



SEP

SESTNM

TecNM

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA

**“ESTUDIO DE LA REMOCIÓN DE Cd (II) EN PRESENCIA DE NARANJA DE
METILO CON UNA ZEOLITA NATURAL ACONDICIONADA CON
NANOPARTÍCULAS DE HIERRO”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL

PRESENTA:

EVELYN GUADALUPE XINGU CONTRERAS

No. CONTROL

0528M1126

ASESOR INTERNO:

DRA. GENOVEVA GARCÍA ROSALES (ITT)

ASESOR EXTERNO:

DR. AGUSTÍN CABRAL PRIETO (ININ)

Metepec, Estado de México a diciembre del 2015.

AGRADECIMIENTOS

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología** (CONACYT) le agradezco el apoyo económico que me fue brindado mediante la Beca Nacional de Estudios de Posgrado.

Al **Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares** por las facilidades prestadas para la realización de esta investigación durante mi estancia en el **Departamento de Química**, mediante el proyecto CB-207 “Procesos fisicoquímicos involucrados en las interacciones de especies nucleares, químicas o microbiológicas contaminantes del ambiente, sorbentes de origen natural y sintético”. Responsable: Dra. Ma. Teresa Olguín G.

Al **departamento de Posgrado y al Laboratorio de Nanotecnología** ubicado en el Edificio del LIA del **Instituto Tecnológico de Toluca** por los recursos otorgados en la realización de esta investigación mediante el proyecto “Estudio de la viabilidad en el uso de biosorbentes para la remoción de Pb, Cd y Cr del curso alto del río Lerma”. Responsable: Dra. Genoveva García Rosales.

Mi más grande respeto y admiración a la Dra. Genoveva García Rosales y Dr. Agustín Cabral Prieto por el tiempo dedicado, paciencia así como el respaldo y la confianza depositada durante la realización de esta tesis.

Al Comité Evaluador integrado por la Dra. María Sonia Mireya Martínez Gallego, el Dr. Guillermo J. Cruz Cruz y el Dr. Julio César González Juárez por sus aportaciones realizadas al proyecto de investigación.

A la Q. Irma García Sosa mi mayor agradecimiento por su paciencia, tiempo, comprensión, dedicación y sugerencias tanto en la elaboración como en la de terminación de esta tesis.

Al C. Jorge Pérez del Prado por la dedicación a su trabajo que se ve reflejada en las imágenes del microscopio electrónico de barrido obtenidas en este proyecto.

A mi familia y amigos quienes me ha brindado su apoyo incondicional en cada etapa de mi vida, por los consejos y las palabras de aliento recibidos. En especial a Yoselin, Lupita, Paco, Jorge, Josué, Elvira, Warry y Montse de quienes me han brindado su apoyo y su valiosa amistad.

DEDICATORIAS

Mi tesis la dedico con todo mi cariño

A Dios que me ha dado la oportunidad de vivir y rodearme de gente maravillosa como lo es mi familia, amigos y compañeros.

A Mario porque estuviste a mi lado inclusive en los momentos más tormentosos y me decías que lo lograría perfectamente, siempre apoyándome, me ayudaste hasta donde te era posible y más que eso. Mil gracias.

A mis padres Rufino y Lourdes, quienes me formaron con reglas y algunas libertades, pero a final de cuentas, me motivaron constantemente para alcanzar mis metas.

A mis hermanos Angélica, Jonathan y Juan Pablo quienes son mi mayor motivación en la vida.

A mis abuelitas Alicia y Natividad[†] por su inmenso amor.

RESUMEN

En este trabajo se presenta un estudio sobre la remoción de cadmio y/o naranja de metilo en solución acuosa, empleando una zeolita natural tipo clinoptilolita tanto homoionizada con sodio como acondicionada con nanopartículas de hierro. Las nanopartículas de hierro en la zeolita fueron sintetizadas por reducción química. La evaluación de la capacidad de remoción se realizó en un sistema mono-componente (cadmio o naranja de metilo) variando el tiempo de contacto y su concentración inicial. También se estudió la capacidad de remoción en un sistema bi-componente (cadmio y naranja de metilo) en función de sus concentraciones.

La caracterización de las zeolitas antes y después del proceso de sorción, se llevó a cabo mediante varias técnicas analíticas. Por microscopía electrónica de barrido se observaron partículas características de la clinoptilolita y de hierro, estas últimas con diámetros entre 60 y 200 nm localizadas sobre la superficie de la zeolita. Por espectroscopia infrarroja no se detectaron cambios estructurales por ninguno de los acondicionamientos realizados a los materiales zeolíticos. Por difracción de rayos X se identificó principalmente la fase cristalina de clinoptilolita, sin embargo, no fue posible detectar alguna fase de hierro en la zeolita impregnada con nanopartículas de hierro. La espectroscopia Mössbauer sí detectó la fase de hierro buscada como boruros de hierro.

La zeolita homoionizada e impregnada de nanopartículas de hierro no mostraron cambios en el área superficial específica ni en el punto isoeléctrico, sus valores fueron 22.3 m²/g y pH de 9.8, respectivamente. Sin embargo, la densidad de sitios activos fue de 2.87 sitios/nm² para la zeolita homoionizada y 20.32 sitios/nm² para la zeolita con nanopartículas de hierro.

Como resultado del análisis de las isothermas de cadmio se obtuvo una capacidad máxima de sorción de 35.03 mg/g para la zeolita homoionizada y 36.43 mg/g para la zeolita con nanopartículas de hierro. Estas capacidades de sorción representan un 85% de cadmio removido a partir de concentraciones de 50 hasta 600 mg/L. Para el caso de las pruebas de remoción de naranja de metilo, la zeolita homoionizada no presentó remoción; mientras que la zeolita con nanopartículas de hierro tuvo una capacidad de 79.8 mg/g. En el sistema bi-componente no fue posible evaluar la capacidad de remoción debido a la presencia de un precipitado formado desde la preparación de las soluciones cadmio-naranja de metilo.

ABSTRACT

This work presents a study on the removal of cadmium and/or methyl-orange dye in aqueous solution, using natural zeolite clinoptilolite, as sodium homo-ionized and impregnated with iron nanoparticles. Iron nanoparticles were synthesized in the presence of the zeolite by chemical reduction. The evaluation of the removal ability was performed in a mono-component (cadmium or methyl-orange dye) system by varying the contact time and its initial concentration. Removal capacity in a bi-component (cadmium and methyl orange) system was also studied while varying their concentrations.

The characterization of the zeolites, before and after the sorption process, was carried out using several analytical techniques. The characteristics of zeolite clinoptilolite and iron particles were observed by scanning electron microscopy. The iron particles showed diameter sizes between 60 and 200 nm, localized on the surface of the zeolite. By IR spectroscopy no structural changes were detected for any of the treatments made to the zeolitic materials. By X-ray diffraction the clinoptilolite crystalline phase was mainly identified, however, it failed to detect any phase of iron in the zeolite impregnated with iron nanoparticles. Mössbauer spectroscopy indeed detected the impregnated iron phase as iron borides.

The homo-ionized and iron nanoparticles impregnated zeolite showed no change in the specific surface area, or the isoelectric point, their values were 22.3 m²/g and pH 9.8, respectively. However, whereas the active site density for the homo-ionized zeolite was 2.87 sites/nm², for iron nanoparticles impregnated zeolite was 20.32 sites/nm².

As a result of the analysis of the isotherms of cadmium, the maximum sorption capacity of the homo-ionized zeolite was 35.03 mg/g and for the iron nanoparticles impregnated zeolite was 36.43 mg/g. These maximum sorption capacities represent up to 85% of removed cadmium from concentrations of 50 to 600 mg/L. For the removal of methyl orange dye case, the homo-ionized zeolite did not remove any; however, the iron nanoparticles impregnated zeolite its maximum removal capacity was 79.8 mg/g. In the two-component system the removal capacity could not be assessed due to the presence precipitates formed between the methyl-orange dye and cadmium solutions.

CONTENIDO

RESUMEN	i
RELACIÓN DE FIGURAS	vii
RELACIÓN DE TABLAS	viii
INTRODUCCIÓN	1
1. FUNDAMENTOS	2
1.1 Contaminación del agua	2
1.1.1 Cadmio (Cd)	3
1.1.2 Naranja de Metilo (NM)	4
1.2 Métodos de sorción y/o remoción para el Cd y NM	6
1.3 Zeolita Natural (ZN)	6
1.3.1 Clinoptilolita	7
1.4 Nanotecnología	9
1.4.1 Nanopartículas de hierro (NPs-Fe)	9
1.5 Sorción	10
1.5.1 Adsorción física	10
1.5.2 Adsorción química	10
1.5.3 Intercambio iónico	11
1.6 Cinética de sorción	11
1.6.1 Modelo de Lagergren	11
1.6.2 Modelo de Ho y McKay	12
1.7 Isotermas de sorción	13
1.7.1 Modelo de Langmuir	13
1.7.2 Modelo de Freundlich	14
1.7.3 Modelo de Langmuir-Freundlich	15

1.8 Técnicas de caracterización y análisis	16
1.8.1 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	16
1.8.2 Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS)	16
1.8.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)	17
1.8.4 Difracción de Rayos X (DRX)	17
1.8.5 Espectroscopia Mössbauer (EM)	18
1.8.6 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (EITF)	18
1.8.7 Espectroscopia Ultravioleta/Visible (EUV-Vis)	19
1.8.8 Espectroscopia de Absorción Atómica(EAA)	19
1.9 Caracterización de la superficie	20
1.9.1 Área específica por el método Brunnauer-Emmett-Teller (BET)	20
1.9.2 Punto isoeléctrico o punto de carga cero	21
1.9.3 Densidad de sitios de superficie	21
2. METODOLOGÍA	23
2.1 Acondicionamiento del material zeolítico	23
2.2 Obtención de las NPs-Fe soportadas en ZH	24
2.3 Caracterización morfológica y fisicoquímica de los materiales	24
2.3.1 Morfología de los materiales zeolíticos	24
2.3.2 Determinación de la composición química elemental	24
2.3.3 Morfología de las NPs-Fe en ZHFe	25
2.3.4 Estudio de la cristalinidad	25
2.3.5 Caracterización Mössbauer	25
2.3.6 Estudio de EITF	25
2.4 Caracterización superficial	26
2.4.1 Determinación del área específica, volumen y tamaño de poro	26

2.4.2 Punto isoeléctrico	26
2.4.3 Densidad de sitios activos de superficie	26
2.5 Pruebas de sorción y/o remoción	27
2.5.1 Cinética para sistemas mono-componentes	27
2.5.1.1 Cadmio	27
2.5.1.2 Naranja de Metilo	28
2.5.2 Isoterma en función de la concentración para sistema mono-componente	29
2.5.2.1 Cadmio	29
2.5.2.2 Naranja de metilo	29
2.5.3 Isoterma en función de la concentración para sistema bi-componente	29
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	31
3.1 Acondicionamiento del material zeolítico (ZH)	31
3.2 Obtención de las NPs-Fe soportadas en ZHFe	31
3.3 Caracterización morfológica y análisis elemental por MEB	32
3.3.1 Morfología de los materiales zeolíticos ZNC, ZH	32
3.3.2 Morfología de los material zeolítico ZHFe	33
3.3.3 Morfología de los material zeolíticos ZH y ZHFe después de la sorción de Cd	34
3.3.4 Morfología de los materiales zeolíticos ZH y ZHFe después de la remoción de NM	34
3.3.5 Morfología de los materiales ZH y ZHFe después de la sorción y/o remoción de la mezcla Cd-NM	35
3.3.6 Análisis elemental de los materiales zeolíticos	36
3.3.6.1 Contenido de carbono (C)	37
3.3.6.2 Contenido de Na	38
3.3.6.3 Contenido de hierro (Fe)	39

3.3.6.4 Contenido de cadmio (Cd)	40
3.3.6.5 Contenido de azufre (S)	40
3.4 Morfología de las NPs-Fe soportadas en ZHFe mediante MET	41
3.5 Fases cristalinas	42
3.6 Estado de oxidación de Fe	43
3.7 Bandas vibracionales	48
3.8 Caracterización de superficie	50
3.8.1 Área superficial específica, volumen y tamaño de poro	50
3.8.2 Punto isoeléctrico	51
3.8.3 Densidad de sitios de superficie	53
3.9 Pruebas de sorción y/o remoción	54
3.9.1 Cinética para sistema mono-componente	54
3.9.1.1 Cadmio	54
3.9.1.2 Naranja de Metilo	57
3.9.1.2.1 Espectro UV-Vis y curva de calibración	57
3.9.2 Isoterma de sorción y/o remoción en función de la concentración	62
3.9.2.1 Sistemas mono-componente	62
3.9.2.1.1 Cadmio	62
3.9.2.1.2 Naranja de Metilo	65
3.9.2.2 Sistema bi-componente	67
3.9.2.2.1 Remoción simultánea de Cd y NM en una mezcla binaria de ambos a diferente concentración	67
4. CONCLUSIONES	70
5. FUENTES CONSULTADAS	71

RELACIÓN DE FIGURAS

Figura 1.1	Diagrama de equilibrio de Cd en solución acuosa.	3
Figura 1.2	Estructura molecular del colorante Naranja de Metilo (NM), sal sódica de ácido sulfónico de 4- dimetilaminoazobenceno [12].	5
Figura 1.3	Estructura tetraédrica de un silicato	7
Figura 1.4	Componentes principales de la estructura de la clinoptilolita [27]	8
Figura 1.5	Representación gráfica de una isoterma (q_e vs C_e)	13
Figura 1.6	Clasificación de isotermas de adsorción	21
Figura 2.1	Diagrama de bloques de la parte experimental	23
Figura 3.1	Imágenes del material zeolítico homoionizado (ZH).	31
Figura 3.2	Imágenes del material ZHFe	31
Figura 3.3	Micrografías del material zeolítico: a) ZN; b) ZH.	33
Figura 3.4	a) Micrografías de ZHFe; b) distribución de tamaño de partícula	33
Figura 3.5	Micrografías de: a) ZHCd, b) ZHFeCd	34
Figura 3.6	Micrografías de: a) ZHNM, b) ZHFeNM	35
Figura 3.7	Micrografías de: a) ZHCdNM, b) ZHFeCdNM	36
Figura 3.8	Micrografías de MET: a) ZHFe, b) NP-Fe en ZHFe, c) Distribución de diámetro ZHFe	41
Figura 3.9	Espectros de DRX: a) ZN; b) ZH; c) ZHFe, d) ZHFe+CdNM	43
Figura 3.10	Espectros de Mössbauer: a) ZN, b) ZH.	44
Figura 3.11	Espectros de Mössbauer: ZHFe.	45
Figura 3.12	(a, c, e) Espectro Mössbauer de ZHFe y sus análisis con: b) triangular asimétrica, d) triangular y f) Gaussiana.	46
Figura 3.13	Ajuste del espectro Mössbauer usando la distribución no implícita $P(B)=(a\cos(\pi B) + b\sin(\pi B))^n$, b) distribución multi-modal	47
Figura 3.14	Espectros de Mössbauer: ZHFeCd	48
Figura 3.15	Espectros Infrarrojos: (a) ZN; (b) ZH; (c) ZHFe	49
Figura 3.16	Isoterma de adsorción-desorción de N ₂ del método BET para: a) ZNC, b) ZH y c) ZHFe	50

Figura 3.17	Punto isoeléctrico: (a) ZH; (b) ZHFe	52
Figura 3.18	Relación de moles [OH] agregados y neutralizados de la concentración de: a) ZH , b) ZHFe	53
Figura 3.19	a) Comportamiento cinético de Cd en: a) ZH, b) en ZHFe y sus ajustes a los modelos de Lagergren y Ho-McKay respectivos	55
Figura 3.20	a) Espectro UV-Vis del NM, b) Curva de calibración	57
Figura 3.21	Comportamiento cinético de NM en: a) ZH y ZHFe y b) los ajustes a los modelos de Lagergren y Ho-McKay para ZHFe	59
Figura 3.22	Espectros UV-Vis después de la cinética de sorción de NM a 20° C y Ci 200 mg/L	61
Figura 3.23	Gráfica de degradación representada por Ce/Ci vs tiempo	62
Figura 3.24	Isoterma en función de la concentración de Cd en: a) ZH, b) ZHFe y sus respectivos ajustes a Langmuir, Freundlich y Langmuir-Freundlich.	63
Figura 3.25	a) Isoterma de concentración de NM en ZH y ZHFe, b) .Ajuste lineal a los datos de ZHFe	66
Figura 3.26	a) Isoterma en función de la concentración de Cd, b) Isoterma en función de la concentración de NM en la mezcla Cd-NM.	68
Figura 3.27	Estructura molecular de Naranja de Metilo (NM) con iones Cd	69

RELACIÓN DE TABLAS

Tabla 2.1	Listado de los materiales obtenidos en este trabajo	30
Tabla 3.1	Análisis elemental de los materiales zeolíticos	37
Tabla 3.2	Área específica, volumen y tamaño de poro de materiales zeolíticos	51
Tabla 3.3	Parámetros de ajuste de los modelos de cinética	56
Tabla 3.4	Parámetros de ajuste de los modelos de cinética.	60
Tabla 3.5	Parámetros de ajuste de los modelos de isoterma	64

Tabla 3.6	Capacidades de sorción (expresado en m_{eq} Cd/g) en diversos materiales para la remoción de Cd.	65
Tabla 3.7	Capacidades de remoción (expresado en mg NM/g) en diversos materiales.	67
Tabla 3.8	Análisis de los precipitados	69

INTRODUCCIÓN

La contaminación del agua involucra procesos de suspensión, disolución y cambios químicos que deterioran su calidad. La presencia de especies metálicas, bioquímicas, colorantes, entre otras, dificulta el tratamiento de aguas residuales, por lo que es conveniente encontrar métodos eficientes y rentables para su eliminación. La sorción es una de las técnicas más utilizadas debido a que se considera un método rápido, efectivo y relativamente económico. Actualmente se han aplicado sorbentes de tamaño nanométrico para la remoción de contaminantes orgánicos e inorgánicos, como es el caso de las nanopartículas de Fe (NPs-Fe). Sin embargo, debido a su tamaño tan pequeño presentan el problema de la aglomeración lo que dificulta su manipulación, por lo que se ha propuesto el uso de materiales que sirvan como soporte y dispersores. En este sentido este trabajo, tiene como objetivo principal, obtener y evaluar una zeolita natural acondicionada con NPs-Fe para la remoción de cadmio (Cd) y naranja de metilo (NM).

El trabajo se distribuye de la siguiente forma:

En el apartado de fundamentos se presentan las generalidades sobre la presencia de Cd y NM en fase acuosa. También se incluyen las propiedades físicas y químicas tanto de las zeolitas como de las NPs-Fe, así como la descripción del proceso de sorción incluyendo algunos modelos matemáticos. Aquí también se presenta una pequeña descripción de los fundamentos de las distintas técnicas de caracterización aplicadas en este estudio.

En el apartado de metodología se describen cada una de las etapas experimentales desde el pre-acondicionamiento del material zeolítico, la obtención de las NPs-Fe, las pruebas de sorción y los datos de uso de las técnicas utilizadas en la caracterización.

En el apartado de resultados y discusión se presentan los datos derivados de la caracterización de los materiales; así como, de los obtenidos en las pruebas de sorción de los sistemas mono-componentes (Cd ó NM) incluyendo las aproximaciones a los modelos matemáticos para las cinéticas (Lagergren y Ho-McKay) y las isothermas (Freundlich, Langmuir y Freundlich-Langmuir). En esta sección también se muestran los resultados obtenidos para el sistema bi-componente (Cd-NM). Finalmente se presentan las conclusiones del desarrollo de este trabajo.

1. FUNDAMENTOS

1.1 Contaminación del agua

El agua es un elemento de la naturaleza fundamental para el sostenimiento y la reproducción de la vida en el planeta debido a que constituye un factor indispensable para el desarrollo de los procesos biológicos. Del total del agua en el planeta, únicamente el 2.8% es para uso humano, convirtiéndolo así en un recurso natural limitado y vulnerable. Su disponibilidad se ha visto afectada no sólo por la escasez sino por problemas de contaminación los cuales son procedentes de fuentes naturales y antropogénicas, siendo estas últimas las que aportan grandes cantidades de contaminantes [1].

Los iones de metales como cadmio, plomo, cromo, mercurio y metaloides como el arsénico pueden estar presentes en cantidades pequeñas o trazas sin causar impacto al medio ambiente; sin embargo, cuando la cantidad rebasa los límites máximos permisibles, se convierten en un problema de contaminación. Industrias como la minería, la fundición de metales, la producción de combustible, el curtido de cuero, fertilizantes, entre otras, están asociadas con altos contenidos de metales [2]. Por ejemplo el cadmio (Cd), quien es considerado como un elemento altamente tóxico para el ser humano ya que tiende a acumularse en organismos vivos causando severas enfermedades [3].

Otro factor de contaminación de agua es la presencia de color debido a compuestos orgánicos como los colorantes que son utilizados en industrias químicas, como la textil, que demanda más del 70% de colorantes usados durante la tinción de telas, además de ser una de las industrias que consume mayor cantidad de agua en las diferentes etapas de proceso [4]. Los colorantes azoicos son utilizados debido a su versatilidad de color y bajo costo; sin embargo, estos compuestos también se pueden utilizar como indicadores o para la realización de tinciones histológicas, como el naranja de metilo (NM). Muchos de estos compuestos tienen una estructura compleja y propiedades xenobióticas que los hace difícil de degradar bajo condiciones ambientales, además tienden a formar compuestos tóxicos y carcinógenos al paso del tiempo, por lo que son considerados como un problema ambiental y de salud pública [5-6].

Debido a lo anterior, se puede apreciar que no solo los metales tóxicos son el único problema de contaminantes en aguas residuales industriales sino la existencia de otros

compuestos como los colorantes. Por este motivo, en este trabajo investiga la posibilidad de que un solo material remueva simultáneamente colorante-metal pesado en fase acuosa.

1.1.1 Cadmio (Cd)

El Cd es un metal pesado que generalmente no se encuentra libre en la naturaleza, es abundante en el ambiente en forma de óxidos, sulfuros, carbonatos de cinc, de plomo y de cobre; también se puede encontrar como subproducto de la fundición y en el refinamiento de los minerales [3,7]. En la Figura 1.1 se presenta el diagrama de especies de Cd, en el que se puede observar que generalmente se encuentra en fase acuosa como ión libre y únicamente como Cd^{2+} a pH por debajo de 9.3 y que por arriba a este pH hay formación de hidróxidos.

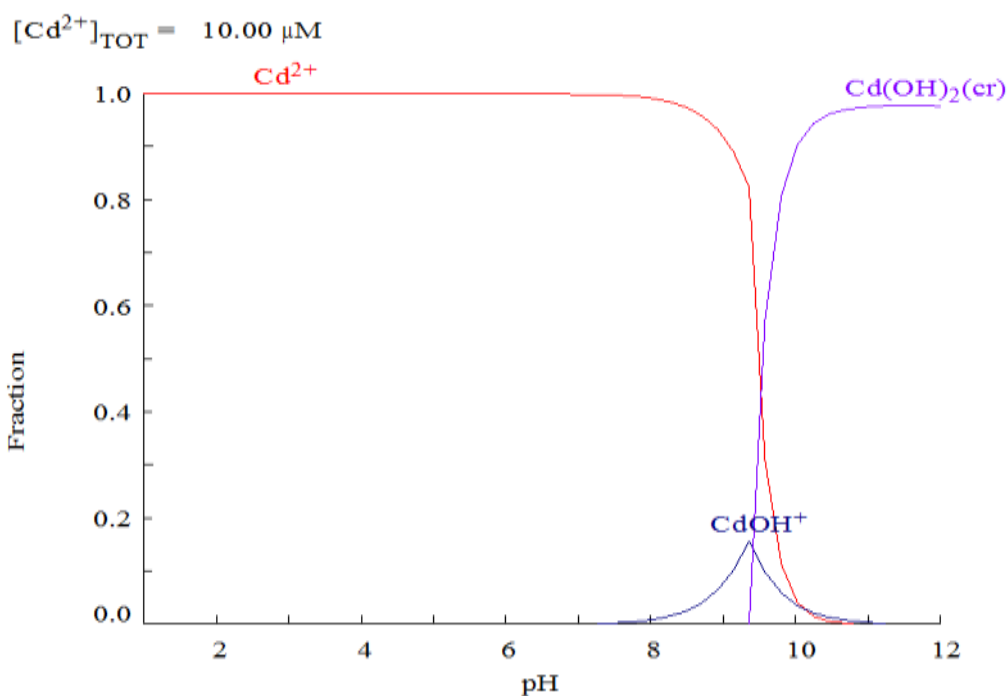


Figura 1.1 Diagrama de equilibrio de Cd en solución acuosa.

