



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS

DEGRADACIÓN DE 2,4-D UTILIZANDO UN CATALIZADOR FOTOSENSIBLE

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO INDUSTRIAL

P R E S E N T A

BAEZA GONZÁLEZ JONATHAN KEVIN

DIRECTORES:

Dr. YAIR CRUZ NARVÁEZ

Dr. JOSÉ JAVIER CASTRO ARELLANO



CIUDAD DE MÉXICO, JUNIO 2023



EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



Instituto Politécnico Nacional
"La Técnica al Servicio de la Patria"

Escuela Superior de Ingeniería
Química e Industrias Extractivas
Subdirección académica
Departamento de Evaluación y
Seguimiento Académico

Folio

T-DEySA-053-23

Asunto

Autorización de tema

2023. Año de Francisco Villa
30 Aniversario de la Declaración sobre
la Eliminación de la Violencia contra la Mujer (ONU)
60 Aniversario del CECyT 7 "Guauhtémoc" y del CENAC
90 Aniversario de la Escuela Superior de Ingeniería Textil
40 Aniversario del CIIDIR, Unidad Oaxaca

CDMX, 30 de junio de 2023

Pasante

Jonathan Kevin Baeza González
PRESENTE

Boleta
2019320284


Programa Académico
I.Q.I.

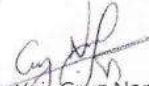
Mediante el presente se hace de su conocimiento que la Subdirección Académica a través de este Departamento autoriza al **Dr. Yair Cruz Narváez** y al **Ing. José Javier Castro Arellano** sean asesores en el tema que propone usted desarrollar como prueba escrita en la opción **Tesis Individual**, con el título y contenido siguiente:


"Degradación de 2,4-D utilizando un catalizador fotosensible"

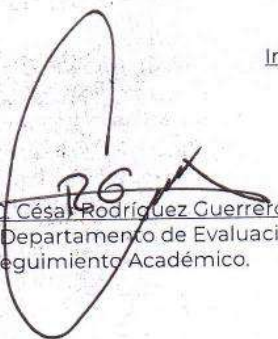
- Resumen
- Introducción
- Justificación
- I. Consideraciones teóricas
- II. Metodología experimental
- III. Análisis De Resultados
- Conclusiones
- Bibliografía
- Anexos

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 Calderón
Presidente de la academia de
Química Analítica


Dr. Yair Cruz Narváez
Director del trabajo escrito


Ing. José Javier Castro Arellano
Director de trabajo escrito


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


Dra. Guadalupe Silva Oliver
Directora ESIQIE

c.c.p.- Depto. de Evaluación y Seguimiento Académico.
c.c.p.- Depto. de Gestión Escolar.
CRG/mlcp



2023
Año de
Francisco
VILLA



EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



Instituto Politécnico Nacional
"La Técnica al Servicio de la Patria"

Escuela Superior de Ingeniería
Química e Industrias Extractivas
Subdirección Académica
Departamento de Evaluación y
Seguimiento Académico

Folio

T-DEySA-053-23

Asunto

Cesión de derechos

2023. Año de Francisco Villa
30 Aniversario de la Declaración sobre
la Eliminación de la Violencia contra la Mujer (ONU)
60 Aniversario del CECyT 7 "Cuauhtémoc" y del CENAC
90 Aniversario de la Escuela Superior de Ingeniería Textil
40 Aniversario del CIDIR, Unidad Oaxaca

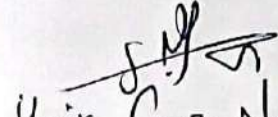
CDMX, a 21 de julio de 2023

CARTA CESIÓN DE DERECHOS


El que suscribe **Jonathan Kevin Baeza González** estudiante del Programa de: **Ingeniería Química Industrial** con número de Boleta: **2019320284**, manifiesta que es autor intelectual del presente trabajo escrito, por la opción: **Tesis Individual**, bajo la dirección de los profesores **Dr. Yair Cruz Narváez** y el **Ing. José Javier Castro Arellano**, ceden los derechos del trabajo **"Degradación de 2,4-D utilizando un catalizador fotosensible"** 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 jbaezag1800@alumno.ipn.mx ycruzn@ipn.mx y jicastro@ipn.mx. Sí, el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Atentamente


Yair Cruz Narváez
Nombre y Firma
Director interno del trabajo escrito


José Javier Castro Arellano
Nombre y Firma
Director externo del trabajo escrito


Jonathan Kevin Baeza González
Nombre y Firma
Estudiante



2023
Año de
Francisco
VILLA



EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



Instituto Politécnico Nacional
"La Técnica al Servicio de la Patria"

Escuela Superior de Ingeniería
Química e Industrias Extractivas
Subdirección Académica
Departamento de Evaluación y
Seguimiento Académico

Folio

T-DEySA-053-23

Asunto

Autorización de Impresión

2023. Año de Francisco Villa
30 Aniversario de la Declaración sobre
la Eliminación de la Violencia contra la Mujer (ONU)
60 Aniversario del CECyT 7 "Cuauhlémoc" y del CENAC
90 Aniversario de la Escuela Superior de Ingeniería Textil
40 Aniversario del CIIDIR, Unidad Oaxaca

CDMX, a 21 de julio de 2023

Pasante

Jonathan Kevin Baeza González
PRESENTE

Boleta

2019320284

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 denominado:

"Degradación de 2,4-D utilizando un catalizador fotosensible"


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.


