

S.E.P

S.E.S.

Tec.N.M.

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

“REMOCIÓN DEL COLORANTE AMARILLO 6 CON
UNA ZEOLITA MODIFICADA Y SOPORTADA EN UNA
MATRIZ POLIMÉRICA”

TESIS

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

PRESENTA

SAMANTHA ORTEGA AGUIRRE

No. CONTROL: 1728M0163

DIRECTORA:

DRA. MARÍA DEL CARMEN DÍAZ NAVA

CO-DIRECTOR:

DR. MARCOS JOSÉ SOLACHE RÍOS

METEPEC, ESTADO DE MÉXICO, DICIEMBRE DE 2018



SEP
SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO
Instituto Tecnológico de Toluca

Metzpepec, Méx., **10 de noviembre de 2016**

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN
DEPI-395-1280/2016

DR. JOSÉ LUIS GARCÍA RIVAS
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
PRESENTE,

Por este medio comunicamos a usted que la Comisión Revisora designada para analizar la tesis denominada "REMOCIÓN DEL COLORANTE AMARRILLO 6 CON UN ZEOLITA MODIFICADA Y SOPORTADA EN UNA MATRIZ POLIMÉRICA", que como parte de los requisitos para obtener el grado académico de Maestra en Ciencias en Ingeniería Ambiental presenta la C. SAMANTHA ORTEGA AGUIRRE, con número de control 1728M0763 para sustentar el acto de Recepción Profesional, ha dictaminado que dicho trabajo reúne las características de contenido y calidad necesario para proceder a la impresión del mismo.

ATENTAMENTE


DRA. MARÍA DEL CARMEN DÍAZ NAVA
DIRECTORA DE TESIS


DR. MARCOS JOSÉ SOLACHE RÍOS
CO DIRECTOR DE TESIS


DR. FRANCISCO JAVIER ILESCAS
MARTÍNEZ
REVISOR


DRA. MARÍA SONIA MIRYA MARTÍNEZ
CALLEDOS
REVISORA


M. EN C. ROSA ELENA ORTEGA AGUILAR
REVISORA

LCR/mag



SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
TECNOLÓGICO NACIONAL
DE MÉXICO
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE
POSGRADO E INVESTIGACIÓN



Av. Remedación s/n Col. Agrícola Belavista, C.P. 52148
Metzpepec, Estado de México, Toluca, Dirección 507201 208 7205, Sede Académica 208 7207,
Sede de Planeación 208 7206, Sede Administrativa 208 7208, Correo 208 71 00
e-mail: info@itcnm.mx, www.toluca.itcnm.mx





SEP
SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Toluca

Meteppec, Edo. de México, 12/diciembre/2018

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN

DEPI-395-1293/2018.

ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS

C. SAMANTHA ORTEGA AGUIRRE
CANDIDATA AL GRADO DE MAESTRA EN CIENCIAS
EN INGENIERÍA AMBIENTAL
PRESENTE.

De acuerdo con el Reglamento de Titulación del Sistema Nacional de Educación Superior Tecnológica de la Subsecretaría de Educación Superior de la Secretaría de Educación Pública y habiendo cumplido con todas las indicaciones que la Comisión Revisora realizó con respecto a su Trabajo de Tesis titulado "REMOCIÓN DEL COLORANTE AMARRILLO 6 CON UN ZEOLITA MODIFICADA Y SOPORTADA EN UNA MATRIZ POLIMÉRICA", la División de Estudios de Posgrado e Investigación concede autorización para que proceda a la impresión del mismo.

Sin más por el momento, quedo de usted.

ATENTAMENTE

"Educación, Integridad y Ciencia"

DR. JOSÉ LUIS GARCÍA RIVAS
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
TECNOLÓGICO NACIONAL
DE MÉXICO
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE
POSGRADO E INVESTIGACIÓN

JLGR/magj



Av. Tecnológico S/N, Col. Agrícola Bellavista, C.P. 52149,
Meteppec, Estado de México. Tels. Dirección (01722) 208 7205, Subd. Académica 208 7207,
Subd. de Planeación 208 7206, Subd. Administrativa 208 7208, Conmut. 208 72 00
e-mail: info@toluca.tecnm.mx, www.toluca.tecnm.mx



DEDICATORIAS

A DIOS

Por permitirme lograr una meta más.

A MI MADRE

Gracias por tus consejos y cariño que me han ayudado a crecer como persona y luchar siempre por lo que quiero, gracias por enseñarme valores que me han llevado a lograr una meta más. Te quiero mucho.

A MIS AMIGOS

Carlo por siempre estar ahí, apoyarme en los buenos y malos momentos. Gracias por tu cariño, paciencia, comprensión y por creer en mí.

Lau por siempre confiar en mí, por sus consejos y ser una gran amiga en todo momento.

Jorge, Diana, Vero, Erika gracias por todos los momentos que compartimos, por su apoyo, entusiasmo, compañerismo y consejos.

A MI FAMILIA

Por apoyarme en cada momento y alentarme a seguir hacia delante, gracias por siempre estar a mi lado.

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. María del Carmen Díaz Nava, por sus consejos y el apoyo que me brindó durante el periodo que realice este proyecto de investigación.

Al Dr. Marcos José Solache Ríos por sus aportaciones, apoyo y facilidades en la realización de esta investigación.

Al Dr. Javier Illescas por su tiempo, apoyo incondicional, consejos, por permitirme ser parte de su equipo de trabajo y por siempre tenerme confianza..

Al Instituto Tecnológico de Toluca, al laboratorio de zeolitas y colorantes del LIA y a su personal por su disposición y las facilidades brindadas.

Al CONACyT por el apoyo otorgado, a través de la beca 466479 y por el financiamiento del proyecto “Cátedras-CONACyT-3056”.

A Tecnológico Nacional de México (TecNM) por el financiamiento el proyecto 6592.18

RESUMEN

Hoy en día, compuestos orgánicos, como los colorantes azoicos se han detectado en cuerpos de agua debido a su amplio uso en diferentes industrias y nula regulación

Los colorantes azoicos, como el amarillo 6, no se logran eliminar por los métodos convencionales de tratamiento de aguas residuales, debido a su amplio uso en la industria alimentaria, el vertido se da en grandes cantidades y este no solo causa un problema estético, sino que afecta la biota acuática al reducir procesos como la fotosíntesis y el desarrollo de las bacterias que participan en la degradación de las impurezas del agua, al reducir la penetración de luz solar en cuerpos de agua. Por esta razón, se han buscado alternativas para la eliminación de estos compuestos, empleando materiales de bajo costo, accesibles, eficientes y abundantes en la naturaleza como las zeolitas; que han sido objeto de investigación en la remoción de iones metálicos, amonio, aniones y compuestos orgánicos como los colorantes.

Con el propósito de ofrecer una alternativa para la remoción de colorantes, en el presente trabajo se evaluaron las propiedades de adsorción de la zeolita tipo clinoptilolita, acondicionada con FeCl_3 , HCl y mediante un tratamiento térmico, para la remoción del colorante amarillo 6 en soluciones acuosas. Además, se sintetizaron compositos alginato-zeolita con los materiales acondicionados para comparar la capacidad de remoción de estos materiales y sus características en el proceso de adsorción, con los materiales sin soportar. Los materiales obtenidos fueron caracterizados por las técnicas de espectroscopia infrarroja (IRTF), difracción de rayos X (DRX), área específica por el método BET y microscopia electrónica de barrido (MEB)

En los procesos de adsorción del colorante amarillo 6, con los materiales zeolíticos modificados y sus compositos, predomina el fenómeno de quimisorción, ajustándose mejor con el modelo Ho-McKay. Los resultados mostraron un mejor manejo de los compositos en comparación con los minerales zeolíticos en polvo.

ABSTRACT

Nowadays, organic compounds such as azo dyes have been detected in wastewater due to their wide use in different industries without any regulation. Azo dyes, *i.e.* yellow 6, cannot be eliminated by conventional methods of wastewater treatment, due to its wide use in the food industry. The discharge is given in large quantities and this not only causes an aesthetic problem, but also affects aquatic biota by reducing processes such as photosynthesis and the development of bacteria that participate in the degradation of water impurities, by reducing the penetration of sunlight into water bodies. Alternatives have been sought for the elimination of these compounds, using materials of low cost, accessible, efficient and abundant in nature such as zeolites; which have been the subject of research in the removal of metal ions, ammonium, anions and organic compounds such as dyes.

In order to offer an alternative for the removal of dyes, in the present work the adsorption properties of clinoptilolite-type zeolite, modified with FeCl_3 , HCl and with a heat treatment, for the removal of yellow 6 dye in aqueous solutions, were evaluated. In addition, alginate-zeolite composites were synthesized with modified materials to compare the removal capacity of them, and to evaluate their characteristics in the adsorption process with both, composites and zeolites. The obtained materials were characterized by means of infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), specific surface area by the Brunauer-Emmet-Teller method (BET) and scanning electronic microscopy (SEM)

Besides, in adsorption process of the yellow 6 dye with the modified zeolitic materials and their composites, chemisorption phenomenon predominated, and kinetics model that best fitted these results was the pseudo-second order model, also known as the Ho-McKay model. Finally, from these set of results, it was demonstrated that composites were better handled than the powdered zeolitic minerals not supported in the alginate matrix.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN.....	1
1. FUNDAMENTOS.....	1
1.1 COLORANTES.....	2
1.1.1 COLORANTES AZOICOS.....	4
1.2 CONTAMINACIÓN DEL AGUA POR COLORANTES.....	6
1.3 TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES CON COLORANTES.....	8
1.4 ADSORCIÓN.....	9
1.4.1 CINÉTICA DE SORCIÓN.....	11
1.4.2 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN.....	13
1.5 ZEOLITAS.....	14
1.5.1 CLINOPTILOLITA.....	16
1.6 ZEOLITAS MODIFICADAS.....	17
1.7 BIOPOLÍMEROS.....	19
1.7.2 ALGINATO.....	20
1.8 MATERIALES COMPUESTOS.....	21
1.9 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	22
1.9.1 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (IR).....	22
1.9.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).....	23
1.9.3 ÁREA ESPECÍFICA POR EL MÉTODO BET.....	23
1.9.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB).....	24
2. MÉTODO.....	25
2.1 OBTENCIÓN DEL MATERIAL ZEOLÍTICO.....	26
2.2 MOLIENDA Y TAMIZADO DEL MATERIAL ZEOLÍTICO.....	26
2.3 DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIÓNICO.....	27
2.3.1 MÉTODO DE MING Y DIXÓN.....	27
2.3.2 MÉTODO DE AZUL DE METILENO.....	28
2.4 MODIFICACIÓN DEL MATERIAL ZEOLÍTICO.....	29
2.4.1 MODIFICACIÓN CON FeCl ₃	29
2.4.2 TRATAMIENTO TÉRMICO DE LA ZEOLITA FÉRRICA.....	30
2.4.3 MODIFICACIÓN CON HCl.....	31
2.5 SÍNTESIS DE LOS COMPOSITOS.....	31
2.5.1 COMPOSITOS CON 3% DE ALGINATO.....	31

2.5.2 COMPOSITOS CON 2% DE ALGINATO	32
2.5.3 COMPOSITOS CON ZEOLITA FÉRRICA Y ZEOLITA FÉRRICA TRATADA TÉRMICAMENTE.....	33
2.6 CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES	34
2.6.1 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (IRTF).....	34
2.6.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	34
2.6.3 ÁREA ESPECÍFICA POR EL MÉTODO BET	35
2.6.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB) Y ANÁLISIS ELEMENTAL POR ESPECTROSCOPIA DE RAYOS X DE ENERGÍA DISPERSA (EDS).....	35
2.7 CUANTIFICACIÓN DEL COLORANTE	35
2.8 PRUEBAS DE CONTACTO	37
2.8.1 PRIMERA PRUEBA DE CONTACTO (COMPOSITOS CON 2 Y 3% _w DE ALGINATO)	37
2.8.2 SEGUNDA PRUEBA DE CONTACTO (COMPOSITOS SECOS Y HÚMEDOS)	37
2.8.3 TERCERA PRUEBA DE CONTACTO (COMPOSITOS DE ZEOLITAS FÉRRICAS TRATADAS TÉRMICAMENTE)	38
2.9 CINÉTICA DE ADSORCIÓN.....	38
2.10 ISOTERMA DE ADSORCIÓN.....	39
2.11 EVALUACIÓN DE LA LIBERACIÓN DE HIERRO EN EL SISTEMA SÓLIDO- LÍQUIDO.....	39
2.12 BIOENSAYO.....	40
3. RESULTADOS.....	42
3.1 MATERIALES	42
3.2 CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO (CIC)	44
3.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES.....	45
3.3.1 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (IRTF).....	45
3.3.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	51
3.3.3 ÁREA ESPECÍFICA POR EL MÉTODO BET	58
3.3.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB) Y ANÁLISIS ELEMENTAL POR ESPECTROSCOPIA DE RAYOS X DE ENERGÍA DISPERSA (EDS).....	59
3.4 CUANTIFICACIÓN DEL AMARILLO 6 EN SOLUCIÓN ACUOSA.....	63

3.5 PRUEBAS DE CONTACTO	66
3.5.1 PRIMERA PRUEBA DE CONTACTO (COMPOSITOS CON 2 Y 3%w DE ALGINATO)	66
3.5.2 SEGUNDA PRUEBA DE CONTACTO (3 TIPOS DE COMPOSITOS SECOS Y HÚMEDOS AL 2%w DE ALGINATO)	67
3.5.3 TERCERA PRUEBA DE CONTACTO (COMPOSITOS DE ZEOLITAS FÉRRICAS TRATADAS TÉRMICAMENTE).	69
3.6 CINÉTICA DE ADSORCIÓN	71
3.7 ISOTERMA DE ADSORCIÓN	76
3.8 EVALUACIÓN DE LA LIBERACIÓN DE HIERRO EN EL SISTEMA SÓLIDO-LÍQUIDO.....	82
3.8 BIOENSAYO	84
CONCLUSIONES	86
REFERENCIAS	89
ANEXOS	100

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Estructura de la clinoptiolita (Montes-Luna et al., 2015)	17
Figura 1.2 Estructura del alginato entrecruzado (Cuizano et al., 2009).....	20
Figura 2.1 Etapas Experimentales desarrolladas en este trabajo.	25
Figura 2.2 Zeolita natural tipo clinoptillolita (ZNat).	26
Figura 2.3 Mortero de Ágata y molino de bolas.	26
Figura 2.4 Mufla programable.	30
Figura 2.5 Espectrómetro de Infrarrojo.	34
Figura 2.6 Analizador de área superficial Belsorp Max.	35
Figura 2.7 Equipo UV-Vis Perkin-Elmer Lambda 35	36
Figura 2.8 Montaje de bioensayo en caja Petri.....	41
Figura 3.1 Zeolitas utilizadas en el desarrollo del trabajo.	43
Figura 3.2 Perlas sintetizadas para el desarrollo del trabajo.....	44
Figura 3.3 Espectro IRTF de amarillo 6.	46
Figura 3.4 Espectro IRTF de alginato de sodio.	47
Figura 3.5 Espectro IRTF de zeolita natural.	48
Figura 3.6 Espectro IRTF de compuesto alginato-zeolita natural.	49
Figura 3.7 Espectros IRTF a) alginato, b) zeolita natural, c) compuesto alginato-zeolita natural.	50
Figura 3.8 a) Difractograma de material zeolítico. b) Difractograma del material zeolítico modificado con hierro	52
Figura 3.9 Difractograma del material zeolítico modificado con hierro y calentado a 200 °C.	53
Figura 3.10 Difractograma del material zeolítico modificado con hierro y calentado a 400 °C.....	54
Figura 3.11 Difractograma del material zeolítico modificado con hierro y calentado a 600 °C.....	55
Figura 3.12 Difractograma del material zeolítico modificado con hierro y calentado a 800 °C.....	56
Figura 3.13 Difractograma del material zeolítico modificado con hierro y calentado a 1000 °C.....	57

Figura 3.14 a) Difractograma composito PAlg/ZNat. b) Difractograma composito PAlg/ZFe c) Difractograma composito PAlg/ZF400.	58
Figura 3.15 Imágenes de MEB a) ZNat. b) ZFe. c) ZF400.	60
Figura 3.16 Imágenes de MEB a) PAlg. b) PAlg/ZNat. c) PAlg/ZFe. d) PAlg/ZF400.	62
Figura 3.17 Determinación de la longitud de onda de máxima absorbancia en el intervalo de 200 a 600 nm (UV-Vis) para soluciones del colorante amarillo 6 de 2 a 10 mg/L.....	63
Figura 3.18 Curva de calibración a bajas concentraciones para la cuantificación del colorante amarillo 6 en solución acuosa.....	64
Figura 3.19 Determinación de la longitud de onda de máxima absorbancia en el intervalo de 200 a 600 nm (UV-Vis) para soluciones del colorante amarillo 6 de 10 a 70 mg/L.....	65
Figura 3.20 Curva de calibración a altas concentraciones para la cuantificación del colorante amarillo 6 en solución acuosa.....	65
Figura 3.21 Cinética de adsorción de colorante amarillo 6 con una concentración inicial de 5 mg/L con los materiales sintetizados.....	73
Figura 3.22 Modelos cinéticos aplicados al proceso de adsorción de amarillo 6 con la zeolita modificada con hierro (ZFe) y el composito PAlg/ZFe.....	74
Figura 3.23 Modelos cinéticos aplicados al proceso de adsorción de amarillo 6 con la zeolita modificada con hierro y calentada a 400°C (ZF400) y el composito PAlg/ZF400....	75
Figura 3.24 Isotermas de adsorción del colorante amarillo 6.....	79
Figura 3.25 Modelos de isoterma aplicados al proceso de adsorción de amarillo 6 para a) ZFe y b) PAlg/ZFe.	80
Figura 3.26 Modelos de isoterma aplicados al proceso de adsorción de amarillo 6 para a) ZF400 y b) PAlg/ZF400.	81
Figura 3.27 Sobrenadantes obtenidos después del tiempo de contacto (24 h). a) Material zeolítico. b) Perlas sintetizadas.....	82
Figura 3.28 Bioensayo de toxicidad aguda con los sobrenadantes obtenidos posterior a la cinética con <i>Lactuca sativa</i> L.	85

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1 Especificaciones del colorante Amarillo 6 (Sensient Color, 2002).....	5
Tabla 1.2 Trabajos remoción del colorante Amarillo 6.	6
Tabla 1.3 Zeolitas disponibles en México (Ostrooumov, 2006).	15
Tabla 1.4 Trabajos de zeolita utilizada como adsorbente para la remoción de colorantes. 16	
Tabla 1.5 Trabajos de zeolita modificada con sales de hierro para la remoción de colorantes.	18
Tabla 2.1 Cantidad de material para preparación de suspensiones (primera síntesis).....	32
Tabla 2.2 Cantidad de material para la preparación de las suspensiones (tercera síntesis).	33
Tabla 3.1 Zeolitas utilizadas en el desarrollo de este trabajo.....	42
Tabla 3.2 Perlas sintetizadas para el desarrollo del trabajo.....	43
Tabla 3.3 CIC del material zeolítico.	44
Tabla 3.4 Bandas de absorción IRTF para las muestras de alginato, composito alginato-zeolita natural y zeolita natural.	50
Tabla 3.5 Valores de área específica en los materiales.....	58
Tabla 3.6 Composición elemental determinada por EDS de los minerales zeolíticos ZNat, ZFe, ZF400.	61
Tabla 3.7 Composición elemental determinada por EDS de los materiales PAlg, PAlg/ZNat, PAlg/ZFe y PAlg/ZF400.	63
Tabla 3.8 Remoción de colorante amarillo 6 con los compositos sintetizados.....	66
Tabla 3.9 Remoción de colorante amarillo 6 con perlas húmedas.	67
Tabla 3.10 Remoción de colorante amarillo 6 con perlas secas.....	68
Tabla 3.11 Remoción de colorante amarillo 6 con los materiales sintetizados a tres tiempos diferentes (24, 48 y 72 h).....	69
Tabla 3.12 Porcentajes de remoción promedio del colorante amarillo 6 para los materiales sintetizados, en los tiempos establecidos (24, 48 y 72 h).	70
Tabla 3.13 Adsorción del amarillo 6 a una C_0 de 5 mg/L, por los materiales a diferentes tiempos.....	71
Tabla 3.14 Porcentajes de remoción promedio del colorante amarillo 6 para los materiales sintetizados a diferentes tiempos.	72
Tabla 3.15 Parámetros cinéticos determinados para la adsorción de amarillo 6	75
Tabla 3.16 Datos obtenidos de las isotermas de adsorción a 30 °C para ZNat.	76

Tabla 3.17 Datos obtenidos de las isothermas de adsorción a 30 °C para ZFe.....	76
Tabla 3.18 Datos obtenidos de las isothermas de adsorción a 30 °C para ZF400.	77
Tabla 3.19 Datos obtenidos de las isothermas de adsorción a 30 °C para PAlg.	77
Tabla 3.20 Datos obtenidos de las isothermas de adsorción a 30 °C para PAlg/ZNat.	77
Tabla 3.21 Datos obtenidos de las isothermas de adsorción a 30 °C para PAlg/ZFe.	78
Tabla 3.22 Datos obtenidos de las isothermas de adsorción a 30°C para PAlg/ZFe400.	78
Tabla 3.23 Parámetros de isoterma determinados para la adsorción de amarillo 6.....	81
Tabla 3.24 Remoción de colorante amarillo 6 en tiempos diferentes (24, 48 y 72 h).....	83
Tabla 3.25 Concentración de hierro disuelto en los sobrenadantes.	83
Tabla 3.26 Composición elemental determinada por EDS de los minerales zeolíticos ZFe y ZF400, antes y después del contacto con el colorante amarillo 6 en solución acuosa.....	84
Tabla 3.27 Resultados del bioensayo de toxicidad agua con los sobrenadantes obtenidos posterior a la cinetica con Lactuca sativa L.	85

INTRODUCCIÓN

El agua es un recurso limitado e insustituible que es clave para la vida. La contaminación del agua se ha convertido en un gran problema debido a su aumento y poco control en las últimas décadas, esto debido a los vertidos de desechos domésticos e industriales. Toda industria y cada municipio deberían responsabilizarse del tratamiento de sus aguas residuales; sin embargo, aún existen vertidos sin control que llegan a los cuerpos de agua, perjudicando los ecosistemas, causando problemas a la biota.

Actualmente se ha incrementado el uso de colorantes en la industria (alimentaria, textil, cosmética, farmacéutica, entre otras). Específicamente en la industria alimentaria se utilizan como aditivos con el objetivo de que los productos sean más atractivos para los consumidores.

La presencia de colorantes en el agua es un indicador de contaminación incluso en pequeñas concentraciones causa problemas ecológicos. Puede disminuir la población de peces y algas debido a su alto contenido de nitrógeno y agotar el contenido de oxígeno disuelto en agua; y aún cuando el colorante no sea directamente tóxico para los organismos vivos, la coloración puede llegar a suprimir los procesos fotosintéticos. Es importante el estudio de la remoción de colorantes de efluentes debido a los problemas ambientales que causan, aunque se encuentren en concentraciones muy bajas. Los sistemas convencionales de tratamiento de efluentes no están diseñados para remover los colorantes.

Entre los materiales adsorbentes el carbón activado es el más empleado para la remoción de contaminantes, sin embargo, presenta desventajas tales como, alto costo ambiental y económico, así como una compleja regeneración. Por lo tanto, es importante la aplicación de nuevos materiales para la remoción a un costo más bajo y con un menor impacto ambiental. De los materiales que se han propuesto y estudiado para la remoción de contaminantes de efluentes por adsorción, los

minerales zeolíticos son de gran interés debido a las características que presentan, son materiales altamente disponibles, económicos y de fácil manejo.

Se ha reportado el uso de compositos biopolímero-zeolita como materiales adsorbentes para la remoción de contaminantes, mostrando resultados favorables. Específicamente para la remoción de colorantes, como el azul de metileno, de soluciones acuosas, se han utilizado compositos de quitosano- zeolita y compositos alginato-zeolita. Por lo que el estudio de estos materiales ofrece un área de oportunidad para el desarrollo de adsorbentes eficientes y sustentables para la remoción de colorantes.

Esta investigación tiene como objetivo evaluar las propiedades adsorbentes de un mineral zeolítico mexicano modificado y soportado en una matriz polimérica para la remoción del colorante amarillo 6.

En el apartado 1, se presentan los fundamentos relacionados con los colorantes, aspectos generales de la contaminación de agua por estos compuestos, zeolitas, materiales compuestos para la remoción de colorantes, algunos trabajos previos para la remoción de colorantes. Por último, se dan los fundamentos de las técnicas de caracterización de los materiales compuestos.

En el segundo apartado, se describe el desarrollo experimental del presente trabajo de investigación: la modificación del mineral, la síntesis de los compositos, las pruebas de caracterización morfológica (CIC y MEB) y los análisis de caracterización estructural (DRX, MEB, IRTF) de los materiales obtenidos.

Los resultados y discusiones se presentan en el apartado 3, donde se muestran figuras, tablas y gráficas de las pruebas realizadas a los distintos materiales y de las cinéticas e isotermas. Finalmente, se muestran las conclusiones obtenidas en este trabajo de investigación.

1. FUNDAMENTOS

El agua residual doméstica, en general, se compone de sólidos, microorganismos y material biodegradable, mientras que las aguas residuales industriales contienen una composición variable y compleja (compuestos orgánicos biodegradables, compuestos orgánicos persistentes, metales pesados, entre otros), dependiendo de la actividad industrial que se desarrolle.

La contaminación del agua por compuestos orgánicos, entre ellos los colorantes, ha sido un problema de especial interés en el área ambiental debido a los problemas que causan este tipo de residuos en los ecosistemas (Damiyine *et al.*, 2017).

El agua residual con colorante surge de la producción del colorante mismo y de la consecuencia de su uso en diferentes industrias, tal como la industria textil, alimentaria, farmacéutica, impresión, plásticos, cosmética, elaboración de papel, entre otras (Bulut y Karaer, 2014).

La disposición inapropiada de estos colorantes, por medio de aguas residuales industriales, en el medio ambiente provoca un serio riesgo a la vida acuática y contamina el agua para consumo humano (Vargas *et al.*, 2012). Por lo que aguas residuales que contienen colorantes deben ser tratadas adecuadamente antes de ser descargadas al medio ambiente debido a las graves consecuencias ambientales que causan.

Actualmente hay una gran cantidad de métodos para el tratamiento de aguas residuales con colorantes, por ejemplo: procesos oxidativos, reacción Fenton, ozonización, destrucción electroquímica, filtración por membrana, intercambio iónico, irradiación, ósmosis inversa y biodegradación aeróbica y anaeróbica (Yagub *et al.*, 2014; Hernández-Montoya *et al.*, 2012; Bulut y Karaer, 2014; Liu *et al.*, 2014), cada uno de estos métodos tiene ciertas limitaciones, ya que consumen mucho tiempo,

involucran altos costos de operación, tienen poca eficiencia de remoción o generan contaminantes secundarios (Khanday *et al.*, 2016).

En comparación con otras técnicas, la adsorción es probablemente uno de los procesos más simples, de bajo costo y efectivo para la remoción de colorantes de aguas residuales (Alver y Metin, 2012). La técnica de adsorción en el tratamiento de aguas residuales durante los últimos años se ha catalogado como una técnica superior a las otras en términos de flexibilidad y simplicidad del diseño, costo bajo, insensibilidad a los contaminantes tóxicos y facilidad de operación; no produce sustancias peligrosas (Yagub *et al.*, 2014), además de que es un proceso económicamente factible (Allen y Koumanova, 2005).

1.1 COLORANTES

Los colorantes son compuestos químicos que se emplean para impartir color a una gran variedad de materiales (sustratos), estos pueden dividirse en pigmentos y tintes. Los pigmentos son sustancias generalmente insolubles en el medio en que se aplican (agua o compuestos orgánicos) y son agregados a sus sustratos mediante el uso de otros compuestos. Los tintes (comúnmente llamados colorantes) son solubles en el medio de aplicación (Rai *et al.*, 2007).

Los colorantes pueden ser naturales o sintéticos, los naturales pueden ser de origen mineral, animal o vegetal. Los colorantes sintéticos son más utilizados debido a su poder tintóreo (por lo que se requiere una menor cantidad para lograr el mismo efecto de coloración), son más estables, proveen una mejor uniformidad de color y se mezclan más fácilmente (Salazar-Gil *et al.*, 2016).

La mayoría de los colorantes son moléculas orgánicas complejas (compuestos orgánicos aromáticos iónicos con estructuras que incluyen anillos arilo que tienen sistemas de electrones deslocalizados).

El fenómeno del color se produce cuando una molécula posee en su estructura cromóforos, es decir, grupos funcionales que presentan dobles enlaces conjugados con capacidad de absorber luz a una longitud de onda específica debido a la deslocalización parcial de los electrones que participan en los enlaces. Los grupos de cromóforos más comunes son: azo (-N=N-), carbonilo (=C=O), carbón-nitrógeno (=C=NH ó -CH=N-), carbón-carbón (=C=C=), nitrosos (-NO ó =N-OH), nitro (-NO₂ o NO-OH), y sulfuro (C=S) (Allen y Koumanova, 2005).

Diferentes clases de colorantes se utilizan en numerosas industrias, incluyendo caucho, textiles, cosméticos, plásticos, cuero, alimentos, elaboración de papel, cosmética, farmacéutica, entre otras. Por lo general, los colorantes son estables a la luz, al calor y a los agentes oxidantes y no son biodegradables (Ngulube et al., 2017).