Por otro lado, la mayor fuente natural de liberación de Cd a la atmósfera es debido a la actividad volcánica. Sin embargo, el Cd y sus compuestos son agentes tóxicos y contribuyen a la contaminación ambiental debido a su uso industrial como: estabilizadores, base de pigmentos, endurecedores y aplicaciones en galvanoplastia, aleaciones, fotografía, litografía, etc. [3, 7-9]; además, reúne cuatro características dañinas: (a) efectos adversos al ser humano, (b) bio-acumulación, (c) persistencia en el medio ambiente y (d) viaja grandes distancias con el viento y en los cursos del agua [7]. Por estas razones la Agencia Estadounidense para el Registro de Sustancias Tóxicas y Enfermedades cataloga al Cd en la posición número seis de la lista de desechos industriales más peligrosos [3, 7, 9]. También la agencia de investigación sobre el Cáncer de la Organización Mundial de la Salud (OMS) lo considera cancerígeno [9].

La intoxicación por Cd se puede dar por: (a) *inhalación* debida a su volatilidad en forma de polvos, (b) *intoxicación* al ingerir agua o alimentos y (c) *contacto* en la piel y ojos [3, 7]. En el caso de intoxicaciones agudas (concentraciones $>5 \mu\text{g/L}$) puede producir la muerte, por lo que la Norma Oficial Mexicana, NOM-127-SSA1-1994 registra un límite máximo permisible del contenido de Cd en agua para consumo y uso humano de $5\mu\text{g/L}$ [10]. De acuerdo con lo anterior la Norma Oficial Mexicana (NOM-001-SEMARNAT-1996) ha establecido que los límites máximos permisibles de las concentraciones de Cd para descargas en ríos son de 0.2 mg/L y para uso urbano 0.1 mg/L [11].

1.1.2 Naranja de Metilo (NM)

El nombre químico del NM es: sal sódica de ácido sulfónico de 4-Dimetilaminoazobenceno, es un colorante azoico que contiene un agente cromógeno compuesto por un cromóforo que es el grupo azo ($-\text{N}=\text{N}-$) que une a dos compuestos aromáticos y un grupo dador de electrones conocido como auxocromo ($-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$) como se muestra en la figura 1.2 [12].

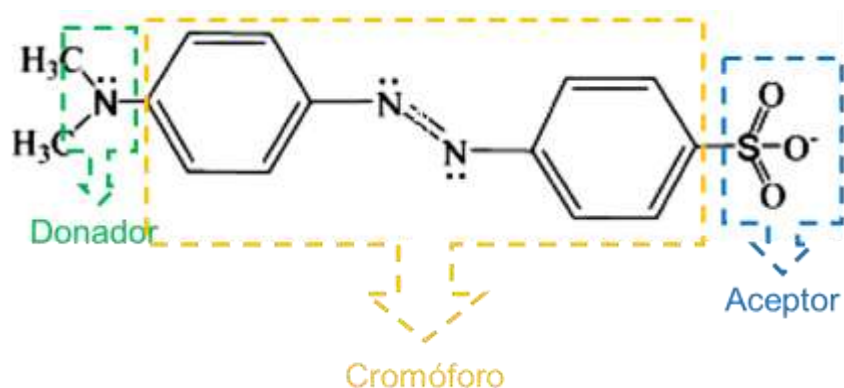


Figura 1.2 Estructura molecular del colorante Naranja de Metilo (NM), sal sódica de ácido sulfónico de 4- dimetilaminoazobenceno [12].

El NM es una sustancia orgánica utilizada como indicador ácido-base y como colorante en la industria textil [12]. Colorantes azoicos como el NM son estables debido a que son sintetizados para resistir la degradación por exposición a la luz, agua y otras condiciones ambientales extremas por lo que es considerado una sustancia no biodegradable [13-14].

El efecto principal de los colorantes azo en las aguas residuales no solo se refleja al interferir en los procesos de la vida acuática impidiendo el libre paso de la luz e inhibiendo la fotosíntesis, sino también al producir aminas como consecuencia de la ruptura del enlace azo, que causan efectos adversos en algunos órganos como cerebro, hígado, riñones, sistemas nervioso central y reproductor al ser ingerido [14]. Al igual que el Cd estas aminas son consideradas cancerígenas [15-16]. A pesar de esto, no existe una regulación vigente en México en cuanto a las descargas de efluentes de las industrias textiles aunque la NOM-127-SSA1-1994 registra un límite máximo permisible de 20 unidades de color verdadero en la escala de platino-cobalto para agua de consumo humano [10]. Tener la coexistencia de metales pesados y colorantes en los efluentes industriales dificulta el tratamiento de las aguas residuales; por lo que es conveniente encontrar métodos eficientes y rentables para su eliminación de forma simultánea [17].

1.2 Métodos de sorción y/o remoción para el Cd y NM

La remoción del Cd puede realizarse por varios métodos como: precipitación, extracción con solventes, ultrafiltración, ósmosis inversa, intercambio iónico y sorción [9, 18]. Sin embargo, los procesos de sorción e intercambio iónico son los procesos de mayor uso en el tratamiento de aguas con iones metálicos [19], cuando los sorbentes tienen una gran selectividad por algunos de los metales, como por ejemplo las zeolitas naturales.

En cuanto a la remoción de los colorantes azoicos, como el NM, existen varios métodos fisicoquímicos, los más utilizados son la foto-degradación [12], degradación biológica [14, 20], oxidación-reducción [20], ozonización [21], membranas de separación [22] y sorción [13-15,20, 23], etc. Todos estos métodos tienen limitaciones y desventajas como el alto costo y poca eficiencia de eliminación; sin embargo, la sorción ha sido uno de los métodos más prometedores, ya que es considerado como una técnica que puede resultar económica, rápida y efectiva [15, 18, 23]; por otra parte, la degradación de colorantes azoicos es una alternativa que en los últimos años ha tenido una gran aceptación utilizando varios agentes reductores como las NPs-Fe [20].

En los últimos años y como regla general se ha propuesto el uso de materiales de bajo costo para la sorción de diferentes contaminantes como las zeolitas o la modificación de éstas con la finalidad de hacerlos más eficientes.

1.3 Zeolita Natural (ZN)

Las zeolitas son ampliamente usadas en la remoción de diversos contaminantes debido a su bajo costo y su alta área superficial específica, elevada selectividad, gran capacidad de intercambio iónico además de ser abundantes en la naturaleza [24-25]. Su estructura cristalina está definida por armazones tridimensionales de tamaño variado, con canales y cavidades de dimensiones moleculares confiriéndole una alta porosidad por lo que han sido empleadas en diversas áreas como tamices moleculares. En la figura 1.3 se observa la estructura base de una zeolita, la cual está formada por tetraedros TO_4 , (donde T= Si, Al, B, Ga, Ge, Fe, P, Co, etc.) unidos entre sí, a través de átomos de oxígeno [24,26-27].

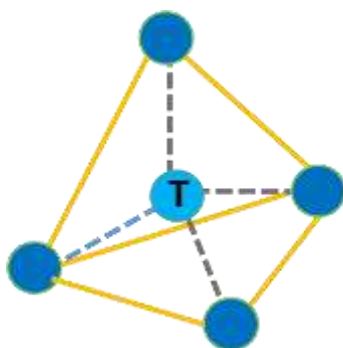


Figura 1.3 Estructura tetraédrica de una zeolita.

En México, las zeolitas se encuentran principalmente en áreas que contienen rocas volcánicas del periodo Terciario. Hoy en día se conocen más de 140 zeolitas de las cuales alrededor de 40 son naturales, de éstas últimas la más común es la zeolita tipo Clinoptilolita [28].

1.3.1 Clinoptilolita

La zeolita natural clinoptilolita (ZNC) es una de las zeolitas más abundantes en la naturaleza y permite una gran variedad de aplicaciones. Una ZNC puede estar constituida de un 60 a un 90% de clinoptilolita y lo restante pueden ser feldespatos, arcillas, vidrio y cuarzo [29]. Por otro lado, la presencia de canales y huecos en la estructura de la ZNC le permite contener cationes (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+}) y moléculas de agua. En la Figura 1.4 se puede observar una distribución de sus sitios catiónicos (M1, M2, M3, M4); en el sitio identificado como M1 se pueden encontrar iones de Na o Ca, indistintamente. En el sitio M2 se considera sitio para iones Ca, para el sitio M3 iones de K y en M4 iones de Mg [27]. Existe una afinidad química de cada uno de estos iones para cada uno de estos sitios (Ms)

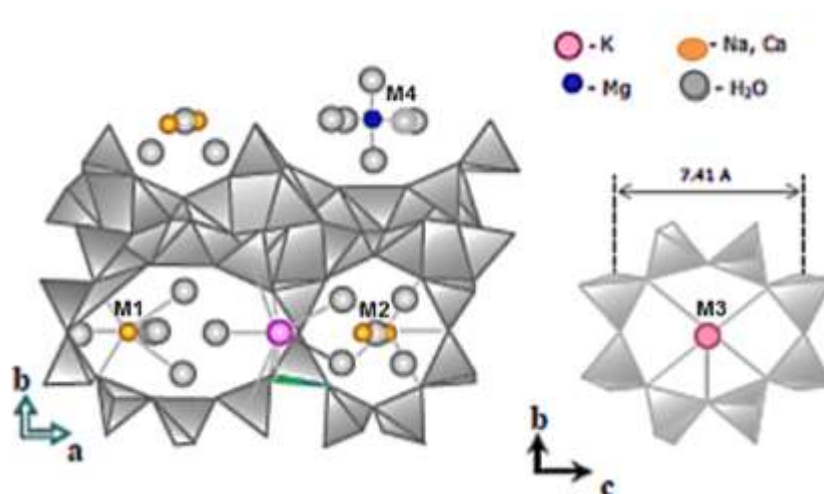


Figura 1.4 Componentes principales de la estructura de la clinoptilolita [27]

La capacidad de intercambio catiónico (CIC, expresada en meq/g) está determinada por la suma de cationes intercambiables, no obstante, a partir de la relación Si/Al se puede inferir la capacidad de intercambio en una zeolita. Por otro lado, es posible modificar el contenido de cationes en ZNC mediante la sustitución de los iones intercambiables (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+) por un solo tipo de ion como, por ejemplo Na^+ , a estas zeolitas se les conoce como homoiónicas [30] y a este proceso como homoiización [31].

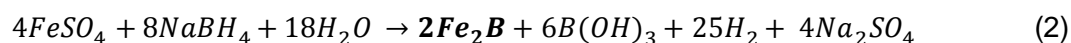
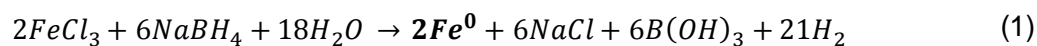
En la remoción de metales pesados mediante el uso de zeolitas el principal mecanismo se lleva mediante el intercambio catiónico entre los cationes del contaminante y los presentes en la zeolita; sin embargo, pueden existir moléculas que no pueden ser removidas por las zeolitas haciendo su uso limitado. Derivado de esta limitación, en los últimos años se ha estudiado la remoción de metales y compuestos orgánicos mediante el uso de materiales adsorbentes modificados en su superficie con NPs-Fe; entre ellos las zeolitas [28, 32-33] y arcillas [34-39] han sido los materiales más estudiados.

1.4 Nanotecnología

Ante el problema de la contaminación del agua ocasionada por las actividades domésticas, industriales y agrícolas, la nanotecnología ofrece interesantes soluciones [40-41]. Con el desarrollo de la nanotecnología, es posible usar nanomateriales tanto en diversas áreas tales como: magnetismo [42], plasmónica [43-44], sorción [45], degradación [46], etc. En el tratamiento de aguas su aplicación es como sorbentes; tal es caso de las NPs-Fe en sus diferentes fases como óxidos [47] o Fe⁰ [48] para la eliminación de diversos contaminantes orgánicos e inorgánicos [14, 49-50] debido a que el hierro es económico, no tóxico y ambientalmente compatible [14,45].

1.4.1 Nanopartículas de hierro (NPs-Fe)

En las últimas décadas, muchas investigaciones reportan que las NPs-Fe se pueden obtener mediante métodos como: vía mecánica (uso del molino de bolas), arco de plasma de hidrógeno, descomposición térmica, radiación gamma, sonoquímica y en fase acuosa por reducción química, entre otras; estas técnicas difieren en el grado de efectividad para su producción, complejidad y costo [44, 51]. Entre los diferentes métodos de obtención, la reducción química de iones de Fe (III) en medio acuoso resulta ser un método rápido [52] y efectivo; por lo general se usa borohidruro de sodio (NaBH₄) como agente reductor [14, 53], el resultado de los productos pueden ser diversos como se muestra en las ecuaciones 1 [54-55] y 2 [56-57]:



En el presente trabajo se utilizó la reacción (2). De forma general las NPs-Fe son inestables en condiciones atmosféricas, por lo que es necesario realizar la síntesis bajo condiciones inertes [35, 50,52-53]. El borohidruro se debe encontrar en exceso en la reacción (2) para asegurar el crecimiento uniforme de los nanocristales de Fe. El tamaño de la nanopartícula

es posible controlarla variando la concentración de etanol utilizado. Bajo las condiciones experimentales del trabajo se formó una capa de óxidos alrededor de las NPs-Fe y es conocido como un proceso de pasivación [43].

Actualmente, las NPs-Fe son una herramienta versátil debido a su capacidad reductora, la cual ha sido estudiada para la eliminación de contaminantes de aguas residuales, entre los que destacan: plaguicidas [58-59], colorantes azoicos [14, 16, 60] incluyendo naranja de metilo [32, 36, 47] y metales como: As (III) [46, 61-62], Cr (VI) [63-67], Pb (II) [37] y Cd (II) [68-70].

1.5 Sorción

Es común confundir los términos adsorción y absorción cuando no se tiene que proceso ocurre; para estos casos es recomendable emplear el término sorción. Los mecanismos de sorción a menudo implican reacciones químicas entre los grupos funcionales del sorbente y los iones metálicos, formando complejos orgánico-metal o simplemente se relaciona con reacciones de intercambio catiónico [71]. A continuación se describen los distintos procesos que pueden ocurrir en la sorción.

1.5.1 Adsorción física

En la adsorción física o fisisorción se involucran fuerzas de van der Waals y puentes de hidrógeno, las cuales son responsables de la unión entre sorbente y sorbato sin penetrar a la red cristalina provocando así que permanezca sobre la superficie [72].

1.5.2 Absorción química

La absorción química o quimisorción, se lleva a cabo mediante unión química la cual implica que los electrones son covalentemente compartidos o intercambiados entre el sorbente y

sorbato. El proceso generalmente es irreversible y el calor liberado es grande parecido a una reacción química [72].

1.5.3 Intercambio iónico

Otro fenómeno presente en la sorción es el intercambio catiónico, el cual es básicamente una sustitución entre un electrolito en solución y un electrolito insoluble, con el que se pone en contacto la solución. El mecanismo observado en este proceso es parecido a los dos anteriores, razón por la cual se considera un caso especial de sorción [72]. La propiedad de intercambio iónico se ha observado en minerales de silicatos cristalinos como arcillas, feldspatos y zeolitas. Se considera una propiedad intrínseca de estos minerales.

1.6 Cinética de sorción

El tiempo de contacto (cinética) es uno de los factores más importantes para el diseño eficaz de un sistema de sorción. Actualmente, existen ciertos modelos matemáticos empíricos que se utilizan en la obtención de parámetros cinéticos los cuales ayudan a comprender el comportamiento de la mayoría de los sistemas de sorción en un determinado sistema sólido/solución. Los modelos comúnmente utilizados son los de Lagergren (basada en una reacción superficial) y Ho-McKay (para describir la remoción de metales), que a continuación se describen.

1.6.1. Modelo de Lagergren

Este modelo es utilizado comúnmente para sorbentes homogéneos y sorción física, donde la tasa de sorción es proporcional a la concentración del soluto; por lo que la velocidad de sorción se expresa con la ecuación 3 [54, 73]:

$$q_t = q_e(1 - e^{-K_L t}), \quad (3)$$

en donde:

t tiempo de contacto (h)

q_t es la cantidad sorbida de soluto al tiempo t (mg/g).

q_e es la cantidad sorbida de soluto en el equilibrio (mg/g).

K_L es la constante Langergren de pseudo-primer orden (h^{-1}).

1.6.2 Modelo de Ho-McKay

Este modelo generalmente se aplica a sistemas donde los sorbentes son heterogéneos y asume que la capacidad de sorción es proporcional al número de sitios activos ocupados en el adsorbente por lo que se atribuye un mecanismo de “sorción química” el cual puede representarse mediante la ecuación 4 [17,71, 73]:

$$q_t = \frac{kq_e^2 t}{1 + kq_e t} \quad (4)$$

en donde:

t es el tiempo (h).

q_t es la cantidad sorbida en cualquier tiempo (mg/g).

k es la constante de pseudo segundo orden para el proceso de sorción (g/mg h).

q_e es la cantidad sorbida en el equilibrio (mg/g).

1.7 Isotermas de sorción

En el campo de la sorción y remoción de contaminantes es ampliamente difundido el uso de las isotermas de sorción y la determinación del parámetro “ q ”, que mide la capacidad de sorción del sorbato en el sorbente (expresado en mg de sorbato/ g del sorbente) y el parámetro “ C_e ” que expresa la cantidad de sorbato en la solución después de haber llegado al equilibrio en el proceso de sorción. Las isotermas se pueden representar mediante gráficas que expresan la cantidad de sorbato con el sorbente (q_e en función de C_e) en condiciones isotérmicas, las cuales describen la interacción entre estos [13]. Existen numerosas expresiones matemáticas tratando de explicar los mecanismos de sorción y los más utilizados son las isotermas son Langmuir, Freundlich y la combinación de Langmuir-Freundlich los cuales fueron aplicados en este trabajo y son descritos a continuación.

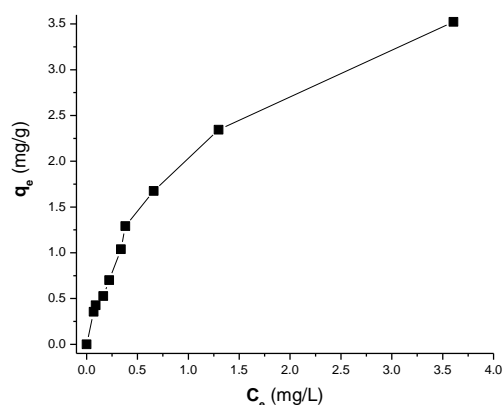


Figura 1.5 Representación gráfica de una isoterma (q_e vs C_e)

1.7.1 Modelo de Langmuir

El modelo de Langmuir considera que el máximo de sorción corresponde a una mono-capa saturada con moléculas de contaminante en la superficie del sorbente y esto se representa por la ecuación 5 [9, 13, 15, 73]:

$$q_e = \frac{q_0 b C_e}{1 + b C_e}, \quad (5)$$

en donde:

q_e es la concentración del sorbato removida en el equilibrio (mg/g).

q_0 es la constante de Langmuir relacionada con la capacidad máxima de sorción para una monocapa completa (mg/g).

C_e es la concentración del sorbato en la solución remanente (mg/L).

b es la constante Langmuir relacionada con la afinidad entre el sorbente y el sorbato (L/mg).

1.7.2 Modelo de Freundlich

El modelo de Freundlich se aplica en sorbentes con superficies heterogéneas considerando una sorción de múltiples capas y está dado por la ecuación 6 [9, 13, 15, 74]:

$$q_e = k_f C_e^{1/n}, \quad (6)$$

en donde:

q_e es la cantidad del sorbato removida por el adsorbente en el equilibrio (mg/g).

C_e es la concentración del sorbato en la solución remanente (mg/L).

k_f es la constante de Freundlich relacionada con la capacidad de sorción ($\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n}/\text{g}$).

n es la constante de Freundlich indica la intensidad de sorción en el proceso (adimensional).

El valor de n puede variar de 0-10, generalmente si se tiene $n > 2$ indicando una sorción favorable, si $n = 1-2$ la sorción es moderadamente difícil y si $n < 1$ es pobre el proceso de sorción.

1.7.3 Modelo de Langmuir-Freundlich

Este modelo combina elementos de las ecuaciones de Freundlich y Langmuir proponiendo un mecanismo de sorción híbrido sin el comportamiento ideal de mono-capa; por lo que se utiliza para superficies heterogéneas, en el que se asume que a concentraciones bajas del sorbato tiene un comportamiento similar a la isoterma de Freundlich, mientras que a concentraciones altas de sorbato se asume que tiene una capacidad de sorción en mono-capa característica de la isoterma de Langmuir y está dada por la ecuación 7 [54, 74]:

$$q_e = \frac{q_m K_{LF} C_e^{n_{LF}}}{1 + K_{LF} C_e^{n_{LF}}}, \quad (7)$$

en donde:

q_e es la cantidad del sorbato removida por el sorbente en el equilibrio (mg/g).

q_m es la capacidad máxima teórica de sorción (mg/g)

K_{LF} es la constante de Langmuir-Freundlich relativa a la capacidad de sorción (L/mg).

C_e es la concentración del sorbato en la solución remanente (mg/L).

n_{LF} es el exponente adimensional de Langmuir-Freundlich (adimensional), el cual denota el grado de heterogeneidad, ya que un valor alto de n_{LF} indica una superficie relativamente uniforme mientras que un valor bajo indican alta sorción a bajas concentraciones de soluciones. Además, los valores de n bajos indican la existencia de una alta proporción de los sitios activos de alta energía [54].

1.8 Técnicas de caracterización y análisis.

1.8.1 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

La MEB es una herramienta que permite la observación y caracterización superficial de los materiales, proporcionando información morfológica y topográfica. Su funcionamiento consiste en hacer un barrido de la superficie del sólido mediante un rastreo programado con un haz de electrones de energía elevada. La muestra generalmente está recubierta con una capa muy fina de oro, lo que le otorga propiedades conductoras; la técnica de preparación de las muestras se denomina sputtering o pulverización catódica. El sólido produce diversos tipos de señales como consecuencia de la incidencia del haz en la superficie del material. Estas señales incluyen electrones retrodispersados, secundarios y Auger, fotones debidos a la fluorescencia de rayos X y otros fotones de diversas energías menos significativas. El MEB se encuentra internamente equipado con un detector de electrones secundarios (SEI, por sus siglas en inglés) con el cual se obtienen las imágenes de alta resolución y otro detector de electrones retrodispersados (BEI, por sus siglas en inglés) con el cual se obtiene la topografía de la superficie [75-76].

1.8.2 Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS)

Por EDS es posible analizar, identificar y evaluar el contenido de elementos químicos desde el carbono hasta el uranio en muestras que pueden componer todo tipo de materiales. Para lo cual se utiliza una sonda acoplada al microscopio electrónico de barrido, la cual estimula la emisión de rayos X mediante el enfoque de un haz estrecho de electrones sobre la superficie de la muestra. La emisión de los rayos X así originados se detecta y analiza con un espectrómetro dispersivo de longitudes de onda o de energías mediante un software que recoge los fotones emitidos por la muestra durante un determinado tiempo, para posteriormente clasificarlos según su energía debido a que los rayos X tienen una energía característica específica del núcleo que los emite, de manera que es posible determinar el porcentaje elemental de cada elemento [76].

1.8.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

La MET es una herramienta que permite estudiar materiales que tengan estructuras dentro del intervalo nanométrico, con lo que se puede observar la morfología de las NPs-Fe obtenidas sobre el material zeolítico. Para la obtención de la imagen se utilizó un haz de electrones acelerados (constituido a base de un filamento de tungsteno el cual opera entre 10^{-4} a 10^{-8} kPa) dirigidos hacia la muestra; una parte de los electrones generados rebotan o son absorbidos y el resto forman una imagen aumentada del material, generando varios tipos de señales las cuales son: electrones retrodispersados y secundarios los cuales no proporcionan información topográfica, los electrones Auger y rayos X permiten el análisis de la composición química [77].

1.8.4 Difracción de rayos X (DRX)

La DRX se utiliza para determinar las fases cristalinas en un material. Esta técnica se basa en el hecho de que cada sólido cristalino presenta un diagrama de difracción único. Para la generación de este difractograma debe cumplirse la ley de Bragg expresada por la ecuación 8 [76]:

en donde:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (8)$$

n es un número entero que representa el plano de difracción.

θ es la mitad del ángulo entre el haz difractado y la dirección original del haz (grados).

λ es la longitud de onda de los rayos X (nm).

d es la distancia inter-planar que causa la interacción constructiva del haz (nm).

1.8.5 Espectroscopia Mössbauer (EM)

Para el análisis del estado de oxidación y propiedades magnéticas de las NPs-Fe se emplea EM, la cual es una técnica nuclear que se basa en la emisión y absorción de rayos gamma, libres de retroceso, entre una fuente radioactiva como ^{57}Co y los núcleos de ^{57}Fe de la muestra de estudio con una abundancia isotópica del 2.15%. A este proceso de resonancia nuclear libre de retroceso se le conoce como *efecto Mössbauer*. Este efecto está restringido para ciertos elementos, de los cuales los más utilizados son el ^{57}Fe , ^{119}Sn , ^{151}Eu y ^{61}Ni entre otros. Para la generación de un espectro Mössbauer, la fuente de rayos gamma, por ejemplo ^{57}Co , es movida oscilatoriamente utilizando una función triangular o senoidal con frecuencia y velocidad determinada, para provocar cambios en la energía de los rayos gamma de 14.42 keV, mediante el efecto Doppler (ED) [78].

