 / 880-860                              |
| ión sulfato                      | 1130-1080 / 680-610                              |
| ión nitrato                      | 1380-1350 / 840-815                              |
| ión fosfato                      | 1100-1000                                        |
| ión silicato                     | 1100-900                                         |
| ión amonio                       | 3300-3030 / 1430-1390                            |
| ión cianuro e iones relacionados | 2200-2000                                        |

### **1.9.2 TERMOGRAVIMETRÍA (TG)**

El análisis termogravimétrico (ATG) consiste en la medición de los cambios en la masa de una muestra cuando esta es sometida a una variación sistemática y controlada de la temperatura. Lo más frecuente es que la temperatura varíe linealmente con el tiempo (Fuentes y Reyes, 2002).

La técnica de termogravimetría (TG) se basa en la pérdida de peso que experimenta una muestra al calentarse o enfriarse controlando la temperatura dentro de un horno. El principio de la técnica consiste en introducir el material dentro de un crisol, el cual se deposita dentro de una termobalanza en una atmósfera controlada y este es sometido a una rampa de calentamiento. Con este procedimiento es posible registrar las pérdidas de masa debidas a la evaporación de agua o disolventes, pirolisis o descarboxilación. Por otro lado, si la atmósfera es oxidante se podrán registrar incrementos de masa debido a los fenómenos de oxidación que tengan lugar (Barroso, 2020).

Los análisis térmicos por termogravimetría también nos dan una idea de los grupos funcionales de los que está constituido nuestro material de estudio. El análisis consiste en ir calentando una muestra hasta que todos los grupos funcionales a los que está unido el metal se vaya descomponiendo o eliminando. De acuerdo con los porcentajes de peso moleculares que se vayan perdiendo se puede confirmar la estructura determinada para el compuesto químico mediante análisis de difracción de rayos X (Rodríguez, 2011).

Zambrano, 2014 menciona que el análisis térmico contempla a sustancias puras, mezclas, metales y aleaciones metálicas, vidrios y cerámicas, cristales líquidos, catalizadores, etc. Además, los métodos de análisis térmico nos dan información sobre la velocidad de transformación, la temperatura y el tiempo requerido para una conversión, la naturaleza y tipo de fases, la composición química, la energía de activación y el grado de avance de la transformación.

Las partes del instrumento para el análisis termogravimétrico contemplan: una fuente de calor, un control de temperatura, un programador de la temperatura del horno que ajusta y controla una variación lineal de temperatura con el tiempo, un compartimento de muestras, un dispositivo de detección que recoge datos de temperatura, masa, volumen, resistencia mecánica, susceptibilidad magnética y conductividad eléctrica, entre otras medidas, así como un equipo de registro, mostradas en las figuras 1.10-1.12.



**Figura 1.10** Equipo de análisis DSC



Figura 1.11 Equipo de análisis TG



Figura 1.12 Microbalanza y prensa para medir y sellar muestra de material analizado.

### 1.9.3 PUNTO CERO DE CARGA (PZC)

El punto de carga cero, PZC, se define como el valor de pH en el cual la carga neta total (externa e interna) de las partículas sobre la superficie del material adsorbente es neutra, es decir, el número de sitios positivos y negativos es igual (Amaringo y Hormaza, 2013).

Este valor es de importancia porque determina la afinidad de la zeolita por diferentes iones y moléculas en solución, lo que afecta su capacidad para adsorber ciertas sustancias, debido a que en teoría el mineral zeolítico presenta una superficie cargada positivamente, para valores de pH inferiores al del PZC, y cargas negativas para valores por encima de este (Córdova *et al.*, 2020).

En general, las zeolitas tienen una carga negativa en su superficie que resulta de la sustitución de  $\text{Si}^{4+}$  por cationes de  $\text{Al}^{3+}$  o  $\text{Fe}^{3+}$  en los tetraedros y,  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ , y  $\text{Mn}^{2+}$  en los sitios octaédricos, lo que produce la capacidad en las zeolitas para sostener cargas positivas, generalmente  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,



$\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  y  $\text{H}^+$ . El aumento de la temperatura de las zeolitas produce una serie de reacciones y transformaciones que conducen a la formación de nuevas fases y la desaparición de otras y la modificación de las cargas. El punto de carga cero (PZC), que es uno de los parámetros o características más importantes para describir las superficies de carga variable de las zeolitas (Torres *et al.*, 2014). De acuerdo con García (2022) el PZC de la clinoptilolita natural es de 8.03.

#### 1.9.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

La descripción de la técnica de microscopía electrónica de acuerdo con González y Noguez, 2006, menciona dos tipos de microscopios electrónicos: el Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) y el Microscopio Electrónico de Transmisión (MET). En particular el MEB puede observar detalles muy pequeños o partículas sólidas a una longitud de onda de la luz visible (380 nm a 750 nm). El MEB usa, como radiación a los electrones acelerados con una longitud de onda de 2800 veces menor que la de la luz, lo que permite obtener resoluciones de entre 3 nm y 4 nm. En la Figura 1.13 se muestra la comparación entre los diferentes microscopios electrónicos. En el MO (microscopio de luz), las lentes son de vidrio. Mientras que en el MET y en el MEB son electromagnéticas; en el MO y el MET, el lente objetivo forma la imagen del espécimen; en contraste, en el MEB está lente disminuye y enfoca el haz de electrones sobre la superficie de la muestra.

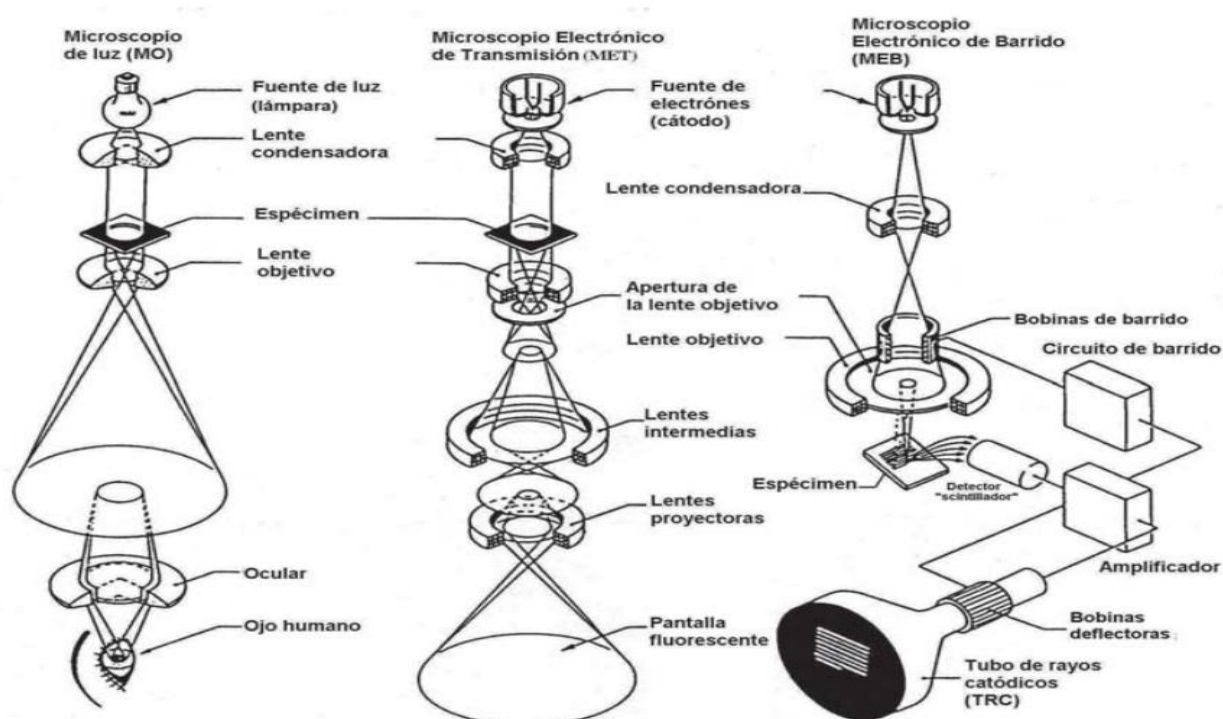


Figura 1.13 Comparación entre el microscopio de luz, electrónico de transmisión y de barrido (de izquierda a derecha, respectivamente)

MEB es un instrumento el cual se basa en el barrido de la superficie de una muestra, por medio de un haz de electrones cuyo diámetro está entre 4 y 200 nm, por lentes electromagnéticas formadas por el paso de corriente a través de solenoides (bobinas). Después de que el haz de electrones interacciona con la muestra, se generan varios tipos de señales (Figura 1.14), estas son colectadas por un detector específico para cada una de ellas. Finalmente, se produce una imagen en el monitor de TV que puede ser almacenada en una placa fotográfica o digitalmente (González y Noguez, 2006).

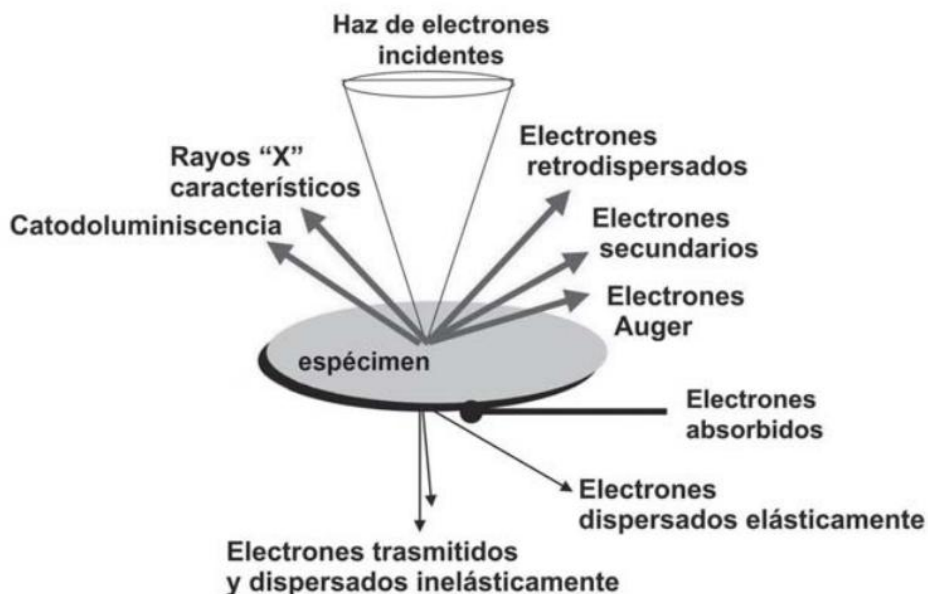


Figura 1.14 Interacción de los electrones del haz primario con el espécimen.

El MEB proporciona imágenes a distintos aumentos descritos en la tabla 1.8.

Tabla 1.8 Límites de resolución

| Microscopio                                  | Resolución (nm) | Aumento mínimo y máximo  |
|----------------------------------------------|-----------------|--------------------------|
| MEB convencional                             | 3-4             | 10 X – 300000 X          |
| Microscopio electrónico de transmisión (MET) | 0.15-4          | 50 X – $4 \times 10^6$ X |
| Microscopio de luz (MO)                      | 100-200         | 10 X – 2000 X            |

La comparación de los límites de resolución de los distintos microscopios electrónicos (MEB, MET y MO) permite observar estructuras dentro del rango especificado y mucho más pequeño que el de MO.

La zeolita tipo clinoptilolita a través de MEB se observa como altamente cristalina en forma de escamas que contienen pequeñas cantidades de impurezas. Se debe tener en cuenta que cada imagen del MEB se origina en un área diferente de la

muestra, para garantizar la homogeneidad de la estructura de la clinoptilolita (Favvas *et al.*, 2016).

La anchura media de los cristales es de 2 a 20  $\mu\text{m}$  con un espesor de unos 100 nm a 4  $\mu\text{m}$ . La diferencia entre la morfología de los bordes puede deberse a la forma en la que se procesa la muestra. Las condiciones de molienda también pueden dar lugar a pequeñas diferencias en la apariencia (Favvas *et al.*, 2016).

### 1.9.5 ÁREA ESPECÍFICA (BET)

Para determinar la textura de los catalizadores y materiales se aprovecha el fenómeno de adsorción. Las fuerzas moleculares en la superficie de un sólido se encuentran en estado de desequilibrio (también denominado estado de insaturación), y para lograr el equilibrio responden atrayendo materiales hacia ellas y reteniendo gases o sustancias disueltas con las que se mantengan en contacto. A este proceso se le denomina adsorción, al material o catalizador adsorbente, y a la sustancia retenida adsorbato. Se conocen dos tipos de adsorción desde el punto de vista de las fuerzas que intervienen en la adsorción de gases sobre las superficies sólidas: la adsorción física o de Van der Waals y la adsorción química o activada.

El área superficial específica incluye la superficie externa de las partículas y la superficie disponible dentro de los poros (micro, meso y macroporos). La clasificación de los poros está relacionada con los intervalos siguientes:

- Ultramicroporos (tamaño menor a 7 nm)
- Microporos (tamaño menor a 2 nm)
- Mesoporos (2 nm < tamaño < 50 nm)
- Macroporos (tamaño > 50 nm)

### 1.9.6 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

De acuerdo con Vizcaino, 1998, este método es el más comúnmente usado en caracterización de materiales sólidos no metálicos, dependiendo de la naturaleza de la radiación como onda y de la distancia regular entre planos. Por analogía con la difracción de luz por una red óptica los cristales, con sus estructuras las cuales se repiten regularmente en el espacio son capaces de difractar la radiación de onda similar a la separación interatómica de 1 Å aproximadamente.

La técnica de rayos X emplea tubos específicos de dicho propósito como partes esenciales del cátodo, del ánodo, sistema de refrigeración y ventanas de salida. Una vez emitidos los electrones por el cátodo, son acelerados hacia el ánodo por un potencial de algunas decenas de kilovolts. En el ánodo los rayos X se generan por el frenado de los electrones incidentes y por la excitación de los átomos en el “blanco”. El nivel energético de un electrón K que ha sido expulsado (por el haz proveniente del cátodo) debe ser llenado con otro electrón de L o de M.

Al suceder este llenado de la capa K el átomo pierde energía, la cual es emitida al exterior. En caso de que el electrón que cae en K sea uno del nivel L, la radiación emitida se llamara  $K\alpha$ . Si el electrón es de M, entonces tendremos radiación  $K\beta$ , y así sucesivamente. Existen varios mecanismos de dispersión de los rayos X por los átomos y moléculas. Para confirmar el tamaño de cristal promedio de la zeolita y corroborar las fases de los materiales presentes en el material zeolítico se realizan análisis DRX (Ocampo, 2018).

Existe una relación directa entre el patrón y sustancia. La cantidad de sustancias recogidas en el llamado Powder Diffraction File (PDF) es alrededor de 55000. La información se encuentra en bandas magnéticas, en forma de tarjetas escritas y en discos ópticos procesador por computadoras. Se cuenta con procedimientos manuales y automatizados para la identificación de materiales. La limitación de este análisis es originada por la existencia de fases que poseen celdas elementales prácticamente iguales, ocupadas por átomos de número atómico similar (Fuentes y Reyes, 2002).

### 1.9.7 ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS)

De acuerdo con Armas, 2007, todos los elementos conocidos, excepto el hidrógeno y el helio, son detectables por XPS. Este carácter universal de la espectroscopia de fotoelectrones X contrasta con otros tipos de espectroscopia, tales como EPR, RMN, etc., donde varias condiciones de detección limitan su aplicación a un restringido número de elementos. En XPS los electrones emitidos por la muestra son analizados en función de su energía cinética. La muestra es sometida a irradiación por rayos X de alta energía penetrando de 5-20 Å en la muestra, permitiendo un análisis específico de superficie. A medida que un átomo absorbe los rayos X, la energía provocará la expulsión de un electrón de caparazón K, como se muestra en la figura 1.13. La capa K es la capa de energía más baja del átomo.

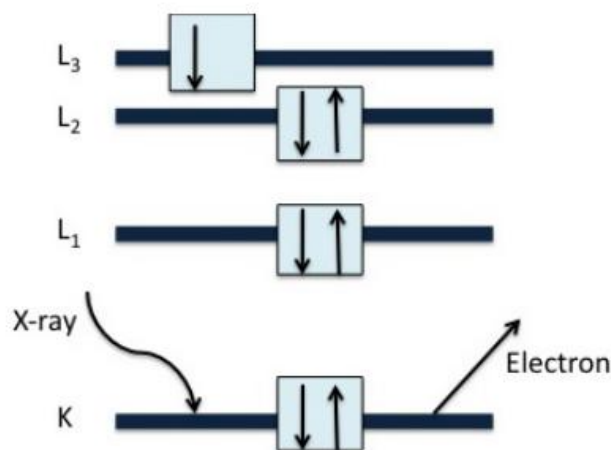


Figura 1.15 Excitación de un electrón de la capa K de un átomo

La Ec. (14) muestra el cálculo de la energía de unión de electrones (BE), relacionada con la energía del haz incidente ( $h\nu$ ), la energía cinética del electrón expulsado (KE), y la función de trabajo del espectrómetro ( $\phi$ ).

$$BE = h\nu - KE - \phi \dots (14)$$

En la tabla 1.9 se muestra la energía de unión del electrón expulsado, y el orbital desde el cual es expulsado característico de cada elemento. El número de electrones detectados con una energía de unión específica es proporcional al número de átomos correspondientes de la muestra. Esto puede entonces proporcionar el porcentaje de cada átomo en la muestra.

**Tabla 1.9 Energías de unión para elementos selectos en sus formas elementales**

| Elemento              | Energía encuadernadora (eV) |
|-----------------------|-----------------------------|
| Carbono (1s)          | 284.5 - 285.1               |
| Nitrógeno (1s)        | 396.1 - 400.5               |
| Oxígeno (1s)          | 526.2 - 533.5               |
| Silicio (2p)          | 98.8 - 99.5                 |
| Azufre (2p $_{3/2}$ ) | 164.0 - 164.3               |
| Hierro (2p $_{3/2}$ ) | 706.8 - 707.2               |

Se pueden determinar estructuras de compuestos desconocidos al sintetizar compuestos con estructuras conocidas, formando patrones con XPS (Tabla 1.10).

**Tabla 1.10 Energías de unión de electrones en diversos compuestos**

| Compuesto                                             | Energía (eV)  |
|-------------------------------------------------------|---------------|
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (de O) (1s)            | 529.5 – 530.2 |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (de Fe) (2p $_{3/2}$ ) | 710.7 – 710.9 |
| FeO (de Fe) (2p $_{3/2}$ )                            | 709.1 – 709.5 |
| SiO <sub>2</sub> (de O) (2s)                          | 532.5 – 533.3 |
| SiO <sub>2</sub> (de Si) (2p)                         | 103.2 – 103.9 |

La muestra necesita estar completamente seca, para que el solvente presente en la no pueda destruir el alto vacío necesario y contaminar la máquina, afectando los datos obtenidos.

El espectro XPS es una representación de la intensidad de cada señal, graficada en función de su energía cinética, o de manera más conveniente, en función de la energía de enlace, expresada en electrón volts (eV). Por otra parte, la intensidad de cada línea está relacionada con la concentración del elemento al cual corresponde; aunque también depende de la probabilidad de fotoemisión. Es importante resaltar que el XPS es altamente selectivo a los 3-6 nm externos de la muestra.

## 2. MÉTODO

A continuación, en la Figura 2.1. se esboza el procedimiento para el desarrollo de este proyecto. Las etapas realizadas son: preparación de una zeolita férrica, caracterización de la Z-Fe y evaluación de la degradación en un sistema en lote, se cuenta con el barrido y la curva de calibración del colorante problema (azul índigo), se realizó la cinética de degradación del azul índigo, se prepararon los resultados de las etapas mencionadas para concluir con los hallazgos del proyecto.

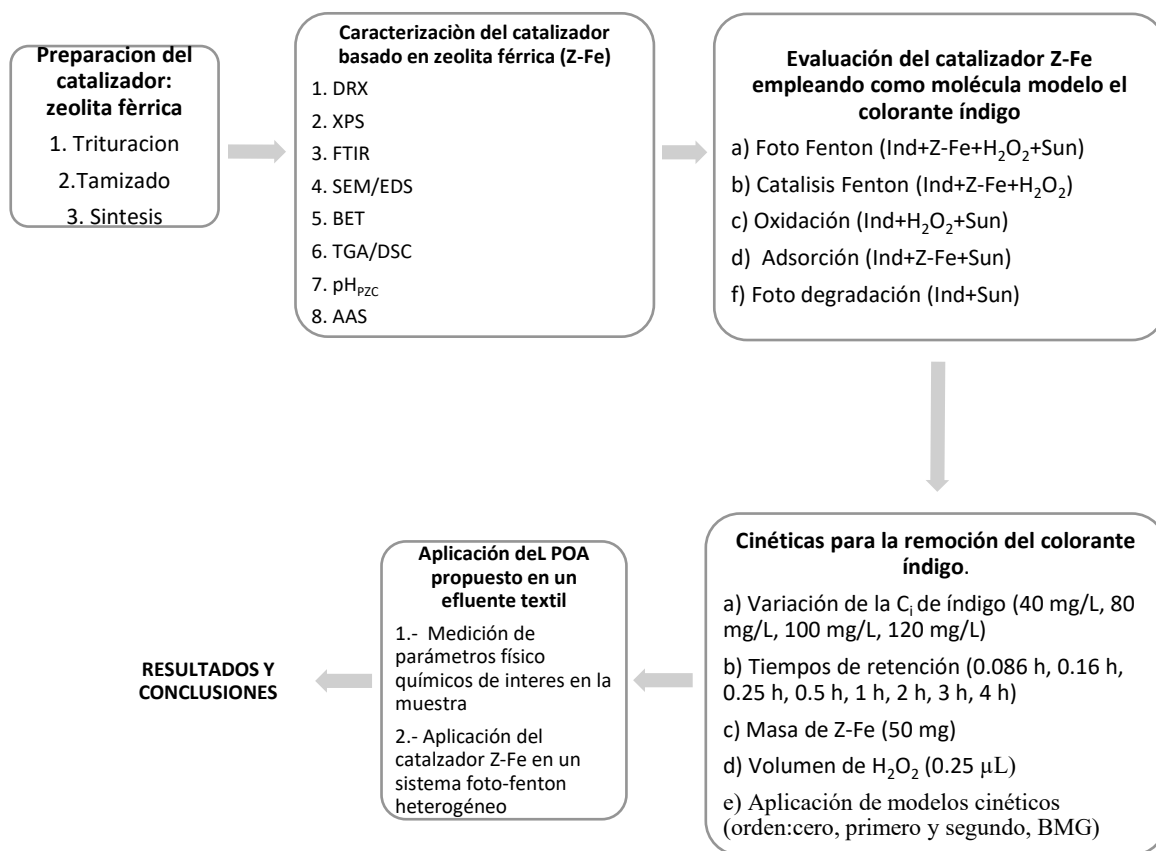


Figura 2.1 Diagrama de proceso

## **2.1 PREPARACIÓN DE LA ZEOLITA FÉRRICA**

El mineral zeolítico empleado, fue una zeolita natural tipo clinoptilolita (Z-Nat) procedente de Tehuacán Puebla, la cual se tamizó para obtener una partícula media de malla 30 (0.595 mm). Posteriormente se tomaron 25 g de Z-Nat, y se pusieron en contacto con 500 mL de una solución de NaCl 0.5 M a reflujo, durante 3h. Se dejaron enfriar y las fases se separaron; el proceso de reflujo se realizó por duplicado para tener un total de 6 h.

La zeolita obtenida se lavó con agua desionizada para garantizar la eliminación de iones cloruros con ayuda de una membrana de diálisis, y para verificar la desaparición de cloruros se realizó una prueba con reactivo de nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ), para observar la nula aparición del precipitado blanco típico de la formación de AgCl. Después el material se secó en una estufa a una temperatura de  $65 \pm 2$  °C, al material obtenido se le denominó zeolita sódica (Z-Na).