Actualmente existen más de 100,000 colorantes disponibles comercialmente, con una producción anual de más de 7×10^5 toneladas, de las cuales entre el 5 y 10% de estos son descargados en aguas residuales sin un tratamiento previo (Liu et al., 2014).

Sus descargas en la hidrosfera producen contaminación, esto dará un color indeseable al cuerpo de agua reduciendo la penetración de la luz del sol provocando problemas a la biota acuática y al medioambiente (Yagub et al., 2014).

La industria alimentaria utiliza colorantes como aditivos, con la finalidad de mejorar la apariencia de los alimentos ya que los hace más atractivos para el consumidor (Vargas et al., 2012).

1.1.1 COLORANTES AZOICOS

Son la clase más amplia y versátil, constituyen del 20 al 40% del total de los colorantes utilizados en la industria, debido a su facilidad de síntesis.

Se caracterizan por el grupo cromóforo azo (-N=N-), cuyos átomos de nitrógeno están ligados respectivamente con átomos de carbono (con hibridación sp^2), contienen anillos aromáticos que conforman su estructura, pueden presentar grupos sulfonatos (-SO₃Na) que les confieren solubilidad en agua y muy frecuentemente presentan grupos hidroxilo y/o grupos amino (Jin *et al.*, 2014).

Químicamente, la clase de colorantes azoicos se clasifica de acuerdo al número de grupos azo en la estructura principal, por lo que se pueden identificar como monoazo, diazo, triazo y poliazo, siendo los monoazo y diazo los de mayor importancia industrial (Kirk y Othmer, 1998).

Aproximadamente entre el 10 y 15% de la producción total de colorantes tipo azo son descargados al medio ambiente a través del agua residual, esto es peligroso debido a que algunos de estos colorantes o sus subproductos pueden ser altamente tóxicos, mutagénicos o carcinogénicos, además de causar problemas ambientales (Kalyuzhnyi *et al.*, 2000). La remoción de los colorantes azo de aguas residuales es complicada debido a su alta solubilidad en agua, su estructura compleja y su origen sintético (Alver y Metin, 2012). Entre los colorantes azoicos que se utilizan en la industria alimentaria principalmente se encuentra el amarillo 6.

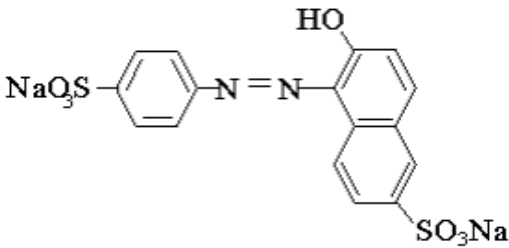
1.1.1.1 Amarillo 6

Es un colorante alimentario sintético de color anaranjado claro (E110), él cual es utilizado en la fabricación de productos alimenticios de consumo masivo; es importante como aditivo y se utiliza en la producción de confitería, refrescos, frituras,

cereales, bebidas deportivas y energéticas, repostería, helados, dulces, gelatinas, alimentos fermentados, medicamentos, entre otros productos (Vargas *et al.*, 2012).

En la Tabla 1.1 se muestran las especificaciones del colorante Amarillo 6.

Tabla 1.1 Especificaciones del colorante Amarillo 6 (Sensient Color, 2002).

Nombre Técnico	Colorante orgánico-sintético Amarillo No. 6
Nombre Común	Sunset Yellow FCF
Sinónimos	C.I. Food Yellow 3, Amarillo crepúsculo, Amarillo naranja S.
Origen	Compuesto derivado del carbono, obtenido por síntesis química y que se emplea como aditivo de color en alimentos, productos perfumería y belleza (NOM-038-SSA1-1993).
Descripción	Polvo fino homogéneo de color rojo ladrillo, inodoro, muy higroscópico, que en solución a 10 ppm tiene una tonalidad naranja, libre de materia extraña
Color INDEX (C.I)	15985
NO. CAS	2783-94-0
Número E (CEE)	E110
Peso Molecular	452.37 g/mol
Nombre Químico	Sal disódica del ácido 6-hidroxi-5-[(4-sulfofenil)azo]-2-naftalen sulfónico.
Fórmula Condensada	$C_{16}H_{10}N_2O_7S_2Na_2$
Fórmula Estructural	
Clasificación	Monoazo

Debido al amplio uso del colorante amarillo 6 en la industria, se han reportado distintos trabajos con el objetivo de removerlo de soluciones acuosas (Tabla 1.2).

Tabla 1.2 Trabajos remoción del colorante Amarillo 6.

Autor	Año	Trabajos
Salazar-Gil <i>et al.</i>	2016	Compararon una zeolita modificada con Na y con Zn para la remoción del colorante amarillo 6 de soluciones acuosas. La presencia de Zn no aumenta la eficiencia de adsorción de la zeolita.
Vargas <i>et al.</i>	2012	Sintetizaron carbón activado a partir de vainas extravagantes (<i>Delonix regia</i>) para remover el colorante amarillo 6 obteniendo un adsorbente efectivo para la remoción del colorante y teniendo una mejor eficiencia a pH 2, ya que las interacciones electrostáticas fueron favorables.
Salinas-Hernández <i>et al.</i>	2012	Evaluaron la capacidad de remoción de una zeolita modificada (Na y Fe) para los colorantes rojo 5 y amarillo 6. La zeolita sódica no removi6 ningún colorante, la modificada con hierro removi6 ambos colorantes.
Álvaro-Ruíz	2011	Utilizó una zeolita natural modificada con surfactante para la remoción del colorante amarillo 6, obteniendo un material adecuado para la remoción del colorante de soluciones acuosas

1.2 CONTAMINACIÓN DEL AGUA POR COLORANTES

El agua es un recurso que es fundamental para el desarrollo socioeconómico, el desarrollo sostenible y la supervivencia humana. El agua resulta vital a la hora de reducir la carga mundial de enfermedades y para mejorar la salud de la población, el bienestar social y la productividad y progreso de las poblaciones. Asimismo, el agua está en el centro de la adaptación al cambio climático, funcionando como vínculo crítico entre el sistema climático, la sociedad y el medio ambiente (ONU, 2015).

De acuerdo a la Ley General de Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente (2015), se considera que se genera contaminación en el agua por adición de cualquier sustancia que modifique su composición y condición natural, provocando un desequilibrio ecológico.

El problema de la contaminación es serio y se presenta en formas muy diversas, con asociaciones y sinergismos difíciles de prever. Se ha reportado la

contaminación del agua por compuestos orgánicos, ejemplo de ello es la generada por colorantes (Allen y Koumanova, 2005). Los colorantes en el agua pueden causar problemas en diversas formas, pueden causar efectos agudos o crónicos en los organismos expuestos dependiendo del tiempo de exposición y la concentración del colorante.

El gran problema ambiental causado por los colorantes en aguas residuales es que interfieren con la absorción y reflexión de los rayos solares, causando interferencia con el crecimiento, desarrollo y metabolismo de las bacterias que participan en la degradación de las impurezas del agua. Por otro lado, los colorantes afectan la capacidad fotosintética de las plantas acuáticas al restringir la penetración de la luz solar debido a su coloración, de la misma forma pueden ser tóxicos e incluso cancerígenos si se conservan durante mucho tiempo en los cuerpos de agua, causando la inhibición y destrucción de sus capacidades metabólicas, por lo que contaminan la cadena alimentaria afectando la salud de los seres vivos; sin olvidar el aspecto estético. Aún en concentraciones menores a 0.005 mg/g, los colorantes pueden brindar color a los cuerpos de agua en los que se encuentran disueltos (Allen y Koumanova, 2005; Khanday *et al.*, 2016).

Una de las principales preocupaciones en el tratamiento de aguas residuales es la liberación de colorantes y sus metabolitos al medio ambiente, ya que pueden ser mutágenos y carcinógenos. Algunos de estos colorantes son xenobióticos por naturaleza y aeróbicamente recalcitrantes a la biodegradación y por lo tanto representan una amenaza cuando las aguas residuales se eliminan al medio sin ser tratadas. El hecho de que un compuesto sea recalcitrante implica que es resistente a la biodegradación (Ngulube *et al.*, 2017).

A lo largo de los años, la calidad del agua se deteriora principalmente por las actividades antropogénicas, el crecimiento demográfico, la urbanización no planificada, la rápida industrialización y la utilización no calificada de los recursos hídricos. Esto ha impulsado a la comunidad científica al desarrollo de procesos y

tecnologías robustos, económicamente viables y respetuosos con el medio ambiente, capaces de eliminar los contaminantes del agua y al mismo tiempo proteger la salud de los afectados, reduciendo los efectos tóxicos de los colorantes (De Gisi *et al.*, 2016).

1.3 TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES CON COLORANTES

El objetivo del tratamiento de aguas residuales provenientes de cualquier fuente consiste en eliminar, reducir o modificar aquellas sustancias contaminantes del efluente para obtener una buena calidad de agua y evitar causar efectos perjudiciales al ecosistema y a los seres vivos.

Es importante mencionar que el tipo de tratamiento que se utiliza dependerá de la composición y cantidad de contaminantes presentes en el efluente, así como el uso final del agua a tratar. Para la remoción de colorantes se utilizan los siguientes métodos (Yagub *et al.*, 2014):

- a) Tratamientos Químicos: procesos oxidativos, coagulación-floculación, ozonización, fotoquímico, hipoclorito de sodio, destrucción electroquímica, reacción Fenton.
- b) Tratamientos Biológicos: aeróbico y anaeróbico.
- c) Tratamientos Físicos: adsorción, filtración por membrana, intercambio iónico, coagulación electroquímica.

Varias tecnologías, como coagulación/floculación, filtración por membrana, separación por membrana, degradación microbiana, han mostrado limitaciones en el tratamiento de aguas residuales con colorantes (Liu *et al.*, 2014). En general, la eliminación de colorantes del agua residual puede llevarse a cabo por las técnicas de oxidación y adsorción, los procesos de oxidación son útiles para tratar aguas

residuales con bajas concentraciones de colorantes, mientras que los procesos de adsorción permiten tratar agua con concentraciones relativamente altas de colorantes (Gutiérrez-Segura, 2011).

En la última década la adsorción se ha convertido en una técnica común, económica, efectiva y eficiente en la remoción de colorantes de aguas residuales. El uso de carbón activado como adsorbente de colorantes es muy utilizado debido a su eficiencia; sin embargo, es un material costoso y tiene implicaciones ambientales (Khanday *et al.*, 2016).

1.4 ADSORCIÓN

El fenómeno de adsorción es el proceso por el cual átomos o moléculas de cierta sustancia que se encuentra en determinada fase, son retenidos en la superficie de otra sustancia, que se encuentra en otra fase. Dando como resultado la formación de una capa de líquido o gas en la superficie de una sustancia sólida o líquida (Casal, 2015).

La adsorción, en el tratamiento de aguas residuales puede definirse como la acumulación en la interfase sólido-líquido de una sustancia o la concentración de sustancias en una superficie de un material sólido. El material que se concentra en la superficie o se adsorbe se llama adsorbato, y la fase que adsorbe se llama adsorbente (Bulut y Karaer, 2014; De Gisi *et al.*, 2016).

El adsorbente se caracteriza por su alta porosidad, con poros de tamaño extremadamente pequeños, que dan lugar a que la superficie interna del adsorbente sea mucho mayor que la externa, por ello se prefieren áreas internas muy grandes por unidad de volumen, por otro lado, las diferencias en el peso molecular o polaridad del sólido hacen que algunas moléculas sean retenidas más fuertemente que otras, lo que hace que el proceso de adsorción sea selectivo.

Si la interacción entre la superficie sólida y la molécula adsorbida es de naturaleza física, el proceso se conoce como fisisorción, en este caso las interacciones son fuerzas de van der Waals y como son débiles el proceso es reversible. Si la interacción se debe a la unión química, el proceso se llama quimisorción. Contraria a la fisisorción, la quimisorción se produce en monocapa y debido a que las fuerzas de unión son mayores, las sustancias adsorbidas son difícilmente removidas. La adsorción física está acompañada de un decremento de energía libre y entropía del sistema de adsorción, por lo que el proceso es exotérmico (De Gisi *et al.*, 2016).

Los factores que influyen en la eficiencia de la adsorción son la interacción adsorbato-adsorbente, el área de superficie del adsorbente, naturaleza del adsorbato y naturaleza del adsorbente, la proporción adsorbente-adsorbato, el tamaño de partícula del adsorbente, temperatura, pH y el tiempo de contacto (Yagub *et al.*, 2014).

Los adsorbentes son materiales naturales o sintéticos con estructura amorfa o microcristalina. La mayoría son altamente porosos proporcionando altos valores de área específica en comparación con su área externa.

La adsorción de moléculas sobre la superficie de un sólido (adsorbente) se lleva a cabo cuando la superficie de este substrato se expone al contacto de un gas o de un líquido. Por esta razón, la mayoría de los adsorbentes empleados presentan altos valores de área específica y son muy porosos (Pinedo-Hernández *et al.*, 2012).

Hoy en día, el adsorbente más comúnmente adoptado es el carbón activado. Se utiliza generalmente para la eliminación de varios contaminantes del agua, tales como colorantes y metales pesados. Sin embargo, su uso generalizado en el tratamiento de aguas residuales a veces se restringe debido a su costo, además de la capacidad de regeneración del adsorbente o la eliminación de este (De Gisi *et al.*, 2016).

En este contexto, se ha reportado la adsorción de colorantes y metales pesados en soluciones utilizando adsorbentes de bajo costo como: arcillas, sepiolita, ceniza volante (fly ash), arenisca, perlita, zeolitas, diatomita, residuos sólidos agrícolas, entre otros (Hernández-Montoya *et al.*, 2012; Yagub *et al.*, 2014).

Entre los materiales adsorbentes de bajo costo, las zeolitas ofrecen una opción viable, ya que el uso de estos materiales ya sean naturales o sus formas modificadas ofrecen ventajas como: alta disponibilidad en muchas partes del mundo, material económico, buenas propiedades mecánicas y térmicas y la combinación de una alta capacidad de sorción con la capacidad de amortiguar el pH en el suelo o en un sistema acuoso (Misaelides, 2011).

1.4.1 CINÉTICA DE SORCIÓN

La cinética es la velocidad de sorción de un contaminante sobre una superficie activa (sorbente), tiene la misma forma que cualquier proceso químico o cinética de reacción. Permite determinar el tiempo de equilibrio entre las fases (sólida y líquida) y saber si el proceso de sorción es rápido o lento (Gutiérrez-Segura, 2011).

Existen varios tipos de modelos cinéticos para interpretar los mecanismos involucrados en los procesos de sorción; algunos de los que se utilizan son: el modelo cinético de pseudo primer orden (Lagergren), el modelo cinético de segundo orden (Elovich) y el modelo cinético de pseudo segundo orden (Ho-Mckay).

Modelo cinético de pseudo primer orden (Lagergren)

Si el proceso de adsorción sigue una cinética de primer orden, las constantes de sorción de este modelo se obtienen por medio de la ecuación 1.1 conocida como ecuación de Lagergren, la cual se basa principalmente en la capacidad de adsorción del adsorbente (Pinedo-Hernández *et al.*, 2012).

$$Q_t = Q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad \text{Ec. 1.1}$$

Donde:

Q_e = Cantidad de soluto removido en el equilibrio por la cantidad de material adsorbente (mg/g)

Q_t = Cantidad de soluto removido en el tiempo t por cantidad de material adsorbente (mg/g)

k_1 = Constante de velocidad en el equilibrio de una adsorción de primer orden (h^{-1})

t = Tiempo (h)

Modelo cinético de segundo orden (Elovich)

El modelo cinético de Elovich comúnmente ha sido utilizado en cinéticas de quimisorción de gases sobre sólidos. Aunque, algunas investigaciones han aplicado este modelo a sistemas de sorción líquido-sólido, sobretodo en sistemas altamente heterogéneos (Álvaro-Ruíz, 2011). La ecuación en su forma general esta expresada de la siguiente forma:

$$\frac{dQ_t}{dt} = \alpha e^{-\beta Q_t} \quad \text{Ec. 1.2}$$

Donde:

Q_t = Es la cantidad de soluto removido en el tiempo t (mg/g)

α = Es la velocidad de adsorción (mg/(g*min))

β = Es la constante de desorción (g/mg)

t=tiempo

Para simplificar la ecuación de Elovich, se asume que $\alpha\beta \gg 1$ y las condiciones de frontera $q_t = 0$ hasta $t=0$ y $q_t = q_t$ hasta $t=t$ (Hernández-Hernández, 2016) por lo que la expresión queda como:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + (\alpha\beta t)) \quad \text{Ec. 1.3}$$

Modelo de pseudo-segundo orden (Ho-McKay)

Este modelo se basa en la capacidad de sorción al equilibrio cuyo mecanismo de remoción es la quimisorción como paso dominante en el sistema (Pérez-Jiménez, 2016). La ecuación está expresada por:

$$Q_t = \frac{k_2 Q_e^2 t}{1 + (k_2 Q_e t)} \quad \text{Ec. 1.4}$$

Donde:

Q_e = Cantidad de soluto removido en el equilibrio (mg/g)

Q_t = Cantidad de soluto removido en un tiempo t (mg/g)

k_2 = Constante de velocidad en el equilibrio de una adsorción de pseudo-segundo orden (g/mg*h).

1.4.2 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

El comportamiento de las isotermas de sorción describen la cantidad de sorbato adherido sobre la superficie del sólido, en función de la concentración de adsorbato o en función de la masa de adsorbente en equilibrio de este, siempre a temperatura constante, representando uno o más de los siguientes fenómenos: captación de una monocapa de sorbato, captación en multicapas y condensación en poros (o capilares) (Gutiérrez-Segura, 2011). Los modelos de isotermas más conocidos son: isoterma lineal, Freundlich, Langmuir, Langmuir-Freundlich, que a continuación se describen:

Isoterma de Langmuir

El modelo de Langmuir está basado en las siguientes suposiciones (Mestansa, 2012):

- La superficie del sólido es homogénea, por lo que la energía de adsorción es constante en todos los centros.
- La adsorción sobre la superficie se produce únicamente sobre los centros activos.
- Cada centro activo puede acumular solamente una molécula de adsorbato.

El cual esta descrito por la ecuación:

$$Q_e = \frac{Q_e \max K_L C_e}{1 + (K_L C_e)} \quad \text{Ec. 1.5}$$

Donde:

C_e = Concentración al equilibrio (mg/L)

Q_e = Cantidad de soluto adsorbido (mg/g)

K_L = Constante relacionada con la energía o la entalpía de adsorción

Q_{\max} = Cantidad de soluto adsorbido por unidad de peso del adsorbente (mg/g)

Isoterma de Freundlich

Se utiliza en sistemas en los que la superficie de adsorción es heterogénea (Reyes-Flores, 2015) y se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$Q_e = k_F C_e^{1/n} \quad \text{Ec. 1.6}$$

Donde:

q_e = Cantidad de adsorbato por unidad de peso adsorbente (mg/g)

k_F = Constante de equilibrio que indica la capacidad de adsorción

n = Constante de adsorción, el recíproco indica la intensidad de adsorción

C_e = Concentración del adsorbato en solución al equilibrio (mg/L)

Modelo de Langmuir – Freundlich

El modelo de isoterma Langmuir- Freundlich ha sido usado en diversas investigaciones (Salinas-Hernández *et al.*, 2012). La ecuación que representa el modelo es la siguiente:

$$Q_e = \frac{K C_e^{1/n}}{1 + (a C_e^{1/n})} \quad \text{Ec. 1.9}$$

Donde:

Q_e = Cantidad de soluto removido por unidad de peso de adsorbente (mg/g)

C_e = Concentración al equilibrio (mg/L)

K = Constante relativa a la afinidad

a = Constante empírica adimensional

n = Constante de adsorción, el recíproco indica la intensidad de adsorción

1.5 ZEOLITAS

El término zeolita viene del griego *zéo* y *líthos* que quiere decir “piedra que hierve o piedra efervescente” (Bosch y Schifter, 1997). Las zeolitas son aluminosilicatos hidratados altamente cristalinos que al deshidratarse desarrollan en el cristal una

estructura porosa con diámetros de poro mínimos; tienen estructuras de cavidad diferentes, lo cual implica que son altamente porosas. Su estructura consiste en un marco tridimensional. (Yagub *et al.*, 2014).

En la estructura de la zeolita, se encuentran tres componentes relativamente independientes: la estructura del aluminosilicato, cationes intercambiables y agua zeolítica.

Las zeolitas se consideran como uno de los grupos de minerales más abundantes en la tierra. Actualmente se conocen 195 especies, 45 naturales y 150 sintéticas. Particularmente en México se han identificado: analcime, clinoptilolita, chabazita, scolecite, stilbita, erionita, heulandita y mordenita (Hernández-Montoya *et al.*, 2012). En la Tabla 1.3 se muestran las zeolitas disponibles en México.

Tabla 1.3 Zeolitas disponibles en México (Ostrooumov, 2006).

Zeolita	Estados
Analcime	Baja California Norte, Guanajuato, Hidalgo, Jalisco.
Caolinita	Oaxaca
Clinoptilolita	Baja California, Chihuahua, Guanajuato, Guerrero, Hidalgo, Jalisco, Michoacán, Oaxaca, Puebla, San Luis Potosí, Sinaloa, Tlaxcala, Veracruz, Zacatecas.
Chabasita	Baja California Norte, Guanajuato, Hidalgo, Oaxaca.
Escolecita	Baja California Norte, Jalisco, Michoacán, San Luis Potosí, Zacatecas.
Estilbita	Chihuahua, Edo. de México, Guanajuato, Hidalgo, Jalisco, Michoacán, San Luis Potosí, Sinaloa, Sonora, Zacatecas.
Erionita	Sonora.
Heulandita	Baja California Sur, Guerrero, Jalisco, Oaxaca-
Mordernita	Chihuahua, Guanajuato, Guerrero Michoacán, Oaxaca, Puebla, San Luis Potosí, Sonora, Tamaulipas, Zacatecas.

Las zeolitas son materiales que se han utilizado para la remoción de diferentes contaminantes presentes en agua. Son adsorbentes preferidos sobre otros debido a su alta disponibilidad y bajo costo. En la Tabla 1.4 se muestran algunos trabajos en lo que se ha utilizado zeolita para la remoción de colorantes.

Tabla 1.4 Trabajos de zeolita utilizada como adsorbente para la remoción de colorantes.

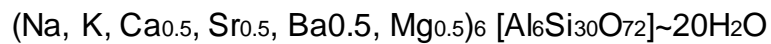
Autor	Año	Trabajos
Humelnicu <i>et al.</i>	2017	Utilizaron una zeolita natural para la remoción del colorante azul básico 41 de soluciones acuosas. Estudiaron los efectos del pH inicial de la solución, concentración inicial del colorante, tiempo de contacto, temperatura y tamaño de partícula del adsorbente.
Hor <i>et al.</i>	2016	Modificaron una zeolita natural mediante diferentes métodos fisicoquímicos con el objetivo de aumentar la capacidad de adsorción de una zeolita natural para remover el colorante azul de metileno.
Mirzaei <i>et al.</i>	2016	Compararon la capacidad de adsorción de una zeolita natural y una modificada con surfactante para remover el colorante rojo ácido 18. Reportaron que la capacidad aumento considerablemente al modificar la zeolita con el surfactante.
Liu <i>et al.</i>	2014	Utilizaron una zeolita modificada con un surfactante para la remoción del colorante rojo Congo, obteniendo una mejor capacidad de remoción en comparación con la natural.
Korkmaz <i>et al.</i>	2013	Utilizaron una zeolita natural para la remoción del colorante cristal violeta. Evaluaron el pH, la temperatura, la calcinación de la clinoptilolita, tamaño de partícula y la cantidad de adsorbente.
Alver y Metin	2012	Modificaron una zeolita con un surfactante para remover dos colorantes (rojo reactivo y azul reactivo), mejorando la capacidad de remoción en comparación con la natural. La eficiencia de la remoción es independiente al valor de pH de la solución.

1.5.1 CLINOPTILOLITA

La clinoptilolita es una zeolita natural, perteneciente al grupo de la heulandita. Está formada por aluminosilicatos cristalinos, en la que su estructura consta de una red tridimensional de tetraedros SiO_4 y AlO_4 , con los átomos de silicio y aluminio en el centro, y los oxígenos en los vértices. Estos tetraedros (unidad fundamental) se enlazan por sus átomos de oxígeno originando estructuras poliédricas que constituyen las estructuras secundarias. La presencia de AlO_4 origina un exceso local de carga la cual es neutralizada por los denominados cationes de compensación, tales como Na, K, Ca, Sr, Mg, etc. Los cationes de compensación

presentes en la estructura de la clinoptilolita pueden ser desplazados o sustituidos, de acuerdo a su radio iónico y concentración de carga. A esto se le conoce como capacidad de intercambio catiónico (CIC), que está relacionada con la cantidad de Al presente en la red zeolítica como iones (AlO_4) y depende directamente de su composición química. La CIC es el número de equivalentes intercambiables por masa de la celda unitaria, la cual no siempre puede ser alcanzada debido a la existencia de sitios de intercambio inaccesibles (Montes-Luna *et al.*, 2015).

La fórmula general de la clinoptilolita es:



La clinoptilolita está constituida por celdas elementales de tetraedros de aluminio y silicio (Figura 1.1). Alrededor del 34% del volumen de los cristales deshidratados es espacio vacío.

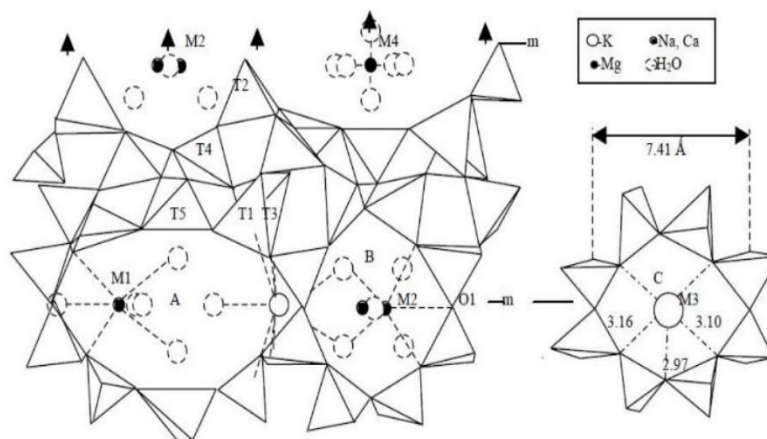


Figura 1.1 Estructura de la clinoptilolita (Montes-Luna *et al.*, 2015)

1.6 ZEOLITAS MODIFICADAS

Las características de adsorción de cualquier zeolita dependen de la composición química/estructural del adsorbente. La relación Si/Al, los tipos de catión, número y la localización, son particularmente influyentes en la adsorción. Estas propiedades

se pueden modificar por medio de tratamientos químicos para mejorar la eficiencia de separación (Wang y Peng, 2010).

Se ha reportado el pre-acondicionamiento y acondicionamiento de las zeolitas para incrementar las capacidades de intercambio catiónico y las eficiencias de remoción. El proceso de pre-acondicionamiento se lleva a cabo cuando una zeolita se trata con un ion específico en solución (Na^+), obteniendo un incremento del contenido de este catión en la zeolita. El material resultante recibe el nombre de “homoiónico” ya que la mayoría de los cationes han sido intercambiados por un ion específico.

Se ha observado que las zeolitas clinoptilolitas modificadas con FeCl_3 , incrementan el área específica, propiciando condiciones adecuadas para la adsorción de colorantes (Pinedo-Hernández *et al*, 2012). En la Tabla 1.4 se muestran algunos trabajos que han utilizado zeolitas modificadas con sales de hierro para la remoción de colorantes.

Tabla 1.5 Trabajos de zeolita modificada con sales de hierro para la remoción de colorantes.

Autor	Año	Trabajos
Alcántara-Cobos <i>et al.</i>	2016	Utilizaron una zeolita modificada con hierro para la remoción del colorante amarillo 5 de soluciones acuosas. Evaluaron el efecto del pH en el proceso de adsorción.
Reyes-Flores	2015	Modificó una zeolita con dos sales de hierro $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ y FeCl_3 para la remoción del colorante rojo 40, reportando mejor eficiencia con la modificación con FeCl_3 .
Pinedo-Hernández <i>et al.</i>	2012	Evaluaron la adsorción del colorante azul brillante en soluciones acuosas utilizando como adsorbente una zeolita modificada con FeCl_3 , obteniendo un material adecuado para la remoción.
Salinas-Hernández <i>et al.</i>	2012	Evaluaron la capacidad de remoción de una zeolita modificada (Na y Fe) para los colorantes rojo 5 y amarillo 6. La zeolita sódica no removió ningún colorante, la modificada con hierro removió ambos colorantes.
Gutiérrez-Segura <i>et al.</i>	2009	Utilizaron una zeolita tipo clinoptilolita modificada con hierro para la remoción del colorante azul índigo. Observaron que el acondicionamiento con hierro mejoró sus propiedades de adsorción ya que aumentó el área específica del material.

Se ha reportado la modificación de la zeolita tipo clinoptilolita con HCl para la remoción de metales pesados (Cu^{2+}), la cual fue soportada en quitosano, obteniendo un material adecuado para la remoción de Cu^{2+} (Dragan *et al.*, 2010). Dinu *et al.*, 2017, soportaron una zeolita clinoptilolita, en una matriz de alginato, modificada con HCl, el material sintetizado se utilizó para remover el colorante azul de metileno, obteniendo un material con gran potencial para la remoción de colorantes en el tratamiento de aguas residuales.