Para registrar un espectro Mössbauer se requiere un sistema de control que sincroniza el movimiento de la fuente con un analizador multicanal (en el modo multi-escalador) el cual toma registros de cada energía modulada por el ED que no fueron absorbidos, en este caso por el ^{57}Fe presente en la muestra. La energía transmitida es captada por un detector proporcional de gas (Kr-CO₂) el cual interactúa con los rayos gamma produciéndose iones positivos y electrones, estos últimos son atraídos por el filamento del detector generando una pequeña corriente eléctrica que se manifiesta como una pequeña caída del voltaje al que está sometido al detector [79]. Esta diferencia de voltaje es procesada por un preamplificador y después por un amplificador para formar los pulsos de energía que correspondan unívocamente a una determinada velocidad.

1.8.6 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (EITF)

La EITF es una herramienta de espectroscopia cuyo principio consiste en hacer incidir un haz de luz, por varios espejos generando un haz de referencia de luz infrarroja y otro haz que pasa sobre la muestra. Posteriormente éstos son reenfocados a otro espejo y reflejados en el difractor, el cual dispersa la luz similar a un prisma. La luz dispersada es enviada a un termopar, el cual actúa como detector, generando una señal eléctrica, produciendo así un espectro de distribución donde se observa la cantidad de energía absorbida por el material como función de la longitud de onda [75].

La transformada de Fourier se utiliza para el tratamiento de datos. La región más utilizada es la región del infrarrojo medio que va de 4000 a 670 cm^{-1} . Una de las técnicas más populares de manipulación de muestras sólidas es la formación de pastillas de KBr, al usar esta técnica, se mezcla una cantidad de muestra con la sal para formar un disco mediante

1.8.7 Espectroscopia Ultravioleta/Visible (EUV-Vis)

La EUV-Vis es una técnica que permite identificar los máximos de absorción característicos para compuestos orgánicos, con los cuales es posible realizar una cuantificación del analito por medio de una curva de calibración. La EUV-Vis utiliza la medida de la transmitancia (T) o de la absorbancia (A) de disoluciones de un compuesto colorido que adsorba en las regiones Ultravioleta (190 a 350 nm) y Visible (350 a 800 nm), la absorción se debe a la interacción entre los fotones provenientes de una fuente y con los iones y las moléculas de la muestra. Dicha absorción está asociada a las transiciones electrónicas entre los niveles de energía electrónica y se consideran tres tipos de transiciones (σ , π y n). En los colorantes azo (-N=N-) se dan transiciones $n \rightarrow \pi^*$ y $\pi \rightarrow \pi^*$ ya que este tipo de transiciones sólo requieren la presencia de un grupo funcional que suministre orbitales π a través de un mecanismo de donador-aceptor [75, 80].

1.8.8 Espectroscopia de Absorción Atómica (EAA)

La EAA ha sido un método ampliamente utilizado para la determinación de elementos como metales pesados en muestras analíticas. El principio de la técnica está basado en la atomización del analito en una matriz líquida y que utiliza comúnmente un nebulizador (prequemador o cámara de nebulización) para crear una niebla de la muestra. El nebulizador y la llama se usan para desolvatar y atomizar la muestra, pero la excitación de los átomos del analito se consigue con el uso de lámparas que brillan a través de la llama a diversas longitudes de onda para cada tipo de analito. La cantidad de luz absorbida después de pasar a través de la llama determina la cantidad de analito existente en la muestra [75].

1.9 Caracterización de la superficie

La caracterización de superficie de un sólido policristalino considera dos aspectos relacionados entre sí, el área superficial específica (A_{SE}) y la porosidad (P), un acondicionamiento de los materiales de estudio puede producir un aumento o disminución de los sitios activos que pudieran afectar el A_{SE} ó la P promoviendo o disminuyendo los procesos de remoción en la superficie.

1.9.1 Área superficial específica por el método de Brunnauer-Emmett-Teller (BET)

Para determinar el área superficial específica (A_{SE}), volumen y tamaño de poro de la zeolita con y sin NPs-Fe se utilizó el método BET el cual se llevó a cabo mediante la adsorción de un gas en multicapas asumiendo que la superficie es homogénea y no porosa a una temperatura constante. La cantidad adsorbida de gas dependerá de la presión, la superficie específica y de la porosidad del adsorbente así como de la naturaleza del sistema gas-sólido. De acuerdo a lo anterior, se puede obtener una *isoterma de adsorción* graficando la cantidad adsorbida (x) vs la presión relativa del adsorbato (P/P_0). Las isotermas de adsorción no presentan siempre la misma forma, razón fundamental por la que la forma de la isoterma de adsorción puede proporcionar información acerca de los procesos que tienen lugar en la interfase sólido-adsorbato y por lo que se han propuesto muchas clasificaciones de las isotermas de adsorción pero la que es aceptada en la actualidad como más adecuada es la propuesta por BET que distingue 5 tipos de isotermas como se observa la Figura 1.6. La isoterma Tipo I o Langmuir es característico de procesos en los que se produce el llenado de los *microporos*. La isoterma Tipo II se relaciona con un material que no es poroso o *macroporoso*. Además tiene un punto B característico, el cual indica el momento en él se completa la monocapa de gas adsorbido. La isoterma Tipo III corresponde a procesos de adsorción en sólidos no porosos en los que la interacción adsorbente-adsorbato es débil. La isoterma Tipo IV es atribuida a materiales con *mesoporos* y que tienen alta energía de adsorción. La isoterma Tipo V es característica de materiales que contienen mesoporos y tienen baja energía de adsorción. La UIPAC clasifica el tamaño de poros en tres grupos [81]:

- 1) Microporos, poros con diámetros inferiores a 2 nm

2) Mesoporos, poros con diámetros comprendidos entre 2 y 50 nm

3) Macroporos, poros con diámetros superiores a 50 nm.

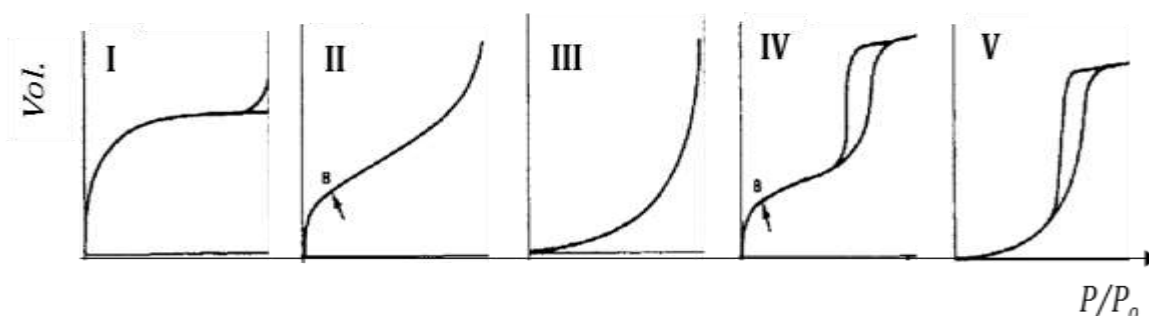


Figura 1.6 Clasificación de isothermas de adsorción

1.9.2 Punto isoelectrico o punto de carga cero

El punto isoelectrico es un importante indicador de la reactividad y estabilidad de las NPs-Fe; y se presenta cuando la densidad de carga de la superficie de un sólido sumergido en un electrolito es cero [82]. Esta condición de punto isoelectrico se alcanza cuando el pH se mantiene constante al variar la concentración del sólido. Esto es, la carga neta superficial de un sólido cambia como resultado exclusivo de la adsorción de iones $[H^+]$ y $[OH^-]$. Este principio se puede aprovechar al analizar la superficie de una molécula o sólido, en la cual se pueden encontrar cargas positivas o negativas lo cual puede favorecer la sorción de los contaminantes, ya que la carga neta de la superficie del material se ve afectada por el cambio de pH, debido a la ganancia o pérdida de electrones [83].

1.9.3 Densidad de sitios de superficie

La determinación de la densidad de sitios activos o sitios de superficie de un sólido provee una medida de su capacidad de sorción; por ejemplo, en los óxidos metálicos se puede observar en soluciones acuosas cuando son hidroxilados debido a su disociación química con las moléculas de agua y la superficie de los grupos hidroxilo adsorben los iones de

solución por el intercambio con protones hidroxilo [84]. Esto ocurre porque cuando la superficie se pone en contacto con una fase acuosa adquiere una carga neta útil para la sorción de iones o moléculas disociadas en el agua. Esta afinidad es posible conocerla de manera experimental mediante titulaciones potenciométricas en función del pH, determinando la concentración de los iones $[H^+]$ neutralizados mediante una relación de volumen y concentración de iones $[OH^-]$ [85].

usando una solución 0.01N de AgNO_3 . Finalmente se dejó secar a 50°C durante 24 h y se identificó como ZH.

2.2 Obtención de las NPs-Fe soportadas en ZH

Para la obtención de las NPs-Fe soportadas en la ZH se partió de una solución de sal férrica ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), a continuación se añadió 1 g de ZH y se mantuvo en agitación con burbujeo de argón para remover el oxígeno disuelto en la solución. Para la reducción de Fe (III) se adicionó una solución de NaBH_4 . El sólido negro obtenido fue separado por la técnica de filtración al vacío, se lavó tres veces con etanol para evitar su oxidación y se dejó secando a 50°C en una estufa por 12 h. Este material se identificó como ZHFe. Cabe señalar que todas soluciones fueron preparadas con agua desionizada y burbujeada con Ar.

2.3 Caracterización morfológica y fisicoquímica de los materiales

Para conocer la morfología, cristalografía y composición elemental de los materiales antes y después de las pruebas de remoción, fueron caracterizados como a continuación se describe:

2.3.1 Morfología de los materiales zeolíticos

El análisis de la morfología de los materiales, se llevó a cabo utilizando un microscopio electrónico de barrido JEOL® modelo JSM-5900LV. En un porta-muestras de aluminio se colocó la muestra, la cual se recubrió con oro durante 100 s, utilizando un equipo de recubrimiento por pulverización catiónica, modelo AJA ATC 1500.

2.3.2 Determinación de la composición química elemental

Para la determinación de la composición elemental de cada material se realizó un análisis por EDS, depositando la muestra sobre una cinta de cobre adherida a un porta-muestras de aluminio. Dicho análisis se realizó a un aumento de 100X en cinco diferentes zonas de la muestra bajo condiciones de vacío mediante una sonda marca Oxford® 7279 acoplada al microscopio electrónico de barrido.

2.3.3 Morfología de las NPs-Fe en ZHFe

Con la finalidad de identificar la morfología de las NPs-Fe soportadas en la ZHFe se utilizó un microscopio electrónico de transmisión, JEOL®-2010. La preparación de la muestra consistió en disgregar una cantidad del material y se dejó en agitación en un baño de ultrasonido por 10 min con la finalidad de obtener la máxima dispersión en la suspensión. Posteriormente fue colocado en una rejilla de Cu para su estudio.

2.3.4 Estudio de la cristalinidad

Para determinar las fases cristalinas en ZH, ZHFe y ZHFeCdNM, las muestras fueron molidas finamente y colocadas en un soporte de vidrio, el cual posteriormente se introdujo en la cámara del Difractómetro marca SIEMMENS D500 acoplado a un ánodo de Cu. Para identificar las fases cristalinas presentes se utilizó la base de datos JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards International Center for Diffraction Data).

2.3.5 Caracterización Mössbauer

Para analizar el estado de oxidación y propiedades magnéticas del Fe presente en las muestras (ZH, ZHFe, ZHFeCd, ZHFeNM y ZHFeCdNM) se colocaron 50 mg de material en un porta-muestras de Lucita empleando un equipo WISEEL que opera en el modo de aceleración constante. El espectro Mössbauer se obtuvo en el modo transmisión.

2.3.6 Estudio de EITF

Los análisis de EITF, se realizaron en un intervalo de $4000-400\text{ cm}^{-1}$ utilizando un equipo Nicolet modelo 550 en modo de transformada de Fourier con la finalidad de obtener un resultado más preciso sobre posibles cambios en la estructura de los materiales estudiados (ZNC, ZH, ZHFe). Para realizar este análisis, se prepararon pastillas traslúcidas de una mezcla de sal de bromuro de potasio (KBr) con una cierta cantidad de muestra de cada material.

2.4 Caracterización superficial

2.4.1 Determinación del área superficial específica, volumen y tamaño de poro

El área superficial específica de cada uno de los materiales estudiados se obtuvo por el método BET con un equipo BEL de Japan Inc, modelo Gemini 2360. Las muestras sometidas a este análisis fueron previamente calentadas a 200°C durante 2 h.

2.4.2 Punto isoeléctrico

Para determinar el punto isoeléctrico de ZH y ZHFe, se colocaron en tubos de polipropileno: 0.01, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10, 0.20, 0.40, 0.50 g de cada material, enseguida se pusieron en contacto con 10 mL de agua desionizada y se mantuvieron en agitación continua por 24 h con la finalidad de asegurar la hidratación completa. Una vez transcurrido este tiempo se midieron el pH de cada suspensión empleando un potenciómetro Hanna Instruments modelo HI8915.

2.4.3 Densidad de sitios activos de superficie

Para determinar los sitios activos de la superficie (σ), se pusieron en contacto 30 mL de una solución 0.1 N de NaClO₄ con una cantidad conocida de cada material (ZH y ZHFe) y se dejaron en agitación por 24 h. Una vez transcurrido este tiempo se midió el pH de los sobrenadantes y se ajustó a un valor ~2 con una solución 0.1 N de HClO₄. La suspensión resultante se tituló con una solución 0.1 N de NaOH hasta llegar a un pH ~12. Durante todo el proceso se llevó un control de los mL adicionados y la variación de pH, la cual fue medida con un potenciómetro Hanna Instruments modelo HI8915. De la misma forma se tituló una referencia denominada blanco (30 mL de NaClO₄ 0.1 N) para cada determinación.

Con los datos obtenidos de la titulación y el valor del área superficial específica de cada material se determinó la cantidad de sitios activos por unidad de superficie, empleando la ecuación 9 [85].

$$\sigma = \frac{\left(\frac{C_{2(OH)} - C_{1(OH)}}{2}\right) N_A}{A_e V_i C_C}, \quad (9)$$

en donde:

σ son los sitios activos en la superficie (sitios/nm²)

$C_{1(OH)}$ y $C_{2(OH)}$ son los moles de los grupos hidroxilo en el blanco y material, respectivamente.

N_A es el número de Avogadro (6.023×10^{23} átomos/mol).

A_e es el área específica del material (nm²/g).

V_i es el volumen inicial de la titulación (L).

C_c es la concentración del material en solución (g/L)

2.5 Pruebas de sorción y/o remoción

Las pruebas de sorción y/o remoción de Cd y NM fueron realizadas tanto para la ZH como la ZHFe por el método de lotes, en función del tiempo a una concentración constante para el estudio cinético y a diferentes concentraciones a una misma temperatura para el estudio de la isoterma, como se describe en los siguientes apartados.

2.5.1 Cinética para sistemas mono-componente

2.5.1.1 Cadmio

Para los estudios de la cinética de Cd se pusieron en contacto 10 mL de una solución de 200 mg/L Cd con 0.05 g de cada material zeolítico a diferentes tiempos 0.25, 0.50, 0.75, 1, 2, 3, 4, 5, 6,8, 16 y 24h, bajo agitación constante a 20° C. Al finalizar el tiempo de contacto se separó la fase sólida mediante centrifugación a 3000 rpm durante 15 min. Las muestras fueron previamente acidificadas con HNO₃ y conservadas en refrigeración hasta su análisis de acuerdo a la NMX-AA-051-SCFI-2001. Para la cuantificación de Cd en las soluciones antes y después del contacto con los materiales zeolíticos se utilizó un Equipo de Absorción Atómica

GBC 932 Plus a una longitud de onda de 228.6 nm. El cálculo de la cantidad de Cd removido (q , en mg/g) por cada material se realizó a partir de la ecuación 10.

$$q = \frac{V(C_0 - C_e)}{m}, \quad (10)$$

en donde:

C_0 y C_e son las concentraciones iniciales y finales del elemento en solución, respectivamente (mg/L).

V el volumen de la solución (L)

m la masa del adsorbente usado (g).

2.5.1.2 Naranja de Metilo

Para el estudio de la cinética de NM se pusieron en contacto 10 mL de una solución de 200 mg/L de NM con 0.05 g de ZH ó ZHFe a diferentes tiempos: 0.25, 0.50, 0.75, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 16 y 24h. Cada muestra fue colocada en agitación constante a 20° C en un baño de agitación. Al finalizar el tiempo de contacto se separó la fase sólida mediante centrifugación a 3000 rpm durante 15 min. La concentración del colorante NM antes y después del contacto se determinó a una longitud de onda de 464 nm utilizando un Espectrómetro de UV-Vis marca Perkin Elmer® Lambda 35; previamente se preparó una curva de calibración a concentraciones de 0, 2, 4, 6, 8 y 10 mg/L. La cantidad de NM removida (q_t) se realizó utilizando la ecuación 10.

2.5.2 Isoterma en función de la concentración para los sistemas mono-componente

2.5.2.1 Cadmio (Cd)

Para evaluar la capacidad máxima de sorción en función de la concentración de Cd, se pusieron en contacto 0.05 g de ZH ó ZHFe en 10 mL de soluciones a diferentes concentraciones de Cd (0, 50, 100, 200, 300, 400 y 500 mg/L). Las muestras fueron colocadas en agitación constante (120 rpm) a 20°C en un baño de agitación durante 24 h. Posteriormente, se separó la fase sólida por centrifugación a 3000 rpm por 15 min. Las muestras fueron previamente acidificadas con HNO₃ y conservadas en refrigeración hasta su análisis de acuerdo a la NMX-AA-051-SCFI-2001. Para la cuantificación de Cd se siguió el mismo procedimiento descrito en el apartado de cinética (2.5.1.1)

2.5.2.1 Naranja de metilo (NM)

Para evaluar la capacidad máxima de sorción en función de la concentración de NM, se pusieron en contacto 0.05 g de ZH y/o ZHFe respectivamente en 10 mL de soluciones a diferentes concentraciones de NM (0, 50, 100, 200, 300, 400, 450 y 500 mg/L). Las muestras fueron colocadas en un baño con una agitación a 120 rpm durante 24 h. Después del tiempo de contacto, se separó la fase sólida por centrifugación a 3000 rpm por 15 min. La concentración del colorante NM en los sobrenadantes se determinó a una longitud de onda de 464 nm siguiendo la metodología descrita en el apartado 2.5.1.2.

2.5.3 Isoterma en función de la concentración para el sistema bi-componente

Para evaluar la capacidad máxima de sorción de los materiales zeolíticos en función de la concentración de la mezcla Cd-NM, se dejaron en contacto 0.05 g de cada material (ZH ó ZHFe) con 10 mL de soluciones a diferentes concentraciones de la mezcla Cd-NM (0, 50, 100, 200, 300, 400, 450, 500 y 600 mg/L). Las muestras fueron colocadas bajo agitación constante a 20°C en un baño de agitación durante 24 h. En seguida, se separó la fase sólida centrifugando a 3000 rpm por 15 min.

Para la determinación de la concentración de las soluciones antes y después del contacto, primero se determinó la concentración de colorante NM a una longitud de 464 nm utilizando

un Espectrómetro de UV-Vis Perkin Elmer® Lambda 35, posteriormente a las muestras se les realizó una digestión y se mantuvieron en refrigeración hasta su análisis en el Equipo de Absorción Atómica GBC® modelo 932 Plus a una longitud de onda de 228.6 nm para determinar la concentración de Cd.

Para efecto de una identificación sencilla o rápida, la Tabla 2.1 presenta un listado de los materiales acondicionados y obtenidos durante el desarrollo del presente trabajo.

Tabla 2.1 Listado de los materiales utilizados en este trabajo.

Identificación	Etapas o procedimientos	
ZNC	1. Zeolita Natural Clinoptilolita.	
ZH	2. Zeolita homoionizada con iones Na.	
ZHFe	3. Zeolita homoionizada con iones Na e impregnada con NPs-Fe.	
ZHCd	Sistema Mono-componente	4. Sorción y/o remoción
ZHFeCd	(Cd)	
ZHNM	Sistema Mono-componente	
ZHFeNM	(NM)	
ZHCdNM	Sistema bi-componente	
ZHFeCdNM		

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Acondicionamiento del material zeolítico (ZH)

La Figura 3.1 muestra el material homoionizado, ZH, después de su molienda, tamizado con una malla 100 cribado a un tamaño máximo de grano de 0.15 mm, el cual no sufrió algún cambio de color apreciable al intercambiar con el ion Na.



Figura 3.1 Imágenes del material zeolítico homoionizado (ZH).

3.2 Obtención de las NPs-Fe soportadas en ZHFe

La Figura 3.2 presenta las NPs-Fe obtenidas mediante la reducción química de la sal férrica, $\text{FeCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ con borohidruro de sodio (NaBH_4) en presencia del material zeolítico homoionizado. En esta Figura se observa un producto de color negro-grisáceo, con respuesta a campos magnéticos, debido a la formación de las NPs-Fe [43,53-55].



Figura 3.2 Imágenes del material zeolítico homoionizado e impregnado con NPs-Fe (ZHFe).

3.3 Caracterización morfológica y análisis elemental por MEB

A continuación se describen los resultados de la MEB de los distintos materiales zeolíticos empleados, resaltando la morfología de las partículas resultantes antes y después de la impregnación del hierro y de los procesos de sorción, su distribución de tamaños de partícula y la composición elemental, reportando sólo algunos elementos. Para propósitos de este trabajo es suficiente un análisis cualitativo de la composición elemental en donde se analiza la presencia del hierro y el tipo de proceso que ocurre entre el Cd y Na.

3.3.1 Morfología de los materiales zeolíticos ZNC, ZH

La morfología de los materiales zeolíticos utilizados, obtenida por MEB, se presenta en la Figura 3.3. La Figura 3.3a pertenece a ZNC, en la cual se pueden apreciar formas geométricas rectangulares características de esta zeolita con segmentos planos y delgados de dimensiones de aproximadamente 1 μm de longitud y 0.25 μm de espesor [73, 31]. También se observan pequeñas láminas delgadas de forma irregular de aproximadamente 0.1 μm las cuales pueden corresponder a impurezas como cuarzo, feldespastos, vidrio, arcillas, etc. [30]. Por otra parte, en la Figura 3.3b se presenta la micrografía del material homoionizado (ZH) en la cual se observa partículas rectangulares de longitudes entre 1 y 2.5 μm , típicas de la clinoptilolita después del proceso de homoionización [73, 86-87]. En la Fig.3.3.b se puede apreciar un mayor número de partículas pequeñas que en la Fig.3.3a, lo cual podría asociarse al proceso de tamizado, aunque no existe una diferencia notoria en las formas de las partículas, en ambas figuras se observan las formas rectangulares típicas de la ZNC en las diferentes zonas observadas. Sin embargo, hay ligeras variaciones en dichas zonas en donde se observan agregados de partículas sin forma uniforme.

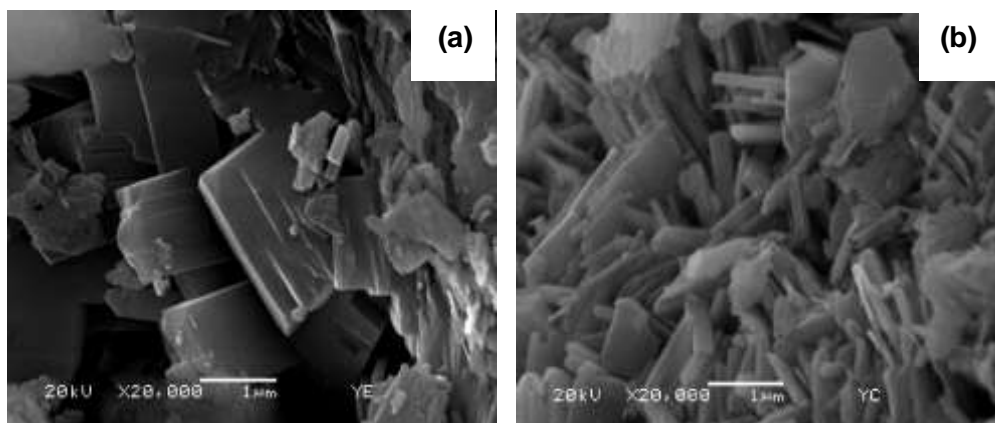


Figura 3.3 Micrográficas del material zeolítico: a) ZN; b) ZH.