Posteriormente la Z-Na se acondicionó 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), repitiendo los procesos de lavado con ayuda de una membrana de diálisis hasta que se observó un resultado negativo en la prueba de cloruros y se secó en una estufa bajo las mismas condiciones de temperatura por alrededor de 6 días, el material resultante se identificó como zeolita férrica (Z-Fe).

## **2.2 CARACTERIZACIÓN DE LA ZEOLITA FÉRRICA**

Para la caracterización de la zeolita acondicionada se tomaron en cuenta 3 muestras significativas para obtener resultados más contundentes sobre su acondicionamiento y características específicas para su uso como material catalizador en los procesos posteriores a su acondicionamiento. Para tal caso se utilizaron en la caracterización de Z-Nat, Z-Na y Z-Fe.

### **2.2.1 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). El resultado que emite el análisis es un espectro de infrarrojo de la muestra analizada, que, a través de picos y bandas que conforman el espectro en un intervalo de frecuencia dentro del infrarrojo, representan un tipo de vibración que ocurre en un enlace atómico, cuando interacciona el haz de infrarrojo con la muestra. Estas vibraciones surgen de enlaces atómicos específicos que tienen las moléculas de las muestras. Para finalmente tomar como referencia el espectro y conocer la composición de la zeolita tipo clinoptilolita en su forma natural (Z-Nat) y su posible contaminación con otros compuestos debido a su procedencia, así como el análisis en comparativa de la zeolita sódica (Z-Na) y la zeolita férrica (Z-Fe).

### **2.2.2 ANÁLISIS TGA Y DSC**

Para evaluar los cambios en la masa con respecto al cambio de temperatura del material zeolítico (Z-Nat, Z-Na y Z-Fe), se realizó un análisis termogravimétrico empleando un equipo TGA550 marca Discovery bajo una atmósfera de nitrógeno con una rampa de calentamiento de 10 °C/min en un rango de 25 °C a 1000 °C.

Para evaluar el efecto de la temperatura sobre la variación de la capacidad calorífica ( $C_p$ ) del material zeolítico, se tomó una muestra de material (Z-Nat, Z-Na, Z-Fe) y se sometió a calor o frío para analizar los cambios que se producen en su capacidad calorífica a medida que se modificaba el flujo de calor, a través del uso de un equipo DSC550 Discovery con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en un rango de 80 °C a 400 °C.

De esta manera se pueden determinar varios parámetros físicos y químicos que, de acuerdo con las propiedades del material por su estructura con cavidades, canales y poros bien definidos, se puede deducir que el aluminio, silicio y oxígeno se encuentran en su armazón estructural; y en los poros se encuentran cationes metálicos y moléculas de agua. Esta agua en los poros es la que se desprende de las zeolitas al aumentar la temperatura.

### **2.2.3 PUNTO CERO DE CARGA (PZC)**

Para el análisis de punto cero de carga se colocaron en tubos cónicos 25 mL de solución a pH (3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 y 11) y 50 mg de material zeolítico natural y homoionizado, se dejaron en agitación durante 24 h y posteriormente se realizó la medición del pH para cada uno de los tubos, se registraron los resultados y se obtuvo un gráfico para obtener el punto cero de carga. El valor de pH para el punto cero de carga se obtuvo al graficar el pH inicial contra pH final, siendo el punto en donde se intercepta con la línea en donde  $pH_i = pH_f$ . Este parámetro permite determinar las cargas en la superficie del material y con ello tener una idea de la afinidad en la remoción de contaminantes de naturaleza aniónica o catiónica.

### **2.2.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB), ESPECTROSCOPIA DE RAYOS X DE DISPERSIÓN DE ENERGÍA (EDS) Y ABSORCIÓN ATÓMICA (AAS)**

Para revisar la morfología de los cristales y relacionar los resultados a través del análisis DRX, y corroborar la presencia de la estructura de la zeolita tipo clinoptilolita, se realizó un barrido elemental para determinar la composición química y la microestructura de los materiales, se analizaron muestras de la Z-Nat, Z-Na y Z-Fe. Las muestras se observaron en un microscopio electrónico de barrido JEOL modelo JSM-7600F.

Se realizó un análisis de adsorción atómica para cuantificar la masa de hierro presente en el material preparado de Z-Fe en comparativa con la Z-Nat y verificar



lo emitido por los análisis MEB/EDS. Para ello se realizó primero un proceso de digestión de la muestra sólida y posterior la medición de la muestra digerida en estado líquido en un equipo de adsorción atómica. Se llevó a cabo una serie de procesos para poder obtener el resultado en unidades de mg del metal por gramo de material zeolítico Z-Nat o Z-Fe.

Para el análisis AAS se pesó una masa de 0.2 g del material zeolítico Z-Fe, posteriormente se agregó en un cono de digestión con un volumen de 6 mL de  $\text{HNO}_3$ , 2 mL de HF y 1.6 mL de HCl, se realizó un duplicado de la muestra y se colocaron en un equipo de digestión por microondas marca MARSx por alrededor de 26 min para posteriormente dejar enfriar a temperatura ambiente y agregar  $\text{HBO}_3$  (ácido bórico) con la finalidad de estabilizar residuos de HF y digerir las impurezas sólidas aún presentes. Finalmente se filtró el líquido resultante para su análisis en un espectrómetro de absorción atómica marca Thermo Scientific.

### **2.2.5 ÁREA ESPECÍFICA POR EL MÉTODO BET.**

Para analizar superficialmente la zeolita el análisis BET determinó el tamaño de partícula, el área superficial, porosidad, tamaño de poro y distribución del tamaño de poro del material zeolítico mediante isotermas de adsorción que representan la concentración y la cantidad de adsorbato adsorbido. Se utilizó el método de Brunauer-Emmet-Teller (técnica estándar multipuntos de adsorción de nitrógeno BET), en un equipo Micromeritics Gemini 23600.

### **2.2.6 ANÁLISIS XPS DE POLVOS**

Esta técnica proporcionó información de todos los elementos presentes en la superficie del material con excepción del H y He. La técnica se llevó a cabo en los primeros 10 nm de superficie del material y su principal aplicación es la identificación de los elementos en concentraciones mayores al 0.1 %. La técnica es relevante ya que permitió verificar la composición y configuración electrónica de la zeolita sintetizada. El ensayo se realizó por el método de difracción de polvos en un equipo X-ray diffraction (Siemens D-5000 using  $K\alpha$  radiation of copper and a monochromator of graphite; Siemens AG, Germany).

### **2.2.7 DIFRACCIÓN DE RAYOS X**

Es un método de análisis que permitió identificar los compuestos cristalinos en las muestras sólidas de Z-Nat, Z-Na y Z-Fe basándose en el hecho de que cada muestra presenta un diagrama de difracción único. Por tanto, se compararon los difractogramas de las muestras, con difractogramas patrón, y se determinó su identidad y composición química. Las muestras fueron analizadas utilizando un equipo de Espectroscopia Fotoeléctrica de rayos X (XPS), mediante el equipo K-Alpha de Thermo Scientific, con una fuente de RX de Aluminio K-Alpha. Para los análisis se usó una presión de  $1 \times 10^{-9}$  Torr y se utilizó radiación Al  $K\alpha$  a 200 W. Se analizó una muestra pulverizada del material catalítico Z-Fe.

## 2.3 PREPARACIÓN DE UNA CURVA DE CALIBRACIÓN DE AZUL ÍNDIGO, UV/VIS

Se preparó una curva de calibración con estándares a concentraciones de 0.1 mg/L, 0.5 mg/L, 1 mg/L, 2 mg/L, 3 mg/L, 4 mg/L, 5 mg/L, 8 mg/L, y 20 mg/L, respectivamente a partir de una solución madre de 100 mg/L, se consideró el resultado de la absorbancia máxima en el barrido del colorante a una longitud de onda de 695nm. El pico más alto de un barrido realizado al colorante dentro de esta curva corresponde a la longitud de onda de máxima absorbancia, y esto es lo que se conoce como  $\lambda$  máx. En este punto, el colorante absorbe la mayor cantidad de luz posible. El colorante utilizado fue el azul índigo, marca Sigma-Aldrich.

## 2.4 CINÉTICA PARA LA REMOCIÓN DE AZUL ÍNDIGO

En la Tabla 2.1 se muestra la descripción de las condiciones experimentales para la cinética de remoción del colorante índigo, se observa la variación en la concentración inicial ( $C_i$ ) del índigo, así como los tiempos de reacción, el volumen de colorante empleado, volumen de  $H_2O_2$ , al igual que la masa del catalizador (Z-Fe), empleados en la cinética.

Tabla 2.1 Condiciones experimentales de cinética de degradación

| Condiciones experimentales     | Descripción                                                                                                                         |
|--------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $C_i$ índigo                   | Se realizó una variación en la concentración inicial del colorante con concentraciones de 40 mg/L, 80 mg/L, 100 mg/L y 120 mg/L.    |
| Tiempo de retención en reactor | Se realizaron las pruebas de los diferentes tratamientos a diferentes tiempos: 0.083 h, 0.16 h, 0.25 h, 0.5 h, 1 h, 2 h, 3 h y 4 h. |
| Volumen de colorante índigo    | 10 mL                                                                                                                               |
| Volumen de $H_2O_2$            | 250 $\mu$ L                                                                                                                         |
| Masa de catalizador (Z-Fe)     | 50 mg                                                                                                                               |

La Tabla 2.2 define los tratamientos individuales evaluados en la remoción del índigo (Ind), para determinar los efectos involucrados y dar explicación a cuál de estos se le atribuye mayor influencia en el proceso Foto-Fenton-heterogéneo.

Tabla 2.2 Tratamientos de la cinética de degradación

| Tratamiento             | Descripción                                                                                                                               |
|-------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Foto-Fenton heterogéneo | En el reactor se coloraron: Ind+ $H_2O_2$ +Z-Fe+Sun.<br>Se realizó el tratamiento para verificar el efecto de foto catálisis heterogénea. |
| Fenton heterogéneo      | Se colocó Ind+ $H_2O_2$ +Z-Fe, en ausencia de radiación solar, para demostrar el efecto de la catálisis heterogénea.                      |
| Oxidación               | Se puso en contacto el Ind+ $H_2O_2$ +Sun, para observar el efecto de oxidación.                                                          |
| Foto degradación        | Se colocó en presencia de radiación solar Ind+Sun, para observar el efecto de degradación solar en el colorante.                          |

|                               |                                                                                                      |
|-------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Adsorción con radiación solar | En el reactor se puso en contacto Ind+Z-Fe+Sun para encontrar si el efecto de adsorción fue posible. |
|-------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|

En un reactor tipo Bach de vidrio se coloraron 10 mL de colorante azul índigo (Ind) con una concentración de 100 mg/L, se agregó un volumen de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 250 µL, y una masa de catalizador (Z-Fe) de 50 mg, con tiempos de reacción de 0.083 h, 0.16 h, 0.25 h, 0.5 h, 1 h, 2 h, 3 h y 4 h, y exposición solar. Se cuantificó la concentración final de cada experimento para determinar el porcentaje de degradación en un equipo UV/VIS marca Perkin Elmer Lambda 35.

El porcentaje de degradación fue calculado a partir de la concentración inicial (C<sub>i</sub>) y la concentración final (C<sub>f</sub>) obtenida por la medición en el equipo UV/VIS a través de la ecuación 12, así como la desviación estándar mostrada en los gráficos a través de las barras de error.

$$\% \text{ Degradación} = \frac{(C_f - C_i)}{C_f} \times 100 \dots (12)$$

Para la aplicación de los modelos cinéticos de degradación se realizó un ajuste matemático de los resultados experimentales en relación con el coeficiente de correlación acorde a los modelos cinéticos de orden cero, primer orden, segundo orden y modelo cinético de Behnajady-Modishahla-Ghanbery (BMG), descritos en el apartado 1.8.2.

Las condiciones experimentales para determinar el ajuste a los modelos cinéticos se describen a continuación: Concentración inicial del colorante (C<sub>i</sub>) de 100 mg/L. Se utilizó una dosis de agente oxidante (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) (30%) de 250 µL en un sistema tipo Bach a un volumen de 0.01L. La masa de catalizador férrico Z-Fe (malla #30, 0.595 mm); fue de 50 mg. Se realizaron experimentos individuales para evaluar los efectos de foto catálisis heterogénea, catálisis heterogénea, oxidación, adsorción y foto degradación mostrados en la tabla 2.2, y someter los resultados a los modelos cinéticos propuestos.

A las condiciones experimentales mencionadas en la tabla 2.1 el tiempo de retención en el reactor, el volumen de colorante índigo, volumen de agente oxidante, y la masa del catalizador, se colocó en reacción una concentración inicial del colorante de 100 mg/L, y se determinó la concentración residual del colorante a los diferentes tiempos por medio de espectrofotometría UV/VIS, considerando resultados para cada uno de los tratamientos mencionados en la tabla 2.2.

Los resultados obtenidos se sometieron a cálculo para determinar su ajuste matemático a un modelo cinético de orden cero, primer orden, segundo orden y al modelo cinético de BMG, a través de un ajuste lineal y con un coeficiente de correlación “r<sup>2</sup>” calculado y superior a 0.95, para finalmente determinar la mejor relación matemática a través de los modelos que describan el comportamiento del proceso de degradación en los tratamientos.

## 2.5 APLICACIÓN DE FOTO FENTON HETEROGENEO EN UN EFLUENTE TEXTIL

Inicialmente se realizó una medición de los parámetros fisicoquímicos a continuación enlistados y mostrados en la tabla 2.3, basados en la normativa mexicana actual.

**Tabla 2.3 Normativas mexicanas asociadas a la medición de parámetros en agua**

| Parámetro                                                   | Normativa            |
|-------------------------------------------------------------|----------------------|
| pH                                                          | NMX-AA-008-SCFI-2016 |
| Temperatura (°C)                                            | NMX-AA-007-SCFI-2013 |
| Turbiedad (FAU)                                             | NMX-AA-038-SCFI-2001 |
| Conductividad eléctrica ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )         | NMX-AA-093-SCFI-2018 |
| Cloruros ( $\text{mg}/\text{L Cl}^{-1}$ )                   | NMX-AA-073-SCFI-2001 |
| DQO ( $\text{mg}/\text{L}$ )                                | NMX-AA-030-SCFI-2001 |
| Color verdadero (Coeficiente espectral " $\text{m}^{-1}$ ") | NMX-AA-017-SCFI-2021 |

Se realizó un cotejo de los valores obtenidos para cada uno de los parámetros con los señalados en la normativa NOM-001-SEMARNAT-2021 para verificar su cumplimiento de acuerdo con los LMP indicados en la normativa.

La aplicación del POA foto-Fenton heterogéneo en el efluente textil se realizó bajo las siguientes condiciones experimentales: un volumen de 10 mL de la muestra, 50 mg de catalizador Z-Fe, 250  $\mu\text{L}$  de agente oxidante  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Para lograr la eficiencia esperada en el proceso foto catalítico se ajustó el pH de la muestra a un valor de  $\text{pH}=7$  y con ello observar el comportamiento de degradación a partir de la reacción foto catalítica a este valor de pH.

Se realizó una cinética de degradación bajo condiciones experimentales similares a las descritas en la tabla 2.1 y con ello obtener el valor de la concentración final en un equipo UV/VIS marca Perkin Elmer Lambda 35 para finalmente determinar el porcentaje de máximo de degradación.

### 3. RESULTADOS

#### 3.1 MATERIALES OBTENIDOS

En la tabla 3.1 se muestran los materiales obtenidos en el proceso de acondicionamiento de la zeolita, se muestra de arriba hacia abajo la clinoptilolita natural (Z-Nat), zeolita sódica “homoionizada” (Z-Na) y zeolita férrica (Z-Fe).

Tabla 3.1 Materiales Obtenidos

| Material                                                                            | Descripción                                                                                                                   |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|    | Zeolita natural tipo clinoptilolita (Z-Nat). Se puede observar un material casi uniforme de colores blancos, beige y rosados. |
|  | Zeolita sódica (Z-Na). Se puede observar un material con colores casi en su totalidad blancos y beige.                        |
|  | Zeolita Férrica (Z-Fe). El material ya toma un color café pardo y solo pocos gránulos de color blanco.                        |

## 3.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

### 3.2.1 RESULTADOS ANÁLISIS FTIR

En el espectro de la Figura 3.1 se puede observar la comparación de zeolita natural tipo clinoptilolita (Z-Na), zeolita sometida a un tratamiento de homoionización denominada Z-Fe y el catalizador Z-Fe. Se puede observar las bandas típicas de la zeolita natural del tipo clinoptilolita que se encuentran en la región cercana a los  $1100\text{ cm}^{-1}$  (Favvas *et al.*, 2016). También se observan vibraciones cercanas a los  $450\text{ cm}^{-1}$  asociadas a enlaces formados por Na de acuerdo con Brand y Lizcano (2022). Enlaces tipo  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  se encuentran en regiones cercanas a los  $500\text{ cm}^{-1}$ , y enlaces cercanos a los  $1500\text{ cm}^{-1}$  se atribuyen a enlaces formados por oxígeno y sodio. De acuerdo con Favvas *et al.* (2016) las bandas observadas en el rango de los  $3800 - 3500\text{ cm}^{-1}$  se deben principalmente a la cantidad de agua absorbida presentando enlaces tipo Si-OH y Si-O-Al mostrados en los tres materiales.

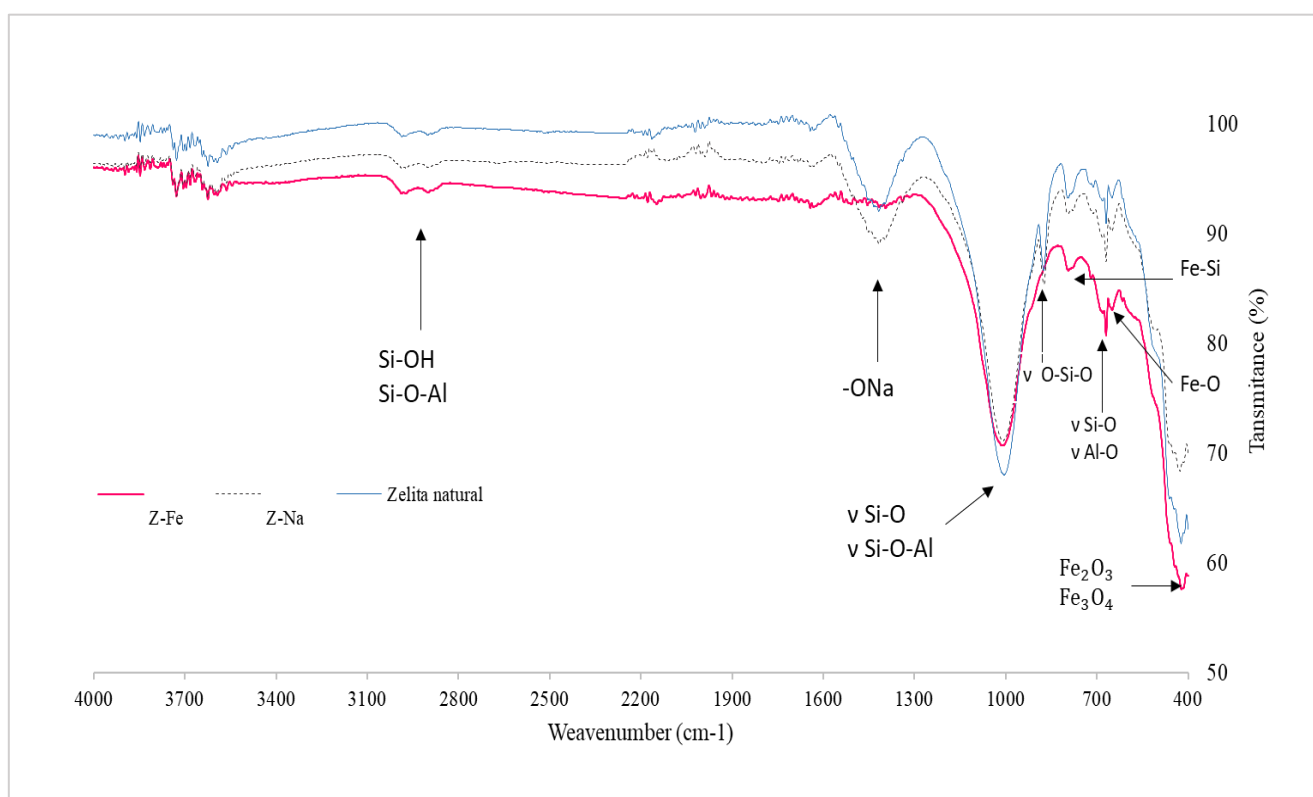


Figura 3.1 Análisis FTIR zeolita natural, sódica y férrica

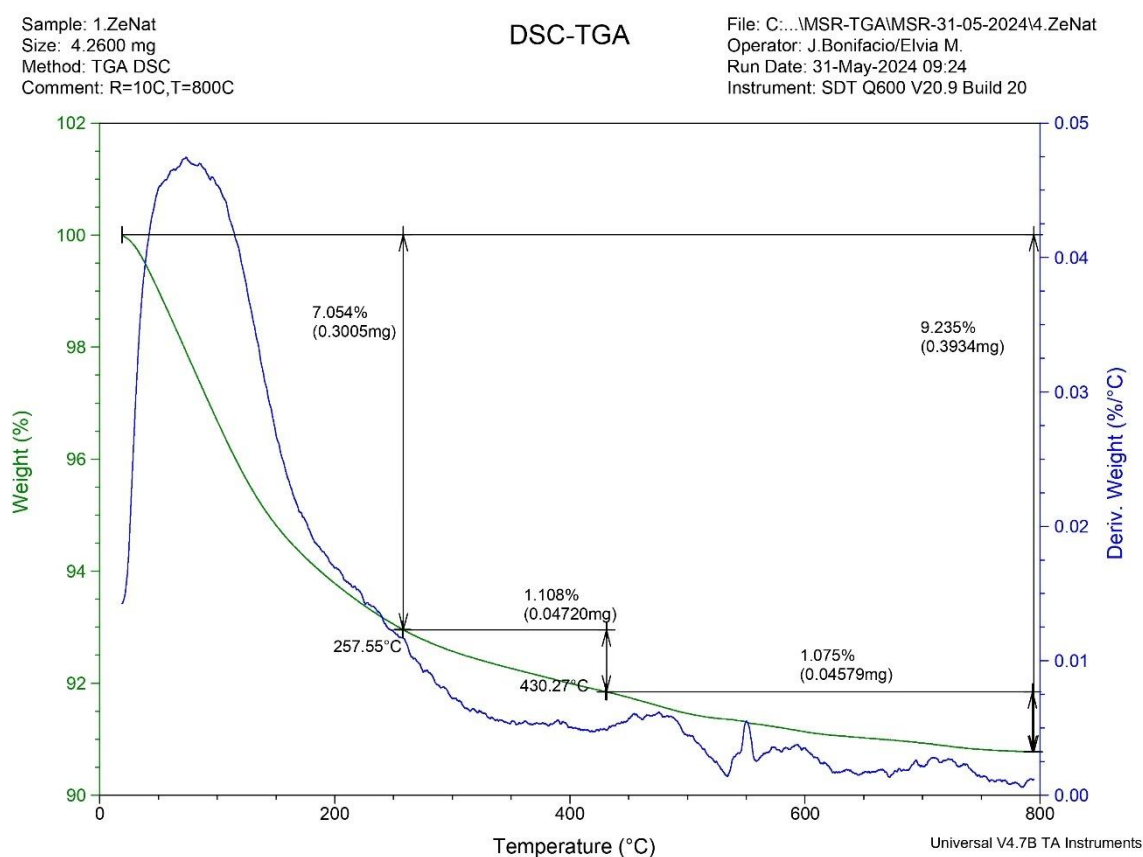
### 3.2.2 CARACTERIZACIÓN TGA/DSC

Los pesos iniciales para la determinación de la pérdida de masa para los materiales Z-Nat y Z-Fe mediante TGA/DSC, son mostradas en la tabla 3.2.

