

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E  
INDUSTRIAS EXTRACTIVAS

T E S I S

DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL COLORANTE  
REACTIVO YELLOW 39 UTILIZANDO ZEOLITA NATURAL

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERO QUÍMICO INDUSTRIAL

P R E S E N T A

SANPEDRO DÍAZ MONSERRAT

DIRECTORES:

DR. GREGORIO ZACAHUA TLACUATL  
DR. YAIR CRUZ NARVÁEZ



CIUDAD DE MÉXICO, MÉXICO

OCTUBRE 2023



**Folio:**  
1-0254-042-23

**Asunto:**  
Autorización de tema

2023, Año de Fortuna Viva  
30 Aniversario de la Excepción del  
la Universidad de la Ciencia contra la Muerte (UMC)  
60 Aniversario de CICYT "Química" y de CENIC  
50 Aniversario de la Facultad Superior de Ingeniería Textil  
el Aniversario del INIA, Unidad Toluca

CTMA, 04 de septiembre de 2023

**Presente**  
**Monserrat Sampedro Díaz**  
**PRESENTE**

**Boleta**  
**201852752299**

**Programa Académico**  
**I.Q.I.**

Mediante el presente se hace de su conocimiento que la Subdirección Académica a través de este Departamento autoriza al **Dr. Yair Cruz Narváez** y al **Dr. Gregorio Zacahua Tlacuati** sean asesores en el tema que propone usted desarrollar como trabajo escrito en la opción **Tesis Individual**, con el título y contenido siguiente:

**"Degradación fotocatalítica del colorante reactivo yellow 38 utilizando zeolita natural"**

- Resumen
- Introducción
- Planteamiento del problema
- Hipótesis
- Objetivo general
- Objetivos específicos
- I. Generalidades
- II. Metodología
- III. Resultados y discusión
- Conclusiones
- Referencias bibliográficas
- Anexos

De acuerdo al artículo 28 del Reglamento de Titulación Profesional del Instituto Politécnico Nacional, el trabajo deberá ser concluido en un término no mayor de un año, a partir de esta fecha.

  
**M. en C. Jesús Torres Cordero**  
Presidente de la academia de  
Química Analítica

  
**Dr. Yair Cruz Narváez**  
Director del trabajo escrito

  
**Dr. Gregorio Zacahua Tlacuati**  
Director de trabajo escrito

  
**M. en C. David Rodríguez Guerrero**  
Jefe del Departamento de Evaluación  
y Seguimiento Académico

  
**Dra. Guadalupe Olvera Oliver**  
Directora CICYT

ccar: Depto. de Evaluación y Seguimiento Académico  
ccar: Depto. de Control Escolar  
CAB/ldp





Folio  
T-DEySA-062-23

Asunto  
Cesión de derechos

2023, Año de Francisco Villa  
30 Aniversario de la Declaración sobre  
la Eliminación de la Violencia contra la Mujer (CEDAW)  
40 Aniversario del CECyT "Cuernavaca" y del CENAC  
60 Aniversario de la Escuela Superior de Ingeniería Textil  
40 Aniversario del CENAC, Unidad Cuernavaca

CDMX, a 22 de septiembre de 2023


### CARTA CESIÓN DE DERECHOS

La que suscribe **Monserrat Sanpedro Díaz** estudiante del Programa de: **Ingeniería Química Industrial** con número de Boleta: **201832152299**, manifiestan que es autora intelectual del presente trabajo escrito, por la opción: **Tesis Individual**, bajo la dirección de los profesores **Dr. Yair Cruz Narváez** y el **Dr. Gregorio Zacahua Tlacuati**, ceden los derechos del trabajo **"Degradación fotocatalítica del colorante reactivo yellow 39 utilizando zeolita natural"** al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección de correo electrónico [msanpedrod@gmail.com](mailto:msanpedrod@gmail.com), [yrcruz@ipn.mx](mailto:yrcruz@ipn.mx) y [edot50@gmail.com](mailto:edot50@gmail.com) % el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Atentamente

  
Gregorio Zacahua Tlacuati  
Nombre y Firma  
Director del trabajo escrito

  
Yair Cruz Narváez  
Nombre y Firma  
Director del trabajo escrito

  
Monserrat Sanpedro Díaz  
Nombre y Firma  
De la estudiante





Folio

1-DEySA-062-23

Asunto

Autorización de Impresión

2023. Año de Francisco Villa  
30 Aniversario de la Declaración sobre  
la Eliminación de la Violencia contra la Mujer (CEV)  
60 Aniversario del CECyT I "Cuauhtémoc" y del CENAC  
50 Aniversario de la Escuela Superior de Ingeniería Textil  
40 Aniversario del CIOF, Unidad Cuernavaca

CDMX, a 22 de septiembre de 2023

Pasante

Montserrat Sanpedro Díaz  
PRESENTE

Boleta

201832152299

Programa Académico

I.Q.I.

Los suscritos tenemos el agrado de informar a usted, que habiendo procedido a revisar el borrador de la modalidad de titulación correspondiente denominada:

**"Degradación fotocatalítica del colorante reactivo yellow 39 utilizando zeolita natural"**

encontramos que el citado trabajo escrito de Tesis Individual, reúne los requisitos para autorizar el examen profesional y proceder a su impresión según el caso, debiendo tomar en consideración las indicaciones y correcciones que al respecto se le hicieron.

Ing. José Javier Castro Arellano  
Presidente

Atentamente  
**JURADO**

Dr. Gregorio Zacharia Tlacuati  
Secretario

  
Dr. Yed Cruz Narváez  
Vocal I  
Ing. Enrique Rico Artale  
Vocal 2  
M. en C. David Correa Covas  
Vocal 3

C.C.- Depto. de Evaluación y Seguimiento Académico.  
C.C.- Depto. de Gestión Escolar.  
CRG/ma



## **RECONOCIMIENTOS INSTITUCIONALES**

### **AL CONACYT Y AL IPN**

*Este trabajo se desarrolló gracias a los proyectos apoyados por CONACYT: 302670 en la convocatoria 2019 apoyos para adquisición y mantenimiento de infraestructura en instituciones y laboratorios de investigación especializada, CF-2019/6669 en la convocatoria ciencia de fronteras; y a los proyectos SIP 20220296 y 1533-2021, y al proyecto de innovación y desarrollo de la convocatoria de proyectos de desarrollo tecnológico o innovación en el IPN 2022.*

### **AL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

*Por permitir el acceso a educación de primer nivel, formando profesionales capaces, con criterio y sembrar en ellos el deseo de compartir el conocimiento adquirido y ponerlo al servicio de patria.*

### **A LA ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS**

*Por formar Ingenieros Químicos, Metalúrgicos y Petroleros de primer nivel, y representar un hogar para los deseosos de conocimiento.*

## **AGRADECIMIENTOS**

### **A ESTELA GLORIA DÍAZ CRUZ Y CARLOS ALFONSO SANPEDRO MARTÍNEZ**

*Por apoyarme a perseguir mis sueños y ser mis principales pilares en la vida, por todo su amor e inculcarme valores para ser la persona que soy. Gracias por su valioso esfuerzo.*

### **A KARLA JOCELYN SANPEDRO DÍAZ**

*Mi cómplice, hermana y mejor amiga. Por todo el apoyo, motivación y amor que me ha dado a lo largo de mi vida.*

### **AL UNIVERSO Y LO QUE ME RODEA**

*Por permitirme coexistir en un mismo espacio y tiempo, por ser el conjunto de innumerables casualidades.*

### **A ERICK DURÁN FERNÁNDEZ**

*Por apoyarme durante mi trayectoria académica, aventuras y formar parte de mi vida académica y personal.*

### **AL DR. GREGORIO ZACAHUA TLACUATL Y AL DR. YAIR CRUZ NARVÁEZ**

*Por su gran amor hacia la ciencia y buscar una mejora en el mundo a través del conocimiento. Gracias por compartir y guiar a cada uno de sus alumnos*

# ÍNDICE

Resumen.....	14
Introducción.....	16
Planteamiento del problema.....	19
Hipótesis .....	19
Objetivo general .....	20
Objetivos específicos .....	20
CAPÍTULO 1 GENERALIDADES.....	21
1.1 Industria textil y el uso de los colorantes.....	22
1.1.1 Colorantes .....	26
1.1.2 Clasificación química de los colorantes.....	28
1.1.3 Colorantes azoicos.....	29
1.2 Importancia del tratamiento de aguas residuales.....	31
1.3 Tratamientos para aguas residuales textiles.....	32
1.4 Métodos de tratamiento físicos .....	34
1.4.1 Coagulación .....	34
1.4.2 Filtración.....	34
1.5 Métodos de tratamientos biológicos.....	35
1.6 Procesos de oxidación avanzada (POAs).....	36
1.7 Fotocatálisis heterogénea .....	40
1.8 Proceso Fenton - Peróxido de hidrógeno y catalizador ( $H_2O_2/Fe^{2+}$ ) .....	44
1.8.1 Influencia del pH en la reacción Foto-Fenton y derivados.....	45
1.8.2 Aspectos cinéticos en fotocatálisis heterogénea .....	46
1.9 Zeolitas naturales.....	50

1.9.1 Clasificación de las zeolitas.....	52
1.10 Técnicas de caracterización de la zeolita .....	54
1.11 Métodos analíticos.....	55
1.11.1 Espectroscopia UV/VIS .....	55
1.12 Estudio cinético de la reacción .....	56
1.13.2 Método de diferencial analítico.....	57
CAPÍTULO 2 METODOLOGÍA.....	58
2.1 Reactivos utilizados para la investigación.....	59
2.2 Listado de equipo utilizado para la experimentación .....	60
2.3 Difracción de Rayos X.....	61
2.4 Prueba de Microscopia de Electrónica de Barrido (SEM).....	61
2.5 Esquema de experimentación.....	62
2.6 Condiciones de la reacción fotocatalítica.....	63
2.7 Esquema del desarrollo experimental de la reacción fotocatalítica.....	64
2.8 Monitoreo de la reacción mediante UV/VIS y espectroscopia de masas de ultra alta resolución (FTICR-MRMS).....	65
2.9 Elaboración de la curva de calibración UV/VIS.....	66
2.10 Prueba de germinación .....	67
CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	69
3.1 Resultados del análisis de Difracción de Rayos X. ....	70
3.2 Resultados análisis de la Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).....	71
3.3 Resultados de la curva de calibración del colorante Reactivo Yellow 39.....	74
3.4 Resultados de la fotocatálisis mediante espectroscopia UV/VIS .....	76
3.5 Modelo cinético de la reacción Foto-Fenton con zeolita ( $H_2O_2/Fe^{+3}/UV/$ Zeolita	



natural) .....	81
3.6 Resultados de espectrometría de masas de ultra alta resolución (FTICR-MS/MS) .....	83
3.8 Conclusiones .....	89
Referencias bibliográficas .....	92
ANEXOS .....	100

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Bioacumulación de contaminantes en la cadena alimenticia [Elaboración propia] .....	23
Figura 2. Proceso de teñido en industria textil (Grupo Vento, 2018). ....	25
Figura 3. Proceso de teñido a nivel molecular (Cabanes, 2016). ....	26
Figura 4. Estructura general de los compuestos azoicos. R1 y R2 son el radical arilo o alquilo. ....	29
Figura 5. Estructura general del colorante Reactivo Yellow 39 ( $C_{19}H_{12}BrCl_2N_5Na_2O_6S_2$ ). .....	30
Figura 6. Clasificación general de los procesos de oxidación avanzada (Fernández-Alba et al., 2008; Poyatos et al., 2010). ....	39
Figura 7. Diferencia entre un catalizador y foto catalizador (Ohtani, 2011). ....	40
Figura 8. Representación de las bandas para la clasificación de conductores (Rodríguez, M, 2020). ....	42
Figura 9. Representación del proceso fotocatalítica (Briones, 2020). ....	43
Figura 10. Diagrama de zona de predominio para la especie química Fe(III) en solución acuosa (Martínez-Huitile & Brillas, 2009). ....	45
Figura 11. Etapas en una reacción fotocatalítica heterogénea (Fogler, 2008). ....	46
Figura 12. Probable mecanismo en la degradación del colorante Reactivo Yellow 39 (Ayoubi-Feiz et al., 2015). ....	49
Figura 13. Estructura fundamental de los silicato, tetraedro de silicio (Stephen A., 2014). ....	50
Figura 14. Estructuras típicas de la zeolita (Hernández, 2010). ....	51
Figura 15. Representación de Ley de Bragg (Skoog, 2001). ....	54
Figura 16. Diagrama general de la experimentación en la degradación del colorante Reactivo Yellow 39. [Fuente propia] .....	62
Figura 17. Montaje y reacción fotocatalítica del Colorante Yellow 39 [Elaboración propia] .....	63
Figura 18. Diagrama de bloques reacción fotocatalítica. [Elaboración propia] .....	64

Figura 19. Diagrama del monitoreo de la reacción fotocatalítica. [Elaboración propia].	65
Figura 20. Diagrama de la elaboración de curva de calibración. [Elaboración propia].	66
Figura 21. Prueba de germinación en semillas de lechuga romana [Elaboración propia].	68
Figura 22. Patrones de DRX de la zeolita natural (identificación de fases C: Clinoptilolita; H: Heulandita; E: Erionita; S: Sanidina (Feldespatos) y Q (Cuarzo) [Elaboración propia]	71
Figura 23. Micrografía Electrónica de Barrido para zeolita natural (ZN). (A) Muestra con aumento 500x, (B) Muestra con aumento 2500x, (C) Muestra con aumento 10 000x, (D) Muestra con aumento 20 000x, (E) Muestra con aumento 5 000x, (F) Muestra con aumento 10 000x.	72
Figura 24. Micrografía de zeolita natural escala: 100 $\mu\text{m}$	73
Figura 25. Distribución de tamaño de partícula escala: 100 $\mu\text{m}$	73
Figura 26. Micrografía de zeolita natural escala: 20 $\mu\text{m}$	73
Figura 27. Distribución de tamaño de partícula escala: 20 $\mu\text{m}$ .	73
Figura 28. Regresión lineal de la curva de calibración [Elaboración propia].	75
Figura 29. Espectro UV-VIS del colorante Reactivo Yellow 39 a 150 ppm. [Elaboración propia]	76
Figura 30. Decoloración de Reactivo Yellow 39 mediante fotocatalisis. [Elaboración propia]	77
Figura 31. a) Solución inicial con amarillo reactivo 39 a 150 ppm	77
Figura 32. Concentración vs tiempo de la degradación del colorante reactivo Yellow 39. [Elaboración propia].	79
Figura 33. Porcentaje de decoloración del colorante Reactivo Yellow 39 respecto al tiempo para el proceso Foto-Fenton y el proceso Foto-Fenton con Zeolita.	80
Figura 34. Tratamiento cinético de la reacción según Langmuir-Hinshel-Wood para la reacción Foto-Fenton con zeolita [Elaboración propia].	82
Figura 35. Apariencia de sustancias utilizadas para la prueba de germinación.	

[Elaboración propia].....	87
Figura 36. Prueba de germinación resultados. A) Solución con colorante de 150 ppm de Yellow 39, B) Solución final con pH=2.4, C) Solución final con pH=7.0 [Elaboración propia].....	87
Figura 37. Porcentaje de germinación obtenido para la prueba de germinación de la especie Lactuca Sativa [Elaboración propia]. ....	88

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Límites máximos permisibles según la NOM-CCA-014-ECOL/1993. ....	32
Tabla 2. Niveles de tratamiento de aguas residuales. [Elaboración propia] Información tomada de: (Fernández-Alba et al., 2006; Orellana, 2005; Poyatos et al., 2010). ....	33
Tabla 3. Potenciales redox de algunos agentes oxidantes, donde ENH=Electrodo normal de hidrógeno (Gervasi, 2019). ....	37
Tabla 4. Clasificación de catalizadores según el tipo de componente principal (Misono, 2013).....	41
Tabla 5. Clasificación por tamaño de poro de las zeolitas (Hernández, 2010) .....	52
Tabla 6. Listado de reactivos utilizados en la experimentación. [Elaboración propia]	59
Tabla 7. Listado de equipos utilizados durante la experimentación. [Elaboración propia] .....	60
Tabla 8. Lista de patrones proporcionados por JCPDS [Elaboración propia] .....	70
Tabla 9. Concentraciones vs absorbancia para curva de calibración [Elaboración propia].....	74
Tabla 10. Efecto del pH en el estudio de absorción en el equilibrio (60 min) para la zeolita natural. (Correa, 2023) .....	78
Tabla 11. Datos de absorbancia y concentración del colorante Yellow 39 respecto al tiempo de reacción [Elaboración propia].....	79
Tabla 12. Resultados cinéticos de degradación del colorante Yellow 39 [Elaboración propia].....	82
Tabla 13. Lista de posibles compuestos en la degradación del colorante Reactivo Yellow 39 [Elaboración propia]. ....	83

## Resumen

En los últimos años, la contaminación del agua se ha convertido en un desafío ambiental crucial a nivel mundial. Uno de los contaminantes más comunes y problemáticos son los colorantes utilizados en diversas industrias, como la textil, alimentaria y farmacéutica. Los colorantes poseen una estructura química compleja y una alta resistencia a la degradación biológica, en consecuencia, los colorantes son moléculas difíciles de eliminar mediante sistemas convencionales de tratamiento de aguas residuales. La degradación efectiva y completa de los colorantes en las aguas residuales se ha convertido en un objetivo primordial para garantizar la protección del medio ambiente y la salud pública. La fotocatalisis ofrece una solución eficaz para la decoloración y eliminación de colorantes, ya que los catalizadores activados por la luz pueden descomponer los compuestos orgánicos tóxicos en productos más simples y menos dañinos para el medio ambiente. La eficiencia de estos procesos está estrechamente vinculada al tipo de catalizador empleado. Actualmente, el catalizador más ampliamente estudiado es el  $\text{TiO}_2$ ; sin embargo, su producción involucra una serie de procesos físicos y químicos complejos, dichos procesos incrementan el costo del tratamiento. El objetivo principal de esta investigación es aprovechar la abundancia de un mineral presente en nuestro planeta, como la zeolita, y analizar su desempeño como superficie catalítica en la reacción Foto-Fenton para el proceso de decoloración de una solución acuosa con el colorante Reactivo Yellow 39.

La reacción fotocatalítica fue llevada a cabo utilizando una solución de Reactivo Yellow 39 a una concentración de 150 ppm. Se emplearon el reactivo Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ) y zeolita natural como superficie catalítica para analizar el comportamiento de ambos reactivos en el proceso de decoloración. La zeolita utilizada durante la experimentación es originaria de Tehuacán, Puebla, México. Para la caracterización de este mineral, se realizó el análisis de Difracción de Rayos X (DRX), el cual reveló la presencia de clinoptilolita-heulandita como fase principal, y otros compuestos como feidespato, cuarzo, mordenita y erionita en menor proporción. Adicionalmente, se utilizó la técnica

de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) para observar la morfología del mineral y determinar el tamaño de partícula promedio en la muestra analizada. El proceso se llevó a cabo en un reactor cilíndrico encamisado tipo BATCH durante un periodo total de 70 minutos. Se tomaron muestras cada 10 minutos durante el transcurso de la reacción para su posterior análisis.

Se utilizó un espectrofotómetro UV/VIS para monitorear la decoloración de la solución, identificando el pico máximo de absorción del colorante a una longitud de onda máxima de 400 nm. Los resultados mostraron que la presencia de zeolita y el reactivo Fenton en conjunto ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}/\text{Zeolita}$ ) se obtiene una decoloración final del 98.53%, mientras que la decoloración utilizando únicamente la reacción Fenton alcanza una decoloración del 96.85%. La adición de zeolita mejoró la eficiencia de la decoloración en un 1.68% en comparación con el tratamiento Foto-Fenton. Para analizar los subproductos generados durante la reacción fotocatalítica, se empleó un espectrómetro de masas de ultra alta resolución (FTICR-MRMS), con el objetivo de identificar los compuestos intermedios del proceso y proponer un mecanismo de reacción para la decoloración del colorante mediante este método.

Finalmente, se llevó a cabo una prueba de germinación utilizando el efluente final del tratamiento en semillas de la especie *Lactuca sativa*. Esta prueba tenía como objetivo evaluar la compatibilidad de los productos finales con dicha especie y determinar el nivel de toxicidad presente en la solución final. Las semillas regadas con la solución del colorante Reactivo Yellow 39 no lograron germinar (0% de germinación). Sin embargo, al utilizar la solución final con un pH de 2.4, se obtuvo un porcentaje de germinación del 4.0%. Al ajustar el pH de la solución final a 7.0, el porcentaje de germinación aumentó significativamente hasta alcanzar un 80%, lo que demuestra la efectividad del efluente tratado en la promoción de la germinación de las semillas.

## Introducción

La industria textil contribuye significativamente a la contaminación, tanto en términos de los materiales utilizados para producir textiles como de los procesos involucrados en su fabricación. La producción textil requiere el uso de muchos productos químicos, incluidos colorantes, agentes de acabado y otros tratamientos. Estos productos químicos pueden ser dañinos tanto para la salud humana como para el medio ambiente si no se manejan adecuadamente. Muchos de los productos utilizados para la fabricación de textiles terminan en vertederos, los cuales pueden ser arrastrados a los ríos y océanos, causando daños a la vida acuática. En general, la contaminación de la industria textil puede tener impactos significativos tanto en la salud humana como en el medio ambiente, y es importante abordar estos problemas mediante prácticas de producción más sostenibles y una mejor gestión de los desechos.

En el primer capítulo de esta investigación se abordan los aspectos fundamentales relacionados con los colorantes, incluyendo su clasificación y la problemática de contaminación asociada a los procesos de tinte utilizados en la actualidad. Se examinan las consecuencias ambientales derivadas de la descarga de aguas industriales y efluentes acuosos en los ríos.

Los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs) desempeñan un papel crucial en el tratamiento de aguas residuales textiles debido a su capacidad para degradar y eliminar compuestos orgánicos persistentes y tóxicos presentes en estas aguas, por lo que el primer capítulo centra su atención en estos procesos. La fotocatálisis juega un papel fundamental en los POAs al potenciar y acelerar las reacciones de oxidación en presencia de luz. La combinación de la fotocatálisis con otros agentes oxidantes, como el peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ), en los POAs crea un sistema altamente eficiente para la degradación y eliminación de contaminantes orgánicos. La fotocatálisis en los POAs se basa en el uso de un material fotocatalizador, como el dióxido de titanio ( $TiO_2$ ), que puede absorber la luz ultravioleta (UV) y generar pares de electrones y huecos. Estos electrones y huecos generados actúan como especies altamente reactivas que participan en reacciones de oxidación y reducción, respectivamente, desencadenando



así procesos de degradación de contaminantes orgánicos (Pandis et al., 2022). En este contexto, la zeolita emerge como un soporte de catalizador ampliamente empleado en diversas aplicaciones industriales y químicas. Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos que poseen una estructura porosa, lo cual les confiere propiedades únicas como soportes de catalizadores. la zeolita como soporte de catalizador puede ser regenerada y reutilizada varias veces sin una pérdida significativa de actividad catalítica. Esto es importante desde el punto de vista económico y ambiental, ya que reduce la necesidad de reemplazar constantemente el catalizador (Martins et al., 2022). La zeolita es descrita a mayor detalle en este primer capítulo al igual que las propiedades más características de este material como la adsorción, su actividad catalítica y el intercambio iónico que posee, al igual que algunas de las técnicas de caracterización de este material como lo son la Difracción de Rayos X (DRX) y el análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM).

Por otro lado, uno de los POAs más utilizados en el tratamiento de aguas residuales textiles es el proceso de Foto-Fenton, que combina la acción de los radicales hidroxilo generados a partir de la reacción de peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) y iones de hierro ( $Fe^{2+}$ ), con la irradiación de luz ultravioleta (UV). Este proceso ha demostrado ser altamente efectivo para la degradación de una amplia gama de contaminantes orgánicos, incluyendo colorantes textiles. La finalidad de esta investigación es conocer a detalle el comportamiento y efectividad del proceso de decoloración de la solución de Reactivo Yellow 39 a una concentración de 150 ppm utilizando el reactivo Fenton ( $H_2O_2/Fe^{2+}$ ) y zeolita natural como soporte del catalizador.

En el segundo capítulo se muestra la metodología utilizada para esta investigación, el equipo utilizado durante la experimentación y los reactivos utilizados, así como el procedimiento mediante el cual se realizó las pruebas de la reacción fotocatalítica. El análisis de DRX de la caracterización de la zeolita natural se llevó a cabo en un difractómetro SIEMENS D500 con colimadores (8mm – 1mm) placas de acero. Por otro lado, la prueba de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) fue llevada a cabo en un microscopio electrónico de barrido JSM-360 con filamento de tungsteno.

La reacción fotocatalítica se realizó en un reactor cilíndrico-encamisado cuyo volumen es de 500 ml tipo BATCH, bajo las siguientes condiciones: temperatura controlada de 24°C, una velocidad de agitación de 550 rpm/min, pH= 2.5 utilizando HCl como agente controlador, un volumen de reacción de 350 ml y un tiempo de reacción total de 70 minutos. La lámpara de luz visible utilizada para esta reacción fue de 25 Watts proveniente de la marca Tecnolite.

La reacción fue monitoreada mediante un espectrofotómetro UV/VIS (NanoDrop One, Thermo Scientific, Estados Unidos), la decoloración final de la solución del colorante Reactivo Yellow 39 a una concentración de 150 ppm después de 70 minutos de reacción fue de un 98.53% y una constante de velocidad de reacción de  $k=0.09564 \text{ min}^{-1}$

Por otro lado, el espectrómetro de masas de ultra alta resolución utilizado (Solarix XR, Bruker, Alemania) presenta múltiples ventajas sobre otros espectrómetros de masas, algunas de ellas son la alta resolución y sensibilidad, este equipo cuenta con una resolución de masa excepcionalmente alta (hasta 1 000 000) lo que permite la detección de compuestos en concentraciones extremadamente bajas, por lo que los resultados obtenidos mediante este equipo presentan una alta confiabilidad, los productos intermedios de la reacción de decoloración fueron identificados y enlistados en la Tabla 3.6.

Así mismo se llevó a cabo una prueba de germinación con el efluente final del tratamiento estudiado (pH=2.4) en esta investigación utilizando semillas de lechuga especie *Lactuca Sativa* y con una solución de colorante a 150 ppm, así mismo el efluente final también fue ajustado a un pH= 7.0 para comparar el comportamiento de las semillas a distintos pH.

## Planteamiento del problema

Los colorantes representan un peligro potencial al acumularse en el entorno natural, planteando una seria amenaza tanto para los seres humanos como para el medio ambiente. Por lo tanto, es crucial desarrollar métodos que permitan degradar estos contaminantes. Uno de los avances más recientes en el tratamiento de aguas industriales son los procesos de oxidación avanzada (POAs), los cuales se han mostrado eficaces en la descomposición de moléculas orgánicas en soluciones acuosas (Elberka & Yaga, 2020). Entre los POAs, la fotocatálisis ha demostrado ser un método eficiente para la degradación de estos contaminantes. Sin embargo, la eficacia de este método está estrechamente relacionada con el tipo de catalizador utilizado. El dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) es el catalizador más utilizado y estudiado, y ha demostrado ser eficaz, aunque los costos de su proceso son elevados. Con esta investigación se busca encontrar sustitutos eficientes y económicos para el  $\text{TiO}_2$ , como las zeolitas naturales (López, 2018), las cuales también se han investigado y han mostrado buenos resultados en este campo.

## Hipótesis

El objetivo de esta investigación es analizar la degradación del colorante Reactivo Yellow 39 presente en los residuos textiles mediante la reacción de Foto-Fenton y zeolita natural como soporte de catalizador ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{Zeolita}$ ). Se llevará a cabo un análisis de los cambios en la concentración del colorante antes y después del tratamiento utilizando espectroscopia UV/VIS. Además, se realizará un análisis mediante espectrometría de masas de alta resolución (FTICR-MRMS) para identificar y examinar los compuestos intermedios generados durante la reacción de decoloración de la solución. Este análisis permitirá comprender la cinética de la reacción de degradación y se establecerá una propuesta para el mecanismo de reacción. El propósito final de este estudio es evaluar la eficiencia del tratamiento propuesto como una solución viable para tratar de manera efectiva los residuos textiles contaminados con este colorante específico.

## Objetivo general

- Realizar el estudio y la evaluación sobre la decoloración del colorante Reactivo Yellow 39 mediante el Proceso de Oxidación Avanzada Foto-Fenton y zeolita natural como soporte del catalizador ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+3}/\text{UV}/\text{Zeolita natural}$ ).

## Objetivos específicos

- Realizar la caracterización de la zeolita natural utilizada como soporte de catalizador durante la reacción mediante Difracción de Rayos X (DRX) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) para determinar la morfología y composición del mineral.
- Monitorear la decoloración del colorante Reactivo Yellow 39 mediante espectrofotometría UV/VIS y utilizar estos resultados para estudiar el comportamiento cinético global de la reacción de decoloración.
- Identificar los compuestos intermedios en el mecanismo de reacción de la decoloración del colorante Reactivo Yellow 39 mediante el uso de espectrometría de masas de ultra alta resolución (FTICR-MRMS).
- Evaluar la compatibilidad de la solución final obtenida con el ambiente y las posibles aplicaciones del tratamiento propuesto, considerando factores como la toxicidad residual y la biodegradabilidad.