3.3.2 Morfología de los material zeolítico ZHFe

Así mismo, la Figura 3.4 muestra los resultados de MEB de la ZHFe. La micrografía de una zona del material ZHFe, mostrada en la Fig. 3.4a, se puede apreciar partículas esféricas nanométricas de Fe formadas durante la reducción química; apreciando también cadenas de NPs-Fe entre las partículas de clinoptilolita. Por otro lado, se puede ver en la Fig. 3.4b un histograma de la distribución del tamaño de estas partículas de 60 hasta 220 nm obtenido con dichas micrográficas. Comparativamente hablando, mientras Üzum [35] obtuvo por el mismo método de reducción química NPs-Fe soportadas en arcilla con un tamaño ≤ 50 nm y con una media de 30 nm, en este trabajo se obtuvo la distribución antes mencionada con una media de 110 nm, una diferencia se puede asociar al material soporte ZH utilizado.

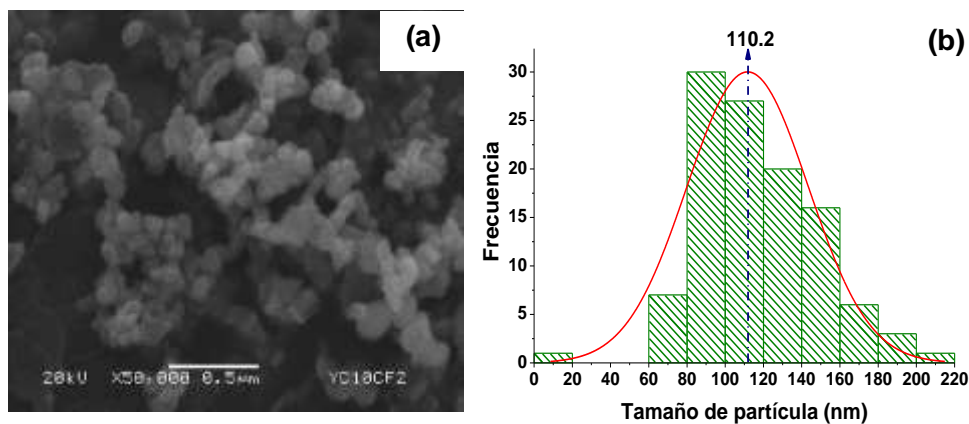


Figura 3.4 a) Micrográficas de ZHFe, b) distribución de tamaño de partícula

3.3.3 Morfología de los materiales zeolíticos ZH y ZHFe después de la sorción de Cd

Por su parte, las Figura 3.5 los resultados de MEB de las ZH y ZHFe después de la sorción de Cd. La Fig. 3.5a muestra a la zeolita ZH después del proceso de sorción con Cd (ZHCd), en la que se puede observar partículas rectangulares muy parecidas con aquellas que se observaron en la ZH antes del proceso (figura 3.3b). Por otra parte, la Figura 3.5b muestra la imagen de MEB de ZHFe después del contacto con Cd (ZHFeCd). En esta Figura se puede observar pequeñas aglomeraciones de partículas esféricas asociadas al Fe donde su diámetro varía de 50 a 140 nm. Adicionalmente al proceso de sorción de Cd (Sección 3.9), se detectó una disminución del tamaño de las NPs-Fe con una media de 65 nm, lo que era esperado, dado que el proceso de agitación durante 24 h y a 120 rpm produjo la disgregación de las NPs-Fe.

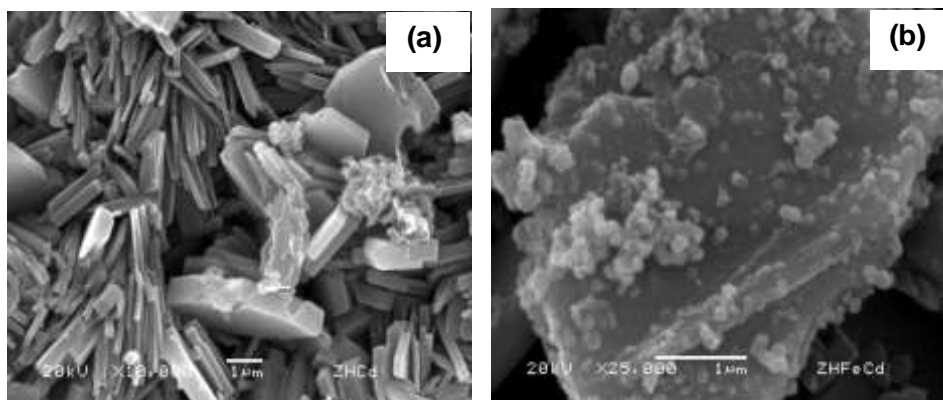


Figura 3.5 Micrografías de: a) ZHCd, b) ZHFeCd.

3.3.4 Morfología de los materiales zeolíticos ZH y ZHFe después de la remoción de NM

La morfología de los materiales zeolíticos ZH y ZHFe después de la remoción de NM se presenta en la Fig. 3.6. En la Fig. 3.6a se presenta la micrografía de MEB de la ZH después del contacto con NM (ZHNM) en donde se observa un cambio distintivo en la morfología del material, similar al observado al poner en contacto a la ZH con Cd (ZHCd, Figura 3.5a). En la Figura 3.6b se muestra la imagen del MEB de la ZHFe después del proceso de remoción de NM (ZHFeNM), en la que se puede observar los aglomerados de partículas esféricas de diámetro variado que van desde los 80 hasta 150 nm característicos de las NPs-Fe sobre la superficie de ZHFe. En este caso también ocurrió un ligero cambio a la baja del tamaño de

partículas esféricas por el efecto mecánico de la agitación arriba mencionado, más que por la influencia de NM o el Cd (sección 3.3.3).

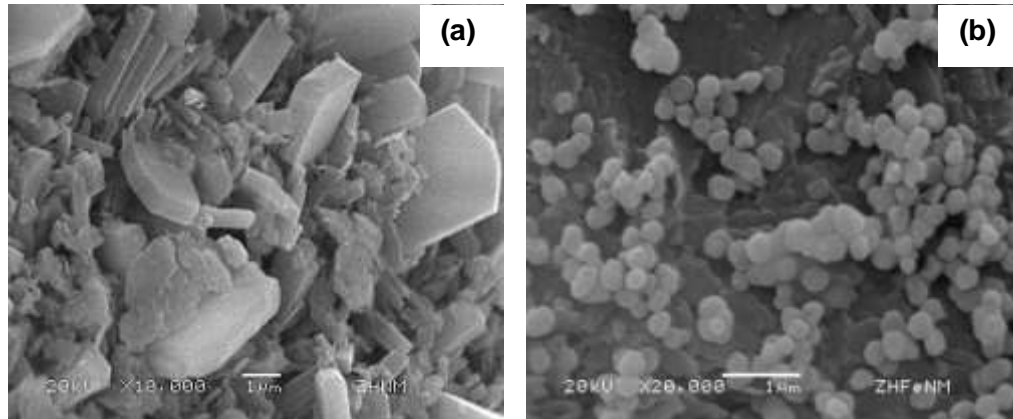


Figura 3.6 Micrografías de: a) ZHNM, b) ZHFeNM.

3.3.5 Morfología de los materiales ZH y ZHFe después de la sorción y/o remoción de la mezcla Cd-NM

La morfología de los materiales ZH y ZHFe después de la sorción de la mezcla Cd-NM se muestra en la Figura 3.7. La Fig. 3.7a muestra la micrografía de MEB de la ZH después de la prueba de remoción con la mezcla Cd-NM. En este caso tampoco se observan cambios morfológicos definidos por efecto de la reacción con la mezcla Cd-NM sobre la superficie del material zeolítico. En relación a la Figura 3.7b, en la cual se observa la morfología de la ZHFe después del contacto con la mezcla Cd-NM (ZHFeCdNM), se puede apreciar una menor cantidad de partículas de Fe dispersas sobre la superficie, aunque el diámetro de éstas disminuyó ligeramente, es decir de 70 hasta 180 nm

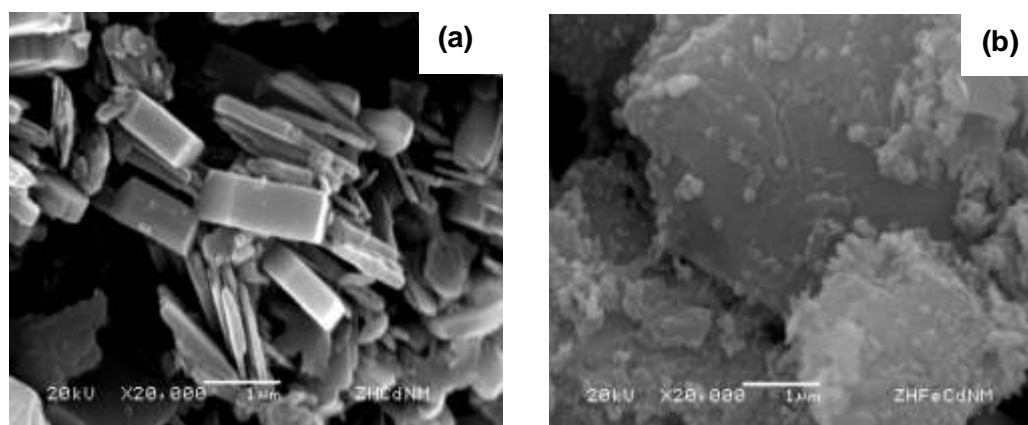


Figura 3.7 Micrografías de: a) ZHCdNM, b) ZHFeCdNM.

3.3.6 Análisis elemental de los materiales zeolíticos

Como resultado del análisis elemental puntual por EDS se determinó la contribución porcentual atómica de doce elementos (carbono, nitrógeno, oxígeno, silicio, aluminio, calcio, potasio, magnesio, sodio, hierro, cadmio y azufre). En la Tabla 3.1 se presentan sólo los resultados del carbono, sodio, hierro, cadmio y azufre de los materiales, antes y después de las pruebas de sorción debido a que el contenido de nitrógeno, oxígeno, silicio, aluminio, calcio, potasio y magnesio permanecieron prácticamente constantes y no proporcionan información útil para nuestro análisis de sorción.

Tabla 3.1 Análisis elemental de los materiales zeolíticos

Material	Contribución elemental %(atómico)				
	C	Na	Fe	Cd	S
ZNC	10.37 ± 1.11	0.52 ± 0.01	1.23 ± 0.05	ND	ND
ZH	10.56 ± 3.04	2.72 ± 0.11	1.33 ± 0.08	ND	ND
ZHCd	9.41 ± 1.09	1.34 ± 0.02	1.25 ± 0.10	4.92 ± 0.13	ND
ZHNM	13.44 ± 5.46	2.54 ± 0.29	1.24 ± 0.26	ND	ND
ZHCdNM	14.10 ± 1.08	1.03 ± 0.07	1.32 ± 0.20	6.13 ± 0.24	0.44 ± 0.03
ZHFe	8.67 ± 0.61	2.57 ± 0.10	14.96 ± 1.10	ND	ND
ZHFeCd	10.34 ± 0.28	1.27 ± 0.05	11.75 ± 0.43	6.77 ± 0.18	ND
ZHFeNM	12.47 ± 1.94	2.09 ± 0.10	11.27 ± 0.38	ND	0.06 ± 0.01
ZHFeCdNM	16.71 ± 1.06	1.09 ± 0.04	8.21 ± 0.38	7.03 ± 0.23	0.41 ± 0.02

*ND No detectado

3.3.6.1 Contenido de carbono (C)

Para el caso de los materiales sin hierro (ZNC, ZH, ZHCd, ZHNM y ZHCdNM, descritos en cuadros en línea continua) la contribución del C de las tres primeras muestras da un valor promedio de $10.11 \pm 1.74\%$; este carbono se asocia a la presencia de los minerales presentes como impurezas y en particular con presencia de carbonatos. En presencia del NM la contribución del C alcanza un valor porcentual promedio de $13.77 \pm 3.27\%$. Este incremento de C debe asociarse directamente a la presencia del NM en la muestra ZHCdNM ya que en la muestra ZHNM de antemano se conoce, de la isoterma de sorción, que no absorbió NM, como se discutirá con más detalle en dicha sección. Por otro lado, en los materiales con presencia de hierro (ZHFe, ZHFeCd, ZHFeNM y ZHFeCdNM, descritos en cuadros de líneas

discontinuas) el contenido promedio global de C es de $12.05 \pm 0.97\%$, pero en los materiales expuestos al NM (ZHFeNM y ZHFeCdNM) se observa un aumento promedio hasta $14.59 \pm 1.5\%$, el cual debe asociarse a la remoción del colorante. Para el caso de las dos primeras muestras con hierro (ZHFe, ZHFeCd), se tiene un valor porcentual promedio de C de $9.5 \pm 0.45\%$ de acuerdo a lo esperado como consecuencia de la presencia de las NPs-Fe. Finalmente si se compara el contenido de C en ZHCdNM con ZHFeCdNM se puede observar que es ligeramente mayor en las zeolitas impregnadas con NPs-Fe sugiriendo que el hierro beneficia la remoción del NM.

3.3.6.2 Contenido de sodio (Na)

En la columna tres de Tabla 3.1 se muestran los porcentajes de Na en los distintos materiales con y sin NPs-Fe, antes y después de los procesos de remoción a los que fueron sometidos.

El contenido de Na en ZNC es de 0.52%. Como resultado del proceso de homoionización el contenido de Na se incrementa a un valor de 2.72% en ZH, ver Tabla 3.1, lo que corresponde a un aumento de hasta cinco veces más de Na debido a este proceso. Por otra parte, después del contacto de la ZH con el Cd, ZHCd, el contenido de Na disminuyó de 2.72 % a 1.34% sugiriendo un proceso de intercambio iónico entre el Na presente en la zeolita y el Cd al que fue expuesta.

Así mismo, cuando la ZH fue utilizada para remover el NM (ZHNM), el contenido de Na se mantuvo prácticamente igual, dentro del error experimental, al de la ZH, lo cual pudiera indicar que no hay interacción del colorante con este elemento. Sin embargo, cuando la ZH se utilizó para la remoción de la mezcla Cd-NM (ZHCdNM), el contenido de Na disminuyó de 2.72% a 1.03 %. Esto es, el contenido de Na en ZHCdNM es menor que para la remoción de cadmio en forma individual (ZHCd) con un valor de 1.34%, lo que resulta ser hasta 0.76 veces menor en ZHCdNM sugiriendo que el proceso de intercambio se ve favorecido con la presencia del colorante, un aspecto que será discutido más ampliamente en la sección de isotermas de sorción.

En cuanto a los materiales zeolíticos con presencia de NPs-Fe (ZHFe, ZHFeCd, ZHFeNM y ZHFeCdNM) se puede comentar lo siguiente. A partir de la Tabla 3.1 se puede observar que el contenido de Na es de 2.57% para la muestra ZHFe, un valor muy cercano al obtenido para el material puro ZH (2.72%); si se considera el error experimental para ambas muestras (± 0.1)

se puede inferir que no hubo interacción entre el Fe y el Na, esto es, no hubo intercambio iónico entre estos elementos, bajo nuestras condiciones experimentales [88].

Por otra parte y en términos generales, el contenido de Na en las zeolitas restante con NPs-Fe (ZHFeCd, ZHFeNM y ZHFeCdNM) disminuyó claramente con respecto al valor inicial de Na, ver Tabla 3.1; la disminución máxima se presentó para la muestra ZHFeCdNM en donde pueden ocurrir varios procesos ya sea de forma independiente o coadyuvante: intercambio iónico entre Na y Cd [88], interacción superficial entre las NPs-Fe y Cd [68], interacción superficial entre ZHFe y NM [28], interacción entre Cd y NM [89]. En particular, la disminución de Na en las muestras ZHFeCd y ZHFeCdNM se podría asociar al intercambio iónico entre el Na y el Cd. Para el caso de la muestra ZHFeNM que presentó la menor disminución de Na con 2.09 % no debe asociarse a una desorción de Na en la zeolita por efecto del NM. La sola presencia o impregnación del NM en el material ZHFeNM, redistribuye los valores porcentuales de sus componentes.

3.3.6.3 Contenido de hierro (Fe)

En la columna cuatro de la Tabla 3.1 se encuentran los resultados del contenido de Fe presente en los materiales zeolíticos con y sin NPs-Fe, antes y después de los procesos de remoción a los que fueron sometidos.

En ZNC el contenido de Fe es del 1.23% y se considera que forma parte de la estructura de la zeolita localizado en los tetraedros como átomo central en lugar de Si o Al, o bien, es debida a la presencia de alguna impureza [26]. En cuanto a la ZH el contenido de Fe permanece cercano 1.33 % después del proceso de homoionización sugiriendo que el Fe presente se debe a que forma parte de la estructural de mineral ya que no se eliminó después de la homoionización. De manera similar se observa que el contenido de Fe en ZHCd, ZHNM y ZHCdNM permanece aproximadamente el mismo valor de la zeolita natural y homoionizada.

Para los materiales con NPs-Fe (ZHFe, ZHFeCd, ZHFeNM y ZHFeCdNM) se observa un contenido de Fe de aproximadamente $11.55 \pm 0.57\%$. En ZHFe se observa un aumento del contenido de Fe de 1.23 a 14.9% lo que corresponde hasta doce veces más del Fe inicial en la zeolita debido a la presencia de las NPs-Fe en este material. Una ligera disminución del 14.96 al 11.75%, 11.27 % y 8.21% del contenido de Fe se observó en los materiales ZHFeCd,

ZHFeNM y ZHFeCdNM, respectivamente, lo que se asocia a la redistribución porcentual por la presencia de ambos Cd y NM sea en forma individual o en la mezcla.

3.3.6.4 Contenido de cadmio (Cd)

En la columna cinco de la Tabla 3.1 se muestra el contenido de Cd determinado por EDS en los diferentes minerales zeolíticos. En los materiales sin NPs-Fe solo se observa el contenido de Cd en ZHCd y ZHCdNM ya que estas zeolitas que fueron puestas en contacto con soluciones de Cd. Mientras que en ZHCd el contenido de Cd es de 4.92% en la ZHCdNM se determinó hasta un 6.13%, lo que sugiere que durante el contacto con la mezcla Cd-NM hubo mayor remoción de Cd. En cuanto a los materiales con NPs-Fe se observa un resultado similar donde se obtuvo un 6.77% para ZHFeCd y un 7.03% en ZHFeCdNM; sin embargo ambos valores son mayores a lo obtenido en la ZHCd y ZHCdNM lo que sugiere que la presencia de NPs-Fe aumenta la remoción de Cd por un efecto de superficie por lo que posiblemente en estos materiales no solo se lleva a cabo un proceso de intercambio iónico lo cual debe de estudiarse con mayor detalle.

3.3.6.5 Contenido de azufre (S)

Finalmente en la columna seis de la Tabla 3.1 se muestra el contenido de S en los diferentes materiales. Para las zeolitas sin hierro (ZNC, ZH, ZHCd, ZHNM y ZHCdNM), la única zeolita que presentó un contenido de S fue la ZHCdNM en la cual se tiene un porcentaje de 0.44%, y también es parecido al contenido de S que tiene ZHFeCdNM con 0.41%. Lo que sugiere que para ambos materiales la remoción de NM se llevó en aproximadamente la misma proporción. Otro material en el que se midió S fue para ZHFeNM el con un 0.06% lo que sugiere que presentó afinidad en la remoción del colorante.

3.4 Morfología de las NPs-Fe soportadas en ZHFe mediante MET

La Figura 3.8a presenta la micrografía de las NPs-Fe soportadas en la ZHFe obtenidas a través de MET, donde se pueden observar cadenas de partículas menores a 100 nm distribuidas sobre la superficie de la zeolita. Al realizar un acercamiento a una NP-Fe de aproximadamente 60 nm se ve con mayor detalle la presencia de una capa no mayor a 10 nm de grosor como se puede observar en la Figura 3.8b. Dicha capa se ha encontrado tanto en partículas de Fe_2B [57, 90] como en partículas de Fe^0 [54-55] y en ambos casos son atribuidas a la presencia de otras fases de Fe como óxidos u oxihidroxidos. Por otra parte, en la Figura 3.8c se muestra una distribución de las partículas donde se puede observar un diámetro promedio de 38 nm.

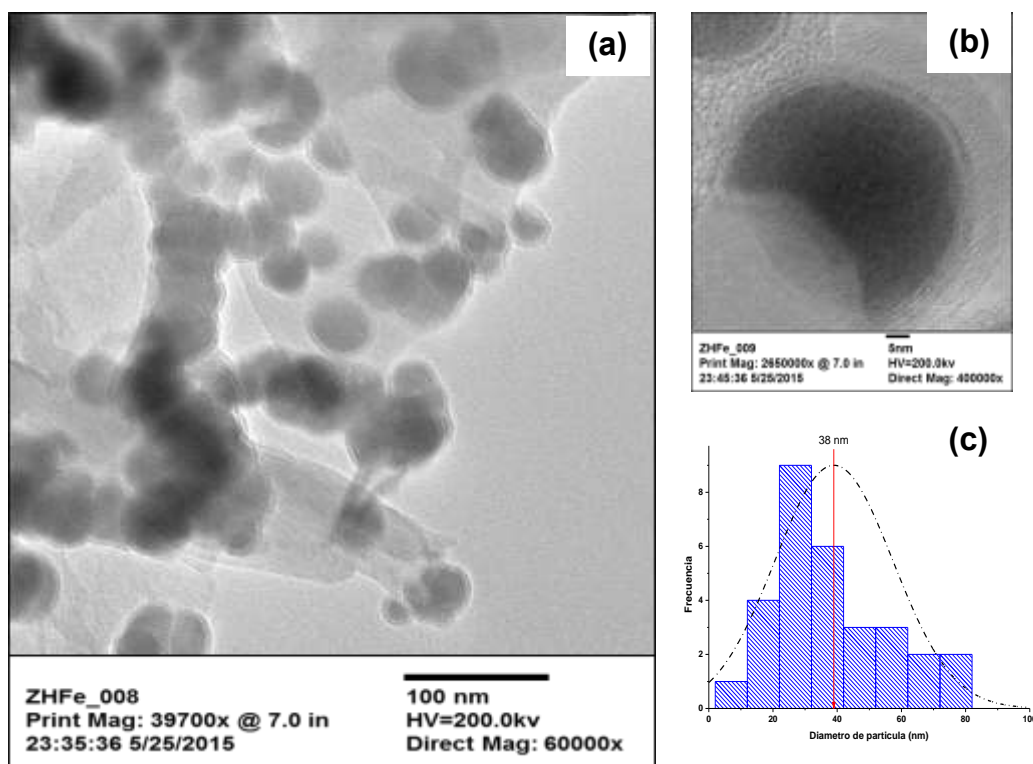


Figura 3.8 Micrografías de MET: a) ZHFe, b) NP-Fe en ZHFe, c) Distribución de diámetro ZHFe

3.5 Fases cristalinas

La Figura 3.9a corresponde al difractograma de ZNC en el cual se encontró principalmente una fase cristalina de clinoptilolita (JCPDS 01-083-1261) y una reflexión a $\approx 5^\circ$ en 2θ de un silicato de calcio y aluminio (JCDPS 01-079-0675). Al comparar el difractograma de ZNC con el de ZH (Figura 3.9b), se observó una disminución del silicato de calcio y aluminio provocando así una intensificación en las reflexiones de la clinoptilolita. Para el difractograma de ZHFe (Figura 3.9c) no se identificó ninguna fase de Fe en el intervalo de $40-50^\circ$ en 2θ [52,54-57], como se puede observar en esta misma figura se señalan las ubicaciones de las reflexiones características tanto para Fe^0 como Fe_2B . De acuerdo a EDS, el Fe está presente en un 15%; sin embargo, esta cantidad no es suficiente para ver alguna contribución en la clinoptilolita. Por otro lado, la Figura 3.9d presenta el difractograma de ZHFeCdNM que corresponde al material después de la sorción con la mezcla de Cd-NM. En esta misma figura se indicaron las reflexiones del Cd las cuales no fueron observadas en el material lo que sugiere que no hay alojamiento de los contaminantes en la estructura del material zeolítico. Desde el punto de vista de los resultados de EDS hay evidencia de que el Cd puede sustituir al Na por intercambio iónico, pero el porcentaje de Cd presente es un mucho menor al requerido lo que dificulta identificarlo por DRX.