**Tabla 3.2 Pesos de los materiales para análisis TGA**

| Tipo de material | Análisis aplicado | Masa en mg |
|------------------|-------------------|------------|
| Zeolita natural  | TGA               | 4.26       |
| Z-Fe             | TGA               | 4.09       |

En los termogramas mostrados en los gráficos 3.2, y 3.3, se muestran los resultados obtenidos para el análisis de TGA de la zeolita natural y Z-Fe, respectivamente.

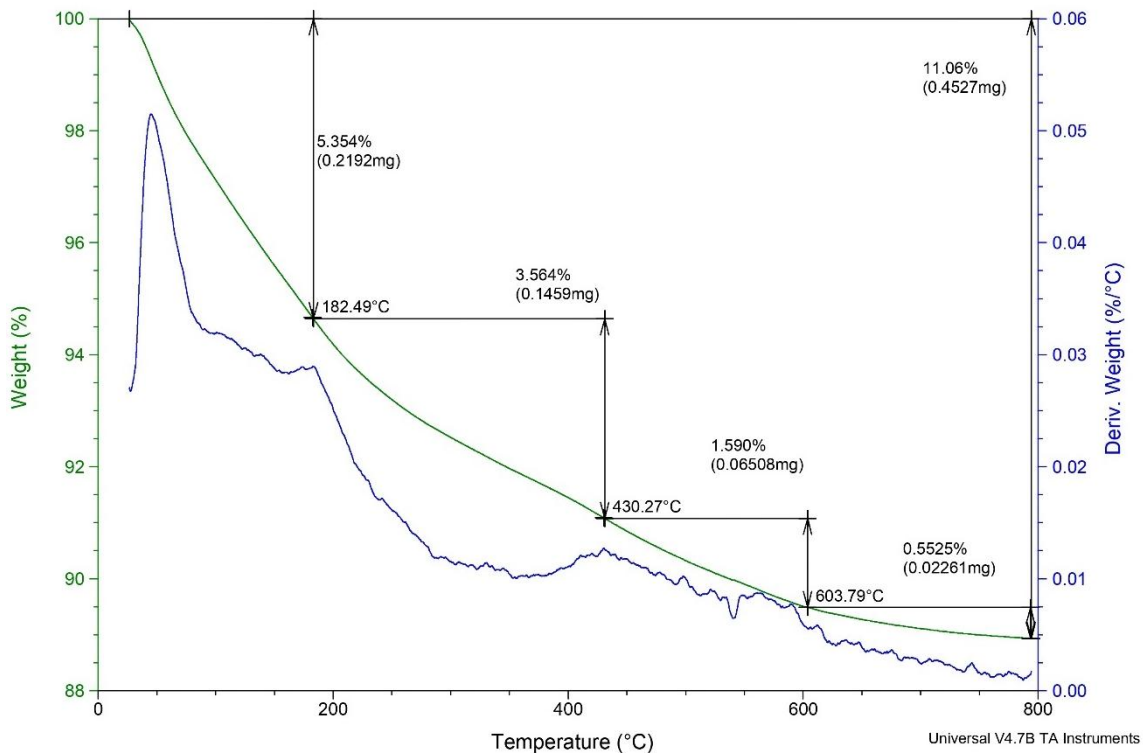


**Figura 3.2 Termograma zeolita natural**

Sample: 3.Ze/Fe  
Size: 4.0930 mg  
Method: TGA DSC  
Comment: R=10C,T=800

### DSC-TGA

File: C:\...MSR-TGA\MSR-31-05-2024\3-Ze-Fe.001  
Operator: Elvia Morales/Juan Boni  
Run Date: 04-Jun-2024 11:01  
Instrument: SDT Q600 V20.9 Build 20



**Figura 3.3 Termograma zeolita férrica (Z-Fe)**

De acuerdo con los termogramas obtenidos se pueden observar pérdidas de masa para la zeolita natural (Z-Nat) (figura 3.2) a los 257.55 °C de un 7.054 %, una más a los 430.27 °C de 1.108 %, y una última de 1.075% cercana a los 800 °C, que se relacionan de acuerdo con diversos autores al agua retenida en la superficie higroscópica de la zeolita, las cuales se encuentran enlazadas por puentes de hidrógeno, con grupos funcionales y iones metálicos, entre los canales de esta, tomando en cuenta que el agua se evapora a temperaturas superiores a los 100 °C. De acuerdo con Montes *et al.* (2015) la clinoptilolita natural presenta variaciones en su composición de silicio/aluminio, lo cual produce cargas negativas que deben ser compensadas por cationes contenidos en la misma estructura como  $\text{Na}^+$  o  $\text{Ca}^{2+}$ , conocidos también como iones de compensación. Este proceso hace más higroscópico a este material, con enlaces de hidrogeno más fuertes, por lo que el agua se debe eliminar a una mayor temperatura.

En contraste con la zeolita natural la Z-Fe tiene pérdidas de masa a partir de los 182.49 °C que de acuerdo con el reporte de Misouri *et al.* (2013) las moléculas de agua están de tal forma que las pérdidas entre 100 °C y 400 °C corresponden a agua enlazada al  $\text{Na}^+$  y al  $\text{Ca}^{2+}$ , y por encima de los 400 °C puede deberse a agua que interacciona mediante puentes de hidrógeno con los grupos OH de la zeolita.



En el termograma TGA de la zeolita férrica (figura 3.3) que en comparación con la zeolita natural (figura 3.4), presenta pérdidas de masa en regiones similares de temperatura; la zeolita férrica presenta un mayor porcentaje de pérdida de masa a los 182.49 °C, y otra a los 430.27 °C y una última a los 603.79 °C, presentando un comportamiento similar a los dos materiales anteriores.

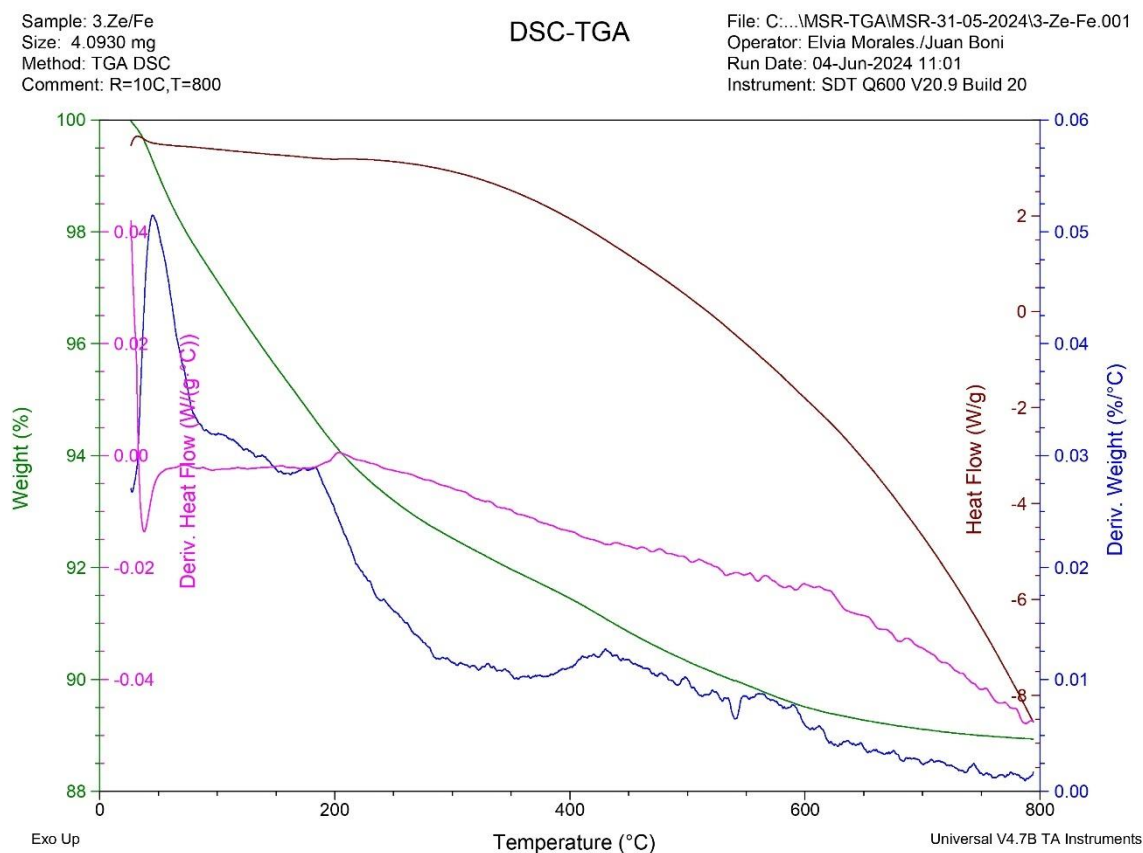


Figura 3.4 Análisis DSC para Z-Fe

En el termograma DCS para Z-Fe (figura 3.4), se observan 4 transiciones térmicas de carácter endotérmico; atribuidas de acuerdo con Brand y Lizacano (2022) a la eliminación de agua y descomposiciones orgánicas ocurridas alrededor de los 100 °C y los 650 °C.

### 3.2.3 PUNTO CERO DE CARGA (pH<sub>PZC</sub>)

La determinación del pH<sub>PZC</sub> para los materiales zeolita natural (Z-Nat), zeolita sódica (Z-Na) y zeolita férrica (Z-Fe), se llevó a cabo mediante la diferencia de pH inicial y final calculado ( $\Delta\text{pH}$  = diferencia entre el pH final menos el pH inicial) y su relación con el pH inicial (real). En la figura 3.5 se observa que el pH<sub>PZC</sub> para Z-Nat, aproximadamente es pH 9.07, con un valor del coeficiente de determinación de  $r^2=0.9529$  y una ecuación de la recta de  $y=-1.1063x+9.7718$ .

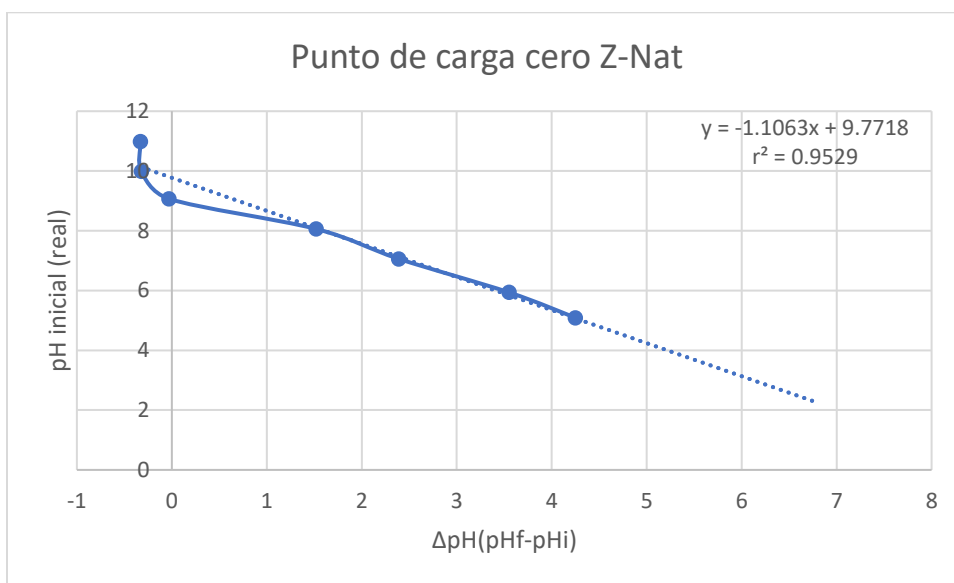


Figura 3.5 Determinación gráfica del punto cero de carga Z-Nat

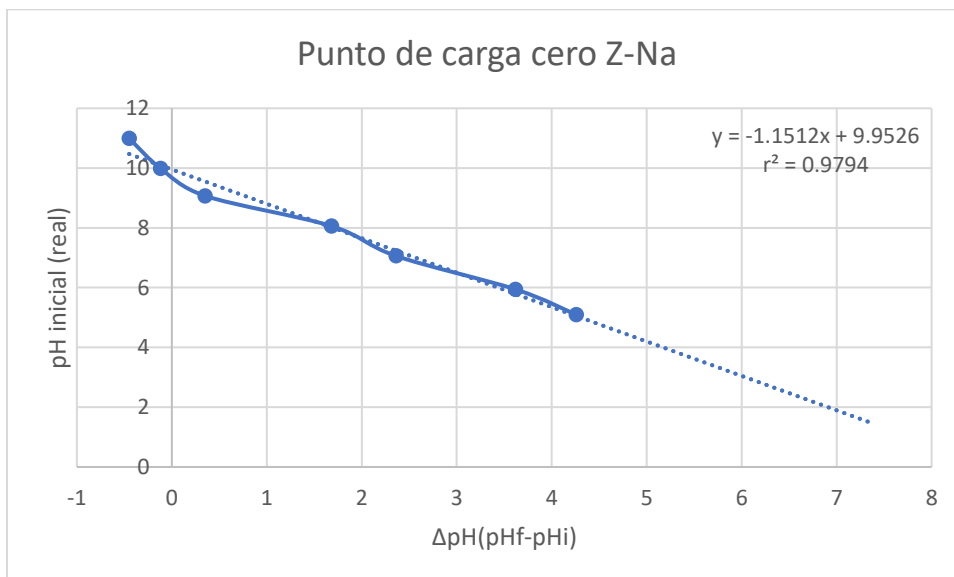
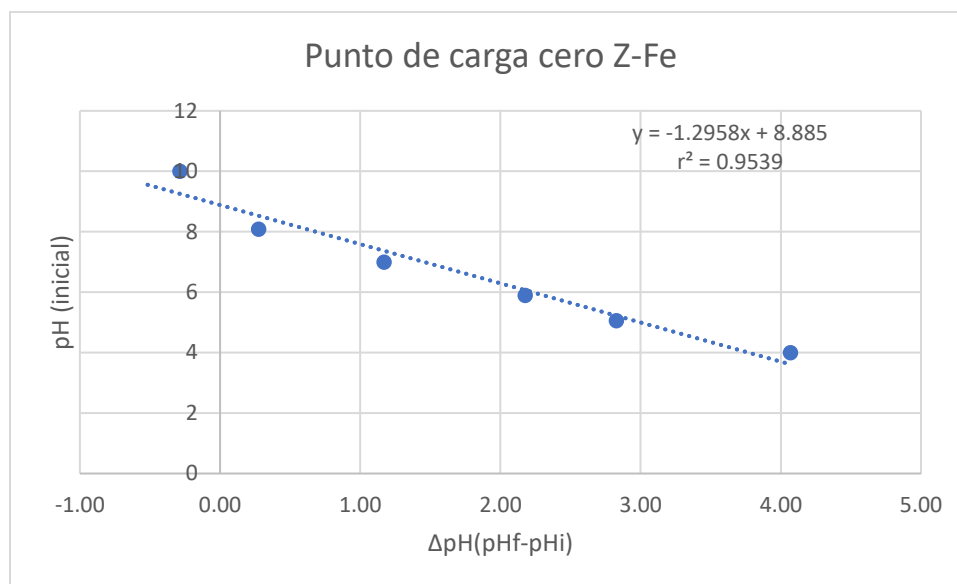


Figura 3.6 Determinación gráfica del punto cero de carga Z-Na



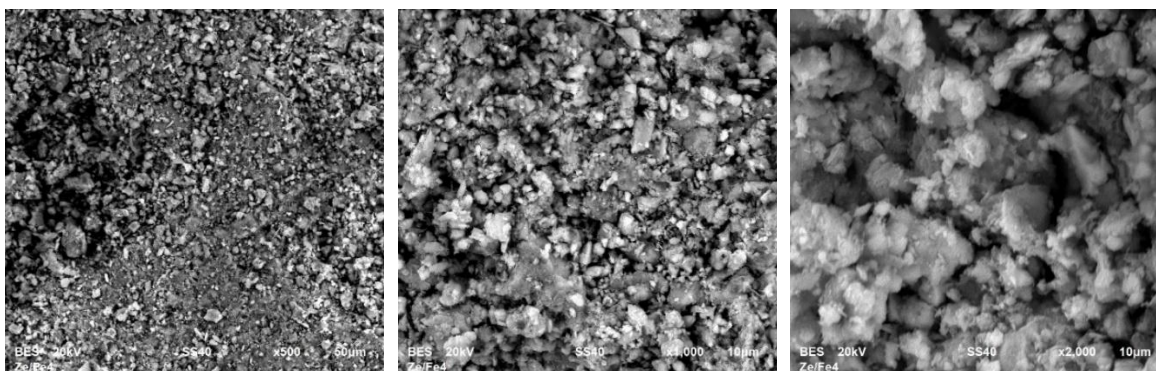
**Gráfico 3.7 Determinación gráfica del punto cero de carga Z-Fe**

Se muestran también en las figuras 3.6 y 3.7 los resultados para el punto cero de carga de los materiales de zeolita sódica (Z-Na) y zeolita férrica (Z-Fe); los cuales presentan puntos cero de carga similares en un valor de  $pH_{PZC} = 9.99$  y  $pH_{PZC} = 9.65$ , respectivamente, ajustando satisfactoriamente a la ecuación de la recta lineal.

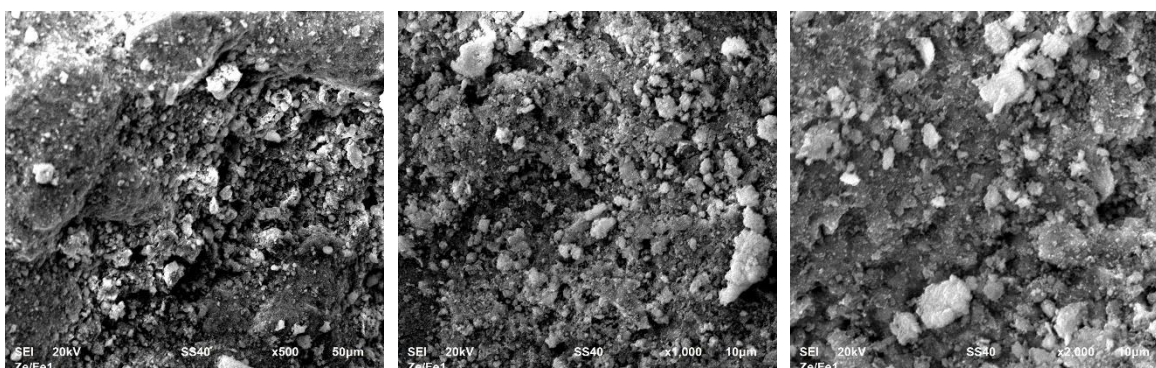
La comparación del punto cero de carga para los materiales indica la formación de óxidos de hierro en Z-Fe, donde existe un incremento de  $pH_{PZC}$  ( $pH_{PZC} \text{ Z-Nat} = 9.07$  y  $pH_{PZC} \text{ Z-Fe} = 9.65$ ), lo cual indica carga neta positiva, donde los grupos funcionales sobre el material Z-Fe está protonada y en un ambiente ácido de reacción no se favorecen las fuerzas electrostáticas.

### **3.2.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB), ESPECTROSCOPIA DE RAYOS X DE DISPERSIÓN DE ENERGÍA (EDS) Y ABSORCIÓN ATÓMICA**

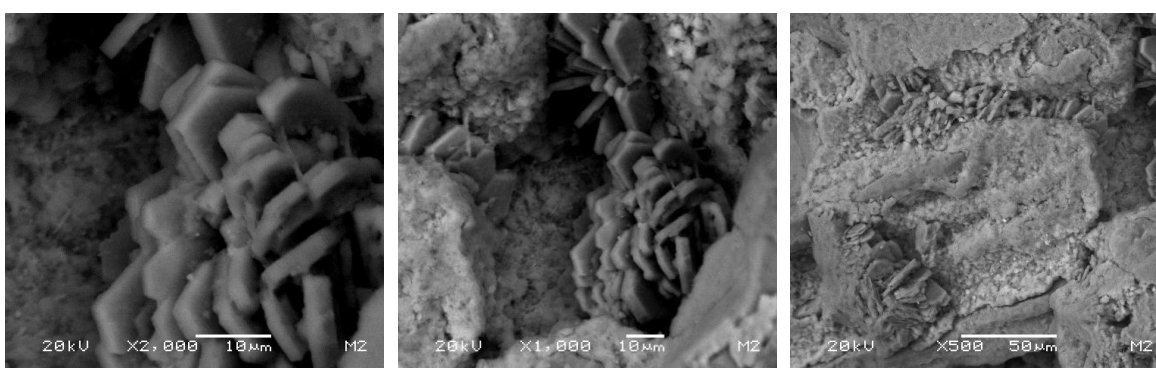
En la figura 3.8 se muestran imágenes de microscopia electrónica de barrido de muestras de Z-Nat, en la figura 3.10 de la Z-Na y en la figura 3.11 se muestran imágenes de MEB de la Z-Fe. En las imágenes se puede observar una superficie homogénea en todos los casos. Para la Z-Nat y Z-Na se pueden observar algunos cristales con superficies planas. Respecto a Z-Fe se puede observar la formación de agregados de hierro en forma de películas delgadas cristalinas formadas posterior al acondicionamiento, por lo que se espera zonas ricas en dicho elemento más adelante corroboradas mediante EDS y AAS. En las imágenes MEB de la figura 3.11 se puede observar de forma más clara la morfología típica de la clinoptilolita observando una forma monoclinica típica del mineral desde los 500 aumentos y algunos aglomerados atribuidos al tratamiento del material Z-Na y Z-Fe por intercambio iónico en reflujo.



**Figura 3.8 Imágenes MEB de la clinoptilolita natural (Z-Nat)**



**Figura 3.9 Imágenes MEB de la clinoptilolita sódica (Z-Na)**



**Figura 3.10 Imágenes MEB de clinoptilolita férrica (Z-Fe)**

De acuerdo con el análisis EDS (tabla 3.3) se determinó que en el caso de Z-Nat existe un mayor porcentaje elemental sobre de O, C y Si, exhibiendo porcentajes de aproximadamente 52, 32 y 7%, respectivamente. Para la Z-Na O, C y Si con porcentajes de aproximadamente 49, 23 y 11%, sin embargo, se observa la presencia de Na con un porcentaje de 0.8166%, derivada del tratamiento de homoionización. Para la Z-Fe se observan porcentajes de Fe de aproximadamente 23% acorde a la formación de óxidos de hierro procedentes del tratamiento para la obtención de la zeolita férrica a reflujo, satisfactoriamente.