# **CAPÍTULO 1**

# **GENERALIDADES**

## 1.1 Industria textil y el uso de los colorantes

Los colorantes fueron, durante mucho tiempo, extraídos del medio natural: plantas, animales y minerales. El costo de obtenerlo de manera natural era a menudo muy alto, los procesos de aplicación resultaban poco reproducibles y laboriosos. Debido a estas dificultades, a mediados del siglo XIX comenzaron a producirse los primeros colorantes sintéticos. Desde el descubrimiento de la "malva" por Perkin en 1856 y de la "fucsina" por Verguin en 1858, se han desarrollado muchos colorantes sintéticos (Rabah et al., 2018).

Actualmente los colorantes son altamente utilizados en distintas industrias como la textil, papelera, alimenticia, cosmética, etc. Sin embargo, los procesos de tinte existentes en la actualidad no permiten una completa adherencia del colorante en el material, esta deficiencia en el proceso de tinte provoca que exista residuos de colorantes en el agua utilizada en este proceso. Visualmente la presencia de colorantes es fácil de percibir para el ojo humano, ya que son visibles en agua incluso a concentraciones muy bajas ( $< 1 \text{ mg/L}^{-1}$ ). Uno de los principales problemas es el desecho de estas aguas contaminadas con colorantes, ya que suelen ser arrojadas al ecosistema sin haber recibido un tratamiento adecuado para la degradación de dichos componentes. Las descargas de estas aguas industriales en el ecosistema representa una fuente dramática de contaminación, eutrofización y alteración de la vida acuática, en consecuencia, un peligro potencial de bioacumulación que puede afectar no solo a la vida acuática sino también a los humanos a través de la cadena alimenticia (Hammami, 2008). Cuando un organismo no posee mecanismos específicos para eliminar una sustancia al ser absorbida, o bien de prevenir la reabsorción de dicha sustancia, esta se acumula en el organismo. Especies que se encuentran en el extremo superior de la cadena, están expuestos a niveles de sustancias tóxicas que puede ser hasta cien mil veces mayor que las concentraciones iniciales en agua (ver Figura 1).

La toxicidad de los diferentes tipos de colorantes ha sido estudiada por varios trabajos de investigación tanto en organismos acuáticos (peces, algas, bacterias, etc.) como en mamíferos. Además, se ha investigado sobre el efecto de los colorantes en la actividad de las bacterias aeróbicas y anaeróbicas en los sistemas de tratamiento de aguas residuales (Cervantes, 2008).



Figura 1. Bioacumulación de contaminantes en la cadena alimenticia [Elaboración propia].

Los estudios sobre varios colorantes comerciales han demostrado que los colorantes de pH básico son los más tóxicos para las algas. Este resultado fue confirmado por la prueba de mortalidad de peces realizada sobre 3000 colorantes comerciales donde resultó que los colorantes básicos, y más particularmente los de la familia del trifenilmetano, son los más tóxicos (Hammami, 2008).

Dentro de los colorantes comerciales más utilizados se encuentran los del tipo azoico, la toxicidad de estos compuestos por exposición no es un hecho nuevo. Para el año 1985, el aumento del número de casos de cáncer de vejiga observado en los trabajadores de la industria textil se relacionó con su exposición prolongada a los colorantes azoicos (Berez et al., 2014). Desde entonces, los trabajos realizados con estos colorantes han demostrado que estos compuestos químicos

tienen efectos cancerígenos para humanos y animales. La mayoría de los colorantes azo no son inicialmente tóxicos, excepto aquellos con grupos amino libres (Brown & De Vito, 1993). Sin embargo, la reducción de estos colorantes (ruptura del enlace azo) genera la formación de aminas aromáticas que son mutagénicos y cancerígenos conocidos. A modo de ejemplo, se pueden citar: 1,4-fenilendiamina, 1-amino 2-naftol y bencidina (Gottlieb et al., 2003).

Los métodos de tratamiento convencionales para las aguas residuales textiles como la coagulación, cloración, o tratamientos biológicos son costosos y generan grandes cantidades de lodo que resultan difíciles de manipular. Por otro lado, estos métodos suelen ser poco eficaces, por ejemplo, en la coagulación, se elimina en un 50 % de los colorantes contenidos en la solución original (Hao & Kim, 2000).

Los procesos de oxidación avanzada (POAs) han tenido un auge en las últimas décadas debido a que muestran una alta eliminación de componentes orgánicos no biodegradables y evitan la disposición de lodos residuales. Los POAs pueden llevarse a cabo en fase homogénea como ejemplo:  $H_2O_2/Fe(II)$  (reactivo de Fenton),  $O_3/OH^-$  (ozonización),  $O_3/UV$ ,  $H_2O_2/Fe(II)/UV$  (Foto-Fenton) o de manera heterogénea como el proceso  $TiO_2/UV$  (Elberka & Yaga, 2020). Debido a que en este tipo de procesos se utilizan reactivos costosos como el peróxido de hidrógeno o el ozono su uso se restringe a procesos donde otro tipo de tratamiento, como el biológico, no sea posible eliminar de manera eficiente los contaminantes, se utilizan como una estrategia de tratamiento terciario.

El elevado costo de los POAs los convierte en una opción poco viable cuando se trata de volúmenes de agua residual grandes, es por ello, que en esta investigación se evalúa la factibilidad de utilizar zeolita natural como superficie catalítica en la reacción fotocatalítica. La zeolita tiene como ventaja la disponibilidad de materia prima en México, ya que existen importantes yacimientos de zeolitas naturales, sin embargo, el interés que existe por su explotación industrial es bajo.



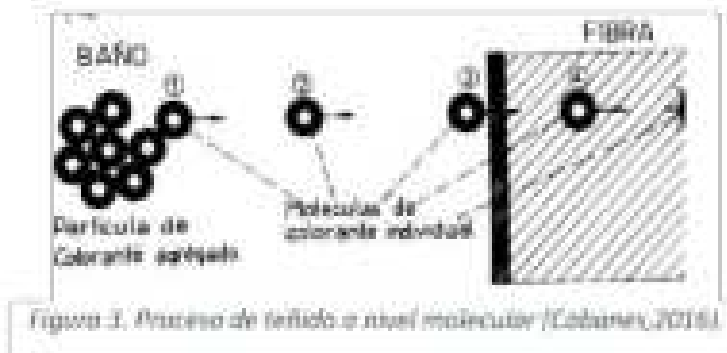
El volumen de producción textil depende principalmente de las nuevas tendencias en moda, factores tecnológicos, económicos y sociales (Manu & Chaudhari, 2003). La creciente demanda en el mercado ha llevado a esta industria a crear nuevas texturas y colores con la finalidad de beneficiarse económicamente sin escatimar en el impacto ambiental que los materiales utilizados en el proceso de fabricación pueden tener en el medio ambiente.

El color es uno de los aspectos que más atraen al consumidor, por ello, las empresas destinan enormes sumas de dinero para el desarrollo de nuevos colorantes que les otorguen a las prendas una mayor vida útil. Durante los últimos años se han producido alrededor de 100,000 colorantes los cuales se encuentran disponibles en el mercado y se estima una producción anual de 700,000 toneladas de colorantes sintéticos (Zaruma et al., 2018). El dos por ciento de los colorantes que se producen se descargan directamente en efluentes acuosos y aproximadamente el 10% se pierde posteriormente durante el proceso de coloración textil (Pearce, 2003) (ver Figura 2).



*Figura 2. Proceso de teñido en industria textil (Grupo Ventu, 2018).*

La industria textil consume una gran cantidad de agua en el proceso de manufactura, especialmente en las etapas de teñido y acabado. En la etapa de teñido el colorante se adhiere a una superficie compatible mediante la formación de enlaces covalentes o complejos con sales o metales mediante adsorción física o retención mecánica (Drumond Chequer et al., 2013) (ver Figura 3). durante esta etapa se estima que las pérdidas de colorantes al medio ambiente pueden llegar a ser entre el 10-15% dependiendo de la eficiencia del teñido (Zablocka-Godlewska et al., 2014).



Las aguas residuales de plantas textiles presentan una concentración de colorantes típicamente de 10 a 200 mg/L, siendo esta concentración aparentemente visible, tan sólo con 1 mg/L se manifiesta el color en el agua (Ali et al., 2009). El principal problema de la presencia de colorantes en los vertederos y ríos es que estos compuestos reducen la penetración de la luz y la actividad fotosintética de la flora marina causando deficiencia de oxígeno, y, en algunos casos los colorantes son altamente tóxicos (Zablocka-Godlewska et al., 2014).

### 1.1.1 Colorantes

Los colorantes son moléculas orgánicas solubles en medios ácidos, neutros o básicos. Poseen una estructura molecular insaturada y son electrónicamente inestables, lo que les permite absorber energía a una longitud de onda específica (Pérez, 2002). Estas características les otorgan la capacidad de impregnar color en las fibras sin ser afectados por factores como la luz, la temperatura y los productos de limpieza (Zaruma et al., 2018). Los materiales cromogénicos se clasifican en varias categorías, considerando tres factores principales: el uso y los materiales a los que se aplicarán, la estructura química y el método de aplicación del colorante.

Para facilitar la clasificación de los colorantes la Sociedad de Tintoreros y Coloristas de Inglaterra en conjunto con la Asociación Americana de Químicos Textiles y Coloristas han desarrollado un catálogo de varios volúmenes en el cual se habla sobre los dos últimos criterios mencionados anteriormente en Color Index (C.I.).

El índice de color, conocido como C.I. (Color Index) en inglés, es un sistema que proporciona una lista exhaustiva de la mayoría de los colorantes disponibles en el mercado. En este sistema, cada colorante se clasifica mediante un nombre genérico de "índice de color" (C.I.), que describe sus características esenciales, como la fórmula química, la tonalidad, la resistencia a la luz, los solventes, el calor y su comportamiento frente a diferentes agentes químicos. Además, también se proporciona una descripción de los principales campos de aplicación de cada colorante (Marcano, 2018).

Cada colorante dentro del índice de color se asigna un número de referencia único, lo que facilita su identificación y diferenciación en la industria. Estos números de referencia son ampliamente utilizados en la comunidad científica y en los procesos de fabricación y comercialización de colorantes. En la industria textil, los principios de clasificación más comúnmente utilizados se basan en las estructuras químicas de los colorantes sintéticos y en los métodos de aplicación a diferentes sustratos, como textiles, cuero, plásticos, entre otros (Abidi et al., 2015). Esta clasificación permite a los fabricantes y diseñadores seleccionar los colorantes adecuados para sus aplicaciones específicas y garantizar resultados óptimos en términos de coloración y durabilidad. El índice de color se ha convertido en una herramienta invaluable en la industria de los colorantes, ya que facilita la comunicación y el intercambio de información sobre los diferentes colorantes disponibles en el mercado, lo que a su vez impulsa la innovación y el desarrollo en la industria textil y otras industrias relacionadas con el color.

Otra forma común de clasificación de los colorantes se basa en su origen, ya sea sintético o natural. Los colorantes sintéticos son aquellos producidos mediante procesos químicos controlados, lo que les confiere una amplia gama de colores y propiedades específicas. Por otro lado, los colorantes naturales se obtienen de fuentes vegetales, animales o minerales, y suelen ser más limitados en términos de tonalidades disponibles.

### 1.1.2 Clasificación química de los colorantes

La estructura química juega un papel muy importante en la determinación de las propiedades ópticas de los compuestos. Una molécula de colorante consta de un cromóforo, un auxocromo y un grupo soluble (Chebli, 2012).

Los grupos denominados auxocromos, son la parte de la molécula responsable de la fijación del colorante e incluso de intensificar la función de los grupos cromóforos (López, 2018). A continuación, se enlistan algunos de los auxocromos más comunes:

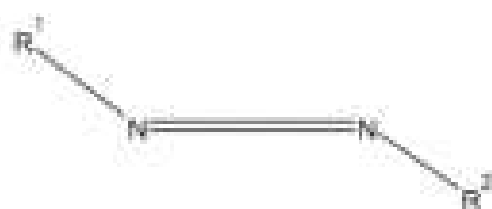
1. Sulfónico, los cuales permiten la solubilidad del colorante en agua.
2. Cloro, Bromo y Yodo, estos tres tienen la capacidad de proporcionar estabilidad a los colorantes.
3. Carboxílico e hidroxilo los cuales dan carácter aniónico a la molécula.
4. Grupo aminico que proporciona el carácter catiónico.

Dentro de esta clasificación se tienen la familia de los colorantes azoicos, antraquinonas, ftalocianina, ion aril carbonilo, sulfuro, polimetilo y nitro (ordenado de mayor a menor importancia en la industria textil) (López et al., 2007). Los colorantes más utilizados en la industria, no sólo textil, sino también, cosmética, farmacéutica, alimenticia, papelera, etc., son los colorantes del tipo azo. La industria textil consume aproximadamente el 70% del total de colorantes reactivos con cromóforos de base azo producidos en el mercado siendo estos colorantes una materia prima de suma importancia en el proceso de manufacturación textil (Benkhaya et al., 2020).

### 1.1.3 Colorantes azoicos

Los colorantes tipo azo son ampliamente utilizados en la industria del teñido de fibras de celulosa y lana debido a su intensidad de color, bajo costo de síntesis y alta solidez al agua (Forgacs et al., 2004). Estos compuestos mantienen su color y estructura intactos frente a la exposición a la luz solar, el polvo, las bacterias y la humedad. Además, muestran una resistencia notable a la degradación microbiana en sistemas de tratamiento de agua residual (Álvarez, 2017).

Sin embargo, la alta resistencia de los compuestos azo también presenta un desafío en el tratamiento de aguas residuales textiles. Estos colorantes azoicos son sintéticos y se caracterizan por la presencia del grupo azo ( $-N=N-$ ) en su estructura molecular (ver Figura 4). Este grupo azo es uno de los más importantes en la química de colorantes y constituye aproximadamente entre el 60% y el 70% de todos los colorantes orgánicos producidos a nivel mundial (Drumond Chequer et al., 2013).



*Figura 4. Estructura general de los compuestos azoicos. R1 y R2 son el radical arilo o alquilo.*

La persistencia y estabilidad de los colorantes azo en los efluentes textiles plantean retos significativos para su eliminación eficiente y segura en los sistemas de tratamiento de aguas residuales. Su resistencia a la degradación biológica y química dificulta su eliminación completa, lo que puede resultar en la liberación de contaminantes en el medio ambiente acuático. Por lo tanto, la búsqueda de métodos eficaces y sostenibles para el tratamiento de aguas residuales textiles contaminadas con colorantes azo es de gran importancia. Es fundamental desarrollar nuevas tecnologías y procesos de degradación que permitan una eliminación efectiva de estos compuestos, garantizando así una reducción significativa de la contaminación y con un menor impacto ambiental.

Dentro de los colorantes azoicos se encuentra el colorante Reactivo Yellow 39 (ver Figura 5), el cual es el colorante estudiado en esta investigación.

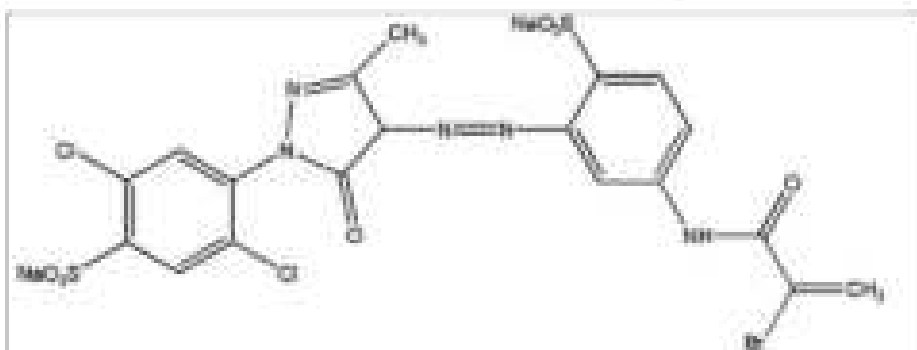


Figura 5. Estructura general del colorante Reactivo Yellow 39 ( $C_{20}H_{14}BrCl_2N_2Na_2O_6S_2$ ).

El colorante Reactivo Yellow 39, también conocido como C.I. Reactive Yellow 39, es un colorante reactivo ampliamente utilizado en la industria textil para la coloración de fibras celulósicas, como el algodón, la viscosa y el rayón. Pertenecen a la clase de los colorantes reactivos, que se caracterizan por formar enlaces covalentes con las fibras durante el proceso de tinción, lo que resulta en una buena solidez del color y resistencia al lavado. El Reactivo Yellow 39 tiene una tonalidad amarilla brillante y una alta solubilidad en agua, lo que facilita su aplicación en los procesos de tinte. Este colorante se adhiere químicamente a las fibras celulósicas mediante la formación de enlaces covalentes con grupos hidroxilo en las cadenas de celulosa, lo que garantiza una buena fijación del color (Asad et al., 2007).

Es importante destacar que este colorante puede presentar propiedades específicas de resistencia a la luz, al calor y a diferentes agentes químicos dependiendo de su formulación y características químicas específicas. Estas propiedades son de vital importancia para garantizar la durabilidad y estabilidad del color en los productos textiles teñidos con este colorante. En términos de tratamiento de aguas residuales textiles, el Reactivo Yellow 39 puede representar un desafío debido a su persistencia y resistencia a la degradación biológica. Por lo tanto, la búsqueda de métodos y tecnologías efectivas para la eliminación de este colorante de las aguas residuales es esencial para reducir su impacto ambiental.

## 1.2 Importancia del tratamiento de aguas residuales

Las aguas residuales de la industria textil se caracterizan por su color altamente visible (3000-4500 unidades ADMI), demanda química de oxígeno (COD) (800-1600 mg/l), pH alcalino (9-11) y sólidos totales (TS) (6000-7000 mg/l) (Manu & Chaudhari, 2002). Para que las aguas residuales de esta industria puedan ser desalojadas a los ríos y mares, o ser reutilizadas en el proceso se debe tratar el color presente (proveniente de la etapa de teñido) y las de sustancias orgánicas en agua.

Los colorantes azoicos han despertado llamados urgentes al tratamiento de los efluentes que contienen este tipo de colorantes para eliminarlos o convertirlos en productos útiles y seguros. Este tipo de colorantes por si solos no ocasionan directamente daños carcinogénicos o mutagénicos; pero al ser ingeridos por mamíferos, se degradan en el tracto intestinal y producen aminas alifáticas y aromáticas que si presentan estos efectos. La descarga de estos contaminantes a ecosistemas acuáticos impide el desarrollo de las plantas debido a que la coloración que producen inhibe la fotosíntesis (Cervantes, 2008). La mayoría de estos colorantes suelen ser tratados mediante los procesos convencionales de aguas residuales, al ser altamente resistentes a la luz, temperatura, lavado, etc., los colorantes persisten en el medio ambiente después de los tratamientos convencionales (Drumond Chequer et al., 2013).

Aproximadamente el 90 % de los colorantes reactivos pasarán por plantas de tratamiento de aguas residuales. Si los colorantes que se encuentran presentes en estas aguas no reciben un tratamiento adecuado, estos podrían permanecer en el medio ambiente durante largos periodos de tiempo, por ejemplo, la vida media del Reactive Blue 19 hidrolizado es de unos 46 años a pH 7 y 25 °C (Hao et al., 2000).

### 1.3 Tratamientos para aguas residuales textiles.

Se debe tener claro la diferencia entre los términos decoloración y degradación de colorantes. La decoloración implica eliminar visualmente el tono presente en la solución mediante alguna solución blanqueadora, sin embargo, es probable que la solución final contenga compuestos orgánicos incluso más tóxicos que los originales, debido a la posible formación de nuevos compuestos (Hao et al., 2000). Por otro lado, la degradación de colorantes convierte las moléculas complejas en moléculas más simples, que no contribuyen a la contaminación del agua al mismo tiempo que el tono visual desaparece. Los tratamientos convencionales para el tratamiento de aguas residuales se basan en la combinación de procesos físicos, biológicos y químicos. Una manera general de clasificar los tipos de tratamiento se basa en el grado de complejidad del mismo, este grado de complejidad va desde un nivel preliminar, primario, secundario, terciario o terciario avanzado (ver Tabla 2) (Fernández-Alba et al., 2006; Orellana, 2005).

En México la Norma Oficial Mexicana NOM-CCA-014-ECOL/1993 establece los límites máximos de contaminantes (ver Tabla 1) en las descargas de aguas residuales a cuerpos receptores provenientes de la industria textil, sin embargo, no existen leyes que regularicen la cantidad de colorantes presentes en el agua.

Tabla 1. Límites máximos permisibles según la NOM-CCA-014-ECOL/1993.

LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES	
PARÁMETROS	PROMEDIO DIARIO INSTANTANEO
pH	6-9
Demanda bioquímica de oxígeno (mg/L)	100-120
Demanda química de oxígeno (mg/L)	200-240
Sólidos sedimentables (mg/L)	1.0-1.2
Grasas y aceites	20-30
Sólidos suspendidos totales (mg/L)	100-120
Sulfuros (mg/L)	0.2-0.4
Fenoles (mg/L)	0.1-0.2



En la Tabla 2 se muestra de manera resumida los niveles de tratamiento de aguas residuales y los principales tipos de contaminantes removidos con cada uno de ellos para comprender mejor su clasificación.

*Tabla 2. Niveles de tratamiento de aguas residuales. [Elaboración propia] información tomada de: (Fernández-Albe et al., 2006; Orellana, 2005; Payatos et al., 2010).*

NIVEL	MECANISMO PRENOMINANTE	DESCRIPCIÓN GENERAL	CONTAMINANTES REMOVIDOS
Preliminar	Físico	No existe intervención de ningún agente químico o biológico. La finalidad de este tratamiento es retirar los sólidos con mayor densidad suspendidos en el agua residual.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Sólidos gruesos (basura, rocas)</li> <li>• Grasas</li> </ul>
Primario	Físico	Las operaciones unitarias en este tipo de tratamientos se basan en las características de las partículas (tamaño, densidad, forma, porosidad, etc.). Algunos procesos son: Sedimentación, decantación.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Sólidos suspendidos sedimentables</li> <li>• Materia orgánica suspendida (excepto materia coloidal o sustancias disueltas presentes en el agua)</li> </ul>
Terciario	Biológico o químico	<p>Dentro de este tipo se encuentran:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Resinas de intercambio de iones</li> <li>• Adsorción en carbón activo</li> <li>• Ultrafiltración</li> <li>• Desinfección, etc.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Nutrientes</li> <li>• Patógenos</li> <li>• Materia orgánica fina y soluble</li> <li>• Metales pesados</li> </ul>

## 1.4 Métodos de tratamiento físicos

### 1.4.1 Coagulación

La coagulación o floculación se aplica para el tratamiento de aguas residuales de la industria textil para eliminar la demanda química de oxígeno (DQO) y el color antes de recibir un tratamiento biológico (Papic, 2004). Este proceso consiste en combinar partículas insolubles y/o materia orgánica disuelta, la adición de un coagulante formará flóculos con los contaminantes orgánicos, estos flóculos se eliminan posteriormente mediante métodos como sedimentación y filtración (Renault et al., 2009). Los coagulantes son productos químicos que aportan una carga eléctrica contraria a la del coloide estos coagulantes se agregan al agua en forma líquida o en polvo, y actúan principalmente mediante dos mecanismos: neutralización de cargas y formación de puentes químicos, tienen como principal función desestabilizar las partículas en suspensión y producir flóculos como por ejemplo: sulfato de aluminio (alumbre)  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ , aluminato de sodio  $NaAlO_2$ , cloruro férrico  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ , sulfato ferroso  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ , sulfato férrico  $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$  (Hammami, 2008).

Una desventaja de este proceso es que genera enormes cantidades de lodos al final del tratamiento, lo que plantea problemas de manipulación y eliminación, (Manu & Chaudhari, 2002). Este tipo de tratamiento resulta ser poco efectivo debido a el costo añadido que se genera al realizar la eliminación del lodo generado en el proceso. Adicionalmente, la coagulación posee una eficiencia baja debido a que sólo se elimina aproximadamente un 50 % de los colorantes contenidos en la solución original (Hao & Kim, 2000).

### 1.4.2 Filtración

La filtración en el tratamiento de aguas residuales es un proceso mediante el cual se separan las partículas sólidas suspendidas y los contaminantes presentes en el agua residual mediante el paso del líquido a través de un medio poroso. Existen dos sistemas principales para la clasificación de este método: filtración por gravedad o

por presión (Fernández-Alba et al., 2006). A nivel industrial la filtración por membrana controlada por presión hidráulica es la más utilizada, dentro de esta clasificación se encuentra subdividida dependiendo del tamaño de partículas que se deseen filtrar: microfiltración, ultrafiltración, nano filtración y ósmosis inversa. La nanofiltración y la ósmosis inversa son los más adecuados para la reducción parcial del color y de las pequeñas moléculas orgánicas. La nanofiltración es utilizada principalmente en el tratamiento de colorantes reactivos, ya que actúa como un filtro molecular, por otro lado, la microfiltración retiene materiales coloidales como colorantes dispersos gracias a una membrana de pantalla (Hammami, 2008). Este tipo de tratamiento físico suele ser combinado con técnicas como lo son la coagulación y sedimentación para mejorar la eficiencia.

## **1.5 Métodos de tratamientos biológicos**

Los tratamientos biológicos son ampliamente utilizados en el tratamiento de aguas residuales para eliminar contaminantes orgánicos y nutrientes. Estos métodos aprovechan la actividad de microorganismos, como bacterias y hongos, para degradar los compuestos orgánicos presentes en el agua. Estos tratamientos se basan en la transformación microbiana de los colorantes aprovechando la actividad metabólica que los microorganismos poseen sobre ellos (Fernández-Alba et al., 2006). La materia orgánica (soluble y coloidal) y los compuestos que contengan nitrógeno y fósforo representan la fuente de energía que los microorganismos necesitan para sobrevivir y desarrollarse. Este método biológico puede clasificarse basándose en el tipo de bacteria que es utilizado en el proceso, existen sistemas aerobios, en los cuales es fundamental la presencia de  $O_2$  y los sistemas anaerobios, es decir, sin presencia de oxígeno.

En términos generales, podemos decir que los tratamientos aerobios degradan la materia orgánica y coloidal presentes en la solución a  $CO_2$  además de eliminar nutrientes como (N, P,  $SO_4$ ). Por otra parte, en los procesos anaerobios existe una relación simbiótica entre los microorganismos, se necesita de la intervención de bacterias facultativas y anaerobias estrictas, estas bacterias utilizan de manera

secuencial los productos generados por cada uno de los grupos presentes en el sistema. Este proceso tiene como ventaja la generación de un combustible, fundamentalmente compuesto por  $\text{CO}_2$  (20-40%) y  $\text{CH}_4$  (60-80%). Sin embargo, es un tratamiento que tiene elevados tiempos de residencia, por lo que, los reactores son diseñados con una concentración elevada de microorganismos para ser capaces de cumplir con el tiempo de residencia estimado (Jiménez, 2015).

## 1.6 Procesos de oxidación avanzada (POAs)

Las tecnologías de tratamiento fisicoquímico avanzadas existentes, solo pueden transferir contaminantes de una fase a otra en lugar de eliminar los contaminantes del cuerpo effluente (Ghazal et al., 2022). debido a esta complicación que presentan los tratamientos existentes se han desarrollado nuevos procesos que ayuden a contrarrestar la cantidad de desechos generados en los tratamientos. Dentro de los aspectos que se busca con los nuevos tratamientos están transformar las moléculas del contaminante en compuestos menos peligrosos, dentro de los procesos que se han desarrollado en las últimas décadas son los procesos de oxidación avanzada.

Los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs) son métodos de tratamiento de aguas residuales que involucran la generación de especies altamente reactivas de oxígeno, como radicales hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ) (ver Tabla 3), para degradar compuestos orgánicos recalcitrantes y contaminantes emergentes (Wang & Xu, 2012). Estos procesos aprovechan la capacidad oxidante de estas especies para romper enlaces químicos y convertir los contaminantes en compuestos más fácilmente biodegradables o menos tóxicos.

El radical hidroxilo ( $\text{OH}^*$ ) es el agente oxidante más utilizado en los POAs por ser un compuesto no selectivo, poseer una excelente capacidad oxidante (2.81 V), y presentar tiempos cortos de reacción. Durante este tratamiento el agente oxidante interactúa con los componentes orgánicos del medio para lograr la degradación deseada (Poyatos et al., 2010).

Tabla 3. Potenciales redox de algunos agentes oxidantes, donde ENH=Electrodo normal de hidrógeno (Gervasi, 2019).

Pareja REDOX	Reacción	Potencial (V/ENH) 25°C
$Cl_2/Cl^-$	$Cl_2(g) + 2e^- \rightarrow 2 Cl^-$	1.36
$Br_2/Br^-$	$Br_2(l) + 2e^- \rightarrow 2 Br^-$	1.06
$I_2/I^-$	$I_2 + 2e^- \rightarrow 2 I^-$	0.53
$OH^\bullet/H_2O$	$OH^\bullet + H^+ + e^- \rightarrow H_2O$	2.81
$O_3/O_2$	$O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow O_2 + H_2O$	2.07
$H_2O_2/H_2O$	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2 H_2O$	1.77
$MnO_4^-/Mn^{2+}$	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	1.51

De manera general, se puede describir el proceso de degradación de contaminantes por medio de los tratamientos POAs (Poyatos et al., 2010) mediante la ecuación 1:



Dentro de las ventajas que presentan los POAs se encuentran su amplia aplicación (tratamiento de suelos, purificación del aire, su fácil eficiencia en la eliminación de compuestos recalcitrantes, etc.) y los grandes volúmenes de aguas residuales que pueden ser tratados mediante este método (Gervasi, 2019).