1.7 BIOPOLÍMEROS

La síntesis de polímeros sintéticos es considerada como uno de los grandes avances del siglo XX en el desarrollo de materiales, debido a la gran variedad de sus aplicaciones. Son populares porque son a la vez, económicos, livianos, resistentes a la oxidación, inalterables a los agentes atmosféricos, versátiles, aislantes de la corriente eléctrica y puede sustituir a diferentes materiales (Bastioli, 2005). Sin embargo, estas mismas ventajas pueden ser sus peores inconvenientes. La alta resistencia a la corrosión, al agua y a la descomposición bacteriana los convierte en residuos difíciles de eliminar y consecuentemente en un grave problema ambiental (Valero-Valdivieso *et al.*, 2013). Así que debido a las implicaciones ambientales que los polímeros sintéticos generan debido a su difícil degradación, en los últimos años se ha optado por la utilización de biopolímeros en distintas áreas como la industria, medicina y en área ambiental.

Los biopolímeros suponen una solución, al problema de los residuos, son polímeros basados en recursos renovables o biodegradables. Estos se dividen en aquellos basados en recursos renovables y aquellos que son degradables. Los primeros no son necesariamente biodegradables, aunque la mayoría lo son. Los del segundo grupo, no necesariamente provienen de materias primas renovables, ya que la biodegradabilidad está más relacionada con la estructura química que con el origen de las materias primas (Bastioli, 2005). Una de las aplicaciones de los biopolímeros

en el área ambiental, es su uso como matrices para la síntesis de composites, como materiales adsorbentes.

1.7.2 ALGINATO

El alginato es un polisacárido natural extraído de algas pardas (clase *Phaeophyceae*), utilizado en diferentes industrias como la alimentaria, farmacéutica, textil, entre otras. Es un polisacárido lineal de alto peso molecular constituido por dos unidades monoméricas, el β -D-manurónato (M) y el α -L-gulurónico (G), dispuestas de una manera irregular, coexistiendo las secuencias MM, GM, MG y GG. Los bloques MM originan zonas casi planas, mientras que las GG presentan una estructura en zig-zag. Esta particular geometría le confiere la propiedad de gelificarse en presencia de cationes divalentes (entre ellos el más empleado es el calcio debido a que sus sales son económicas, de fácil disponibilidad y no tóxicas), lo cual es favorecido por la dimerización de cadenas de alginato en solución, formando el “egg-box” (Figura 1.2), en la que los cationes divalentes quedan dentro de esta estructura. Es importante resaltar, que los sitios más accesibles para cationes divalentes se encuentran en la secuencia GG, la cual tiene una geometría cóncava, permitiendo la formación de quelatos. La formación de la estructura de caja de huevos se produce mediante la coordinación de los cationes de calcio con los grupos carboxilo en los bloques GG. Esta estructura es más rígida cuantos más bloques GG estén presentes en el alginato (Casal, 2015; Cuizano *et al.*, 2009).

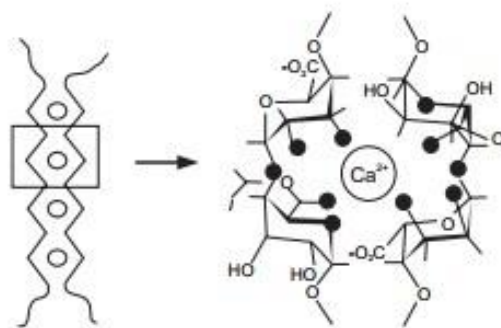


Figura 1.2 Estructura del alginato entrecruzado (Cuizano *et al.*, 2009).

Además, es considerado como un biosorbente muy prometedor, siendo preferido sobre otros materiales debido a sus características como biodegradabilidad, propiedades hidrofílicas, origen natural y abundancia (Dinu y Dragan, 2014.; Casal, 2015).

1.8 MATERIALES COMPUESTOS

Un grupo innovador de materiales actualmente aplicados a menudo para la eliminación de contaminantes, iones de metales pesados y sustancias orgánicas de diversos tipos, incluyendo colorantes, son los compositos, los cuales están constituidos de dos materiales de diferente naturaleza, principalmente orgánicos e inorgánicos para formar una sola entidad con propiedades mejoradas o completamente nuevas (Dinu y Dragan, 2014). El término composito se refiere a un material sólido resultante de la combinación de dos o más materiales simples que se presentan en dos fases: la fase continua o matriz y la fase dispersa o carga (Wawrzkievicz *et al.*, 2017).

Los compositos de biopolímero-zeolitas son una combinación de una matriz de biopolímero y micro/nano zeolitas, en forma de perlas, membranas y fibras. Han recibido una atención considerable durante los últimos años debido a su potencial para mejorar las propiedades relativas de la zeolita cruda y de la matriz del biopolímero (Dinu y Dragan, 2014). Estos compositos se han utilizado en la remoción de colorantes y metales pesados.

La incorporación de pequeñas cantidades de zeolita conduce a una mejora de las propiedades del compuesto, tal como la resistencia mecánica y la estabilidad térmica y química. Por otra parte, la matriz del biopolímero surge con características adicionales como biodegradabilidad, biocompatibilidad, actividad antibacterial y propiedades quelantes. Las propiedades de los compositos pueden ser controladas por parámetros estructurales como dimensión, forma, distribución, fracción volumétrica, alineación y disposición del empaquetamiento de la zeolita.

Los compositos alginato-zeolita se han reportado en la literatura para la remoción de metales pesados; por ejemplo, Kragovic *et al.* (2018) sintetizaron compositos alginato-zeolita para la remoción de plomo, utilizaron una zeolita natural y una modificada con hierro, realizaron los estudios de adsorción y la capacidad de adsorción aumentó al soportar el material. Sin embargo, con relación a la remoción de colorantes, la literatura reporta pocos trabajos. Dinu *et al.* (2017) modificaron una zeolita tipo clinoptilolita con HCl y la soportaron en alginato, formando un composito con el objetivo de remover azul de metileno. El composito mostró una mayor capacidad de adsorción en comparación con el alginato y la zeolita sin soportar.

1.9 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

1.9.1 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (IR)

La espectroscopia es el estudio de la interacción entre la radiación electromagnética y la materia. La técnica de espectroscopia por infrarrojo mide las vibraciones de las moléculas y permite conocer los principales grupos funcionales de la estructura molecular de un compuesto. Esta información se obtiene a partir del espectro de absorción del compuesto al haberlo sometido a la acción de la radiación infrarroja en el espectrofotómetro (Gómez y Murillo, 2016). Las moléculas poseen movimiento vibracional continuo. En términos generales las vibraciones pueden ser de dos tipos:

-Vibraciones de Estiramiento: son aquellas en las que los átomos de un enlace oscilan alargando y acortando la distancia del mismo sin modificar el eje ni el ángulo de enlace.

-Vibraciones de Flexión: son aquellas que alteran continuamente el ángulo de enlace.

La espectroscopia de absorción infrarroja (IR) recibe su nombre de la región del espectro electromagnético implicada. La región IR del espectro electromagnético se

encuentra entre $14000-10\text{ cm}^{-1}$, esta región, desde el punto de vista de las aplicaciones como de los equipos utilizados, se puede dividir en tres zonas:

- Espectroscopia del Infrarrojo cercano $\rightarrow 14000-4000\text{ cm}^{-1}$.
- Espectroscopia del Infrarrojo medio $\rightarrow 4000-200\text{ cm}^{-1}$.
- Espectroscopia del Infrarrojo lejano $\rightarrow 200-10\text{ cm}^{-1}$.

La espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (IRTF) es una técnica cualitativa, la cual permite identificar los grupos funcionales de un compuesto. Esto debido a que cuando una molécula absorbe radiación infrarroja, la vibración intramolecular genera señales con frecuencias que corresponden a la vibración de un enlace específico (Hernández, 2016).

1.9.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

Los rayos X son una radiación electromagnética de longitud de onda corta producida por el frenado de electrones de elevada energía o por transiciones electrónicas que se encuentran en los orbitales internos de los átomos.

Cuando un haz de rayos X monocromáticos alcanza la superficie de un cristal a cualquier ángulo θ , una porción es dispersada por la capa de átomos sobre la superficie. La porción no dispersada penetra en la segunda capa de átomos y se dispersa parcialmente y así sucesivamente. El efecto acumulativo de esta dispersión por los átomos ordenados en la red cristalina es la difracción del haz. Esta dispersión se puede analizar para reconocer los diferentes planos de átomos o iones que se forman como resultado del carácter repetitivo de la estructura del cristal (González-Alcudia, 2005).

1.9.3 ÁREA ESPECÍFICA POR EL MÉTODO BET

El modelo más utilizado para determinar el área específica de un material es el método BET, desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller. La determinación de área

específica, volumen y distribución de tamaño de poros en un material sólido se basa en el fenómeno de adsorción de nitrógeno en la interfase con el sólido de estudio. El gas se deposita sobre la superficie del sólido como una monocapa, cuyo grosor va aumentando de acuerdo a los aumentos de presión de equilibrio del sistema (Young-Sang et al., 2010).

De la relación existente entre las moléculas de gas adsorbidas y la presión del sistema a temperatura constante se puede obtener una isoterma de adsorción, de la que se puede obtener el volumen de gas adsorbido, permitiendo el cálculo del área específica del sólido, así como el tamaño y volumen de poro.

1.9.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

El microscopio electrónico de barrido (MEB), utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen ampliada de la superficie de un objeto. Es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de sólidos inorgánicos y orgánicos. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra.

En el microscopio electrónico se observan imágenes aprovechando la emisión de electrones de una muestra, cuando sobre ella incide un haz enfocado de electrones de alta energía. La muestra al emitir rayos X, los cuales al ser analizados pueden brindar información sobre la composición de material, determina la presencia de elementos presentes en la muestra (Hernández, 2016).

2. MÉTODO

El desarrollo experimental de este proyecto se presenta en la Figura 2.1.

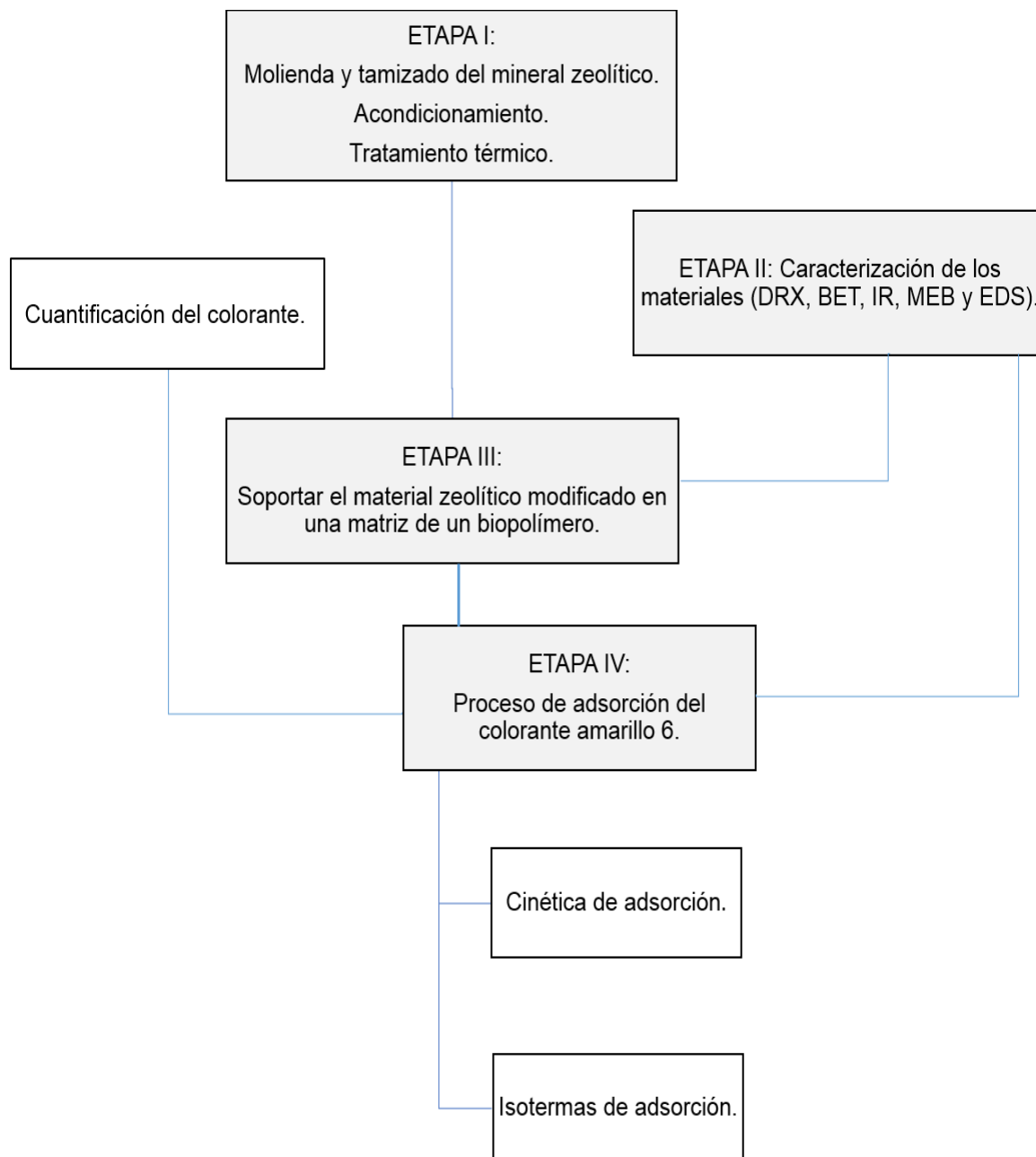


Figura 2.1 Etapas Experimentales desarrolladas en este trabajo.

2.1 OBTENCIÓN DEL MATERIAL ZEOLÍTICO

El material empleado en esta investigación corresponde a una zeolita natural tipo clinoptilolita (ZNat) procedente del estado de Puebla (Figura 2.2), obtenida de la empresa Zeolitech S.A. de C.V.



Figura 2.2 Zeolita natural tipo clinoptilolita (ZNat).

2.2 MOLIENDA Y TAMIZADO DEL MATERIAL ZEOLÍTICO

El material zeolítico se molió y tamizó, seleccionando únicamente aquellas partículas con un tamaño menor a $44\ \mu\text{m}$ (malla No. 325). La molienda se llevó a cabo en un mortero de Ágata y en un molino de bolas Analysette 3 Spartan, Fritsch (Figura 2.3). Posteriormente el material seleccionado fue almacenado en frascos de plástico libres de humedad.



Figura 2.3 Mortero de Ágata y molino de bolas.

2.3 DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO

La capacidad de intercambio catiónico del material zeolítico sin modificar, se determinó con el método modificado de Ming y Dixon (Díaz-Nava *et al.*, 2012), el método de azul de metileno reportado por el Instituto Americano del Petróleo (API, 2003) y el método de azul de metileno reportado por Yukselen y Kaya (2008).

2.3.1 MÉTODO DE MING Y DIXÓN

El método de Ming y Dixón modificado (Díaz-Nava *et al.*, 2012) para determinar la capacidad de intercambio catiónico (CIC) se describe a continuación. El material se analizó por triplicado.

1. Se pesó 1 g de material zeolítico y se puso en contacto con 10 mL de una solución buffer 1 N de acetato de sodio ($\text{CH}_3\text{COO}^-\text{Na}^+$) a pH 5, a temperatura ambiente y 100 rpm por 18 h.
2. Se separó el sobrenadante por decantación, consecutivamente las muestras sólidas se pusieron en contacto con 20 mL de KCl (1 N) a pH 7, a 25 °C y 100 rpm por 18 h, se separó el sobrenadante por decantación y se reservó en frascos de polietileno de alta densidad (previamente lavados de acuerdo con la NMX-AA-051-SCFI-2016) y se acidificaron las muestras a pH < 2 con HNO_3 (grado instra).
3. Las muestras sólidas se pusieron en contacto de nuevo con 20 mL de KCl 1N a pH 7, 25 °C y 100 rpm por 18 h, se separó el sobrenadante por decantación y se reservó con el sobrenadante anterior a pH < 2, para su posterior lectura.
4. Las muestras sólidas se lavaron con agua desionizada en varias ocasiones hasta eliminar los cloruros, posteriormente se secaron a 45 °C por 24 h.
5. Se pesaron 100 mg de las muestras sólidas, los cuales se pusieron en contacto con 5 mL de una solución de CsCl (0.2 N) durante 6 h, a temperatura ambiente y

100 rpm. Se separó el sobrenadante por decantación y se almacenó en frascos de polietileno de alta densidad a pH < 2.

6. Las muestras sólidas se pusieron en contacto con 5 mL de una solución de CsCl (0.2 N) y se dispersó en un baño de ultrasonido por 10 min, se separó el sobrenadante y se reservó para su posterior lectura. Se repitió este procedimiento dos veces más recolectando los sobrenadantes.

7. Los sobrenadantes se analizaron por espectroscopia de absorción atómica para cuantificar la cantidad de Na⁺ desplazado por los cationes K⁺ y la cantidad de K⁺ desplazada por Cs⁺.

2.3.2 MÉTODO DE AZUL DE METILENO

El método reportado por la API (2003) para la determinación de la CIC del material zeolítico se describe enseguida. El análisis se realizó por triplicado.

1. Se mezclaron 0.5 g de material zeolítico natural con 10 mL de agua destilada, 15 mL de una solución de peróxido de hidrógeno (H₂O₂) al 3% y 0.5 mL de ácido sulfúrico 0.5 N.

2. La mezcla se agitó, y se calentó hasta el hervor durante 10 min, posteriormente, esta se dejó enfriar a temperatura ambiente.

3. La solución se aforó hasta obtener un volumen de 50 mL y se agitó durante 2 min.

4. Se tituló con una solución de azul de metileno 0.01 N, la cual se preparó con azul de metileno marca Meyer grado reactivo. La titulación se llevó a cabo adicionando 0.2 mL de azul de metileno a la mezcla hasta alcanzar la saturación del colorante en el material zeolítico. Es decir, cada vez que se adicionaba azul de metileno se dejaba agitar durante 2 min y posteriormente se tomaba una gota de la mezcla con una pipeta Pasteur y se colocaba sobre un papel filtro, este procedimiento se realizó hasta obtener la formación de un halo de tinta azul alrededor de una gota de la suspensión de sólidos.

El método reportado por Yukselen y Kaya (2008) se describe a continuación. El análisis se realizó por triplicado.

1. Se preparó una solución de azul de metileno 0.0157 N, con azul de metileno marca Meyer grado reactivo.
2. Se mezcló 1 g de material zeolítico con 30 mL de agua desionizada. La mezcla se agitó durante 10 min.
3. La solución de azul de metileno se añadió a la suspensión del material en incrementos de 0.5 mL. Después de cada incremento la suspensión fue agitada por un minuto (agitación magnética), posteriormente se tomó una gota de la mezcla y se colocó sobre un papel filtro; este procedimiento se realizó hasta obtener la formación de un halo de tinta azul alrededor de una gota de la suspensión de sólidos.

2.4 MODIFICACIÓN DEL MATERIAL ZEOLÍTICO

El material zeolítico previamente molido y tamizado (malla No. 325) fue acondicionado con FeCl_3 .

2.4.1 MODIFICACIÓN CON FeCl_3

Para llevar a cabo el acondicionamiento, se tomaron 50 g de zeolita tipo clinoptilolita (malla No. 325), los cuales se pusieron en contacto con 500 mL de una solución de NaCl 0.5 M a reflujo, durante 3 h. Al cabo de este tiempo, se dejó enfriar y las fases se separaron. A continuación, se agregaron otros 500 mL de solución NaCl 0.5 M repitiendo el mismo procedimiento, para tener un total de 6 h de reflujo. Al finalizar el tiempo se dejó enfriar y se decantó el sobrenadante. La zeolita obtenida se lavó en varias ocasiones con agua desionizada para garantizar la eliminación de los iones cloruros, lo cual se verificó mediante la prueba de nitrato de plata (AgNO_3), la cual consiste en la adición de unas gotas de nitrato de plata 0.1 M a una muestra de 10 mL de la solución de lavado. Este procedimiento se repitió hasta que no hubo presencia del precipitado blanco característico del AgCl . Después se secó a temperatura ambiente.

Posteriormente, el mineral previamente acondicionado con NaCl (50 g) se puso en contacto con 500 mL de una solución 0.1 M de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, en condiciones de reflujo durante 3 h. Al finalizar el tiempo, se dejó enfriar y se separaron las fases. Consecutivamente se agregaron otros 500 mL de solución $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.1 M repitiendo el mismo procedimiento, para tener un total de 6 h de reflujo. Al finalizar el tiempo de contacto se realizaron lavados con agua desionizada, hasta verificar la ausencia de cloruros en la solución residual mediante la adición de unas gotas de AgNO_3 0.1 M a una muestra de 10 mL de cada una de las soluciones de lavado. Posteriormente la zeolita se secó a temperatura ambiente. La zeolita acondicionada se identificó como ZFe.

2.4.2 TRATAMIENTO TÉRMICO DE LA ZEOLITA FÉRRICA

La zeolita acondicionada con FeCl_3 se sometió a diferentes temperaturas (200, 400, 600, 800 y 1000 °C) durante 2 h. Los experimentos se realizaron en una mufla programable modelo LEF-203P-0 marca LabTech (Figura 2.4). Las zeolitas se identificaron como ZF200, ZF400, ZF600, Z800, ZF1000, respectivamente. Anteriormente al calentamiento se dejó secar la zeolita a temperatura ambiente durante 24 h, después se calentó a 80 °C durante 2 h, para posteriormente someterla a las temperaturas indicadas previamente.



Figura 2.4 Mufla programable.

2.4.3 MODIFICACIÓN CON HCl

Para el acondicionamiento del material zeolítico se siguió la metodología reportada por Dinu *et al.* (2016). Se tomaron 10 g de zeolita (malla No. 325) y se lavaron con agua desionizada en 3 ocasiones. Posteriormente se secó a 40 °C con vacío durante 24 h. Una vez concluido ese periodo, la zeolita se puso en contacto con 100 mL de una solución 1 M de HCl, en agitación constante durante 24 h. Después, el sobrenadante se decantó y se lavó la zeolita con agua desionizada hasta neutralizar el pH y se dejó secar a temperatura ambiente. La zeolita modificada mediante este método se identificó como ZH.

2.5 SÍNTESIS DE LOS COMPOSITOS

2.5.1 COMPOSITOS CON 3% DE ALGINATO

Se sintetizaron diferentes lotes de compositos de alginato/zeolita. El procedimiento de síntesis es el que se describe a continuación y está basado en la metodología reportada por Dinu *et al.* (2017).

1. Se preparó una solución de alginato 3% m/v. Disolviendo el alginato en agua desionizada con agitación magnética a 250 rpm a 30 °C durante 6 horas.
2. Por otra parte se prepararon 5 mL de una suspensión del mineral zeolítico. A continuación, se muestran las cantidades y el material utilizado para los diferentes lotes de compositos sintetizados (Tabla 2.1), en los que se varió la cantidad y/o tipo de zeolita. Esta solución se mantuvo en agitación intensa durante 30 min.

Tabla 2.1 Cantidad de material para preparación de suspensiones (primera síntesis).

Lote	Material	Cantidad	
		Agua desionizada	Material
PAIg	-	5 mL	-
PAIg/ZNat	Zeolita Natural	5 mL	1.5 g
PAIg/ZFeA	Zeolita Férrica	5 mL	0.15 g
PAIg/ZFeB	Zeolita Férrica	5 mL	1.5 g
PAIg/ZF200	Zeolita Férrica 200°C	5 mL	1.5 g
PAIg/ZH	Zeolita Ácida	5 mL	1.5 g

3. Una vez transcurridas las 6 h de agitación, se vació la suspensión del material zeolítico en la solución de alginato de sodio y se mezcló con agitación magnética a 30 °C durante 1 h.

4. La mezcla se goteó en 500 mL de una solución de CaCl₂ 0.1 M (previamente preparada) con una jeringa de 5 mL. Las perlas obtenidas se agitaron durante 1 h, partir del término del goteo, y se dejaron en la solución de CaCl₂ durante 24 h.

5. Las perlas obtenidas fueron lavadas con agua desionizada en múltiples ocasiones hasta verificar la ausencia de cloruros en la solución residual mediante la adición de unas gotas de AgNO₃ 0.1M a una muestra de 10 mL de cada una de las soluciones de lavado. Las perlas fueron almacenadas en agua desionizada y refrigeradas.

2.5.2 COMPOSITOS CON 2% DE ALGINATO

El procedimiento de síntesis que se llevó a cabo fue el mismo que se utilizó en la síntesis anterior (apartado 2.5.1), la única diferencia fue que se utilizó una solución de alginato 2% m/v.

2.5.3 COMPOSITOS CON ZEOLITA FÉRRICA Y ZEOLITA FÉRRICA TRATADA TÉRMICAMENTE.

El procedimiento para la síntesis de los compositos que se utilizó fue el que se describió previamente (apartado 2.5.1), utilizando una solución de alginato 2% m/v. Se utilizó este porcentaje de alginato, debido a que los resultados de las pruebas de adsorción indicaron que los compositos con este porcentaje de alginato tuvieron un mayor porcentaje de remoción. Además de que el proceso de síntesis fue sencillo.

Debido a que se sintetizaron diferentes lotes de compositos alginato/zeolita, se prepararon diferentes suspensiones de material zeolítico. En la Tabla 2.2 se muestran las zeolitas utilizadas para la preparación de éstas.

Tabla 2.2 Cantidad de material para la preparación de las suspensiones (tercera síntesis).

Lote	Material	Cantidad	
		Agua desionizada	Material
PAIg	-	5 mL	-
PAIg/ZNat	Zeolita Natural	5 mL	1.5 g
PAIg/ZFe	Zeolita Férrica	5 mL	1.5g
PAIg/ZF200	Zeolita Férrica	5 mL	1.5 g
PAIg/ZF400	Zeolita Férrica 200°C	5 mL	1.5 g
PAIg/ZF600	Zeolita Férrica 400°C	5 mL	1.5 g
PAIg/ZF800	Zeolita Férrica 600°C	5 mL	1.5 g
PAIg/ZF1000	Zeolita Férrica 1000°C	5 mL	1.5 g

2.6 CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES

2.6.1 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (IRTF)

Los análisis se realizaron en un espectrómetro de absorción infrarroja con transformada de Fourier Varian (FTIR Varian 640-IR) con base de diamante (Figura 2.5) y accesorio ATR (reflectancia total atenuada) y el rango de análisis fue de 4000 a 500 cm^{-1} .



Figura 2.5 Espectrómetro de Infrarrojo.

2.6.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

Los materiales se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX) empleando un difractómetro D8 Discover Bruker con ánodo de cobre para obtener patrones de difracción de los materiales adsorbentes, así como determinar su estructura cristalina.

Los difractogramas de los materiales se compararon con diferentes patrones de difracción de rayos X correspondientes a la biblioteca PDF (Powder Diffraction Files, por sus siglas en inglés) para identificar las principales fases cristalinas que los componen. Todos los materiales se secaron a temperatura ambiente y se molieron en un mortero de ágata hasta formar un polvo fino.

2.6.3 ÁREA ESPECÍFICA POR EL MÉTODO BET

Para determinar el área específica, diámetro promedio de poro y volumen total de poro de la zeolita natural y modificada se empleó el método de Brunauer-Emmet-Teller (técnica estándar multipuntos de adsorción de nitrógeno BET), en un equipo Micromeritics Gemini 23600 (Figura 2.6). Previo a la medición las muestras se calentaron a 80 °C durante 40 h y a 90 °C durante 4 h.



Figura 2.6 Analizador de área superficial Belsorp Max.

2.6.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB) Y ANÁLISIS ELEMENTAL POR ESPECTROSCOPIA DE RAYOS X DE ENERGÍA DISPERSA (EDS)

Para determinar la composición química y la microestructura de los materiales, se analizaron muestras de la zeolita natural (ZNat), de la zeolita modificada con hierro (ZFe) y de la zeolita modificada con hierro y tratada térmicamente a 400 °C. Las muestras se observaron en un microscopio electrónico de barrido JEOL modelo JSM-7600F. el análisis fue hecho por la técnica de espectroscopia de rayos X de energía dispersa (EDS).

2.7 CUANTIFICACIÓN DEL COLORANTE

El colorante utilizado en este estudio fue el amarillo No. 6 grado alimenticio de la Marca Sensiet (para las especificaciones ver la ficha técnica en la Tabla 1.1 en el apartado de Fundamentos).

Se realizaron barridos de soluciones a diferentes concentraciones (2, 4, 6, 8, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 mg/L) en un espectrofotómetro UV-Vis marca Perkin-Elmer modelo Lambda 35, desde 200 a 700 nm (Figura 2.7) y de esta manera se identificó la banda de absorbancia para elegir la longitud de onda requerida en la construcción de las curvas de calibración.



Figura 2.7 Equipo UV-Vis Perkin-Elmer Lambda 35

La cantidad de colorante en los sobrenadantes obtenidos después de las pruebas de contacto realizadas se determinó por el método de espectroscopia UV-Vis, la cantidad de colorante total adsorbido por gramo de composito así como el porcentaje de remoción, se calculó con las ecuaciones 2.1 y 2.2 (Reyes-Flores, 2015).

$$q_e = \frac{(C_i - C_f)V}{m} \quad \text{Ec. 2.1}$$

Donde:

q_e = capacidad de adsorción del material zeolítico.

C_i = concentración inicial en solución [mg/L].

C_f = concentración final en solución después del contacto [mg/L].