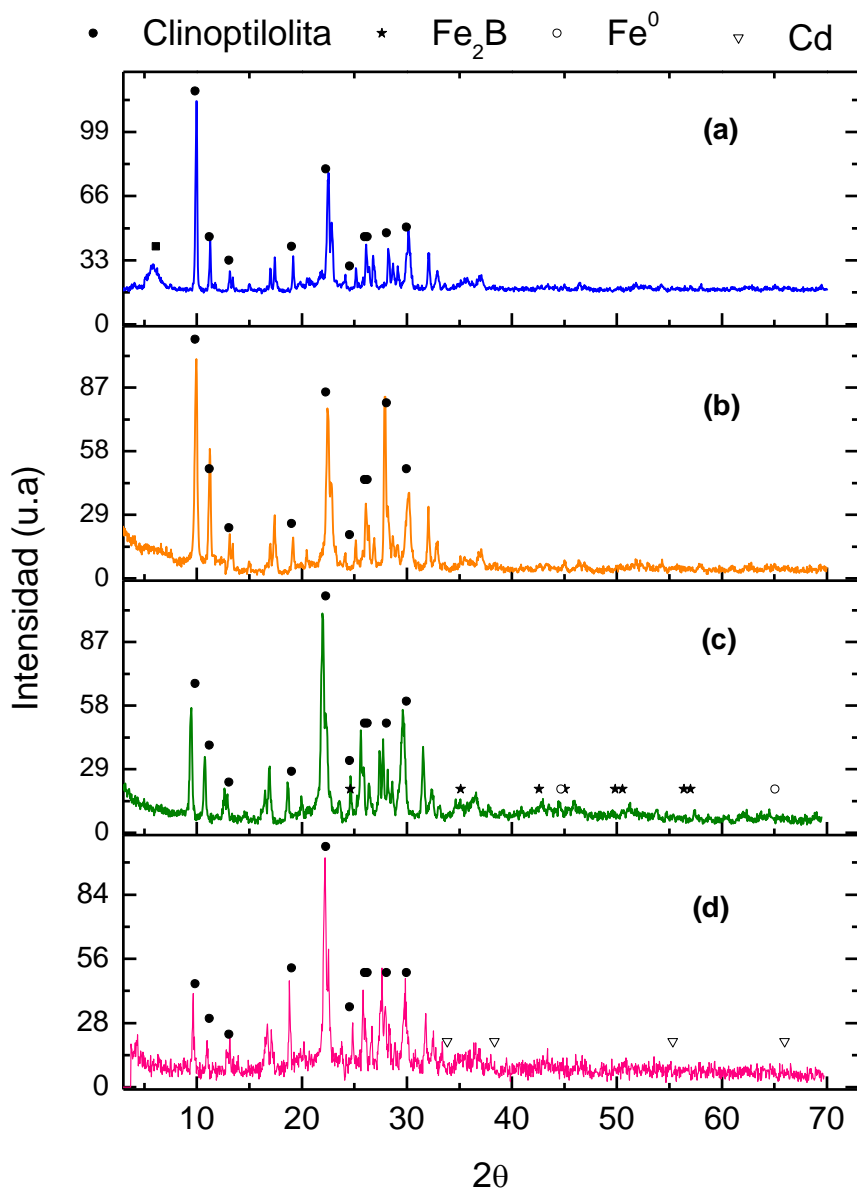


Figura 3.9 Espectros de DRX: a) ZN; b) ZH; c) ZHFe, d) ZHFeCdNM

3.6 Estado de oxidación de Fe

En la Figura 3.10a se presenta el espectro Mössbauer de la ZNC en el que se puede apreciar un singulete ancho con un corrimiento isomérico de $\delta = 0.44 \pm 0.05$ mm/s, relativo al corrimiento isomérico de Fe⁰. Cuando el material zeolítico es sometido al acondicionamiento con Na, el espectro Mössbauer resultante es un doblete cuadrupolar bien definido (Figura 3.10b), con un

corrimiento isomérico de $\delta = 0.41 \pm 0.03$ mm/s. Ambos corrimientos isoméricos se pueden asociar a Fe^{3+} , por lo que se puede inferir que este Fe es parte de la estructura de la zeolita y probablemente está situado en los tetraedros distorsionados como lo reporta Gianneto [26]. Esta distorsión se infiere claramente debido al desdoblamiento cuadrupolar para la muestra homoionizada con un valor de $\Delta E_Q = 0.51 \pm 0.05$ mm/s. La ausencia de un cambio en el porcentaje de Fe determinado por EDS después del proceso de homoionización también sugiere que su presencia pudiera deberse a que forma parte de los tetraedros de la zeolita.

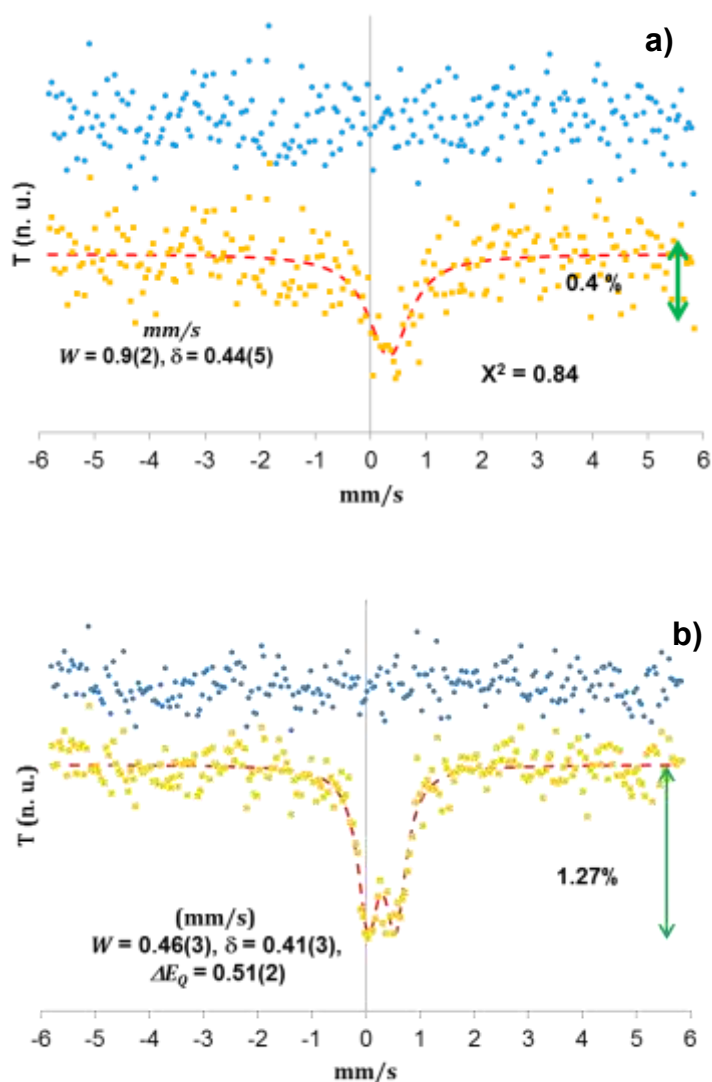


Figura 3.10 Espectros de Mössbauer: a) ZN, b) ZH.

En la figura 3.11 se puede ver el espectro correspondiente a ZHFe, en la cual se observa que tiene dos dobletes cuadrupolares; el primero con una intensidad relativa de 4.42% que correspondería al Fe estructural de la zeolita y el segundo doblete con una intensidad de 26.21% correspondería a la capa de óxidos de Fe de las NPs-Fe observada en la Figura 3.8b de TEM; por otra parte, el sexteto cuyo campo magnético es de $B = 22.45\text{T}$ con una intensidad relativa de 69.37% está asociado a boruros de Fe formados durante la reducción de la sal férrica [91]. Lo que concuerda con la reacción (8) propuesta por varios autores [56-57]:

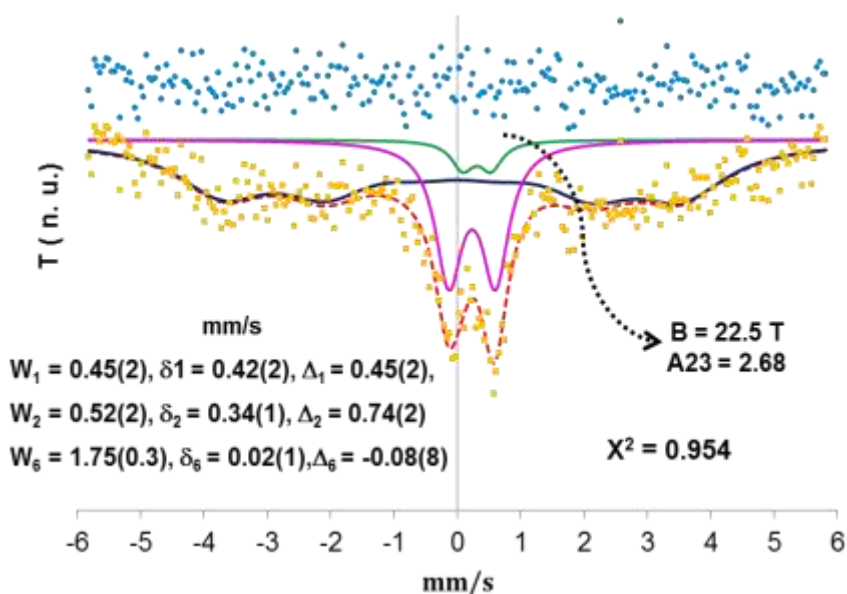
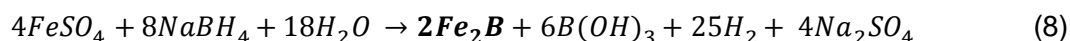


Figura 3.11 Espectros de Mössbauer: ZHFe.

El patrón magnético de la Figura 3.11 se analizó con diferentes distribuciones de campo magnético hiperfino (DCMH). Las distribuciones resultantes se muestran en la Figura 3.12. Las Figuras 3.12a, c y e se presenta el espectro Mössbauer de ZHFe analizado con tres DCMH. La distribución triangular asimétrica da el mejor resultado numérico con un ajuste de $x^2 = 2.19\text{E-}06$ (Figura 3.12b). De igual forma la Figura 3.12c y d se muestran el espectro y su ajuste a una distribución triangular simétrica y gaussiana, respectivamente.

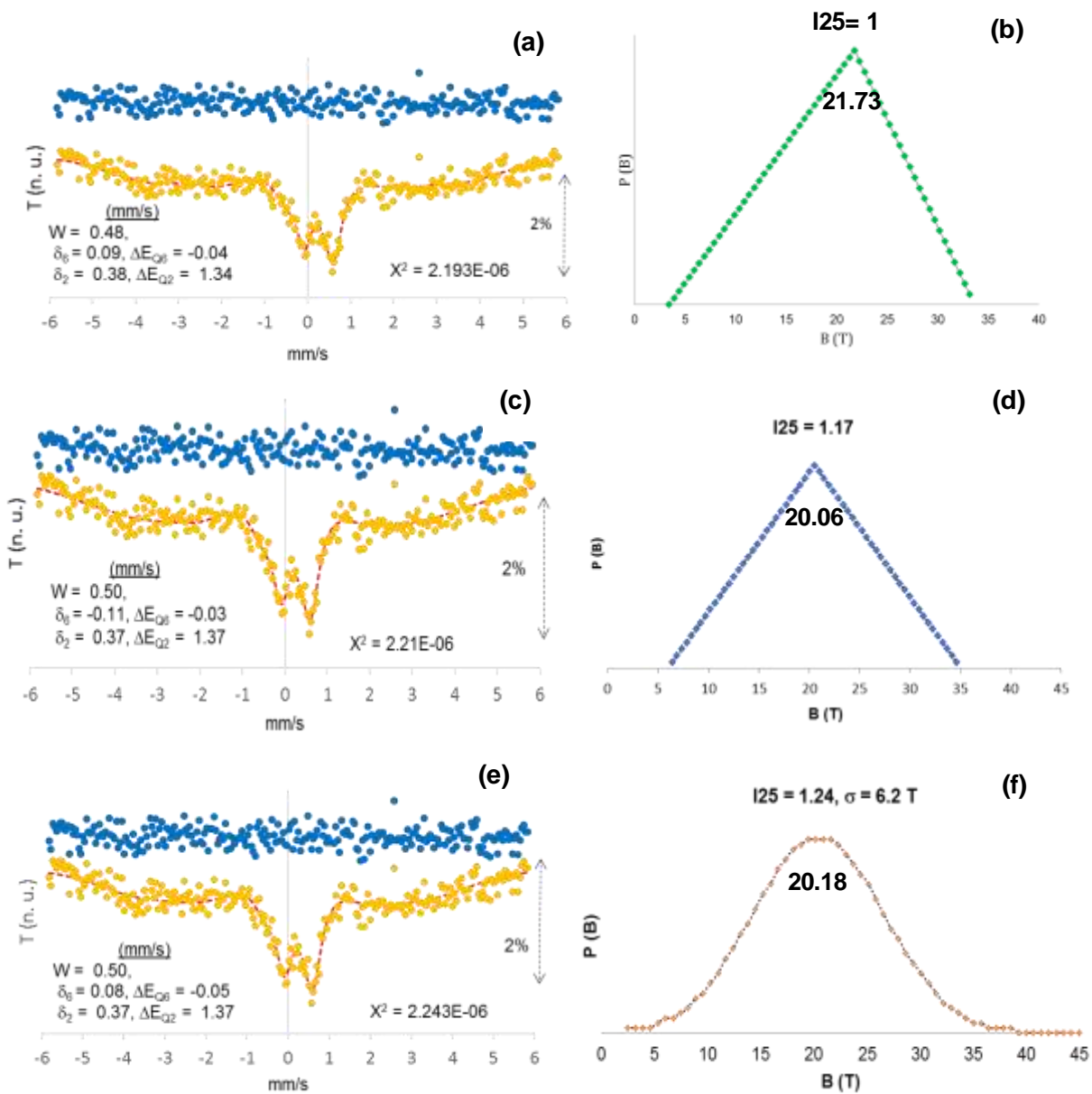


Figura 3.12(a, c, e) Espectro Mössbauer de ZHFe y sus análisis con: b) triangular asimétrica, d) triangular y f) Gaussiana.

Por otro lado, del análisis discreto (fig. 3.11) y del análisis con DCMH se obtuvieron los siguientes valores de campo magnético: $B = 22.5$ T (Fig. 3.11), $B = 21.73$ T, $B = 20.06$ T y $B = 20.18$ T (Fig. 3.12 (b, d, f) [92], respectivamente. Debido a lo anterior, se puede descartar la presencia de Fe^0 cuyo campo magnético hiperfino característico es de $B = 33$ T. Con el análisis con distribuciones implícitas (particularmente con la triangular simétrica y Gaussiana) se sugiere una sola fase de hierro. Sin embargo, la distribución triangular asimétrica sugiere la presencia de más de una fase. Esto se puede investigar utilizando una distribución generalizada como la de Hesse y Rubarstah, lo que se muestra en la Figura 3.13b, en donde aparecen tres picos bien definidos sugiriendo diferentes fases de hierro pero asociadas ellas a boruros de hierro. Los campos hiperfinos sugeridos por esta distribución son 17, 22 y 30 T en lugar de una distribución con un único máximo, como se muestra en la Figuras 3.12 b, d, e. Se puede inferir entonces con ayuda de las Figuras 3.12 y 3.13 que NPs- Fe^0 puro no están presentes. Por lo que el análisis Mössbauer sugiere que las nanopartículas esféricas, que se muestra en la Figura 3.4a consistente en partículas de boruro de hierro esféricas con una cáscara pequeña de óxido de hierro que se caracteriza por el doblete cuadrupolar con los parámetros δ_2 , ΔE_{Q2} , W_2 dados en la Fig. 3.11.

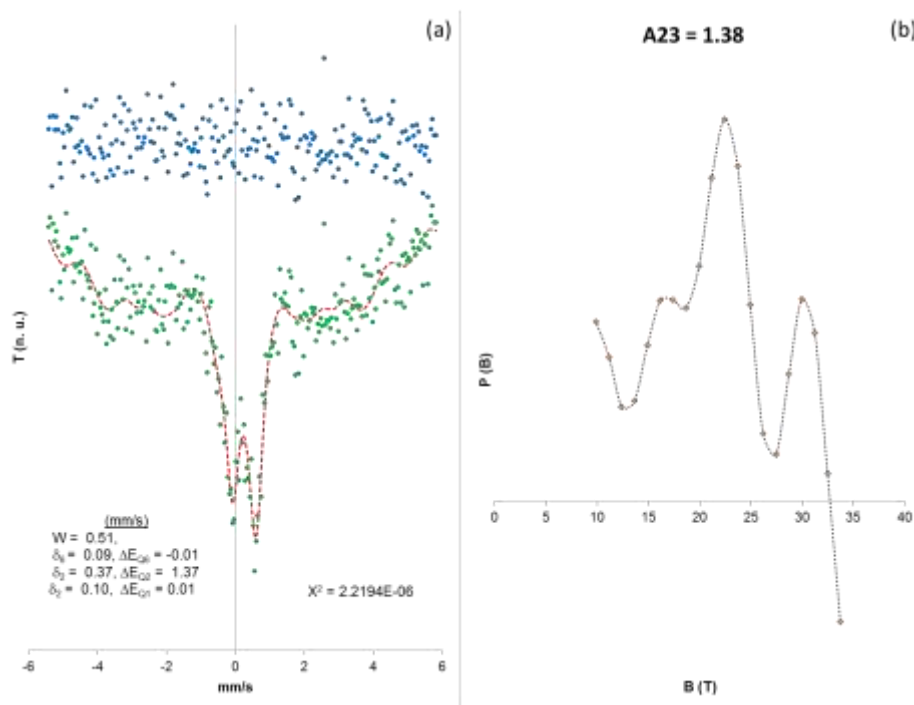


Figura 3.13 Ajuste del espectro Mössbauer usando la distribución no implícita $P(B)=(a\text{Cos}(\pi B) + b\text{Sin}(\pi B))^n$, b) distribución multi-modal

Por otra parte, las NPs-Fe no mostraron cambios después del contacto con Cd de acuerdo a lo observado por MEB (Figura 3.5b). Sin embargo, el espectro Mössbauer resultante para la muestra policristalina ZHFeCd seca se transforma en un doblete cuadrupolar ensanchado como se muestra en la Figura 3.14. Este doblete ancho puede ser analizado con dos dobletes cuadrupolares como se muestra en esta misma Figura, cuyos parámetros Mössbauer son característicos de ferrihidrita [93-95]. Mediciones de baja temperatura podrían evaluar con más detalle la naturaleza de este espectro. A partir de los parámetros Mössbauer del doblete cuadrupolar más intenso se puede inferir un proceso de oxidación en la superficie de partículas de hierro [96].

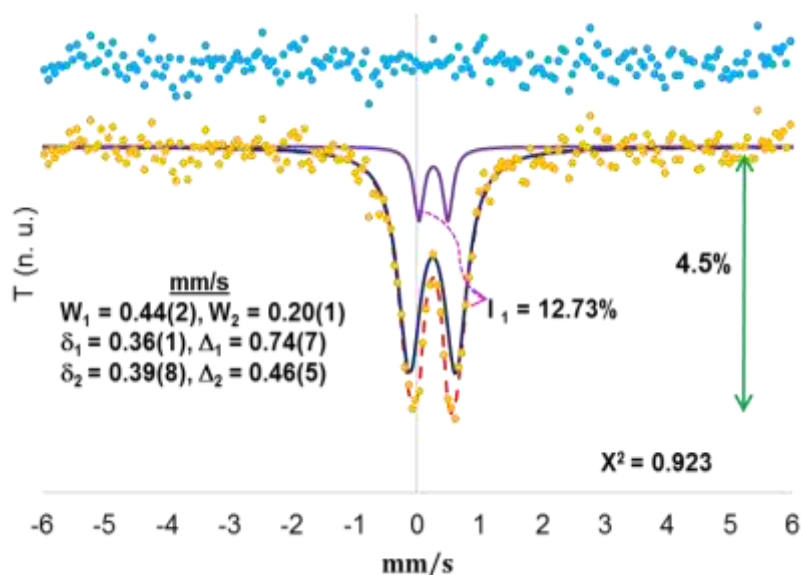


Figura 3.14 Espectros de Mössbauer: ZHFeCd.

3.7 Bandas vibracionales

Según Gianneto [26], Breck [97] y Flanigen [98] cada zeolita presenta un espectro vibracional típico para los enlaces del tetraedro $[TO_4]^{n-}$ (donde $T = Si^{4+}$ o Al^{3+} con $n = 4$ o 5 , respectivamente) en el intervalo de $1300-300\text{ cm}^{-1}$, en donde no es posible diferenciar las vibraciones de los enlaces internos y externos de las unidades tetraédricas $[TO_4]^{n-}$. Las vibraciones de origen externo se asocian a los efectos estructurales provocados por procesos químicos como la sorción, intercambio iónico, etc. [26].

En la Figura 3.15a se presenta los espectros infrarrojos de las muestras ZNC, ZH y ZHFe. Para la ZNC se observan bandas en 480, 620 y 1060 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones del tetraedro TO_4 (unidades primarias) para los modos de flexión del enlace T-O, estiramiento simétrico de $\leftarrow\text{O-T-O}\rightarrow$ y un estiramiento asimétrico del enlace T-O, respectivamente. También se observan bandas características en 800 y 1250 cm^{-1} correspondientes a vibraciones relacionadas a los enlaces entre tetraedros las cuales pudieran ser sensibles a las modificaciones estructurales [26]. Las bandas observadas en ZNC son similares a las obtenidas en ZH y ZHFe (Figura 3.15b y Figura 3.15c, respectivamente). Sin embargo, la intensidad relativa de todos los picos se reduce y no se alcanzan a identificar cambios estructurales debidos al proceso de homoionización por lo que se puede decir, que la estructura no se ve afectada.

Por otro lado, no se pudo observar la banda en 530.91 y 536.36 cm^{-1} que indicara la presencia de NPs-Fe u óxidos de Fe [99] en la estructura de la clinoptilolita, respectivamente. Por lo que, se infiere que esto se debió al bajo contenido de Fe en el material; sin embargo, tampoco se apreció cambio alguno en la estructura.

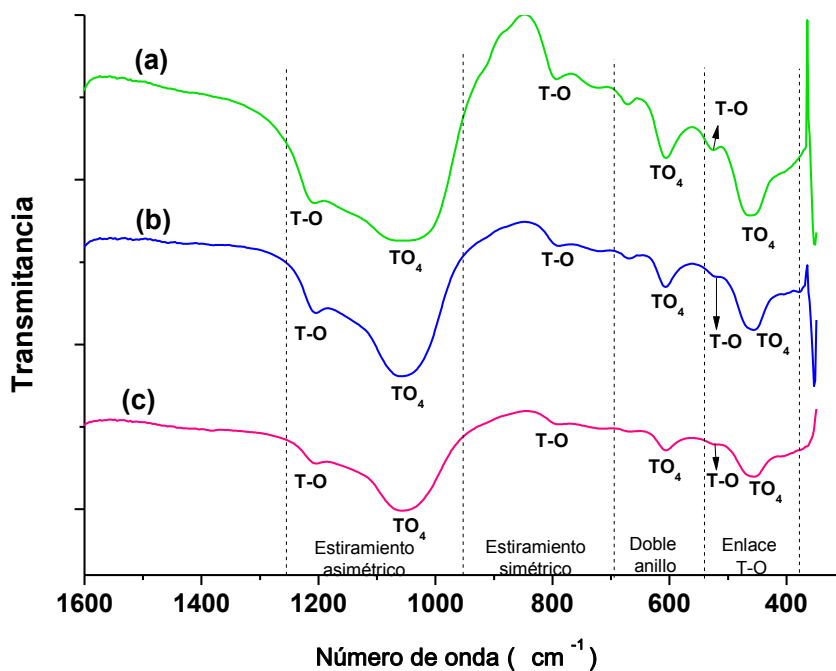


Figura 3.15 Espectros Infrarrojos: (a) ZN; (b) ZH; (c) ZHFe

3.8 Caracterización de superficie

3.8.1 Área superficial específica, volumen y tamaño promedio de poro

En la figura 3.16 se presentan las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los materiales a) ZNC, b) ZH y c) ZHFe. Donde de acuerdo a la clasificación de la IUPAC las tres isotermas son del tipo IV sin histéresis indicando poros con tamaños entre 2 y-50 nm (mesoporos) en los materiales.