Sin embargo, los POAs utilizan reactivos costosos como el peróxido de hidrógeno o el ozono, por lo que su uso se restringe a procesos donde otro tipo de tratamiento, como el biológico, no sea posible eliminar de manera eficiente los contaminantes.

Otra limitación que presentan estos métodos es su capacidad para tratar efluentes con concentraciones menores que 5 g/L de demanda química de oxígeno, ya que, en caso de tener concentraciones mayores a la especificada, se debe optar por otros tratamientos debido al consumo del agente oxidante, el cual se eleva en gran proporción generando un impacto negativo en los costos de separación (Fernández-Alba et al., 2006).

Los POAs se pueden agrupar según la naturaleza de la fase (homogénea o heterogénea) o según el método utilizado para producir los radicales hidroxilo: químico, fotoquímico, electroquímico, etc. Algunos de los principales mecanismos de generación de radicales hidroxilo incluyen:

1. Fotólisis directa: En la fotocatalisis heterogénea, los radicales hidroxilo se generan por la irradiación de un catalizador con luz ultravioleta (UV). El dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) es un catalizador comúnmente utilizado en este proceso. La luz UV excita el catalizador, generando pares de electrones y huecos en la estructura cristalina del  $\text{TiO}_2$ . Estos electrones y huecos reaccionan con moléculas de agua y oxígeno, produciendo radicales hidroxilo (Mills & Le Hunte, 1997).
2. Descomposición del peróxido de hidrógeno: En procesos como la ozonización y el proceso Fenton, los radicales hidroxilo se generan mediante la descomposición del peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). El ozono ( $\text{O}_3$ ) reacciona con el peróxido de hidrógeno, generando radicales hidroxilo junto con otras especies reactivas de oxígeno. En el proceso Fenton, la reacción entre el peróxido de hidrógeno y los iones de hierro ( $\text{Fe}^{2+}$ ) también conduce a la generación de radicales hidroxilo (Mills & Le Hunte, 1997; Von Gunten, 2003).
3. Cavitación acústica: En la combinación de peróxido de hidrógeno y ultrasonido, los radicales hidroxilo se generan debido al fenómeno de cavitación acústica. La aplicación de ultrasonido al peróxido de hidrógeno produce burbujas de gas que colapsan violentamente, generando altas temperaturas y presiones locales. Estas condiciones extremas favorecen la formación de radicales hidroxilo a partir de la descomposición del peróxido de hidrógeno (Bendicho & Lavilla, 2018).

De forma esquematizada los procesos de oxidación avanzada se pueden clasificar en procesos homogéneos o heterogéneos, como se muestra en la Figura 6.



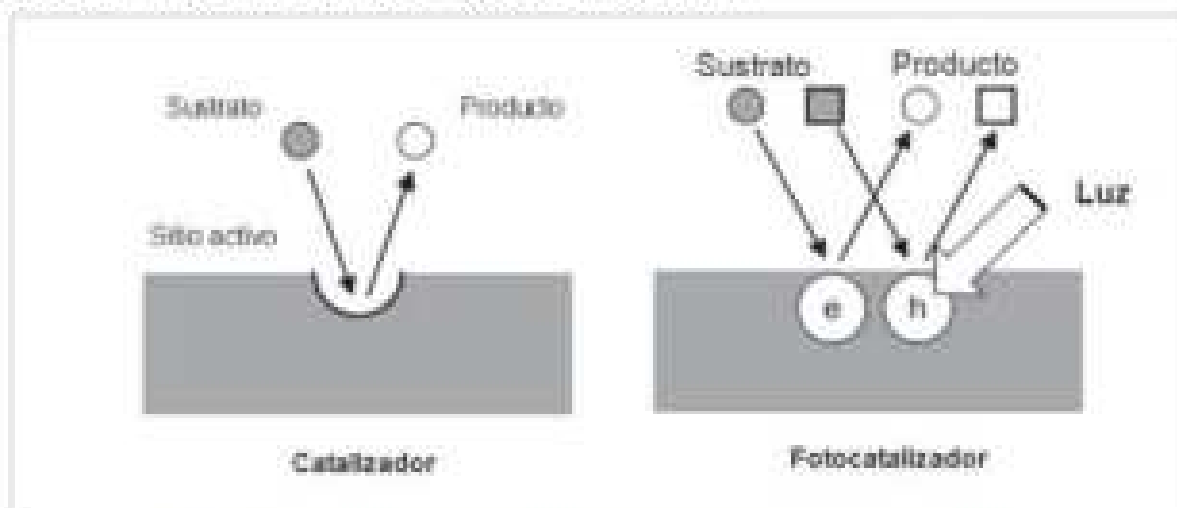
Figura 6. Clasificación general de los procesos de oxidación avanzada (Fernández-Albo et al., 2006; Poyatos et al., 2010).

Uno de los POAs más utilizados es la fotocatalisis heterogénea, que utiliza catalizadores como el dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) junto con la radiación ultravioleta (UV) para generar radicales hidroxilo que oxidan los contaminantes orgánicos. La fotocatalisis heterogénea es eficaz para la degradación de una amplia gama de compuestos orgánicos persistentes (Jiménez, 2015).

## 1.7 Fotocatálisis heterogénea

La fotocatálisis heterogénea ha sido objeto de gran interés en los últimos años debido a su potencial para abordar los problemas ambientales y energéticos globales. Algunas de las aplicaciones más prometedoras incluyen la eliminación de contaminantes orgánicos persistentes en aguas residuales. Es por ello por lo que en esta sección se hablará acerca de sus características y el principio de funcionamiento por el cual se rige.

La fotocatálisis heterogénea es un proceso que utiliza semiconductores para acelerar reacciones químicas utilizando la energía de la luz solar. Durante el proceso de fotocatálisis, la energía de la luz se absorbe por el semiconductor, lo que provoca la creación de pares electrón-hueco. Estos pares cargados pueden interactuar con los contaminantes presentes en el medio ambiente, lo que resulta en la eliminación de contaminantes y la producción de productos químicos útiles (Chen et al., 2020; Hoffmann et al., 1995). La fotocatálisis es un método útil en situaciones que el contaminante a eliminar no tiene la capacidad de capturar fotones por sí mismo y requiere de un catalizador que absorba la energía y promueva la oxidación (Montaña & Alfonso, 2009) (ver Figura 7).



*Figura 7. Diferencia entre un catalizador y foto catalizador (Dhteni, 2011).*



En la Figura 7 se observa la diferencia entre un catalizador y un fotocatalizador, el catalizador contiene sitios activos en los que el sustrato se convierte en un producto, mientras que en el fotocatalizador no existen sitios activos y es necesario la presencia de luz para obtener los productos de la reacción (Ohtani, 2011).

La eficiencia de este tipo de procesos está directamente relacionada con las propiedades químicas y físicas del catalizador, una de las más importantes es el área superficial del catalizador (usualmente en estado sólido), entre mayor área exista se tiene mayores velocidades de reacción. Por ejemplo, el caso de sílice-alúmina posee un área superficial de 300 m<sup>2</sup>/g por gramo (Gonzo, 2010). En catálisis heterogénea, los catalizadores desempeñan un papel fundamental al encontrarse en una fase distinta a los reactivos, permitiendo facilitar las reacciones químicas sin sufrir cambios en su composición. En este contexto, se emplean diversos tipos de catalizadores heterogéneos, los cuales se detallan en la Tabla 4, donde se destacan las sustancias más comúnmente utilizadas como catalizadores en este tipo de catálisis.

*Tabla 4. Clasificación de catalizadores según el tipo de componente principal (Misono, 2013).*

Clasificación de los catalizadores según los componentes principales.		
Componente principal	Reacción	Ejemplos de catalizador
Metales	Hidro/deshidrogenación	Pd/carbón, Ni
	Reformación	Pt-Re
	Oxidación-reducción	Pt, Pd
Óxidos metálicos semiconductores	Oxidación/selectiva	Mo, V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
	Oxidación/completa	Co, óxidos de Mn
	Hidro/deshidrogenación	Cr, óxidos de Fe
	Fotocatálisis	TiO <sub>2</sub> , GaN-ZnO
Elementos típicos	Ácido/base	Zeolitas, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Agentes biológicos	Hidratación, hidrólisis	Enzimas, bio-organismos, anticuerpos, DNA

La fotocatalisis heterogénea emplea semiconductores como catalizadores que se activan mediante la irradiación de luz. Los semiconductores son materiales que se encuentran en un punto intermedio entre los conductores, que permiten el flujo de electricidad sin resistencia, y los aislantes, que no permiten el paso de energía. A diferencia de los metales, los semiconductores permiten el flujo de electrones de manera menos eficiente. En la fotocatalisis heterogénea, se utilizan comúnmente semiconductores como óxidos (por ejemplo,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) y calcogenuros (como  $\text{ZnS}$  y  $\text{CdS}$ ) (Demenzain, 2016).

La Figura 8 representa la clasificación de los conductores tomando como base las bandas de energía que los materiales poseen. En la clasificación se encuentran: la banda de valencia, la cual se encuentra llena de electrones, la banda de conducción, que está totalmente vacía de electrones y la banda prohibida en la que no es posible que permanezca un electrón (Rodríguez, M & Barrera E, 2020).



Figura 8. Representación de las bandas para la clasificación de conductores (Rodríguez, M, 2020).

El proceso de fotocatalisis tiene como principio la generación del par electrón-hueco, la generación de dicho par comienza cuando el semiconductor es irradiado con energía igual o superior a la banda prohibida del material (ver Figura 8), los fotones incidentes son absorbidos por el material. Al absorberse dicho fotón, un electrón correspondiente a su banda de valencia pasará a la banda de conducción, este intercambio de electrón provoca que exista un hueco con carga positiva en la banda de valencia, a todos los pasos descritos anteriormente se le conoce como creación del par electrón-hueco (Forero & Ortiz, 2005; Yonar, 2011) (ver Figura 9).

Suponiendo que el semiconductor se encuentra en medio acuoso, los huecos en la superficie del material interactúan con el agua adsorbida sobre el catalizador, dando lugar a reacciones de oxidación del agua (formación del radical hidroxilo).

Por otro lado, los electrones que llegan a la superficie del semiconductor a través de reacciones de reducción del  $O_2$  disuelto en la solución, promueven la formación del radical superóxido ( $O_2^{\cdot -}$ ), estos radicales superóxido también pueden dar lugar a radicales hidroxilos. Los radicales hidroxilos producidos son extraordinariamente reactivos, y atacan a la mayor parte de los compuestos orgánicos destruyéndolos o transformándolos en  $CO_2$  y agua (Wang & Xu, 2012).

La generación del par electrón-hueco explica la absorción de los fotones y la distribución de los electrones en los diferentes estados electrónicos en la superficie del material, dicho fenómeno se resume en la ecuación (2) y de manera esquematizada en la Figura 9 (Ayoubi-Feiz et al., 2015).



Donde SC= Semiconductor,  $h\nu$ = radiación (luz visible o ultravioleta),  $(e^- + h^+)$ =electrón-hueco (Páez & Ocampo, 2006).

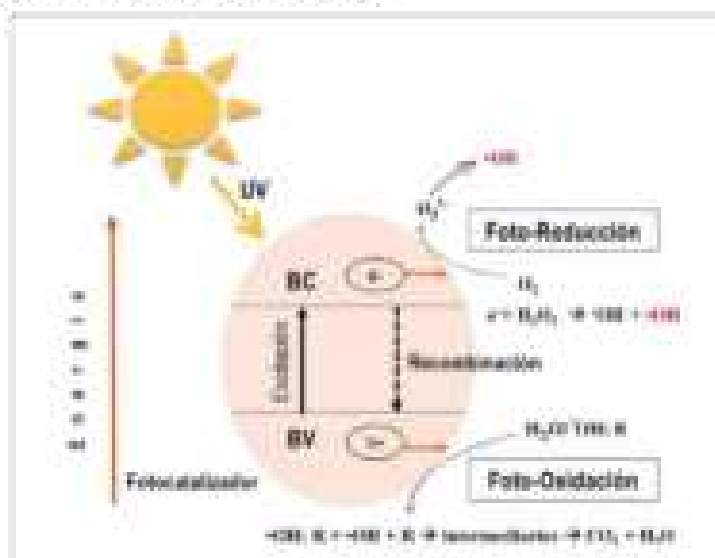


Figura 9. Representación del proceso fotocatalítico (Briener, 2020).

## 1.8 Proceso Fenton - Peróxido de hidrógeno y catalizador ( $H_2O_2/Fe^{3+}$ )

(Bilónes, 2020)

El proceso Fenton no implica la irradiación de luz, en comparación con otros procesos como la fotocatálisis con  $TiO_2$ . Algunos metales, son capaces de generar radicales hidroxilo al entrar en contacto con peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ), de estos metales el hierro es el más comúnmente utilizado. A este proceso también se le conoce como proceso Fenton, el  $H_2O_2$  reacciona con  $Fe^{2+}$  para generar especies reactivas más fuertes (radicales hidroxilos). Teniendo lugar al siguiente mecanismo (Deng & Zhao, 2015):



La reacción entre el peróxido de hidrógeno con el  $Fe$  (II) determina la velocidad con la que se forman los radicales en este sistema. En las ecuaciones (3) y (4) correspondientes al mecanismo se puede observar que los radicales hidroxilos pueden eliminarse al reaccionar con otros compuestos presentes en el medio, disminuyendo la concentración de dichos radicales, por ello es importante determinar la cantidad de flujo óptima de  $Fe^{2+}$  para minimizar la cantidad de componentes no deseables.

El flujo molar óptimo entre  $Fe^{2+}:H_2O_2$  según autores como Deng (2015) y Fernández-Alba (2006) típicamente este se encuentra en un rango de 1-10% con la finalidad de tener un control de la cantidad de componentes no deseables y poder mantener una velocidad de reacción considerable.

### 1.8.1 Influencia del pH en la reacción Foto-Fenton y derivados

La combinación de radiación UV con  $\text{Fe}^{2+}$  o  $\text{Fe}^{3+}$  aumenta la tasa de degradación del contaminante. Este POA se ve obstaculizado únicamente por la acumulación de iones  $\text{Fe}^{3+}$ , que son inhibidores del proceso. Durante este proceso, sin embargo, se reproducen más radicales hidroxilo a través de la regeneración fotoquímica por radiación UV/solar, de acuerdo con las siguientes reacciones (Pandis et al., 2022):



En el proceso Fenton y sus derivados (Foto-Fenton, electro-Fenton, etc.) el factor que tiene mayor influencia sobre la eficiencia del proceso es el pH. Estos procesos condiciones óptimas de pH se encuentran entre un rango de 2.5-3.0 (Hammami, 2008; Poyatos et al., 2010) . Para valores de pH mayores a 4, los iones férricos precipitan en forma de hidróxido  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , (ver Figura 10) mientras que a pH muy bajos las especies de hierro forman complejos estables con el peróxido de hidrógeno lo que produce la desactivación del catalizador (Pérez, 2002).

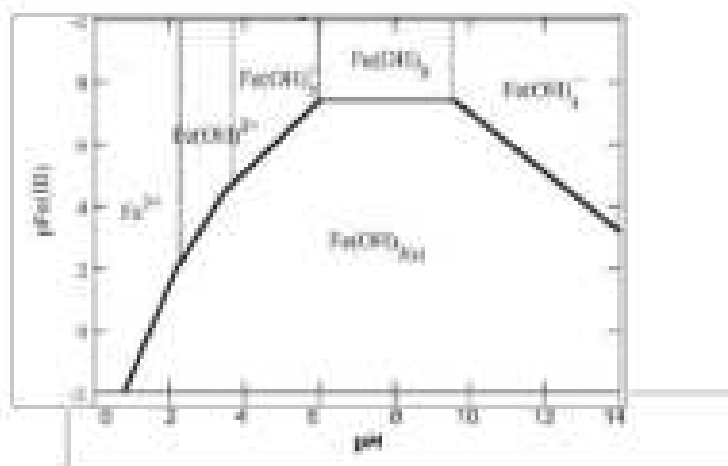


Figura 10. Diagrama de zona de predominio para la especie química  $\text{Fe(III)}$  en solución acuosa (Martínez-Huitle & Brillas, 2009).

Cuando hay una fuente de luz presente en el sistema, el proceso Foto-Fenton aumenta de manera positiva en comparación de un sistema con ausencia de fuente de energía. Este aumento de eficiencia en el sistema se debe principalmente a la regeneración de  $\text{Fe}_{2(\text{aq})}$  por efecto fotoquímico de la luz y la generación simultánea de radicales hidroxilo en el sistema (Chong et al., 2010). Este tratamiento basa la producción de radicales hidroxilos mediante el reactivo de Fenton acelerada con irradiación de luz ultravioleta-visible (longitudes de onda  $>300 \text{ nm}$ ) siguiendo el mecanismo de reacción descrito en el tratamiento de peróxido de hidrógeno y catalizador ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$ ) (Poyatos et al., 2010).

### 1.8.2 Aspectos cinéticos en fotocatalisis heterogénea

Los procesos foto catalíticos comprenden al menos de siete etapas (ver Figura 11) (Rodríguez, M & Barrera E, 2020).

1. Transportación del contaminante hacia la superficie del poro.
2. Difusión del contaminante al sitio activo
3. El proceso de adsorción del contaminante
4. Proceso foto catalítico y reacción
5. Desorción de los productos de la reacción
6. Difusión de los productos hacia la superficie del poro
7. Transporte de los productos generados al seno del fluido

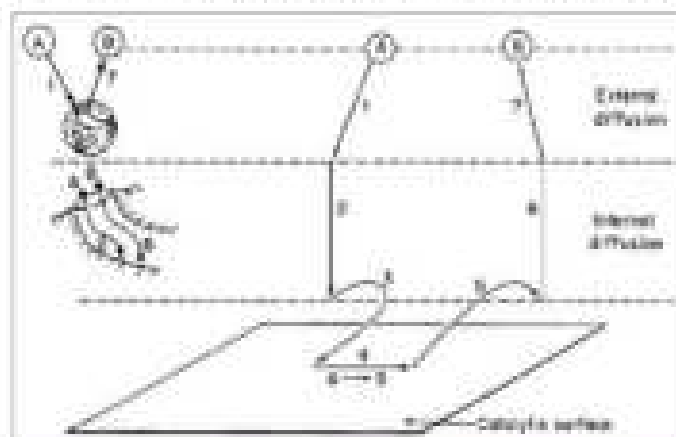


Figura 11. Etapas en una reacción fotocatalítica heterogénea (Fogler, 2008).

Para comprender el fenómeno que ocurre durante el proceso en la superficie del catalizador se han descrito dos principales mecanismos, el mecanismo de Eley Reidel y el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood (LH) descritos a continuación:

**a) Mecanismo de Eley Reidel**

Este mecanismo establece que las moléculas que se encuentran en el seno del fluido interactúan con los sitios activos del semiconductor o con especies previamente adsorbidas.

**b) Langmuir-Hinshelwood (LH)**

El modelo de Langmuir-Hinshelwood es un enfoque teórico utilizado para describir la cinética de reacciones fotocatalíticas, en particular aquellas que involucran la adsorción de compuestos en la superficie de un catalizador y la posterior reacción con especies reactivas generadas durante la fotocatalisis.

Este modelo se basa en los conceptos de la cinética química y la adsorción en superficies sólidas. Según el modelo de Langmuir-Hinshelwood, la velocidad de reacción de la fotocatalisis depende de la velocidad de adsorción de los compuestos reactivos en la superficie del catalizador y la velocidad de reacción de estos compuestos una vez adsorbidos. La adsorción generalmente sigue una isoterma de Langmuir, que describe la cantidad de compuesto adsorbido en función de la concentración en la fase líquida. El modelo de Langmuir-Hinshelwood es el más utilizado para explicar la cinética de reacción de los procesos catalíticos en fase heterogénea (Kumar et al., 2008). Se ha afirmado que una reacción fotocatalítica procede a través este mecanismo cuando existe una relación recíproca lineal (Ecuación 12) entre la velocidad de reacción y la concentración del sustrato de reacción en una solución. Estos resultados experimentales parecen seguir la siguiente ecuación (Ohtani, 2014).

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{krKC}{1 + KC} \quad (12)$$

En la ecuación (12) las variables  $r$ ,  $k_r$ ,  $K$  y  $C$  representan: la velocidad de reacción, constante de reacción, constante de adsorción del sistema y concentración de sustrato en equilibrio, respectivamente. En este mecanismo se supone una interacción entre las moléculas previamente adsorbidas y las especies presentes en la superficie, considera que el sistema se encuentra en un equilibrio dinámico y que la reacción ocurre únicamente sobre la superficie del catalizador (Rodríguez, M & Barrera E, 2020).

Una alternativa para estudiar el efecto de los oxidantes en la decoloración fotoelectrocatalítica es utilizando un nano-compuesto de placa de carbón activado  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  bajo luz visible, donde los principales objetivos se centran en la impregnación de nano-partículas de  $\text{TiO}_2$  con hematitas ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), en la inmovilización de las nano partículas en la superficie de la placa de carbón activado (ACP), y en el uso de oxidantes inorgánicos con aceptación eficiente de electrones para atrapar el  $e^-$  promovido de VB de  $\text{TiO}_2$ . El óxido de hierro ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) utilizado tiene una banda prohibida de 2.2 eV, por lo que es un sensibilizador apropiado para que el  $\text{TiO}_2$  mejore sus propiedades fotocatalíticas bajo irradiación con luz visible. Los datos experimentales revelaron que la tasa de decoloración de colorante Yellow 39 en todos los procesos obedeció a una cinética de pseudo primer orden. El análisis de cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS) se empleó para identificar los productos intermedios. Además, se propuso una ruta de degradación plausible mediante el mecanismo mostrado en la Figura 12 (Ayoubi-Feiz et al., 2015).



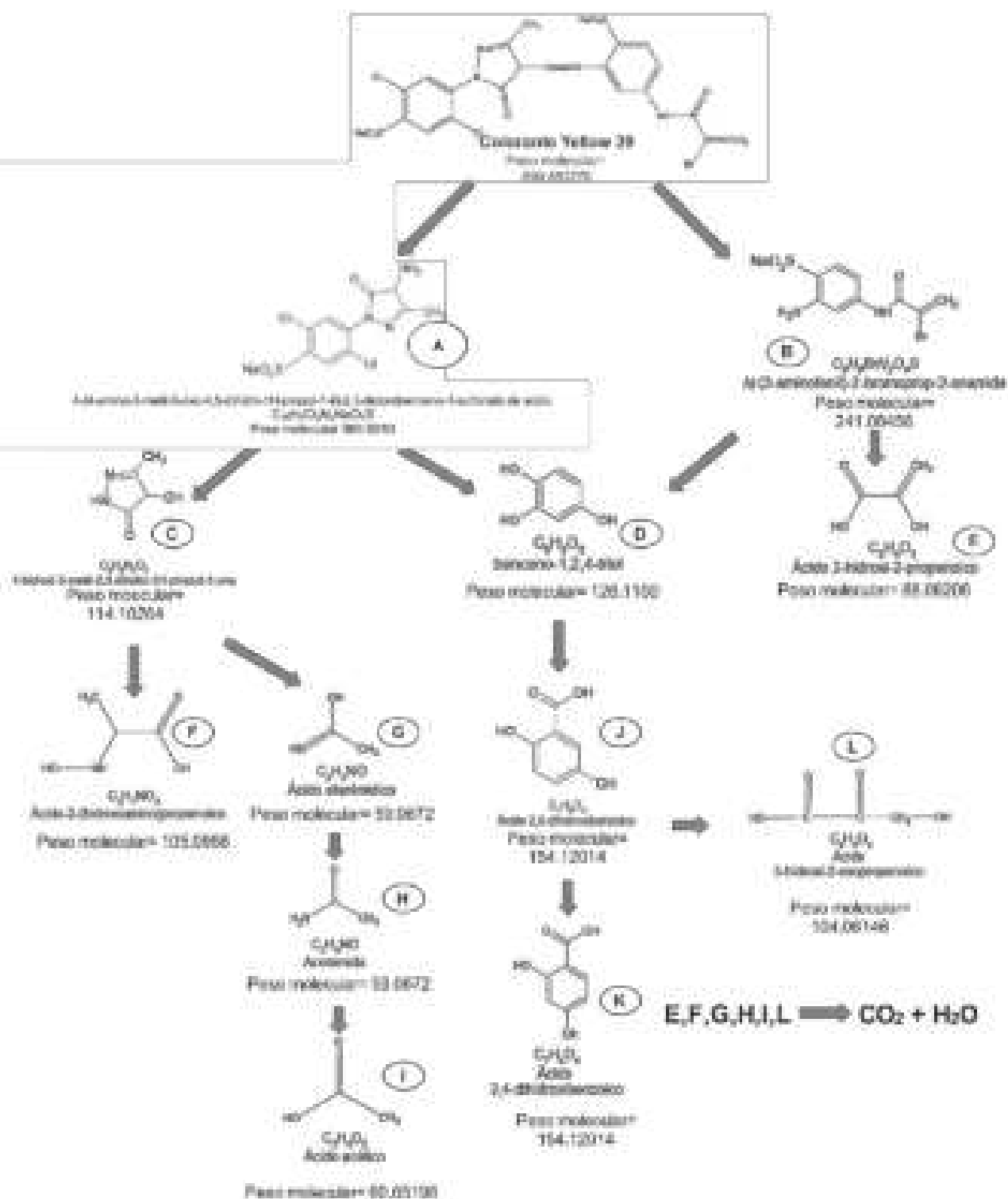


Figura 12. Probable mecanismo en la degradación del colorante Reactivo Yellow 39 (Ajayubi-Fau et al., 2015).

## 1.9 Zeolitas naturales

La palabra zeolita significa "piedra que hierve", de las raíces griegas zeo=hervir y lithos=piedra (Bosch P. & Schifter I., 1998). Las zeolitas naturales se forman como resultado del enfriamiento y cristalización de magma basáltico con alto contenido de sílice al ponerse en contacto con soluciones salinas y alcalinas. En México existen yacimientos de zeolitas naturales en los estados de Oaxaca, Sonora, Guanajuato, Puebla y San Luis Potosí (Pérez, 1996).

Para comprender lo que es la zeolita se recurrirá a la descripción de los silicatos. Un silicato es un material que contiene en su estructura un tetraedro de silicio ( $\text{SiO}_4$ )<sup>4-</sup> (ver Figura 13), la cual resulta ser la unidad fundamental de los silicatos. Cada unidad tetraédrica ( $\text{SiO}_4$ )<sup>4-</sup> se une a otros tetraedros mediante los oxígenos compartidos, formando estructuras en forma de cadenas, redes bidimensionales o láminas (Bosch P. et al., 2011) (ver Figura 13).

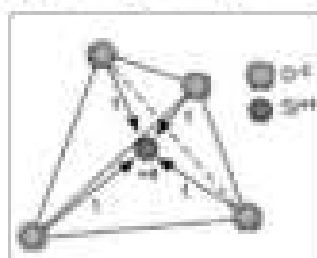
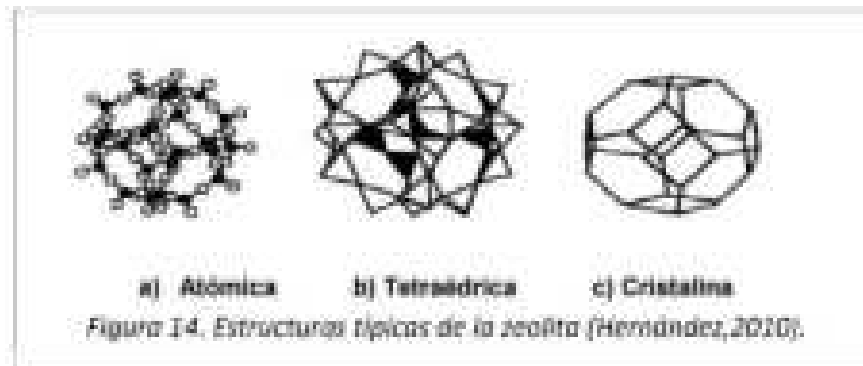


Figura 13. Estructura fundamental de los silicatos, tetraedro de silicio (Stephen A., 2014).

La Asociación Mineralógica Internacional (AMI) ha definido a la zeolita como una sustancia cristalina con una estructura constituida de una red de tetraedros enlazados, los tetraedros están formados por cuatro oxígenos alrededor de un catión ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$ , etc.). La presencia de los cationes en la estructura en la zeolita se debe a la presencia de silicio ( $\text{Si}^{4+}$ ) y aluminio ( $\text{Al}^{3+}$ ) en la molécula, ya que se busca compensar la carga con cationes debido a que el aluminio presenta una carga menor que el silicio, sin embargo estos cationes no pertenecen a la red ni construyen las unidades tetraédricas (Fernández, F., 2015).