V = volumen [L].

$$\text{Eficiencia de remoción (\%)} = (C_i - C_f) \times 100 \quad \text{Ec. 1.2}$$

2.8 PRUEBAS DE CONTACTO

2.8.1 PRIMERA PRUEBA DE CONTACTO (COMPOSITOS CON 2 Y 3%_w DE ALGINATO)

La prueba de contacto consistió en evaluar la cantidad de colorante (adsorbato) retenida por el composito (adsorbente) en un tiempo determinado, con el propósito de evaluar el efecto del porcentaje al 2%_w de alginato (L2%) y al 3%_w de alginato (L3%) en la matriz polimérica.

Las pruebas de contacto se realizaron con los compositos sintetizados L2% y L3%. En ambos casos se colocaron 100 mg de material adsorbente con 10 mL de solución de colorante amarillo 6 a una concentración de 5 mg/L, en viales de vidrio. Se agitaron a 100 rpm en un baño con agitación a 30 °C durante 48 h; los experimentos se realizaron por duplicado. Una vez transcurrido el tiempo de contacto, los sobrenadantes se separaron y se determinó la concentración del colorante por medio de espectroscopia UV-Vis y las muestras sólidas separadas se secaron a temperatura ambiente y fueron almacenadas.

2.8.2 SEGUNDA PRUEBA DE CONTACTO (COMPOSITOS SECOS Y HÚMEDOS)

La prueba de contacto consistió en evaluar la cantidad de colorante (adsorbato) retenida por el composito (adsorbente) en un tiempo determinado, en presencia de una matriz polimérica seca o húmeda.

Las pruebas de contacto se realizaron con los compositos sintetizados al 2%_w de alginato. Se colocaron 100 mg de material adsorbente (seco o húmedo) con 10 mL de solución de colorante amarillo 6 a una concentración de 5 mg/L, en viales de vidrio. Se agitaron a 100 rpm en un baño con agitación a 30 °C durante 48 h; los experimentos se realizaron por duplicado. Una vez transcurrido el tiempo de contacto, se separaron los sobrenadantes y se determinó la concentración del

colorante por medio de espectroscopia UV-Vis y las muestras sólidas separadas se secaron a temperatura ambiente y fueron almacenadas.

2.8.3 TERCERA PRUEBA DE CONTACTO (COMPOSITOS DE ZEOLITAS FÉRRICAS TRATADAS TÉRMICAMENTE)

Esta prueba de contacto consistió en evaluar la cantidad de colorante (adsorbato) retenida por muestras de zeolita natural, zeolita férrica, así como de la zeolita férrica tratada térmicamente y sus respectivos compositos (adsorbentes) a diferentes tiempos de contacto, con el propósito de evaluar las capacidades de adsorción de los diferentes materiales obtenidos.

Se colocaron 100 mg de material adsorbente con 10 mL de solución de colorante amarillo 6 a una concentración de 5 mg/L, en viales de vidrio ámbar, los cuales se agitaron a 100 rpm en un baño con agitación a 30 °C durante 24, 48, 72 h; los experimentos se realizaron por duplicado. Una vez transcurrido el tiempo de contacto, se separaron los sobrenadantes; en el caso de los materiales zeolíticos sin soportar en el biopolímero fue necesario centrifugar durante 20 min a 4000 rpm para lograr separar las fases, posteriormente se determinó la concentración del colorante por medio de espectroscopia UV-Vis. Los sobrenadantes fueron almacenados. Cabe resaltar que en los sobrenadantes obtenidos después del contacto con las zeolitas férricas y las zeolitas férricas tratadas térmicamente se pudo observar la presencia de hierro precipitado, lo que no se observó en los mismos materiales soportados en la matriz de alginato.

2.9 CINÉTICA DE ADSORCIÓN

Para determinar el tiempo de equilibrio en los diferentes sistemas sólido-liquido, ya sea con zeolita férrica o zeolita férrica tratada térmicamente y sus respectivos compositos, después del contacto con soluciones de colorante amarillo 6, se realizaron las cinéticas de adsorción. Para lo cual, se seleccionaron los materiales que presentaron los mayores porcentajes de remoción en las pruebas de contacto

realizadas previamente. Los materiales que fueron seleccionados son: ZFe, ZF400, PAlg/ZFe y PAlg/Z400. Se utilizaron las muestras de ZNat, PAlg y PAlg/ZNat como control.

El proceso consistió en colocar 100 mg de los materiales en un volumen de 10 mL de la solución de 5 mg/L sin ajuste de pH. Los tiempos de contacto fueron desde 20 min hasta 72 h, los cuales se realizaron a 30 °C y 100 rpm en un baño de agitación. Posteriormente, las fases se separaron para determinar la concentración del colorante por medio de espectroscopia UV-Vis. Las muestras que contenían como adsorbente a las zeolitas sin soportar fueron centrifugadas a 4000 rpm durante 20 min para lograr separar las fases. Cada experimento se realizó por duplicado.

2.10 ISOTERMA DE ADSORCIÓN

Para determinar la isoterma de adsorción se seleccionó el tiempo de equilibrio que se obtuvo en los experimentos de la cinética, el cual corresponde a 48 h. Se colocaron 10 mL de la solución de amarillo 6 a diferentes concentraciones, 10, 20, 30, 40, 50, 60 y 70 mg/L, en 100 mg de adsorbente, en un baño de agitación a 100 rpm, a 30 °C. Después de 48 h de contacto, las fases se separaron y el sobrenadante se analizó por medio de espectroscopia UV-Vis para determinar su concentración. Los experimentos se realizaron por duplicado.

2.11 EVALUACIÓN DE LA LIBERACIÓN DE HIERRO EN EL SISTEMA SÓLIDO-LÍQUIDO

Se realizó una última prueba de contacto con los siguientes materiales (ZNat, ZFe, ZF400, PAlg/ZNat, PAlg/ZFe, PAlg/Z400), con el objetivo de medir la cantidad de hierro liberado en los sobrenadantes después de diferentes tiempos de contacto con la solución del colorante.

Por lo que, se colocaron 100 mg de material adsorbente con 10 mL de solución de colorante amarillo 6 a una concentración de 5 mg/L, en viales de vidrio ámbar. Se

agitaron a 100 rpm en un baño con agitación a 30 °C durante 24, 48 y 72 h; los experimentos se realizaron por duplicado. Una vez transcurrido el tiempo de contacto, se separaron los sobrenadantes; en el caso de los materiales zeolíticos sin soportar en el biopolímero fue necesario centrifugar durante 20 min a 4000 rpm para lograr separar las fases, posteriormente se determinó la concentración del colorante por medio de espectroscopia UV-Vis.

Los sobrenadantes fueron nuevamente centrifugados, filtrados y almacenados en frascos de polietileno de alta densidad (previamente lavados de acuerdo con la NMX-AA-051-SCFI-2016), posteriormente se acidificaron a $\text{pH} < 2$ con HNO_3 (grado instra) y finalmente se analizaron por espectroscopia de absorción atómica para cuantificar la cantidad de Fe disuelto en la solución.

Por otro lado, se realizó un análisis elemental por espectroscopia de rayos X de energía dispersa a muestras de zeolita férrica (ZFe) y zeolita férrica tratada térmicamente a 400 °C (ZF400) antes y después de ponerlas en contacto con soluciones de amarillo 6, con el propósito de cuantificar la cantidad de hierro que se libera después de 48 h.

2.12 BIOENSAYO

Se llevó a cabo un ensayo estático de toxicidad aguda a 120 h de exposición con semillas de lechuga (*Lactuca sativa L.*), con el propósito de evaluar posibles efectos fitotóxicos de los sobrenadantes obtenidos en los experimentos de la cinética de adsorción, el cual consiste en observar posibles cambios en el proceso de germinación de las semillas (Sánchez-Ortiz y Sánchez-Melo, 2009)

El bioensayo se llevó a cabo en cajas Petri, en donde se colocó papel filtro, el cual funcionó como soporte, en cada caja se pusieron 10 semillas, colocándolas en una secuencia 1, 4, 4, 1 como se muestra en la Figura 2.8. Posteriormente se agregaron 3 mL de los sobrenadantes obtenidos con los materiales ZNat, ZFe, ZFe400

después de 60 min, 24, 48 y 72 h de contacto con una solución de colorante amarillo 6 a una concentración inicial de 5 mg/L. El experimento se realizó por triplicado y se colocó un control para cada tiempo, en donde solo se agregaron 3 mL de agua. Las cajas fueron almacenadas durante 120 h, en un lugar cerrado a condiciones normales de temperatura y humedad.

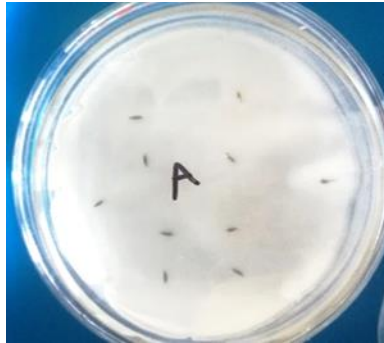


Figura 2.8 Montaje de bioensayo en caja Petri.

Al culminar el tiempo establecido, se procedió a observar la cantidad de semillas germinadas de *Lactuca sativa* L, lo cual indicaría la fitotoxicidad de los sobrenadantes.

3. RESULTADOS

3.1 MATERIALES

A continuación, se muestran los materiales sintetizados con su respectiva identificación.

En la Tabla 3.1 se muestran las zeolitas que se utilizaron en el desarrollo de este trabajo.

Tabla 3.1 Zeolitas utilizadas en el desarrollo de este trabajo

Identificación	Material
ZNat	Zeolita Natural
ZNa	Zeolita Homoionizada con NaCl
ZFe	Zeolita Férrica
ZF200	Zeolita Férrica calentada a 200 °C
ZF400	Zeolita Férrica calentada a 400 °C
ZF600	Zeolita Férrica calentada a 600 °C
ZF800	Zeolita Férrica calentada a 800 °C
ZF1000	Zeolita Férrica calentada a 1000 °C
ZFH	Zeolita tratada con HCl

En la Figura 3.1 se muestran las zeolitas utilizadas en el desarrollo del trabajo. La ZNa conservó el tono beige correspondiente al color original del mineral zeolítico, mientras que la ZFe presentó un tono rojizo y aquellas zeolitas férricas tratadas térmicamente presentaron una tonalidad rojiza más oscura, la cual conforme aumenta la temperatura se oscurece. La muestra ZH conservó la tonalidad de la zeolita sin tratar (beige).

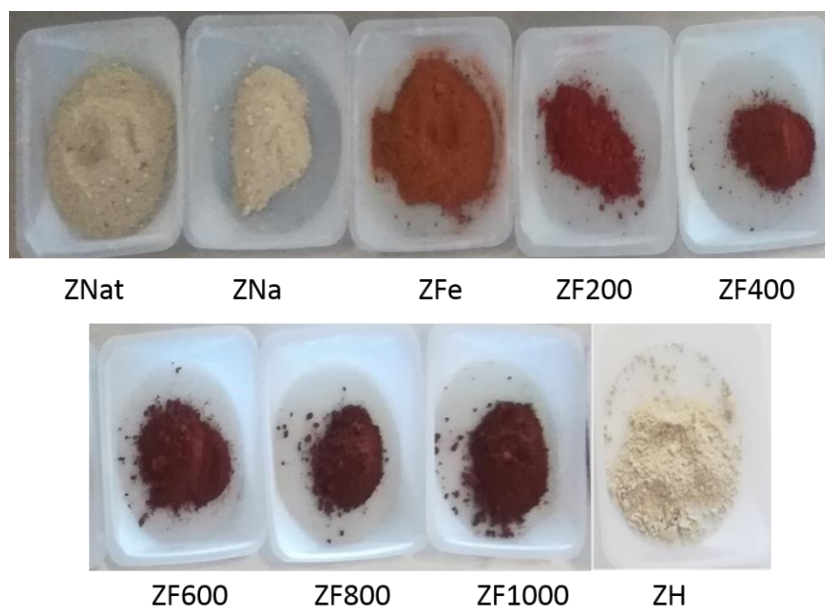


Figura 3.1 Zeolitas utilizadas en el desarrollo del trabajo.

Los compositos polímero-zeolíticos obtenidos, en todos los casos presentaron forma de perla y se utilizó alginato como matriz. En la Tabla 3.2 se muestran las perlas sintetizadas para el desarrollo del trabajo.

Tabla 3.2 Perlas sintetizadas para el desarrollo del trabajo.

Identificación	Material
PAIg	Alginato
PAIg/ZNat	Alginato + Zeolita Natural
PAIg/ZFeA	Alginato + Zeolita Férrica (0.15 g)
PAIg/ZFeB	Alginato + Zeolita Férrica (1.5 g)
PAIg/ZFe	Alginato + Zeolita Férrica
PAIg/ZF200	Alginato + Zeolita Férrica 200°C
PAIg/ZF400	Alginato + Zeolita Férrica 400°C
PAIg/ZF600	Alginato + Zeolita Férrica 600°C
PAIg/ZF800	Alginato + Zeolita Férrica 800°C
PAIg/ZF1000	Alginato + Zeolita Férrica 1000°C
PAIg/ZH	Zeolita Ácida

En la Figura 3.2 se presentan las perlas sintetizadas, en donde se puede observar las diferentes coloraciones que tienen cada perla, lo cual esta relacionado con el material que se utilizó como carga.

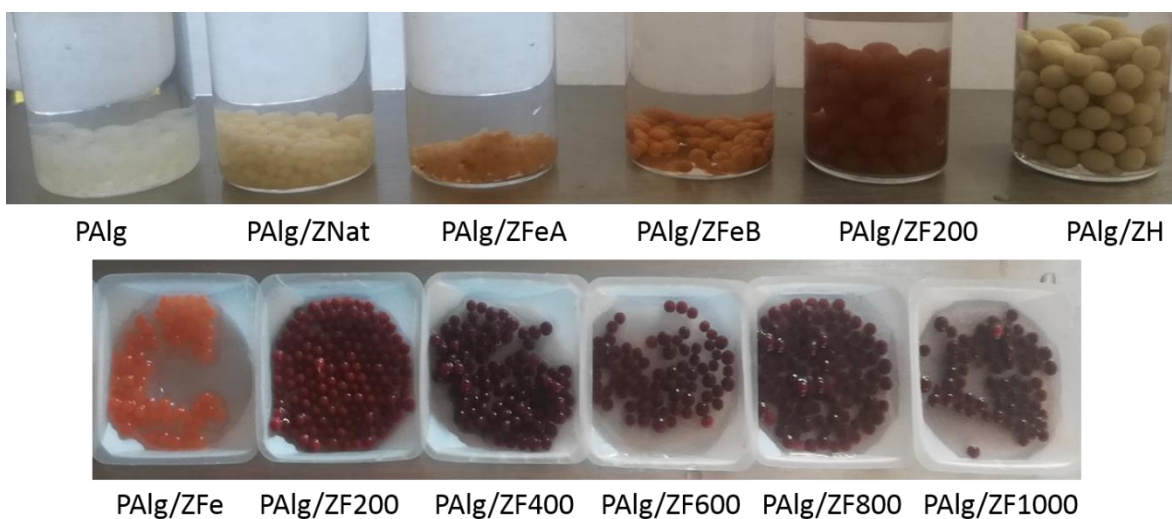


Figura 3.2 Perlas sintetizadas para el desarrollo del trabajo.

3.2 CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO (CIC)

La capacidad de intercambio catiónico (CIC) del material zeolítico fue determinado mediante el método de Ming y Dixon modificado (Díaz *et al.*, 2012), así como por los métodos de azul de metileno, reportados por la API (2003) y por Yukselen y Kaya (2008). En la Tabla 3.1 se muestran los resultados.

Tabla 3.3 CIC del material zeolítico.

Método	CIC (meq/100 g)
Ming y Dixon	3.694±0.180
Azul de metileno (API, 2003)	4.993±0.001
Azul de metileno (Yukselen y Kaya, 2008)	4.461±0.390

Las capacidades de intercambio catiónico determinadas son bajas en comparación con lo reportado para zeolitas naturales y purificadas, alrededor de 100 meq/100g,

y para zeolitas sintéticas que presentan hasta 250 meq/100g (Bajda y Klapya, 2013). Estos valores se pueden atribuir a que el material zeolítico utilizado es un mineral sin ningún tipo de purificación o tratamiento previo y contiene componentes adicionales a la clinoptilolita, tales como albita, calcita y cuarzo, los cuales en ciertos casos son considerados como impurezas.

Es importante resaltar que el método de Ming y Dixon se fundamenta en el intercambio de cationes y la cuantificación de estos, a diferencia del método de azul de metileno, que se basa en la adsorción de un colorante catiónico en la superficie de un material, por lo que estos métodos no pueden ser comparables. En primer lugar, debido a la diferencia de tamaño entre los iones metálicos y las moléculas de colorante que se utilizan, y en segundo lugar por el tipo de posibles interacciones que se presentan en las superficies de los materiales analizados, ya sean por intercambio iónico o adsorción. Por lo que se esperaba obtener una mayor CIC mediante el método de Ming y Dixon, lo cual se podría explicar debido a que el colorante podría estar interactuando entre sí.

3.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

3.3.1 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (IRTF)

En la Figura 3.3 se muestra el espectro del amarillo 6. Las vibraciones de estiramiento del enlace O-H son generalmente observadas alrededor de 3500 cm^{-1} . El pico observado en 3442 cm^{-1} es amplio lo que indica que está implicado un enlace de hidrógeno intramolecular, la banda se atribuye al estiramiento del O-H. Las bandas observadas a 1611 cm^{-1} y 1507 cm^{-1} corresponden al benceno y se atribuyen a la vibración de estiramiento del anillo de naftaleno. y a su efecto de acoplamiento del anillo. La banda encontrada a 1400 cm^{-1} se atribuye al estiramiento del grupo azo (N=N). Las bandas observadas a 1191 y 1029 cm^{-1} corresponden a vibraciones de estiramiento asimétricas y simétricas del grupo SO_3 , respectivamente. La banda localizada a 831 cm^{-1} corresponde al modo de flexión

del O-H, el cual sufre un movimiento hacia arriba debido a la unión del hidrógeno. La banda observada a 573 cm^{-1} corresponde a la torsión de los anillos de benceno (Snehalatha *et al.*, 2008).

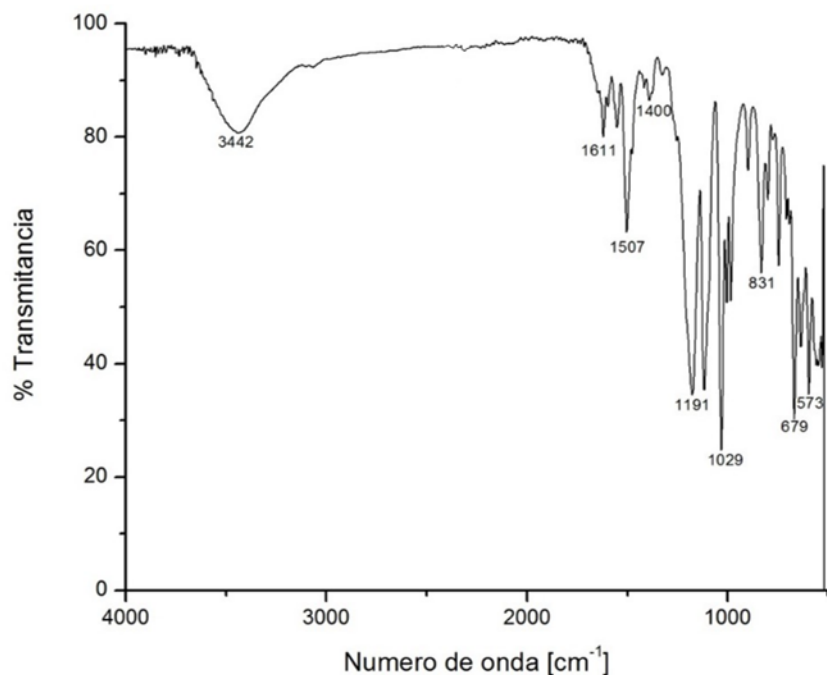


Figura 3.3 Espectro IR de amarillo 6.

En la Figura 3.4 se muestra el espectro de infrarrojo correspondiente al alginato de sodio, las bandas características fueron localizadas en 3300, 2920, 1610, 1423, 1305, 1037 y 813 cm^{-1} ; los cuales son atribuidos a las vibraciones de estiramiento de los enlaces O-H del alginato (3300 cm^{-1}); las vibraciones de estiramiento del enlace C-H alifático (2920 cm^{-1}); la flexión de los enlaces C-H (1305 cm^{-1}), al estiramiento asimétrico (1610 cm^{-1}) y simétrico de COO^- (1423 cm^{-1}), el estiramiento de C-O en el anillo de anhidroglucosa (1037 cm^{-1}) y el estiramiento del enlace de Ca^{2+} -O (813 cm^{-1}) (Daemi y Barikani, 2012; Dinu *et al.*, 2017; Flores-Garay y López Badillo, 2016; Leal *et al.*, 2008; Papageorgiou *et al.*, 2010).

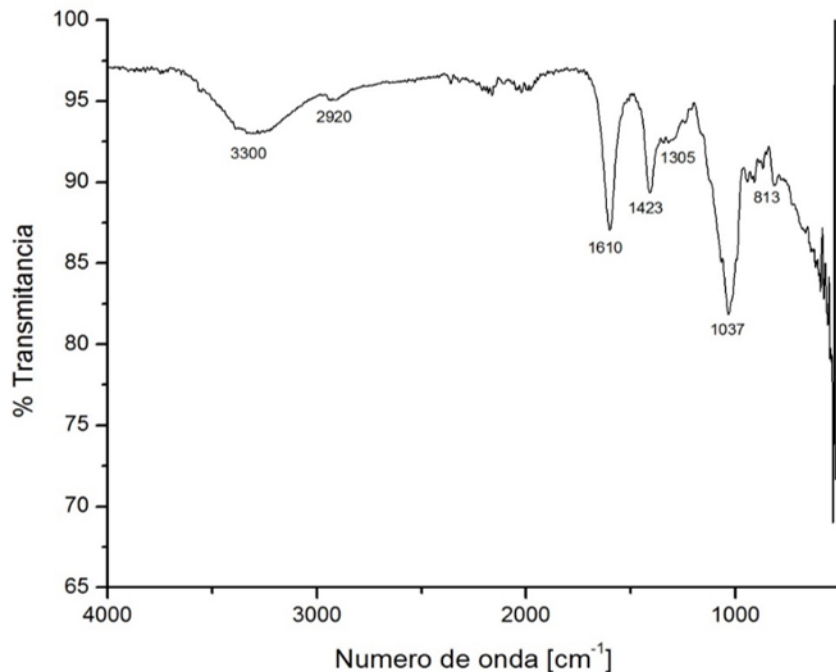


Figura 3.4 Espectro IRTF de alginato de sodio.

En la Figura 3.5 se muestra el espectro de la zeolita natural (ZNat). La banda encontrada en 1635 cm^{-1} se debe a la vibración de flexión del agua adsorbida. En 1437 cm^{-1} la banda se puede atribuir al estiramiento de los enlaces Si-O. La banda localizada en 1020 cm^{-1} se debe a las vibraciones de valencia de estiramiento asimétricas en los tetraedros Si-O ó Al-O. Las bandas que se localizan en 877 y 698 cm^{-1} corresponden al estiramiento de los enlaces Si-O y Si-O-Al ó Si-O-Si, respectivamente (Dinu *et al.*, 2017; Gutiérrez-Segura, 2011).

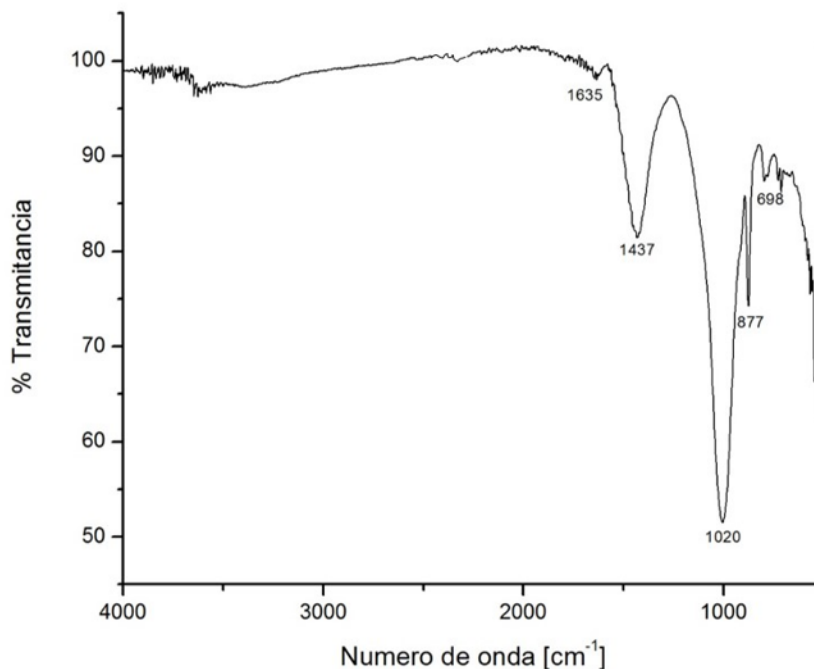


Figura 3.5 Espectro IRTF de zeolita natural.

En la Figura 3.6 se muestra el espectro del compuesto alginato-zeolita natural (PAlg/ZNat). La banda que se localiza a 3315cm^{-1} se atribuye a las vibraciones de estiramiento de los enlaces O-H del alginato. Las bandas localizadas en 1605cm^{-1} y 1420cm^{-1} corresponden a los estiramientos asimétrico y simétrico de los enlaces del grupo COO. La banda encontrada en 1030cm^{-1} se atribuye al estiramiento de C-O en el anillo de anhidroglucosa. Las bandas que se localizan en 855 y 714cm^{-1} corresponden al estiramiento de los enlaces Si-O y Si-O-Al, respectivamente (Dinu *et al.*, 2017; Gutiérrez-Segura, 2011; Pechar y Rykl., 1981).

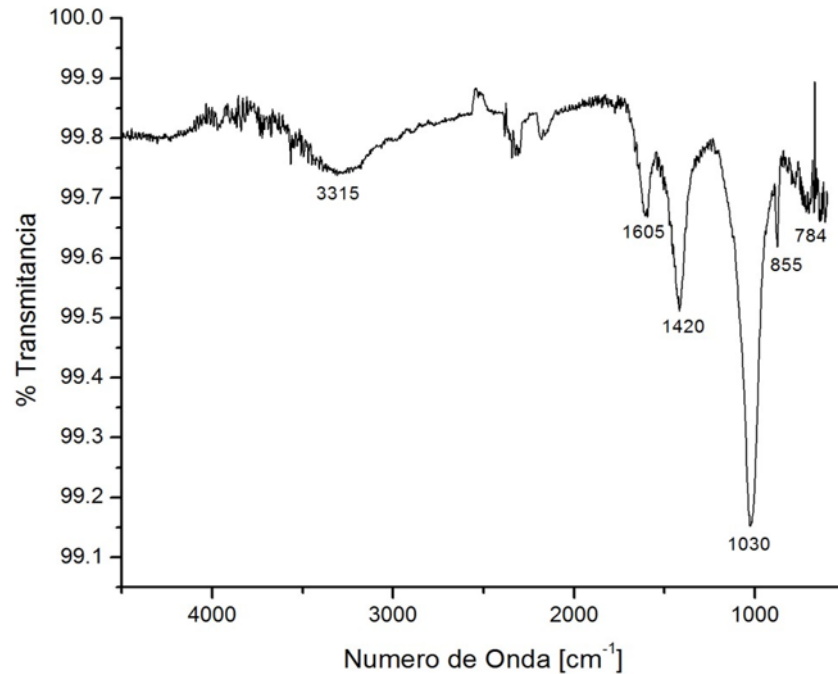


Figura 3.6 Espectro IRTF de compuesto alginato-zeolita natural.

En la Figura 3.7 se muestran los espectros del alginato, la zeolita natural y el compuesto alginato-zeolita natural. Asimismo, en la Tabla 3.4 se muestran las bandas encontradas en cada una de las muestras y sus respectivas asignaciones. Como se puede observar en la Figura 3.7 y en la Tabla 3.4, no se observaron cambios significativos ni nuevas bandas en el caso de los compuestos, lo cual indica que no existen enlaces covalentes entre los grupos funcionales del alginato y la zeolita (Dinu *et al.*, 2017).

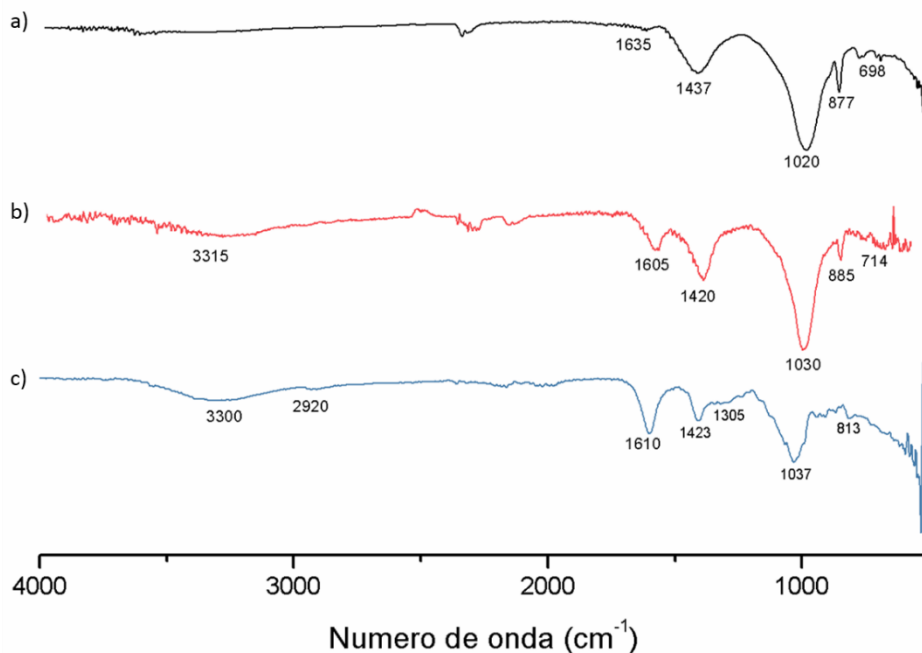


Figura 3.7 Espectros IRTF a) alginato, b) zeolita natural, c) composito alginato-zeolita natural.