Tabla 3.3 Análisis EDS para Z-Nat, Z-Na y Z-Fe

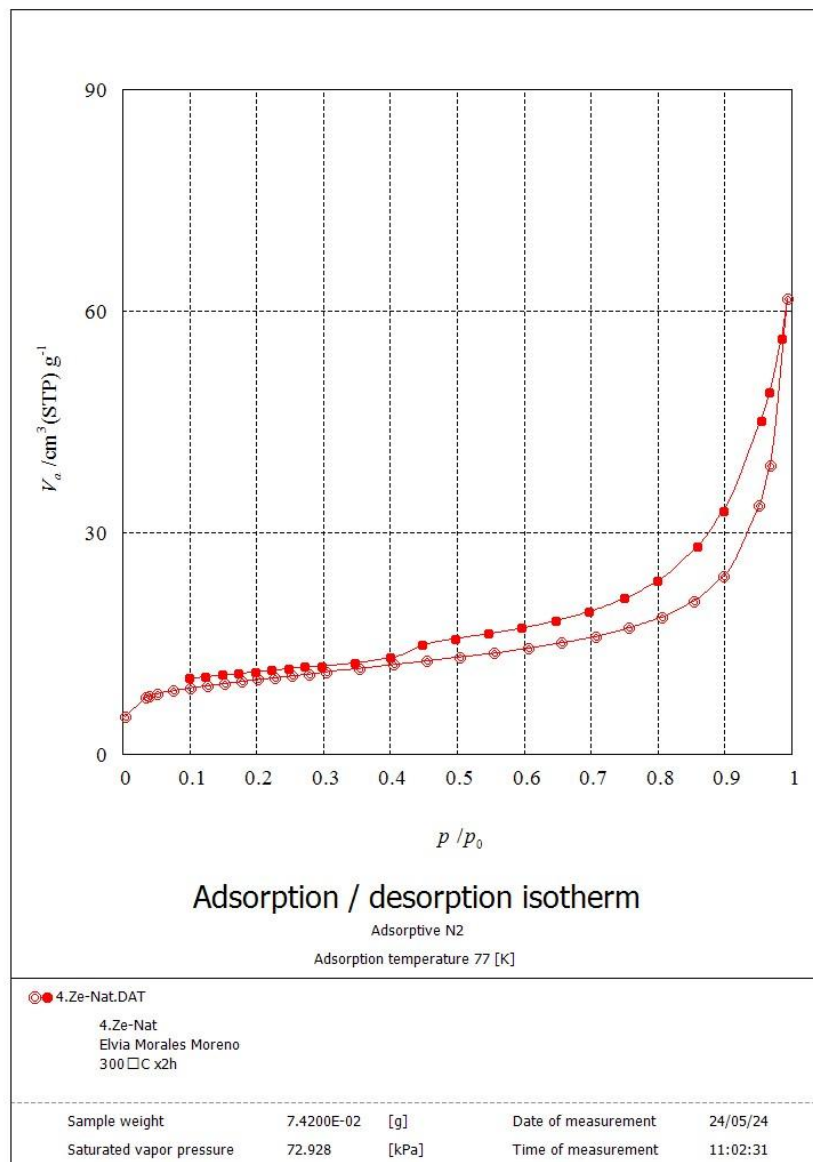
| Elemento  | Z-Nat (%) |      | Z-Na (%)  |       | Z-Fe (%)  |       |
|-----------|-----------|------|-----------|-------|-----------|-------|
|           | $\bar{x}$ | s    | $\bar{x}$ | s     | $\bar{x}$ | s     |
| <b>C</b>  | 32.15     | 8.96 | 23.57     | 40.82 | nd        | nd    |
| <b>O</b>  | 52.64     | 5.45 | 49.27     | 41.91 | 66.58     | 9.85  |
| <b>Na</b> | nd        | nd   | 0.81      | 0.50  | nd        | nd    |
| <b>Mg</b> | 0.50      | 0.13 | 2.79      | 1.44  | 0.45      | 0.39  |
| <b>Al</b> | 1.92      | 0.45 | 8.93      | 8.70  | 1.81      | 0.29  |
| <b>Si</b> | 7.17      | 1.63 | 11.09     | 5.91  | 6.37      | 0.29  |
| <b>Cl</b> | 0.29      | 0.07 | nd        | 10.23 | 1.33      | 0.33  |
| <b>K</b>  | 0.60      | 0.15 | 7.15      | nd    | 0.41      | 0.04  |
| <b>Ca</b> | 0.18      | 0.11 | 2.79      | 1.8   | nd        | nd    |
| <b>Ti</b> | nd        | nd   | 0.75      | 1.18  | nd        | nd    |
| <b>Fe</b> | 4.52      | 1.00 | 0.62      | 0.19  | 23.02     | 10.07 |

nd: no detectado.

Los resultados del análisis de adsorción atómica sugieren congruencia con los resultados emitidos en el análisis EDS sobre el aumento en el contenido de hierro inicial de la Z-Nat y final en la Z-Fe, de acuerdo con el análisis EDS el aumento fue de un 4.52 % a un 23.02 % de porcentaje atómico, teniendo un aumento comprobado por AAS de 6.68 mg/g para Z-Nat al obtenido para Z-Fe de 17.92 mg/g, dicho aumento proporciona una respuesta a la eficiencia del acondicionamiento de Z-Nat por intercambio iónico a reflujo para obtener un catalizador con propiedades catalíticas considerables por el contenido de hierro, para ser utilizado en el proceso foto-Fenton heterogéneo propuesto.

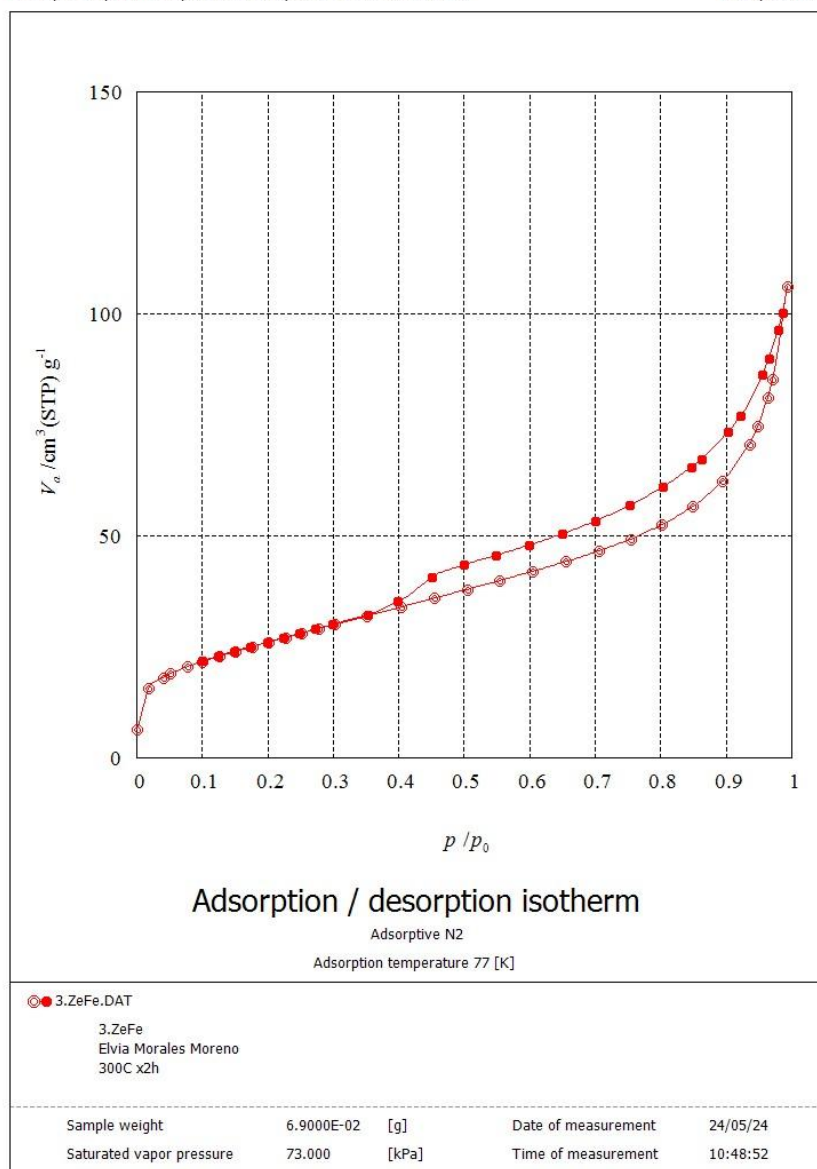
### 3.2.5 ÁREA ESPECÍFICA Y TAMAÑO DE PORO (BET)

Los isothermas de Z-Nat y Z-Fe (figura 3.11 y 3.12), se encuentran clasificadas de acuerdo con la IUPAC como isothermas tipo II, características de un material macro poroso. La formación de una monocapa se presentó a una presión relativamente baja debida al absorbente y el adsorbato ( $N_2$ ). Las presiones altas son indicativas de la formación de multicapas. Ambas isothermas presentan una histéresis tipo H3, asociada con aglomerados de partículas que presentan poros con forma de rendija o laminares, con forma y/o tamaño uniforme. Lo anterior concluye que la clinoptilolita natural no sufrió cambios en su estructura a pesar de su acondicionamiento como Z-Fe, favoreciéndolo como material macro poroso en el tratamiento para el cual es empleado.



**Figura 3.11 Isotherma de adsorción clinoptilolita natural (Z-Nat)**





**Figura 3.12 Isotherma de adsorción zeolita férrica (Z-Fe)**

En la tabla 3.4 se muestra el resumen de volumen de poro ( $V_p$ ), diámetro de poro ( $\emptyset_p$ ) y área específica ( $A_s$ ), correspondientes a la Z-Nat y Z-Fe corroborando lo anterior mencionado en las isotermas de adsorción, clasificando el material catalítico Z-Fe como meso-macroporoso (Ver Anexo I “Clasificación de porosidad IUPAC”).

**Tabla 3.4 Análisis de área específica y tamaño de poro para Z-Nat y Z-Fe**

| <b>Valor</b>               | <b>Z-Nat</b>           | <b>Z-Fe</b> |
|----------------------------|------------------------|-------------|
| $V_p$ (cm <sup>3</sup> /g) | 9.127X10 <sup>-2</sup> | 0.1604      |
| $\emptyset_p$ (nm)         | 10.686                 | 6.8026      |
| $A_s$ (m <sup>2</sup> /g)  | 34.166                 | 94.289      |

### 3.2.6 ANÁLISIS ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS-X (XPS)

Derivado de las determinaciones resultantes por EDS y AAS, las cuales evidenciaron, verificaron y cuantificaron, la presencia de hierro en el material catalítico Z-Fe en estado de oxidación III (Fe<sup>3+</sup>), la espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS) corroboró las especies presentes además de la especie catalítica metálica y su estado de oxidación. Determinaciones EDS y XPS, garantizan que la especie metálica hierro en estado de oxidación III (Fe<sup>3+</sup>) presente en el catalizador obtenido Z-Fe, se le pueden atribuir propiedades catalíticas inherentes a el proceso foto-Fenton heterogéneo descritas en las Ec. (3-7) del apartado 1.7 del documento las cuales son promotoras de la generación de especies radicalarias las cuales iniciaran en cadena la degradación de la molécula de índigo a las condiciones descritas en la tabla 2.2, según sea el caso.

El análisis XPS realizado para la Z-Fe estudio las regiones de Si 2p para el silicio, Fe 2p para el hierro, Ca 2p para el calcio, O 1s para el oxígeno, Al 2p para el aluminio, Mg 1s para el magnesio y C 1s para el carbono. Dado que el interés del proyecto se enfoca en la presencia de hierro en el material catalítico preparado, fue necesario realizar una deconvolución de los datos para obtener resultados más representativos. Se muestra la identificación de los metales de interés en las figuras 3.13 y 3.14 para los espectros correspondientes a la Z-Fe homoionizada con NaCl, y preparada por intercambio catiónico en un sistema de reflujo con FeCl<sub>3</sub>.

En comparativa con los análisis EDS y absorción atómica que confirman la presencia de hierro en el material catalítico preparado, el análisis XPS reafirma la presencia de hierro en estado de oxidación Fe<sup>3+</sup> para el material zeolítico Z-Fe y ausencia de sodio justificado por el acondicionamiento al que fue sometida la Z-Na para intercambiar el sodio por el hierro en el proceso de preparación de intercambio iónico a reflujo. Dicho resultado proporciona una ventaja significativa del material catalítico preparado para utilizarlo en el POA propuesto que al emplearlo en un proceso foto-Fenton heterogéneo de forma teórica se llevarán a cabo las reacciones catalíticas para la degradación del azul índigo, comprobadas más delante de forma práctica en las cinéticas de degradación.



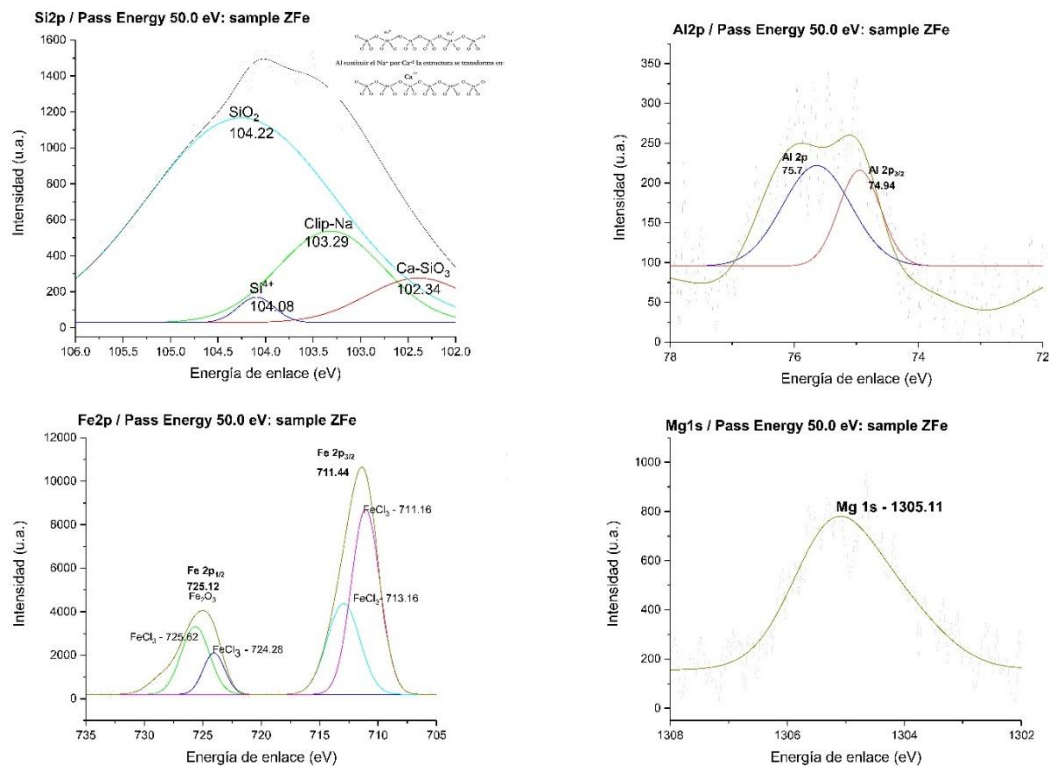


Figura 3.13 Espectros de análisis XPS aplicado a Z-Fe

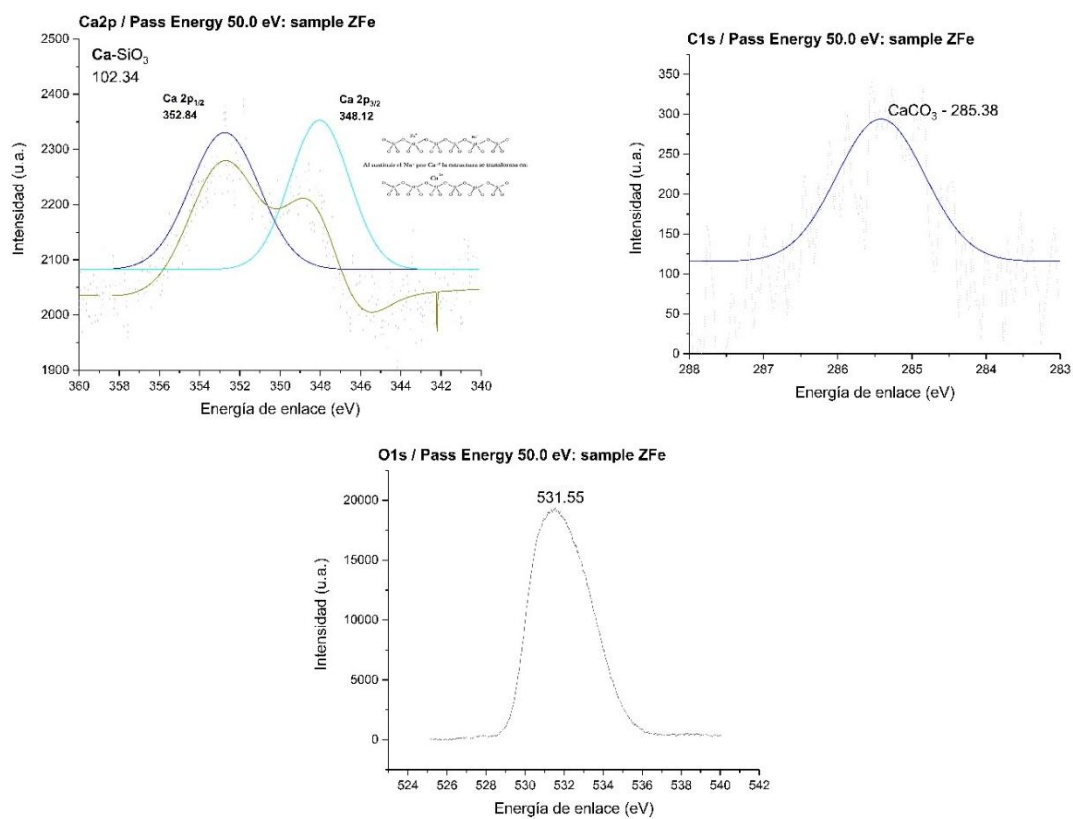


Figura 3.14 Espectros de análisis XPS aplicado a Z-Fe.

### 3.2.7 ANÁLISIS DRX

En la figura 3.15 y 3.16, se muestra el patrón de difracción de la Z-Fe normalizado y homologado con la tarjeta PDF de clinoptilolita, para ángulos  $2\theta$  se identifican en el difractograma los picos característicos de  $9.8^\circ$ ,  $22.43^\circ$ ,  $22.78^\circ$ ,  $26.03^\circ$  y  $30.06^\circ$ , estos picos corresponden con los de la estructura cristalina de la zeolita clinoptilolita de acuerdo con la tarjeta PDF 13-0304 (clinoptilolita). Resultados similares han sido reportados por otros autores como León, 2023. Presentando un pico típico en  $2\theta=9.8^\circ$  al inicio del difractograma, al igual que otros picos característicos en el intervalo de  $2\theta=0-60^\circ$ , los cuales sirvieron para demostrar que el mineral utilizado en la preparación del material catalítico Z-Fe, contiene clinoptilolita como componente principal.

Sin embargo, la aparición de otros picos no característicos en el difractograma asociados a fases cristalinas adicionales están relacionadas de acuerdo con diversos autores a impurezas dentro del material. En específico para muestras de zeolitas obtenidas naturalmente, estas impurezas se atribuyen a una cierta cantidad de estructuras amorfas o cristalinas, estructuras como feldespatos, cuarzo y calcita son las fases comúnmente reportadas en otros trabajos. Para este estudio los picos adicionales observados se atribuyen a la presencia de cuarzo en el material (León, 2023). Con estos resultados se puede inferir que los procesos de homoeionización y de intercambio iónico por reflujo del material inicial para su preparación como material catalítico no tienen influencia en las propiedades cristalinas del mineral, sin embargo, algunos autores sugieren que los procesos de molienda del material zeolítico conducen a la reducción de picos en el análisis DRX, posiblemente por dislocaciones o destrucciones de las fases cristalinas ocasionada por la fuerza mecánica aplicada para lograr la fragmentación de los granos Armas, 2007. Estructuralmente se puede observar la conservación del mineral zeolítico utilizado inicialmente (clinoptilolita) considerando que el tratamiento al cual fue sometido no causó cambios en las propiedades cristalográficas, la cuantificación de los elementos que conforman la estructura del material zeolítico se muestran en los análisis previos por EDS y absorción atómica.

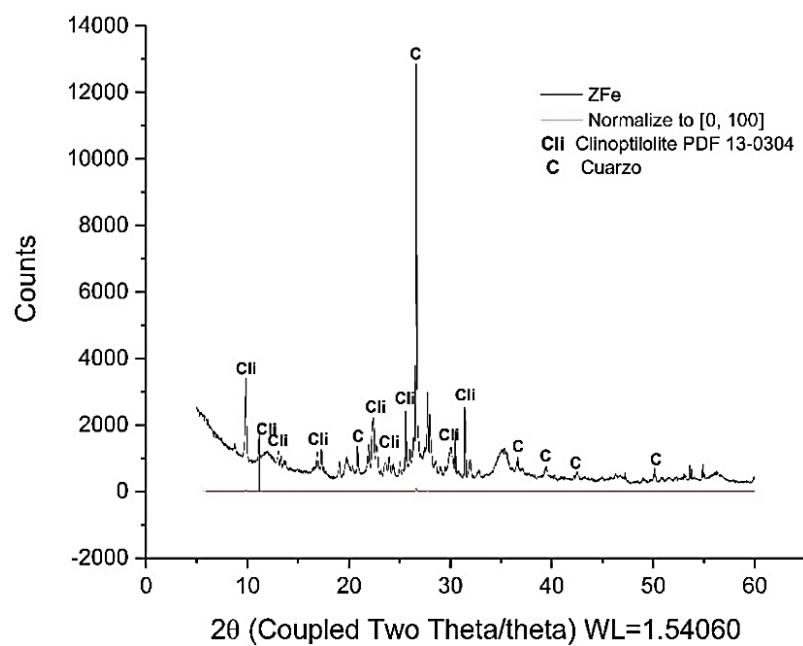


Figura 3.15 Análisis DRX Z-Nat identificación de picos característicos

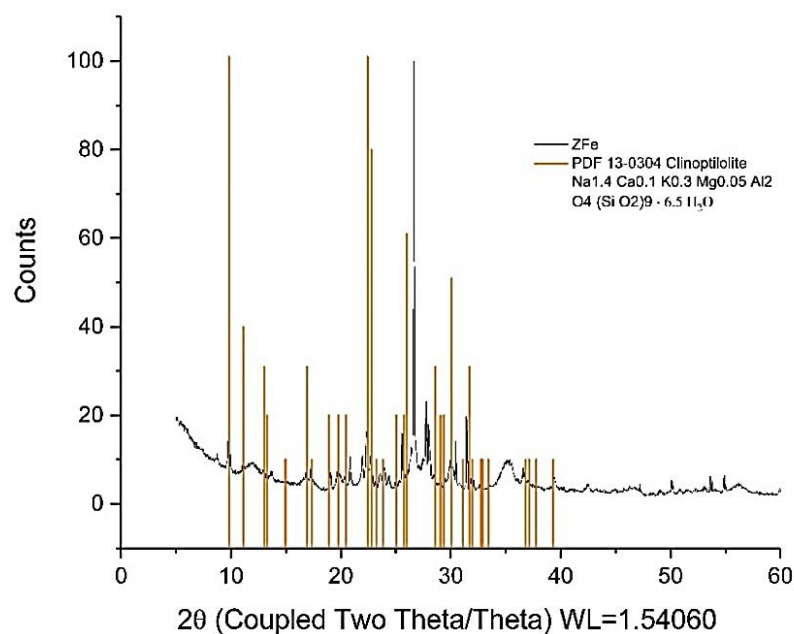


Figura 3.16 Análisis DRX Z-Fe identificación del patrón de difracción de la clinoptilolita

### 3.2.8 BARRIDO Y CURVA DE CALIBRACIÓN DEL COLORANTE AZUL ÍNDIGO

En la figura 3.17 se muestran los barridos realizados por espectroscopía ultravioleta-visible, a las soluciones acuosas de diferentes concentraciones (0.5 mg/L, 1 mg/L, 2 mg/L, 3 mg/L, 5 mg/L, 10 mg/L, 15 mg/L, 20 mg/L y 25 mg/L) de colorante azul índigo, encontrando una absorbancia máxima a una longitud de onda de 695 nm. La curva de calibración mostrada en la figura 3.18, obtuvo un  $r^2=0.9999$  y una ecuación de la recta de  $y=0.0199x-0.0059$ .