La red formada por las zeolitas tiene carácter tridimensional, donde las unidades tetraédricas forman cavidades y/o poros de dimensiones moleculares, que son ocupadas por iones grandes y moléculas de agua que permiten el intercambio iónico y la deshidratación reversible (Bosch P. & Schiffler I., 1998). La composición de las zeolitas está representada por la ecuación:

$$M_{x/n}[(Al_2O_3)_x(SiO_2)_y] \cdot wH_2O \quad (13)$$

Donde M representa los cationes intercambiables (usualmente elementos del grupo I y II de la tabla periódica), a su vez M también puede ser sustituido por otros cationes orgánicos, metales y no metales para balancear la carga de la molécula. w es el número de moléculas de agua, x/y es la relación atómica de Si/Al, dicha relación suele tener valores de 1 a 5 dependiendo de la estructura presente.

La clinoptilolita, es una zeolita natural muy abundante en la naturaleza, posee la siguiente fórmula general (ecuación 14) de acuerdo con la Asociación Mineralógica Internacional:

$$(Na, K, Ca_{0.5}, Sr_{0.5}, Ba_{0.5}, Mg_{0.5})_x(Al_{10}, Si_{10}, O_{72}) \sim 20H_2O \quad (14)$$

La fórmula estructural que representa una celda unitaria cristalográfica en las zeolitas se encuentra expresada por la ecuación (15).

$$M_{x/n}[(AlO_3)_x(SiO_2)_y] \cdot wH_2O \quad (15)$$

Dónde: n es la valencia del catión M, w es el número de moléculas de H<sub>2</sub>O por celda unitaria, x es el número total de tetraedros de aluminio por celda unitaria y los de silicio, la relación y/x puede adquirir valores distintos dependiendo del tipo de zeolita y representar un comportamiento característico del material (Fernández, F., 2015).

### 1.9.1 Clasificación de las zeolitas

Los poros presentes en las zeolitas juegan un papel importante en el momento de su aplicación, ya que, sólo entrarán en ellos las moléculas que sean de igual o menor tamaño que dicho poro (ver Tabla 5).

*Tabla 5. Clasificación por tamaño de poro de las zeolitas (Hernández, 2010)*

	Átomos que forman la abertura	Diámetro de poro (θ) (Å)
Poro extragrande	18	$\theta > 9$
Poro grande	12	$6 < \theta < 9$
Poro mediano	10	$5 < \theta < 6$
Poro pequeño	8	$3 < \theta < 5$

### 1.9.2 Propiedades de las zeolitas naturales

Las aplicaciones industriales de las zeolitas son consecuencia de las propiedades fisicoquímicas derivadas de la estructura cristalina con amplios canales y poros que permiten el paso de iones y moléculas. Gracias a dichas propiedades su uso como intercambiador iónico, catalizador, purificador de agua, agregados en fertilizantes ha sido de gran interés durante los últimos años (Pérez, 1996). Las propiedades más importantes de las zeolitas naturales son: la adsorción, la actividad catalítica y el intercambio iónico.

- a. **Adsorción:** Debido a la estructura micro porosa que posee la zeolita es utilizada como adsorbente en procesos de separación, los microporos presentes en el material son de dimensiones moleculares, por lo que las zeolitas presentan una adsorción fina, dependiendo del tamaño del poro y la molécula a adsorber. (Pérez, 1996)

A condiciones normales de presión y temperatura, la cavidad central del material, así como sus canales, están repletos de moléculas de agua las cuales rodean a los cationes intercambiables. Si el agua es desplazada a temperatura adecuada (según el tipo de zeolita), el material es capaz de

adsorber moléculas cuyo diámetro sea inferior al de la cavidad central (Hernández, 2010)

**b. Actividad catalítica:**

Una de las principales aplicaciones de las zeolitas es la catálisis debido a que poseen:

- Estructura cristalina bien definida.
- Elevada superficie específica.
- En las zeolitas sintéticas los poros de su estructura se encuentran definidos, perfectamente y en las naturales sus propiedades son mayormente heterogéneas.

De los usos catalíticos más comunes de este material se encuentran los siguientes: hidrodesintegración, alquilación, isomerización, hidrogenación reformación (Pérez, 1996).

Como se explicó anteriormente el material posee un defecto de carga en la estructura, el cual es compensado por los cationes ( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Li^+$ ), lo que provoca la aparición de centros ácidos en la estructura del material.

**c. Intercambio iónico:** Las zeolitas son un material excelente para el intercambio de cationes, pueden retener ciertos cationes y liberar otros. La condición para que dichos cationes puedan ser intercambiados, es que, deben ser lo suficientemente pequeños para entrar en el material. La capacidad de intercambio de una zeolita depende fundamentalmente de la mayor o menor proporción de aluminio en su estructura, mostrando cada tipo de zeolita una selectividad diferente hacia determinados cationes (Curi et al., 2005).

Dentro de los principales usos de la zeolita como intercambiador iónico está la agricultura, ya que puede enriquecer el suelo con minerales ricos en compuestos nitrogenados, también es útil en el ablandamiento de aguas, la zeolita tiene la capacidad de retener iones de calcio y magnesio que endurecen el agua (Bosch P. et al., 2011).

## 1.10 Técnicas de caracterización de la zeolita

### 1.10.1 Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica que produce imágenes de alta resolución (difragtogramas) de una superficie cristalina sólida, estas imágenes se generan debido a las iteraciones de los electrones presentes en la muestra al ser sometidos con un haz de rayos X a una determinada longitud de onda. Esta técnica se basa en la dispersión de la energía suministrada y la interferencia que generan los átomos en el material, ya que, cada uno de ellos dispersa en determinada dirección dicha energía. En determinadas direcciones del espacio, los rayos dispersos están en fase y producen interferencia constructiva de ondas y es en estas direcciones en donde se observan máximos de intensidad en la difracción (Tsuruta & Johnson, 2006).

Esta técnica se puede describir mediante la Ley de Bragg (ecuación 16):

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (16)$$

Dónde:  $n$  es el orden de reflexión (número entero),  $\lambda$  = longitud de onda,  $d$ = distancia entre los planos de la red cristalina del material, y  $\theta$ = el ángulo que los rayos incidentes y los planos de dispersión que forman (Jiménez, 2015) (ver Figura 15).

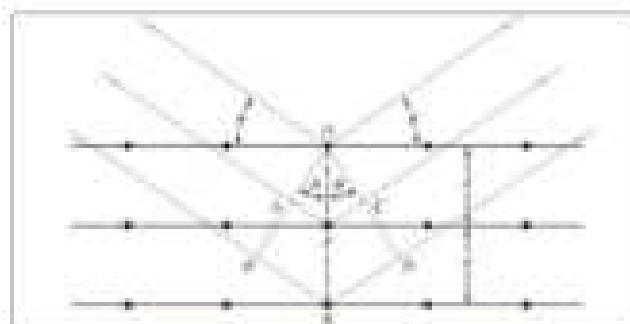


Figura 15. Representación de Ley de Bragg (Skoog, 2001)

Este tipo de análisis utiliza radiación monocromática y la muestra debe ser finamente pulverizada. La muestra se coloca en un porta muestras de vidrio y esta gira según la trayectoria del haz de rayos X mientras que el detector del equipo gira alrededor de la muestra para registrar las señales que se presentan durante el análisis (López, 2018).

## 1.11 Métodos analíticos

Los productos intermedios en una reacción de catálisis heterogénea son compuestos superficiales con una vida corta y con una concentración muy baja, por lo que, no pueden ser cuantificados mediante métodos analíticos estándares (Gonzo, 2010), sin embargo, estos compuestos pueden ser identificados mediante técnicas analíticas avanzadas como lo son la espectroscopia infrarroja, cromatografía de líquidos, espectroscopia de masas y mediante UV/VIS.

### 1.11.1 Espectroscopia UV/VIS

La espectroscopia de absorción molecular se basa en la radiación y la interacción de la materia, estas interacciones pueden ocurrir mediante distintos procesos como: reflexión, absorción, fluorescencia, etc. En el caso de espectroscopia UV/VIS se mide la cantidad de transmitancia o de absorción en la que los electrones de valencia de las moléculas, al ser incididas por un haz de luz, cuya región es de 160 a 780 nm, provoca que los electrones aumenten su energía y sean excitados a niveles de energía superiores (Rubinson, 2001).

La transición electrónica más común en este tipo de espectroscopia es de HOMO (orbital ocupado de mayor energía) a LUMO (orbital desocupado de menor energía). Dentro de estos cambios en los orbitales de energía se encuentran algunos de los siguientes ejemplos: transición de  $\pi$  a  $\pi^*$  (etileno:  $\lambda=165$  nm, 727 kJ/mol; benceno:  $\lambda=256$  nm, 469 kJ/mol), entre mayor cantidad de enlaces dobles conjugados mayor es la longitud de onda de la luz absorbida.

La absorción de radiación UV/VIS de onda larga está restringida a un número limitado de grupos funcionales (cromóforos) que contienen electrones de valencia con energías de excitación relativamente bajas.

Para medir la concentración (C) de una muestra absorbente se sabe que esta concentración se encuentra relacionada de manera lineal con la absorbancia, dicha relación se representa mediante la ecuación matemática de la ley de Beer (ver Ecuación 17) (Skoog, 2001).

$$A = \log T = \log \frac{P_0}{P} = \boxed{abc} \quad (17)$$

Donde A =absorbancia, T=Transmitancia, b= camino óptico de la radiación, c=concentración,  $P_0, P$  = potencia radiante que incide en el detector por  $\text{cm}^2/\text{s}$ .

## 1.12 Estudio cinético de la reacción

De acuerdo con uno de los postulados generales de la catálisis heterogénea, al menos uno de los reactivos debe ser adsorbido por el catalizador. Por lo tanto, todas las reacciones heterogéneas se producen en al menos dos etapas, y se concluye que esta no puede ser de orden elemental.

En términos generales, la teoría del Estado Transiente o del Complejo Activo establece que la expresión de la velocidad está dada por el producto de una constante por la concentración de las actividades de las sustancias elevada a sus respectivos coeficientes estequiométricos de la siguiente manera:

$$-r_d = -\frac{dC_A}{dt} = k_d C_A^{\alpha} C_B^{\beta} \quad (18)$$

Donde  $r_d$  = reacción directa, k= constante de velocidad y  $n=\alpha+\beta$ , el término n se conoce como el orden de la reacción (Gonzo, 2010).

La constante de la velocidad de reacción es proporcional a la concentración de cada reactivo, elevado a  $\alpha$  y  $\beta$ , recordando que una reacción química sigue la siguiente expresión:



La ecuación anterior puede expresarse en términos de velocidad de reacción como:

$$-r_A = [A]^{\alpha} [B]^{\beta} \quad (20)$$

Para eliminar el signo de proporcionalidad hay que introducir la constante Kc, denominada coeficiente cinético.



### 1.13.2 Método diferencial analítico

Para la ecuación de velocidad de reacción en términos de concentración, expresada en forma diferencial (ver Ecuación 21):

$$\frac{\Delta C_A}{dt} = \frac{\Delta X_A}{dt} \quad (21)$$

Y considerando que los datos son de la forma  $(t/C_A, t/C_A, t/P_A)$ , los pasos para encontrar la ecuación cinética son los siguientes:

1. Proponer el modelo cinético

Por ejemplo:  $nA \rightarrow P$ , modelo cinético:  $-r_A = kC_A^n$  (22)

2. Se linealiza la ecuación con una línea recta ( $y = b + mx$ ) aplicando logaritmos

$$\ln \frac{\Delta C_A}{t} = \ln(k) + n \ln(\overline{C}_A) \quad (23)$$

3. Calcular el gradiente de concentraciones con base en los datos experimentales con el uso de las siguientes fórmulas:

$$\Delta C_A = C_{i+1} - C_i \quad (24)$$

$$\overline{C}_A = \frac{(C_i + C_{i+1})}{2} \quad (25)$$

4. Calcular el gradiente de tiempo

$$\Delta t = t_{i+1} - t_i \quad (26)$$

5. Retomando la ecuación linealizada se calcula  $x = \ln(\overline{C}_A)$ ,  $y = \ln - \frac{\Delta C_A}{t}$  se realiza una regresión lineal para encontrar el valor de la ordenada en el origen y el valor de la pendiente.

$$\underbrace{\ln \frac{\Delta C_A}{t}}_y = \underbrace{\ln(k)}_b + n \underbrace{\ln(\overline{C}_A)}_x \quad (27)$$

Por lo tanto,  $m=n$  y  $k=e^b$

# **CAPÍTULO 2 METODOLOGÍA**

Esta parte experimental se diseñó con el objetivo de investigar y analizar la degradación del colorante Reactivo Yellow 39 presente en los residuos textiles utilizando el reactivo Foto-Fenton y zeolita natural como soporte de catalizador ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{Zeolita}$ ). Se muestra una descripción detallada de los reactivos utilizados, el montaje completo del experimento y de toda la metodología utilizada para la recolección de datos experimentales. En la Tabla 6 se tiene el listado de reactivos utilizados para la reacción.

## 2.1 Reactivos utilizados para la investigación

Tabla 6. Listado de reactivos utilizados en la experimentación. [Elaboración propia]

LISTADO DE REACTIVOS			
NOMBRE	FÓRMULA	MARCA	PUREZA (%)
Colorante Yellow 39	$\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{BrCl}_2\text{N}_5\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_2$	INDEX	N/A
Ácido clorhídrico	$\text{HCl}$	Meyer	36.5
Cloruro férrico	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Meyer	97.0
Agua desionizada	$\text{H}_2\text{O}$	Meyer	100
Peróxido de hidrógeno	$\text{H}_2\text{O}_2$	Baker México	30
Zeolita natural	$\text{Na}_2(\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{42})_{24}\text{H}_2\text{O}$	Origen: Puebla, México.	BAJA
Semillas Lactuca sativa	N/A	Floraphil	N/A

## 2.2 Listado de equipo utilizado para la experimentación.

Para la experimentación de esta investigación, los instrumentos de laboratorio desempeñan un papel crucial en la realización de pruebas controladas, en la medición de variables y el análisis de resultados. Estos elementos son esenciales para comprender a fondo los mecanismos de decoloración y la evaluación de la eficiencia del método propuesto ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}/\text{Zeolita}$ ). La Tabla 7 muestra los instrumentos utilizados en esta investigación, detallando el modelo, la marca y el país de origen de cada uno de ellos. Esta información proporciona una visión clara de los recursos técnicos empleados en el estudio.

Tabla 7. Listado de equipos utilizados durante la experimentación. (Elaboración propia)

Nombre	Modelo	Marca	País de origen
Balanza analítica	Explorer	OHAUS	Alemania
Espectrofotómetro UV	NanoDrop One	Thermo Scientific	Estados Unidos
Parilla con agitación magnética	C-MAG HS 7	IKA	Estados Unidos
Potenciómetro	HI 8014	HANNA	Romania
Sistema de purificación de agua milliQ	Simplicity UV	MISONIX	Estados Unidos
Controlador de temperatura	Polyscience	PolyScience	Estado Unidos
Espectrómetro de masas	Solarix XR	Bruker	Alemania
Lámpara UV/VIS	13 watts	Lumiacion	China

## **2.3 Difracción de Rayos X**

Con la finalidad de conocer la composición de la zeolita natural obtenida de la región de Tehuacán, Puebla y la pureza con la que cuenta dicho mineral se realizó un análisis de polvos mediante difracción de Rayos X utilizando un difractómetro SIEMENS D500 con colimadores (5 mm – 1 mm) placas de acero. Las condiciones de operación para dicho análisis fueron las siguientes: voltaje de 35 kV, corriente de 25 mA, velocidad de escaneo de 2°/min, un incremento de paso de 0.02° y un intervalo  $2\theta$  (0-60°).

## **2.4 Prueba de Microscopía de Electrónica de Barrido (SEM)**

Equipo utilizado: Microscopio electrónico de barrido JSM-360 con filamento de tungsteno.

Voltaje de aceleración: 16 KV, con 15 mm de distancia de trabajo entre la muestra (substrato) y la fuente del haz de electrones (filamento).

## 2.5 Esquema de experimentación

En la Figura 16 se describe de manera general el proceso de experimentación llevado a cabo en la degradación del colorante reactivo Yellow 39.

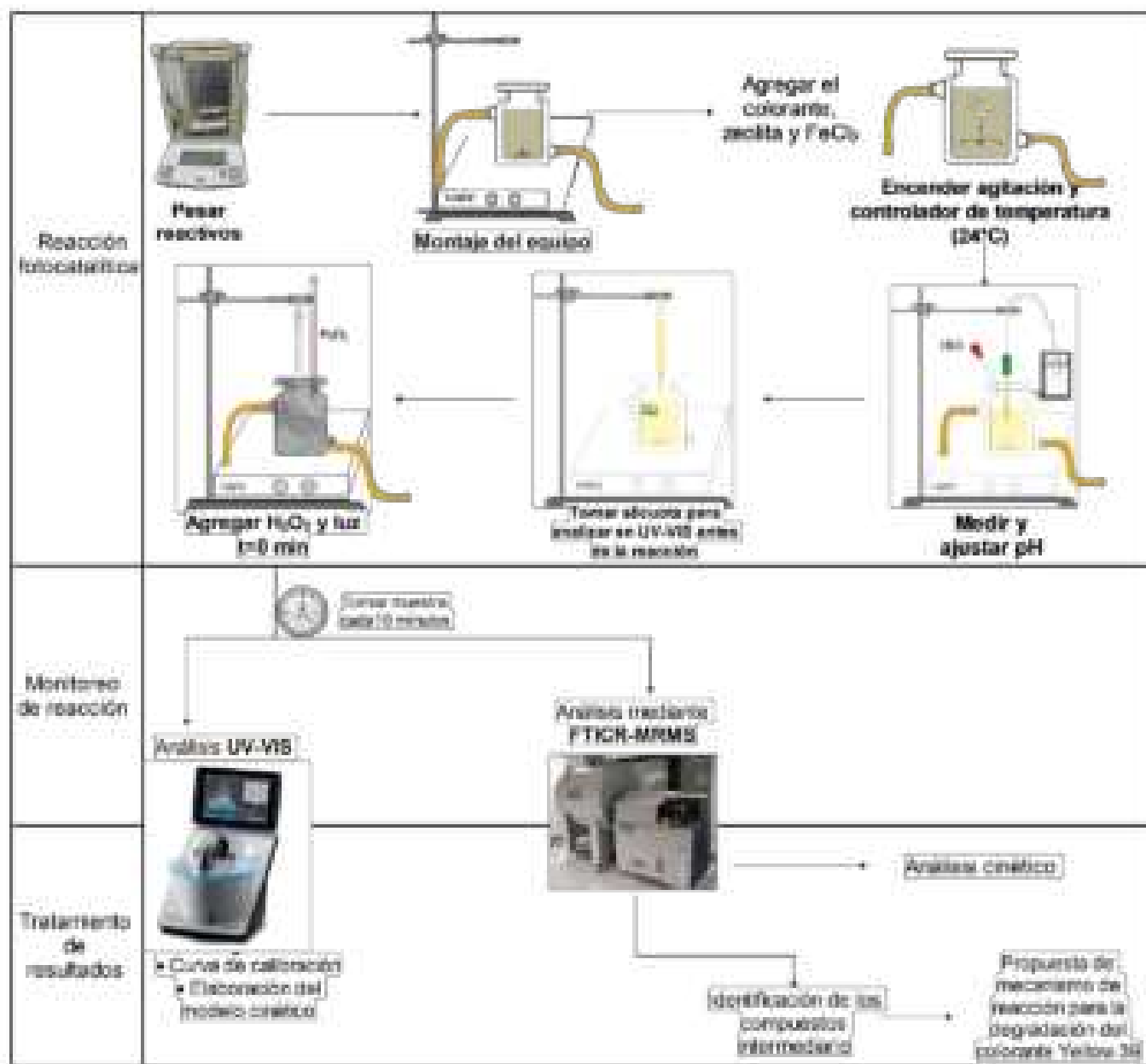


Figura 16. Diagrama general de la experimentación en la degradación del colorante Reactivo Yellow 39. [Fuente propia]

## 2.6 Condiciones de la reacción fotocatalítica

El proceso de fotocatalisis se realizó en un reactor cilíndrico encamisado tipo Batch, bajo las siguientes condiciones:

1. La zeolita utilizada para esta investigación se obtuvo de un yacimiento en la región de Tehuacán, Puebla, México.
2. Volumen de reacción: 350 ml.
3. Temperatura controlada de reacción = 24°C
4. Velocidad de agitación: 550 rpm.
5. pH = 2.5, utilizando HCl como agente controlador.
6. Tiempo de reacción= 70 minutos
7. El reactor fue cubierto con papel aluminio para evitar que la luz se disperse. (Figura 17)



*Figura 17. Montaje y reacción fotocatalítica del Colorante Yellow 39 (Elaboración propia)*

## 2.7 Esquema del desarrollo experimental de la reacción fotocatalítica.

En la Figura 18 se presenta un diagrama de flujo de cada una de las etapas desarrolladas durante el experimento.

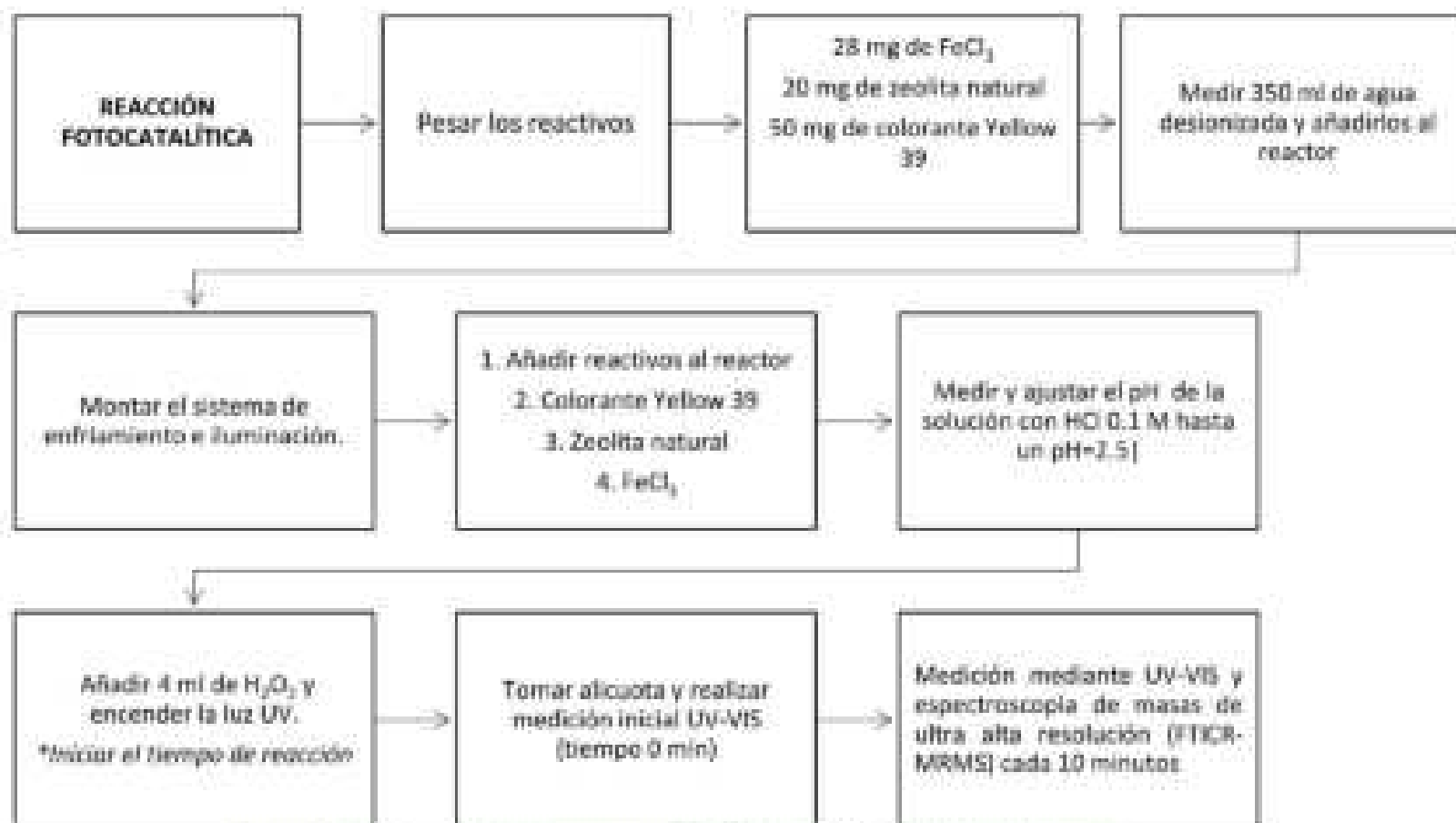
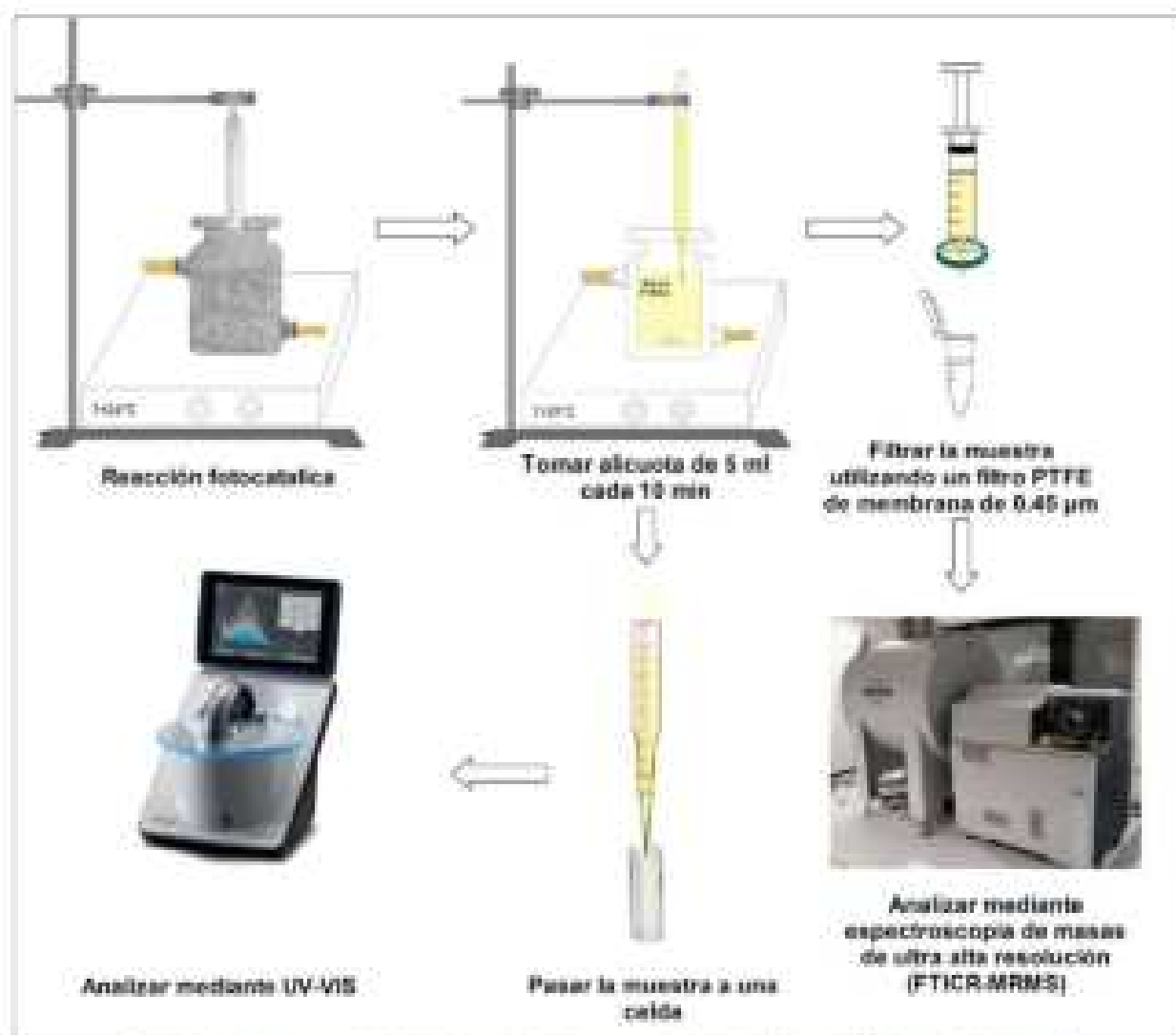


Figura 18. Diagrama de bloques reacción fotocatalítica. [Elaboración propia]



## 2.8 Monitoreo de la reacción mediante UV/VIS y espectroscopia de masas de ultra alta resolución (FTICR-MRMS).



*Figura 19. Diagrama del monitoreo de la reacción fotocatalítica. [Elaboración propia].*

## 2.9 Elaboración de la curva de calibración UV/VIS

Para la elaboración de la curva de calibración se prepararon 8 soluciones del colorante Reactivo Yellow 39 a concentraciones de 5, 10, 25, 50, 75, 100, 150 ppm. El objetivo de la curva de calibración es determinar la relación entre la absorbancia medida en el instrumento y la concentración del colorante de acuerdo con la Ley de Beer-Lambert.