Tabla 3.4 Bandas de absorción IRTF para las muestras de alginato, composito alginato-zeolita natural y zeolita natural.

Muestra/Número de onda (cm ⁻¹)			Asignación
Alginato	Composito	Zeolita Natural	
3300	3315	-	v _a (O-H)
2920	-	-	v (C=H)
-	-	1635	δ (H-O-H)
1610	1605	-	v _a (COO ⁻)
1423	1420	-	v _s (COO ⁻)
-	-	1437	v (Si-O(Si))
1305	-	-	δ (OH), δ (CH)
1037	1030	-	v (CH ₂ -O-CH ₂)
-	-	1020	v (Si-O(Si))
813	-	-	v (Ca ²⁺ -O)
-	855,714	877,698	v (Si-O(Si)), v (Al-O)

v: estiramiento, δ: flexión, a: asimétrico, s: simétrico

3.3.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

Por medio del análisis de Difracción de Rayos X se verificó que la zeolita natural utilizada contiene clinoptilolita según la tarjeta PDF039-1383. En la Figura 3.8a se muestra el difractograma obtenido. En el material también se puede observar la presencia de cuarzo (PDF 05-0490), calcita (PDF 24-0027) y albita (PDF 76-0926). La presencia de otros compuestos además de la clinoptilolita se debe a que se trata de un mineral sin purificar.

Se realizaron los difractogramas de la zeolita modificada con hierro y de aquellas que fueron sometidas a las diferentes temperaturas. En la Figura 3.8b se muestra el difractograma de la zeolita modificada con hierro. Se observa que el material, después de la modificación, mantiene el contenido de clinoptilolita, según la tarjeta PDF 039-1383. En el material también se puede observar la presencia de cuarzo (PDF 005-0490), y goethita ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ /PDF 002-0272). Los picos obtenidos nos indican que es un material cristalino. Comparando el difractograma de la zeolita natural (Figura 3.8a) y el de la zeolita modificada con hierro (Figura 3.8b) se puede observar que los picos referentes a la calcita y a la albita ya no se encuentran.

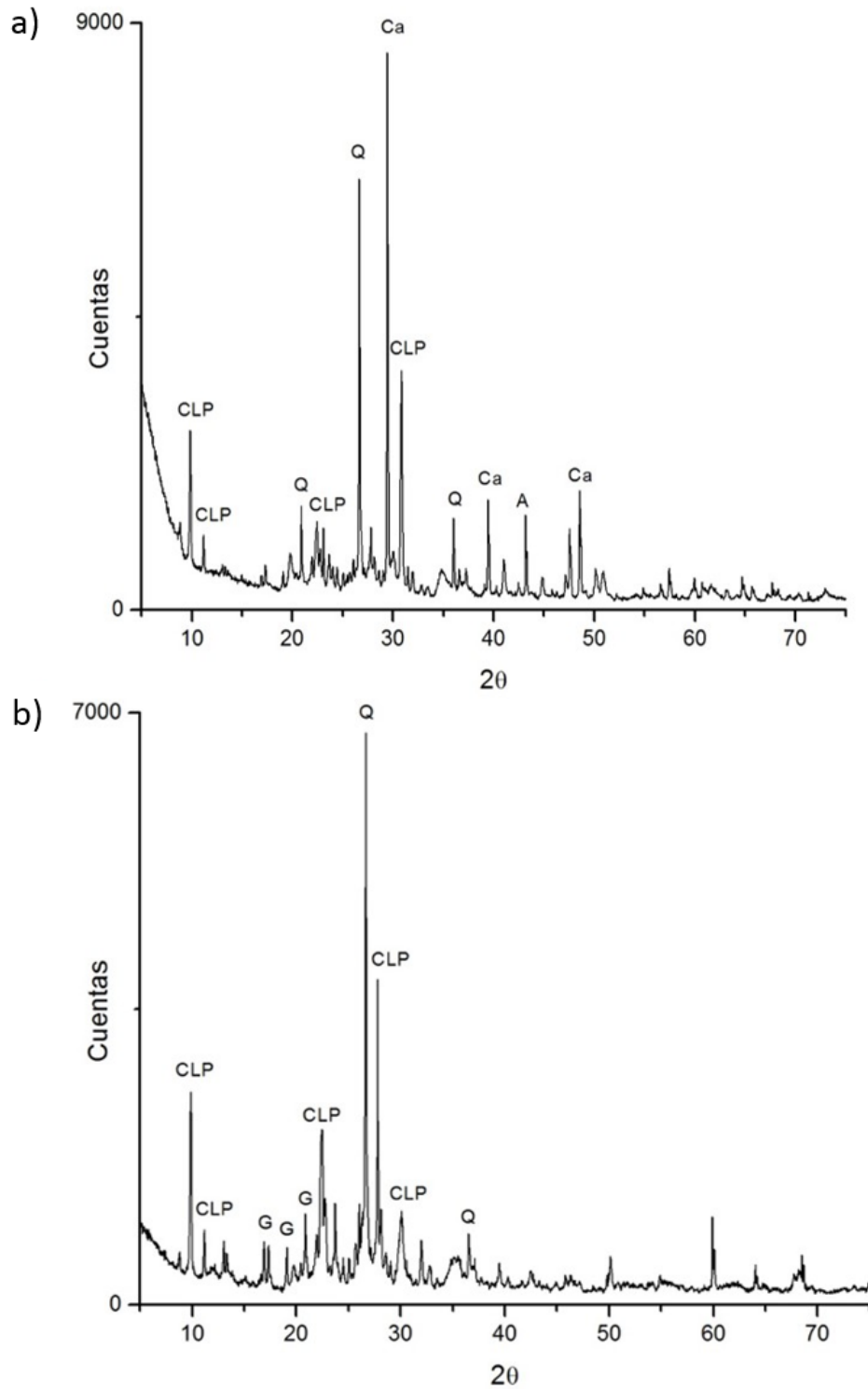


Figura 3.8 a) Difractograma de material zeolítico. b) Difractograma del material zeolítico modificado con hierro

El difractograma correspondiente a la zeolita modificada con hierro y calentada a 200 °C, se muestra en la Figura 3.9. Se observó que la presencia de clinoptilolita (PDF 039-1383) no se alteró después del tratamiento térmico, también se puede observar la presencia de cuarzo (PDF 005-0490) y magnetita (Fe_3O_4 /PDF 003-0862).

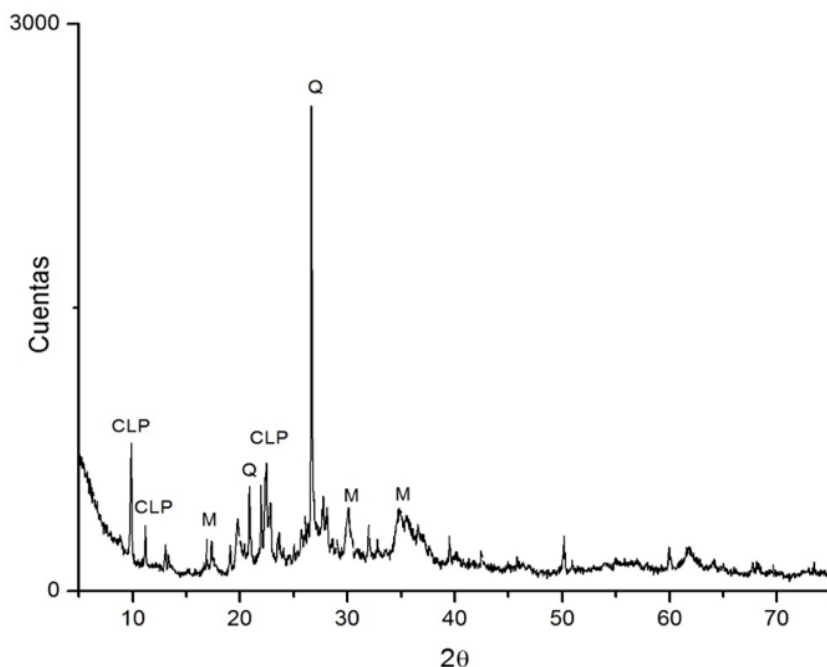


Figura 3.9 Difractograma del material zeolítico modificado con hierro y calentado a 200 °C.

A continuación, en la Figura 3.10, se muestra el difractograma de la zeolita modificada con hierro y calentada a 400 °C. Se observa la presencia de clinoptilolita, cuarzo y magnetita, y a diferencia de la muestra anterior se presentó la formación de hematita (Fe_2O_3 /PDF 002-0918).

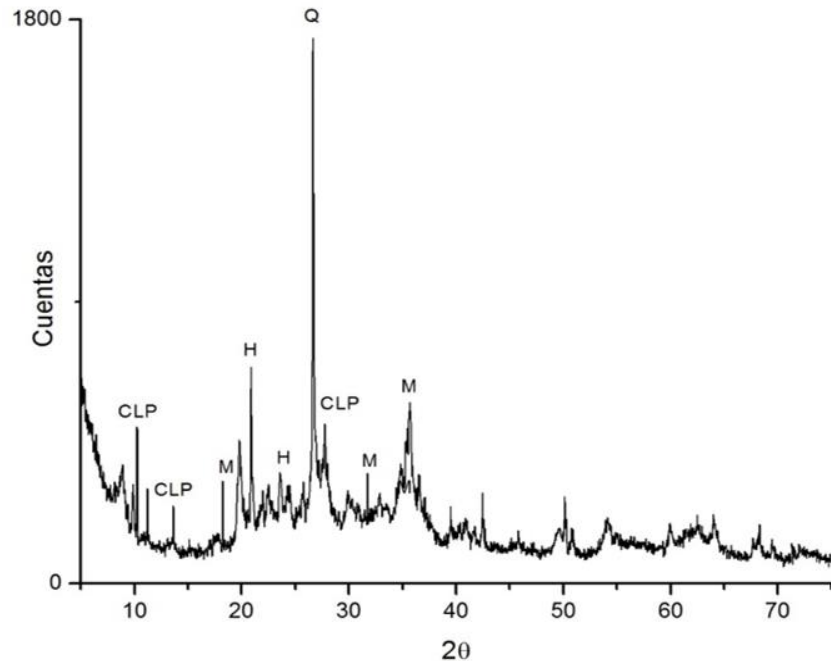


Figura 3.10 Difractograma del material zeolítico modificado con hierro y calentado a 400 °C.

El difractograma del material zeolítico modificado con hierro y calentado a 600 °C se muestra en la Figura 3.11. Se observa que después de la modificación y el calentamiento a 600 °C, los picos correspondientes a la clinoptilolita, han disminuido y se han ensanchado, lo que indica que la temperatura ha ocasionado la pérdida de cristalinidad. Sin embargo, aún se observa la presencia de cuarzo, y al igual que en el difractograma anterior (Figura 3.10) encontramos la presencia de magnetita (Fe_3O_4) y hematita (Fe_2O_3).

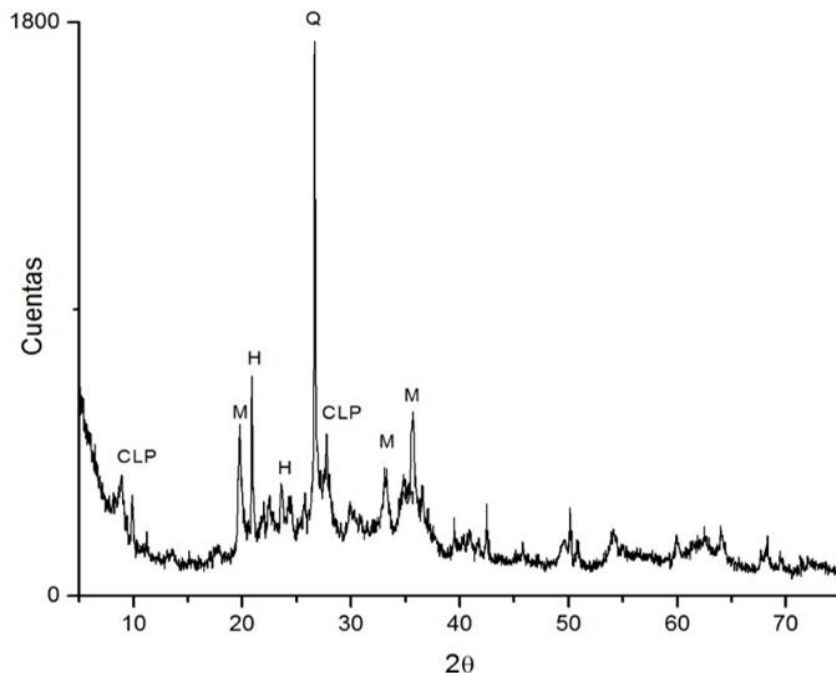


Figura 3.11 Difractograma del material zeolítico modificado con hierro y calentado a 600 °C.

En la Figura 3.12 se muestra el difractograma correspondiente al material zeolítico modificado con hierro y calentado a 800 °C, se observa la presencia del ensanchamiento de los picos correspondientes a la clinoptilolita y el contenido de cuarzo, magnetita (Fe_3O_4), hematita (Fe_2O_3), además de la aparición de la fase cristalina de wustita (FeO / PDF 001-1223).

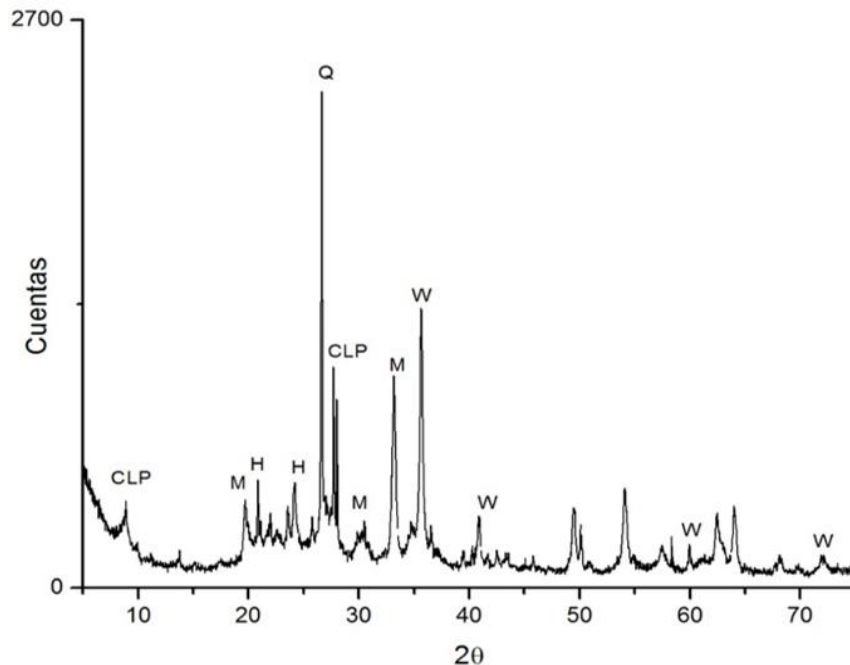


Figura 3.12 Difractograma del material zeolítico modificado con hierro y calentado a 800 °C.

En el difractograma correspondiente a la zeolita modificada con hierro y calentada a 1000 °C, que se muestra en la Figura 3.13, se puede observar la presencia de cuarzo, magnetita (Fe_3O_4), hematita (Fe_2O_3) y wustita (FeO). Los picos correspondientes a la clinoptilolita, ya no se encuentran, por lo que se puede inferir que el tratamiento térmico a 1000 °C logró colapsar la estructura de la zeolita; lo cual corresponde con lo reportado por Céspedes-Ortiz *et al.* (2011), quienes reportaron que a partir de los 600 °C se puede notar el inicio del colapso de la estructura cristalina y éste es directamente proporcional al incremento de la temperatura.

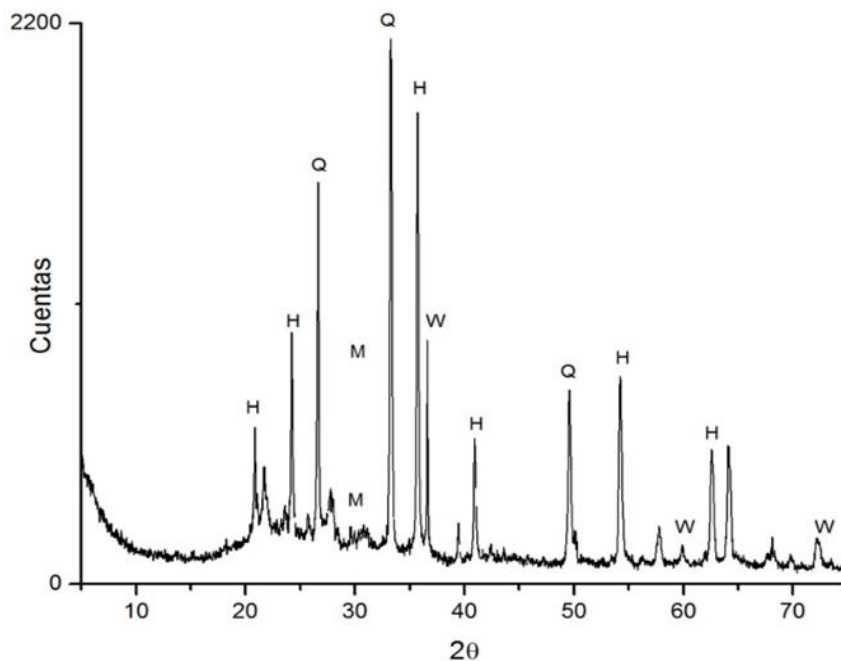


Figura 3.13 Difractograma del material zeolítico modificado con hierro y calentado a 1000 °C.

Asimismo, se obtuvieron los difractogramas de los composites PAlg/ZNat, PAlg/ZFe y PAlg/ZF400, los cuales se muestran en la Figura 3.14, donde se puede observar la presencia de los mismos compuestos que en los materiales sin soportar, lo cual es importante resaltar, ya que aún con la presencia de la matriz podemos observar el contenido del mineral zeolítico. Sin embargo, en ambos casos se muestra el ensanchamiento de los picos, lo cual se puede atribuir a la presencia de la matriz polimérica (alginato) en el material.

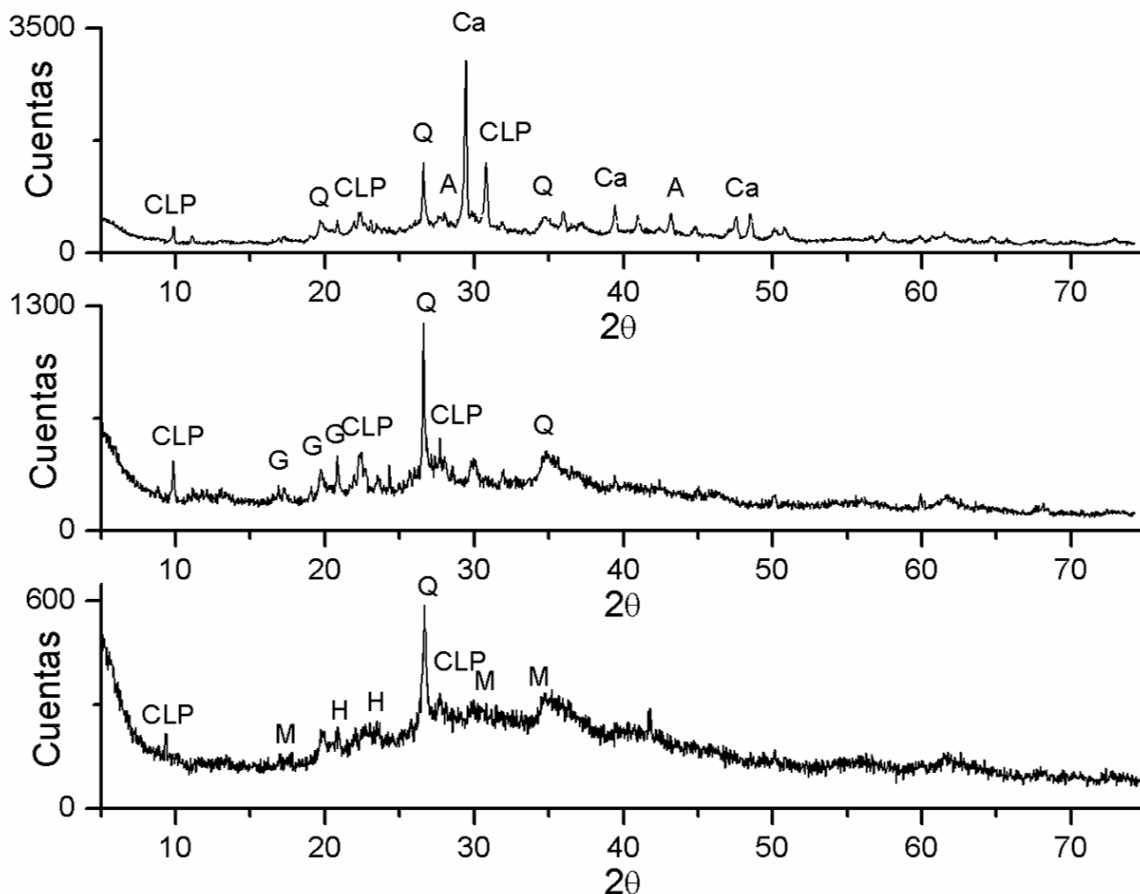


Figura 3.14 a) Difractograma compuesto PAIg/ZNat. b) Difractograma compuesto PAIg/ZFe c) Difractograma compuesto PAIg/ZF400.

3.3.3 ÁREA ESPECÍFICA POR EL MÉTODO BET

En la Tabla 3.3 se muestran los resultados de área específica (a_e), tamaño de poro (d_p), volumen total de poro (V_p), y capacidad de la monocapa para los materiales ZNat, ZFe y PAIg/ZFe.

Tabla 3.5 Valores de área específica en los materiales.

Material	a_e (m ² /g)	d_p (nm)	V_p (cm ³ /g)
ZNat	35.123	4.8253	0.0424
ZFe	286.38	4.8854	0.3498
ZF400	87.243	8.4022	0.1833
PAIg/ZFe	426.12	4.2358	0.4512

Como se muestra en la Tabla 3.5, el valor de área específica en la zeolita modificada con sales de hierro (ZFe) es mayor que la del mineral zeolítico sin acondicionar, el incremento del área fue 8 veces mayor en comparación con la zeolita natural (ZNat). Estos valores son notablemente superiores a los reportados por Reyes-Flores (2015) que fueron de 4.9 y 49.07 m²/g. Los valores de tamaño de poro están alrededor de los 4 nm, que son valores típicos de los materiales mesoporosos que van de 2 a 50 nm; y se mantiene con un diámetro que no varía aún después del acondicionamiento.

El área específica de la zeolita modificada con hierro es significativamente más alta que la del material original, esto se debe a la presencia de formaciones de Fe no cristalinas ubicadas en los canales de la zeolita de forma catiónica, ya que sólo una pequeña cantidad de hierro puede ser acumulada en los sitios de intercambio catiónico (Doula, 2006).

La disminución del área específica en ZF400 se puede atribuir a que el material se compactó, lo cual también concuerda con el diámetro de poro obtenido en este material, el cual se duplicó

Por otro lado, se llevó a cabo el análisis al compuesto PAlg/ZFe, los datos correspondientes a esta muestra, reportados en la Tabla 3.5 deben tomarse con cierta reserva debido a que, por el tipo de material, no es el método más adecuado. Debido a esto, no se encuentra reportado en la literatura.

3.3.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB) Y ANÁLISIS ELEMENTAL POR ESPECTROSCOPIA DE RAYOS X DE ENERGÍA DISPERSA (EDS)

En la Figura 3.15 se presentan micrografías de a) ZNat, b) ZFe y c) ZF400 realizadas a 2000 aumentos. Las imágenes muestran una superficie heterogénea. Para ZNat se pueden observar algunos cristales con superficies planas y geometría

monoclínica propios de la clinoptilolita (Tsitsivili *et al.*, 1992). La imagen referente a ZFe muestra la formación de agregados de hierro que se forman posterior al acondicionamiento con FeCl_3 . En la imagen de ZF400 se puede apreciar un material con aglomerados en la superficie. Es importante mencionar que después de la modificación y el tratamiento térmico no se observan cambios superficiales.

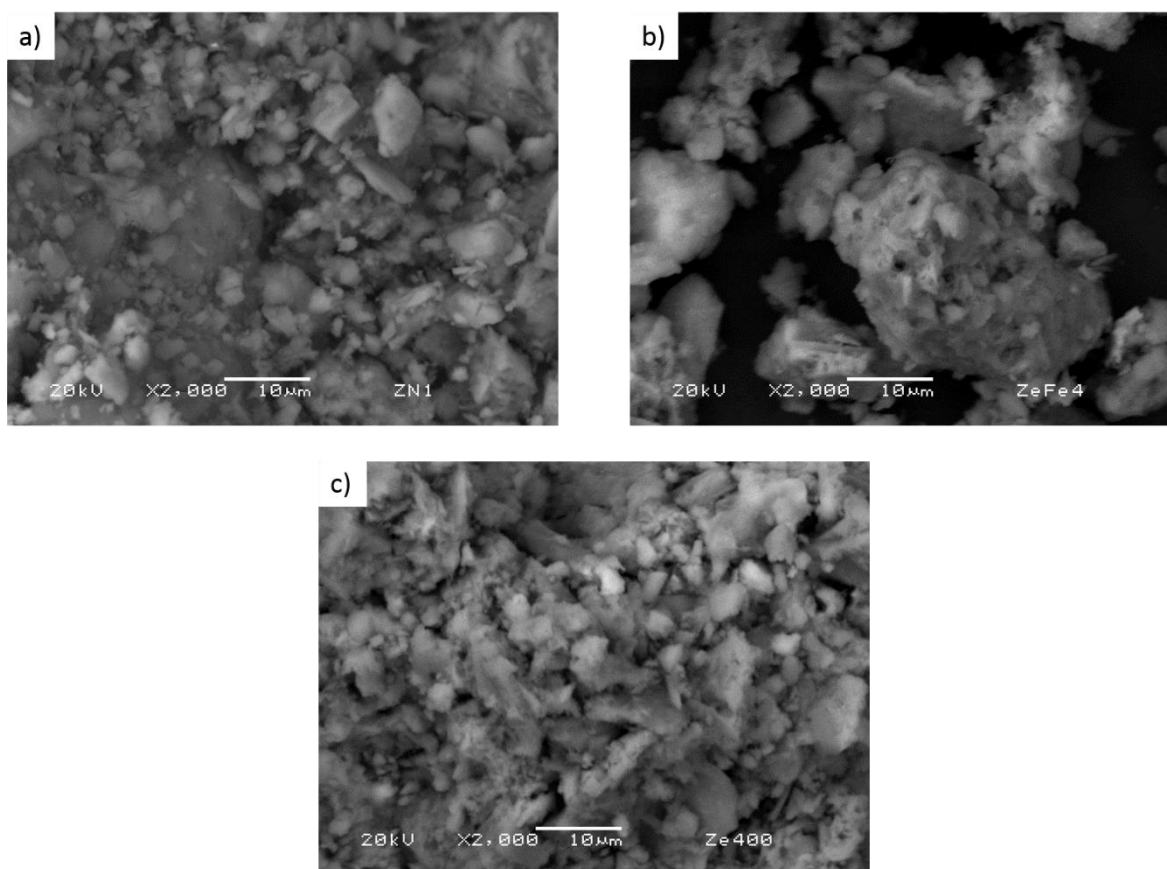


Figura 3.15 Imágenes de MEB a) ZNat. b) ZFe. c) ZF400.

En la Tabla 3.6 se encuentran los datos obtenidos en el análisis elemental mediante EDS de los materiales ZNat, ZFe y ZF400, donde se observa que los elementos que se encuentran en mayor proporción en las tres muestras son el silicio, aluminio y oxígeno. Estos elementos corresponden a la estructura de las zeolitas. Además, se encuentran presentes los iones que participan en el proceso de intercambio como sodio, magnesio, potasio, calcio y hierro.

Tabla 3.6 Composición elemental determinada por EDS de los minerales zeolíticos ZNat, ZFe, ZF400.

Elemento	ZNat %	ZFe %	ZF400 %
C	13.78±1.25	11.91±3.96	11.28±1.70
O	38.29±1.35	30.17±1.41	26.12±5.75
Na	0.28±0.09	0.22±0.08	0.34±0.38
Mg	3.24±0.85	1.09±0.20	0.90±0.16
Al	4.88±0.46	4.76±0.46	4.83±1.29
Si	21.37±1.25	20.45±2.37	18.40±3.44
Cl	ND	0.67±0.30	0.67±0.10
K	3.57±0.53	2.48±0.20	2.17±0.30
Ca	11.79±1.22	1.02±0.28	1.01±0.76
Fe	2.81±0.52	27.23±3.67	34.28±9.69

ND: no detectado

Se puede observar el incremento en el contenido de hierro, después de su acondicionamiento con FeCl_3 . Asociado a este aumento, se encuentra la disminución de elementos como el Mg, K y Ca, esos resultados coinciden con los análisis de difracción de rayos X en donde se observó la formación de compuestos de hierro como magnetita y hematita, y la desaparición de las fases cristalinas de albita y calcita.