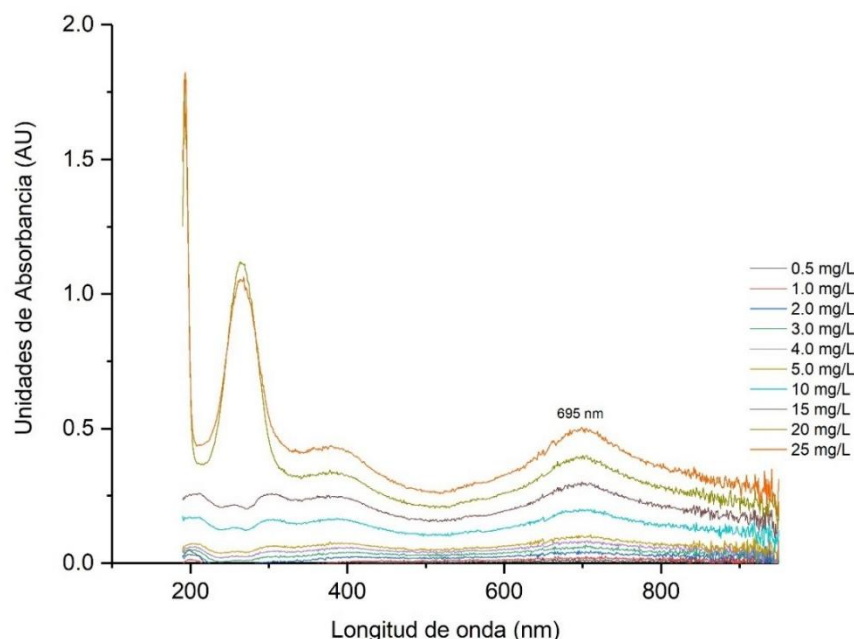


Figura 3.17 Barrido de longitud de onda azul índigo

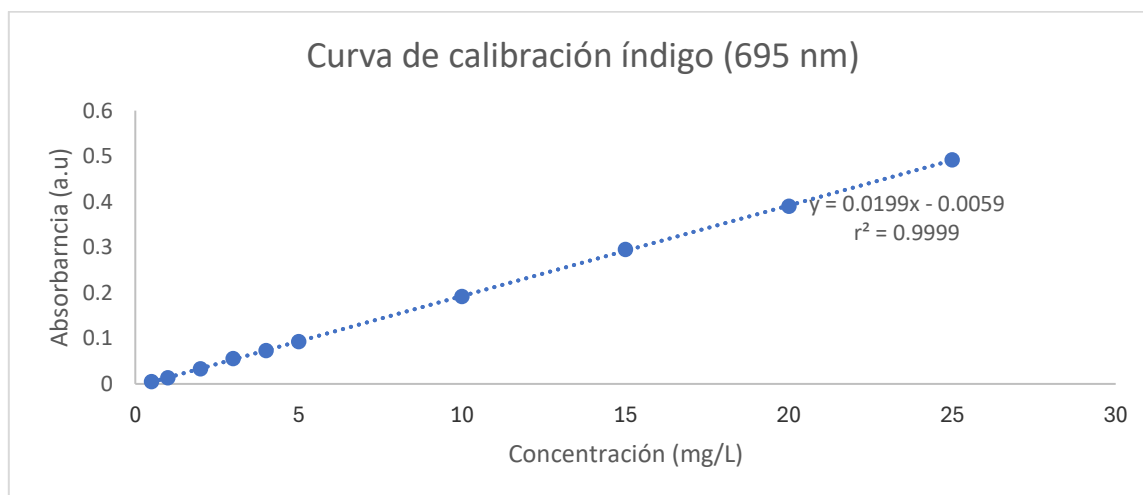


Figura 3.18 Curva de calibración azul índigo.

### 3.3 CINÉTICA PARA LA REMOCIÓN DE AZUL ÍNDIGO

Las figuras 3.19, 3.20, 3.21, y 3.22 muestran los resultados obtenidos de los 5 tratamientos individuales realizados donde:

(Ind=índigo,  $\text{H}_2\text{O}_2$ = peróxido de hidrogeno, catalizador Z-Fe, Sun= incidencia de luz solar, ver tabla 2.2)

- a) Ind+ $\text{H}_2\text{O}_2$ +Z-Fe+Sun
- b) Ind+ $\text{H}_2\text{O}_2$ +Sun
- c) Ind+Z-Fe+Sun
- d) Ind+ $\text{H}_2\text{O}_2$ +Z-Fe
- e) Ind+Sun

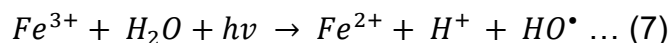
Para el tratamiento Ind+ $\text{H}_2\text{O}_2$ +Sun (ver figura 3.20) el efecto derivado de la aplicación del peróxido de hidrógeno sumado a la incidencia de luz solar es exponencial a través del tiempo, sin embargo, el porcentaje de degradación no supera el 39% después de 4 horas. La degradación de índigo, bajo esta condición puede ser explicada por radiación ultravioleta (UV) solar, la cual actúa como un catalizador que acelera drásticamente la descomposición del peróxido de hidrógeno, en el proceso llamado fotólisis. La energía de la luz UV rompe la molécula de peróxido de hidrógeno en dos radicales hidroxilo altamente reactivos los cuales son consumidos rápidamente y no son regenerados por ningún medio, manteniendo la reacción después de 4 h en un 39%.

El tratamiento Ind+Z-Fe+Sun (ver figura 3.20), el porcentaje máximo de degradación no superó el 30%, lo cual puede ser atribuido; al efecto de adsorción y al efecto de foto degradación del índigo directa por los rayos solares en el proceso Ind+Z-Fe; el cual forma independiente no supera el 20% de degradación (ver figura 3.20)

Ind+ $\text{H}_2\text{O}_2$ +Z-Fe mostrado en la figura 3.21; es producto de la catálisis simple en ausencia de radiación solar, la cual presenta una degradación para el colorante índigo máxima del 30%. En este tratamiento Ind+ $\text{H}_2\text{O}_2$ +Z-Fe el resultado está dado por la adsorción y el efecto oxidante del  $\text{H}_2\text{O}_2$  sobre el índigo.

La comparativa de los efectos obtenidos sugieren que existe poco aporte individual en la degradación del colorante, sin embargo, el tratamiento de foto-Fenton heterogéneo muestra el porcentaje más alto de degradación indicando que la incidencia de luz solar (UV), en el proceso aumenta de forma considerable la degradación del índigo, al utilizar Z-Fe como especie catalítica generadora de especies radicalarias de tipo  $\text{HO}\cdot$ , en el sistema foto catalítico heterogéneo justificado por la Ec. (7) mostrada en el apartado 1.7 del documento.

La generación de especies reactivas oxidantes ( $HO^\bullet$ ) que degradan el índigo en el proceso foto-Fenton heterogéneo, sustentan la efectividad del proceso.



Con el objeto de evaluar los efectos individuales, sobre la degradación del colorante a las diferentes concentraciones 40 mg/L, 80 mg/L, 100 mg/L y 120 mg/L, con una dosis de  $H_2O_2$ , y masa de Z-Fe de 50 mg.

Los experimentos llevados a una concentración inicial de 40 mg/L de índigo, la eficiencia del tratamiento Ind+ $H_2O_2$ +Z-Fe+Sun (foto-Fenton heterogéneo) obtenida fue del 90% a diferencia de los otros 4 tratamientos individuales, con los cuales se obtuvo un porcentaje de degradación inferior al 24%, la cual se muestra en la Fig. 3.19.

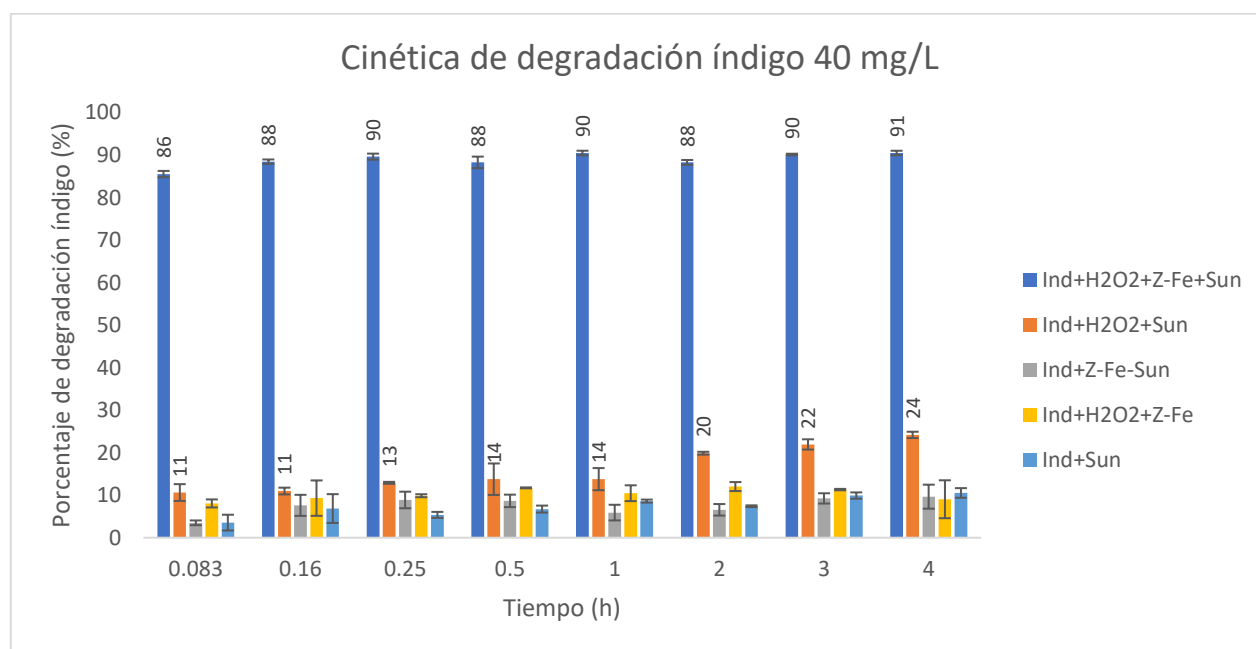
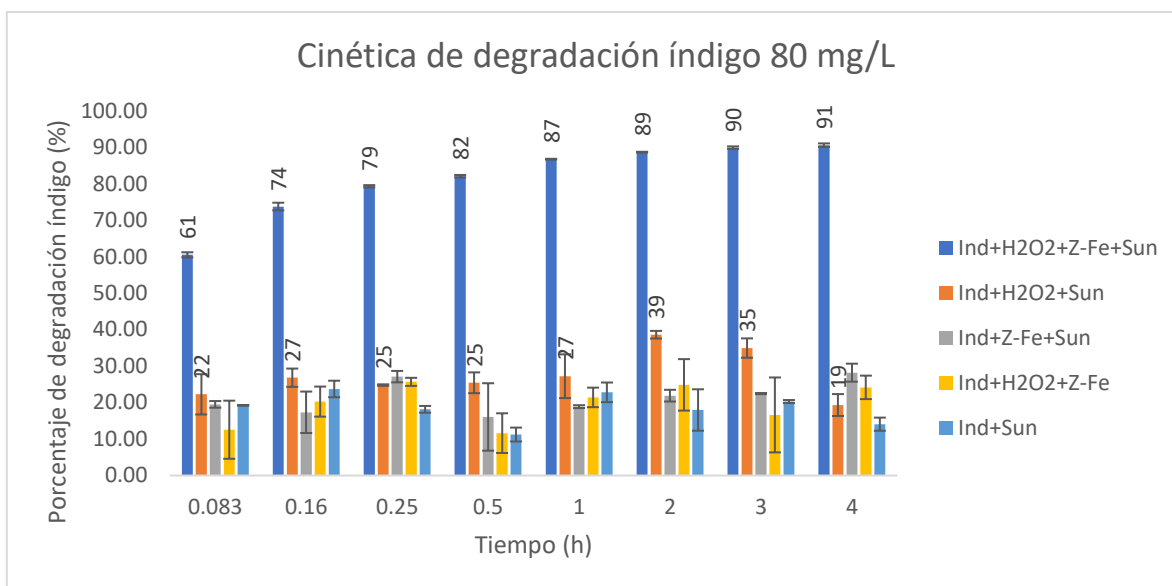
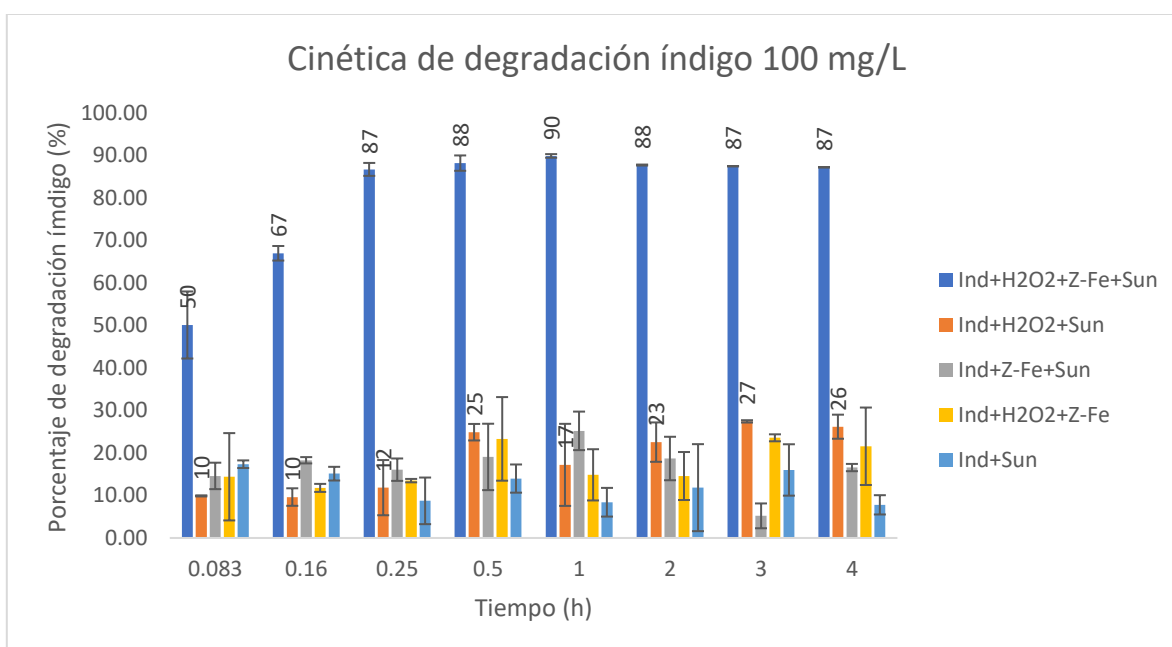


Figura 3.19 Cinética de degradación índigo 40 mg/L

A una concentración inicial de 80 mg/L de índigo, se observa un comportamiento exponencial respecto al porcentaje de degradación de “índigo” observando que con el tratamiento de foto-Fenton heterogéneo se obtiene un 60% de degradación a los 5 min a diferencia del experimento anterior que con una concentración más baja al mismo tiempo de reacción para el mismo tratamiento se obtiene un 86% de degradación infiriendo que a medida que aumenta la concentración baja el porcentaje de degradación en el tratamiento foto-Fenton heterogéneo. Por otro lado, a partir de este experimento se genera una tendencia de los otros 4 tratamientos restantes a obtener un porcentaje de degradación no mayor al 40% a pesar del aumento en la concentración del colorante (ver Figura 3.20).

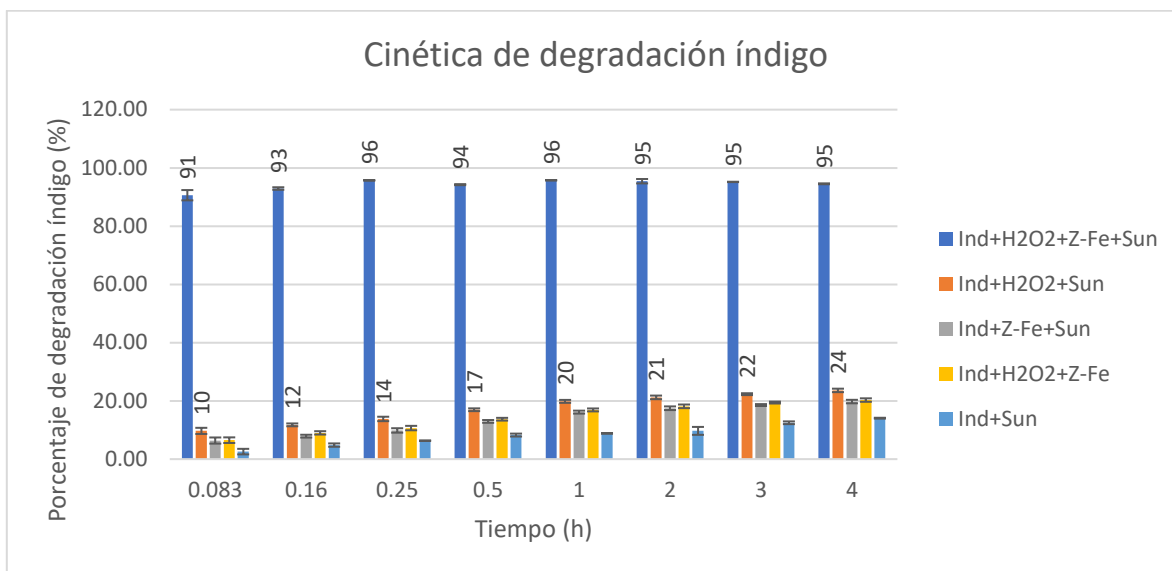


**Figura 3.20** Cinética de degradación índigo 80 mg/L



**Figura 3.21** Cinética de degradación índigo 100 mg/L

Al aumentar la concentración del colorante a 100 mg/L el comportamiento del tratamiento foto-Fenton heterogéneo es similar al ya observado en los experimentos anteriores, reafirmando que los resultados son exponenciales en el porcentaje de degradación y se ven afectados de forma inicial por el aumento en la concentración del índigo. Los 4 tratamientos de forma individual solo alcanzan como máximo de degradación el 27%, concordando con los resultados de los experimentos anteriores en donde el resultado más eficiente se tiene con el tratamiento de foto-Fenton heterogéneo. En adición se observan porcentajes máximos a partir de los 15 minutos sin mucha variación a través del tiempo (ver Figura 3.21).



**Figura 3.22 Cinética de degradación índigo 120 mg/L**

Por último, el experimento a una concentración inicial de 120 mg/L del colorante, se observa un porcentaje máximo de degradación del 96% con el tratamiento de foto-Fenton heterogéneo a partir de 1 hora de reacción, mientras que para los 4 tratamientos restantes se observó el comportamiento en tendencia de los experimentos anteriores donde se alcanzó un máximo de 30% de degradación con el tratamiento de oxidación.

Por todo lo anterior expuesto, en las cinéticas de degradación con los tratamientos estudiados a diferentes concentraciones del colorante, se deduce que la aplicación del tratamiento foto-Fenton heterogéneo logra un mayor porcentaje de degradación para todos los casos, en comparación con el tratamiento de oxidación donde se alcanzó un máximo de 39% de eliminación del colorante a un tiempo de 2 h para una concentración del índigo de 80 mg/L, sin embargo, al compararlo con el tratamiento foto catalítico heterogéneo este es considerado como poco eficiente en la degradación del contaminante en estudio, al igual que los tratamientos de adsorción, Fenton y foto degradación empleados.

### 3.4 MODELOS CINÉTICOS DE DEGRADACIÓN DEL AZUL ÍNDIGO

En la tabla 3.5 se muestran los resultados obtenidos del ajuste matemático a los modelos cinéticos de orden cero, primer orden y segundo orden para todos los tratamientos individuales experimentados. Se observa en la misma tabla 3.5, que ninguno de los tratamientos describe matemáticamente una relación favorable entre las variables, y en consecuencia el valor de los parámetros cinéticos no se ajusta satisfactoriamente con respecto a  $r^2$ . En lo que respecta a los resultados de  $k$  en los diferentes tratamientos se puede observar que para todos los órdenes de reacción las velocidades son lentas, lo cual explica la baja eficiencia en los procesos individuales.



**Tabla 3.5 Modelos cinéticos de orden cero, primer orden y segundo orden aplicados a los tratamientos**

| Tratamiento                                                                         | Orden 0                                                       |        | Orden 1                      |        | Orden 2                                                           |        |
|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|--------|------------------------------|--------|-------------------------------------------------------------------|--------|
|                                                                                     | $k$<br>( $\text{min}^{-1} \cdot \text{mol}^* \text{L}^{-1}$ ) | $r^2$  | $k$<br>( $\text{min}^{-1}$ ) | $r^2$  | $k$<br>( $\text{min}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$ ) | $r^2$  |
| <b>Foto-Fenton heterogéneo solar</b><br>Ind+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +Z-Fe+Sun | $6 \times 10^{-5}$                                            | 0.0473 | 0.0003                       | 0.0503 | 0.0681                                                            | 0.3024 |
| <b>Oxidación</b><br>Ind+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +Sun                          | 0.0008                                                        | 0.9062 | 0.0008                       | 0.9193 | 0.0046                                                            | 0.9315 |
| <b>Adsorción con radiación solar</b><br>Ind+Z-Fe+Sun                                | $4 \times 10^{-5}$                                            | 0.0336 | $4 \times 10^{-5}$           | 0.0319 | 0.0002                                                            | 0.0302 |
| <b>Fenton heterogéneo</b><br>Ind+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +Z-Fe                | 0.0004                                                        | 0.8276 | 0.0004                       | 0.8262 | 0.0021                                                            | 0.8248 |
| <b>Foto degradación</b><br>Ind+Sun                                                  | 0.0001                                                        | 0.1484 | 0.0001                       | 0.1474 | 0.0015                                                            | 0.463  |

Se podría decir, que el único tratamiento con un coeficiente de determinación cercano a 0.999 está dado por el proceso individual de oxidación, atribuido a la rápida fotólisis del peróxido de hidrogeno y el rápido consumo de radicales hidroxilo generados, sin embargo, la constante de velocidad es reducida y no favorable para la degradación del colorante modelo.

El ajuste de los datos experimentales obtenidos para los tratamientos al modelo descrito por Behnajady-Modishahla-Ghanbery (BMG), permite observar que el tratamiento de foto-Fenton heterogéneo ajusta satisfactoriamente con el valor de  $r^2$  aceptable, y una velocidad de reacción más alta que los demás tratamientos, demostrada por los resultados en la cinética de degradación del apartado 3.3, para cada caso. Los resultados de ajuste al modelo BMG se muestra en la tabla 3.6.

El modelo BMG describe el comportamiento en la degradación de índigo mediante reacciones tipo fenton, y establece la relación entre la concentración de índigo con respecto al tiempo ( $C_t$ ) y la concentración inicial ( $C_0$ ). BMG relaciona a las constantes  $b$  y  $m$  con la velocidad de reacción ( $k$ ), de tal manera; que cuanto mayor sea  $1/m$ , mayor será la velocidad inicial de degradación de índigo. Se muestra por lo tanto en la tabla 3.6 que los resultados con ajuste al modelo propuesto muestran que el valor más alto de  $r^2$  es el obtenido del tratamiento foto-Fenton heterogéneo con una velocidad de reacción más alta a diferencia de los demás tratamientos.