Atentamente
JURADO


Ing. José Javier Castro Arellano
Presidente


Dr. Gregorio Zacahua Tlacuati
Secretario


Dr. Yan Cruz Narváez
Vocal 1


Ing. Enrique Rico Arzate
Vocal 2


Ing. Cenobio Gerardo Noriega Altamirano
Vocal 3

c.c.p.- Depto. de Evaluación y Seguimiento Académico.
c.c.p.- Depto. de Gestión Escolar.
CRG/mlcp.



2023
Año de
Francisco
VILLA

Esta tesis fue realizada bajo la dirección de los C.C Dr. Yair Cruz Narváez y el Dr. José Javier Castro Arellano; con la asesoría de los C.C. Enrique Rico Arzate, Edmundo Zacahua y Gerardo Noriega Altamirano, aprobada por ellos mismos y aceptada por el Jurado Examinador como requisito parcial para la obtención del título de:

INGENIERO QUÍMICO INDUSTRIAL

Reconocimientos institucionales

En la Academia de Química Analítica y Análisis Instrumental, en el Laboratorio de Posgrado e Investigación de Operaciones Unitarias de la ESIQIE del IPN se trabaja en una línea para estudiar los procesos de biorremediación de suelos con el propósito de desarrollar la restauración ecológica como una estrategia para el desarrollo sustentable, donde colaboran profesores-investigadores del CINVESTAV y de la Universidad Autónoma de Chapingo. El presente trabajo se desarrolló en el marco de 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.

Agradecimientos

IPN

Al Instituto Politécnico Nacional.

Mi alma mater, por abrirme sus puertas.

Y transmitirme el conocimiento.

ESIQIE

A la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas.

Por formarme como ingeniero, ser mi segundo hogar y ser testigo de buenos momentos de mi vida.

A MIS PADRES

A mis padres Juan Carlos y Araceli, por su apoyo incondicional, por acompañarme en toda esta aventura, de no ser por ustedes esto no sería posible, gracias a ustedes soy lo que soy hoy en día, así que este logro también es suyo.

Agradezco infinitamente haberlos tenido a mi lado durante toda mi carrera, físicamente y/o emocionalmente. Espero que este sea uno de tantos logros que puedan presenciar y en donde espero siempre sean partícipes.

A LAS PERSONAS ESPECIALES EN MI VIDA

¿Qué puedo decir de ustedes? simplemente diré que hicieron que el camino fuera mucho más ameno...B.J.L.M.N.R.L.

A MIS ASESORES

Agradezco profundamente el tiempo que me dedicaron para leer, comentar y discutir este trabajo. Recuerdo con gratitud el apoyo que me brindaron además de animarme a seguir interesándome en la investigación y el trabajo de laboratorio sobre la cuestión ambiental.

ÍNDICE	Pág
RESUMEN	i
INTRODUCCIÓN	ii
CAPITULO I: CONSIDERACIONES TEÓRICAS	1
1.1 Historia del uso y desarrollo de los herbicidas	1
1.1.1 Origen de los herbicidas	3
1.1.2 Uso de los herbicidas en México y a nivel mundial	5
1.1.3 Impactos negativos de los herbicidas al medio ambiente	6
1.1.4 Efectos de los herbicidas a la salud humana.	8
1.1.5 Clasificación de los herbicidas	9
1.2 Introducción a las zeolitas	11
1.2.1 Clasificación de las zeolitas naturales y sintéticas	14
1.3 Aplicaciones de las zeolitas	16
1.3.1 Intercambiadores de iones	16
1.3.2 Agentes deshidratantes	17
1.3.3 Adsorbentes.....	17
1.3.4 Catalizadores	18
1.3.5 Cationes intercambiables	19
1.4 Zeolitas en México	20
1.4.1 Depósitos de minerales zeolíticos en México	21
1.5 Tipos de tratamientos de aguas residuales.	22
1.5.1 Procesos físicos	23
1.5.2 Procesos químicos.....	26
1.5.3 Procesos biológicos	28
1.5.4 Procesos de oxidación avanzada.....	31
Planteamiento del problema	41
Hipótesis	41
Objetivo general	41
Objetivos específicos	41
CAPÍTULO II: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	43
2.1 Reactivos, materiales y equipo	43
2.1.1 Reactivos	43
2.1.2 Equipo	44