Cabe señalar que el análisis elemental EDS es una técnica de caracterización puntual, por lo que los datos de la composición elemental presentados en la Tabla 3.6 y posteriormente en la Tabla 3.7, sólo son un estimado de la variación en la composición, ya que el valor obtenido depende de los puntos en donde se analizó cada muestra.

En la Figura 3.15 se presentan micrografías de a) PAlg, b) PAlg/ZNat, c) PAlg/ZFe y d) PAlg/ZF400 realizadas a 2000 aumentos. En la imagen correspondiente a la matriz de alginato se puede observar una estructura rugosa con depresiones debido a la contracción del material durante el proceso de secado. Para el compuesto PAlg/ZNat se puede observar una superficie granular similar a la superficie de la zeolita natural. La imagen de PAlg/ZFe muestra la presencia de conformaciones granulares presentadas en diferentes estratos. En la imagen referente a PAlg/ZF400

se puede observar la matriz del compuesto con sus respectivas grietas y la presencia de hierro.

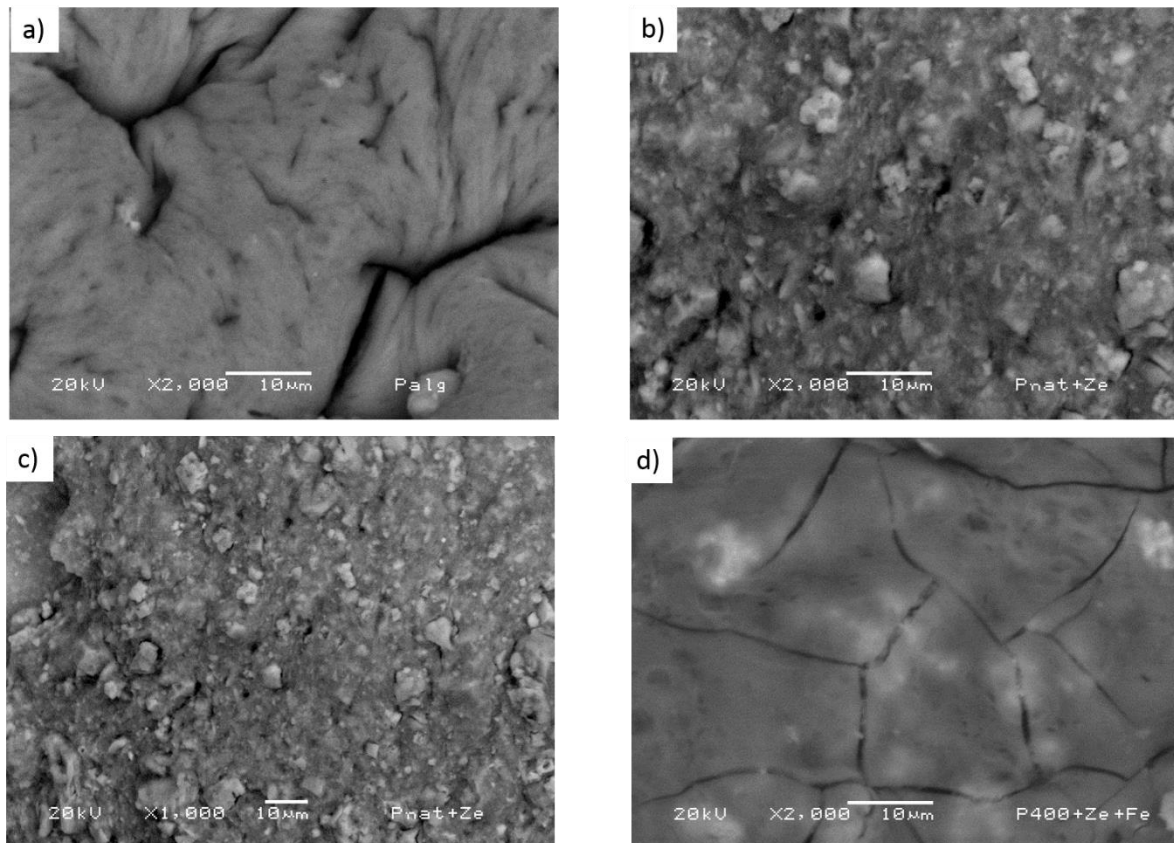


Figura 3.16 Imágenes de MEB a) PAlg. b) PAlg/ZNat. c) PAlg/ZFe. d) PAlg/ZF400.

En la Tabla 3.7 se encuentran los datos obtenidos en el análisis elemental mediante EDS de los materiales PAlg, PAlg/ZNat, PAlg/ZFe, PAlg/ZF400, donde se observa que los elementos que se encuentran en mayor proporción son el carbono, oxígeno y calcio, estos elementos corresponden a la estructura del alginato, ya que son los únicos presentes en la perla de alginato. Por lo que el calcio presente en las perlas corresponde únicamente al alginato, ya que no se observa variaciones. Asimismo, se puede observar un incremento en la cantidad de hierro presente, posterior a la modificación realizada en la zeolita natural. Por otro lado, al comparar la Tabla 3.6 y la 3.7 podemos observar que la cantidad de Si y Al disminuye, lo cual se atribuye a que en estos materiales la cantidad de mineral zeolítico presente es menor.

Tabla 3.7 Composición elemental determinada por EDS de los materiales PAlg, PAlg/ZNat, PAlg/ZFe y PAlg/ZF400.

Elemento	PAlg %	PAlg/ZNat %	PAlg/ZFe %	PAlg/ZF400 %
C	41.55±1.45	29.78±2.43	37.97±1.06	36.95±0.99
O	51.67±0.89	44.50±2.10	44.17±1.18	44.31±1.00
Mg	ND	1.82±0.28	0.23±0.10	0.27±0.21
Al	ND	3.70±0.29	1.06±0.54	1.44±0.64
Si	ND	11.94±1.35	3.49±2.02	3.90±3.06
S	ND	0.11±0.09	ND	ND
Cl	ND	ND	0.15±0.09	ND
K	ND	1.44±0.11	0.38±0.22	0.30±0.36
Ca	6.78±2.00	5.54±0.74	5.13±1.22	4.76±1.27
Fe	ND	1.17±0.24	7.42±1.35	8.09±1.27

ND: no detectado

3.4 CUANTIFICACIÓN DEL AMARILLO 6 EN SOLUCIÓN ACUOSA

Para la cuantificación del colorante amarillo 6 se identificaron las bandas de absorbancia presentadas en la Figura 3.17.

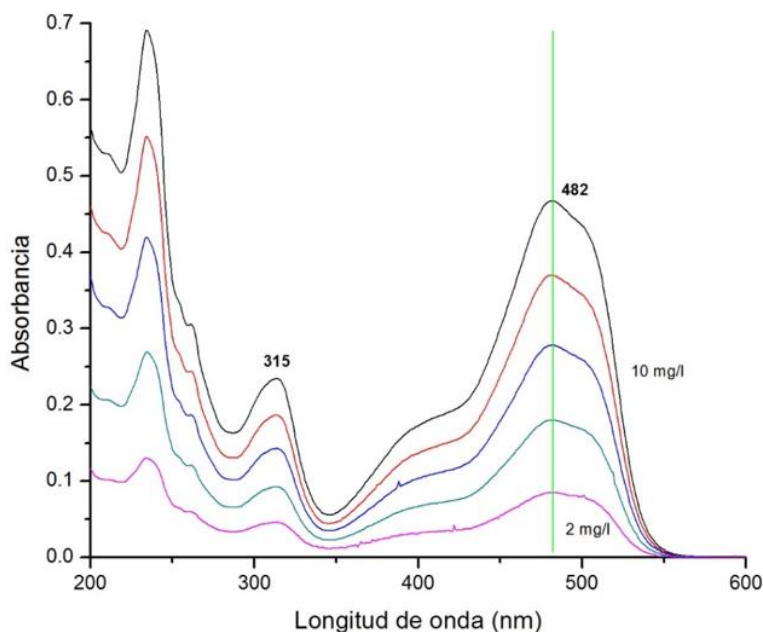


Figura 3.17 Determinación de la longitud de onda de máxima absorbancia en el intervalo de 200 a 600 nm (UV-Vis) para soluciones del colorante amarillo 6 de 2 a 10 mg/L

La banda presente en 315 nm y el hombro identificado alrededor de 400 nm son las bandas características de los compuestos azobenceno (Reyes-Flores, 2015; Ribagorda y Merino, 2009). La banda de máxima absorbancia identificada en los barridos fue de 482 nm, propia del colorante amarillo 6, la cual corresponde con las reportadas previamente Álvaro-Ruiz, 2011; Salazar-Gil *et al.*, 2016; Vargas *et al.*, 2012). En el intervalo de concentraciones de 2 a 10 mg/L, se realizó una curva de calibración, denominada de baja concentración, la cual fue empleada en las mediciones del colorante en las muestras de la prueba de contacto y posteriormente se utilizó para las mediciones del colorante en las muestras de las cinéticas de adsorción

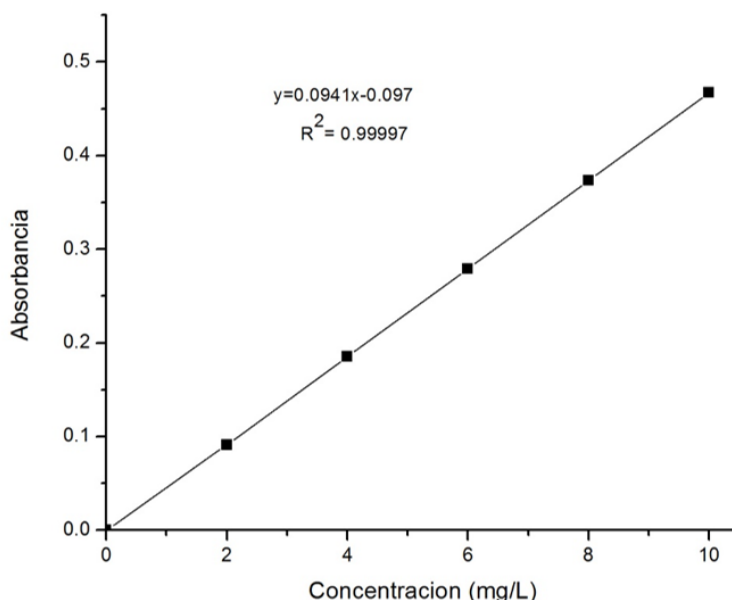


Figura 3.18 Curva de calibración a bajas concentraciones para la cuantificación del colorante amarillo 6 en solución acuosa.

En la curva de calibración a bajas concentraciones (Figura 3.18) se obtuvo un coeficiente de determinación de 0.99997. Después, se realizó un segundo barrido en un intervalo de 10 a 70 mg/L, para el cual, la banda de máxima absorbancia para las muestras en este intervalo se localizó en 482 nm (Figura 3.19), a esa longitud de onda se obtuvo la curva de calibración denominada de alta concentración (Figura 3.20), la cual fue empleada en las mediciones del colorante en las isotermas de

adsorción. Finalmente, en la curva de calibración a altas concentraciones (de 10 a 70 mg/L) se obtuvo un coeficiente de determinación de 0.9995 (Figura 3.20).

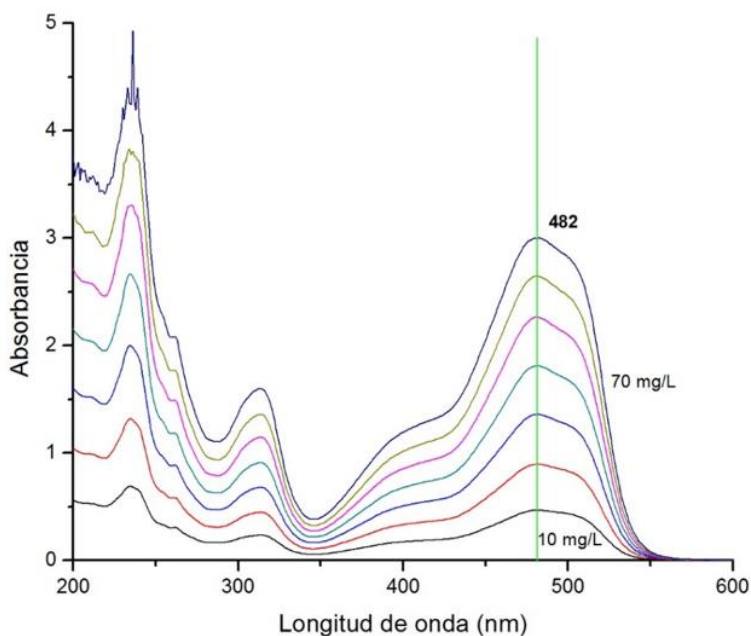


Figura 3.19 Determinación de la longitud de onda de máxima absorbancia en el intervalo de 200 a 600 nm (UV-Vis) para soluciones del colorante amarillo 6 de 10 a 70 mg/L

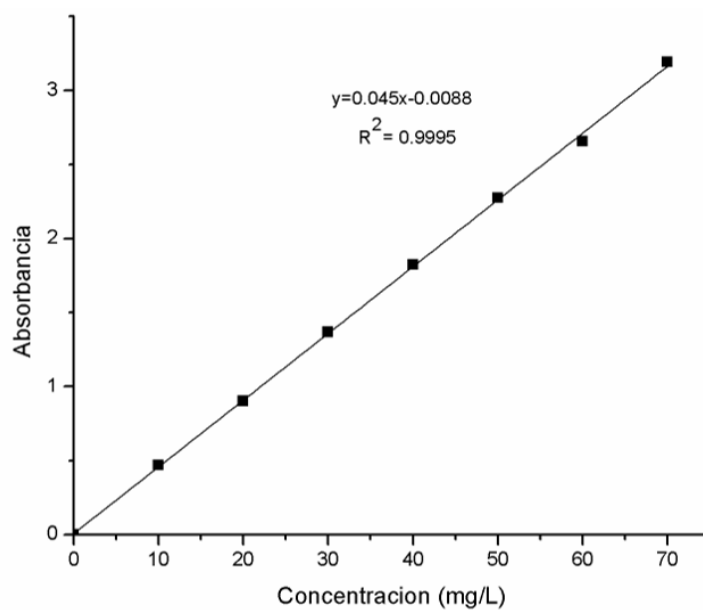


Figura 3.20 Curva de calibración a altas concentraciones para la cuantificación del colorante amarillo 6 en solución acuosa.

3.5 PRUEBAS DE CONTACTO

En este apartado se presentan los resultados correspondientes a las pruebas de contacto descritas en la sección 2.8.

3.5.1 PRIMERA PRUEBA DE CONTACTO (COMPOSITOS CON 2 Y 3%_w DE ALGINATO)

En la Tabla 3.8 se muestran los resultados obtenidos en la prueba de contacto con los compositos sintetizados, al 2%_w de alginato (L2%) y al 3%_w de alginato (L3%) en la matriz polimérica, para evaluar su capacidad de remoción respecto al colorante amarillo 6 en soluciones acuosas con una concentración inicial de 5 mg/L.

Tabla 3.8 Remoción de colorante amarillo 6 con los compositos sintetizados

Material	L2%		L3%	
	Q (mg/g)	Porcentaje de remoción (%)	Q (mg/g)	Porcentaje de remoción (%)
PAlg	0.040±0.009	4	0.010±0.001	1
PAlg/ZNat	0.087±0.003	9	0.057±0.003	6
PAlg/ZFeA	0.103±0.007	11	0.095±0.007	9
PAlg/ZFeB	0.126±0.008	13	0.104±0.008	11

Se puede observar que los materiales con menor porcentaje de alginato presentan la mayor capacidad de remoción, por lo que se decidió que la matriz más apropiada para la síntesis de los compositos corresponde a aquella con el 2%_w de alginato, ya que además de tener una mayor afinidad por el colorante ofrece condiciones de viscosidad más adecuadas para la síntesis de los compositos en forma de perla.

Por otro lado, también se comparó el efecto de dos masas de zeolita férrica (ZFeA= 0.15 g y ZFeB= 1.5 g) en los compositos. Los resultados indican que los compositos con la mayor cantidad de zeolita (PAlg/ZFeB) presentan la mayor capacidad de remoción, además de poseer una mejor resistencia a la agitación, ya que aquellos

con menor cantidad de zeolita presentaron deformaciones durante el almacenamiento y en las pruebas de contacto.

3.5.2 SEGUNDA PRUEBA DE CONTACTO (3 TIPOS DE COMPOSITOS SECOS Y HÚMEDOS AL 2%_w DE ALGINATO)

En la literatura se encuentra reportado que los tratamientos térmicos de zeolitas férricas (Gutiérrez-Segura *et al.*, 2011) o los tratamientos ácidos (Dinu *et al.*, 2017) incrementan la afinidad con colorantes de tipo azoico. En esta prueba de contacto se evaluó el efecto de tres tipos de zeolitas utilizadas como carga del composito: zeolita férrica (PAlg/ZFe), zeolita férrica calentada a 200 °C (PAlg/ZF200) y zeolita ácida (PAlg/ZH).

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.9, se puede observar que el material que presenta mayor capacidad de remoción fue el composito con zeolita férrica, pero cuando es sometida a tratamiento térmico su afinidad por el colorante disminuye, debido a la formación de óxidos de hierro. Aunque el composito con zeolita ácida presenta una capacidad de remoción (13%) similar al de zeolita férrica (14%), cabe resaltar que en el proceso de acondicionamiento ácido se requieren grandes cantidades de agua de enjuague, lo que representa que este proceso sea poco sustentable.

Tabla 3.9 Remoción de colorante amarillo 6 con perlas húmedas.

Material	Q (mg /g)	Porcentaje de remoción (%)
PAlg	0.041±0.008	4
PAlg/ZNat	0.077±0.002	8
PAlg/ZFe	0.130±0.011	14
PAlg/ZF200	0.088±0.049	10
PAlg/ZH	0.116±0.596	13

Posteriormente se evaluó el efecto que tiene la pérdida de humedad en los compositos obtenidos. En la Tabla 3.10 se muestran los resultados de las pruebas

de contacto con las perlas sintetizadas y secadas (a temperatura ambiente) para la remoción del colorante amarillo 6 de soluciones acuosas.

Tabla 3.10 Remoción de colorante amarillo 6 con perlas secas.

Material	Q (mg/g)	Porcentaje de remoción (%)
PAlg	0.140±0.001	14
PAlg/Znat	0.153±0.018	16
PAlg/ZFe	0.208±0.098	23
PAlg/ZF200	0.232±0.007	26
PAlg/ZH	0.214±0.035	24

Los resultados obtenidos muestran que el material seco tiene un mayor porcentaje de remoción. Esto se debe a que para obtener 0.1 g de perlas secas se requiere entre 4 o 5 veces más composito en comparación con las perlas húmedas. Comparando los resultados obtenidos y la cantidad de material necesaria para cada proceso, se concluyó que las perlas húmedas tienen mayor porcentaje de remoción, atribuido a que la presencia de agua facilita el proceso de difusión del colorante sobre la superficie del adsorbente.

Ely *et al.* (2009) realizaron el estudio comparativo entre compositos húmedos y secos para la remoción de cobre y 4-nitrofenol, los resultados obtenidos indicaron una mayor capacidad de remoción en los materiales húmedos. Según los autores mencionados, esto se debe a que los materiales secos formaron una matriz estable con alta porosidad que retrasa la difusión del compuesto. Por otro lado, Pérez-Jiménez (2017) comparó compositos húmedos y secos para la remoción de triclorofenol, obteniendo mayor remoción con aquellos compositos en base húmeda, esto se lo atribuye a que la hidratación del polímero contribuyó al aumento del tamaño de poro, favoreciendo el fenómeno de difusión, lo que es congruente con lo reportado por Bajpai y Sharma (2004), quienes estudiaron el comportamiento que presentan las perlas de alginato antes y después del secado, y encontraron que el secado de los compositos, redujo la porosidad de las perlas y pudo causar un agrietamiento superficial del material.

3.5.3 TERCERA PRUEBA DE CONTACTO (COMPOSITOS DE ZEOLITAS FÉRRICAS TRATADAS TÉRMICAMENTE).

No obstante que en la literatura se encuentran diferentes trabajos que resaltan las bondades de las zeolitas férricas para la remoción de colorantes azoicos (Alcántara-Cobos *et al.*, 2016; Gutiérrez-Segura *et al.*, 2009; Pinedo-Hernández *et al.*, 2012; Reyes-Flores, 2015; Salinas-Hernández *et al.*, 2012), ningún trabajo reporta un estudio sistemático del efecto que tiene el tratamiento térmico de las zeolitas férricas en su capacidad de remoción, en la estabilidad de la estructura zeolítica, de las especies de hierro formadas y/o de la liberación de hierro después de las pruebas de contacto.

En la Tabla 3.11 se presentan las capacidades de remoción del colorante amarillo 6 para las zeolitas férricas tratadas térmicamente desde 200 hasta 1000 °C, así como sus respectivos compositos. Se realizó la prueba de contacto durante tres tiempos distintos, 24, 48 y 72 horas.

Tabla 3.11 Remoción de colorante amarillo 6 con los materiales sintetizados a tres tiempos diferentes (24, 48 y 72 h).

Material	Q_{24 h} (mg/g)	Q_{48 h} (mg/g)	Q_{72 h} (mg/g)
ZNat	0.012±0.008	0.013±0.013	0.043±0.007
ZFe	0.315±0.007	0.398±0.002	0.456±0.009
ZF200	0.323±0.009	0.322±0.001	0.441±0.020
ZF400	0.387±0.001	0.459±0.014	0.457±0.001
ZF600	0.283±0.009	0.228±0.004	0.224±0.037
ZF800	0.261±0.025	0.211±0.002	0.215±0.042
ZF1000	0.221±0.007	0.216±0.001	0.219±0.039
PAlg	0.017±0.001	0.028±0.002	0.042±0.002
PAlg/ZNat	0.029±0.002	0.036±0.002	0.065±0.002
PAlg/ZFe	0.112±0.013	0.249±0.024	0.303±0.002
PAlg/ZF200	0.085±0.008	0.217±0.028	0.291±0.014
PAlg/ZF400	0.155±0.043	0.271±0.026	0.329±0.029
PAlg/ZF600	0.081±0.011	0.101±0.006	0.135±0.019
PAlg/ZF800	0.077±0.009	0.100±0.006	0.110±0.007
PAlg/ZF1000	0.039±0.004	0.088±0.015	0.084±0.002

Se puede observar que los materiales con mayor porcentaje de remoción son la zeolita modificada con hierro (ZFe) y la zeolita modificada con hierro y calentada a 400 °C (ZF400). Ambos materiales tienen prácticamente la misma capacidad de adsorción, sin embargo, el material ZF400 llega a esta capacidad en menor tiempo, 48 h, en comparación con la ZFe, 72 h. En la Tabla 3.12 se presentan los porcentajes de remoción obtenidos para cada material en los diferentes tiempos (24, 48 y 72 h).

Tabla 3.12 Porcentajes de remoción promedio del colorante amarillo 6 para los materiales sintetizados, en los tiempos establecidos (24, 48 y 72 h).

Material	Porcentaje de remoción 24 h (%)	Porcentaje de remoción 48 h (%)	Porcentaje de remoción 72 h (%)
ZFe	64	80	91
ZF200	65	65	89
ZF400	78	92	92
ZF600	57	46	45
ZF800	53	43	44
ZF1000	47	45	45
PAlg	3	6	10
PAlg/ZFe	24	57	66
PAlg/ZF200	18	48	62
PAlg/ZF400	33	59	70
PAlg/ZF600	18	22	28
PAlg/ZF800	17	21	23
PAlg/ZF1000	8	18	19

En relación con la comparación que se realizó entre los materiales zeolíticos y aquellos que están soportados en la matriz, se puede observar que existe una disminución en la capacidad de adsorción cuando están soportados en la matriz. La disminución puede ser atribuida a que la matriz de alginato no contribuyó a la remoción del colorante, por lo que la cantidad de colorante adsorbida por los compositos está relacionada solamente con la zeolita presente en los materiales compuestos (Hernández, 2016).

3.6 CINÉTICA DE ADSORCIÓN

Para la realización de la cinética se seleccionaron los materiales con la mayor capacidad de remoción, los cuales fueron ZFe y ZF400, así como sus respectivos compositos. Se utilizaron como controles ZNat, su composito y la perla de alginato. En la Tabla 3.13 se presentan las capacidades de remoción obtenidas en la cinética de adsorción.

Tabla 3.13 Adsorción del amarillo 6 a una C_0 de 5 mg/L, por los materiales a diferentes tiempos.

Tiempo	ZNat	ZFe	ZF400	PAIg	PAIg/ZNat	PAIg/ZFe	PAIg/ZF400
20 min	0	0.294±0.010	0.267±0.006	0.029±0.003	0.036±0.000	0.043±0.009	0.044±0.009
40 min	0	0.316±0.002	0.301±0.010	0.012±0.004	0.020±0.006	0.051±0.001	0.048±0.001
60 min	0	0.272±0.009	0.263±0.017	0.013±0.004	0.017±0.003	0.055±0.000	0.057±0.002
3 h	0.004±0.001	0.395±0.001	0.343±0.012	0.020±0.003	0.023±0.006	0.090±0.001	0.109±0.003
6 h	0.002±0.001	0.373±0.007	0.317±0.001	0.022±0.001	0.017±0.000	0.165±0.008	0.201±0.004
8 h	0.012±0.008	0.341±0.001	0.324±0.006	0.021±0.002	0.023±0.007	0.115±0.010	0.115±0.009
12 h	0.065±0.001	0.468±0.003	0.373±0.005	0.052±0.001	0.059±0.026	0.122±0.002	0.134±0.007
18 h	0.005±0.002	0.408±0.020	0.318±0.002	0.030±0.006	0.040±0.001	0.196±0.002	0.214±0.006
24 h	0.008±0.001	0.360±0.011	0.322±0.010	0.018±0.011	0.045±0.006	0.208±0.006	0.261±0.003
36 h	0.021±0.013	0.394±0.000	0.345±0.001	0.014±0.001	0.022±0.001	0.234±0.008	0.286±0.012
48 h	0.005±0.001	0.370±0.005	0.345±0.001	0.014±0.001	0.022±0.001	0.234±0.008	0.238±0.011
72 h	0.006±0.001	0.412±0.001	0.416±0.002	0.016±0.001	0.023±0.002	0.284±0.007	0.307±0.004

Como se puede observar, la zeolita natural tipo clinoptilolita no presentó remoción alguna del colorante, debido a que tanto la superficie de la zeolita como las moléculas del colorante presentan cargas negativas (Alver y Metin; 2012; Reyes-Flores 2015), por lo que es necesario la modificación de la superficie para que el material zeolítico pueda remover al colorante disuelto en la solución acuosa. Además, se puede observar que las perlas de alginato y los compositos de zeolita natural, tampoco presentaron ninguna remoción del colorante, lo cual implica que el alginato no participa en el proceso de adsorción. En la Tabla 3.14 se presentan los porcentajes de remoción obtenidos para todos los materiales empleados en la cinética de adsorción.

Tabla 3.14 Porcentajes de remoción promedio del colorante amarillo 6 para los materiales sintetizados a diferentes tiempos.

Tiempo	ZNat	ZFe	ZF400	PAIg	PAIg/ZNat	PAIg/ZFe	PAIg/Z400
20 min	0%	57%	52%	6%	7%	8%	9%
40 min	0%	62%	59%	2%	4%	10%	10%
60 min	0%	54%	52%	3%	3%	11%	12%
3 h	1%	77%	67%	4%	4%	19%	22%
6 h	0%	73%	62%	4%	3%	32%	40%
8 h	2%	67%	64%	4%	5%	23%	24%
12 h	13%	91%	72%	11%	12%	24%	28%
18 h	1%	80%	62%	6%	8%	41%	45%
24 h	2%	72%	64%	4%	9%	42%	55%
36 h	1%	76%	67%	3%	4%	48%	57%
48 h	1%	74%	55%	5%	3%	53%	55%
72 h	1%	81%	81%	3%	5%	56%	61%

El material que mayor capacidad de remoción tuvo fue la zeolita modificada con hierro (ZFe) en un tiempo de 12 h (0.468 ± 0.003), con un porcentaje de remoción del 92%. En relación con ZF400 tuvo una capacidad de adsorción de 0.416 ± 0.002 en un tiempo de 72 h. Ambos materiales comenzaron a adsorber desde los primeros minutos y presentaron la mayor remoción a las 72 h. Por otra parte, los composites tuvieron una menor capacidad de remoción en relación con los materiales sin soportar. En la Figura 3.21 se presentan las curvas de las cinéticas de remoción de amarillo 6 en solución acuosa con los materiales en estudio. Las tendencias observadas en la gráfica de las cinéticas indican que ninguno de los sistemas alcanzó el equilibrio.