**Tabla 3.6 Modelo cinético MBG aplicado a los tratamientos**

| Tratamiento                                                                   | <b>Behnajady-Modishahla-Ghanbery (BMG)</b> |               |                |
|-------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|---------------|----------------|
|                                                                               | 1/m                                        | 1/b           | r <sup>2</sup> |
| <b>Foto-Fenton heterogéneo</b><br>Ind+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +Z-Fe+Sun | <b>0.0979</b>                              | <b>1.0829</b> | <b>0.9988</b>  |
| <b>Oxidación</b><br>Ind+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +Sun                    | 0.0127                                     | 0.2694        | 0.8996         |
| <b>Adsorción con radiación solar</b><br>Ind+Z-Fe+Sun                          | 0.0015                                     | 0.0317        | 0.8912         |
| <b>Fenton heterogéneo</b><br>Ind+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +Z-Fe          | 0.0027                                     | 0.1304        | 0.6587         |
| <b>Foto degradación</b><br>Ind+Sun                                            | 0.0494                                     | 0.1359        | 0.8996         |

De acuerdo con los resultados obtenidos del ajuste al modelo cinético de BMG este describe el comportamiento de la velocidad de degradación, justificada por el valor de r<sup>2</sup> para el tratamiento de foto-Fenton heterogéneo de 0.9988 y una velocidad de reacción de 0.979, los resultados de la velocidad de reacción de los demás tratamientos son menores al de foto-Fenton heterogéneo lo cual indica que los demás tratamientos reaccionan a una velocidad menor para la disminución de la concentración del colorante a través del tiempo.

Los gráficos de ajuste a los modelos de velocidad cinética que describen el comportamiento de la rapidez con la que se modifica la concentración en el sistema foto-Fenton heterogéneo empleando Z-Fe para los experimentos de: catálisis solar, catálisis, adsorción, oxidación y foto degradación, se muestran a continuación.

En las figuras 3.23, 3.24, 3.25 y 3.26 se muestran los gráficos de ajuste para el experimento de catálisis solar donde se observan resultados del tratamiento foto-Fenton heterogéneo a los diferentes modelos cinéticos propuestos.

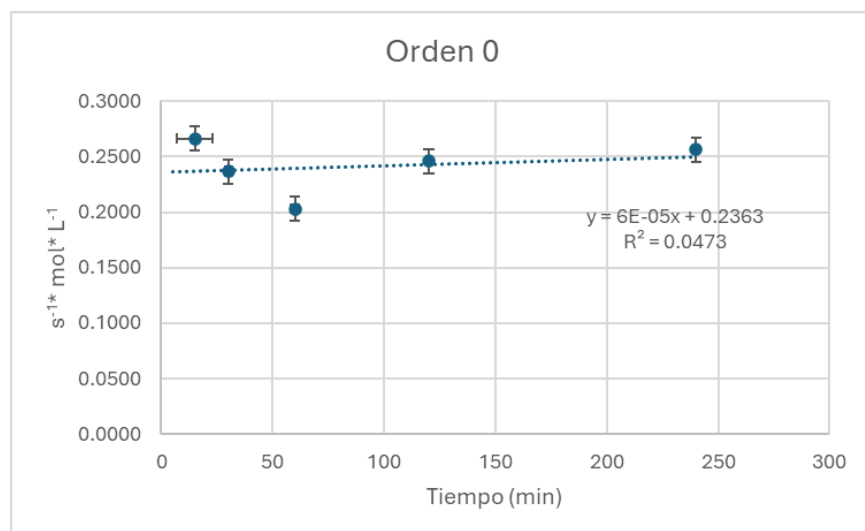


Figura 3.23 Ajuste del experimento catálisis solar al modelo cinético de orden cero

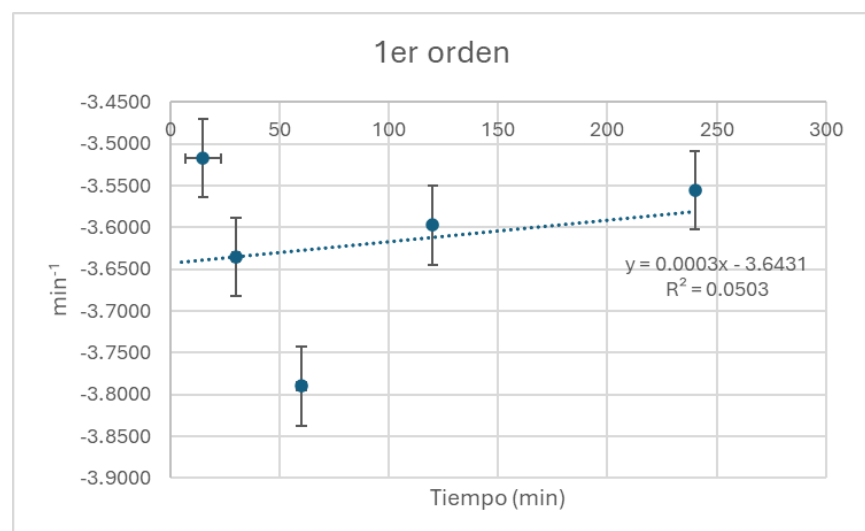
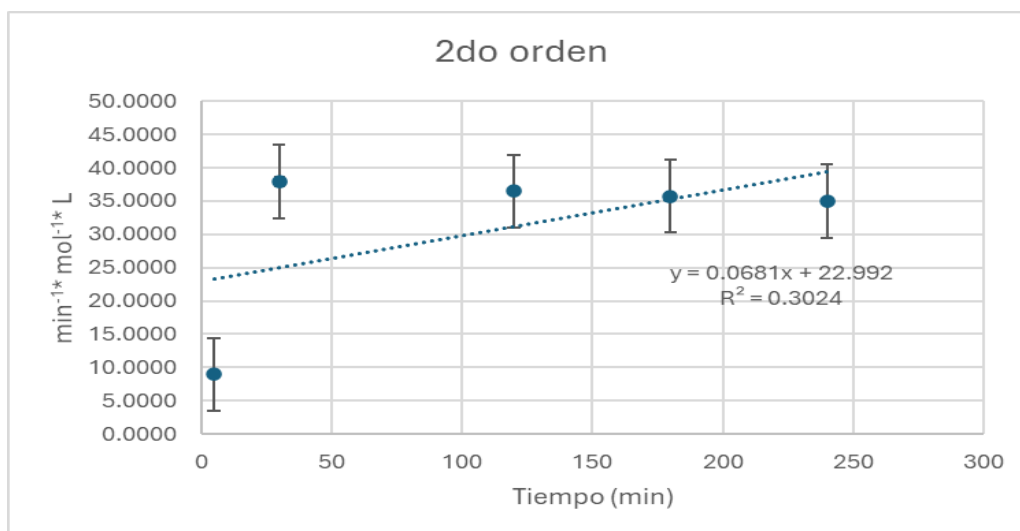
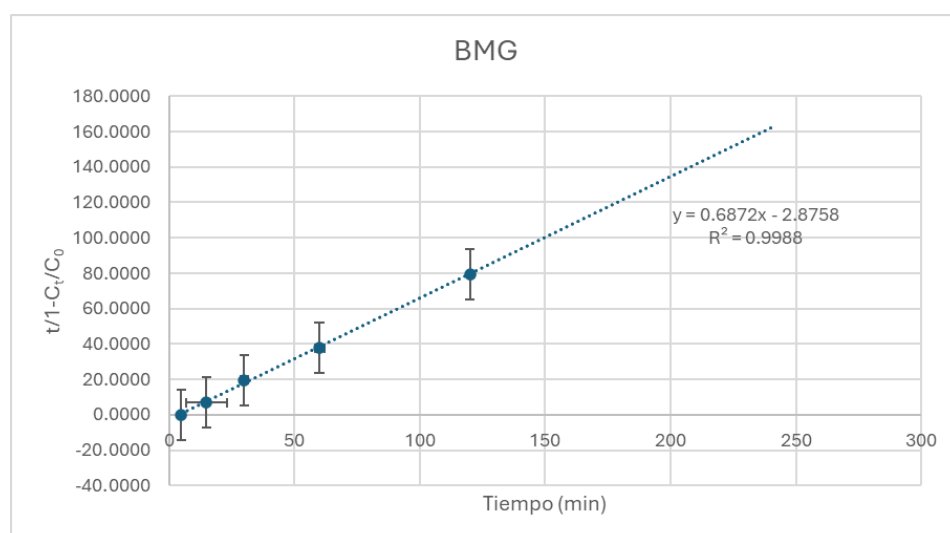


Figura 3.24 Ajuste del experimento catálisis solar al modelo cinético de primer orden



**Figura 3.25 Ajuste del experimento catálisis solar al modelo cinético de segundo orden**



**Figura 3.26 Ajuste del experimento catálisis solar al modelo cinético BMG**

En las figuras 3.27, 3.28, 3.29 y 3.30 se muestran los gráficos correspondientes al ajuste de los resultados obtenidos del experimento de oxidación para los modelos cinéticos propuestos por el uso de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

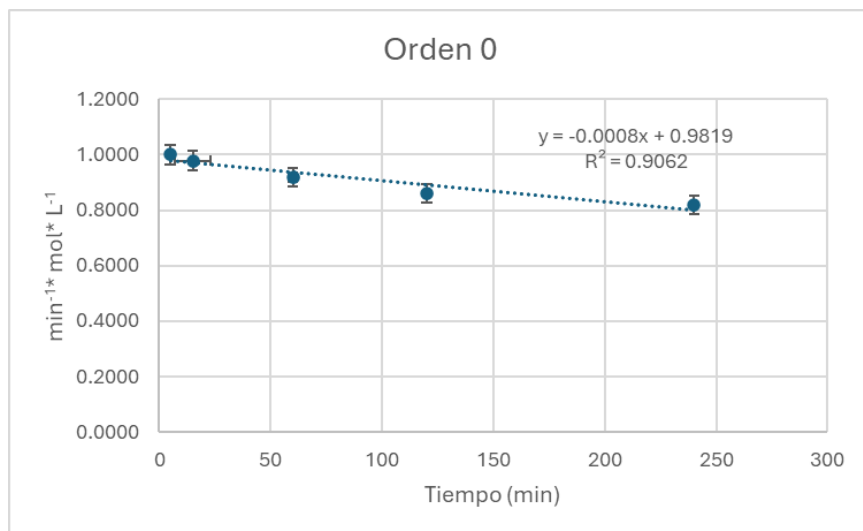


Figura 3.27 Ajuste del experimento de oxidación al modelo cinético de orden cero

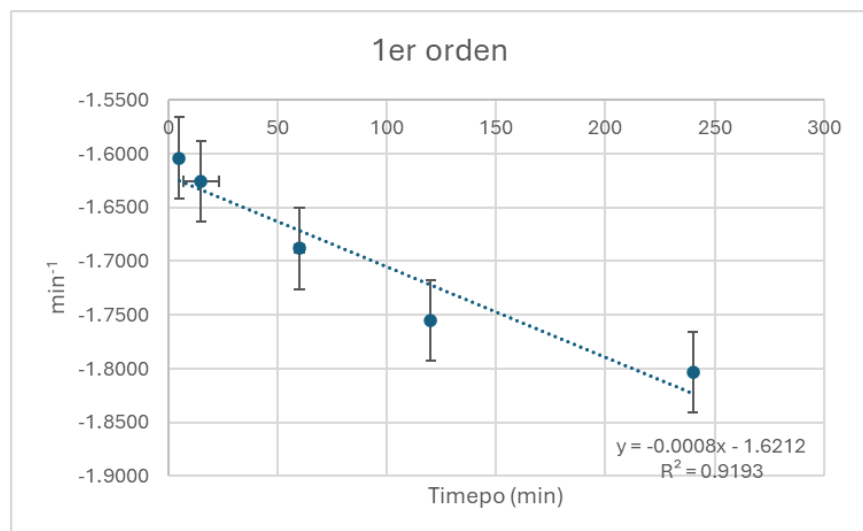
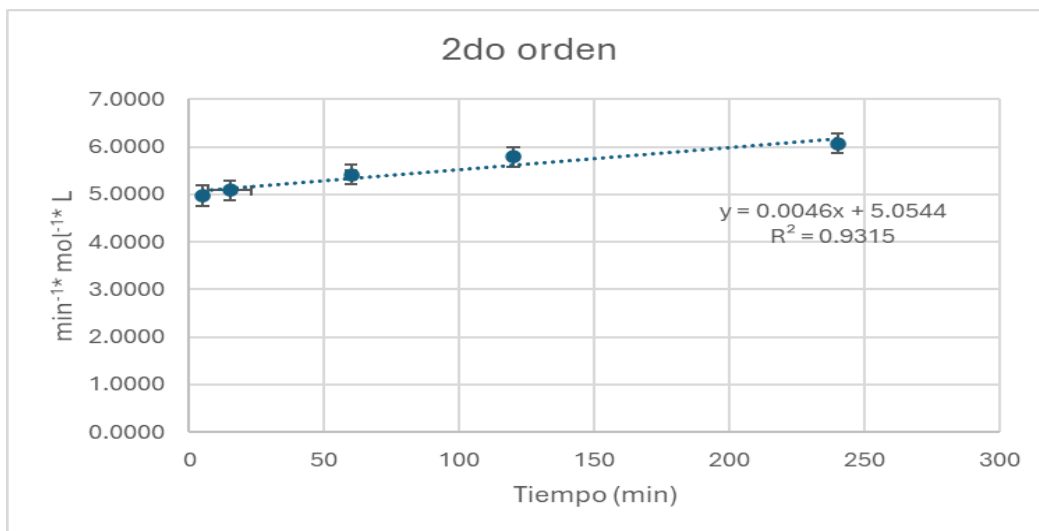
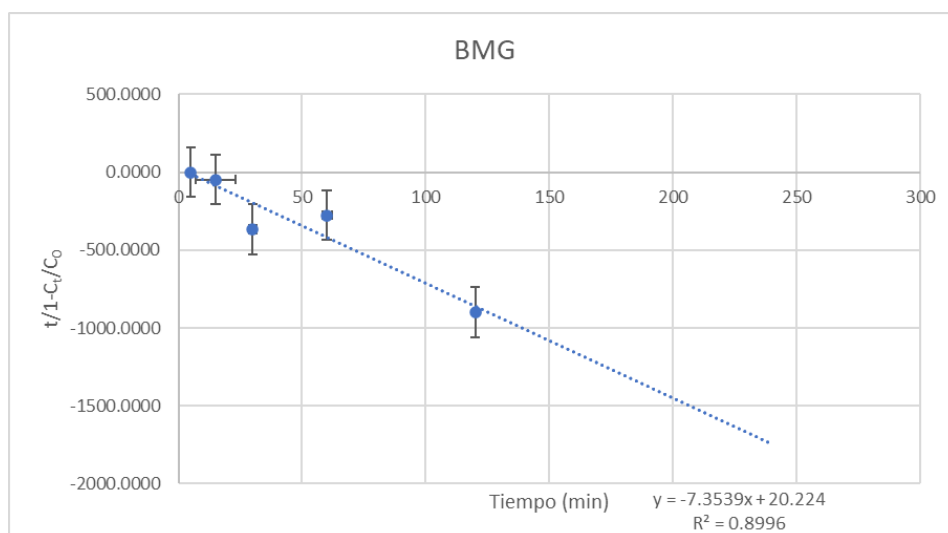


Figura 3.28 Ajuste del experimento de oxidación al modelo cinético de primer orden



**Figura 3.29 Ajuste del experimento de oxidación al modelo cinético de segundo orden**



**Figura 3.30 Ajuste del experimento de oxidación al modelo cinético BMG**

Para el experimento de adsorción el ajuste de los resultados a los modelos cinéticos propuestos se muestra en las figuras 3.31, 3.32, 3.33 y 3.34. por la aplicación de la Z-Fe sin agregar agente oxidante, con el fin de demostrar si el material catalítico por sí mismo funcionaba como adsorbente del contaminante, sin embargo, los resultados muestran que no es conveniente utilizarlo como adsorbente para la eliminación del colorante.

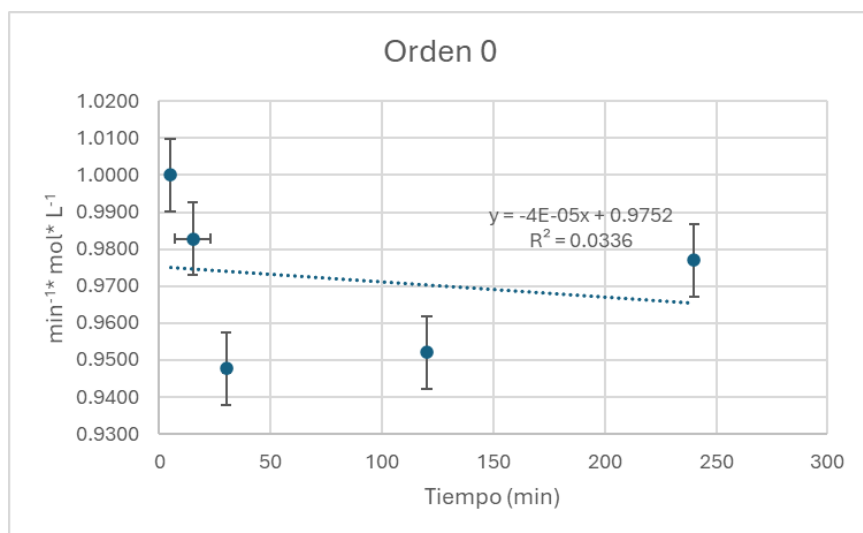


Figura 3.31 Ajuste del experimento de adsorción al modelo cinético de orden cero

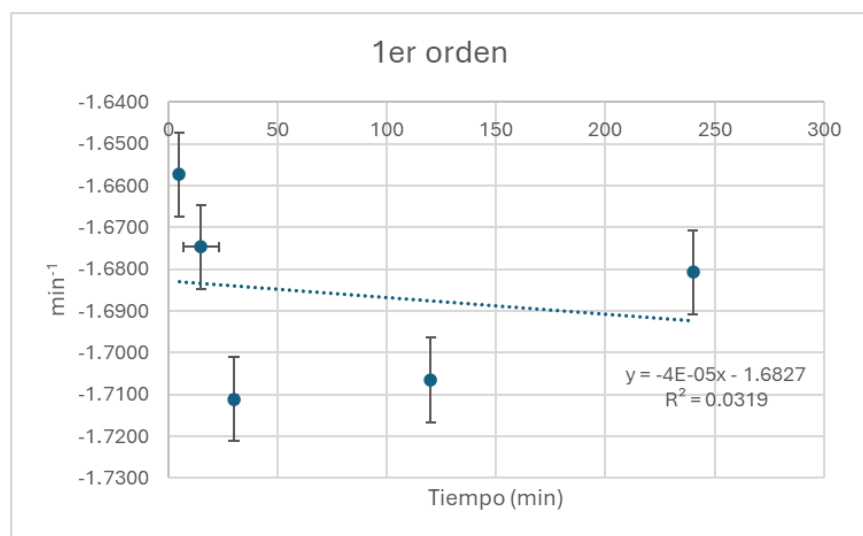
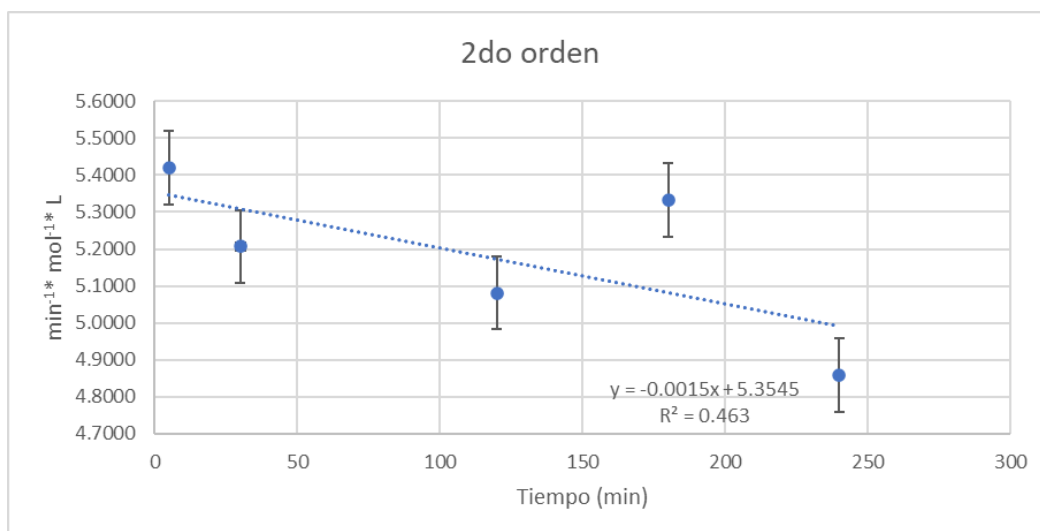
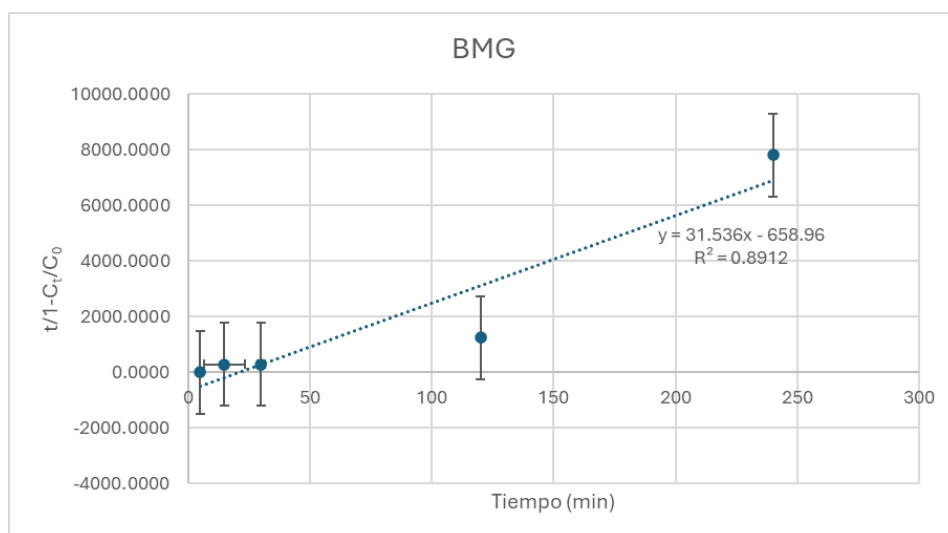


Figura 3.32 Ajuste del experimento de adsorción al modelo cinético de primer orden



**Figura 3.33 Ajuste del experimento de adsorción al modelo cinético de segundo orden**



**Figura 3.34 Ajuste del experimento de adsorción al modelo cinético BMG**



En las figuras 3.35, 3.36, 3.37 y 3.38 se muestran los gráficos de ajuste para el experimento de catálisis donde se observan los resultados obtenidos por la aplicación de proceso fenton heterogéneo a los diferentes modelos cinéticos propuestos.