Figura 20. Diagrama de la elaboración de curva de calibración. [Elaboración propia].

## 2.10 Prueba de Germinación

El producto resultante de la reacción fotocatalítica investigada en este estudio se utilizó para realizar una prueba de germinación de semillas de lechuga romana, la cual sirvió como parámetro para evaluar la compatibilidad de la solución final con el medio ambiente. La solución final de la reacción presentaba un pH de 2.4. Por lo tanto, se prepararon tres soluciones diferentes para la prueba: una solución con colorante Reactivo Yellow 39 (150 ppm), la solución final con pH de 2.4 y la solución final con pH ajustado a 7.

El experimento se realizó en triplicado para cada una de las soluciones, siguiendo el procedimiento descrito en la Figura 21. Las semillas utilizadas corresponden a la especie *Lactuca sativa*, suministradas por la marca FLORAPHIL.

Procedimiento:

1. Lavar tres cajas Petri.
2. Esterilizar dos cajas Petri en la autoclave.
3. Cortar y colocar un círculo de papel filtro en la caja Petri.
4. Colocar una capa de aproximadamente 1cm de ancho de algodón.
5. Colocar 50 semillas de lechuga en la caja Petri.
6. Ajustar pH de la solución final con NaOH hasta un pH igual a 7.0.
7. Roclar cada caja Petri con la solución correspondiente (colorante, solución final pH=2.4 o solución final pH=7.0) hasta humedecer por completo durante 12 días cada 8 horas.

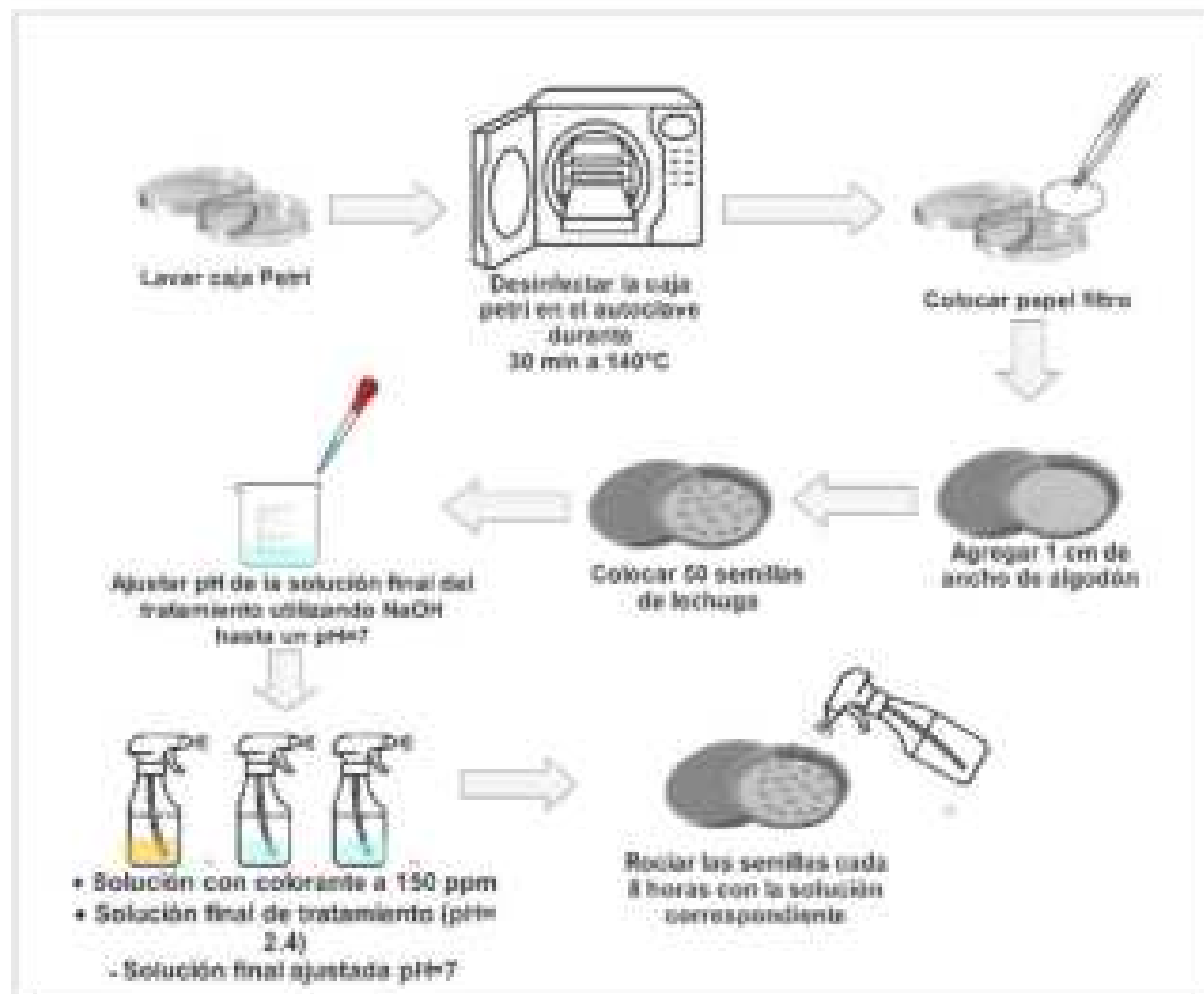


Figura 21. Prueba de germinación en semillas de lechuga romana [Elaboración propia].

# **CAPÍTULO 3**

## **RESULTADOS Y**

## **DISCUSIÓN**

### 3.1 Resultados del análisis de Difracción de Rayos X (DRX).

Para la identificación de las fases presentes en el mineral utilizado en la investigación se realizó una comparativa entre los picos característicos obtenidos en el análisis de DRX utilizando los patrones proporcionados por JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) para las siguientes fases: Clinoptilolita, heulandita, mordenita, erionita, sanidina (feldespato) y cuarzo, respectivamente (Ver Tabla 8). Se tomaron en cuenta los picos que presentan mayor intensidad señalados en el anexo 3.3 de este documento con la finalidad de identificar al menos 3 de dichos valores en el espectro obtenido de la zeolita natural.

*Tabla 8. Lista de patrones proporcionados por JCPDS [Elaboración propia]*

Fase	Código JCPDS
Clinoptilolita	00-025-1349
Erionita	00-022-0854
Heulandita	00-021-131
Mordenita	00-029-1257
Feldespato	00-025-0618
Cuarzo	00-033-1161

En la Figura 22 se identificaron como principales fases la clinoptilolita y heulandita, los picos que presentan mayor intensidad corresponden a la clinoptilolita (2 $\theta$  a 22.37, 9.831, 25.07, 26.32, 30.02), mientras que compuestos como la sanidina (feldespato), cuarzo se encuentran en cantidades muy pequeñas, por lo que podrían considerarse impurezas en el material. Por otra parte, para la fase de mordenita y erionita se encuentran como fase minoritaria. La información que se reporta en la investigación descrita por (Domenzain, 2016), quien también realizó estudios con zeolita natural de esta región del país muestra resultados semejantes a los obtenidos en esta investigación.

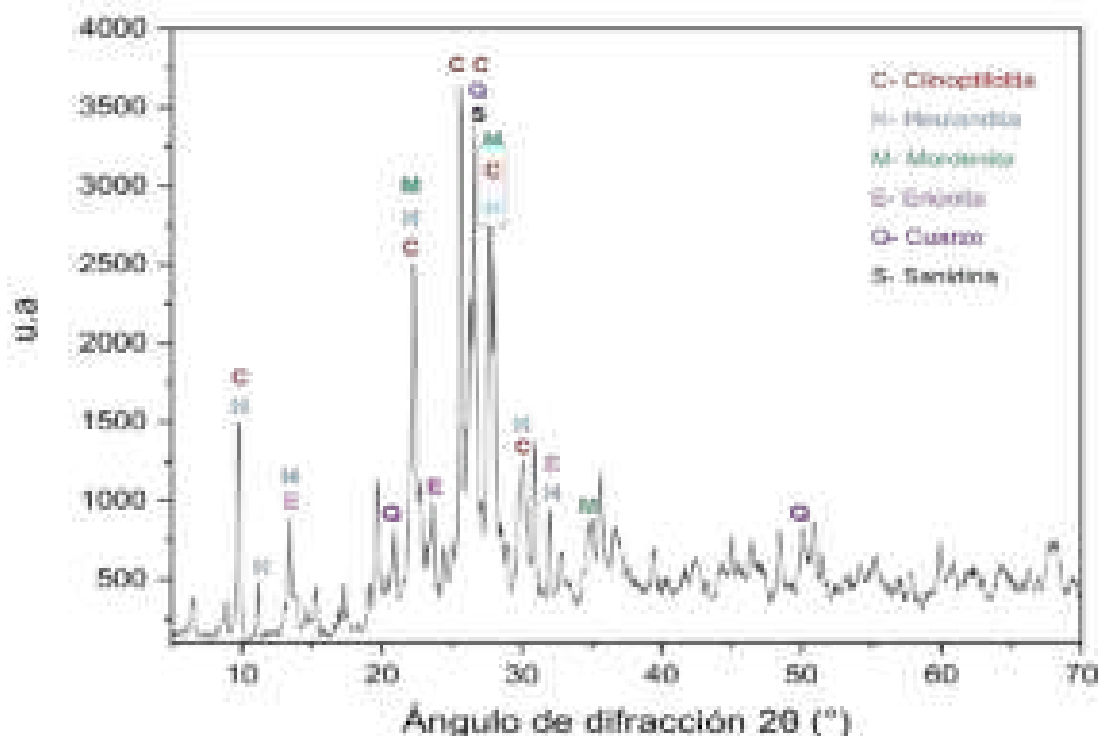


Figura 23. Patrones de DRX de la zeolita natural identificación de fases C: Clinoptilolita; H: Heulandita; E: Erlonita; S: Sanidina (Feldespatos) y Q (Cuarzo) (Elaboración propia)

### 3.2 Resultados análisis de la Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

Los resultados del análisis SEM para la zeolita se muestran en la Figura 23. La Figura 23 (a) muestra un aspecto general de la morfología del mineral analizado, se observan formas cristalinas diversas, así mismo, las partículas presentan tamaños y formas irregulares. La Figura 23 (b, c y d) la cual se magnifica, permite observar que la muestra de zeolita natural posee cristales formados por partículas de menor tamaño, estas especies poseen acumulaciones espesas y abundantes en su superficie, lo anterior fue reportado de manera semejante por Torres (2017) quien realizó estudios sobre rocas de zeolita natural tipo clinoptilolita recolectada del estado de San Luis Potosí, México. Debido a la molienda a la que fue sometida la zeolita para su uso se puede notar distintas formas más definidas de las partículas: óvalos, aglomerados y estructuras rectangulares,

así como algunas partículas con forma tubular y placas planas, ver Figura 23 (e, f).

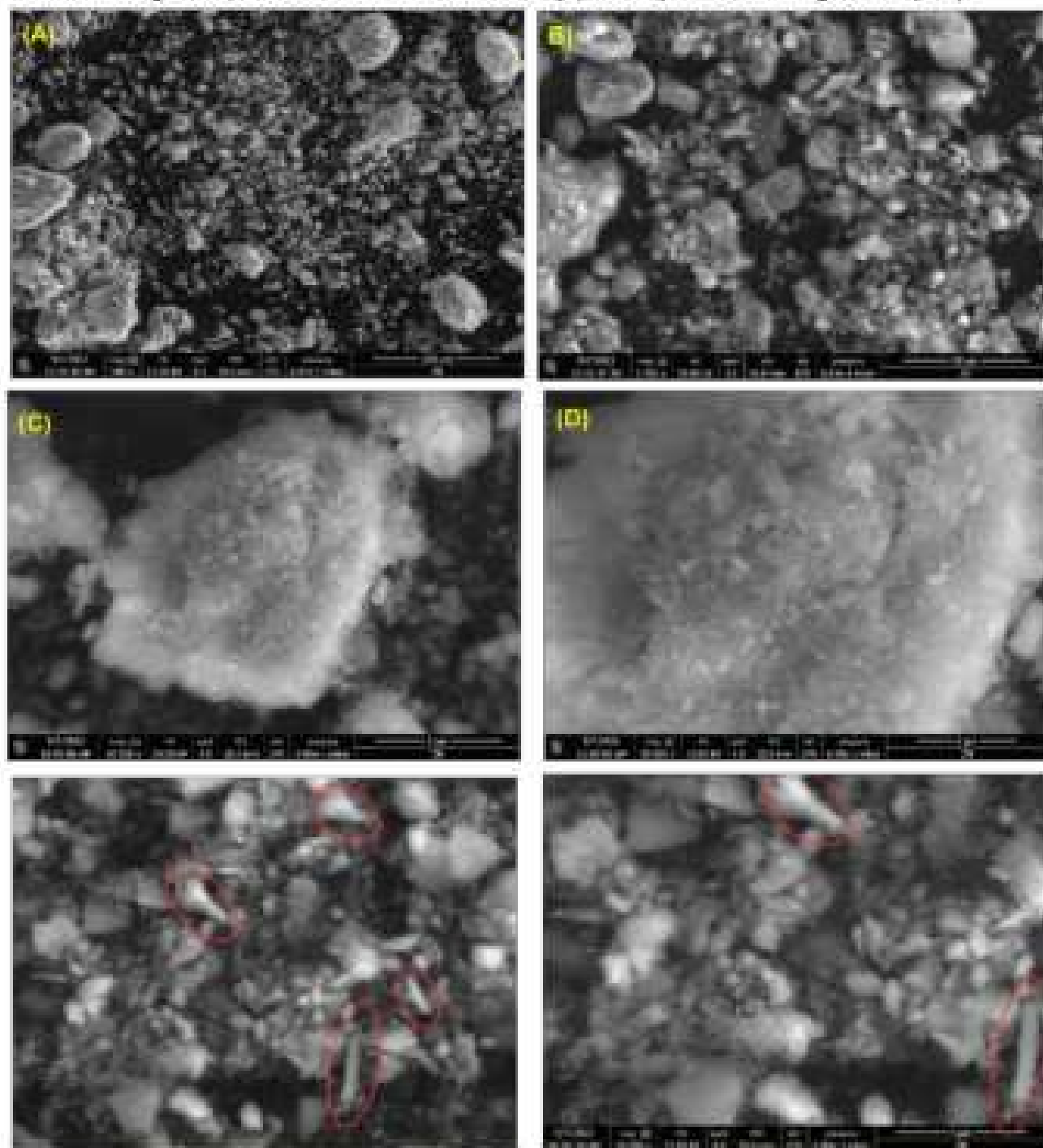


Figura 23. Micrografía Electrónica de Barrido para zeolita natural (ZN). (A) Muestra con aumento 500x, (B) Muestra con aumento 2500x, (C) Muestra con aumento 10 000x, (D) Muestra con aumento 20 000x, (E) Muestra con aumento 50 000x, (F) Muestra con aumento 100 000x



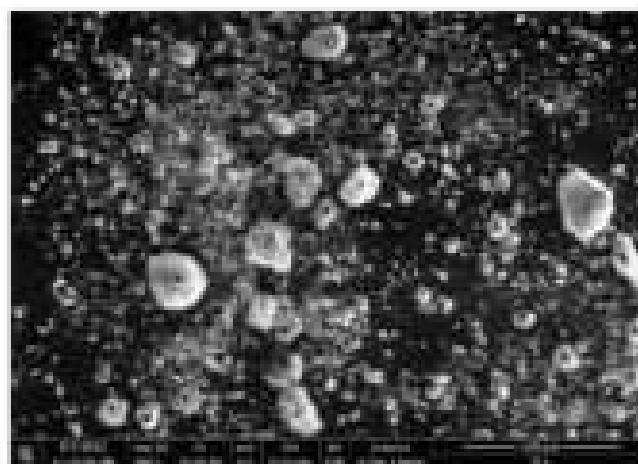


Figura 24. Micrografía de zeolita natural escala: 100  $\mu\text{m}$

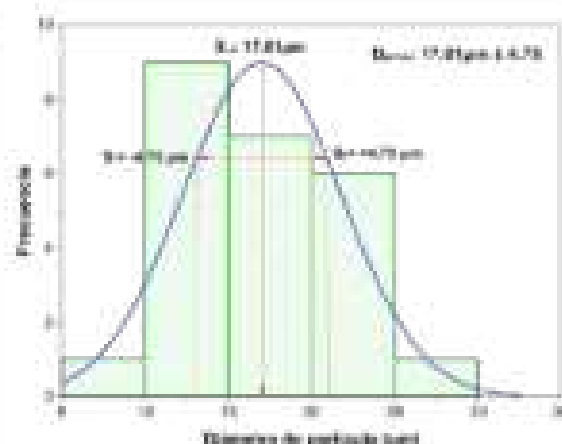


Figura 25. Distribución de tamaño de partícula escala: 100  $\mu\text{m}$

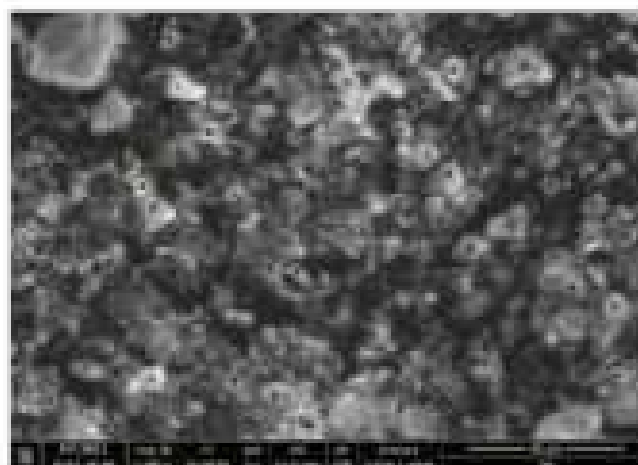


Figura 26. Micrografía de zeolita natural escala: 20  $\mu\text{m}$

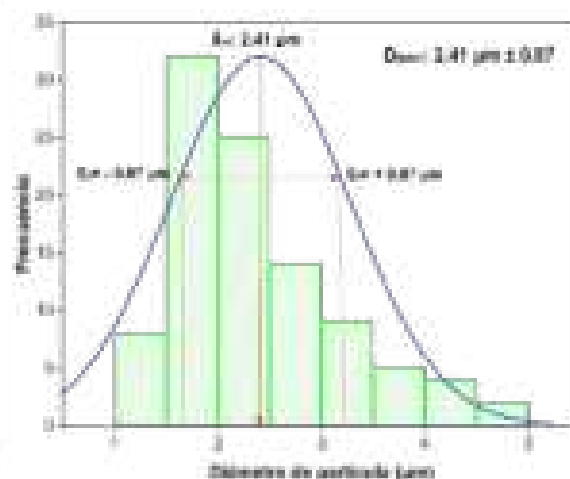


Figura 27. Distribución de tamaño de partícula escala: 20  $\mu\text{m}$

El tamaño de las partículas mostradas en las micrografías fue obtenido mediante el programa ImageJ versión 1.8 tomando como estándar la escala proporcionada por cada análisis (100 y 20  $\mu\text{m}$  respectivamente), se seleccionaron las partículas que presentaban una forma mayoritariamente definida para obtener el diámetro que las moléculas poseen (ver Figura 24 y 26), posteriormente los datos del diámetro de partícula obtenidos fueron procesados mediante el programa OriginPro versión 9.5.1 para elaborar el correspondiente histograma, esta herramienta permite conocer la distribución de los

diámetros promedio de cada una de las muestras (ver Figura 25 y 27) realizando un ajuste de curvas y la distribución gaussiana de los datos proporcionados por ImageJ.

En la Figura 24 se llevó a cabo la cuantificación de la partículas cristalinas con mayor diámetro (10 a 30  $\mu\text{m}$ ), el resultado de la distribución gaussiana muestra un diámetro promedio de partícula de  $17.01 \mu\text{m} \pm 4.75 \mu\text{m}$ . Para las partículas de menor tamaño (ver Figura 26) el análisis reveló que estas partículas presentan un diámetro entre los 0 y 5  $\mu\text{m}$ . La distribución gaussiana muestra un diámetro promedio de partícula de  $2.41 \mu\text{m} \pm 0.87 \mu\text{m}$ . Los resultados obtenidos mediante el análisis SEM muestran una similitud con lo reportado por Álvarez (2017) en su estudio de foto-degradación del colorante Reactivo Azul 69 utilizando zeolita natural (clinoptilolita) donde los datos muestran que una mayoría de las partículas presentes en la muestra analizada poseen un diámetro  $<6 \mu\text{m}$ .

### 3.3 Resultados curva de calibración del colorante Reactivo Yellow 39.

Para la elaboración de la curva de calibración se tomaron los valores de longitud de onda máxima a 400 nm (cromóforo) de las 8 muestras preparadas (ver Tabla 9) con la finalidad de obtener la ecuación que permita convertir la absorbancia en unidades de concentración cuantificables (mg/L) mediante una regresión lineal de los datos.

*Tabla 9. Concentraciones vs absorbancia para curva de calibración [Elaboración propia].*

No. solución	Concentración (ppm)	Absorbancia
1	200	3.272
2	125	2.144
3	100	1.693
4	75	1.291
5	50	0.847
6	25	0.454
7	10	0.176
8	5	0.087

La concentración del colorante en solución fue calculada mediante la Ley de Beer Lambert. Se realizó el ajuste de mínimos cuadrados de los datos mostrados en la Tabla 9 obteniéndose un comportamiento lineal (ver Figura 28).

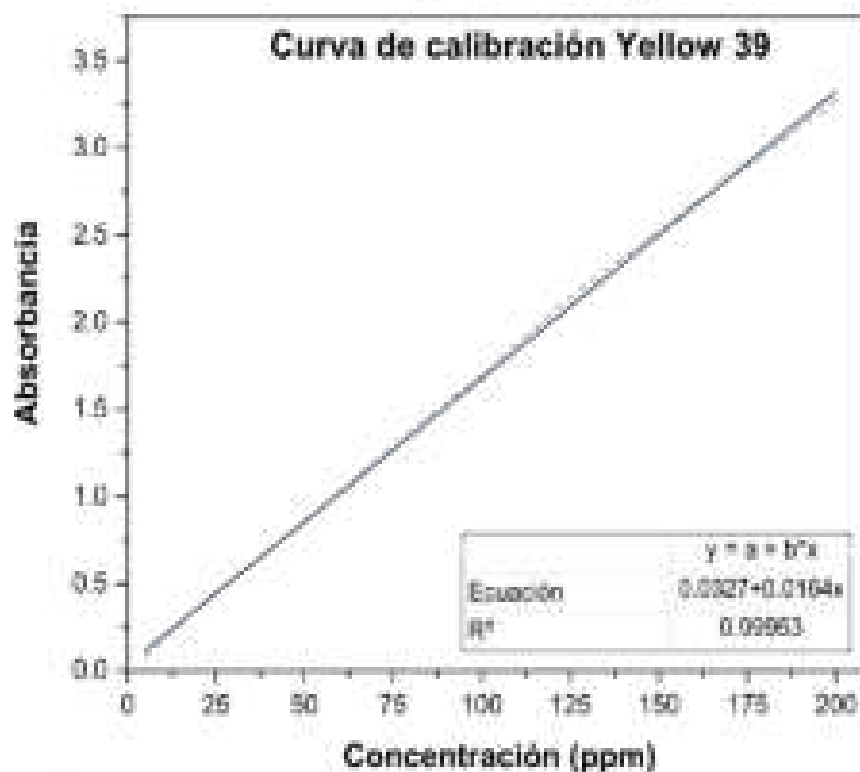


Figura 28. Regresión lineal de la curva de calibración (Elaboración propia).

A partir de la ecuación obtenida mediante la regresión lineal, se obtiene la ecuación de referencia (Ecuación 29), que resulta útil para calcular la concentración del colorante Yellow 39 en esta investigación cuando se conoce el valor de absorbancia.

$$y = 0.0327 + 0.0164x \quad (29)$$

con una  $R^2 = 0.99953$ .

Donde  $y$ = absorbancia, y  $x$ =concentración.

### 3.4 Resultados de la fotocatalisis mediante espectroscopia UV/VIS

Con el fin de estudiar el comportamiento del colorante previo a la reacción, se realizó la lectura en el espectrómetro UV/VIS de una solución del Reactivo Yellow 39 a 150 ppm. Se identificó un pico predominante del colorante a 400 nm, el cual fue monitoreado durante toda la reacción. Este pico corresponde a la máxima absorción debido al cromóforo presente en la molécula (N=N), como se muestra en la Figura 29.

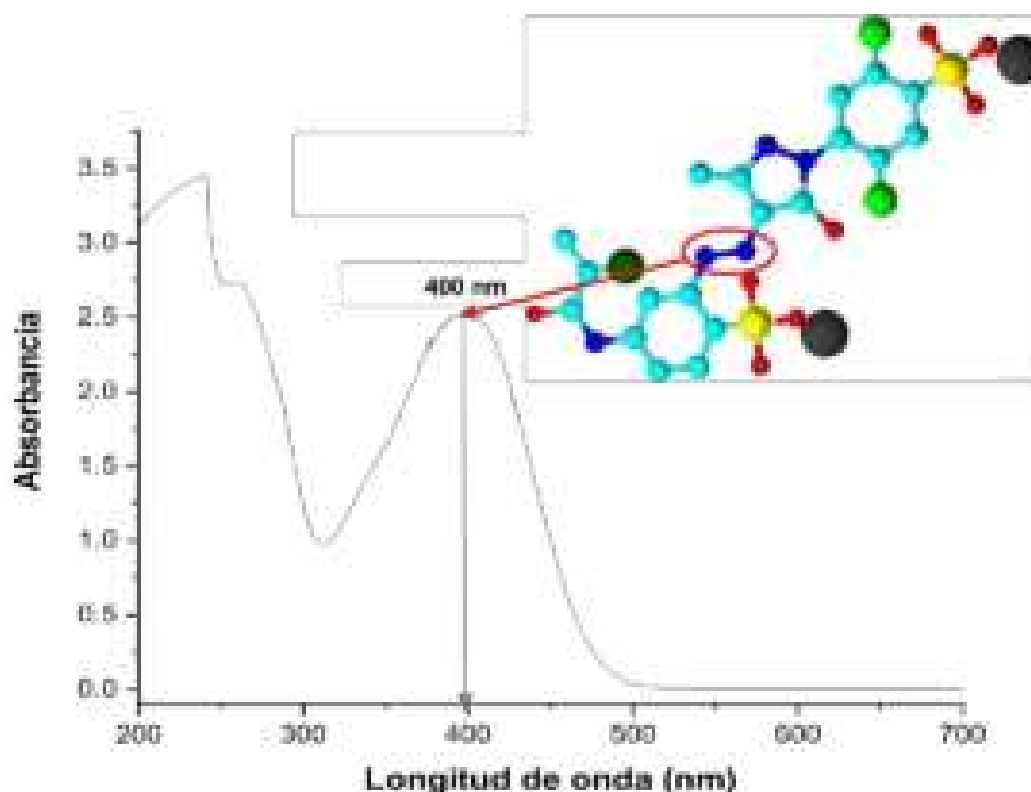


Figura 29. Espectro UV-VIS del colorante Reactivo Yellow 39 a 150 ppm. (Elaboración propia)

Para evaluar la eficiencia de la decoloración tanto en el proceso Foto-Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+3}/\text{UV}$ ) como en el proceso propuesto en esta investigación ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+3}/\text{UV}/\text{Zeolita natural}$ ), se monitoreó el pico predominante del colorante Reactivo Yellow 39 utilizando el equipo UV/VIS durante un tiempo total de 70 minutos. A continuación, se presenta un resumen ilustrativo de los datos obtenidos para la longitud de onda máxima del colorante Reactivo Yellow 39 (ver Figura 30).

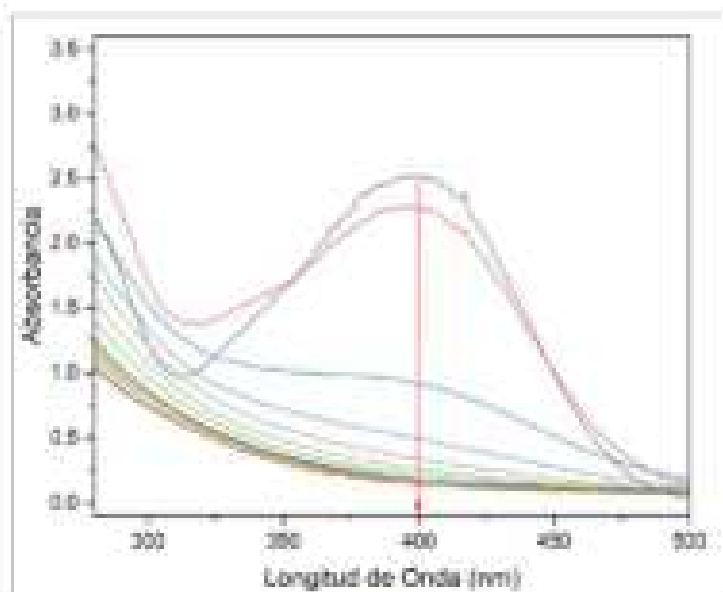


Figura 30. Decoloración de Reactivo Yellow 35 mediante fotocatalisis. (Elaboración propia)

La apariencia visual de las soluciones inicial y final se pueden observar en la Figura 31, la solución final adquiere una apariencia transparente después de ambos tratamientos. Los datos obtenidos a través del análisis UV/VIS se expresan en términos de concentración utilizando la ecuación (29). Los resultados, expresados en partes por millón, se presentan en la Tabla 11 y se ilustran gráficamente en la Figura 32.