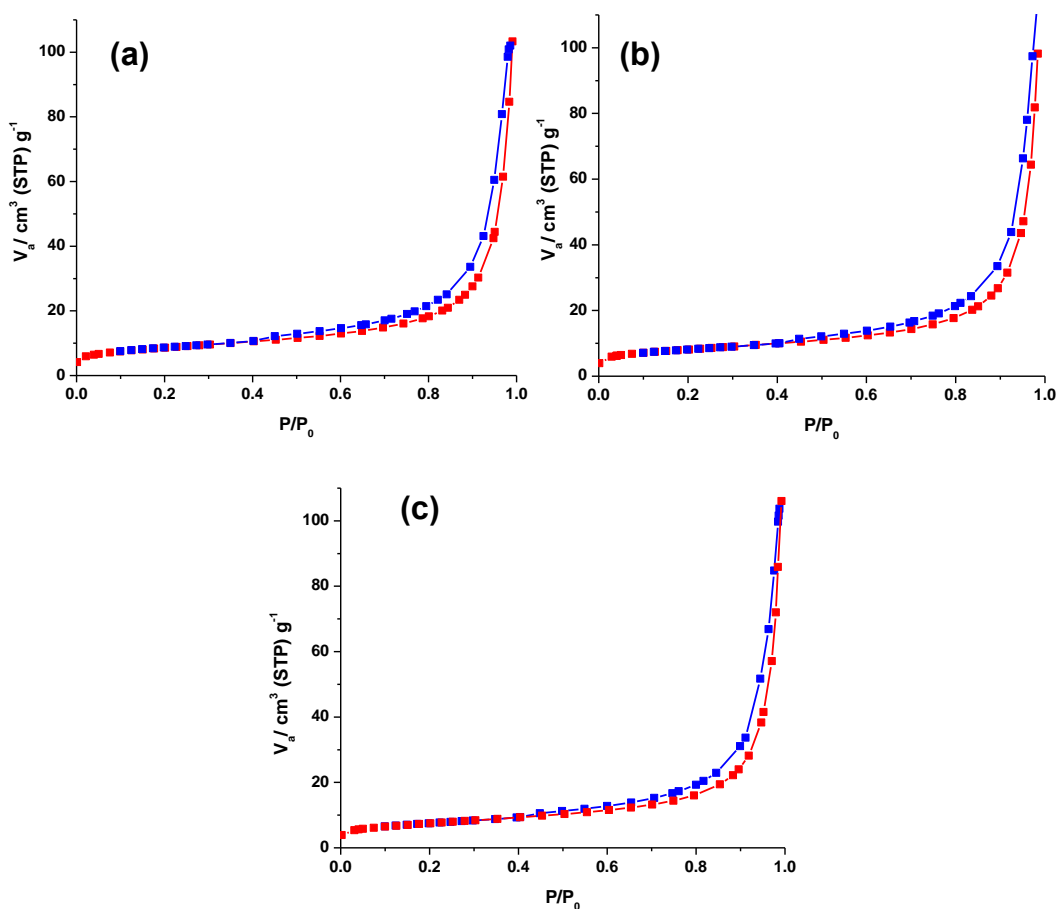


Figura 3.16 Isotherma de adsorción-desorción de N_2 del método BET para:
a) ZNC, b) ZH y c) ZHFe.

La Tabla 3.2 muestra los valores de área superficial específica, volumen y tamaño promedio de poro, en la que se puede observar que la ZNC tiene un área superficial específica de $29.6 \text{ m}^2/\text{g}$ la cual es semejante a lo obtenido para otras zeolitas [74, 88, 100]. Sin embargo, después

del proceso de homoionización el material ZH tiene una ligera disminución (26.12 m²/g), aún este valor es mayor a lo reportado en la literatura [19, 101]. En el caso de ZHFe se observa una pequeña disminución en el área superficial específica lo cual podría atribuirse a la presencia de las NPs-Fe que ocupan parte de la superficie de ZH. Para ZH y ZHFe después del contacto con la mezcla Cd-NM (ZHCdNM y ZHFeCdNM respectivamente), se observa una notable disminución del área específica lo cual muestra que la interacción se lleva a cabo sobre la superficie. Lo anterior aumenta el diámetro promedio de poro de acuerdo con la relación $D = 4V/S$ utilizada en BET donde V es el volumen total de poro y S es el área específica, es decir si disminuye el área específica aumenta el valor del diámetro promedio de poro.

Tabla 3.2 Área específica, volumen y tamaño de poro de los materiales zeolíticos

Material	A_s (m ² /g)	Volumen total de poro (cm ³ /g)	Diámetro promedio de poro (nm)
ZNC	29.60	0.16	21.06
ZH	26.12	0.16	23.74
ZHCdNM	13.78	0.14	41.45
ZHFe	25.21	0.17	27.75
ZHFeCdNM	16.72	0.19	44.8

3.8.2 Punto isoeléctrico

En la Figura 3.17 se presentan los valores de pH de los puntos isoeléctricos de cada material. La Figura 3.17a, representa la variación de pH con respecto a la masa para ZH y está se determina que el valor del punto isoeléctrico está en pH= 9.6, lo que indica que la superficie del material tiene carga positiva a pH menor a 9.6 y una carga negativa cuando el pH es mayor a 9.6. Mientras que para ZHFe el punto isoeléctrico está en pH =9.2 (Figura3.17b), indicando

que a valores menores de 9.2 la superficie tiene una carga positiva mientras que a valores mayores a 9.2 la superficie posee una carga negativa. El punto isoeléctrico obtenido para ZHFe se encuentra entre el intervalo de pH que se reporta por Gutiérrez-Muñiz [62] aunque es ligeramente mayor al reportado por Sun [54] para materiales con nanopartículas de Fe.

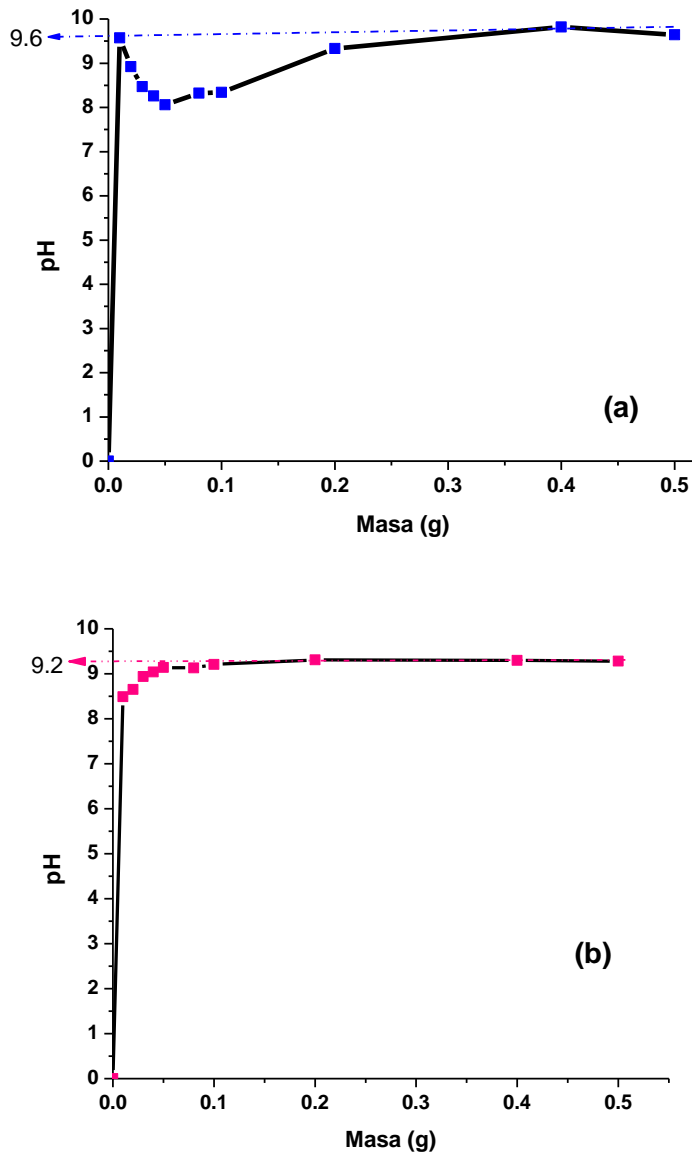


Figura 3.17 Punto isoeléctrico: (a) ZH; (b) ZHFe

3.8.3 Densidad de sitios de superficie

Las Figuras 3.18a y 3.18b representan la relación de moles de [OH] adicionados y los moles de [OH] neutralizados para ZH y ZHFe r y su blanco de NaClO₄, correspondiente. A partir del comportamiento lineal y su regresión se calcularon los valores de C₂ (material zeolítico) y C₁ (blanco). De acuerdo a lo anterior se obtuvieron para ZH un C₂ = 0.00019 y C₁= 0.00014 mientras que para ZHFe se obtuvo un C₂ = 0.00048 y C₁ = 0.00014. Considerando estos valores junto con su correspondiente área específica se determinó el número de sitios empleando la ecuación (18) se obtiene 2.87 sitios/nm² para ZH y 20.32 sitios/nm² para el ZHFe. Ocurre un incremento significativo en la densidad de sitios activos en ZHFe debido a la presencia de las NPs-Fe que sugiere la existencia de más sitios activos disponibles para el proceso de remoción lo cual concuerda con el resultado de la remoción de NM.

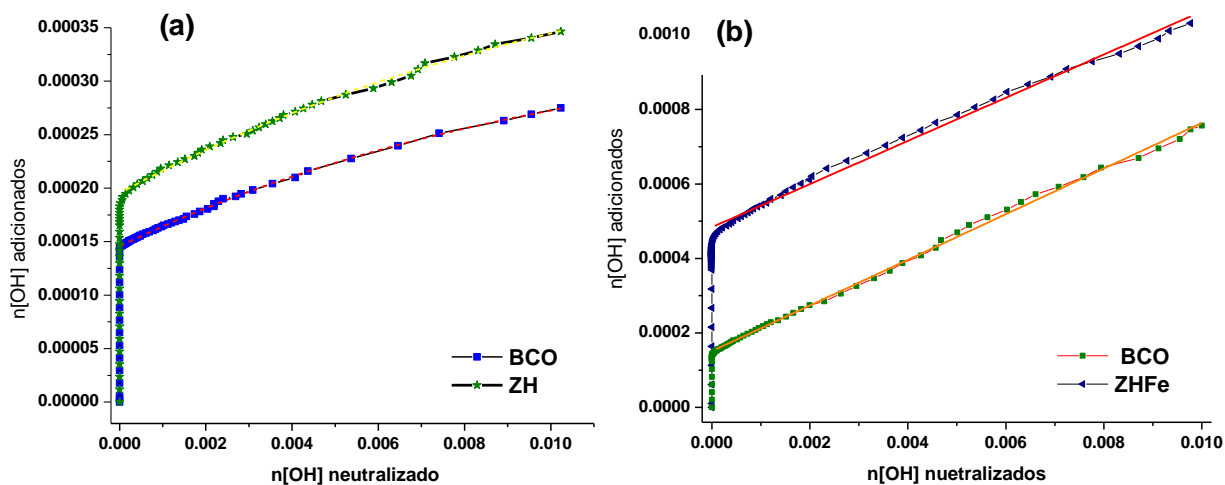


Figura 3.18 Relación de moles [OH] agregados y neutralizados de la concentración de: a) ZH, b) ZHFe

3.9 Pruebas de sorción y/o remoción

3.9.1 Cinética para el sistema mono-componente

3.9.1.1 Cadmio

La Figura 3.19a presenta los resultados cinéticos de la remoción del Cd (II) para ZH y la 3.3b para ZHFe, ambas incluyen sus ajustes a los modelos cinéticos de Langergren y Ho–Mckay para cada material. En la gráfica 3.19a se observa una sorción muy rápida desde el inicio para el ZH el cual alcanzó hasta 40 mg de Cd/g que corresponde a 90 % de una concentración inicial de 200 mg/L; sin embargo, hay una ligera desorción de 4 a 24 h de experimentación. Para ZHFe mostrado en la Figura 3.19b la sorción alcanza hasta 40 mg de Cd/g manteniéndose constante a partir de 6 h de contacto.

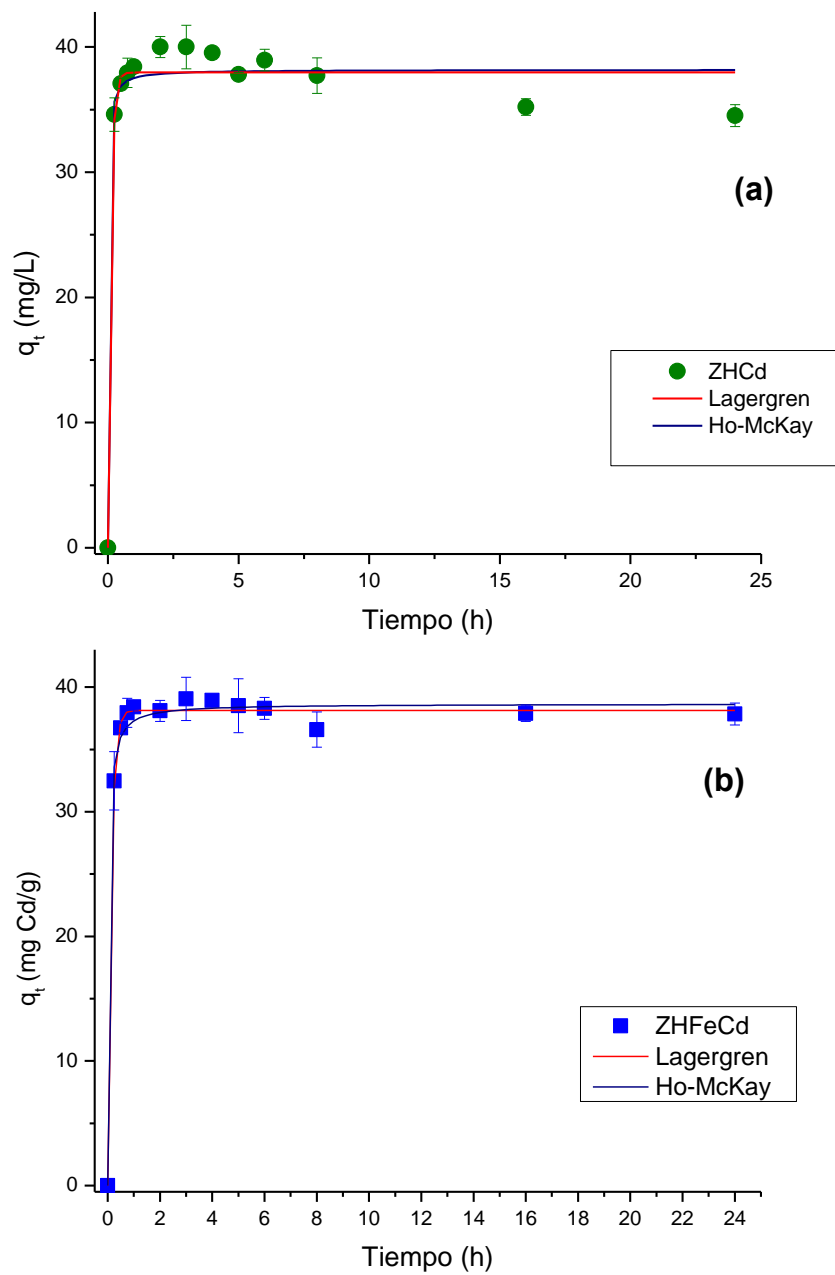


Figura 3.19 a) Comportamiento cinético de Cd en: a) ZH, b) en ZHFe y sus ajustes a los modelos de Lagergren y Ho-McKay respectivos

La Tabla 3.3 contiene los valores calculados en los ajustes y se observa que los coeficientes de correlación (R) para los modelos utilizados son similares para los dos materiales. Sin embargo, de acuerdo a los valores de las constantes de velocidad de sorción de Cd en ambos materiales, el modelo de Ho-Mckay describe mayor rapidez de sorción, equivalente a una reacción con mecanismo de quimisorción.

Tabla 3.3 Parámetros de ajuste de los modelos de cinética

Material		Lagergren	Ho y Mckay
Cd	ZH	$R= 0.9881$ $q_e= 37.9636 \text{ (mg/g)}$ $K_L= 9.5791 \text{ (h}^{-1}\text{)}$	$R= 0.9865$ $q_e= 38.1798 \text{ (mg/g)}$ $K= 1.5056 \text{ (g/mg h)}$
	ZHFe	$R= 0.9983$ $q_e= 38.1349 \text{ (mg/g)}$ $K_L= 7.5195 \text{ (h}^{-1}\text{)}$	$R= 0.9870$ $q_e= 38.0000 \text{ (mg/g)}$ $K= 0.706 \text{ (g/mg h)}$

Por otro lado, aunque los coeficientes de correlación representan un buen ajuste para los modelos matemáticos como se puede observar en la Tabla 3.3 es importante considerar la naturaleza del sistema adsorbato-adsorbente en particular. En este caso en particular, el material zeolítico tiene como característica un mecanismo de intercambio catiónico entre los cationes Na del material zeolítico y Cd, ya que sus radios iónico cristalinos de 0.97 Å favorece este proceso [102] para ambos.

Con respecto al posible mecanismo de la cinética de sorción de Cd en ZHFe (ZHFeCd) se tendría que adicionar al intercambio catiónico un proceso de interacción de superficie debido a la presencia de NPs-Fe [68].

3.9.1.2 Naranja de metilo (NM)

3.9.1.2.1 Espectro UV-Vis y curva de calibración

La Figura 3.20a muestra el espectro UV-Vis del NM en donde se observan dos bandas: la primera y más fuerte a longitud de onda de 464 nm atribuida a la estructura conjugada formada por el enlace azo bajo la fuerte influencia del grupo donador de electrones dimetil amino y la segunda banda se encuentra a una longitud de onda de 264 nm provocada por la transición del estado $\pi-\pi^*$ en relación a los anillos aromáticos [103]. La Figura 3.20b representa la curva de calibración de NM a 464 nm, para determinar las concentraciones de las soluciones antes y después del proceso de sorción de NM en los dos materiales ensayados (ZH y ZHFe).

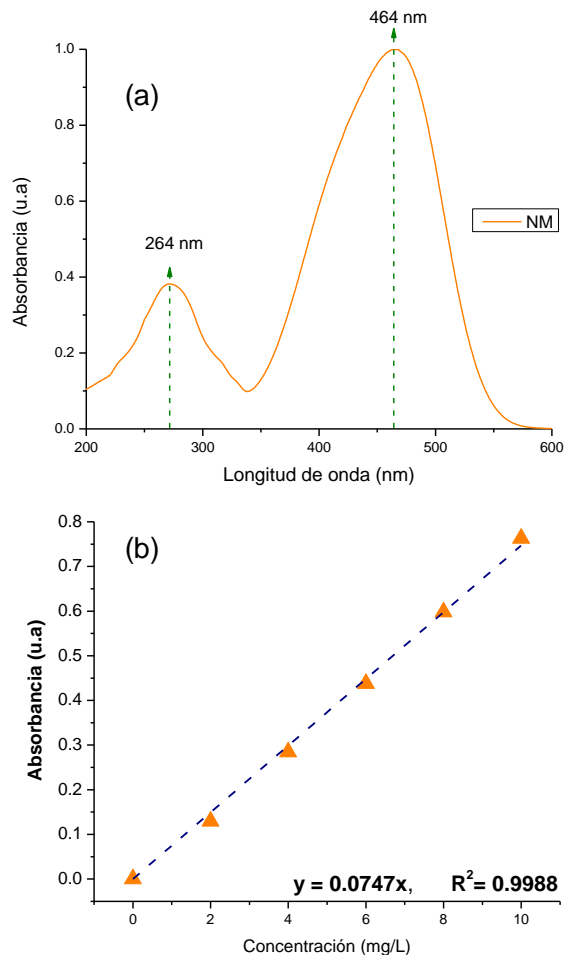


Figura 3.20 a) Espectro UV-Vis del NM, b) Curva de calibración

La Figura 3.21a presenta los resultados cinéticos de la remoción de NM con respecto al tiempo de contacto para ZH y ZHFe, donde se observa que el colorante no muestra ninguna interacción con ZH mientras que con ZHFe (Figura 3.21b) alcanza una capacidad de remoción de 33 mg/g que corresponde a 80% de una concentración inicial de 200 mg/L en un tiempo no mayor de 16 h. Esto resulta menor a lo obtenido por Jalil [104] quien empleó barro volcánico (LVC) consiguiendo una capacidad de 150 mg/g en un tiempo de 30 min para una concentración inicial de 300 mg/L; sin embargo, en la literatura se reporta una capacidad de sorción de 7.5 mg/g en 24 min de una concentración inicial de 25 mg/L de NM para adsorbentes como NPs-Fe puras [47]. En esta misma Figura se incluyen los modelos de ajuste matemático de Lagergren y Ho-Mckay cuyos datos numéricos se encuentran en la Tabla 3.4.

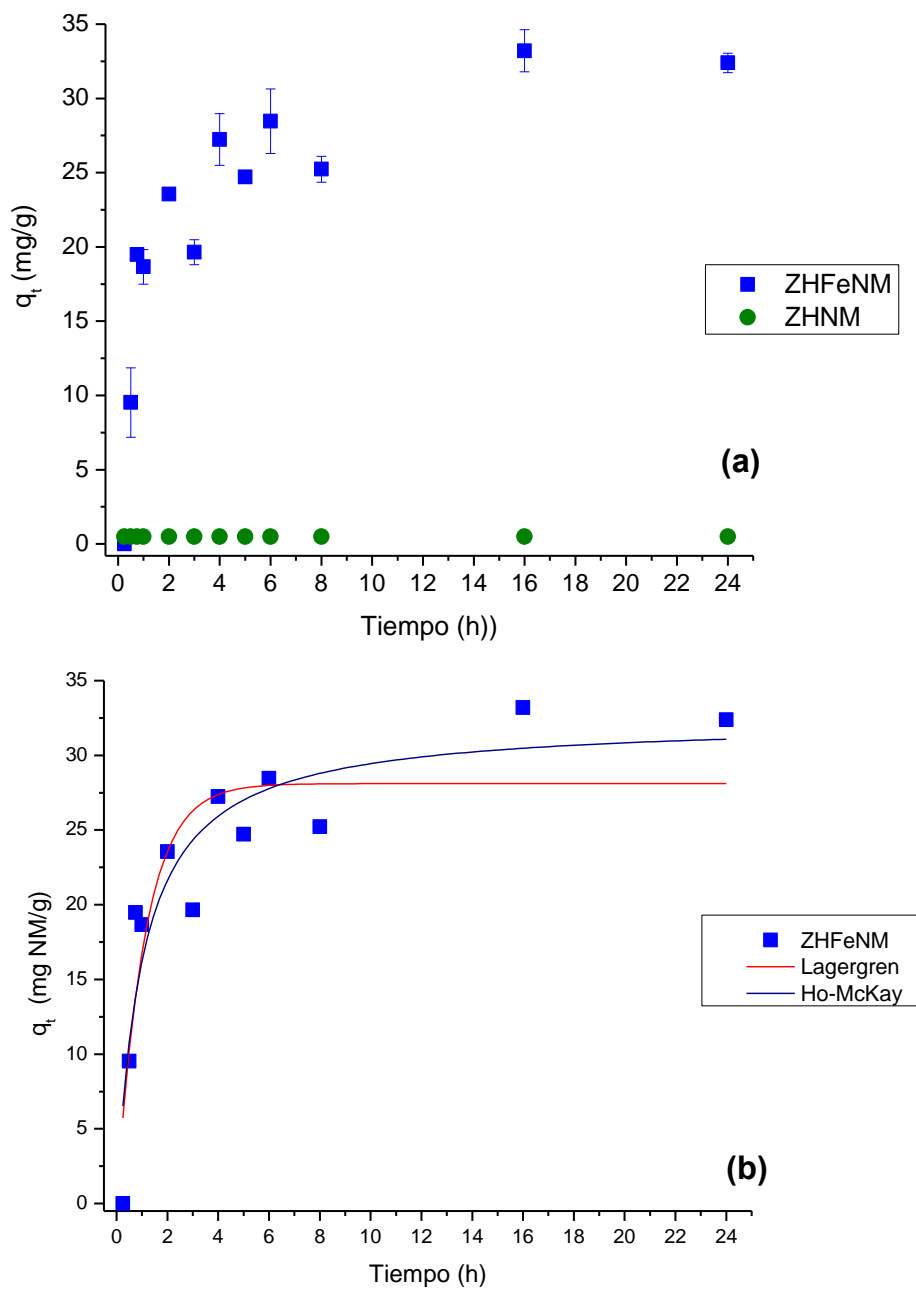


Figura 3.21 Comportamiento cinético de NM en: a) ZH y ZHFe y b) los ajustes a los modelos de Lagergren y Ho-McKay para ZHFe

De acuerdo a los valores de la constante de velocidad, la cantidad de colorante sorbido en el equilibrio y la correlación, el mejor ajuste se obtuvo para el modelo de Ho-McKay el cual describe un proceso de quimisorción [14, 88]. Los valores de las constantes de la velocidad (K_L) obtenidas en este trabajo son menores a lo obtenido para NPs-Fe puras sintetizadas en el laboratorio y en su forma comercial de acuerdo con Yang-Hsin [46]. Al relacionar estos resultados con la Figura 3.21 se puede observar que la remoción se lleva a cabo de manera rápida las primeras horas de contacto tal vez debido a un gran número de sitios en la superficie disponibles para la remoción durante la etapa inicial y luego los sitios de la superficie vacantes restantes son difíciles de ocupar debido a las fuerzas de repulsión entre las moléculas de colorante en la ZHFe.