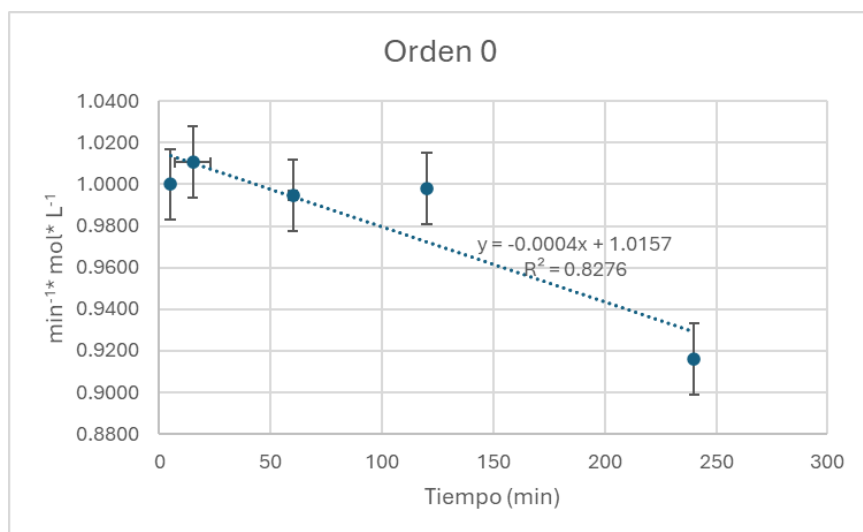


Figura 3.35 Ajuste del experimento de catálisis al modelo cinético de orden cero

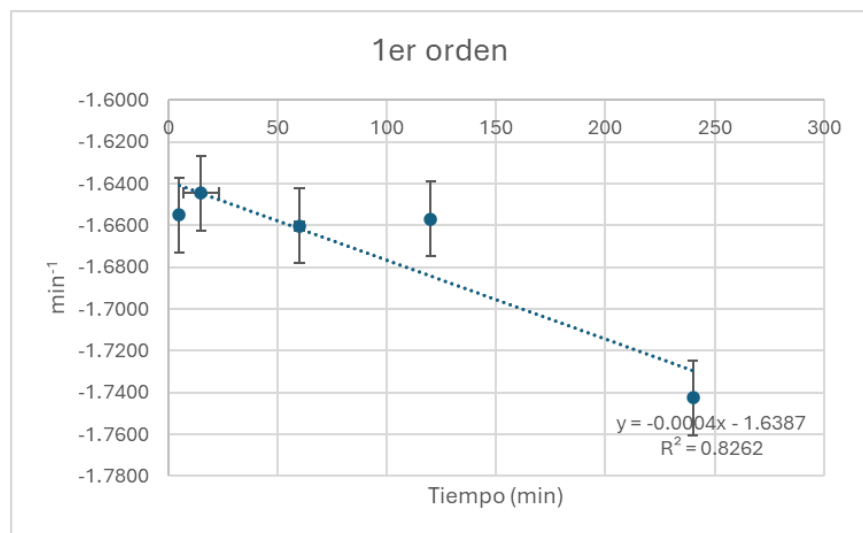
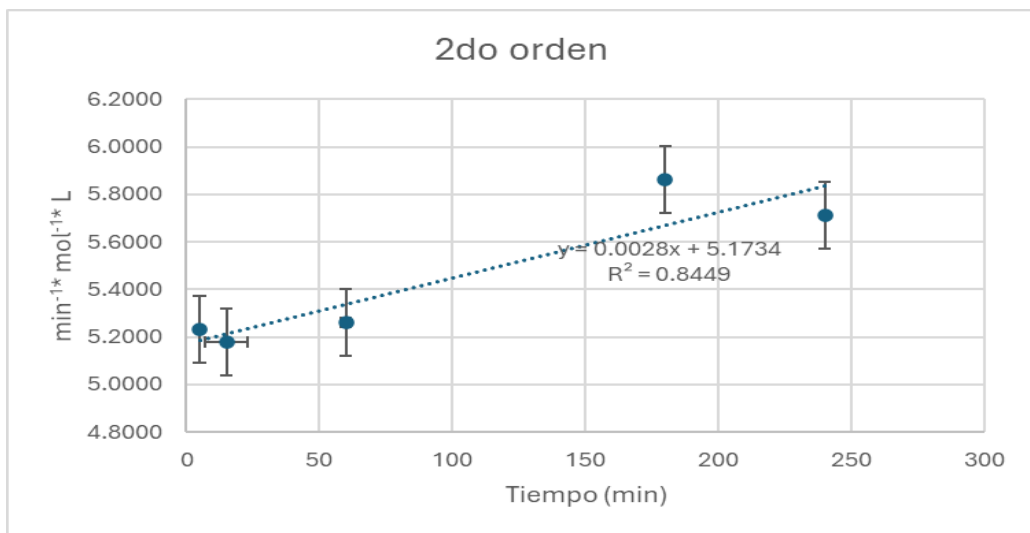
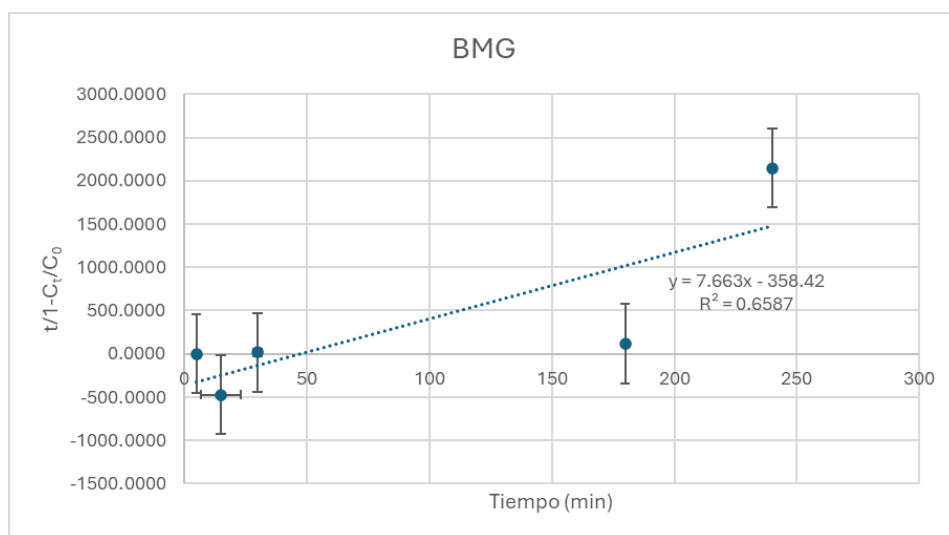


Figura 3.36 Ajuste del experimento de catálisis al modelo cinético de primer orden



**Figura 3.37 Ajuste del experimento de catálisis al modelo cinético de segundo orden**



**Figura 3.38 Ajuste del experimento de catálisis al modelo cinético de BMG**

Se muestran los gráficos de ajuste para el experimento de foto degradación donde se observan los resultados obtenidos por la sola exposición del colorante a radiación solar a los diferentes modelos cinéticos propuestos, mostrados en las figuras 3.39, 3.40, 3.41 y 3.42.

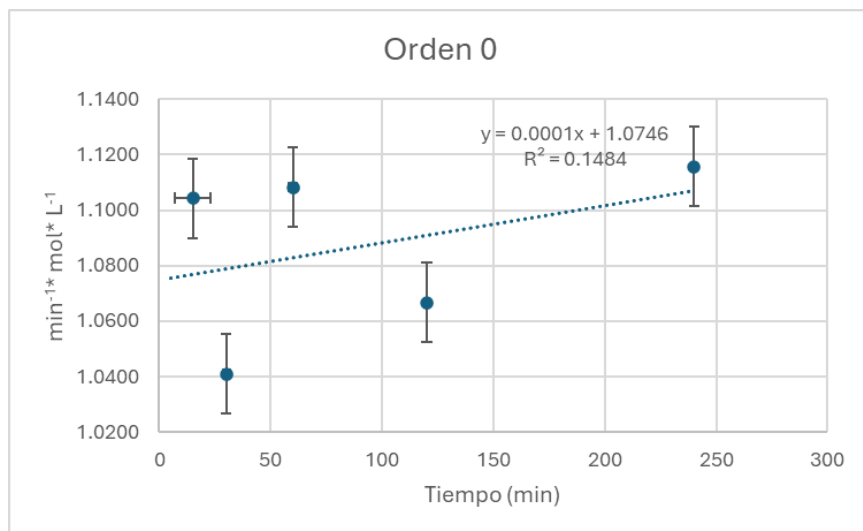


Figura 3.39 Ajuste del experimento de foto degradación al modelo cinético de orden cero

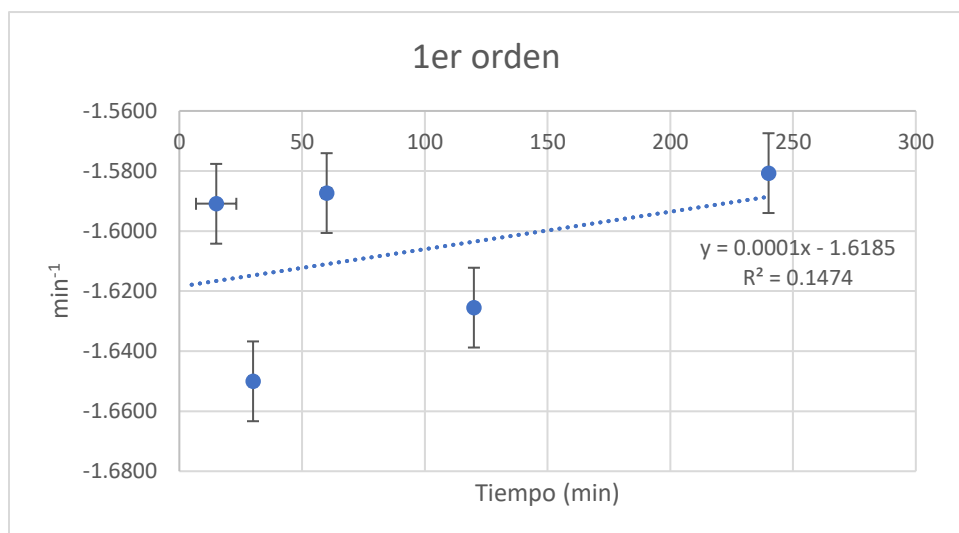
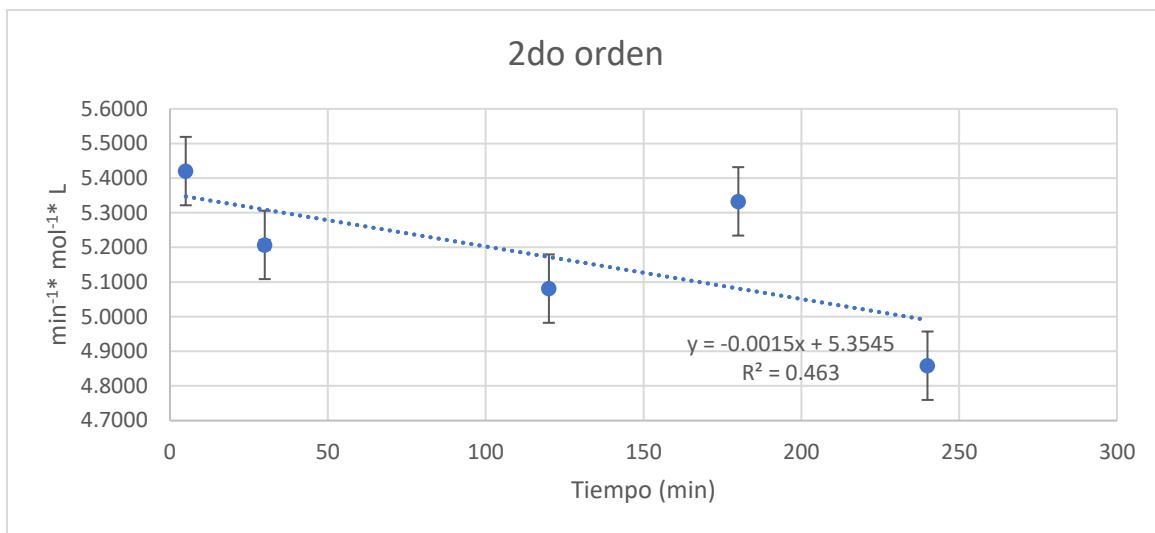
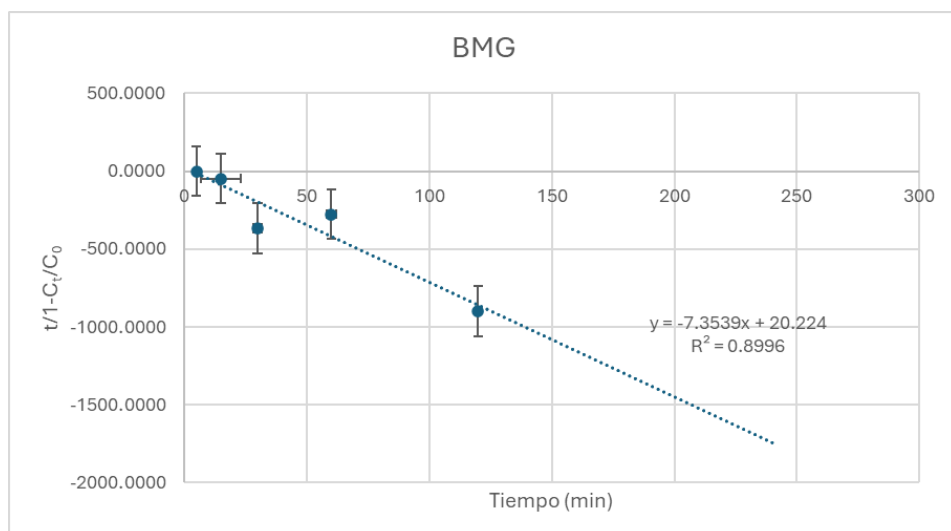


Figura 3.40 Ajuste del experimento de foto degradación al modelo cinético de primer orden



**Figura 3.41 Ajuste del experimento de foto degradación al modelo cinético de primer orden**



**Figura 3.42 Ajuste del experimento de foto degradación al modelo cinético de primer orden**

Los modelos cinéticos pretenden estudiar la velocidad de las reacciones químicas y los factores que la afectan, y a través del ajuste lineal de los resultados observar el comportamiento de reacción de los diferentes tratamientos utilizados y su eficiencia.

El orden de reacción indicaría la dependencia de la velocidad de reacción con respecto a alguno de los reactivos, para el caso de las reacciones de orden cero la velocidad de reacción no depende de la concentración de alguno de los reactivos, es decir la velocidad es independiente de la cantidad de reactivo que se tenga. En el caso de las reacciones de orden uno se infiere que la velocidad de reacción depende de la concentración de alguno de los reactivos. Para el caso de las reacciones de segundo orden la ley nos dice que la velocidad de reacción dependerá directamente de la concentración de ambos reactivos (el peróxido de hidrogeno y la concentración del colorante).

La descripción matemática del modelo BMG a la cual tuvieron ajuste los resultados obtenidos del tratamiento foto-Fenton heterogéneo solo permite observar la velocidad de reacción en el proceso de degradación del colorante, pero sin obtener información precisa de la interacción entre los reactivos participantes de la reacción. Dicho de otro modo, solo permite justificar el cambio de concentración inicial a través del tiempo por el tratamiento empleado para la remoción del colorante. La cinética permitió encontrar que a al tiempo máximo de tratamiento (4 h) la concentración final de índigo fue de  $13.32 \text{ mgL}^{-1}$ , respecto a los demás procesos evaluados de manera individual.

### 3.5 APLICACIÓN DE FOTO FENTON HETEROGÉNEO EMPLEANDO Z-FE, EN UN EFLUENTE TEXTIL

La aplicación del tratamiento foto-Fenton heterogéneo propuesto a partir de los resultados obtenidos en la parte experimental con el catalizador Z-Fe pretende tener utilidad en el tratamiento de efluentes textiles que contienen el colorante problema y una posibilidad para disminuir la contaminación ese tipo de agua residual.

Los parámetros iniciales de la muestra de efluente textil se muestran a continuación en la tabla 3.7, considerando el pH, temperatura, turbiedad, conductividad eléctrica, cloruros, DQO y color verdadero.

Tabla 3.7 Parámetros medidos en un efluente textil

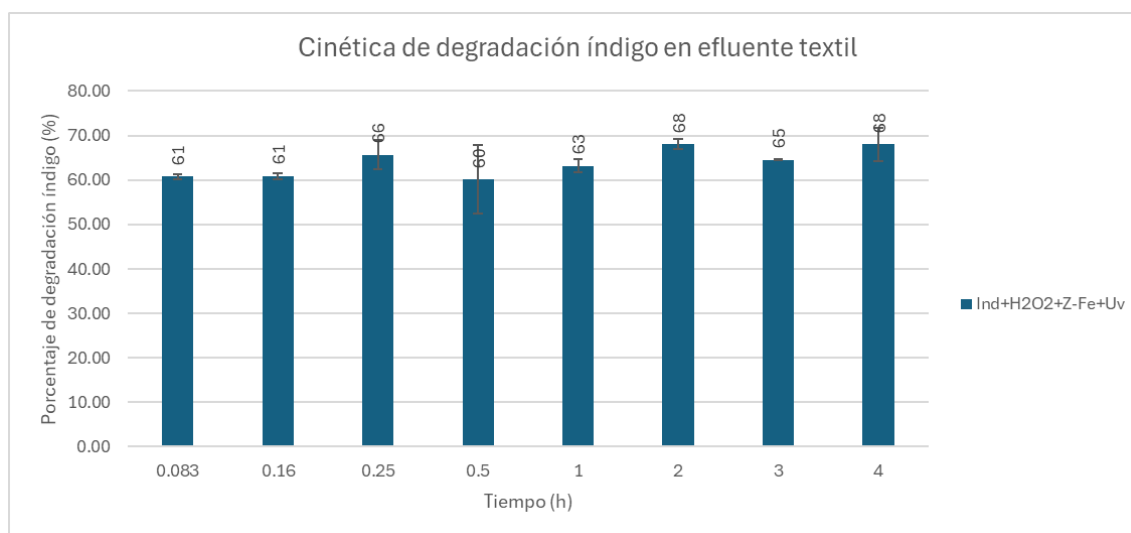
| Parámetro                                                                 | Valor  |
|---------------------------------------------------------------------------|--------|
| pH                                                                        | 11.33  |
| Temperatura (°C)                                                          | 21.67  |
| Turbiedad (FAU)                                                           | 331.33 |
| Conductividad eléctrica ( $\mu\text{S/cm}$ )                              | 4518   |
| Cloruros ( $\text{mg/L Cl}^{-1}$ )                                        | 16.03  |
| DQO ( $\text{mg/L}$ )                                                     | 613.33 |
| <b>Color verdadero (coeficiente espectral <math>\text{m}^{-1}</math>)</b> |        |
| 436 nm                                                                    | 11.30  |
| 525 nm                                                                    | 8.87   |
| 620 nm                                                                    | 8.62   |

De los resultados arrojados por la medición de cada uno de los parámetros, estos se compararon con los Límites Máximos Permisibles (LMP) considerados en la normativa mexicana NOM-001-SEMARNAT-2021, teniendo como hallazgos que para el valor de  $\text{pH}=11.3$  este se encuentra fuera del rango normado que es de 6-9, lo correspondiente para el valor de la temperatura indica que se encuentra por debajo del máximo que es de  $35^\circ\text{C}$ , en el caso de la turbiedad el resultado sugiere que existe una cantidad considerable de materia disuelta y presencia de partículas suspendidas y a pesar de que el parámetro no está normado actualmente y fue

sustituido por el color verdadero el cual se describe más adelante, este da una idea de la contaminación al efluente por verter este tipo de agua residual.

El valor de conductividad eléctrica de 4518  $\mu\text{S}/\text{cm}$  es cercano al obtenido experimentalmente por Gilpavas y colaboradores, 2018. La importancia del valor de  $\text{Cl}^{-1}$  se refiere a la interferencia por este ion en el POA propuesto debido a la disminución de la reactividad en el sistema foto-Fenton heterogéneo. El valor de DQO se reporta debido al valor obtenido de cloruros inferior a 1000 mg/L y el cual es un parámetro que detecta contaminantes orgánicos no biodegradables. Finalmente, para los resultados obtenidos del análisis referente al color verdadero los coeficientes espectrales obtenidos superan los límites indicados por la normativa previamente citada.

Para la aplicación del proceso foto-Fenton heterogéneo se modificó el pH para hacer eficiente la aplicación del POA ajustando el valor hasta un pH=7. Los resultados de la cinética de degradación se muestran en la figura 3.43.



**Figura 3.43 Cinética de degradación de índigo en efluente textil**

Como se observa en la cinética el proceso foto-Fenton heterogéneo resultó ser eficiente para la muestra de efluente textil al conseguir una remoción del 60% a partir de 0.083 horas de tratamiento y obtener hasta un 68% a partir de las 2 horas disminuyendo la concentración final del colorante en la muestra problema. Los resultados obtenidos sin el ajuste de pH arrojaron un resultado de solo el 12.80% de degradación al tiempo máximo de tratamiento de 4 h, que en comparativa con los resultados previamente observados en la figura 3.43 se concluye que el ajuste del pH es fundamental para obtener una mejor eficiencia del proceso empleado para generar mayores porcentajes de degradación del agente contaminante.

## 4. CONCLUSIONES

El material zeolítico tipo clinoptilolita fue satisfactoriamente modificado mediante un proceso de intercambio iónico a reflujo a zeolita férrica (Z-Fe), esto fue comprobado mediante las técnicas espectroscópicas FTIR, TGA/DSC, PZC, MEB/EDS, XPS BET, AAS y BET.

El análisis FTIR permitió observar la permanencia de bandas para los enlaces que muestran la conservación de la estructura del material zeolítico tipo clinoptilolita utilizado de forma inicial y la aparición de bandas típicas de la zeolita sódica y bandas típicas del material zeolítico férrico Z-Fe donde óxidos de hierro están presentes en el catalizador obtenido.

El catalizador Z-Fe mediante TGA, reveló pérdidas de masa típicas higroscópicas (11.06 %) de agua intersticial y materia orgánica (5.354 %). Respecto al análisis DSC, Z-Fe, presenta 4 transiciones térmicas de carácter endotérmico; atribuidas a la eliminación de agua y descomposiciones orgánicas ocurridas alrededor de los 100 °C y los 650 °C afirmadas por TGA y DSC.

El punto cero de carga encontrado para Z-Nat fue de  $\text{pH}_{\text{PZC}} = 9.07$ , y los valores para el  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  de Z-Na y Z-Fe fueron de  $\text{pH}_{\text{PZC}} = 9.99$  y  $9.65$  respectivamente. Lo cual es indicativo de que, por debajo de este valor de pH para los materiales, la superficie estará cargada positivamente presentando un potencial de interacción con partículas de carga negativa.

El análisis MEB obtenido para los tres materiales (Z-Nat, Z-Na y Z-Fe) permitió observar que de forma superficial para el caso de los tres materiales se conserva la morfología típica de la zeolita y según EDS se encontraron elementos típicos de los materiales minerales zeolíticos. EDS mostro que el hierro añadido por acondicionamiento de la zeolita fue incorporado satisfactoriamente sobre Z-Fe para su empleo como catalizador en la reacción tipo Fenton heterogénea, donde el contenido de hierro para Z-Fe fue del 23 % en la Z-Fe. El dato del contenido de hierro fue cuantificado por AAS encontrando 17.92 mg/g en Z-Fe. Es interesante hacer notar que acorde con la energía obtenida del análisis XPS esta corresponde con la energía de unión de electrones para el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  con un valor de Fe 2p<sub>3/2</sub> en el intervalo de 710.7 a 70.9 eV, indicando que el estado de oxidación para el hierro es  $\text{Fe}^{3+}$  en el catalizador Z-Fe.

El análisis BET reveló una isoterma de adsorción tipo II y una histéresis tipo H3, deduciendo la forma del poro tipo laminar o de rendijas. Para el material catalítico Z-Fe se obtuvieron valores de  $V_p = 0.1604 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,  $\varnothing_p = 6.8026 \text{ nm}$  y  $A_s = 94.289 \text{ m}^2/\text{g}$ , lo cual clasifica al material como meso-macroporoso. Las fases cristalinas encontradas por DRX utilizado en el material catalítico Z-Fe sugieren una composición en su mayoría asociada a zeolita tipo clinoptilolita, también se identificaron picos adicionales en el difractograma que se atribuyen a la presencia

de cuarzo presente como impureza en el material, lo cual indica que la estructura original se mantuvo durante la obtención del material catalítico.

El azul índigo presentó una banda de absorbancia máxima a 695 nm longitud de onda que fue usada para realizar la curva de calibración del colorante y con ello evaluar de la degradación de azul índigo a través de la medición en UV/VIS, para lo cual después de las pruebas se obtuvo que el porcentaje máximo de degradación fue con el tratamiento de foto-Fenton heterogéneo con un 90% de degradación en un tiempo de 4 h.