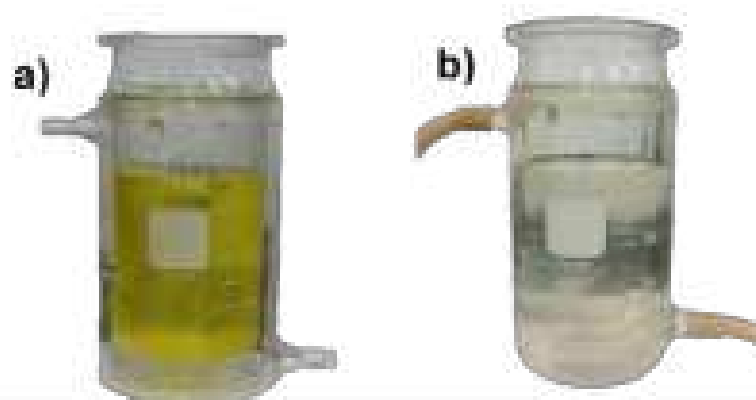


Figura 31. a) Solución inicial con colorante Reactive Yellow 39 [150 ppm].

b) Producto final de la reacción fotocatalítica propuesta ( $H_2O_2/Fe^{3+}/UV/Zeolita\ natural$ )  
(Elaboración propia)

Con el fin de analizar de manera exhaustiva el comportamiento del colorante sometido a las condiciones de reacción establecidas para la prueba de Foto-Fenton y el tratamiento propuesto en esta investigación ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+3}/\text{UV}/\text{Zeolita natural}$ ), se procedió a medir la absorbancia de la solución utilizando exclusivamente el colorante Reactivo Yellow 39. Posteriormente, después de agregar los reactivos correspondientes ( $\text{FeCl}_3$ , zeolita natural y  $\text{HCl}$ ), se realizó una segunda medición que representó el momento inicial ( $t=0$ ) de la reacción. Los datos obtenidos se detallan en la Tabla 11 y muestran una disminución en la concentración del colorante del 9.6% y 11.5%.

La reducción en la concentración del colorante antes del inicio de la reacción se atribuye a la destacada capacidad de adsorción exhibida por la zeolita natural. En el contexto de un estudio sobre el efecto del pH en la adsorción de colorantes llevado a cabo por Correa en 2023, se realizaron pruebas de la capacidad de adsorción ( $Q$ ) utilizando muestras de zeolita natural originarias de Etla, Oaxaca, a diferentes niveles de pH (consultar Tabla 10). El objetivo era determinar el pH óptimo para lograr la máxima eficiencia de adsorción. Los resultados de dicho estudio condujeron a la conclusión de que la capacidad de adsorción de la zeolita disminuye a medida que aumenta el pH, pero se incrementa en entornos ácidos. Específicamente, la zeolita natural demuestra una mayor capacidad de absorción a un pH de 2.5. Por lo tanto, la reducción en la concentración antes que comience la reacción se debe a la habilidad de adsorción que posee la zeolita. Los microporos presentes en el material tienen dimensiones moleculares, lo que conduce a una adsorción selectiva de alta precisión por parte de la zeolita.

*Tabla 10. Efecto del pH en el estudio de absorción en el equilibrio (60 min) para la zeolita natural. (Correa, 2023)*

pH	$Z_{\text{natural}} (Q, \text{mg g}^{-1})$
2.5	162.1
4.0	62.4
5.5	82.5
7.0	59.6

Tabla 11. Datos de absorbancia y concentración del colorante Yellow 39 respecto al tiempo de reacción (Elaboración propia)

Tiempo (min)	Reacción Foto-Fenton			Reacción Foto-Fenton con zeolita		
	Absorbancia	Concentración (ppm)	%Decoloración	Absorbancia	Concentración (ppm)	%Decoloración
colorante	2.460	148.60	N/A	2.446	147.15	N/A
0	2.234	134.22	0.0	2.168	130.22	0.0
10	0.559	32.11	76.07	0.709	41.23	68.33
20	0.298	16.19	87.93	0.223	11.64	91.05
30	0.174	8.62	93.58	0.167	8.18	93.71
40	0.144	6.79	94.94	0.107	4.53	96.52
50	0.130	5.93	95.57	0.095	3.79	97.08
60	0.116	5.07	96.21	0.089	3.43	97.36
70	0.102	4.22	96.85	0.064	1.90	98.53

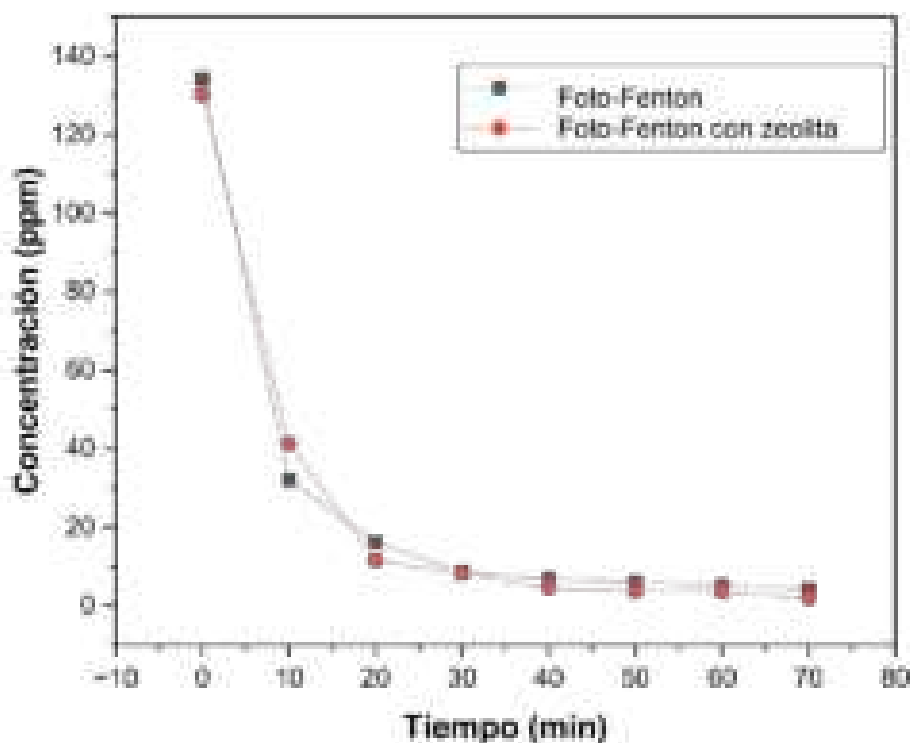


Figura 32. Concentración vs tiempo de la degradación del colorante reactivo Yellow 39. [Elaboración propia].

La decoloración del colorante reactivo Yellow 39 en ambos procesos se muestra en la Figura 33 respecto al tiempo, desde un tiempo 0 hasta un tiempo de 70 min. La concentración del colorante para el caso del proceso Foto-Fenton disminuye de 134.22 ppm hasta 4.22 ppm, lo que representa un 96.85% de decoloración. Para el tratamiento propuesto en esta investigación ( $H_2O_2/Fe^{II}/UV/$  Zeolita natural) la concentración del colorante disminuye de 130.22 ppm a 1.90 ppm, dando como resultado un porcentaje de decoloración del 98.53%, el valor de decoloración es un indicador importante para la conocer la eficiencia del método en el tratamiento de aguas contaminadas con colorantes, ya que es proporcional a la cantidad de colorante eliminada.

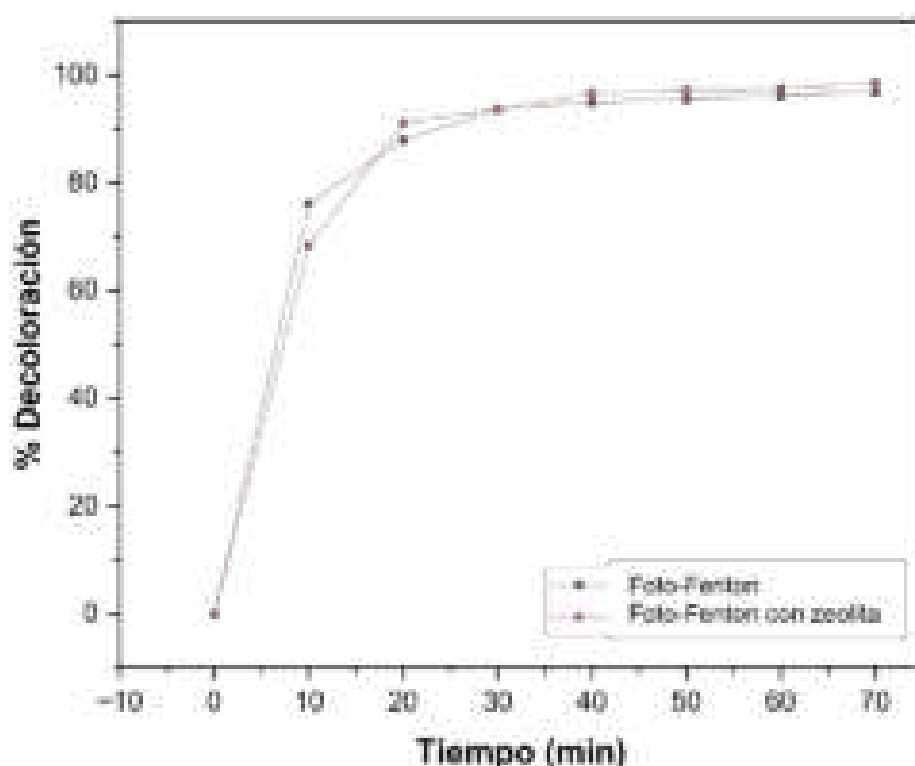


Figura 33. Porcentaje de decoloración del colorante Reactivo Yellow 39 respecto al tiempo para el proceso Foto-Fenton y el proceso Foto-Fenton con zeolita.

Los resultados mostrados en la Tabla 11 demuestran que tanto la reacción Foto-Fenton como la reacción Foto-Fenton con zeolita son efectivas en la decoloración del colorante Reactivo Yellow 39, ya que ambos procesos muestran una disminución significativa en la concentración del colorante a lo largo del tiempo. La adición de zeolita mejorará la



eficiencia del proceso Foto-Fenton en un 1.68% respecto al porcentaje de decoloración, adicionalmente el uso de la zeolita en la solución representa una fácil recuperación debido a que este mineral puede ser fácilmente separado del medio de reacción debido a su naturaleza sólida y porosa, esta característica permite su reutilización en distintos ciclos de reacción, mejorando de esta manera la economía del proceso. Estos resultados respaldan la aplicación de la reacción Foto-Fenton con zeolita ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+3}/\text{UV}/$  Zeolita natural) como una opción prometedora para el tratamiento de aguas industriales contaminadas con colorante Reactivo Yellow 39.

### 3.5 Modelo cinético de la reacción Foto-Fenton con zeolita ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+3}/\text{UV}/$ Zeolita natural).

Con base en el modelo propuesto por Langmuir-Hinshel-Wood (L-H) (Ecuación (30)) el cual asume que la adsorción es un proceso rápido de equilibrio y que el paso determinante de la velocidad de reacción involucra a las especies presentes en la interfaz de la mono capa del sólido-líquido (Romero et al., 2013).

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{K_{ads} \cdot k_{H-L} \cdot C}{1 + K_{ads} \cdot C} \quad (30)$$

Además, si la adsorción del colorante en la superficie del fotocatalizador es muy baja,  $K_{ads} \cdot C$  se puede despreciar en el denominador simplificando la ecuación a una ecuación de pseudo primer orden como se indica en la Ecuación (31).

$$r = -\frac{dC}{dt} = K_{ads} \cdot k_{H-L} \cdot C = k \cdot C \quad (31)$$

Integrando la Ecuación (28) se obtiene la siguiente ecuación:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_{app} \cdot t \quad (32)$$

En donde  $C_0$ = concentración inicial del colorante y  $k_{app}$  es la constante de velocidad aparente de pseudo primer orden.

Para el modelo cinético de la reacción de decoloración del colorante Reactivo Yellow 39, se han considerado únicamente los datos que muestran una tendencia lineal, con el objetivo de reducir posibles efectos no lineales o reacciones secundarias que podrían afectar la precisión del método. Los datos utilizados en este análisis corresponden al intervalo de tiempo de 0 a 30 minutos, como se muestra en la Tabla 12. A partir de estos datos, se ha obtenido el comportamiento mostrado en la Figura 34.

Tabla 12. Resultados cinéticos de degradación del colorante Yellow 39 [Elaboración propia]

Tiempo (min)	$C/C_0$	$-\ln(C/C_0)$
0	1	0
10	0.316	1.149
20	0.089	2.414
30	0.062	2.766

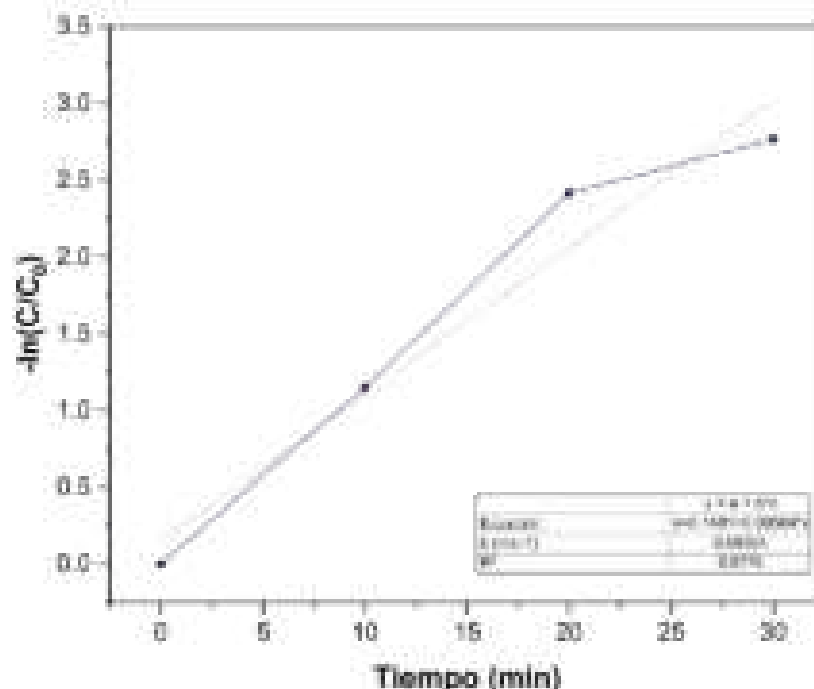


Figura 34. Tratamiento cinético de la reacción según Langmuir-Hinshel-Wood para la reacción foto-Fenton con zeolita [Elaboración propia]

De acuerdo con el modelo matemático linealizado (ver Figura 34) para el estudio de la velocidad de reacción, se obtuvo la siguiente ecuación:

$$y = 0.1481 + 0.09564 x \quad (33)$$



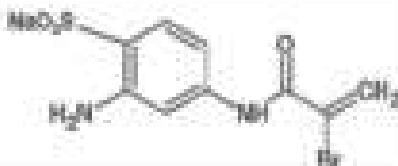
De la ecuación (33) se tiene obtiene la constante de velocidad de reacción aparente es:

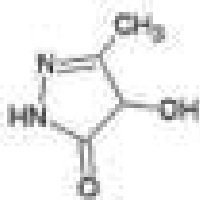



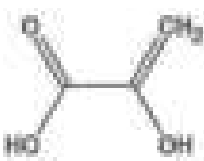



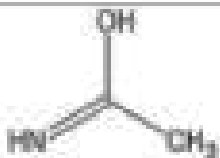

$$k=0.09564 \text{ min}^{-1}$$

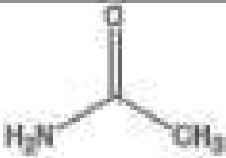

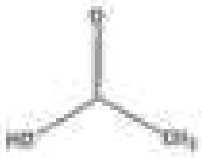

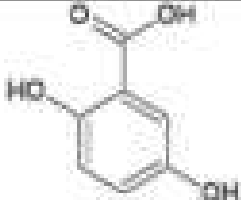

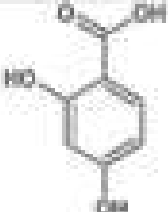

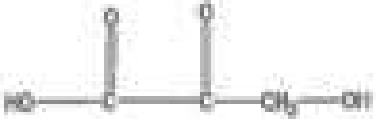

### 3.6 Resultados de espectrometría de masas de ultra alta resolución (FTICR-MRMS).

Para la identificación de los compuestos intermedios generados durante la reacción de decoloración del colorante Reactivo Yellow 39 y comparar los resultados con el mecanismo propuesto por (Ayoubi-Feiz et al., 2015) en su estudio sobre la decoloración fotoelectrocatalítica utilizando un nanocompuesto de placa de carbón activado  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  bajo luz visible (ver Figura 12 en el Capítulo 1), se llevó a cabo una búsqueda en los espectros obtenidos durante el monitoreo de la reacción para identificar los posibles picos correspondientes a los componentes mencionados en la Tabla 12.

Tabla 13. Lista de posibles compuestos en la degradación del colorante Reactivo Yellow 39 [Elaboración propia].

Compuesto	Estructura química	Peso molecular	Espectro
Molécula A $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{Cl}_2\text{N}_3\text{NaO}_4\text{S}$		360.14898	
Molécula B $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{BrN}_2\text{NaO}_4\text{S}$		343.92150	No localizada

Compuesto	Estructura química	Peso molecular	Espectro
Molécula C $C_5H_5N_2O_2$		114.1026	
Molécula D $C_6H_6O_3$		126.1100	
Molécula E $C_5H_6O_3$		88.0620	
Molécula F $C_5H_5NO_3$		105.0958	
Molécula G $C_3H_5NO$		59.0672	

<p>Molécula H</p> <p><math>C_2H_5NO</math></p>		<p>59.0672</p>	
<p>Molécula I</p> <p><math>C_2H_6O_2</math></p>		<p>60.020</p>	
<p>Molécula J</p> <p><math>C_7H_6O_4</math></p>		<p>154.12014</p>	
<p>Molécula K</p> <p><math>C_7H_6O_4</math></p>		<p>154.12014</p>	
<p>Molécula L</p> <p><math>C_3H_4O_4</math></p>		<p>104.0614</p>	

Con este estudio se confirma que los intermediarios reportados en la literatura durante el proceso de Foto-Fenton con un catalizador de nanocompuesto de placa de carbón activado  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  son los mismos que se obtienen al utilizar zeolita natural. La formación de estos subproductos implica un mecanismo de ruptura secuencial en diferentes partes de la molécula del colorante, lo cual indica que la zeolita estimula estos mismos mecanismos.

Una de las principales ventajas de este descubrimiento radica en su impacto en los costos. El uso de  $\text{TiO}_2$  como catalizador es considerablemente más costoso en comparación con la utilización de zeolita natural. Esto hace que el proceso sea económicamente viable y pueda ser escalado de manera más accesible. Además de los beneficios económicos, el uso de zeolita natural como catalizador también presenta otras ventajas:

1. **Abundancia y disponibilidad:** La zeolita es un mineral natural ampliamente disponible en diversas regiones del mundo, lo que facilita su obtención y reduce la dependencia de recursos escasos o costosos.
2. **Estabilidad y reutilización:** La zeolita es un material estable y puede ser reutilizada en múltiples ciclos de reacción sin perder su actividad catalítica, lo cual contribuye a la reducción de residuos y costos asociados.

### **3.7 Prueba de germinación**

Los colorantes azoicos han sido ampliamente reportados como inhibidores en el proceso de germinación de semillas (Charles et al., 2011). Realizar una prueba con el efluente final del proceso de degradación es indicativo del nivel de toxicidad prevaiente. Las apariencias físicas de las soluciones utilizadas para esta prueba se muestran en la Figura 35.

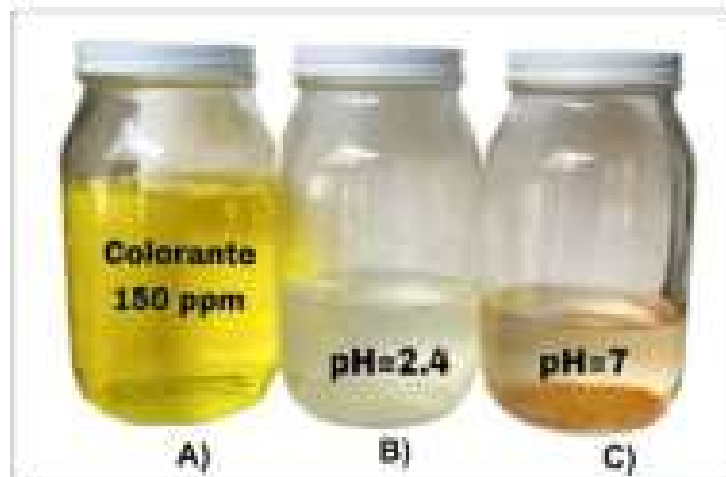


Figura 35. Apariencia de sustancias utilizadas para la prueba de germinación. [Elaboración propia]



Figura 36. Resultados de la prueba de germinación: A) Solución con colorante de 150 ppm de Yellow 39, B) Solución final con pH=2.4, C) Solución final con pH=7.0 [Elaboración propia]



Figura 37. Porcentaje de germinación obtenida para la prueba de germinación de la especie *Lactuca Sativa* (Elaboración propia).

Después de 12 días de la prueba se tuvieron los siguientes resultados:

Para el caso de la solución de colorante Reactivo Yellow 39 (150 ppm) las semillas tuvieron un brote aparente de la especie *Lactuca sativa*, sin embargo, la germinación no procedió en su totalidad, este comportamiento puede atribuirse a los componentes tóxicos que posee el colorante e inhiben el crecimiento de la planta, únicamente 2 semillas llegaron a germinar. Por otro lado, la solución final cuyo pH es ácido (2.4), provocó que las semillas perdieran el color café superficial de la semilla y que no continuara con el proceso de crecimiento. La solución ajustada a un pH de 7.0 mostró el mejor resultado de las 3 pruebas, con un total de 40 semillas germinadas de las 50 utilizadas en el experimento, esto representa un 80% de semillas germinadas (ver Figura 36C y Figura 37).

Al ajustar el pH a 7, se formó un precipitado el cual sedimentó (ver Figura 35C). Este sedimento se puede considerar un lodo residual que puede eliminarse mediante algún tratamiento térmico o mecánico para su disposición final.



### 3.8 Conclusiones

- Las pruebas de caracterización mediante difracción de rayos X (DRX) del mineral utilizado en este estudio revelaron que la fase principal presente en el mineral es la Clinoptiloíta-Heulandita debido a la identificación de los picos que muestran una mayor intensidad en la muestra. Además, se encontraron como fases secundarias la Mordenita y Erionita. Sin embargo, también se detectó la presencia de feldespato y cuarzo, los cuales se consideran impurezas debido a su baja concentración en el análisis.
- Los resultados obtenidos mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) muestran que la zeolita natural consiste principalmente en partículas que se agrupan en conglomerados de formas irregulares, con un tamaño de hasta 30  $\mu\text{m}$ . Estos conglomerados presentan un diámetro promedio de partícula de 17  $\mu\text{m}$ . Además, se observa la presencia de un segundo conglomerado compuesto por partículas de menor diámetro (5  $\mu\text{m}$ ), con un diámetro promedio de partícula de 2.41  $\mu\text{m}$ . De acuerdo con lo reportado en la literatura, el hecho de que la zeolita sea un mineral con partículas de tamaño pequeño favorece la difusión del fluido hacia la superficie externa del catalizador. Esta característica puede estar directamente relacionada con la constante de velocidad de reacción y, en última instancia, contribuye a aumentar la velocidad de la reacción.
- Los resultados obtenidos durante el monitoreo de la reacción mediante UV/VIS demuestran que tanto la reacción Foto-Fenton como la reacción Foto-Fenton con zeolita ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}/\text{UV}/\text{Zeolita natural}$ ) son efectivas en la decoloración del colorante Reactivo Yellow 39, ya que ambos procesos muestran una disminución significativa en la concentración del colorante a lo largo del tiempo. La decoloración del colorante Reactivo Yellow 39 para el caso del proceso Foto-Fenton representa un 96.85% de decoloración. Mientras que para el proceso propuesto ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+3}/\text{UV}/\text{Zeolita natural}$ ) se obtuvo un porcentaje de decoloración del 98.53%. La adición de zeolita mejorará la eficiencia del proceso Foto-Fenton

en un 1.88% respecto al porcentaje de decoloración. Adicionalmente se observa que la reacción de decoloración del colorante Reactivo Yellow 39 utilizando zeolita natural sigue una cinética de quasi-primer orden, como se evidencia por el coeficiente de correlación obtenido ( $R_2=0.76$ ), indicando un comportamiento lineal. El estudio cinético revela que el valor de la constante de velocidad de la reacción aparente es de  $k=0.09564 \text{ min}^{-1}$ .

- Los resultados obtenidos mediante espectrometría de masas de ultra alta resolución revelan que la mayoría de los intermediarios reportados en la literatura utilizando un catalizador de nanocompuesto de placa de carbón activado  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  (ver Figura 12 en el capítulo 1) también se encontraron durante el análisis de la reacción utilizando el proceso propuesto ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+3}/\text{UV}$ / zeolita natural). Sin embargo, se observó la ausencia de la molécula **B** (N-(3-aminofenil)-2-bromoprop-2-enamida), lo que sugiere que este compuesto es altamente inestable durante la reacción y se transforma rápidamente en ácido 2-hidroxi-2-propenoico. Estos resultados indican que el mecanismo de decoloración del colorante Reactivo Yellow 39 ocurre a través de una ruptura secuencial de la molécula del colorante, comenzando con la rotura del grupo cromóforo azo ( $\text{N}=\text{N}$ ), hasta alcanzar una alta mineralización ( $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ ).
- Además de los resultados obtenidos, el uso de zeolita natural como catalizador en este proceso de degradación del colorante presenta ventajas significativas: La zeolita natural es un material ampliamente disponible en la naturaleza y su uso es económicamente viable en comparación con otros catalizadores más costosos, como el nanocompuesto de placa de carbón activado  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ . La zeolita muestra otras ventajas como ser un material estable y que puede ser reutilizada en múltiples ciclos de reacción sin perder su actividad catalítica. Esto contribuye a la reducción de residuos y ahorro de costos.

- La prueba de germinación utilizando el efluente final de la reacción revela que es necesario ajustar la solución a un pH neutro para que el efluente pueda ser adecuado para su uso final en el medio ambiente. Sin embargo, al realizar este ajuste de pH, se precipitan las partículas coloidales compuestas por hierro, zeólita y compuestos intermedarios del colorante, generando un lodo en la solución, el cual se sedimenta en el frasco por diferencia de densidades. Este comportamiento indica que este proceso requiere la implementación de un procedimiento adicional para eliminar el lodo, posiblemente mediante un tratamiento físico o mecánico.
- Se recomienda el uso del tratamiento propuesto para casos donde otros métodos, como el tratamiento biológico, no sean eficientes para eliminar de manera adecuada los contaminantes presentes. El enfoque propuesto ofrece una alternativa viable cuando se requiere una degradación efectiva de los contaminantes y otros tratamientos no son adecuados o factibles. Aunque existen costos adicionales asociados al proceso de separación del lodo, estos se justifican por la eficiencia y efectividad del tratamiento en la eliminación de los contaminantes.