Tabla 3.4 Parámetros de ajuste de los modelos de cinética

Material		Lagergren	Ho-McKay
NM	ZHFe	$R= 0.8055$ $q_e=8.1083 (mg/g)$ $K_L= 0.9115 (h^{-1})$	$R=0.8484$ $q_e= 32.3648 (mg/g)$ $K= 0.0311 (g/mg h)$

Se puede considerar que el proceso de remoción se lleva a cabo principalmente por la presencia de las NPs, ya que éstas han sido utilizadas para la degradación del NM [14, 16, 32-33]. Con el fin de explicar lo anterior, en la Figura 3.22 se comparan las dos bandas (464 y 264 nm) características del NM en el espectro UV-Vis con los espectros de las soluciones sobrenadantes correspondiente a 0.25 y 24 horas del tiempo transcurrido donde aparece una banda a 248 nm correspondiente a la presencia de ácido sulfanílico como producto del proceso de degradación por la posible ruptura del enlace azo, mientras que la banda a 264 nm desaparece, como se reporta en la literatura [32].

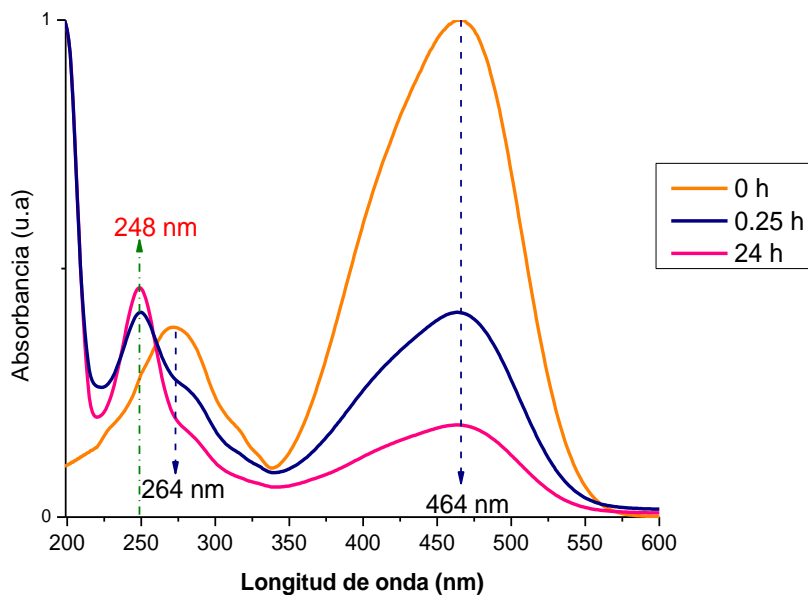


Figura 3.22 Espectros UV-Vis de las soluciones remanentes de la cinética de sorción de NM a 20° C y C_i 200 mg/L

Otra representación gráfica del mecanismo de degradación se presenta en la Figura 3.23, donde se relaciona la fracción de la concentración en el equilibrio con la concentración inicial (C_e/C_i) vs el tiempo transcurrido. Como se puede apreciar la degradación se lleva a partir de la primera hora de manera muy rápida manteniéndose constante a las 16 h.

Por otro lado, si se compara estos resultados con los obtenidos por Hernández-Montoya [74] quien encontró que para la degradación de una solución con una concentración de 80 mg/L de NM se lleva en 6.6 h con un catalizador de TiO_2 , se puede apreciar que una cantidad relativamente igual se obtiene en un tiempo no mayor a las 2 h, por lo que se puede decir que la velocidad de degradación de ZHFe fue mayor.

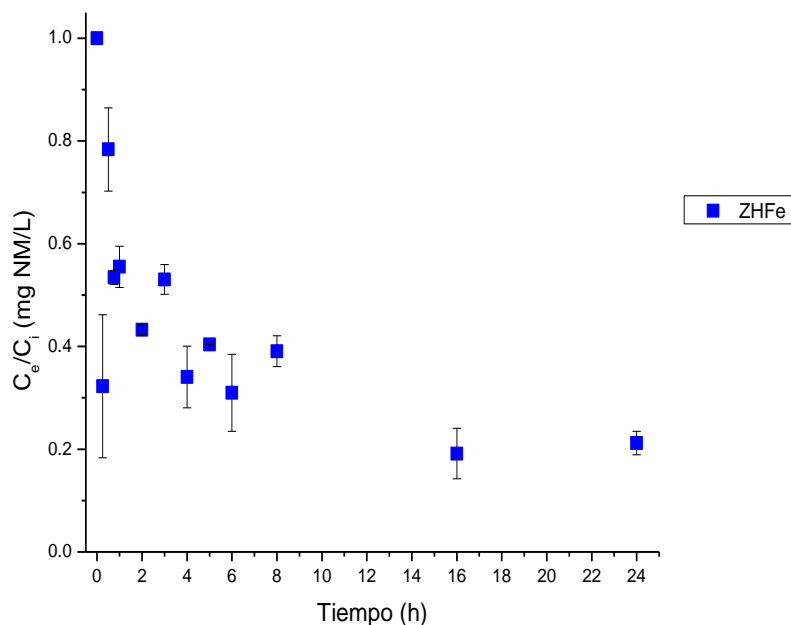


Figura 3.23 Gráfica de degradación representada por C_e/C_i vs tiempo.

3.9.2 Isoterma de sorción y/o remoción en función de la concentración

3.9.2.1 Sistema mono-componente

3.9.2.1.2 Cadmio

En la figura 3.24 se presentan los resultados de la sorción en función de la concentración Cd en el equilibrio (C_e) y la cantidad de Cd sorbido (q_e) con ZH y ZHFe a 20° C con tiempo de contacto de 24 h. En la Figura 3.24a se puede observar que la cantidad de Cd sorbida en ZH alcanza 30 mg/g lo que correspondería a 86% de una concentración inicial de 500 mg/L, lo cual podría estar atribuido a la afinidad química del Na por Cd [73, 88] a través de un mecanismo de intercambio catiónico como se discutió en el apartado de cinética. En esta misma figura se presentan los ajustes realizados en cada material a los modelos de Langmuir, Freundlich y su combinación Langmuir-Freundlich. Los valores numéricos calculados Tabla 3.5 donde la mejor correlación fue con el modelo de Langmuir, indicando que el material tiene una superficie homogénea, lo cual es contradictorio a los resultados de caracterización

superficial y morfológica. Debido a que la ZNC no solo tiene una fase de zeolita sino también se encontraron otras fases cristalinas de acuerdo a DRX, además que cuando las NPs-Fe fueron soportadas en la zeolita no quedaron distribuidas de manera uniforme sobre la superficie del material la razón por la cual no puede hablar de un material homogéneo.

Para ZHFe (Figura 3.24b) sorbió 25 mg/g para concentraciones menores a 300 mg/L y hasta 36 mg/g a una concentración inicial de 500 mg/L lo que representa un porcentaje >95%. De igual manera, en esta misma Figura se presentan los ajustes realizados a los modelos de

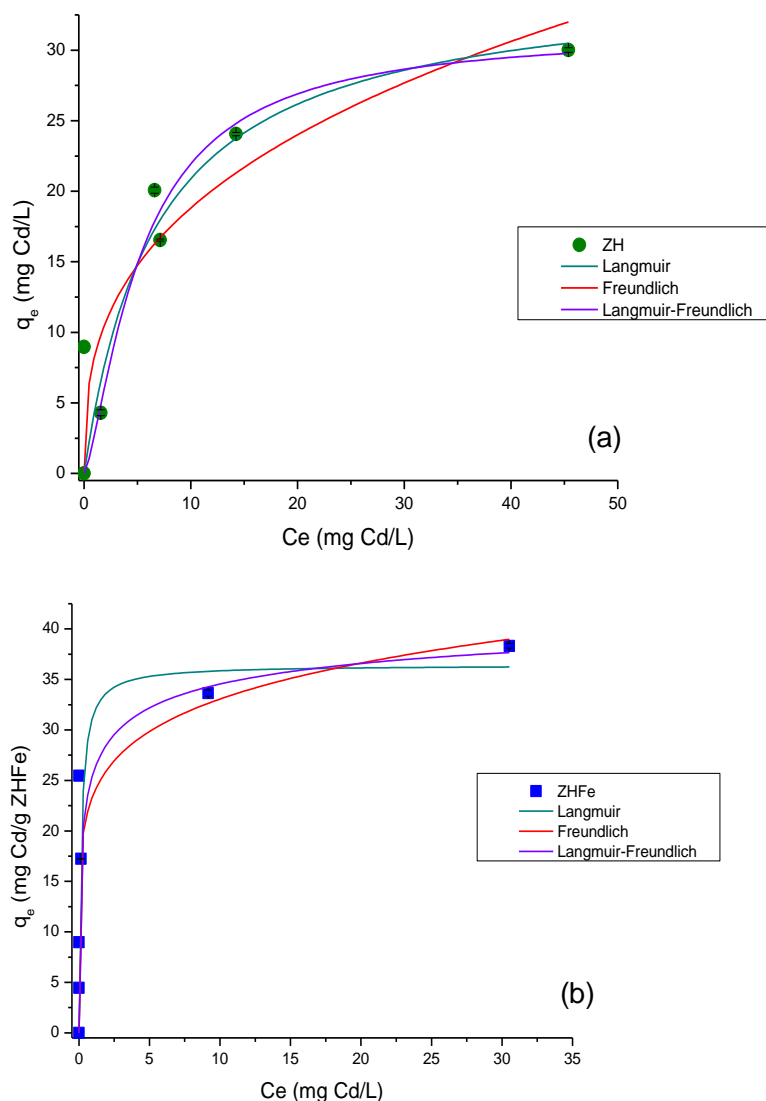


Figura 3.24 Isotherma en función de la concentración de Cd en: a) ZH, b) ZHFe y sus respectivos ajustes a Langmuir, Freundlich y Langmuir-Freundlich.

Langmuir, Freundlich y su combinación Langmuir-Freundlich, sin embargo los coeficientes de correlación obtenidos son menores a 0.5 para todos los casos, lo que significa que no son aplicables para este material.

Tabla 3.5 Parámetros de ajuste de los modelos de isoterma

Material		Langmuir	Freundlich	Langmuir-Freundlich
Cd	ZH	$R= 0.9304$ $q_0= 35.0337$ (mg/g) $b= 0.1478$ (L/mg)	$R= 0.8988$ $K_f= 8.3843$ $n= 2.8482$	$R= 0.8085$ $q_{sat}= 31.40$ (mg/g) $K_{LF}=0.1$ (L/g) $n= 0.46$

La Tabla 3.6 compara las capacidades máximas de sorción de Cd expresados como m_{eq}/g para cada material obtenidos en este trabajo y otras investigaciones. En ella se observa que ZH presentó mayor capacidad de sorción que otras zeolitas con el mismo acondicionamiento con iones de Na^+ . Mientras que el material ZHFe tuvo una menor capacidad de sorción comparado con las NPs-Fe solas; lo cual es atribuido a la cantidad utilizada de NPs-Fe en la ZHFe ya que para obtener el resultado $1.5834 m_{eq}/g$ la cantidad de NPs-Fe fue 10 veces menor que el usado en el trabajo de Zhang [70].

Tabla 3.6 Capacidades de sorción (expresado en m_{eq} Cd/g) en diversos materiales para la remoción de Cd.

Autor (es)		Material				
		Zeolita natural	Zeolita acondicionada con:			NPs-Fe ⁰ puras
			iones Sodio (Na ⁺)	Surfactante (HTMA-Br)	NPs-Fe	
Esta investigación	ZH		1.5232			
	ZHFe				1.5834	
Mohamed [105]		0.735				
Zhang [70]						3.9565
Cortés [19]			0.5217	0.5869		
Leyva-Ramos [106]		0.2564				

3.9.2.1.2 Naranja de Metilo

En la Figura 3.25 a se presentan los resultados en función de la concentración de NM en el equilibrio (C_e) y la cantidad sorbida (q_e) con ZH y ZHFe a 20° C con tiempo de contacto de 24 h. Al igual que lo observado en la cinética ZH no tiene ninguna interacción con el colorante en ninguna de las concentraciones del NM. No obstante ZHFe mostró una mayor interacción puesto que alcanza cerca de 80 mg/g lo que corresponde a 80% de una concentración inicial de 600 mg/L. Debido a lo anterior, en la Figura 3.25b se presentan los ajustes de acuerdo a la tendencia que muestra la isoterma se ajustó a los modelo Lineal en el cual obtuvo una correlación de $R^2= 0.9951$ y coeficiente de distribución (K_D) de 0.8357.

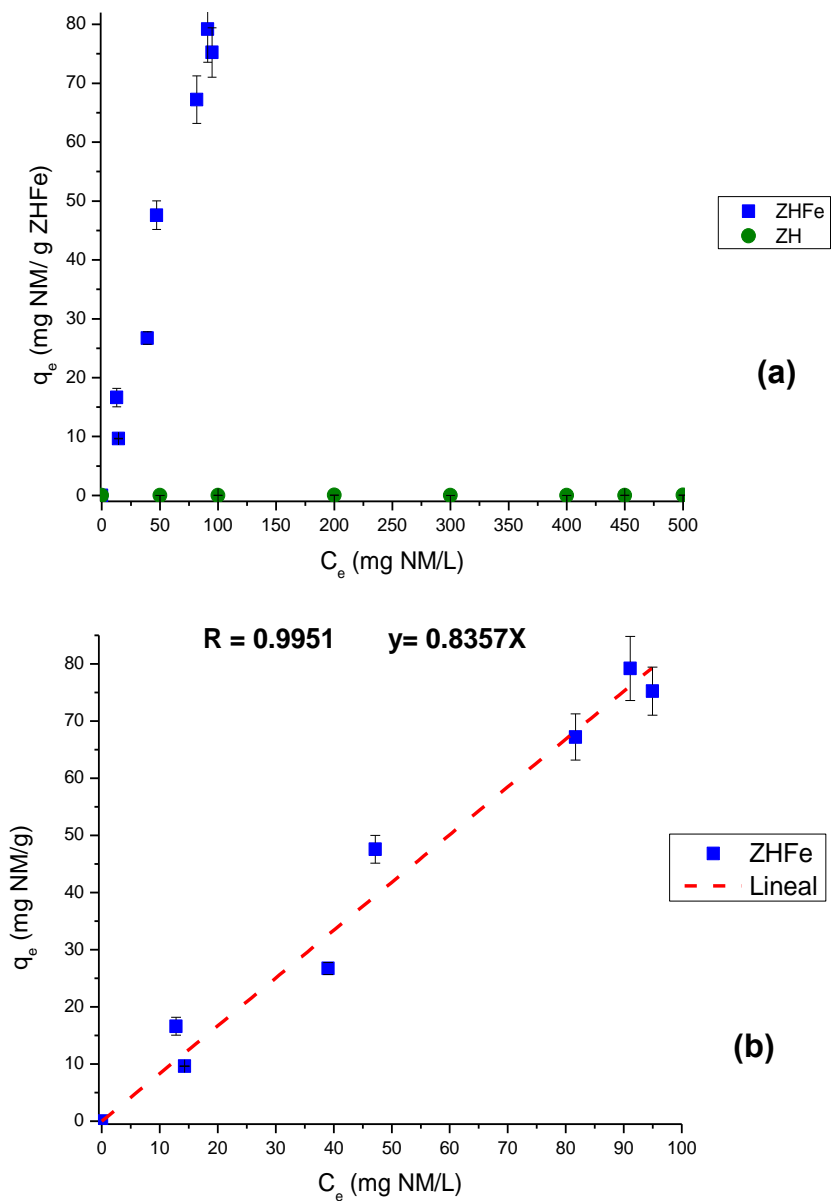


Figura 3.25 a) Isotherma de concentración de NM en ZH y ZHFe,
b) Ajuste lineal a los datos de ZHFe

La Tabla 3.7 compara las capacidades de remoción de NM expresados en mg/g en este trabajo y otros minerales señalados por otros autores. En ella se observa que ZHFe muestra mayor

capacidad de remoción que otros minerales utilizados como soporte de NPs-Fe, en esta misma tabla se observa que ZH no remueve al colorante.

Tabla 3.7 Capacidades de remoción (expresado en mg NM/g) en diversos materiales.

Autor (es)	Mecanismo de sorción y/o remoción		Condiciones y material
	Adsorción	Degradación	
Este trabajo	0		ZH
		78	Zeolita con NPs-Fe (ZHFe)
Gaston Fumba [107]	1.247		Kaolinita
	3.0760		Metakaolinita
Leodopoulos [15]	14.8		Bentonita
Chen [35]	79.4		Bentonita
		60.15	Bentonita con NPs-Fe

3.9.2.2 Sistema bi-componente

3.9.2.2.1 Remoción simultánea de Cd y NM en una mezcla binaria de ambos a diferente concentración.

En la Figura 3.26a se presenta los resultados de ZH y ZHFe en función de la concentración de Cd en el equilibrio (C_e) y la cantidad sorbida (q_e) durante la sorción de la mezcla Cd-NM a 20°C en un tiempo de contacto de 24 h. En ella, se muestra un comportamiento diferente a lo indicado para el sistema individual, es decir, pareciera que existe una interacción química del Cd con el colorante.

La Figura 3.26b representa la concentración de NM en el equilibrio (C_e) y la cantidad sorbida (q_e) obtenida en la mezcla Cd-NM con ZH y ZHFe a 20° C con tiempo de contacto de 24 h. En ella, se observa que tanto ZH como ZHFe no definen el comportamiento esperado de una isoterma.

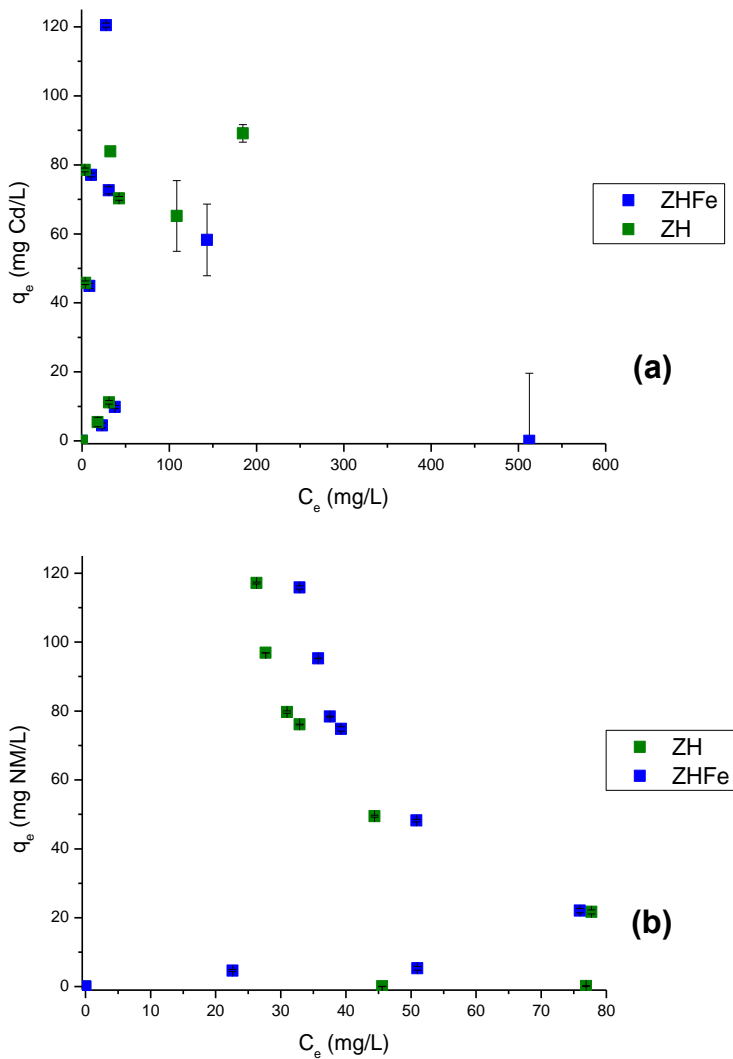


Figura 3.26 a) Isotherma en función de la concentración de Cd, b) Isotherma en función de la concentración de NM en la mezcla Cd-NM.

Con el fin de analizar el comportamiento atípico de la isoterma de la mezcla binaria Cd-NM en los materiales se prepararon 5 soluciones binarias de concentraciones 100, 150, 200, 400 y

600 mg/L tanto de Cd como NM, durante este proceso se formó un precipitado de color naranja que se separó mediante centrifugación, se secó durante 72 h mediante un sistema al vacío. Las muestras obtenidas se les analizaron mediante MEB y se obtuvo su composición elemental por EDS cuyos resultados se indican en la Tabla 3.8 y se comparan con la composición elemental del reactivo de partida de NM. Se observa que el contenido de Na disminuyó considerablemente a partir de concentraciones de 150 mg/L; sin embargo, el porcentaje de Cd en ellas se incrementa conforme aumenta la concentración, también se podría considerar que la disminución del % de S se debe al intercambio entre Cd y Na.

Tabla 3.8 Análisis de los precipitados.

Elemento	NM	Concentración de la mezcla (mg/L)			
		150	200	400	600
Na	6.48 ± 0.32	0.09 ± 0.05	0.09 ± 0.08	0.19 ± 0.04	nd
S	10.30 ± 0.29	5.19 ± 0.76	6.40 ± 0.32	6.65 ± 0.43	6.88 ± 0.40
Cd	nd	11.25 ± 1.88	14.29 ± 0.50	16.32 ± 1.45	14.96 ± 1.08

Esta interacción química entre el NM y Cd en este trabajo coincide con Visa [89] quien menciona que el NM puede tener cierta afinidad con los metales pesados; mediante los dos anillos aromáticos en su estructura como se aprecia en la Figura 3.27.

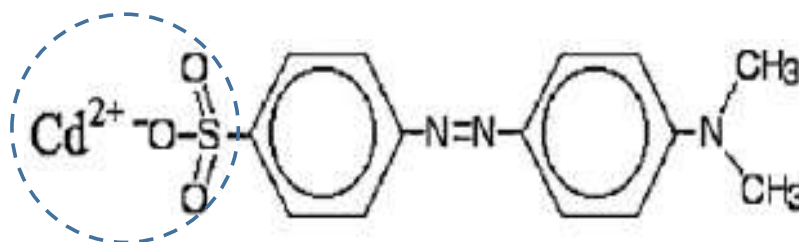


Figura 3.27 Estructura molecular de Naranja de Metilo (NM) con iones Cd [89].

4. CONCLUSIONES

- ❖ El proceso de homoionización permitió obtener una zeolita con cationes Na.
- ❖ El material acondicionado con NPs-Fe no mostró cambio morfológico ni estructural de acuerdo a lo observado por MEB y DRX. Sin embargo, el material se tornó a un color negro-grisáceo con respuesta a campo magnético.
- ❖ Se obtuvieron nanopartículas de boruro de Fe (Fe_2B) producidas por reducción e identificadas por la EM. Por medio de MET y EM también se determinó la presencia de una coraza de óxido de hierro. Estas NPs-Fe se formaron sobre la superficie de la zeolita con un diámetro de partícula desde 60 a 200nm, con un tamaño promedio de 110.8 nm.
- ❖ ZH impregnada de NPs-Fe, removió hasta 100% de los iones de Cd (II) presentes en fase acuosa y ZH solo removió el 95%, bajo las condiciones experimentales del presente trabajo.
- ❖ Del análisis de las isothermas de sorción de Cd (II) para ZH se obtuvo un buen ajuste utilizando el modelo Langmuir-Freundlich sugiriendo un material heterogéneo con la formación de mono-capa de Cd. Sin embargo se tiene la certeza de que la mayor parte de cadmio fue intercambiado por el sodio, de tal suerte que la mono-capa de Cd que se forma es debida a una pequeña proporción de Cd. A partir de los resultados cinéticos se determina que el tiempo de contacto óptimo no es de 24 h sino de ~ 2 h, un resultado de interés para una aplicación futura.
- ❖ La presencia de NPs-Fe favorecen la remoción de NM en fase acuosa. Aunque la ZH posee 2.7 sitios/nm² ésta fue incapaz de sorber NM. Del análisis cinético de la ZHFeNM se determinó que el proceso de remoción del NM mediante quimisorción en un material altamente heterogéneo.