El tratamiento de foto-Fenton heterogéneo resultó el más eficiente con porcentajes de degradación altos desde los 15 minutos. Los resultados de los experimentos de degradación foto-Fenton heterogéneo, oxidación, adsorción, Fenton heterogéneo y foto degradación fueron sometidos a modelos matemáticos de modelos cinéticos de orden cero, primer orden y segundo orden, sin encontrar correlación con alguno. El coeficiente de correlación más alto se obtuvo del tratamiento foto-Fenton heterogéneo con modelo BMG obteniendo una  $r^2$  de 0.9988 y una relación superior (1/m) de 0.0979 describiendo la velocidad de reacción del tratamiento.

El proceso foto-Fenton heterogéneo en comparativa con el proceso fenton heterogéneo resulta más eficiente en la degradación del colorante azul índigo mostrando resultados más eficientes en el porcentaje de degradación por la exposición a radiación solar, indicando que el catalizador preparado es fotocatalítico, funciona a pH cercanos a la neutralidad y requiere un volumen mínimo de agente oxidante para activarse.

Los resultados obtenidos de la aplicación del proceso foto-Fenton heterogéneo a las 2 horas de tratamiento tuvieron como resultado un 68% de degradación del colorante indicando eficiencia en el proceso de tratamiento propuesto. Por lo tanto, el POA propuesto puede ser considerado como una técnica atractiva en el tratamiento de efluentes textiles.



## REFERENCIAS

Ahmad, B., Dilshad, M.R., Haider, B. *et al.* (2022). Synthesis of novel fly ash based geo-polymeric membranes for the treatment of textile waste water. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* Vol 9, 6117–6126.

Acero Julieth A., Avendaño-Sánchez Amalia, Bermúdez-Castañeda Ángela (2022). Evaluation of the Fenton process for the treatment of a colored synthetic solution using mill scale. *Volumen 25*.

Aranda Figueroa Ma. Guadalupe (2019). Estudio termodinámico de la remoción amigable de azul índigo en solución empleando *Coriandrum sativum*. Tesis Maestría en Ingeniería Ambiental y Tecnologías Sustentables. Universidad Autónoma del Estado de Morelos. 30-57.

Armas R. Fernando J. (2007). Preparación y caracterización de catalizadores bimetálicos bifuncionales de tipo Pd-Cu/HY a partir de una zeolita “Y” comercial. Universidad Central de Venezuela. Trabajo especial de grado para Ingeniero Químico.

Álvarez-García S. *et al.* (2020). Removal of triclosan by CTAB-modified zeolite-rich tuff from aqueous solutions. *MRS Advances*. 5(62):1-8.

Al-Tohamya Rania, S. Alia,b Sameh, Lic Fanghua, Okashad Kamal M., Mahmoudb Yehia A.-G., Elsamahya Tamer, Jiaoa Haixin, Fua,e Yinyi, Sun Jianzhong (2022). A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. Volumen 231.

Arbona Cabrera Mercedes, Cabrera Estrada Isabel, Rosa Dominguez Rosa R. (2018). Propuesta de medidas de producción mas limpias para el proceso de teñido en la textilera “Desembarco del Granma”. *Centro azúcar*. Vol. 45. ISSN 2223-4861.

Ataei Mahshid, Maghsoudi Armin Salek, Hassani Shokoufeh (2024). Dyes and colorants, Editor(s): Philip J. Wexler, *Encyclopedia of Toxicology (Fourth Edition)*, Academic Press.

Athitaya Changduang, Parinda Thayanukul, Patiparn Punyapalakul, Tawan Limpiyakorn (2025). Application of heterogeneous Fenton-like reaction with modified zeolite for removal of antibiotics, antibiotic-resistant bacteria, and antibiotic-resistant genes from swine farm wastewater. *Journal of Environmental Management*, Volume 384.

Avinash P. Manian, Mueller Sophia , Bechtold Thomas, Pham Tung (2023). Quantification of indigo on denim textiles as basis for jeans recycling. *Dyes and Pigments*. Volumen 216.

Banat Ibrahim M., Nigam Poonam, Singh Dattel, Marchant Roger (1996). Microbial decolorization of textile-dyecontaining effluents: A review, *Bioresource Technology*, Vol. 58, 217-227.

Bencheqroun Zineb, Sahin Nihat E., Soares Olívia S.G.P., Pereira Manuel F.R., Zaitan Hicham, Nawdali Mustapha, Rombi Elisabetta, Fonseca António M., Parpot Pier, Neves Isabel C. (2022). Fe(III)-exchanged zeolites as efficient electrocatalysts for Fenton-like oxidation of dyes in aqueous phase. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. Volume 10.

Barroso Benavente Ignacio (2020). Termogravimetría. Fundamentos y aplicaciones. Netzsch, Analyzing and testing. University Carlos III of Madrid, Spain, Leganés.

Castrillón Rendón Leidy, Carmona Ramírez Margarita, López Ocampo Carlos, López González Federico, Uribe Cuartas Beatriz, Mendoza Roca José Antonio (2024). Efficient bioremediation of indigo-dye contaminated textile wastewater using native microorganisms and combined bioaugmentation-biostimulation techniques. *Chemosphere*. Volume 353.

Changduang Athitaya, Thayanukul Parinda, Punyapalakul Patiparn, Limpiyakorn Tawan (2025). Application of heterogeneous Fenton-like reaction with modified zeolite for removal of antibiotics, antibiotic-resistant bacteria, and antibiotic-resistant genes from swine farm wastewater. *Journal of Environmental Management*. Volumen 384.

Chowdhury Mir Ferdous, Khandaker Shahjalal, Sarker Forkan, Islam Aminul, Rahman Mir Tamzid, Awual Md. Rabiul (2020). Current treatment technologies and mechanisms for removal of indigo carmine dyes from wastewater: A review. *Journal of Molecular Liquids*. Volume 318.

Costafreda Mustelier Jorge Luis (2014). Tectosilicatos con características especiales: Las zeolitas naturales, 4-10.

Cortazar Martínez Adriana, Coronel Olivares Claudia, Escalante Lozada Adelfo, González Ramírez César (2012). Biotecnología aplicada a la degradación de colorantes de la industria textil. *Universidad y Ciencia*, Volumen 28.

Curi Adilson, J. V. Granda Wilmer, M. Lima Hernani y T. Sousa Wilson (2006). Las Zeolitas y su aplicación en la descontaminación de efluentes mineros, 2-5.

Dong C., Ji, J., Shen, B., Xing, M., & Zhang, J. (2018). Enhancement of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> decomposition by the co-catalytic effect of WS<sub>2</sub> on the Fenton reaction for the

synchronous reduction of Cr (VI) and remediation of phenol. *Environmental science & technology*, Vol. 52, 11297-11308.

Eroi Sévérin N'goran, Ello Aimé Serge, Diabaté Donourou, Osseonon Diby Benjamin (2021). Heterogeneous  $\text{WO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  system for degradation of Indigo Carmin dye from aqueous solution. *South African Journal of Chemical Engineering*. Volumen 37, 53-60.

Favvas Evangelos P., Tsanaktsidis Constantinos G., Sapalidis Andreas A., Tzilantonis George T., Papageorgiou Sergios K., Mitropoulos Athanasios Ch. Clinoptilolite (2016). a natural zeolite material: Structural characterization and performance evaluation on its dehydration properties of hydrocarbon-based fuels. *Microporous and Mesoporous Materials*. Volume 225, 385-391.

Gallego Ramírez Carolina, Rubio Clemente Ainhoa (2021). Removal of dyes in water from the textile industry through the use of biochar. *Afinidad*. Volumen 596, 98-107.

Gallego Ramírez Carolina, Rubio-Clemente Ainhoa (2021). Removal of dyes in water from the textile industry through the use of biochar. *Grupo de Investigación Energía Alternativa (GEA)*.

García José Alejandro Ricardo (2022). Estudio de sorción de níquel (II) sobre la zeolita natural cubana tipo clinoptilolita. Universidad de la Habana. Facultad de Química. Instituto de Ciencias y Tecnología de materiales. Habana, Cuba.

García Julián Camilo, Castellanos María Paula, Uscátegui Ángela, Fernández Jorge, Pedroza Aura Marina, Daza Carlos Enrique (2012). Removal of synthetic dyes by fenton process using activated carbon-supported  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  obtained from rose remnants. *Universitas Scientiarum*, Volumen 17.

García-Rodríguez, O., Bañuelos, J. A., El-Ghenymy, A., Godínez, L. A., Brillas, E., & Rodríguez-Valadez, F. J. (2016). Use of a carbon felt-iron oxide air-diffusion cathode for the mineralization of Malachite Green dye by heterogeneous electro-Fenton and UVA photoelectro-Fenton processes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 767, 40-48.

García Rodríguez Orando (2016). Hierro Soportado En Sólidos Como Fuente De Hierro Para El Proceso Fenton, Electro-Fenton Y Foto-Electrofenton: ¿Una Verdadera Generación Heterogénea Del Reactivo Fenton O Simplemente Un Proceso Homogéneo? Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica. CONACYT, 16-21.

Garrido Fariña Germán Isauro, Cornejo Cortés Miguel Ángel, López Pérez Verónica María (2021). Colorantes para laboratorios en ciencias básicas. Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán.

Quynh Ho Gia, Thanh Huynh Van, Nguyen Thi Truc Phuong, Nguyen Phuc Thanh Duy, Hung Lam Hoa, Dung Nguyen Van, Ngo Tran Hoang Duong, Long Nguyen Quang (2023). Rapid removal of methylene blue by a heterogeneous photo-Fenton process using economical and simple-synthesized magnetite–zeolite composite, *Environmental Technology & Innovation*, Volume 31.

Gilpavas Edison, Arbeláez-Castaño Paula Eliana, Medina-Arroyave José David, Gómez-Atehortua Carlos Marío (2018). Treatment of industrial textile wastewater by chemical coagulation coupled with fenton processes intensified by low frequency ultrasound. *Revista internacional de contaminación ambiental*. Vol 34.

Gupta, R., Pandit, C., Pandit, S. *et al.* (2022). Potential and future prospects of biochar-based materials and their applications in removal of organic contaminants from industrial wastewater. *J Mater Cycles Waste Manag*. Vol 24, 852–876.

González Mancera Guillermina, Noguez Amaya Ma. Eugenia (2006). *Principios de Microscopia Electrónica de Barrido y Microanálisis por Rayos X*. Universidad Nacional Autónoma de México. Departamento de ingeniería Química y Metalurgia.

Hassan Mohammad M., Carr Christopher M. (2018). A critical review on recent advancements of the removal of reactive dyes from dyehouse effluent by ion-exchange adsorbents, *Chemosphere*, Vol. 209.

Hartmann, M., Kullmann, S., & Keller, H. (2010). Wastewater treatment with heterogeneous Fenton-type catalysts based on porous materials. *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 41.

Julia Mocquard, Anne-Cécile Le Lamer, Paul-Louis Fabre, Céline Mathieu, Clément Chastrette, Adrien Vitrai, Virginie Vandenbossche (2022). Indigo dyeing from *Isatis tinctoria* L.: From medieval to modern use. *Dyes and Pigments*. Volumen 207.

Kamal Sanarya K., Abbas Ammar S. (2023). Decrease in the organic content of refinery wastewater by photocatalytic Fenton oxidation using iron-doped zeolite: Catalyst preparation, characterization, and performance. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, Volume 193.

Khattab Tawfik A., Abdelrahman Meram S., Rehan Mohamed (2019). *Environmental Science and Pollution Research*. Vol. 27. 3803-3818.

Lanjwani Muhammad Farooque, Tuzen Mustafa, Khuhawar Muhammad Yar, Saleh Tawfik A. (2023). Trends in Photocatalytic Degradation of Organic Dye Pollutants Using Nanoparticles: A Review, *Inorganic Chemistry Communications*.

Liu De-Qian, Huang Chihchi, Huang Yu-Jen, Hsieh Ping-Heng, Lee Mengshan (2023). Technological suitability and improvement for shaping environmental performance: A life cycle perspective on Fenton-based wastewater treatment processes, *Journal of Cleaner Production*, vol. 428.

León Alcantar Ernesto (2023). Nanotecnología aplicada a la modificación de zeolita clinoptilolita para la remoción de plomo en agua. Tesis de doctorado. Universidad Autónoma de Baja California. Facultad de ingeniería, Arquitectura y Diseño. Maestría y Doctorado en Ciencias e Ingeniería.

Li Yu, Cheng Hefa (2021). Chemical kinetic modeling of the degradation of organic pollutants in Fenton and solar photo-Fenton processes. Revista del Instituto de Ingenieros Químicos de Taiwan. Volumen 123.

Mashkoo Fouzia, Nasar Abu (2020). Magsorbents: Potential candidates in wastewater treatment technology – A review on the removal of methylene blue dye, Journal of Magnetism and Magnetic Materials. Vol. 500.

Marcano Deanna (2018). Introducción a la química de los colorantes. Academia de Ciencia Físicas, Matemáticas y Naturales, Caracas, Venezuela. Segunda Edición, 69-72.

Montes-Luna A. de 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  $\text{Ca}^{+}$  por distintos métodos fisicoquímicos para su posible aplicación en procesos de separación de gases. Superficies y vacío. Volumen 28. ISSN 1665-3521.

Nga Phan Thi To, Nikoloski Aleksandar N., Bahri Parisa Arabzadeh, Li Dan (2019). Enhanced removal of organic using  $\text{LaFeO}_3$ -integrated modified natural zeolites via heterogeneous visible light photo-Fenton degradation. Journal of Environmental Management. Volume 233. Pages 471-480.

Nguyen Thai Anh, Juang Ruey-Shin (2013). Treatment of waters and wastewaters containing sulfur dyes: A review. Chemical Engineering Journal. Volumen 219. 109-117.

Ocampo Gaspar Maribel (2018). Proceso Fenton como sistema catalítico heterogéneo: estudio experimental con diferentes precursores de hierro. Tesis doctorado. Universidad Nacional Autónoma de México. Programa de maestría y doctorado en ingeniería.

Obando Papamija Manuel Alejandro (2017). Fundamentación teórica de la espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier. Tesis Licenciatura. Universidad del Cauca, Facultad de Ciencias Naturales, Exactas y de la Educación. Departamento de Física. Popayan, Colombia.

Pabón S. E., Benítez R., Sarria R.A., Gallo J. A. (2021). Water contamination by heavy metals, analysis methods and removal technologies. A review. Entre Ciencia e Ingeniería. Vol. 14, no. 27, pp. 9-18.

Quintero Luz y Cardona Santiago (2009). Tecnologías para la decoloración de tintes índigo e índigo carmín. Escuela de Geociencias y medio ambiente. Facultad de Minas, Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín, 2-11.

Rendón-Castrillón Leidy, Ramírez-Carmona Margarita, Ocampo-López Carlos, González-López Federico, Cuartas-Uribe Beatriz, Mendoza-Roca José Antonio (2023). Treatment of water from the textile industry contaminated with indigo dye: A hybrid approach combining bioremediation and nanofiltration for sustainable reuse. Case Studies in Chemical and Environmental Engineering. Volumen 8.

Ricardo Linarte Jesús Blanco (1976). Catálisis fundamentos y aplicaciones industriales. Editorial Trillas, México, 1ra edición.

Rodríguez Fernández Jorge (2011). Técnicas de difracción y termogravimetría para la determinación estructural de materiales. Ensayo, Granada, España.

Rubio-Clemente Ainhoa, L-Chica Edwin, Peñuela Gustavo A. (2014). Application of Fenton process for treating petrochemical wastewater. Ingeniería y competitividad. Volumen 16.

Shangguan Zichen, Yuan Xingzhong, Jiang Longbo, Zhao Yanlan, Qin Lei, Zhou Xuerong, Wu Yan, Chew Jia Wei, Wang Hou (2022). Zeolite-based Fenton-like catalysis for pollutant removal and reclamation from wastewater. Chinese Chemical Letters. Volumen 33. 4719-4731.

Shankar Sripriya Nannu, Dinakaran Divakar Raj, Chandran Dinesh Kumar, Mantha Gopikrishna, Srinivasan Bhuvaneswari, Nyayiru Kannaian Udaya Prakash (2023). Adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamics of a textile dye V5BN by a natural nanocomplex material: Clinoptilolite, Energy Nexus, Volume 10.

SEMARNAT, Secretaria del Medio Ambiente y Recursos Naturales (2010). Agua residual que recibe tratamiento. Recuperado de la URL: [https://apps1.semarnat.gob.mx:8443/dgeia/indicadores\\_verdes16/indicadores/03\\_capital/3.1.5.html](https://apps1.semarnat.gob.mx:8443/dgeia/indicadores_verdes16/indicadores/03_capital/3.1.5.html)

SEMARNAT, Secretaria del Medio Ambiente y Recursos Naturales (2015). Informe del agua. Recuperado de la URL: [https://apps1.semarnat.gob.mx:8443/dgeia/informe15/tema/pdf/Cap6\\_Agua.pdf](https://apps1.semarnat.gob.mx:8443/dgeia/informe15/tema/pdf/Cap6_Agua.pdf)

SEMARNAT, Secretaria del Medio Ambiente y Recursos Naturales (2023). Semana Mundial del Agua. Recuperado de la URL: <https://www.gob.mx/semarnat/articulos/semana-mundial-del-agua-2023>

Society of dyers and colourist (SDC, 1971). The color index, 3ra. Edición, Brandford: The society of dyers and colourist.

Sundararaman Sathish, Kavitha V., Mathew Achu Joby, Seby Sreya Mariya (2018). Performance analysis of heterogenous catalyst support for the decolourisation of azo dye (Congo red) by advanced oxidation process. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*. Volumen 15. 384-389.

Thomas Nishant, Dionysiou Dionysios D., Pillai Suresh C. (2021). Heterogeneous Fenton catalysts: A review of recent advances. *Journal of Hazardous Materials*, 2-5.

Tohamy Rania Al, Ali Sameh S., Li Fanghua, Okasha Kamal M., Mahmoud Yehia A.-G., Elsamahy Tamer, Jiao Haixin, Fu Yinyi, Sun Jianzhong (2022). A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, Vol. 231.

Torres Ochoa Jorge Alejandro, Jimenéz-Islas Hugo, Osornio-Rubio Nadia Renata (2014). Evaluación del punto de carga cero de arcillas minerales tratadas térmicamente. Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química A.C. Conference paper. Puerto Vallarta, Jalisco, México.

Vizcaino Ramón Blanca Estela (1998). Identificación y caracterización de la Zeolita natural tipo Clinoptilolita. Tesis de maestría. Universidad Autónoma de Nuevo León.

Venegas Orozco Miriam Julia (2013). Oxidación de anti-inflamatorios no esteroideos presentes en agua aplicando peróxido de hidrógeno, luz solar y nanopartículas de hierro soportadas en zeolitas. Tesis de maestría. Universidad Nacional Autónoma de México.

Wang Yong, Qin Hangdao, Hao Junnan, Huang Jiming, Chang Jun, Yang Guo, Xing Bo, Wu Sizhan, Chen Jing (2025). Novel heterogeneous Fenton catalysts prepared using electrolytic manganese residue for efficient degradation of acetaminophen††Electronic supplementary information (ESI) available. *RSC Advances*, Volume 15, Issue 14. Páginas 11045-11055.

Ye Zhihong, Padilla José A., Xuriguera Elena, Brillas Enric, Sirés Ignasi (2020). Magnetic MIL(Fe)-type MOF-derived N-doped nano-ZVI@C rods as heterogeneous catalyst for the electro-Fenton degradation of gemfibrozil in a complex aqueous matrix. *Applied Catalysis B: Environmental*. Volume 266.

Yoshiko Shirata (1996). Colorantes naturales. Biblioteca Nacional de Antropología e Historia (INAH). México.

Zaharia Carmen y Suteu Daniela (2012). Textile Organic Dyes – Characteristics, Polluting Effects and Separation/Elimination Procedures from Industrial Effluents – A Critical Overview. *Environmental and Analytical Update*. 55-87.

Zaharia Carmen, Suteu Daniela, Muresan Agustin, Muresan Rodica, Popescu Alina (2009). Textile wastewater treatment by homogeneous oxidation with hydrogen peroxide. *Environmental Engineering and Management Journal*. Vol. 8. 1359-1369.

Zambrano Arévalo Alejandra María (2014). Aproximación conceptual al análisis térmico y sus principales aplicaciones. Tesis para obtener título de Magister en Ciencias Químicas. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá D.C., Colombia.

Zaruma Arias Pablo Esteban, Proal Nájera José Bernardo, Chaires Hernández Isaías, Salas Ayala Heberto Iván (2018). Los colorantes textiles industriales y tratamientos óptimos de sus efluentes de agua residual: Una breve Revisión, 2-7.

Zhang Qiongdan, Wang Qiongsheng, Wang Shiming (2020). Efficient heterogeneous Fenton-like catalysis of Fe-doped SAPO-44 zeolite synthesized from bauxite and rice husk. *Chemical Physics Letters*. Volume 753.

Zhang Wei, Yao Jiming, Mu Yuguang, Zhang Mengdi (2023). Electroflocculation of indigo dyeing wastewater from industrial production: Flocs growth and adsorption mechanism. *Arabian Journal of Chemistry*. Volumen 16.

Zhang Wei, Zhang Mengdi, Yao Jiming, Long Jiajie (2023). Industrial indigo dyeing wastewater purification: Effective COD removal with peroxi-AC electrocoagulation system. *Arabian Journal of Chemistry*. Volumen 16.

Zhu Yanping, Xie Qingru, Deng Fangxin, Ni Zhuobiao, Lin Qingqi, Cheng Liulong, Chen Xiaojuan, Qiu Rongliang, Zhu Runliang (2023). The differences in heterogeneous Fenton catalytic performance and mechanism of various iron minerals and their influencing factors: A review. *Separation and Purification Technology*. Volume 325.



## ANEXO I. CLASIFICACIÓN DE POROSIDAD IUPAC

La IUPAC clasifica los poros atendiendo a su tamaño, de acuerdo con la siguiente clasificación mostrada en la tabla I.1:

Tabla I.1 Clasificación IUPAC de acuerdo con tamaño de poro

| Tipo de poro | Tamaño   |
|--------------|----------|
| Nanoporo     | < 100 nm |
| Microporo    | < 2nm    |
| Mesoporo     | 2-50 nm  |
| Macroporo    | > 50 nm  |

Para las isothermas de adsorción la IUPAC cuenta con la siguiente clasificación mostrada en la figura I.1 y relacionadas con tabla I.2.

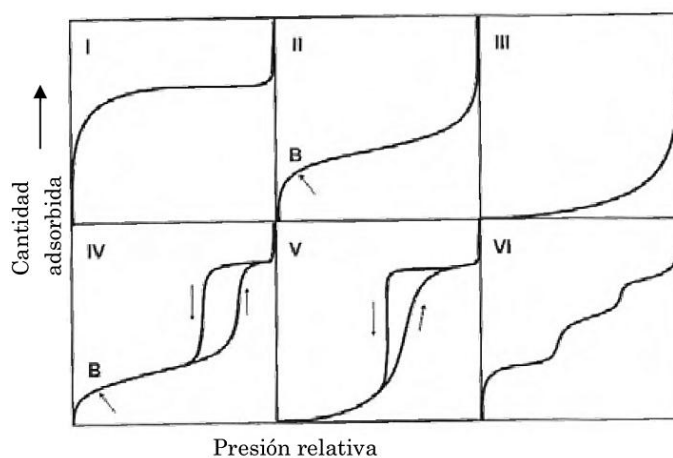


Figura I.1 Clasificación IUPAC para isothermas de adsorción

Tabla I.2 Clasificación de isothermas IUPAC

| Tipo de isoterma | Tipo de poro                                                                      |
|------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| Tipo I           | Característica de sólidos microporosos con superficie externa muy pequeña         |
| Tipo II          | Característica de sólidos no porosos o macroporosos                               |
| Tipo III         | Se presenta en materiales macroporosos                                            |
| Tipo IV          | Característica de sólidos mesoporosos                                             |
| Tipo V           | Se obtiene para materiales mesoporosos                                            |
| Tipo VI          | Representa la adsorción en multicapa de gases nobles sobre superficies no porosas |