## Referencias bibliográficas

- Abidi, N., Errais, E., Duplay, J., Berez, A., Jrad, A., Schäfer, G., Ghazi, M., Semhi, K., & Trabelsi-Ayadi, M. (2015). Treatment of dye-containing effluent by natural clay. *Journal of Cleaner Production*, 86, 432–440. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.08.043>
- Ali, N., Hameed, A., & Ahmed, S. (2009). Physicochemical characterization and Bioremediation perspective of textile effluent, dyes and metals by indigenous Bacteria. *Journal of Hazardous Materials*, 164(1), 322–328. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.08.006>
- Álvarez, E. E. (2017). *Foto-degradación del colorante Reactivo Azul 69 utilizando zeolita natural (clinoptilolita) en función de la molenda mecánica y el intercambio iónico*. Instituto Politécnico Nacional.
- Asad, S., Amoozegar, M. A., Pourbabaee, A. A., Sarbolouki, M. N., & Dastgheib, S. M. M. (2007). Decolorization of textile azo dyes by newly isolated halophilic and halotolerant bacteria. *Bioresource Technology*, 98(11), 2082–2088. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.08.020>
- Ayoubi-Feiz, B., Aber, S., & Sheydaei, M. (2015). Effect of oxidants on photoelectrocatalytic decolourization using  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ /activated charcoal plate nanocomposite under visible light. *RSC Advances*, 5(25), 19368–19378. <https://doi.org/10.1039/C4RA15889J>
- Bendicho, C., & Lavilla, I. (2018). Ultrasound Extractions☆. En *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.04571-6>
- Benkhaya, S., Mrabet, S., & El Harfi, A. (2020). Classifications, properties, recent synthesis and applications of azo dyes. *Heliyon*, 6(1), e03271. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03271>
- Berez, A., Ayari, F., Abidi, N., Schäfer, G., & Trabelsi-Ayadi, M. (2014). Adsorption-desorption processes of azo dye on natural bentonite: Batch experiments and modeling. *Clay Minerals*, 49(5), 747–763. <https://doi.org/10.1180/claymin.2014.049.5.10>

- Bosch P., Olguín M., & Bulbulian S. (2011). *Zeolitas naturales. Características, propiedades y usos*. (1era edición).
- Bosch P. & Schifter I. (1998). *La zeolita. Una piedra que hierve* (1era ed.). Fondo de Cultura.
- Briones, I. I. A. D. la P., Rafael Valentín Tolentino Hernandez, María Guadalupe Trejo Pérez, Mónica Araceli Vdales Hurtado, Felipe Caballero. (2020, agosto 6). *Fotocatálisis y grafeno: ¿adiós a la contaminación? Avance y Perspectiva*. <https://avanceyperspectiva.cinvestav.mx/fotocatálisis-y-grafeno-adios-a-la-contaminacion/>
- Brown, M. A., & De Vito, S. C. (1993). Predicting azo dye toxicity. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 23(3), 249–324. <https://doi.org/10.1080/10643389309388453>
- Cabanes, A. (2016). Procesos de tintura por agotamiento e impregnación. Instituto Europeo di Desing. <https://asolengin.files.wordpress.com/2016/04/procesos-de-tintura-por-agotamiento-e-impregnacion3b3n.pdf>
- Cervantes FJ (2008) Reducción de colorantes azo por distintos grupos microbianos en consorcios anaerobios. *Biotecnología y Bioingeniería*.12:6–20.
- Charles, J., Sancey, B., Morin-Crini, N., Badot, P.-M., Deglorgi, F., Trunflo, G., & Crini, G. (2011). Evaluation of the phytotoxicity of polycontaminated industrial effluents using the lettuce plant (*Lactuca sativa*) as a bioindicator. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 74(7), 2057–2064. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2011.07.025>
- Chabli, D. (2012). *Traitement des eaux usées industrielles: Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique*.
- Chen, D., Cheng, Y., Zhou, N., Chen, P., Wang, Y., Li, K., Huo, S., Cheng, P., Peng, P., Zhang, R., Wang, L., Liu, H., Liu, Y., & Ruan, R. (2020). Photocatalytic degradation

- of organic pollutants using TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts: A review. *Journal of Cleaner Production*, 268, 121725. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121725>
- Chong, M. N., Jin, B., Chow, C. W. K., & Saint, C. (2010). Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Research*, 44(10), 2997–3027. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.039>
- Correa-Coyac, D., Michlchenko, A., Zacahua-Tlacuall, G., Cruz-Narváez, Y., Castro-Arellano, J.J., Sanpedro-Díaz, M., Rivera-Talamantes, C.F.d.J., Shulga, Y.M. Adsorption and Photodegradation of Lanasol Yellow 4G in Aqueous Solution by Natural Zeolite Treated by CO<sub>2</sub>-Laser Radiation. *Materials* **2023**, 16, 4855. <https://doi.org/10.3390/ma16134855>
- Curi, A., Granda, W. J. V., Lima, H. M., & Sousa, W. T. (2006). Las Zeolitas y su Aplicación en la Descontaminación de Efluentes Mineros. *Información tecnológica*, 17(6), 111–118. <https://doi.org/10.4067/S0718-07642006000600017>
- Deng, Y., & Zhao, R. (2015). Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. *Current Pollution Reports*, 1(3), 167–176. <https://doi.org/10.1007/s40726-015-0015-z>
- Domenzain, J. (2016). *Desarrollo de un nuevo Proceso de Oxidación Avanzada para la degradación de compuestos orgánicos presentes en efluentes líquidos*. Instituto Politécnico Nacional.
- Drumond Chequer, F. M., de Oliveira, G. A. R., Anastacio Ferraz, E. R., Carvalho, J., Boldrin Zanoni, M. V., & de Oliveir, D. P. (2013). Textile Dyes: Dyeing Process and Environmental Impact. En M. Gunay (Ed.), *Eco-Friendly Textile Dyeing and Finishing*. InTech. <https://doi.org/10.5772/53659>
- Elberka, A., & Yaga, R. (2020). *Elimination d'un colorant azoïque par des procédés d'oxydation avancée*. Université Ahmed Draïa.
- Fernández, F. (2015). *Síntesis, caracterización y actividad catalítica de zeolitas de tamaño de poro medio en la reacción de reducción de NO<sub>x</sub>*. Universidad de Valencia.
- Fernández-Alba, A. R., García, P. L., García, R. R., Valiño, M. D., Fernández, S. V., & García, J. M. S. (2006). *Tratamientos avanzados de aguas residuales industriales*.

- Forero, J.-E., & Ortiz, O.-P. (2005). *Aplicación de procesos de oxidación avanzada como tratamiento de fenol en aguas residuales industriales de refinería*. 3, 14.
- Forgacs, E., Cserhádi, T., & Oros, G. (2004). Removal of synthetic dyes from wastewaters: A review. *Environment International*, 30(7), 953–971. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2004.02.001>
- Gervasi. (2019). *Conception d'un procédé photocatalytique d'élimination de micropolluants organiques persistants (MOPs) en vue de l'application de potabilisation des eaux naturelles*. Université de Mons.
- Ghazal, H., Koumaki, E., Hoslett, J., Malamis, S., Katsou, E., Barcelo, D., & Jouhara, H. (2022). Insights into current physical, chemical and hybrid technologies used for the treatment of wastewater contaminated with pharmaceuticals. *Journal of Cleaner Production*, 361, 132079. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.132079>
- Gonzo, E. (2010). *Conceptos básicos sobre los fenómenos de transporte y transformación en catálisis heterogénea* (1ra. Edición). EUNSA – Editorial de la Universidad Nacional de Salta.
- Gottlieb, A., Shaw, C., Smith, A., Wheatley, A., & Forsythe, S. (2003). The toxicity of textile reactive azo dyes after hydrolysis and decolourisation. *Journal of Biotechnology*, 101(1), 49–56. [https://doi.org/10.1016/S0168-1656\(02\)00302-4](https://doi.org/10.1016/S0168-1656(02)00302-4)
- Hammani, S. (2008). *Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels*. Université Paris-Est et Tunis El Manar.
- Hao, O. J., Kim, H., & Chiang, P.-C. (2000). Decolorization of Wastewater. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 30(4), 449–505. <https://doi.org/10.1080/10643380091184237>
- Hernández, K. (2010). *DESINFECCIÓN DE AGUA MEDIANTE UN FILTRO A BASE DE ZEOLITA (CLINOPTILOLITA)*. 62.
- Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., & Bahnemann, D. W. (1995). Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chemical Reviews*, 95(1), 69–96. <https://doi.org/10.1021/cr00033a004>

- Jiménez Margarita. (2015). *Desarrollo de nuevas estrategias basadas en fotocátalisis solar para la regeneración de aguas de una industria agroalimentaria*. Universidad de Almería.
- Kumar, K. V., Porkodi, K., & Rocha, F. (2008). Langmuir–Hinshelwood kinetics – A theoretical study. *Catalysis Communications*, 9(1), 82–84. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2007.05.019>
- López C, Moreira Vilar MT, Feijoo Costa G & Lema JM (2007) Tecnologías para el tratamiento de efluentes de industrias textiles. *Afinidad* 64: 561–573
- López, I. (2018). *Caracterización por TPR y degradación fotocatalítica del catalizador CuOx/TiO2-ZrO2*. [Tesis Licenciatura]. ESIQIE-Instituto Politécnico Nacional.
- Manu, B., & Chaudhari, S. (2002). Anaerobic decolorisation of simulated textile wastewater containing azo dyes. *Bioresource Technology*, 82(3), 225–231. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00190-0](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00190-0)
- Marcano, D. (2018). *Introducción a la Química de los Colorantes*. Colección divulgación científica y tecnológica. Academia de Ciencias Físicas, Matemáticas y Natural. Caracas, Venezuela.
- Martínez-Huitle, C. A., & Brillas, E. (2009). Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 87(3–4), 105–145. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.09.017>
- Martins, A., Nunes, N., Carvalho, A. P., & Martins, L. M. D. R. S. (2022). Zeolites and Related Materials as Catalyst Supports for Hydrocarbon Oxidation Reactions. *Catalysts*, 12(2), Article 2. <https://doi.org/10.3390/catal12020154>
- Mills, A., & Le Hunte, S. (1997). An overview of semiconductor photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 108(1), 1–35. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(97\)00118-4](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(97)00118-4)
- Misono, M. (2013). Basis of Heterogeneous Catalysis. En *Studies in Surface Science and Catalysis* (Vol. 176, pp. 1–23). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53833-8.00001-6>



- Montaña, Y. A., & Alfonso, D. P. (2009). *Tratamiento de aguas residuales con linte Azul Directo 71, mediante un proceso fotocatalítico con  $TiO_2$  acoplado a un proceso biológico*.
- Ohtani, B. (2011). Photocatalysis by inorganic solid materials. En *Advances in Inorganic Chemistry* (Vol. 63, pp. 395–430). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385904-4.00001-9>
- Ohtani, B. (2014). Revisiting the fundamental physical chemistry in heterogeneous photocatalysis: Its thermodynamics and kinetics. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16(5), 1788–1797. <https://doi.org/10.1039/C3CP53653J>
- Orellana, I. J. A. (2005). *TRATAMIENTO DE LAS AGUAS*. 2005, 123.
- Páez, C. A. J., & Ocampo, G. T. (2006). *LA FOTOCATÁLISIS: ASPECTOS FUNDAMENTALES PARA UNA BUENA REMOCIÓN DE CONTAMINANTES*.
- Pandis, P. K., Kalogirou, C., Kanellou, E., Vaitis, C., Savvidou, M. G., Sourkouni, G., Zorpas, A. A., & Argiris, C. (2022). Key Points of Advanced Oxidation Processes (AOPs) for Wastewater, Organic Pollutants and Pharmaceutical Waste Treatment: A Mini Review. *ChemEngineering*, 6(1), Article 1. <https://doi.org/10.3390/chemengineering6010008>
- Papic, S. (2004). Removal of some reactive dyes from synthetic wastewater by combined Al(III) coagulation/carbon adsorption process. *Dyes and Pigments*, 62(3), 291–298. [https://doi.org/10.1016/S0143-7208\(03\)00148-7](https://doi.org/10.1016/S0143-7208(03)00148-7)
- Pearce, C. I. (2003). *The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: A review*. 19. [https://doi.org/doi:10.1016/S0143-7208\(03\)00064-0](https://doi.org/doi:10.1016/S0143-7208(03)00064-0)
- Pérez, M. (2002). Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents. *Water Research*, 36(11), 2703–2710. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00506-1](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00506-1)
- Pérez V. (1996). *Desarrollo de membranas cilíndricas porosas a partir de zeolitas naturales*. Instituto Politécnico Nacional.
- Poyatos, J. M., Muñoz, M. M., Almedija, M. C., Torres, J. C., Hontoria, E., & Osorio, F. (2010). Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: State of the Art. *Water, Air, and Soil Pollution*, 205(1–4), 187–204. <https://doi.org/10.1007/s11270-009-0065-1>

- Rabah, H., Khaldi, K., Choukhou-Braham, A., Lenari-Zinal, D., & Bachari, K. (2018). Comparative Study of Natural and Synthetic Clays Used as Supported Catalysts in Dyes Degradation by Advanced Oxidation Processes. En A. Kallel, M. Ksibi, H. Ben Dhia, & N. Khélifi (Eds.), *Recent Advances in Environmental Science from the Euro-Mediterranean and Surrounding Regions* (pp. 219–222). Springer International Publishing. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-70548-4\\_71](https://doi.org/10.1007/978-3-319-70548-4_71)
- Renault, F., Sancey, B., Badot, P.-M., & Crini, G. (2009). Chitosan for coagulation/flocculation processes – An eco-friendly approach. *European Polymer Journal*, 45(5), 1337–1348. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2008.12.027>
- Rodriguez, M & Barrera E. (2020). *Procesos de oxidación avanzada en el tratamiento de agua*.
- Romero, V., Marco, P., Giménez, J., & Esplugas, S. (2013). Adsorption and Photocatalytic Decomposition of the  $\beta$ -Blocker Metoprolol in Aqueous Titanium Dioxide Suspensions: Kinetics, Intermediates, and Degradation Pathways. *International Journal of Photoenergy*, 2013, 1–10. <https://doi.org/10.1155/2013/138918>
- Rubinson, K. A. (2001). *Contemporary instrumental analysis*, Pearson.
- Skoog, D. A. (2001). *Principios de análisis instrumental* (5a. ed.). McGraw-Hill.
- Stephen A. (2014). *Silicate Structures, Neso- Cyclo-, and Soro- Silicates*. [http://www2.tulane.edu/~sanelson/eens211/silicate\\_structures08.htm](http://www2.tulane.edu/~sanelson/eens211/silicate_structures08.htm)
- Torres, J. (2017). *CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL DE DIVERSOS TIPOS DE ZEOLITA, POR MEDIO DE UN MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO*. 1(2), 1–10.
- Tsunata, H., & Johnson, J. E. (2006). Small-angle X-ray scattering. En M. G. Rossmann & E. Arnold (Eds.), *International Tables for Crystallography: Vol. F* (1a ed., pp. 428–437). International Union of Crystallography. <https://doi.org/10.1107/97809553602060000700>
- Von Gunten, U. (2003). Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. *Water Research*, 37(7), 1443–1467. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00457-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00457-8)
- Wang, J. L., & Xu, L. J. (2012). Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment:

Formation of Hydroxyl Radical and Application. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 42(3), 251–325. <https://doi.org/10.1080/10643389.2010.507696>

Yonar, T. (2011). Decolorisation of Textile Dyeing Effluents Using Advanced Oxidation Processes, En P. Hauser (Ed.), *Advances in Treating Textile Effluent*, InTech. <https://doi.org/10.5772/18908>

Zabłocka-Godlewska, E., Przysiał, W., & Grabińska-Sota, E. (2014). Decolourisation of Different Dyes by two *Pseudomonas* Strains Under Various Growth Conditions. *Water, Air, & Soil Pollution*, 225(2), 1846. <https://doi.org/10.1007/s11270-013-1846-0>

Zaruma, P., Proal, J., Hernández, I. C., & Salas, H. I. (2018). Los Colorantes Textiles Industriales Y Tratamientos Óptimos De Sus Efluentes De Agua Residual: Una Breve Revisión. *Revista de la Facultad de Ciencias Químicas*, 19, Article 19.

# ANEXOS

# Article

## Adsorption and Photodegradation of Lanaset Yellow 4G in Aqueous Solution by Natural Zeolite Treated by CO<sub>2</sub>-Laser Radiation

David Carrea-Coyac <sup>1</sup>, Alexandru Michtchenko <sup>1,\*</sup>, Georgina Lucchesi-Tlaxuati <sup>2,\*</sup>, Yair Cruz-Narvies <sup>3</sup>, José J. Castro-Arellano <sup>4</sup>, Manuel Sampedro Díaz <sup>5</sup>, Carlos F. de J. Rivera-Talamantes <sup>6</sup>, and Yury M. Shalga <sup>7</sup>

- <sup>1</sup> Instituto Politécnico Nacional (IPN)-ESIME-Zamora, Av. IPN 579, Ed. 5, 3er piso, Ciudad de México 07730, México; davidc@ipn.mx (D.C.-C.); amichtchenko@esimezamora.com (A.M.); gtlaxuati@esimezamora.com (G.L.-T.)
- <sup>2</sup> Laboratorio de Investigación en Procesos Industriales (LPI), Instituto Politécnico Nacional, Zamora, IPNAM, Zamora, Cto. Libertad, Ciudad de México 07730, México; gtlaxuati@esimezamora.com (G.L.-T.); yncruz@esimezamora.com (Y.C.-N.); msampedro@esimezamora.com (M.S.-D.); cfrivera@esimezamora.com (C.F. de J.R.-T.)
- <sup>3</sup> Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Molecular Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow 142432, Russia; yshalga@cpm.sci.ru
- <sup>4</sup> Correspondence: amichtchenko@esimezamora.com (A.M.); gtlaxuati@esimezamora.com (G.L.-T.)

**Abstract:** Natural zeolite is a widely used material with excellent environmental cleaning performance, especially in water and wastewater treatment. Natural zeolite (Z<sub>nat</sub>) oxidized by CO<sub>2</sub> laser radiation (Z<sub>l</sub>) was tested as a catalyst for the photodegradation and the adsorption of industrial azo dye Lanaset Yellow 4G (LY4G) in water. Morphology, chemical structure, and surface composition of Z<sub>nat</sub> and Z<sub>l</sub> were analyzed by XRD, SEM, EDS, and XPS. UV/Visible spectrophotometry was used to evaluate the photocatalytic activity of Z<sub>nat</sub> and Z<sub>l</sub>. The photocatalytic activity of the studied zeolites was associated with the presence of Fe oxides in their composition. Laser-treated natural zeolite showed higher efficiency as a photocatalyst compared to untreated natural zeolite.

**Keywords:** natural zeolite; laser radiation; Lanaset Yellow 4G; adsorption; advanced oxidation process; photo-degradation



David Carrea-Coyac (D);  
Michtchenko, A.; Lucchesi-Tlaxuati,  
G.; Cruz-Narvies, Y.; Castro-  
Arellano, J.J.; Sampedro-Díaz, M.;  
Rivera-Talamantes, C.F.J.; Shalga,  
Y.

**Citation:** Carrea-Coyac D, Michtchenko A, Lucchesi-Tlaxuati G, Cruz-Narvies Y, Castro-Arellano J.J., Sampedro-Díaz M, Rivera-Talamantes C.F.J., Shalga Y. Adsorption and Photodegradation of Lanaset Yellow 4G in Aqueous Solution by Natural Zeolite Treated by CO<sub>2</sub> Laser. *Materials* 2024, 17, 1001. <https://doi.org/10.3390/ma17071001>

Academic Editor: Wen-Tsun Liu

Received: 28 May 2023  
Revised: 24 June 2023  
Accepted: 2 July 2023  
Published: 9 July 2023



Copyright: © 2023 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

### 1. Introduction

The textile and clothing industries satisfy fundamental human needs and employ millions of people worldwide [1,2]. However, textile companies are responsible for producing several industrial pollutants, contributing to ecological problems, especially waterbody pollution [3,4]. Untreated effluents discharged into bodies of water contain mainly a mixture of dyes, metals, and other pollutants [5]. Even at low concentrations, dyes are undesirable in aquatic environments because they limit light penetration and interfere with the growth of aquatic plants. The amount of oxygen in ecosystems decreases due to a light reduction [6–8].

Azo dyes are the most popular type of synthetic dyes. All azo dyes necessarily contain one or more azo groups [−N=N−]. Figure 1 shows the molecular structure of one of the azo dyes, namely Lanaset Yellow 4G. The azo group is responsible for the color of azo dyes, linking two aromatic groups together [9]. The presence of these azo groups in certain dyes raises concerns about potential human health risks and environmental pollution [10]. Consequently, it is essential to follow proper safety and disposal procedures when using these dyes, as they can be hazardous to human health and the environment if not handled correctly. Therefore, they must be removed from the wastewater to fulfill effluent regulations before disposal [11–14]. To comply with strict environmental regulations, many techniques have been adopted to remove dyes from water and wastewater [15–23]. Several

## ANEXO 3.2 Códigos de referencia DRX

Mineral name:	<b>Clinoptilolite</b>
Reference code:	00-025-1349
Compound name:	Potassium Sodium Calcium Aluminum Silicate Hydrate
PDF index name:	Potassium Sodium Calcium Aluminum Silicate Hydrate
Empirical formula:	$H_{12}Na_8O_{63}Si_{36}$
Chemical formula:	$(Na, K, Ca)_8(Si, Al)_{36}O_{12} \cdot 20H_2O$

### Crystallographic parameters

Crystal system:	Monoclinic
Space group:	Cm
Space group number:	8
a (Å):	17.6270
b (Å):	17.9550
c (Å):	7.3990
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	116.0000
Gamma (°):	90.0000
Calculated density (g/cm <sup>3</sup> ):	2.14
Measured density (g/cm <sup>3</sup> ):	2.10
Volume of cell (10 <sup>3</sup> pm <sup>3</sup> ):	2104.73
Z:	1.00 -

### Status, subfiles and quality

Status:	Marked as deleted by ICDD
Subfiles:	Common Phase
	Forensic
	Inorganic
	Mineral
	Zeolite
Quality:	Indexed (I)

### Comments

Color: Colorless, white  
 Creation Date: 01/01/1970  
 Modification Date: 01/01/1970  
 Optical Data:  $A=1.478(1)$ ,  $B=1.479(1)$ ,  $O=1.481(1)$ ,  $Sign=+$ ,  $2V=32-48^\circ$  \_\_\_ 1  
 Spacing not used for cell refinements.  
 $Na_{3.78}K_{1.31}Ca_{0.61}Mg_{0.23}Fe_{0.15}Al_{6.61}Si_{29.19}O_{72} \cdot 20H_2O$   
 Sample Source or Locality: Specimen from altered vitric tuff, San Bernardino County, California, USA (University of Otago Museum OU26052)  
 Analysis: Wet chemical analysis from Sheppard and Gude, USGS Prof. Pap., 634 (1969)  
 Additional Patterns: To replace 22-1236 and 24-319  
 Color: Colorless, white  
 Deleted Or Rejected By: Deleted by 39-1383  
 Additional Patterns: See ICSD 4349 (PDF 70-1859).

## References

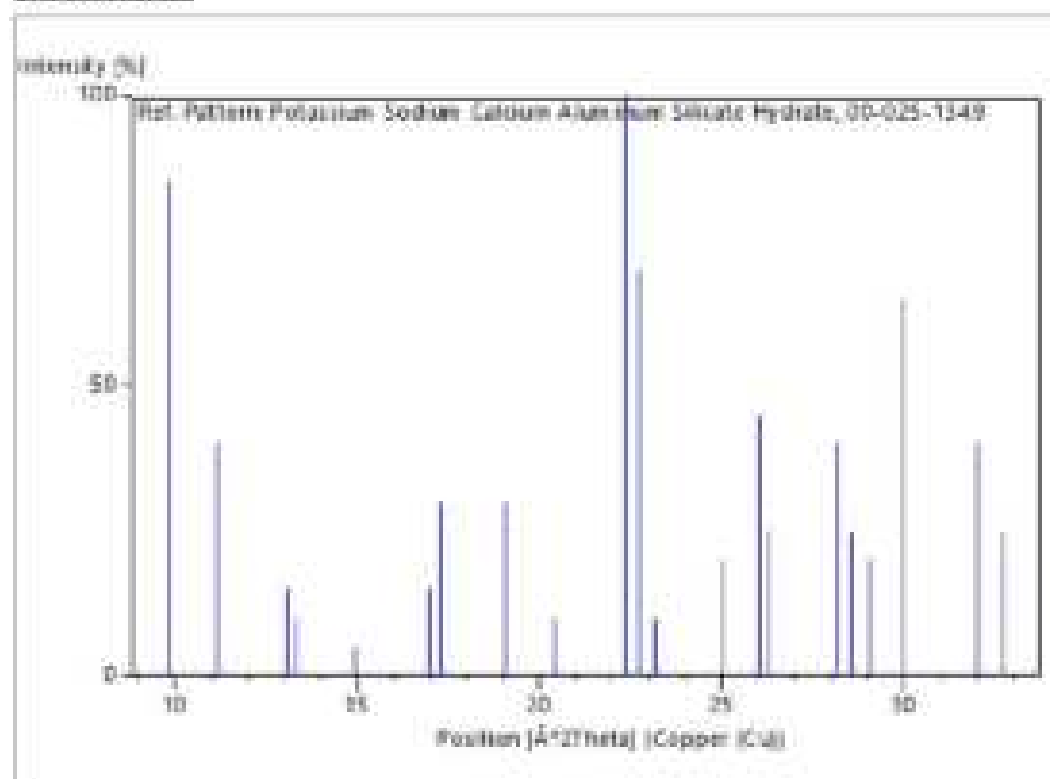
Primary reference: Boles., *Private Communication*  
 Optical data: Wise et al., *Am. Mineral.*, **54**, 887, (1969)  
 Other: Boles., *Am. Mineral.*, **57**, 1463, (1972)

## Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	2	0	8.99000	9.831	85.0
2	2	0	0	7.91000	11.177	40.0
3	-2	0	1	6.76000	13.086	15.0
4	0	0	1	6.64000	13.324	10.0
5	-2	2	0	5.93000	14.927	5.0
6	-3	1	1	5.23000	16.939	15.0
7	1	1	1	5.12000	17.306	30.0
8	-1	3	1	4.65400	19.054	30.0
9	-4	0	1	4.34600	20.418	10.0
10	4	0	0	3.97100	22.370	100.0
11	-4	2	1	3.91000	22.724	70.0
12	2	2	1	3.83500	23.175	10.0

13	-3	1	2	3.54900	25.071	20.0
14	-2	2	2	3.41800	26.049	45.0
15	-4	0	2	3.38300	26.323	25.0
16	-4	2	2	3.16500	28.172	40.0
17	-4	4	1	3.12200	28.569	25.0
18	-1	3	2	3.07400	29.024	20.0
19	-6	2	1	2.79400	32.007	40.0
20	-6	0	2	2.73300	32.741	25.0

### Stick Pattern



Mineral name: **Erionite**  
Reference code: **00-022-0854**



Compound name:	Potassium Sodium Aluminum Silicate Hydrate
PDF index name:	Potassium Sodium Aluminum Silicate Hydrate
Empirical formula:	$H_{48}Na_8O_{60}Si_{36}$
Chemical formula:	$(Na, K)_8(Si, Al)_{36}O_{120} \cdot 23H_2O$

**Crystallographic parameters**

Crystal system:	Hexagonal
Space group:	P63/mmc
Space group number:	194
a (Å):	13.2140
b (Å):	13.2140
c (Å):	15.0410
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	90.0000
Gamma (°):	120.0000

Calculated density (g/cm <sup>3</sup> ):	2.04
Measured density (g/cm <sup>3</sup> ):	2.02
Volume of cell (10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ):	2274.45
Z:	1.00

**Status, subfiles and quality**

Status:	Marked as deleted by ICDD
Subfiles:	Inorganic
	Mineral
	Zeolite
Quality:	Star (S)
Color:	White
Creation Date:	01/01/1970
Modification Date:	01/01/1970
Optical Data:	B=1.458(3), Q=1.462(3), Sign==
Sample Source or Locality:	Specimen from Tecopa, California, USA. Space group from Staples and Gard, Mineral. Mag., 32, 261-81 (1959)

Analysis: Analysis by Sheppard and Gude (1968) (%):  $\text{SiO}_2$  60.67,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  12.90,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  1.35,  $\text{FeO}$  0.09,  $\text{MgO}$  1.09,  $\text{CaO}$  0.65,  $\text{Na}_2\text{O}$  4.39,  $\text{K}_2\text{O}$  4.09,  $\text{H}_2\text{O}^+$  7.69,  $\text{H}_2\text{O}^-$  6.94, plus minor  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MnO}$ .  
Additional Patterns: To replace 12-275. Deleted Or Rejected By:  
Deleted by 39-1379.