5. FUENTES DE CONSULTA

- [1] Barba-Ho, L. E. (2002). "Conceptos básicos de la contaminación del agua y parámetros de medición". Universidad del Valle, Facultad de Ingenierías. Escuela de Ingeniería de Recursos Naturales y del Ambiente, 12-20.
- [2] Plaza Cazón J. (2012). "Remoción de metales pesados empleando algas marinas". Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias Exactas, Depto. Química. Universidad Nacional de la Plata
- [3] Pérez García P. E. y Azcona Cruz M. I. (2012). "Los efectos del cadmio en la salud". Revista de Especialidades Médico-Quirúrgicas Vol. 17, No. 3, 199-205.
- [4] Cervantes F. J. (2008). "Reducción de colorantes azo por distintos grupos microbianos en consorcios anaerobios". BioTecnología Vol. 12, No.3, 6-20.
- [5] Tekin K., Uzun L., Arpan Bektas S., Denizil A. (2011). "Preparation and characterization of composite cryogels containing imidazole group and use in heavy metal removal". Reactive & Functional Polymers Vol. 71, 985-993
- [6] Heraldly E., Triyono, Sri Juari Santosa, Karna Wijaya. (2011). "Synthesis of Mg/Al hydrotalcite-like from brine water and its application for methyl orange removal: a preliminary study". Makara Sains Vol. 15 No. 1, 9-15.
- [7] Ramírez A. (2002). "Toxicología del cadmio. Conceptos actuales para evaluar exposición ambiental u ocupacional con indicadores biológicos". Anales de la Facultad de Medicina Vol. 63, No. 1, 51-64.
- [8] Mead, M. N. (2011). "Confusión por el cadmio. ¿Los consumidores necesitan protección?". Salud Pública de México Vol. 53, No. 2, 178-186.
- [9] Kumar R., Chawla J. (2014). "Removal of Cadmium ion from water/wastewater by nano-metal oxides: A review". Water Qual Expo Health Vol. 5, 215-226.
- [10] SSA (Secretaría de Salud y Asistencia) (2001). NOM-127-SSA1-1994. "Salud ambiental, agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización", <http://www.salud.gob.mx>.

- [11] SEMARNAT (Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales) (1996). NOM-001-SEMARNAT-1996. "Límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales", <http://www.semarnat.gob.mx/leyes-y-normas>.
- [12] Hernández J. M., García L. A., García R., Cueto A., Carmona J. A. (2012). "Estudio cinético de la fotodegradación del naranja de metilo en presencia de TiO₂: efecto de la fuente de radiación U.V., concentración del azo-colorante y del catalizador". *Avances en Ciencias e Ingeniería* Vol. 3 No. 2, 25-34.
- [13] Yao Y., B., Xu F., Chen X. (2011). "Equilibrium and kinetic studies of methyl orange adsorption on multiwalled carbon nanotubes". *Chemical Engineering Journal* Vol. 170, 82-89.
- [14] Sánchez N., Vazquez M., Torresi R. (2010). "Degradación y adsorción del colorante AZO RR239 en solución acuosa, por partículas de hierro zerovalente a nanoescala, inmovilizadas sobre aserrín". *Revista Facultad de Ingeniería Universidad Antioquia* No. 55, 18-25.
- [15] Leodopoulos Ch., Doulia D., Gimouhopoulos K., Triantis T. M. (2012). "Single and simultaneous adsorption of methyl orange and humic acid onto bentonite". *Applied Clay Science* No. 70, 84-90.
- [16] Chatterjee S., Lim S. R., Woo S. H. (2010). "Removal of reactive black 5 by zero-valent iron modified with various surfactants". *Chemical Engineering Journal* Vol. 160, 27-32.
- [17] Ömeroğlu Ay, C.,Safa Özcan A., Erdoğan Y., Özcan, A. (2012). "Characterization of Punicagranatum L. peels and quantitatively determination of its biosorption behavior towards lead (II) ions and acid blue 40". *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* Vol. 100, 197-204.
- [18] Bhalerao S. A., Poojari A. C., Maind S. D. (2015). "Biosorption studies of cadmium (II) ions from aqueous solutions onto orange rind (citrus sinensis L. osbeck)". *Octa Journal of Environmental Research* Vol. 3, No. 1, 028-040.
- [19] Cortés Martínez Raul. (2007). "Efecto de la modificación de una zeolita natural mexicana en la sorción de cadmio y 4-cloro fenol". Tesis para obtener el grado de Doctor

en ingeniería con énfasis en ciencias del agua de la Universidad Autónoma del Estado de México, Toluca, México.

- [20] Hou M., Li F., Liu X., Wang X., Wan H. (2007). "The effect of substituent groups on the reductive degradation of azo dyes by zerovalent iron". *Journal of Hazardous Materials* No. 145, 305-314.
- [21] Koch M., Yediller A., Lienert D., Insel G., Kettrup A. (2002). "Ozonation of hydrolyzed azo dye reactive yellow 84 (CI)". *Chemosphere* Vol. 46, 109-113.
- [22] Ciardelli, G., Corsi, L., Marcucci, M. (2001). "Membrane separation for wastewater reuse in the textile industry". *Resources, Conservation and Recycling* Vol. 31, 189-197.
- [23] Gupta V. K., Suhas. (2009). "Application of low-cost adsorbents for dye removal: a review". *Journal of Environmental Management* Vol. 90, 2313-2342.
- [24] Bosch P. y Schifter I. (1997). "La zeolita una piedra que hierve". 2nd Edición, Fondo de Cultura Económica, 20-22.
- [25] Bosch P., Olguín M. T., Bulbulian S. (2012). "Zeolitas naturales: características, propiedades y usos". 1nd Edición, Fondo de Cultura Económica, 33-35. Busch 2011.
- [26] Gianneto P. (1989). "Zeolitas, características, propiedades y aplicaciones industriales". Editorial Innovación Tecnológica, Caracas, Venezuela, 14-18.
- [27] Tsitssihvili G. V., Andronikashvili T. G., Kirov G. R., Filizova D. (1991). "Natural zeolites". Ellis Horwood, Chichester, 189-193.
- [28] Nairat M., Shahwan T., Eroğlu A. E., Fuchs H. (2014). "Incorporation of iron nanoparticles into clinoptilolite and its application for the removal of cationic and anionic dyes". *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* Vol. 21, 1143-1151.
- [29] Armbruster T. (2001). "Clinoptilolite-huelandite: applications and basic research". *Studies in Surface Science and Catalysis* Vol. 135. Zeolites and Mesoporous Materials at the Dawn of the 21st Century, 13-27.
- [30] Leyva Ramos R., Berber Mendoza M. S., Mendoza Barrón J., Aragón Piña A. (2004). "Intercambio iónico de Pb (II) en solución acuosa sobre la clinoptilolita modificada por intercambio catiónico". *Journal of the Mexican Chemical Society* Vol. 48 No. 2, 130-136.

- [31] Loizidou M. y Townsend Rodney P. (1987). "Exchange of cadmium into the sodium and ammonium forms of the natural zeolites clinoptilolite, mordenite and ferrierite". Journal Chemical Society Dalton Transactions, 1911-1916
- [32] Naderpour, H., Noroozifar, M., Khorasani-Motlagh, M. (2013). "Photodegradation of methyl orange catalyzed by nanoscale zerovalent iron particles supported on natural zeolite". Journal of the Iranian Chemical Society Vol. 10, 471-479
- [33] Wang W., Zhou M., Mao Q., Yue J., Wang X. (2010). "Novel NaY zeolite supported nanoscale zero-valent iron as an efficient heterogeneous Fenton catalyst". Catalysis Communications Vol. 11, 937-941.
- [34] Üzümlü C. (2007). "Synthesis and characterization of clay-supported nanoparticles of zero-valent iron and its application for the removal of aqueous Co²⁺ and Cu²⁺ ions". Thesis Submitted to the Graduate School of Engineering and Science of Izmir Institute of Technology the Master of Science in Chemistry, 5- 10.
- [35] Chen Z-x., Jin X-y., Chen Z., Mallavarapu Megharaj, Ravendra Naidu. (2011). "Removal of methyl orange from aqueous solution using bentonite-supported nanoscale zero-valent iron". Journal of Colloid and Interface Science Vol. 363, 601-607.
- [36] Zhang X., Lin S., Lu X. Q., Chen Z. (2010). "Removal of Pb (II) from water using synthesized kaolin supported nanoscale zero-valent iron". Chemical Engineering Journal Vol. 163, 243-248.
- [37] Frost R. L., Xi Y., He H. (2010). "Synthesis, characterization of palygorskite supported zero-valent iron and its application for methylene blue adsorption". Journal of Colloid and Interface Science Vol. 341, 153-161.
- [38] Li S., Wu P., Li H., Zhu N., Li P., Wu J., Wang X., Dang Z. (2010). "Synthesis and characterization of organo montmorillonite supported iron nanoparticles". Applied Clay Science No. 50, 330-336.
- [39] Bhowmick S., Chakraborty S., Mondal P., Van Renterghem W., Van den Berghe S., Roman-Ross G., Chatterjee D., Iglesias M. (2014). "Montmorillonite-supported nanoscale zero-valent iron for removal of arsenic from aqueous solution: kinetics and mechanism". Chemical Engineering Journal Vol. 243, 14-23.

- [40] Wang X., Guo Y., Yang L., Han M., Zhao J., Cheng X. (2012). "Nanomaterials as sorbents to remove heavy metal ions in wastewater treatment". *Environmental & Analytical Toxicology* Vol. 2, 2-7.
- [41] Mohmood I., Batista Lopes C., Lopes I., Amad I., Duarte A. C., Perreira E. (2013). "Nanoscale materials and their use in water contaminants removal: a review". *Environmental Science Pollution Research* Vol. 20, 1239-1260.
- [42] Lara Rodríguez P. Y., Mena Montoya M., Carranza Bernal S. Y., Garza Navarro M. A., Hinojosa Rivera M., González González V. (2005). "Síntesis y caracterización de nanocompuestos magnéticos". *Ingenierías* Vol. VIII No. 29, 47-52.
- [43] Oprea B., Martínez L., Román E., Espinosa A., Ruano M., Llamosa D., García Hernández M., Ballesteros C., Huttel Y. (2014). "Growth and characterization of FeB nanoparticles for potencial application as magnetic resonance imaging contrast agente". *Materials Research Express* Vol. 1, 1-20.
- [44] An-Hui Lu, Salabas E. L., Schüth F. (2007). "Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization and application". *Angewandte Chemie International Edition* Vol. 46, 1222-1244.
- [45] Harikumar P. S. y Joseph L. (2012). "Kinetic and thermodynamics studies of As (III) adsorption onto iron nanoparticles entrapped Ca-Alginate beads". *International Journal of Plant, Animal and Environmental Sciences* Vol. 2, 159-166.
- [46] Yang-Hsin Shih, Chih-Ping Tso, Li-Yuan Tung. (2010). "Rapid degradation of methyl orange with nanoscale zerovalent iron particles". *Journal Environmental Engineering Management* Vol. 20 No.3, 137-143.
- [47] Pragmesh N. Dave, Lakhani V. Chopda. (2014). "Application of iron oxide nanomaterials for the removal of Heavy Metals". *Journal of Nanotechnology* Vol. 2014, 1-15.
- [48] Vjayanthi J. P. (2012). "Immobilization of nanoscale zerovalent metals for the reductive removal of recalcitrant pollutants". *International Journal of Environmental Science* Vol 2 No. 4, 2173-2183.
- [49] Fu F., Dionysios D. Dionysios, Liu H. (2014). "The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: a review". *Journal of Hazardous Materials* Vol. 267, 194-205.

- [50] Raychoudhury T. y Scheytt T. (2013). "Potencial of zerovalent iron nanoparticles for remediation of environmental organic contaminants in water: a review". *Water Science & Technology* Vol. 68.7, 1425-1439.
- [51] Ni X., Su X., Zheng H., Zhang D., Yang D., Zhao Q. (2005). "Studies on the one- step preparation of iron nanoparticles in solution". *Journal of Crystal Growth* Vol. 275, 548-553.
- [52] Panturu, R. I., Jinescu, G., Panturu, E., Filcenco-Olteanu, A., Radulescu, R. (2010). "Synthesis and characterization of zerovalent iron intended to be used for decontamination of radioactive water". *U.P.B. Science Bull, Series C* Vol. 72 No. 4, 207-218.
- [53] Arshadi M., Soleymanzadeh M., Salvacion J. W. L., SalimiVahid F. (2014). "Nanoscale zero-valent iron (NZVI) supported on sinesguelas waste for Pb (II) removal from aqueous solution: Kinetics, thermodynamic and mechanism". *Journal of Colloid and Interface Science* Vol. 426, 241-251.
- [54] Sun Y. P., Li X.Q., Cao J., Zhang W. X., Paul Wang H. (2006). "Characterization of zero-valent iron nanoparticles". *Advances in Colloid and Interface Science* Vol. 120, 47-56.
- [55] Yuvakkumar R., Elango V., Rajendran V., Kannan N. (2011). "Preparation and characterization of zero valente iron nanoparticles". *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures* Vol. 6 No. 4, 1771-1776.
- [56] Saiyasombat C., Petchsang N., Tang I. M., Hodak J. H. (2008). "Preparation of iron boride-silica core-shell nanoparticles with soft ferromagnetic properties". *Nanotechnology* Vol.19, 1-7.
- [57] Mustapić M., Pajić D., Novosel N., Babić E., Zadro K., Cindirć M., Horvat J., Skoko Ž., Bijelić M., Shcherbakov A. (2010). "Synthesis, structural characterization and magnetic properties of iron boride nanoparticles with or without silicon dioxide coating". *Croatica Chemica Acta* Vol. 83 No. 3, 275-282.
- [58] Chun J. C., Lee J. H., Shin K. M. (2011). "Impacts of zerovalent iron application on the adsorption behavior of alachlor and metalaxyl in water and soil systems". *Environmental Earth Sciences* Vol. 64, 2295-2302

- [59] Singhal R. K., Gangadhar B., Basu H., Manisha V., Naidu G. R. K., Reddy A. V. R. (2012). "Remediation of malathion contaminated soil using zero valent iron nanoparticles". American Journal of Analytical Chemistry Vol. 3, 76-82.
- [60] He Y., Jing-Feng Gao, Fang-Qing Feng, Liu C., Yong-Zhen Peng, Shu-Ying Wang. (2012). "The comparative study on the rapid decolorization of azo, anthraquinone and triphenylmethane dyes by zero-valent iron". Chemical Engineering Journal No. 179, 8-18.
- [61] Tanboonchuy V., Hsu J.C., Gridanurak N., Liao C.H. (2010). "Arsenate removal by nano zero-valent iron in the gas bubbling system". World Academy of Science, Engineering and Technology Vol. 41, 263-265.
- [62] Gutiérrez Muñoz O. E., García Rosales G., Ordoñez Regil E., Olguin M. T., Cabral Prieto A. (2013). "Synthesis, characterization and adsorptive properties of carbon with iron nanoparticles and iron carbide for the removal of As (V) from water". Journal of Environmental Management 114, 1-7.
- [63] Wang Q., Cissoko N., Zhou M, Xu X. (2010). "Effects and mechanism of humic acid on chromium (VI) removal by zero-valent iron (Fe⁰) nanoparticles". Physics and Chemistry of the Earth Parts A/B/C Vol. 36, 442-446.
- [64] Selvarani M. y Prema P. (2012). "Removal of toxic metal hexavalent chromium Cr (VI) from aqueous solution using starch-stabilized nanoscale zerovalent iron as adsorbent: equilibrium and kinetics". International Journal of Environmental Sciences Vol.2 No. 4, 1962-1975.
- [65] Marius Gheju. (2011). "Hexavalent chromium reduction with zero-valent iron (ZVI) in aquatic systems". Water Air Soil Pollut Vol. 222, 103-148.
- [66] Singh R., Misra V., Singh R. P. (2011). "Remediation of Cr (VI) contaminated soil by zero-valent iron nanoparticles (nZVI) entrapped in calcium alginate beads". 2nd International Conference on Environmental Science and Development IPCBEE Vol. 4, 162-165.
- [67] Madhavi V., Bhaskar Reddy A. V., Gangadhara K., Madhavi G. (2012). "A simple method for the determination of efficiency of stabilized Fe⁰ nanoparticles for

- detoxification of chromium (VI) in water". Journal of Chemical and Pharmaceutical Research Vol. 4 No. 3, 1539-1545.
- [68] Boparai H. K., Joseph M., O'Carroll D. M. (2011). "Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nanozerovalent iron particles". Journal of Hazardous Materials Vol. 186, 458-465.
- [69] Soto Hidalgo, K. (2011). "Reducción de la concentración de cadmio utilizando nanopartículas de hierro cero valente para la remediación de metales pesados". Tesis para obtener el grado de Maestría en Ciencias en Gerencia Ambiental en Evaluación y Manejo de Riesgo Ambiental, Universidad Metropolitana San Juan, Puerto Rico, 35-60.
- [70] Zhang Y., Li Y., Dai C., Zhou X., Zhang W. (2014). "Sequestration of Cd (II) with nanoscale zero-valent iron (nZVI): Characterization and test in a two-stage system". Chemical Engineering Journal 244, 218-226.
- [71] Ho Y. S. y McKay G. (2002). "Application of kinetic models to the sorption of Copper (II) on to Peat". Adsorption Science and Technology Vol. 20 No. 8: 797-815.
- [72] Treybal R. E., (1980). "Operaciones de transferencia de masa". 2 Ed. Mc Graw Hill. Traducido por García Rodríguez, A., 625-675.
- [73] Esquivel González A. (2014). "Influencia del ácido fúlvico sobre la remoción de especies químicas de Manganeso por zeolitas naturales modificadas con Cobre". Tesis para obtener el grado de Maestría en Ciencias de la Ingeniería Ambiental, Instituto Tecnológico de Toluca, Metepec, México, 26-43.
- [74] Hernández Montoya V., Pérez Cruz M. A., Mendoza Castillo D. I., Moreno Virgen M. R., Bonilla Petriciolet A. (2013). "Competitive adsorption of dyes and heavy metals on zeolite structures". Journal of Environmental Management Vol. 116, 213-221.
- [75] Skoog D. A., Holler F. J., Nieman T. A. (1992). "Principios de análisis instrumental". 5ta Edición, Mc Graw Hill, 409-434.
- [76] Yacamán M. J. y Reyes J. (1995). "Microscopía electrónica: Una visión del microcosmos". Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, México, 1995, 13- 17.
- [77] Prin J. L., Hernández G., Rojas de Gascue B. (2010). "Operando el microscopio electrónico como herramienta para el estudio de los polímeros y otros materiales. Parte

- II: El microscopio electrónico de transmisión (MET)". Revista Iberoamericana de Polímeros Vol. 11 No. 1, 58-72.
- [78] Yi-Long Chen, De-Ping Yang. (2007). "Mössbauer Effect in Lattice Dynamics: Experimental Techniques and Applications, Wiley -VCH, 7-15.
- [79] Sorescu M. (2003). "Introducción a la Espectroscopia Mössbauer para estudiantes de Licenciatura. Journal of Materials Education Vol. 25 No. 4-6, 145-154.
- [80] Rouessac F., Rouessac A. (2007). "Chemical Analysis, Modern Instrumentation Methods and Techniques. Second Edition. John Wiley and Sons, Ltd
- [81] Martín Martínez J. M. (1990). "Adsorción física de gases y vapores por carbones". Universidad de Alicante, Depto. Química Inorgánica. Edición electrónica Espagrafic.
- [82] Ying Ji. (2014). "Ions removal by iron nanoparticles: a study on solid-water interface with zeta potential". Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects Vol. 444, 1-8.
- [83] Weng C. H., Sharma Y. C., Chu S. H. (2008). "Adsorption of Cr (VI) from aqueous solutions by spent activated clay". Journal Hazardous Materials Vol. 155, 65-75
- [84] Tamura H., Tanaka A., Mita K., Furuichi R. (1999). "Surface hydroxyl site densities on metal oxides as a measure for the ion-exchange capacity". Journal Colloid and Interface Science No. 209, 225-231.
- [85] Mayad C., Grambow B., Abdelouas A., Ribet S., Leclercq S. (2008). "Surface site density, silicic acid retention and transport properties of compact magnetite powder". Physics and Chemistry of the Earth Vol. 33, 991-999.
- [86] Montes Luna A. de J., Fuentes López N. C., Perera Mercado Y., Pérez Camacho O., Castruita de León G., García Rodríguez S. P., García Zamora M. (2015). "Caracterización de clinoptilolita natural y modificada con Ca²⁺ por distintos métodos físicos-químicos para su posible aplicación en procesos de separación de gases". Superficies y vacío Vol. 28 No. 1, 5-11.
- [87] 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 Vol. 170, 1227-1235.

- [88] Teutli Sequiera A., Solache Ríos M., Olguín M. T. (2009). "Influence of Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} and NH_4^+ on the sorption behavior of Cd^{2+} from aqueous solutions by a Mexican zeolitic material". *Hydrometallurgy* Vol. 97, 46-52.
- [89] Visa M., Anca Duta. (2013). "Methyl-orange and cadmium simultaneous removal using fly ash and photo-Fenton systems". *Journal of Hazardous Materials* Vol. 244–245, 773–779.
- [90] Galiana B., Oprea B., Huttel Y., Ballesteros C. (2014). "Synthesis and characterization of Fe-B nanoparticles for potential magnetic applications". *Journal of Materials Science: Materials Electronic* Vol. 25, 659-663.
- [91] Franke H. y Rosenberg M. (1978). "Mössbauer spectroscopy of amorphous alloys (metglasses)", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* Vol. 7, 168-178.
- [92] Cabral Prieto A. (2014). "Analysis of broadened Mössbauer spectra using simple mathematical functions". *Hyperfine Interactions* Vol. 224, 15-24.
- [93] Schütz M. R., Schedl A. E., Wagner F. E., Breu J. (2011). "Complexing agent assisted synthesis of high aspect ratio $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Mg}(\text{OH})_2$ layered double hydroxides". *Applied Clay Science* Vol. 54, 281-286.
- [94] Ohishi Y., Kawabata T., Shishido T., Takaki K, Zhang Q., Wang Y., Nomura K., Takehira K. (2005). "Mg-Fe-Al mixed oxides with mesoporous properties prepared from hydrotalcite as precursors: Catalytic behavior in ethylbenzene dehydrogenation". *Applied Catalysis A General*. Vol 288, 220-231.
- [95] Kumbhar P. S., Sanchez Valente J., Millet J. M. M., Figueras F. (2000). "Mg-Fe hydrotalcite as a catalyst for the reduction of aromatic nitro compounds with hydrazine hydrate". *Journal of Catalysis* Vol. 191, 467-473.
- [96] Kumar S., Layek S., Pandey B., Verma H. C. (2010). "Magnetic structure of Fe-Fe oxide nanoparticles made by electrodeposition". *International Journal of Engineering, Science and Technology* Vol. 2 No. 8, 66-72.
- [97] Breck D. W. (1974). "Zeolite molecular sieves: structure, chemistry and use". *Library of Congress Cataloging in Publication Data*, 128-129.

- [98] Flanigen E.M., Khatami H.(1971). "Molecular Sieve Zeolites", American Chemical Society, 1, Washington
- [99] Madhavi V., Prasad T. N. V. K. V., Madhavi G. (2013). "Synthesis and spectral characterization of iron based micro and nanoparticles". International Journal of Nanomaterials and Biostructures Vol. 3 No. 2, 31.34.
- [100] Hamidpour M., Kalbasi M., Afyuni M., Shariatmadari H., Holm P. E., Brunn-Hansen C. H. (2010). "Sorption hysteresis of Cd (II) and Pb (II) on natural zeolite and bentonite". Journal of Hazardous Materials Vol. 181, 686-691.
- [101] Gebremedhin H. T. (2002). "Remoción de metales pesados del agua por mineral zeolítico químicamente modificado mercurio como un caso particular". Toluca, México: Universidad Autónoma del Estado de México.
- [102] Haynes W. M. "CRC Handbook of Chemistry and Physics". 95th Edition 2014-2015.
- [103] Fan J., Go Y., Wang J., Fan M. (2009). "Rapid decolorization of azo dye methyl orange in aqueous solution by nanoscale zerovalent iron particles". Journal of Hazardous Materials Vol. 166, 904-910.
- [104] Jalil A. A., Sugeng Triwahyono, S. Hazirah Adam, Rahim N. D., M. Arif A. Aziz, N. Hanis H. Hairom, N. Aini M. Razali, Mahani A.Z. Abidin, M. Khairul A. Mohamadiah. (2010). "Adsorption of methyl orange from aqueous solution onto calcined Lapindo volcanic mud". Journal of Hazardous Materials Vol. 181, 755-462.
- [105] Mohamed A. A. Sayed y Mohamed S. Khater. (2013). "Removing cadmium and lead from wastewater using natural zeolite isotherm models". Middle East Journal of Applied Sciences Vol. 3 No. 3, 98-104.
- [106] Leyva Ramos R., Sánchez Castillo M. A., Hernández Sánchez M. V., Guerrero Coronado R. M. (2001). "Remoción de metales pesados de solución acuosa por medio de clinoptilolitas naturales". Revista Internacional de la Contaminación Ambiental Vol. 17 No. 3, 129-136.
- [107] Gaston Fumba, Jean Serge Essomba, Guy Merlain Tagne, Julius Ndi Nsami, Placide Désiré Bélibi Bélibi, Joseph Ketcha Mbadcam. (2014). "Equilibrium and kinetic adsorption studies of methyl orange from aqueous solutions using kaolinite,

metakaolinite and activated geopolymer as low cost adsorbents”. Journal of Academia and Industrial Research (JAIR) Vol. 3, 156-164