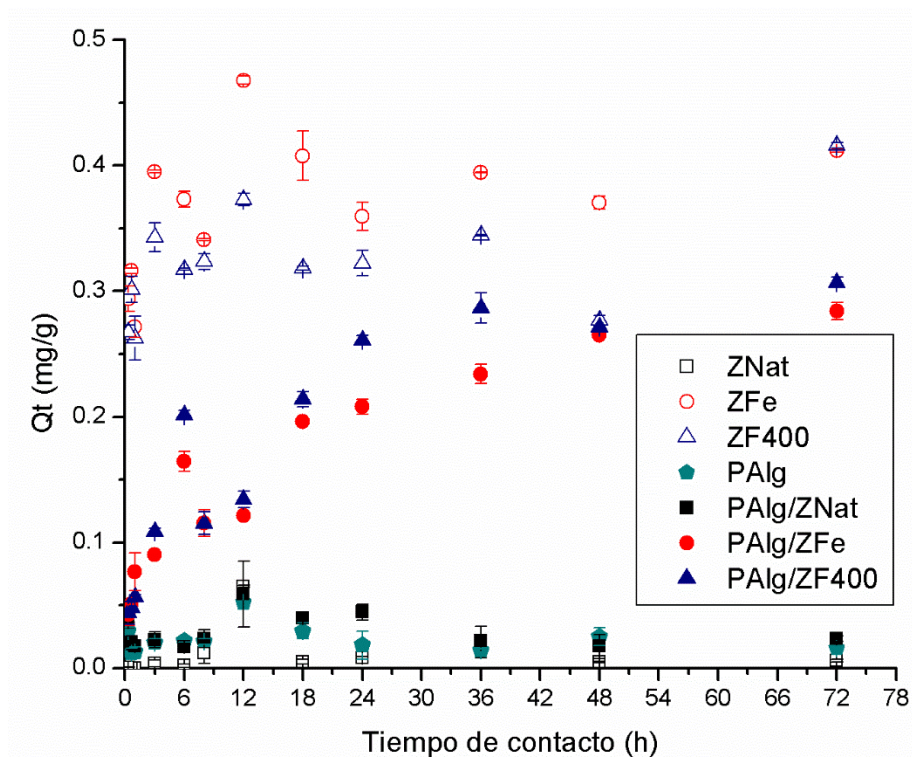


Figura 3.21 Cinética de adsorción de colorante amarillo 6 con una concentración inicial de 5 mg/L con los materiales sintetizados.

En las Figuras 3.22 y 3.23 se muestran las gráficas de los ajustes de los datos experimentales de la adsorción de amarillo 6 con las minerales zeolíticos ZFe y ZF400 y sus compositos PAlg/ZFe y PAlg/ZF400, con los modelos cinéticos mencionados en el apartado 1 (Lagergren, Elovich y Ho-McKay). En la Tabla 3.15 se presentan los parámetros cinéticos obtenidos a partir de los ajustes con los modelos cinéticos mencionados para la adsorción de amarillo 6 con los materiales ZFe, ZF400, PAlg/ZFe y PAlg/ZF400.

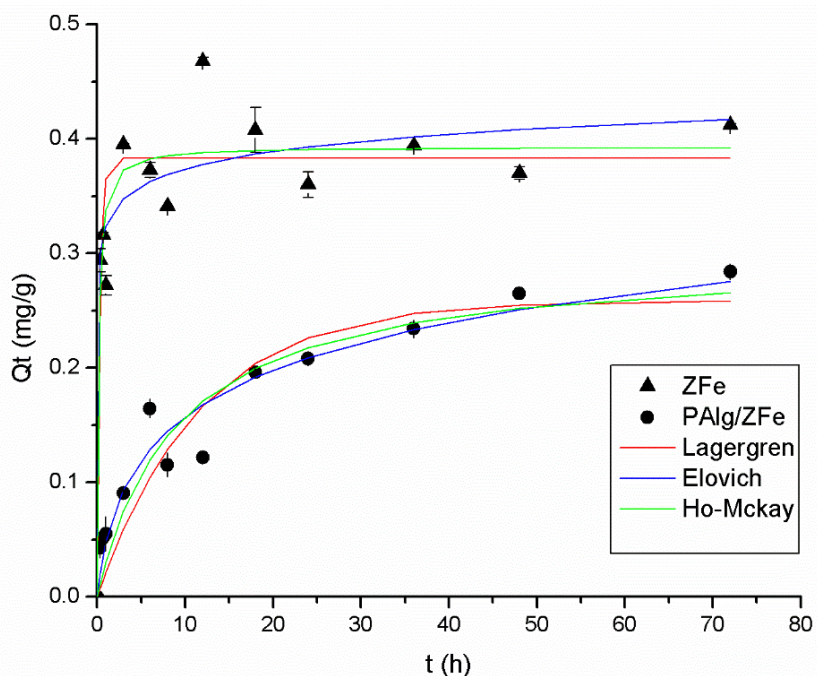


Figura 3.22 Modelos cinéticos aplicados al proceso de adsorción de amarillo 6 con la zeolita modificada con hierro (ZFe) y el compuesto PAIg/ZFe

De acuerdo a la Figura 3.22 y a los parámetros cinéticos obtenidos a partir de los modelos cinéticos, tanto con el modelo de Elovich como con el de Ho-McKay se obtuvieron los mejores ajustes para la ZFe. Se ha reportado la formación de complejos de hierro en la superficie de zeolitas acondicionadas con sales férricas, estos sitios metálicos están formados por cationes $(\text{FeO})^{1+}$, especies metálicas como oxocaciones $(\text{Fe-O-Fe})^{4+}$ o por grupos activos de especies binucleares $(\text{HO-Fe-O-Fe-OH})^{2+}$ (Kragovic *et al.*, 2012), los cuales podrían interactuar con los grupos sulfonatos $(-\text{SO}_4^{2-})$ presentes en la molécula del colorante amarillo 6 a través de una quimisorción (Doula, 2006, Jiménez-Cedillo *et al.*, 2009., Reyes-Flores, 2016), por lo que el modelo que mejor explicaría el mecanismo predominante en este proceso de adsorción es el de Ho-McKay.

Asimismo, se puede observar que los datos experimentales de adsorción del compuesto PAIg/ZFe tuvieron un buen ajuste con los tres modelos cinéticos. De acuerdo con la Tabla 3.15, matemáticamente los modelos de Elovich y el de Ho-

McKay presentaron altos coeficientes de correlación, siendo este último modelo el que mejor se ajustó.

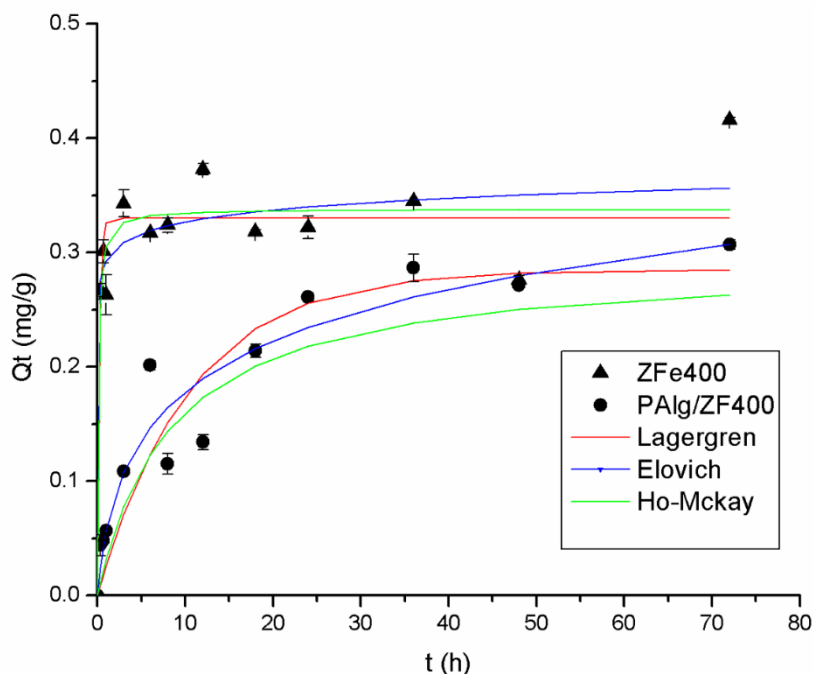


Figura 3.23 Modelos cinéticos aplicados al proceso de adsorción de amarillo 6 con la zeolita modificada con hierro y calentada a 400°C (ZF400) y el compuesto PAIg/ZF400

De acuerdo a la Figura 3.23 y a los parámetros cinéticos obtenidos a partir de los modelos cinéticos, el modelo de Ho-McKay se obtiene el mejor ajuste para ZF400 y para PAIg/ZF400

Tabla 3.15 Parámetros cinéticos determinados para la adsorción de amarillo 6

Material	$Q_{e\text{ exp}}$	Lagergren			Elovich			Ho-McKay		
		Q_e	k_1	r^2	α	β	r^2	Q_e	k_2	r^2
ZeFe	0.408	0.383	3.07	0.924	6E+04	45.851	0.944	0.393	15.40	0.947
ZF400	0.343	0.330	4.28	0.924	5E+06	66.805	0.939	0.338	27.27	0.940
PAIg/ZFe	0.265	0.259	0.09	0.934	0.073	16.153	0.973	0.299	0.37	0.957
PAIg/ZF400	0.287	0.285	0.09	0.935	0.089	14.848	0.960	0.294	0.41	0.949

Dónde:

Q_e : mg/g k_1 : h⁻¹ α : mg/g·h β : g/mg k_2 : mg/g·h

3.7 ISOTERMA DE ADSORCIÓN

Posterior a la cinética de adsorción se procedió a obtener los datos experimentales de las isotermas de adsorción a 30 °C del colorante amarillo 6 para los mismos materiales utilizados en la cinética, de acuerdo a lo descrito en el apartado 2.10.

Los resultados obtenidos se muestran en las Tablas 3.16 a la 3.22 donde q_e y C_e representan la cantidad de colorante adsorbido por el material adsorbente y la concentración del colorante en solución al equilibrio. Además, se presentan los valores de pH de las soluciones antes y después de poner en contacto con el material acondicionado y el porcentaje de remoción de colorante con respecto a la concentración inicial.

Tabla 3.16 Datos obtenidos de las isotermas de adsorción a 30 °C para ZNat.

C_o (mg/L)	pH _o	Q_e (mg/g)	C_e (mg/L)	pH _e	Porcentaje de remoción (%)
10.42	6.1	0.020±0.015	10.220±0.154	8.4	2
20.06	6.1	0.004±0.001	20.018±0.006	8.6	0
30.441	6	0.032±0.045	30.324±0.741	8	0
40.314	6.1	0.012±0.017	40.192±0.173	7.9	2
50.502	6.2	0.109±0.002	49.412±0.019	8.1	2
60.258	6	0.038±0.054	59.874±0.544	8	1
70.05	5.9	0.059±0.033	69.459±0.332	8	1

Tabla 3.17 Datos obtenidos de las isotermas de adsorción a 30 °C para ZFe.

C_o (mg/L)	pH _o	Q_e (mg/g)	C_e (mg/L)	pH _e	Porcentaje de remoción (%)
10.42	6.1	1.032±0.007	0.092±0.060	6.7	99
20.06	6.1	1.948±0.017	0.574±0.185	6.3	97
30.441	6	2.944±0.058	0.983±0.601	6.5	97
40.314	6.1	3.769±0.036	2.587±0.409	6.5	94
50.502	6.2	4.640±0.014	3.844±0.085	6.1	92
60.258	6	5.371±0.048	6.519±0.447	6.1	89
70.05	5.9	5.509±0.119	14.689±1.038	6.2	80

Tabla 3.18 Datos obtenidos de las isotermas de adsorción a 30 °C para ZF400.

C_o (mg/L)	pH_o	Q_e (mg/g)	C_e (mg/L)	pH_e	Porcentaje de remoción (%)
10.42	6.1	0.866±0.011	1.751±0.116	6.6	83
20.06	6.1	1.579±0.001	4.259±0.004	6.8	79
30.441	6	2.357±0.013	6.859±0.114	6.9	77
40.314	6.1	3.044±0.002	9.736±0.006	6.7	76
50.502	6.2	3.682±0.026	13.609±0.161	6.4	73
60.258	6	4.276±0.037	17.373±0.253	6.3	71
70.05	5.9	4.525±0.012	24.598±0.025	6.4	65

Tabla 3.19 Datos obtenidos de las isotermas de adsorción a 30 °C para PAIg.

C_o (mg/L)	pH_o	Q_e (mg/g)	C_e (mg/L)	pH_e	Porcentaje de remoción (%)
10.42	6.1	0.012±0.008	10.294±0.088	7	1
20.06	6.1	0.010±0.001	19.959±0.008	6.9	1
30.441	6	0.109±0.023	29.324±0.214	6.9	4
40.314	6.1	0.154±0.020	38.773±0.207	6.9	4
50.502	6.2	0.038±0.043	50.112±0.439	6.7	1
60.258	6	0.055±0.036	59.653±0.395	6.7	1
70.05	5.9	0.056±0.014	69.457±0.115	6.6	1

Tabla 3.20 Datos obtenidos de las isotermas de adsorción a 30 °C para PAIg/ZNat.

C_o (mg/L)	pH_o	Q_e (mg/g)	C_e (mg/L)	pH_e	Porcentaje de remoción (%)
10.42	6.1	0.018±0.007	10.292±0.081	7.7	1
20.06	6.1	0.008±0.008	19.989±0.076	7.7	0
30.441	6	0.045±0.003	29.959±0.033	7.6	2
40.314	6.1	0.051±0.036	40.004±0.371	7.8	1
50.502	6.2	0.060±0.014	49.887±0.166	7.5	1
60.258	6	0.056±0.006	59.706±0.081	7.2	1
70.05	5.9	0.046±0.012	69.565±0.132	7	1

Tabla 3.21 Datos obtenidos de las isotermas de adsorción a 30 °C para PAlg/ZFe.

C_o (mg/L)	pH_o	Q_e (mg/g)	C_e (mg/L)	pH_e	Porcentaje de remoción (%)
10.42	6.1	0.543±0.011	4.869±0.106	7.2	53
20.06	6.1	1.020±0.018	9.704±0.361	7.1	52
30.441	6	1.265±0.079	17.505±0.603	7	42
40.314	6.1	1.666±0.135	23.552±1.315	7	42
50.502	6.2	2.039±0.060	29.755±0.601	7	41
60.258	6	1.965±0.102	39.803±0.006	7.1	34
70.05	5.9	2.016±0.013	48.669±0.166	7	31

Tabla 3.22 Datos obtenidos de las isotermas de adsorción a 30°C para PAlg/ZFe400.

C_o (mg/L)	pH_o	Q_e (mg/g)	C_e (mg/L)	pH_e	Porcentaje de remoción (%)
10.42	6.1	0.802±0.034	2.313±0.393	7.3	78
20.06	6.1	1.506±0.040	4.662±0.416	7.1	77
30.441	6	1.540±0.010	14.640±0.078	7	52
40.314	6.1	2.022±0.004	19.654±0.419	6.9	51
50.502	6.2	2.192±0.043	27.952±0.025	7.2	45
60.258	6	2.399±0.005	35.786±0.115	7.3	41
70.05	5.9	2.487±0.145	44.486±1.969	7.1	36

Así como en las cinéticas, los materiales ZNat, PAlg, PAlg/ZNat no removieron el colorante amarillo 6 en soluciones acuosas. Cuando la concentración inicial fue de 10 mg/L y se compararon todos los materiales sin soportar, ZFe fue el material que mayor porcentaje de remoción presentó, lo mismo se observó cuando la concentración inicial fue de 70 mg/L. En relación a los materiales soportados, se observó que al tener una concentración inicial de 10 mg/L, el material que mayor porcentaje de remoción presentó fue PAlg/ZF400, este comportamiento se mantuvo al incrementar la concentración inicial, incluso cuando fue de 70 mg/L.

En la Figura 3.24 se presenta la gráfica de las isotermas a 30 °C donde se observa que el material ZFe es el que presenta la mayor capacidad de remoción, además de la disminución de la adsorción de los compositos en relación con el material sin soportar.

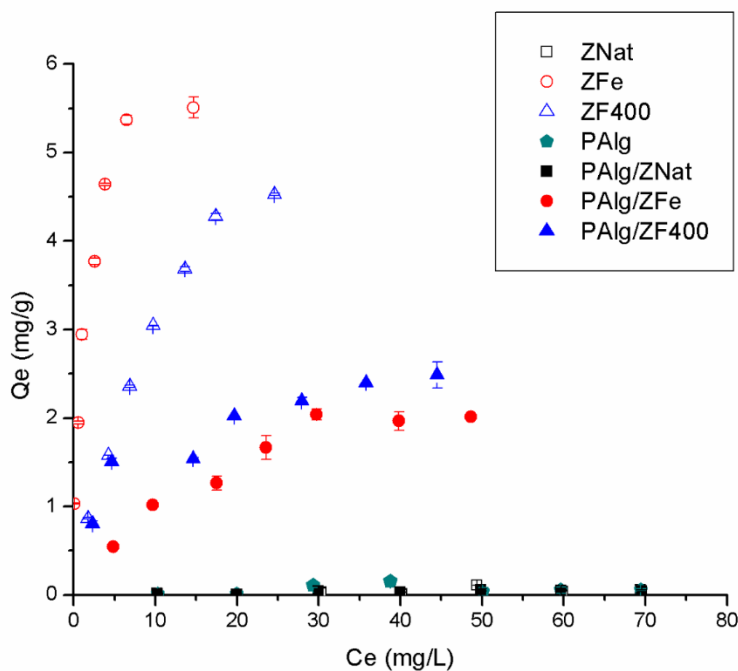


Figura 3.24 Isothermas de adsorción del colorante amarillo 6.

Se puede observar que la capacidad de remoción del compuesto es menor en relación a la zeolita sin soportar, debido a que el alginato no contribuye con el proceso de remoción. Por otro lado, la ZFe tiene una mayor capacidad de adsorción (5.509 ± 0.119) en comparación con ZF400 (4.525 ± 0.012); en el caso de los compositos, PAlg/ZF400 tiene mayor capacidad de remoción (2.487 ± 0.145) del colorante amarillo 6 que PAlg/ZFe (2.016 ± 0.013).

En los resultados mostrados se observa que al aumentar la concentración inicial de amarillo 6, aumenta la capacidad de adsorción del material, lo cual se debe a que se incrementa la cantidad de moléculas del colorante por unidad de volumen, por lo que los sitios activos de material tienden a saturarse, por lo que el proceso de adsorción se lleva a cabo de forma más eficiente (Yagub *et al.*, 2014).

Los datos de las isothermas se ajustaron a los modelos de Freundlich, Langmuir y Langmuir-Freundlich. En la Figura 3.25 se muestran las gráficas de los ajustes de

los datos experimentales de la adsorción de amarillo 6 con las minerales zeolíticos ZFe y su composito, ajustados a los modelos.

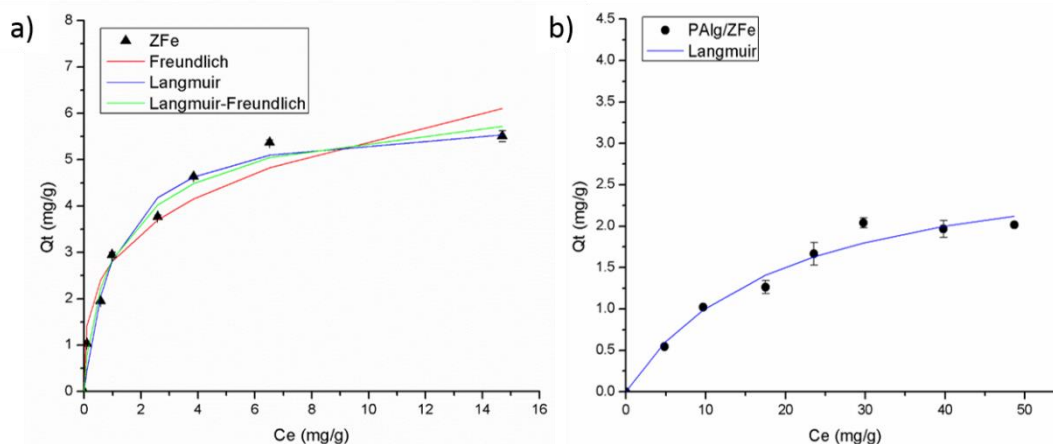


Figura 3.25 Modelos de isoterma aplicados al proceso de adsorción de amarillo 6 para a) ZFe y b) PAIg/ZFe.

En la Figura 3.25a se puede observar que ZFe tuvo un buen ajuste con los tres modelos de isotermas. De acuerdo a la Tabla 3.23, matemáticamente los modelos de Langmuir y Langmuir-Freundlich presentaron altos coeficientes de correlación, siendo este último modelo el que mejor se ajustó. De acuerdo a este modelo, la adsorción del colorante se llevó a cabo mediante un proceso en multicapas en mayor medida sobre una superficie heterogénea y el principal mecanismo que predominó fue la quimisorción.

El composito PAIg/ZFe se ajusta adecuadamente con los modelos Langmuir y Langmuir-Freundlich. De acuerdo con los parámetros de la isoterma (Tabla 3.23), matemáticamente el modelo que mejor ajusta es el modelo de Langmuir, lo cual indica la formación de una monocapa asociada a los sitios activos disponibles en la superficie del material y afines al colorante amarillo 6. En la Tabla 3.23 se presentan los parámetros de las isotermas obtenidas con los diferentes modelos.

Tabla 3.23 Parámetros de isoterma determinados para la adsorción de amarillo 6

Material	Q _{e exp}	Langmuir			Freundlich			Langmuir-Freundlich			
		Q _{max}	K _L	r ²	K _F	n	r ²	K	a	n	r ²
ZeFe	5.509	5.954	0.91	0.990	2.82	3.48	0.978	6.90	0.42	1.39	0.989
ZF400	4.525	-	-	-	0.78	1.75	0.990	6.44	0.88	13.88	0.996
PAIg/ZFe	2.039	2.963	0.05	0.988	-	-	-	-	-	-	-
PAIg/ZF400	2.487	2.607	0.20	0.974	-	-	-	14.88	18.52	2.76	0.960

Dónde:

Q_{max}:mg/g K_L: L/mg K_F: Lⁿ / (g·mgⁿ⁻¹) K: Lⁿ / (g·mgⁿ⁻¹) a: L/mg

La Figura 3.26 muestra que a ZF400 tuvo un buen ajuste a los modelos Freundlich y Langmuir-Freundlich y observando los datos de la Tabla 3.23, el mejor ajuste fue con el modelo Langmuir-Freundlich, debido a que el proceso se llevó a cabo una superficie heterogénea y el principal mecanismo que predominó fue la quimisorción. El composito PAIg/ZF400, se ajusta adecuadamente con los modelos Langmuir y Langmuir-Freundlich. Tomando en cuenta los parámetros de la isoterma (Tabla 3.23), matemáticamente el modelo que mejor ajusta es el modelo de Langmuir, lo cual indica la formación de una monocapa. La Figura 3.26 muestra las gráficas de los ajustes de los datos experimentales con los modelos de la ZF400 y PAIg/Z400.

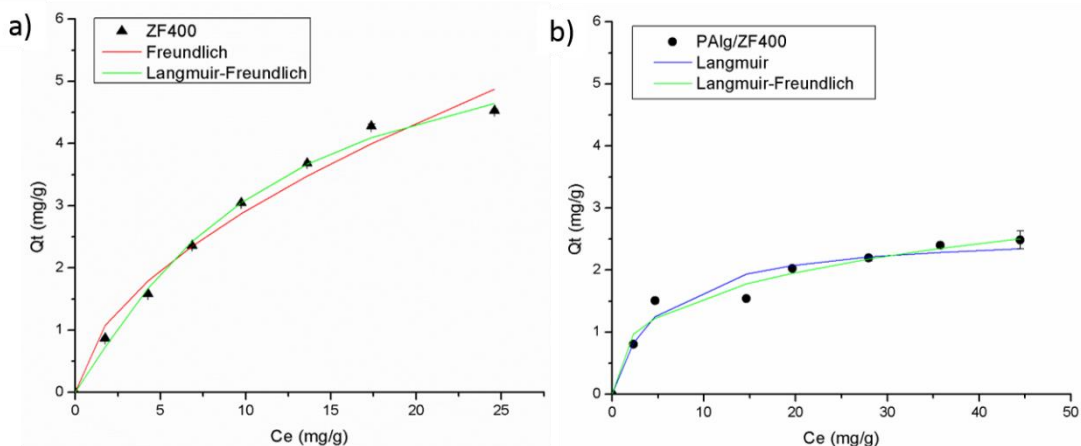


Figura 3.26 Modelos de isoterma aplicados al proceso de adsorción de amarillo 6 para a) ZFe400 y b) PAIg/ZF400.

3.8 EVALUACIÓN DE LA LIBERACIÓN DE HIERRO EN EL SISTEMA SÓLIDO-LÍQUIDO

Es importante resaltar que después de las pruebas de adsorción con los materiales modificados con hierro, se observó la formación de un precipitado de color rojizo, lo cual se atribuyó a la liberación de hierro de los materiales adsorbentes (Figura 3.27).

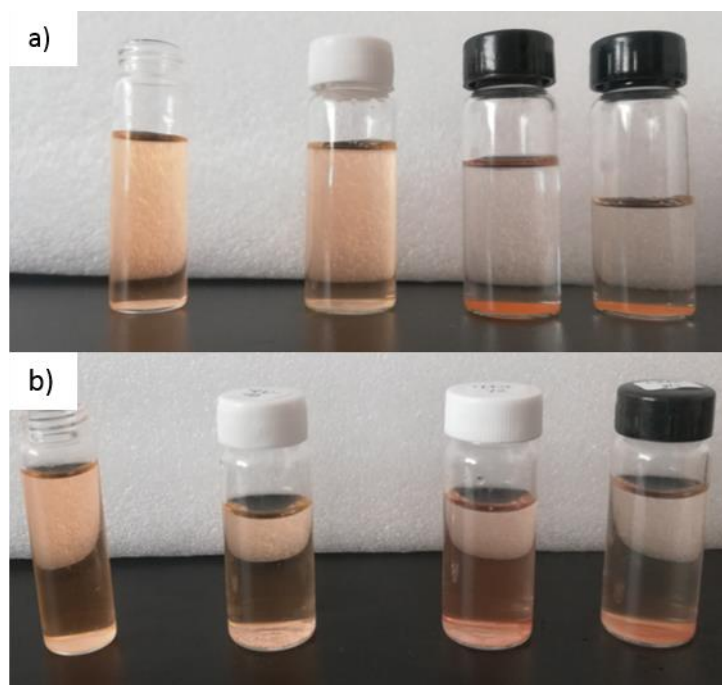


Figura 3.27 Sobrenadantes obtenidos después del tiempo de contacto (24 h).
a) Material zeolítico. b) Perlas sintetizadas.

Se realizó otra prueba de contacto, bajo las mismas condiciones, con el objetivo de poder cuantificar la cantidad de hierro liberada en la solución. Con este propósito, se seleccionaron aquellos materiales que tuvieron la mayor capacidad de adsorción (ZFe y ZF400) y sus respectivos composites (PAlg/ZFe y PAlg/ZF400), así como la zeolita natural, ya que se consideró como un control, pues al ser un material natural, puede tener hierro en su composición. Los resultados obtenidos se encuentran en la Tabla 3.24, los cuales muestran un comportamiento muy similar en relación con la prueba realizada previamente.

Tabla 3.24 Remoción de colorante amarillo 6 en tiempos diferentes (24, 48 y 72 h)

Material	Q_{24 h} (mg/g)	Q_{48 h} (mg/g)	Q_{72 h} (mg/g)
ZNat	0.034±0.007	0.0393±0.010	0.0462±0.008
ZFe	0.312±0.004	0.403±0.003	0.429±0.003
ZF400	0.382±0.007	0.4603±0.006	0.448±0.002
PAIg/ZNat	0.017±0.017	0.021±0.018	0.056±0.006
PAIg/ZFe	0.084±0.004	0.267±0.014	0.2961±0.007
PAIg/ZF400	0.123±0.027	0.275±0.008	0.322±0.005

Los sobrenadantes de la prueba de contacto fueron analizados por espectroscopia de absorción atómica para cuantificar la cantidad de hierro disuelto en la solución. Los resultados se muestran en la Tabla 3.25, en ellos se observa que, si existe hierro disuelto en la solución, incluso en la zeolita natural, la mayor cantidad de hierro disuelto está en la muestra de zeolita férrica a las 24 horas, mientras que no se observa una concentración considerable, en las muestras correspondientes a los compositos. Más aún, se observa que a medida que pasa el tiempo la cantidad de hierro disuelto disminuye; sin embargo, esto puede estar asociado con un mayor tiempo de agitación en los sobrenadantes, se podía observar mayor cantidad de precipitado.

Tabla 3.25 Concentración de hierro disuelto en los sobrenadantes.

Material	[mg/L] Fe_{24 h}	[mg/L] Fe_{48 h}	[mg/L] Fe_{72 h}
ZNat	0.06	0.07	0.03
ZFe	1.18	0.57	0.56
ZF400	0.78	0.45	0.48
PAIg/ZNat	0	0	0
PAIg/ZFe	0.06	0	0
PAIg/ZF400	0.02	0	0

De acuerdo con la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994 el límite máximo permisible de hierro para agua potable es de 0.3 mg/L, lo cual implica que la concentración de los sobrenadantes correspondientes a ZFe y ZF400 están por encima de la norma y no son viables, en el caso de que esta agua se pretendiera utilizar para consumo humano. Es evidente que los sobrenadantes de los

compositos no presentan liberación considerable de hierro, por lo que podría ser un material viable para la remoción del colorante amarillo 6.

Los resultados del análisis elemental por espectroscopia de rayos X de energía dispersa de la zeolita modificada con hierro (ZFe) y la zeolita modificada con hierro y tratada térmicamente a 400°C (ZFe400) antes y después de ponerla en contacto con la solución de amarillo 6, se muestran en la Tabla 3.26.