2.2 Metodología experimental	49
2.2.1 Molienda	49
2.2.2 Modificación de zeolitas	49
2.3 Reacción de degradación	52
2.4 Métodos de determinación	52
2.4.1 Espectrometría UV-VIS	53
2.4.2 Espectrometría de Masas	53
2.4.3 Carbono orgánico total (COT)	54
2.5 Estudio cinético	55
CAPÍTULO III: ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	59
3.1 Espectrometría UV-VIS	59
3.2 Evaluación catalítica	64
3.3 Espectrometría de Masas	74
3.3.1 Intermediarios en la reacción de degradación del 2,4-D	74
3.4 Carbono orgánico total (COT)	78
CONCLUSIONES	80
RECOMENDACIONES	81
BIBLIOGRAFÍA	82

ÍNDICE DE FIGURAS	Pág
Figura 1.1. Fumigación	3
Figura 1.2. Herbicidas como una necesidad alimenticia	5
Figura 1.3. Producción de plaguicidas en 2018.....	6
Figura 1.4. Efecto del glifosato a largo plazo (10 años de diferencia).....	7
Figura 1.5. Zeolita natural	12
Figura 1.6. Unidad estructural de los silicatos	12
Figura 1.7. Tamiz molecular, zeolita.....	13
Figura 1.8. Depósitos de zeolitas naturales en México.....	22
Figura 1.9. Mecanismo de degradación propuesto del 2,4-D	42
CAPÍTULO II: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	43
Figura 2.1. Armado de circuito de luz UV	47
Figura 2.2. Montaje experimental	47
Figura 2.3. Equipo de experimentación Foto-Fenton.....	48
Figura 2.4. Sistema de inyección de muestra del espectrómetro de masas	54
Figura 2.5. Reactor batch.....	55
CAPÍTULO III: ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	59
Figura 3.1 Espectrograma Ultravioleta visible de solución de 2,4-D a 100 mg/L ..	60
Figura 3.2. Espectro 2,4-D en la reacción con ZNM durante 80 minutos.....	61
Figura 3.3. ZNM @24°C Absorbancia vs tiempo. Para una $\lambda=283$ nm	62
Figura 3.4. Curva de calibración 2,4-D.....	63
Figura 3.5. Influencia de la temperatura en la fracción de degradación.....	66
Figura 3.6. Influencia de la temperatura en la constante cinética de velocidad	67
Figura 3.7. Absorbancia vs tiempo para el Sistema 6: ZNM con magnetita @24°C. Para una $\lambda=283$ nm.....	68
Figura 3.8. Absorbancia vs tiempo para el Sistema 6 durante 4 minutos. Para una $\lambda=283$ nm	69
Figura 3.9. Comparación cinética entre los sistemas 1,5, 11 y 15	71
Figura 3.10. Espectro de UV-VIS del sistema ZNM enriquecida con plata a lo largo tiempo de reacción.....	72
Figura 3.11. Espectro de UV-VIS del sistema ZNM enriquecida con plata al final de la reacción a una T=24°C.....	73
Figura 3.12. Espectro de masas del 2,4-D.	74

Figura 3.13. Intermediarios localizados en la reacción de degradación del 2,4-D.	75
Figura 3.14. Espectro de masas del Intermediario 1, degradación del 2,4-D.....	76
Figura 3.15. Espectro de masas de los Intermediarios 2 y 3 de la degradación del 2,4-D	76
Figura 3.16. Espectro de masas del Intermediario 4 de la degradación del 2,4-D	77
Figura 3.17. Espectro de masas del Intermediario 5 de la degradación del 2,4-D	77
Figura 3.18. COT. ZNM enriquecida con plata	78

ÍNDICE DE TABLAS	Pág
Tabla 1.1. Clasificación de las zeolitas.....	14
Tabla 1.2. Clasificación de los procesos biológicos.....	30
Tabla 1.3. Procesos de oxidación avanzada	33
Tabla 2.1. Reactivos	43
Tabla 2.2. Equipo	44
Tabla 3.1. Sistemas a diferentes temperaturas	64
Tabla 3.2. Resultados de sistemas 1 – 5 a diferentes temperaturas	65
Tabla 3.3. Sistemas @24°C sin cloruro férrico.....	67
Tabla 3.4. Sistemas @24°C con cloruro férrico.....	70
Tabla 3.5. Resultados sistemas 11 – 15.....	70
Tabla 3.6. Comparación entre sistemas 1 – 5 y 11 – 15.....	71

RESUMEN

El ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D), herbicida sistémico contra hierbas de hoja ancha, utilizado en el cultivo de cereales, caña de azúcar, potreros, malezas acuáticas, entre otros; está presente en aguas residuales agrícolas además se absorbe vía oral, cutánea y por inhalación. Se evaluó su degradación mediante el proceso Foto-Fenton, utilizando zeolita natural mexicana como soporte catalítico.