### References

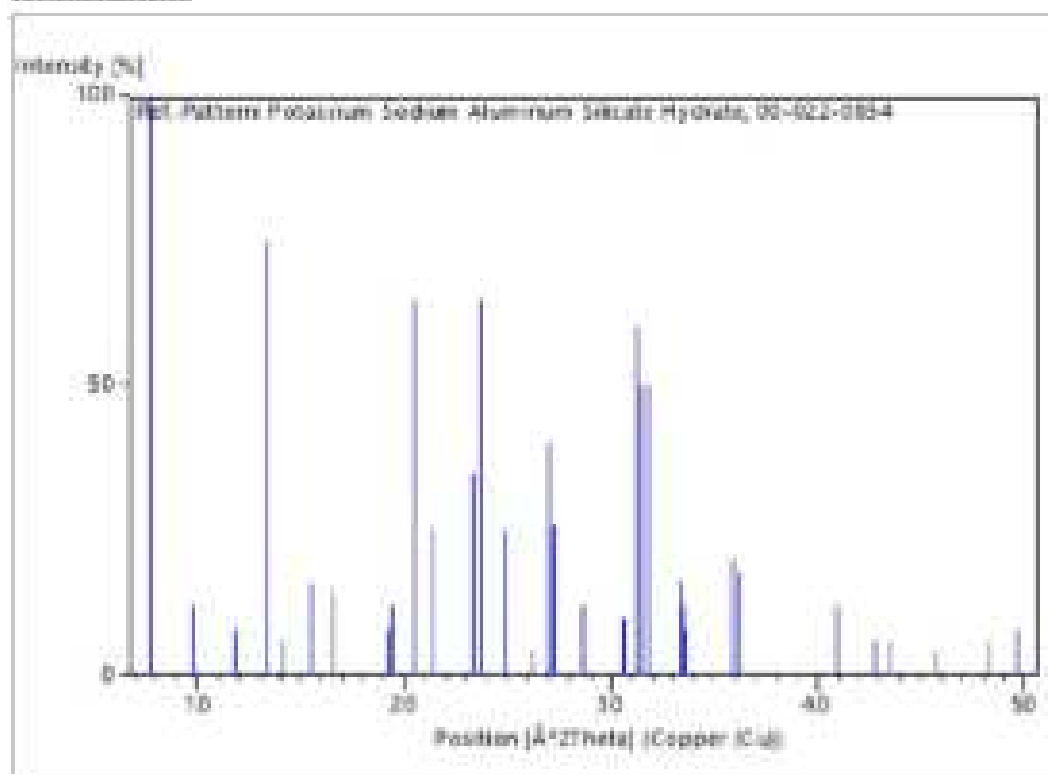
Primary reference: Sheppard, Gude., *Am. Mineral.*, **54**, 875, (1969)  
Optical data: Sheppard, Gude., *U.S. Geol. Surv. Prof. Paper*, **597**, (1968)

### Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta(deg)	I [%]
1	1	0	0	11.40000	7.749	100.0
2	1	0	1	9.07000	9.744	12.0
3	0	0	2	7.51000	11.774	8.0
4	1	1	0	6.61000	13.384	75.0
5	1	0	2	6.28000	14.091	6.0
6	2	0	0	5.72000	15.479	16.0
7	2	0	1	5.34000	16.588	14.0
8	1	0	3	4.60000	19.280	8.0
9	2	0	2	4.55000	19.494	12.0
10	2	1	0	4.32000	20.543	65.0
11	2	1	1	4.16000	21.342	25.0
12	3	0	0	3.81000	23.329	35.0
13	2	1	2	3.75000	23.707	65.0
14	1	0	4	3.57000	24.821	25.0
15	3	0	2	3.40000	26.169	4.0
16	2	2	0	3.30000	26.998	40.0
17	2	1	3	3.28000	27.165	26.0
18	1	1	4	3.27000	27.260	26.0
19	3	1	1	3.11000	28.681	12.0
20	3	1	2	2.92300	30.559	10.0
21	1	0	5	2.91000	30.699	10.0
22	4	0	0	2.86000	31.249	60.0
23	2	1	4	2.83900	31.487	50.0

24	4	0	1	2.81200	31.797	50.0
25	3	0	4	2.67600	33.459	16.0
26	4	0	2	2.67200	33.511	12.0
27	2	0	5	2.66200	33.640	8.0
28	4	1	0	2.48600	35.961	20.0
29	3	2	2	2.48000	36.191	18.0
30	3	3	0	2.20000	40.991	12.0
31	3	3	2	2.11300	42.760	6.0
32	4	2	2	2.07900	43.495	6.0
33	5	1	2	1.98200	45.741	4.0
34	4	3	0	1.88200	48.322	6.0
35	5	2	0	1.83400	49.671	8.0

### Stick Pattern



Mineral name: **Heulandite**  
Reference code: **00-021-0131**

Compound name:	Calcium Aluminum Silicate Hydrate
PDF index name:	Calcium Aluminum Silicate Hydrate

Empirical formula:	$\text{Al}_2\text{CaH}_{12}\text{O}_{24}\text{Si}_2$
Chemical formula:	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_{16} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

#### Crystallographic parameters

Crystal system:	Monoclinic
Space group:	Cm
Space group number:	8
a (Å):	17.7300
b (Å):	17.8200
c (Å):	7.4300
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	116.3000
Gamma (°):	90.0000

Calculated density (g/cm <sup>3</sup> ):	2.17
Measured density (g/cm <sup>3</sup> ):	2.20
Volume of cell (10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ):	2104.50
Z:	4.00

#### Status, subfiles and quality

Status:	Marked as deleted by ICDD
Subfiles:	Forensic
	Inorganic
	Mineral
Quality:	Indexed (I)
Creation Date:	01/01/1970
Modification Date:	01/01/1970
Deleted Or Rejected By:	Deleted by 24-182 and 41-1357. Specimen from Glebeisbach, near Fiesch, Valais, Switzerland

Analysis: Analysis given, contains (wt%): CaO, 7.0; K<sub>2</sub>O, 1.38; SrO, 1.55; Na<sub>2</sub>O, 0.10 with K, Sr, Na substituting for Ca. Structure determined.

### References

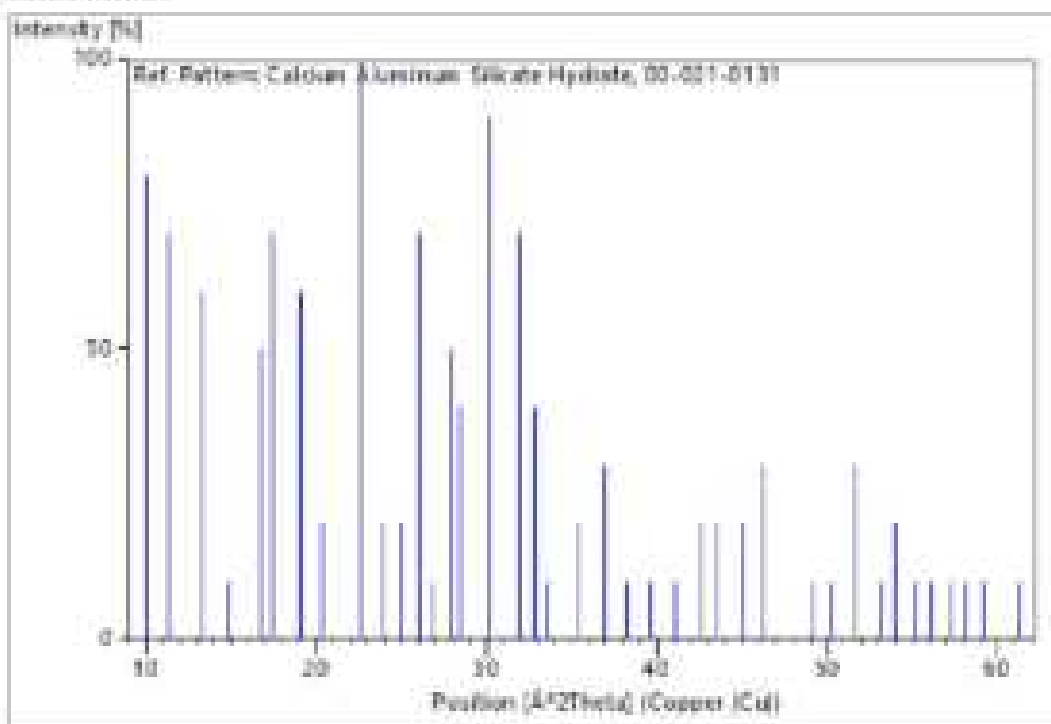
Primary reference: Merkle, Slaughter., *Am. Mineral.*, **53**, 1120, (1968)

### Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta(deg)	I [%]
1	0	2	0	8.85000	9.987	60.0
2	2	0	0	7.80000	11.335	70.0
3	0	0	1	6.63000	13.344	60.0
4	-2	2	0	5.95000	14.877	10.0
5	-3	1	1	5.28000	16.778	50.0
6	3	1	0	5.10000	17.374	70.0
7	-1	3	1	4.65000	19.071	60.0
8	-4	0	1	4.36000	20.352	20.0
9	-4	2	1	3.92000	22.685	100.0
10	-2	4	1	3.72000	23.901	20.0
11	-3	1	2	3.56000	24.993	20.0
12	-2	2	2	3.42000	26.033	70.0
13	0	0	2	3.32000	26.832	10.0
14	-4	2	2	3.19000	27.947	50.0
15	5	1	0	3.13000	28.494	40.0
16	-3	5	0	2.95900	30.179	90.0
17	5	3	0	2.80500	31.878	70.0
18	-5	3	2	2.73000	32.778	40.0
19	0	4	2	2.66700	33.575	10.0
20	-1	5	2	2.52900	35.467	20.0
21	4	4	1	2.43000	36.963	30.0
22	-2	2	3	2.35000	38.289	10.0
23	-6	0	3	2.27000	39.673	10.0

24	-6	2	3	2.19600	41.089	10.0
25	-7	3	0	2.12000	42.612	20.0
26	-1	7	2	2.07800	43.517	20.0
27	-7	3	3	2.01000	45.068	20.0
28	-5	7	2	1.96300	46.209	30.0
29	0	8	2	1.85000	49.212	10.0
30	8	4	0	1.81400	50.256	10.0
31	2	4	3	1.77000	51.596	30.0
32	0	10	1	1.72200	53.145	10.0
33	-9	5	1	1.69800	53.958	20.0
34	0	0	4	1.66200	55.223	10.0
35	0	2	4	1.63900	56.066	10.0
36	1	7	3	1.60600	57.246	10.0
37	-10	4	3	1.58500	58.155	10.0
38	-8	8	1	1.56100	59.137	10.0
39	-11	3	1	1.51200	61.255	10.0

#### Stick Pattern



Mineral name: **Sanidine, disordered.**

Reference code: **00-025-0618**

[110]

Compound name: Potassium Aluminum Silicate  
PDF index name: Potassium Aluminum Silicate

Empirical formula:  $\text{AlKO}_3\text{Si}_2$   
Chemical formula:  $\text{K}(\text{Si}_2\text{Al})\text{O}_6$

**Crystallographic parameters**

Crystal system: Monoclinic  
Space group:  $C2/m$   
Space group number: 12  
 $a$  (Å): 8.6040  
 $b$  (Å): 13.0350  
 $c$  (Å): 7.1750  
Alpha (°): 90.0000  
Beta (°): 116.0000  
Gamma (°): 90.0000

Calculated density ( $\text{g/cm}^3$ ): 2.56  
Measured density ( $\text{g/cm}^3$ ): 2.56  
Volume of cell ( $10^3 \text{ pm}^3$ ): 723.26  
 $Z$ : 4.00

**Subfiles and quality**

Subfiles: Common Phase  
Forensic  
Inorganic  
Mineral

Quality: Star (S)  
Color: Colorless, white, pink, yellow, red  
Creation Date: 01/01/1970  
Modification Date: 01/01/1970  
Optical Data:  $A=1.5225$ ,  $B=1.5275$ ,  $Q=1.529(5)$ ,  $\text{Sign}=-$ ,  $2V=59(5)^\circ$  \_\_\_\_

Color: Colorless, white, pink, yellow, red. No locality given  
 Additional Patterns: To replace 10-353.

### References

Primary references: Gubaer, Laves., *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.*, **47**, 177, (1967)  
 Structure: Ferguson, R., Ball, N., Cerny, P., *Can. Mineral.*, **29**, 453, (1991)  
 Unit cell: Scheel, *Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem.*, **133**, 264, (1971)  
 Optical data: Deer, W., Howie, R., Zussman, J., *Rock Forming Minerals*, **4**, 6, (1963)

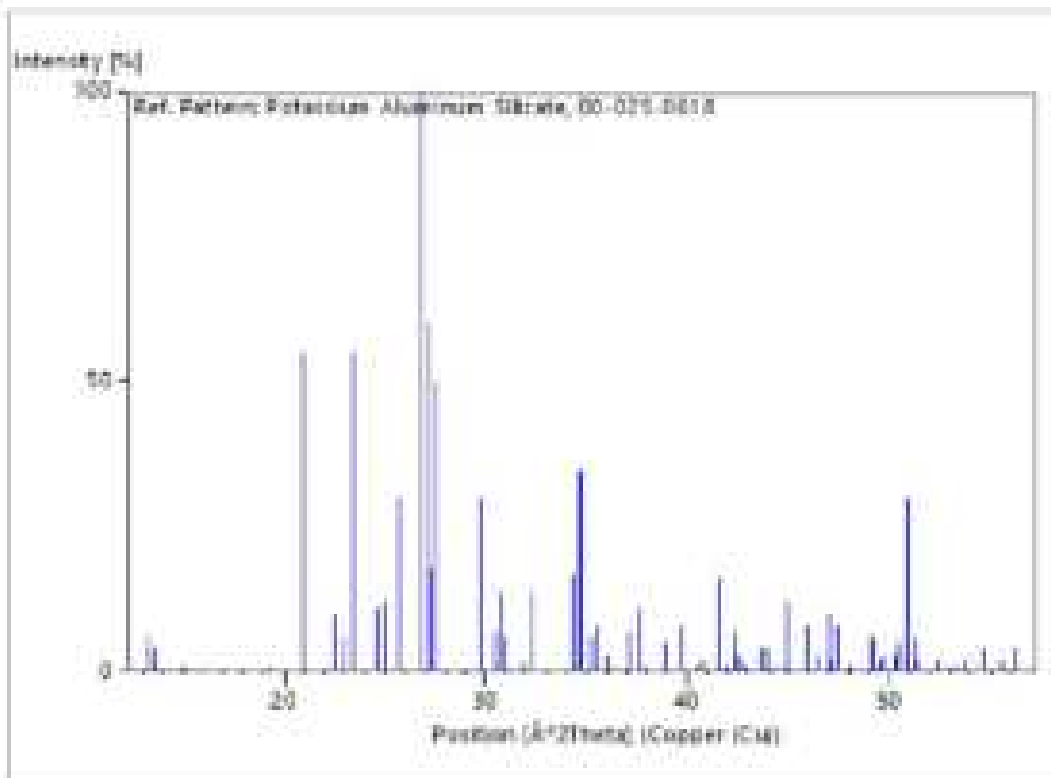
### Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta(deg)	I [%]
1	1	1	0	6.65000	13.304	6.0
2	0	2	0	6.52000	13.570	4.0
3	0	0	1	6.45000	13.718	1.0
4	-1	1	1	5.87000	15.081	1.0
5	0	2	1	4.58000	19.365	1.0
6	-2	0	1	4.24000	20.935	55.0
7	1	1	1	3.95000	22.491	10.0
8	2	0	0	3.87000	22.962	6.0
9	-1	3	0	3.79000	23.454	55.0
10	-1	3	1	3.62000	24.572	11.0
11	-2	2	1	3.55000	25.054	12.0
12	-1	1	2	3.46000	25.727	30.0
13	2	2	0	3.33000	26.750	100.0
14	-2	0	2	3.28000	27.165	60.0
15	0	4	0	3.26000	27.335	18.0
16	0	0	2	3.23000	27.594	50.0
17	1	3	1	2.99700	29.787	30.0
18	-2	2	2	2.93300	30.453	7.0
19	0	4	1	2.90900	30.710	14.0
20	0	2	2	2.89000	30.917	6.0



21	2	0	1	2.81600	31.751	1.0
22	-3	1	1	2.79900	31.949	2.0
23	-1	3	2	2.76800	32.340	14.0
24	-3	1	2	2.60800	34.358	17.0
25	2	2	1	2.58600	34.674	35.0
26	-2	4	1	2.58300	34.701	35.0
27	1	1	2	2.54900	35.179	6.0
28	3	1	0	2.52900	35.467	8.0
29	-2	4	0	2.49200	36.011	3.0
30	1	5	0	2.47100	36.328	1.0
31	-1	5	1	2.42300	37.073	7.0
32	-3	3	1	2.39200	37.572	11.0
33	-2	0	3	2.37200	37.901	1.0
34	-1	1	3	2.31700	38.836	5.0
35	-2	4	2	2.31300	38.906	5.0
36	-3	3	2	2.27000	39.673	8.0
37	1	3	2	2.23000	40.416	1.0
38	-2	2	3	2.22900	40.435	1.0
39	3	3	0	2.21700	40.663	2.0
40	1	5	1	2.20600	40.875	2.0
41	0	6	0	2.17300	41.524	16.0
42	-3	1	3	2.15900	41.806	1.0
43	0	0	3	2.15000	41.989	1.0
44	2	4	1	2.13100	42.381	7.0
45	-4	0	1	2.12600	42.486	3.0
46	-4	0	2	2.11700	42.675	2.0
47	-1	5	2	2.10900	42.845	1.0
48	3	1	1	2.07100	43.671	4.0
49	2	0	2	2.07000	43.694	4.0
50	0	6	1	2.05900	43.939	4.0
51	0	2	3	2.04200	44.324	1.0
52	-4	2	1	2.02100	44.810	1.0
53	-4	2	2	2.01400	44.974	12.0

54	2	2	2	1.97300	45.961	8.0
55	-3	3	3	1.95500	46.409	3.0
56	-2	6	1	1.93300	46.969	10.0
57	-3	5	1	1.92800	47.098	2.0
58	-2	4	3	1.91800	47.359	8.0
59	-4	0	3	1.91400	47.464	8.0
60	-2	6	0	1.89400	47.996	1.0
61	3	3	1	1.88900	48.131	1.0
62	4	2	0	1.85400	49.099	6.0
63	1	1	3	1.85100	49.184	6.0
64	1	5	2	1.84100	49.469	1.0
65	-4	2	3	1.83700	49.584	2.0
66	3	5	0	1.83300	49.699	3.0
67	-2	6	2	1.81200	50.315	3.0
68	1	7	0	1.81000	50.375	5.0
69	0	6	2	1.80200	50.614	5.0
70	0	4	3	1.79400	50.856	30.0
71	-2	0	4	1.79300	50.886	30.0
72	-1	7	1	1.79200	50.917	30.0
73	-4	4	1	1.78100	51.254	6.0
74	-4	4	2	1.77600	51.409	2.0
75	2	4	2	1.74700	52.326	2.0
76	-2	2	4	1.72900	52.913	1.0
77	-1	1	4	1.72300	53.112	1.0
78	2	6	1	1.72000	53.212	1.0
79	1	3	3	1.71600	53.278	1.0
80	-5	1	2	1.70400	53.751	2.0
81	-3	6	3	1.67700	54.688	4.0
82	-1	7	2	1.65300	55.550	2.0
83	3	5	1	1.63400	56.253	4.0



Mineral name:	Quartz, syn
Reference code:	00-033-1161
Compound name:	Silicon Oxide
Common name:	low quartz
PDF index name:	Silicon Oxide
Empirical formula:	O <sub>2</sub> Si
Chemical formula:	SiO <sub>2</sub>

### Crystallographic parameters

Crystal system:	Hexagonal
Space group:	P3221
Space group number:	154

a (Å):	4.9134
b (Å):	4.9134
c (Å):	5.4053
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	90.0000
Gamma (°):	120.0000

Calculated density (g/cm <sup>3</sup> ):	2.65
Measured density (g/cm <sup>3</sup> ):	2.66
Volume of cell (10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ):	113.01
Z:	3.00

### Status, subfiles and quality

Status:	Marked as deleted by ICDD
Subfiles:	Alloy, metal or intermetallic Cement and Hydration Product Common Phase Educational pattern

	Forensic
	Inorganic
	Mineral
	NBS pattern
Quality:	Star (S)
Color:	Colorless
Creation Date:	01/01/1970
Modification Date:	01/01/1970
Optical Data:	B=1.544, Q=1.553, Sign=+
Color:	Colorless
Sample Source or Locality:	Sample from the Glass Section at NBS, Gaithersburg, Maryland, USA, ground single-crystals of optical quality
Additional Patterns:	To replace 5-490 and validated by calculated pattern.
Additional Diffraction Lines:	Plus 6 additional reflections to 0.9089
Temperature of Data Collection:	Pattern taken at 25 C. Pattern reviewed by Holzer, J., McCarthy, G., North Dakota State Univ., Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns.
Deleted Or Rejected By:	Deleted by 46-1045, higher $F_N$ , more complete, LRB 1/95
Additional Patterns:	See ICSD 62405, 70005, 70006, 70007, 71392 (PDF 78-1253, 80-2146, 80-2147, 80-2148, 81-65).

## References

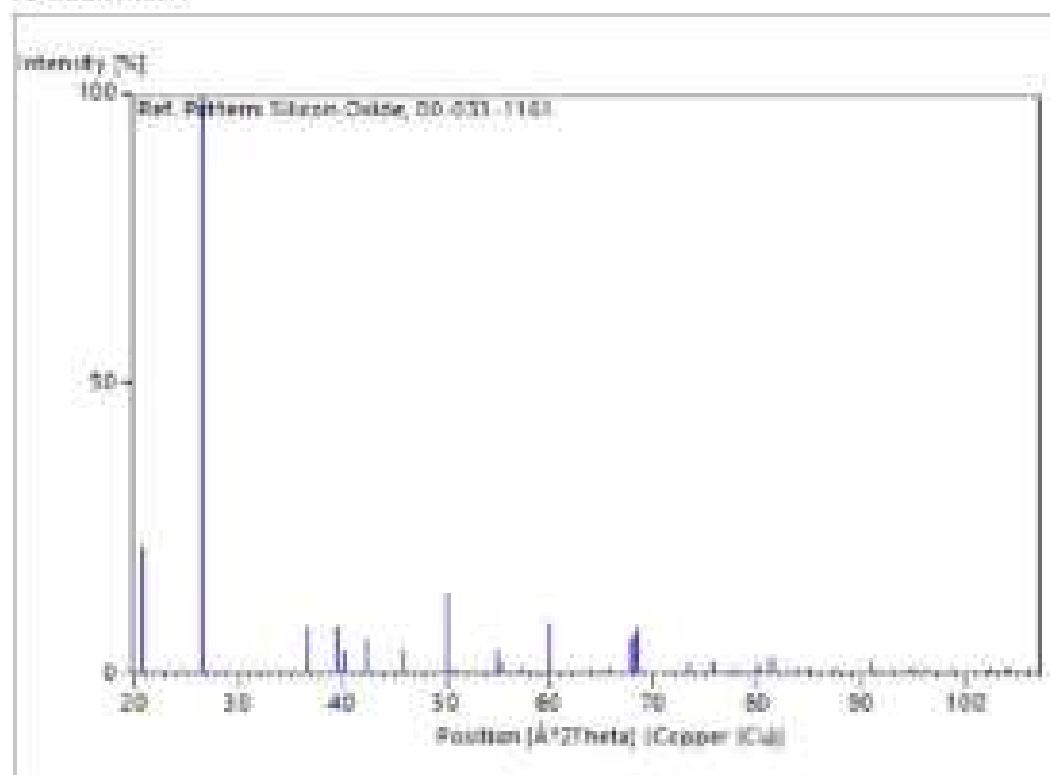
Primary reference:	Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, <b>18</b> , 61, (1981)
Optical data:	Swanson, Fuyat., Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, <b>3</b> , 24, (1954)

**Peak list**

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	0	4.25700	20.850	22.0
2	1	0	1	3.34200	26.682	100.0
3	1	1	0	2.45700	36.542	8.0
4	1	0	2	2.28200	39.456	8.0
5	1	1	1	2.23700	40.284	4.0
6	2	0	0	2.12700	42.465	6.0
7	2	0	1	1.97920	45.809	4.0
8	1	1	2	1.81790	50.141	14.0
9	0	0	3	1.80210	50.611	1.0
10	2	0	2	1.67190	54.869	4.0
11	1	0	3	1.65910	55.328	2.0
12	2	1	0	1.60620	57.238	1.0
13	2	1	1	1.54180	59.949	9.0
14	1	1	3	1.45360	64.001	1.0
15	3	0	0	1.41890	65.761	1.0
16	2	1	2	1.36200	67.750	6.0
17	2	0	3	1.37520	68.131	7.0
18	3	0	1	1.37180	68.323	8.0
19	1	0	4	1.28800	73.462	2.0
20	3	0	2	1.25580	75.671	2.0
21	2	2	0	1.22850	77.662	1.0
22	2	1	3	1.19990	79.878	2.0
23	2	2	1	1.19780	80.046	1.0
24	1	1	4	1.18430	81.148	3.0
25	3	1	0	1.18040	81.472	3.0
26	3	1	1	1.15320	83.821	1.0
27	2	0	4	1.14050	84.971	1.0
28	3	0	3	1.11430	87.464	1.0
29	3	1	2	1.08130	90.858	2.0
30	4	0	0	1.06350	92.822	1.0

31	1	0	5	1.04760	94.665	1.0
32	4	0	1	1.04380	95.119	1.0
33	2	1	4	1.03470	96.227	1.0
34	2	2	3	1.01500	98.738	1.0
35	4	0	2	0.98980	102.199	1.0
36	3	1	3	0.98730	102.559	1.0
37	3	0	4	0.97830	103.884	1.0
38	3	2	0	0.97620	104.199	1.0
39	2	0	5	0.96360	106.145	1.0

### Stick Pattern



Mineral name:	<b>Mordenite</b>
Reference code:	00-029-1257
Compound name:	Potassium Sodium Calcium Aluminum Silicate Hydrate
PDF index name:	Potassium Sodium Calcium Aluminum Silicate Hydrate
Zeolite name:	Mordenite
Empirical formula:	$\text{Al}_7\text{H}_{34}\text{Na}_3\text{O}_{31}\text{Si}_{10}$
Chemical formula:	$(\text{Na}_x\text{Ca}_y\text{K}_z)\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{34} \cdot \text{---}7\text{H}_2\text{O}$

### Crystallographic parameters

Crystal system:	Orthorhombic
Space group:	Cmc21
Space group number:	36

a (Å):	18.1140
b (Å):	20.5140
c (Å):	7.5270
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	90.0000
Gamma (°):	90.0000

Calculated density (g/cm <sup>3</sup> ):	2.09
Measured density (g/cm <sup>3</sup> ):	2.10
Volume of cell (10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ):	2796.96
Z:	4.00

### Subfiles and quality

Subfiles:	Corrosion
	Forensic
	Inorganic
	Mineral
	Zeolite
Quality:	Indexed (I)



Color: Colorless  
 Creation Date: 01/01/1970  
 Modification Date: 01/01/1970  
 Optical Data:  $A=1.4745(3)$ ,  $B=1.477$ ,  $O=1.4775$ ,  $\text{Sign}++/-$ ,  $2V=60(15)_{\text{meas}}$   
 Color: Colorless  
 Sample Source or Locality: Specimen from Filone della Speranza, Elba, Italy  
 Molecular % exchangeable cations: Ca 40, Na 48, K 12  
 Additional Patterns: See ICSD 4393 (PDF 70-1882).

### References

Primary reference: Passaglia, E., *Contrib. Mineral. Petrol.*, **50**, 65, (1975)  
 Optical data: Winchell., *Elements of Optical Mineralogy*, 339, (1951)

### Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	0	13.60000	6.494	18.0
2	0	2	0	10.30000	8.578	5.0
3	2	0	0	9.08000	9.755	100.0
4	1	1	1	6.59000	13.425	14.0
5	1	3	0	6.40000	13.826	17.0
6	0	2	1	6.07000	14.581	4.0
7	3	1	0	5.80000	15.264	18.0
8	1	3	1	4.88000	18.164	3.0
9	3	1	1	4.60000	19.280	2.0
10	4	0	0	4.53000	19.581	30.0
11	2	4	0	4.46000	19.891	2.0
12	4	2	0	4.15000	21.394	8.0
13	1	5	0	4.00000	22.206	70.0
14	2	4	1	3.94000	23.144	7.0
15	0	0	2	3.77000	23.580	4.0
16	4	2	1	3.63000	24.503	3.0

17	5	1	0	3.57000	24.921	4.0
18	0	2	2	3.53000	25.208	2.0
19	2	0	2	3.48000	25.577	45.0
20	0	6	0	3.42000	26.033	11.0
21	3	5	0	3.39000	26.268	35.0
22	2	2	2	3.29000	27.081	3.0
23	5	1	1	3.22000	27.681	40.0
24	5	3	0	3.20000	27.858	35.0
25	3	1	2	3.16000	28.218	2.0
26	4	4	1	3.10000	28.776	4.0
27	0	4	2	3.03000	29.455	1.0
28	6	0	0	3.02000	29.555	2.0
29	2	6	1	2.94200	30.357	5.0
30	4	0	2	2.89500	30.862	13.0
31	1	5	2	2.74100	32.643	2.0
32	5	5	0	2.71500	32.965	2.0
33	1	7	1	2.70100	33.140	5.0
34	3	7	0	2.63300	34.022	3.0
35	5	1	2	2.58800	34.632	1.0
36	4	6	1	2.56500	34.953	10.0
37	4	4	2	2.52100	35.583	7.0
38	6	4	1	2.45900	36.511	4.0
39	0	2	3	2.43600	36.868	2.0
40	1	7	2	2.29400	39.241	1.0
41	5	7	0	2.27900	39.510	1.0
42	6	8	0	2.26300	39.801	1.0
43	4	8	0	2.23200	40.378	2.0
44	1	9	1	2.16600	41.664	2.0
45	0	8	2	2.11700	42.675	1.0
46	5	1	3	2.05200	44.097	7.0
47	7	3	2	2.03500	44.485	2.0
48	4	4	3	2.01900	44.856	2.0
49	8	4	1	1.99700	45.378	2.0

50	2	6	3	1.97400	45.937	1.0
51	6	8	0	1.95400	46.434	5.0
52	9	1	1	1.93500	46.917	3.0
53	9	3	0	1.93200	46.995	3.0
54	4	8	2	1.92000	47.306	2.0
55	0	0	4	1.88200	48.322	4.0
56	7	7	1	1.87800	48.431	2.0
57	1	1	4	1.86400	48.818	1.0
58	0	2	4	1.85100	49.184	1.0
59	10	0	0	1.81100	50.345	10.0
60	9	5	0	1.80700	50.464	6.0
61	7	1	3	1.79500	50.826	3.0
62	6	10	0	1.69700	53.991	2.0
63	0	12	1	1.66700	55.044	2.0
64	8	4	3	1.59800	57.637	2.0
65	6	10	2	1.54700	59.728	2.0