Tabla 3.26 Composición elemental determinada por EDS de los minerales zeolíticos ZFe y ZF400, antes y después del contacto con el colorante amarillo 6 en solución acuosa.

Elemento	Previo al contacto		Después del contacto	
	ZFe %	ZF400 %	ZFe	ZF400
C	11.91±3.96	11.28±1.70	18.66±6.66	17.92±4.62
O	30.17±1.41	26.12±5.75	29.19±4.90	29.36±2.19
Na	0.22±0.08	0.34±0.38	0.24±0.13	0.56±0.88
Mg	1.09±0.20	0.90±0.16	0.92±0.31	1.02±0.19
Al	4.76±0.46	4.83±1.29	4.18±0.88	5.24±1.34
Si	20.45±2.37	18.40±3.44	19.35±4.74	19.00±2.63
Cl	0.67±0.30	0.67±0.10	0.39±0.04	0.37±0.16
K	2.48±0.20	2.17±0.30	2.18±0.92	2.22±0.46
Ca	1.02±0.28	1.01±0.76	0.99±0.48	1.11±0.68
Fe	27.23±3.67	34.28±9.69	23.90±6.70	23.19±8.64

Los resultados muestran una disminución en el contenido hierro en el material zeolítico, lo que cual confirma que si existe una liberación de hierro durante el proceso de adsorción.

3.8 BIOENSAYO

Después de haber llevado a cabo la siembra de las semillas y almacenar las cajas, se llevó a cabo un registro cada 24 ho para observar la germinación de las plántulas, lo cual se presenta en la Figura 3.28.

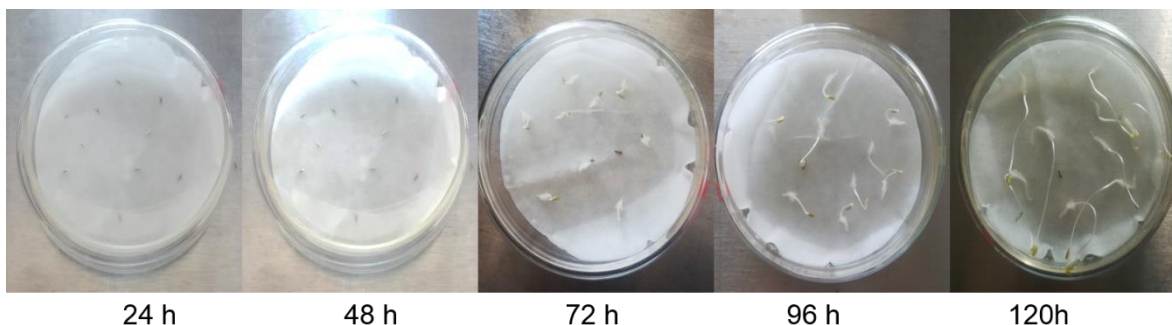


Figura 3.28 Bioensayo de toxicidad aguda con los sobrenadantes obtenidos posterior a la cinética con *Lactuta sativa L.*

Posterior a las 120 h, en las cuales se mantuvieron las cajas totalmente tapadas, se procedió a verificar el número de plántulas que lograron germinar. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.27.

Tabla 3.27 Resultados del bioensayo de toxicidad agua con los sobrenadantes obtenidos posterior a la cinetica con *Lactuta sativa L.*

Tiempo Sobrenandante	60 min			24 h			48 h			72 h		
	S	G	%	S	G	%	S	G	%	S	G	%
Agua	10	10	100	10	9	90	10	10	100	10	9	90
ZNat	30	29	97	30	28	93	30	29	97	30	28	93
ZFe	30	28	93	30	28	93	30	28	93	30	28	93
ZF400	30	27	90	30	29	97	30	28	93	30	28	93

Donde:

S: sembradas

G: germinadas

Porcentaje de germinación (%)

De acuerdo a los resultados del bioensayo, se puede decir que el contenido de hierro en la solución no causa un efecto toxico en *Lactuta sativa L.*

CONCLUSIONES

De los tres tratamientos realizados, el que mejores características presentó fue el acondicionamiento de la zeolita con soluciones de FeCl_3 , debido a que presenta una buena capacidad de adsorción del colorante y genera un mínimo de residuos.

El tratamiento térmico de la zeolita no incrementa la capacidad de remoción, de acuerdo a las pruebas de adsorción realizadas.

Se sintetizaron los compositos de alginato-zeolita en forma de perlas. Los compositos que presentaron la mejor resistencia mecánica fueron los sintetizados con 2%_w en la matriz de alginato.

Con base en las pruebas de CIC y lo reportado en la literatura, la capacidad de intercambio catiónico es baja en comparación con una zeolita pura.

Los espectros de infrarrojo del composito confirman la presencia de zeolita en el material compuesto, ya que se pueden observar las bandas características de los silicatos, también presentes en los espectros de infrarrojo de la zeolita.

Por medio de difracción de rayos X se determinó que el material zeolítico es de tipo clinoptilolita, además se encontraron otros compuestos minerales como cuarzo, albita y calcita. En los materiales acondicionados con hierro y tratados térmicamente, se pudieron identificar las diferentes fases de hierro que se forman según el tratamiento realizado. En los compositos se pudo identificar el contenido de zeolita, a pesar de estar presente solo en 5%_w.

De acuerdo con los resultados obtenidos para el diámetro de poro por el análisis de área específica por el método BET, los materiales se pueden catalogar como mesoporosos.

El análisis elemental por EDS indicó un incremento de hierro posterior al acondicionamiento. Asociado a esto, se encontró la disminución de elementos como el Mg, K y Ca.

La longitud de onda de máxima absorbancia identificada en los barridos en el espectrofotómetro UV-Vis fue a 482 nm, que corresponde al colorante amarillo 6.

Se comparó el efecto de dos masas de zeolita férrica en los compositos y aquellos con mayor cantidad de zeolita presentaron la mayor capacidad de remoción, además de poseer una mejor resistencia durante el almacenamiento y en las pruebas de contacto.

Se comparó la presencia y ausencia de humedad en los compositos, teniendo mayor capacidad de remoción aquellos en fase seca. No obstante, esto se debe a la cantidad de material utilizado. Por lo que, considerando las capacidades de remoción y la cantidad de material utilizado, son más eficientes aquellos en fase húmeda, debido a que el agua permite una mayor difusión del colorante en el composito.

En general, en los procesos de adsorción del colorante amarillo 6, con los materiales zeolíticos modificados y sus compositos, predominó el fenómeno de quimisorción, ajustándose mejor con el modelo Ho-McKay.

Las zeolitas modificadas con hierro presentaron liberación de este elemento en las soluciones acuosas, en concentraciones superiores al límite máximo permisible para agua potable, lo que implica un riesgo de contaminación. En contraste, los bioensayos indicaron que las cantidades de hierro liberadas no presentan riesgo de fitotoxicidad.

La matriz de alginato no contribuyó en la remoción de amarillo 6, por lo que la cantidad de colorante adsorbida por los compositos alginato-zeolita, estuvo

relacionada solamente con la zeolita presente en los materiales. Además, la capacidad de adsorción en los compositos fue menor en relación con el material sin soportar, menos del 25%; sin embargo, el composito no presentó el problema de liberación de hierro y el manejo del material resultó sencillo, siendo más adecuado para aplicaciones en plantas de tratamiento.

REFERENCIAS

Alcántara-Cobos, A., Solache-Ríos, M., Díaz-Nava, M. (2016). "Adsorption of tartrazine on an iron modified zeolitic tuff". *Environmental Engineering & Management Journal*, 15 (11), 2453-2458.

Allen, S. J. y Koumanova, B. (2005). "Decolourization of wastewater using adsorption (Review)". *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 30 (3), 175-192.

Álvaro-Ruiz, J.M. (2011). "Sorción de compuestos orgánicos de interés ambiental en zeolitas modificadas." Tesis de Grado. Instituto Tecnológico de Toluca.

Alver, E. y Metin, A. (2012). "Anionic dye removal from aqueous solutions using modified zeolite: Adsorption kinetics and isotherm studies". *Chemical Engineering Journal*. 200–202, 59–67.

Bajda, T. y Klapya, Z., (2013). "Adsorption of chromate from aqueous solutions by HDTMA-modified clinoptilolite, glauconite and montmorillonite". *Applied Clay Science*. 86, 169–173.

Bajpai S.K. y Sharma S. (2004). "Investigation of swelling/degradation behavior of alginate beads crosslinked with Ca²⁺ and Ba²⁺ ions". *Reactive & Functional Polymers*, 59, 129-140.

Bastioli, C. (2005). "Handbook of Biodegradable Polymers". 1ª Ed. iSmithers Rapra Publishing, Gran Bretaña.

Bosch, P., Schifter, I. (1997). "La zeolita: Una piedra que hierve". 4ª Reimpresión Fondo de Cultura Económica, México.

Bulut, Y. y Karaer H. (2014). "Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solution by Crosslinked Chitosan/Bentonite Composite". *Journal of Dispersion Science and Technology*, 36, 61-67.

Casal, P. (2015). "Síntesis de nanopartículas con propiedades adsorbentes mediante métodos de química sostenible." Tesis de Grado. Universidad de la Coruña-Facultad de Ciencias.

Céspedes-Ortiz, MsC.; Rodríguez-Iznaga, I.; Petranovskii, V.; Rizo-Beyra, R.; Aguilera-Domínguez, L. (2011) "Zeolitas Naturales de diferentes yacimientos cubanos: composición y estabilidad química y térmica" *Revista Cubana de Química*, 23 (1), 80-88.

Chmielewská, E., Sabová, L., Peterlik, H., Wu, A. (2011). "Batch-wise adsorption, saxs and microscopic studies of zeolite pelletized with biopolymeric alginate". *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 28 (1), 63-71.

Cuizano, N. y Navarro, A. (2008). "Biosorción de metales pesados por algas marinas: posible solución a la contaminación a bajas concentraciones". *Real Sociedad Española de Química*, 104 (2), 120-125.

Daemi, H. y Barikani, M. (2012). "Synthesis and characterization of calcium alginate nanoparticles, sodium homopolymanuronate salt and its calcium nanoparticles". *Scientia Iranica*. 19 (6), 2023-2028.

Damiyine, B., Guenbour, A., Boussen, R. (2017). "Adsorption of Rhodamine B Dye onto Expanded Perlite from Aqueous Solution: Kinetics, Equilibrium and Thermodynamics". *Journal of materials and Environmental Sciences*. 8 (1), 345-355.

De Gisi, S. Lofrano, G., Grassi, M., Notarnicola, M. (2016). "An overview of low-cost adsorbents for wastewater treatment". *Sustainable Materials and Technologies*. 9, 10-40.

Díaz-Nava, M. C.; Olgúin, M. T. y Solache Ríos, M. (2012). "Adsorption of phenol onto surfactants modified bentonite". *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 74, 67–75.

Dinu, M.V. y Dragan, E. S. (2014). "Biopolymer–Zeolite Composites as Biosorbents for Separation Processes". *Advanced Separations by Specialized Sorbents*. CRC Press. 108, 143-174.

Dinu, M.V., Lazar, M.M., Dragan, E. S. (2017). "Dual ionic cross-linked alginate/clinoptilolite composite microbeads with improved stability and enhanced sorption properties for methylene blue". *Reactive and Functional Polymers*, 116, 31-40.

Dinu, M.V., Cocarta, A.I., Dragan, E. S. (2016). "Synthesis, characterization and drug release properties of 3D chitosan/clinoptilolite biocomposite cryogels". *Carbohydrate Polymers*, 153, 203-211.

Doula, M.K. (2006). "Synthesis of a clinoptilolite-Fe system with high sorption capacity". *Chemosphere*, 67; 731-740.

Dragan, E.S., Dinu, M.V. (2009). "Removal of copper ions from aqueous solution by adsorption on ionic hybrids based on chitosan and clinoptilolite". *Ion Exchange Letters*. 2,15-18.

Dragan, E.S., Dinu, M.V., Timpu, D. (2009). "Preparation and characterization of novel composites based on chitosan and clinoptilolite with enhanced adsorption properties for Cu²⁺". *Bioresource Technology*, 101; 812–817.

Ely A. Baudu M.; Basly J.P.; Kankou M.O.S.A.O. (2009). "Copper and nitrophenol pollutants removal by Na-montmorillonite/alginate microcapsules". *Journal of Hazardous Materials*, 171, 405–409.

Flores-Garay, K. y López-Badillo, C. (2016). "Síntesis de silicatos de calcio por el método Pechini e intercambio iónico de alginato de sodio-cloruro de calcio". *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 55 (6), 239-245.

Gómez, R. y Murillo, R. (2016). "Espectroscopia Infrarroja". UNAM. México.

González-Alcudia, M. (2005). "Crecimiento y caracterización de películas delgadas de CdTe:Al". Tesis de Posgrado. Instituto Politécnico Nacional.

Gutiérrez-Segura, E. (2011). "Remoción de azul índigo y cadmio presentes en soluciones acuosas empleando un material zeolítico modificado y un material carbonoso activado". Tesis de Grado. Universidad Autónoma del Estado de México.

Gutiérrez-Segura, E., Solache-Ríos, M., Colín Cruz, A. (2009). "Sorption of indigo carmine by a Fe-zeolitic tuff and carbonaceous material from pyrolyzed sewage sludge". *Journal of Hazardous Materials*, 170, 1227-1235.

Hernández, M.A., Rojas, F., Corona, L. Lara, R., Portillo, R., Salgado, M.A., Petranoski, V. (2005). "Evaluación de la porosidad de zeolitas naturales por medio de curvas diferenciales de adsorción". *Rev. Int. Contam. Ambient*, 21, 71-81.

Hernández-Hernández, K.A. (2016). "Síntesis de nanocompositos polímero/arcillosos para la remoción de compuestos fenólicos." Tesis de Posgrado. Instituto Tecnológico de Toluca.

Hernández-Montoya, V., Pérez-Cruz M.A., Mendoza-Castillo D.I., Moreno-Virgen M.R., Bonilla-Petriciolet, A. (2012). "Competitive adsorption of dyes and heavy metals on zeolitic structures". *Journal of Environmental Management*, 116, 213-221.

Hor, K., Chee, J., Chong, M., Jin, B., Saint, C., Poh, P., Aryal, R. (2016). "Evaluation of physicochemical methods in enhancing the adsorption performance of natural zeolite as low-cost adsorbents of methylene blue dye from waste water". *Journal of Cleaner Production*, 118, 197-209.

Humelnicu, I., Baiceanu, A., Ignat, M.E., Dulman, V. (2017). "The removal of Basic Blue 41 textile dye from aqueous solution by adsorption onto natural zeolitic tuff: Kinetics and thermodynamics". *Process Safety and Environmental Protection*, 105, 274-287.

Jiménez-Cedillo, M.J. (2004). "Caracterización de Minerales Zeolíticos mexicanos". Tesis de Grado. Universidad Autónoma del Estado de México.

Jiménez-Cedillo, M.J., Olguin, M.T., Fall, Ch. (2009). "Adsorption kinetic of arsenates as water pollutant on iron, manganese and iron–manganese-modified clinoptilolite-rich tuffs." *Journal of Hazardous Materials*, 163, 939–945.

Jin, X., Yu, B., Chen, Z., Arocena, J.M., Thring, R.W. (2014). "Adsorption of Orange II dye in aqueous solution onto surfactant-coated zeolite: Characterization, kinetic and thermodynamic studies". *Journal of Colloid and Interface Science*, 435, 15-20.

Kalyuzhni S., Skylar V., Mosolova T., Kurechenko I. Russkova y Degtyaryova N. (2000). Methanogenic biodegradation of aromatic amines. *Water Science and Technology*; 42, 23-30.

Kedziora K., Piasek J., Szerement J., Ambrożewicz-Nita A. (2014). "Use of modified zeolite in environmental engineering. A review." Lviv Polytechnic National University Institutional Repository. Institute of agrophysics PAS, Lublin.

Khanday, W.A., Asif, M., Hammed, B.H. (2016). "Cross-linked beads of activated oil palm ash zeolite/chitosan composite as a bio-adsorbent for the removal of methylene blue and acid blue 29 dyes". *International Journal of Biological Macromolecules*, 95, 895-902.

Kirk, R.E. y Othmer, D.F. (1998). "Encyclopedia of Chemical Technology. John Wiley & Sons. 5ª Edición, USA.

Korkmaz, M., Özmetin, C., Ali Fil, B., Özmetin, E., Yasar. Y. (2013). "Methyl Violet dye adsorption onto Clinoptilolite (natural zeolite): Isotherm and Kinetic study." *Fresenius Environmental Bulletin*, 22 (22), 1524- 1533.

Kragovic, M., Dakovic, A., Sekulic, Z., Trgo, M., Ugrina, M., Peric, J., Gatta, G.D. (2012) "Removal of lead from aqueous solutions by using the natural and Fe (III)-modified zeolite." *Applied Surface Science*, 258, 3667-3673.

Kragovic, M., Pasalic, S., Markovic, M., Petrovic, M., Nedeljkovic, B., Momcilovic, M., Stojmenovic, M. (2018). "Natural and Modified Zeolite-Alginate Composites Application for Removal of Heavy Metal Cations from Contaminated Water Solutions". *Minerals*, 8 (11), 559-564.

Leal, D., Matsuhiro, B., Rossi, M., Caruso, F. (2008). "FT-IR spectra of alginic acid block fractions in three species of browns seaweeds, *Carbohydr. Res.*, 343 (2), 308-316.

Lin, J. y Zhan, Y. (2012). "Adsorption of humic acid from aqueous solution onto unmodified and surfactant-modified chitosan/zeolite composites" *Chemical Engineering Journal*. Vol. 200, pp.202-213.

Liu, S., Ding, Y., Li, P., Diao, K., Tan, X., Lei, F., Zhan, Y. (2014). "Adsorption of the anionic dye Congo red from aqueous solution onto natural zeolites modified with N,N-dimethyl dehydroabietylamine oxide". *Chemical Engineering Journal*, 248, 235-245.

Mestansa, M. (2012). "Estudio de materiales adsorbentes para el tratamiento de aguas contaminadas con colorantes". Tesis de Grado. Universidad Complutense de Madrid.

Metin, A.U., Ciftci, H., Alver. E. (2013). Efficient removal of acidic dye using a low-cost biocomposite beads. *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (31), pp 10569–1058.

Mirzaei, N., Had, M., Gholamic, M., Fard, R.F., Aminabad, M.S., (2016). "Sorption of acid dye by surfactant modiflicated natural zeolites." *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 59, 186–194.

Misaelides P., (2011). "Application of natural zeolites in environmental remediation: A short review. *Microporous and Mesoporous Materials*, 144, 15-18.

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 Ca^{2+} por distintos métodos fisicoquímicos para su posible aplicación en procesos de separación de gases". *Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales. Superficies y Vacío*, 28 (1), 5-11.

Ngulube, T., Ray, J., Masindi, V., Maity, A. (2017). "An update on synthetic dyes adsorption onto clay-based minerals: A state-of-art review". *Journal of Environmental Management*.

Norma Oficial Mexicana NMX-AA-051-SCFI-2016. Publicada en el diario oficial de la federación, el 7 de diciembre de 2016. México. Distrito Federal.

Norma Oficial Mexicana NOM-038-SSA1-1993. Publicada en el diario oficial de la federación, 18 de noviembre de 1993. México. Distrito Federal.

Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994. Publicada en el diario oficial de la federación, 5 de enero de 1995. México. Distrito Federal.

ONU (2015). "Decenio Internacional para la Acción 'El agua fuente de vida' 2005-2015" http://www.un.org/spanish/waterforlifedecade/water_and_sustainable_development.shtml (Consultado el 16 de abril 2017).

Ostrooumov, Mikhail. (2006). "Zeolitas de México: diversidad mineralógica y aplicaciones." Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.

Papageorgiou, S.K., Kouvelos E.P., Fawas E.P., Sapalidis, A.A., Romanos, G.E., Katsaros, F.K. (2010). "Metal-carboxylate interactions in metal-alginate complexes studied with FTIR spectroscopy". *Carbohydrate Research*, 345, 469-473.

Pechar, F. y Rykl D. (1981). "Infrared spectra of natural zeolites of the stilbite group", *Chem*, 35, 189-202.

Pérez-Jiménez, Y. (2017). "Materiales arcillosos y compositos Polímero-arcillosos para la remoción de 2,4,5-triclorofenol en soluciones acuosas". Tesis de Posgrado. Instituto Tecnológico de Toluca.

Pinedo-Hernández, S., Díaz-Nava, M.C., Solache-Ríos, M. (2012). "Sorption behavior of brilliant blue FCF by a Fe-zeolitic tuff". *Water Air Soil Pollut.* 223 (1), 467-475.

Rai, H.S., Bhattacharyya, M.S., Singh, J., Bansal, T.K., Vats, P., Banerjee, U.C. (2007). "Removal of dyes from the effluent of textile and dyestuff manufacturing industry: a review of emerging techniques with reference to biological treatment". *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 35 (3), 219-238.

Reyes-Flores, A. V. (2015). "Remoción del colorante rojo 40 de soluciones acuosas utilizando una zeolita férrica." Tesis de Grado. Instituto Tecnológico de Toluca.

Ribagorda, M., Merino, E. (2009). "Fotoisomerización de azobencenos: movimientos moleculares a la carta." *Real Sociedad Española de Química*. Vol. 105. No. 4, pp. 290-299.

Salazar-Gil, K., Díaz Nava, M.C., Solache-Ríos, M. (2016). "Removal of red 2 and yellow 6 by Zn- and -Na modified zeolitic tuffs in the presence of H₂O₂." *Desalination and Water Treatment*, 5, 16626-16632.

Salinas- Hernández, C., Díaz-Nava, M.C., Solache-Ríos, M. (2012). "Sorption and Desorption of Red 5 and Yellow 6 by a Fe-Zeolitic Tuff". *Water Air Soil Pollut*, 223, 4959-4968.

Sánchez-Ortiz, K.A., Sánchez-Melo, L.M. (2009). "Determinación de la concentración de inhibición media (ce₅₀₋₁₂₀) del bario, hierro y manganeso mediante bioensayos de toxicidad acuática sobre semillas de lechuga (*Lactuca sativa L.*)" Tesis de Grado. Universidad de la Salle.

Sensient Co. (2002) Fichas técnicas de producto.

Snehalatha, M., Sekar, N., Jayakumar, V. (2008). "Quantum chemical computations and Fourier transform infrared spectral studies of a nonlinear food dye E110". *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 69 (1) 82-90.

Solache-Rios, M.J., Villalva-Coyote, R., Díaz-Nava, M.C. (2010). "Sorption and desorption of remazol yellow by a fe-zeolitic tuff". *J.Mex. Chem. Soc.*, 54 (1), 59-68.

Tsitsishvili G. Andronikashvili, T., Kirov, G., Filizova, L. (1992). "Natural Zeolites". 1ª Ed. Ellis Horwood, Gran Bretaña.

Valero-Valdivieso, M.F., Ortegón, Y., Uscategui, Y. (2013). "Biopolímeros: avances y perspectivas". *Dyna*, 181, 171-180.

Vargas, A., Cazetta, A., Martins, A., Moraes J., Garcia, E., Gauze, G. Costa, W., Almeida, V. (2012). "Kinetic and equilibrium studies: Adsorption of food dyes Acid Yellow 6, Acid Yellow 23, and Acid Red 18 on activated carbon from flamboyant pods". *Chemical Engineering Journal*, 181-182, 243-250.

Wang S. y Peng Y., (2010). "Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment (review)". *Chemical Engineering Journal*, 156, 11-24.

Wawrzkievicz, M., Bartczak, P., Jesionowski, P. (2017). "Enhanced removal of hazardous dye from aqueous solutions and real textile wastewater using bifunctional chitin/lignin biosorbent." *International Journal of Biological Macromolecules*, 99, 754-764.

Xie, Q., Xie, J., Wang, Z., Wy, D., Zhang, Z., Kong, H. (2013). "Adsorption of organic pollutants by surfactant modified zeolite as controlled by surfactant chain length." *Microporous and Mesoporous Materials*, 179, 144-150.

Yagub, M., Kanti, T., Afroze, S., Ang, H.M. (2014). "Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review". *Advances in Colloid and Interface Science*, 209, 172-184.

Young-Sang, Bae., Özgür, A., Snurr, Randall. (2010). "Evaluation of the BET Method for Determining Surface Areas of MOFs and Zeolites that Contain Ultra-Micropores". *Langmuir*, Vol. 26 (8), pp 5475-548.

Yukselen, Y., Kaya, A. (2007). "Suitability of the methylene blue test for surface area, cation exchange capacity and swell potential determination of clayey soils". *Engineering Geology*. Vol. 102, pp. 38-44.

ANEXOS

Publicaciones y reconocimientos de este trabajo de investigación



Alginate-iron modified zeolite beads biocomposite for removal of azo dye from water medium

Samantha Ortega-Aguirre,¹ María del Carmen Díaz-Nava,^{1*} Marcos J. Solache-Ríos,² Javier Illescas³

¹Laboratorio de Investigación en Ingeniería Ambiental, División de Estudios de Posgrado e Investigación, Instituto Tecnológico de Toluca, Av. Tecnológico S/N, Col. Agrícola Bellavista, C.P. 52149, Metepec, Estado de México.

²Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ), Departamento de Química, México

³CONACYT Research Fellow.

ABSTRACT

Organic compounds such as azo dyes have been detected in wastewater due to their use in industries without regulation. Conventional wastewater treatments are not always effective in the removal of these pollutants. Among the innovative materials that deal with this problem, are the polymer-zeolitic composites used as adsorbents. Modified natural zeolites have been proven to be efficient for the removal of yellow 6; on the other hand, biopolymers such as alginate offer their potential use as a polymer matrix for the synthesis of biocomposites. In this study, the adsorbent properties of a ferric zeolite and an alginate-ferric zeolite composite were determined for the removal of yellow 6 dye from aqueous solutions. The X-ray diffraction (XRD) results of both natural and modified zeolites indicated the presence of clinoptilolite. The characteristic bands of these materials were identified through the Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) technique. Moreover, the presence of iron in the ferrous zeolite was verified by elemental analysis (EDS). Adsorption tests showed that the composite has a lower removal capacity than the zeolitic material; however, in the case of water treatment systems, the composite would be easier to handle than the zeolite without supporting it in a polymer matrix.

MRS Advances - Decision on Manuscript ID MRSAdv-2018-0111.R1

MRS Advances <onbehalf@manuscriptcentral.com>

mar 11/12/2018 09:23 a.m.

Para: María del Carmen Díaz Nava <mdiazn@toluca.tecnm.mx>;

C: isamantha.aa@gmail.com <isamantha.aa@gmail.com>; María del Carmen Díaz Nava <mdiazn@toluca.tecnm.mx>; marcos solache@inin.gob.mx <marcos.solache@inin.gob.mx>; Francisco Javier Illescas Martínez <fillescas@toluca.tecnm.mx>;

December 11th, 2018

Dear Dr. Díaz-Nava:

It is a pleasure to accept your manuscript entitled "Alginate-iron modified zeolite beads biocomposite for removal of azo dye from water medium" in its current form for publication in MRS Advances. The comments of the reviewer(s) who reviewed your manuscript are included at the foot of this letter. With this decision to accept, we consider these comments to be purely optional, and so within the next 24 hours we will advance your paper to publication.

Your paper has begun production for publication in MRS Advances, hosted by Cambridge Core as part of our publication partnership.

PLEASE NOTE: MRS Advances offers authors the option to publish their article through an Open Access model (Cambridge Open Option, see <https://www.cambridge.org/core/services/open-access-policies> for details), on payment of a one-off fee. If you wish to do this, please send an e-mail stating this choice to mrsadvances@mrs.org within 48 hours. We will supply you with an alternative copyright transfer and order form. Please complete the form and return it to us.

If you choose to publish your article Open Access, you will be contacted shortly by CCC- Rightslink who are acting on our behalf to process the Article Processing Charges (APCs). Please follow their instructions in order to avoid any delay in the publication of your article.

Thank you for your fine contribution. On behalf of the Editors of the MRS Advances, we look forward to your continued contributions to the Journal.

Sincerely,
Dr. Javier Illescas
Principal Editor, MRS Advances
fillescas@toluca.tecnm.mx

Reviewer(s)' Comments to Author:

Reviewer: 1

Comments to the Author

The article shows interesting results regarding the use of a novel material for the removal of dyes from aqueous media. An additional observation is that it would be desirable to use the word "removal" instead of "remotion" in the introduction section.



Sociedad Mexicana
de Materiales A.C.

August 2018

TO WHOM IT MAY CONCERN
P r e s e n t

This is to certify that *Samantha Ortega Aguirre, Maria del Carmen Diaz Nava, Marcos José Solache Ríos, Javier Illescas* presented the contribution: **ALGINATE-FERRIC ZEOLITE BEADS BIOCOMPOSITE FOR REMOVAL OF AZO DYE FROM WATER MEDIUM** as **Poster** modality, in the **New Trends in Polymer Chemistry and Characterization Symposium** at the **XXVII International Materials Research Congress** held in **Cancun, Mexico** from **August 19th to 24th, 2018**.

Sincerely,



Sociedad Mexicana
de Materiales A.C.

Claudia Gutiérrez-Wing
President



SM-PM8



The Organizing Committee
Acknowledges the Participation of

Samantha Ortega Aguirre

in the XXVII International Materials Research Congress


Claudia Gutiérrez-Wing
President (2017-2018)

 Sociedad Mexicana
de Materiales A.C.

 **MRS** MATERIALS RESEARCH SOCIETY®
Accelerating materials. Improving the quality of life.