El proceso de degradación requirió una lámpara UV-VIS de 15W y reactivos: agua bidestilada, herbicida 2,4-D como hierbamina, peróxido de hidrógeno al 30%, ácido clorhídrico concentrado para ajustar el pH, zeolita natural como soporte con y sin cloruro férrico como catalizador, y zeolitas enriquecidas con hierro y plata, algunas de ellas calcinadas a diferentes temperaturas (450, 550 y 700°C).

El esquema experimental requirió articular un sistema de foto-reactores batch de 400 ml con agitación y chaqueta para regular la temperatura, probando a 18, 24 y 30°C durante la reacción. La concentración inicial del herbicida fue de 100 mg/L y el volumen de trabajo utilizado fue de 350 ml.

El seguimiento de la degradación se realizó mediante mediciones en el espectrómetro de UV-VIS, siguiendo el pico característico de la molécula a una longitud de onda de 283 nm. Se obtuvieron datos de 15 sistemas de reacción con el objetivo de hallar las mejores condiciones para la degradación del 2,4-D.

Se ubicó que la mayor degradación del herbicida en los sistemas se alcanza a una temperatura de 24°C, con un pH de 2.5, a una concentración de 80 mg de zeolita con Ag/L de solución, 16 ml de peróxido de hidrógeno/L de solución, a una velocidad de agitación de 250 rpm, con 112 mg de cloruro férrico/L de solución, y una carga de 30 mg de AgNO₃/g de zeolita natural. La constante cinética de reacción obtenida bajo estas condiciones, considerando la reacción como de pseudo primer orden, fue de 0.0281 min⁻¹, en un tiempo de reacción de 40 minutos y una degradación del 61.56%. El porcentaje de remoción de Carbono Orgánico Total (%COT) fue del 53.81%. Mediante espectrometría de masas se identificaron cinco intermediarios en la reacción de degradación del 2,4-D.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, existe una creciente conciencia sobre la importancia de convivir en un entorno ambiental saludable y se buscan estrategias para la producción de alimentos de alta calidad libres de agrotóxicos para satisfacer las necesidades de la población. Del modelo de agricultura que en México se ha practicado producto de la Revolución Verde, es el uso de herbicidas, donde es frecuente la aplicación del 2,4-D, el cual ha generado preocupaciones ambientales por la contaminación de suelos y aguas subterráneas, por ello se desarrolló la presente investigación para auxiliar en un manejo adecuado para minimizar algunos impactos negativos.

La sociedad contemporánea enfrenta las limitaciones de agua potable y la abundancia de la contaminación de las aguas subterráneas, así como la existencia de aguas residuales industriales sin tratar. Para atender el creciente consumo de agua por parte de la población es prudente identificar soluciones al tratamiento de aguas contaminadas, en este caso con plaguicidas.

Atender estas inquietudes ambientales implica realizar investigaciones acerca de cómo los solutos interactúan con el medio poroso, con el propósito de comprender los principales mecanismos del transporte de sustancias contaminantes. Este trabajo presenta una aplicación con minerales no contaminantes como la zeolita con gran capacidad de intercambio iónico, resistencia mecánica, compatibilidad, degradabilidad y alta permeabilidad de membrana, aprovechando las cualidades funcionales de la zeolita: adsorción, catálisis y agente portador, cuyas características ofrecen a la zeolita como un material con futuro en la biorremediación de suelos y aguas contaminadas. Esa es la contribución de este trabajo.

Los procesos de oxidación avanzada (POA) representan una tecnología eficiente para el tratamiento de efluentes con baja biodegradabilidad y una vía para degradar compuestos orgánicos recalcitrantes, donde se identifican a los herbicidas. Este trabajo se enfoca en el estudio de un POA conocido como **Foto-Fenton**, aplicado a la degradación del contaminante presente en aguas

residuales. El objetivo general de esta investigación es determinar la evaluación catalítica de los catalizadores utilizados en este proceso. El Foto-Fenton ha demostrado ser una técnica prometedora para la degradación de contaminantes, combina la activación de peróxido de hidrógeno con la presencia de un catalizador, generalmente basado en compuestos de hierro, para generar radicales hidroxilos altamente reactivos.

Este estudio contribuye al desarrollo de estrategias efectivas para la eliminación de contaminantes, como el 2,4-D, mediante el análisis y la evaluación de diferentes catalizadores en el proceso Foto-Fenton. Se determina la eficiencia de estos catalizadores en la degradación del herbicida, así como la comprensión de los mecanismos y los factores que influyen en la reacción.

Se realizaron experimentos en un reactor fotocatalítico, utilizando diferentes condiciones de operación y evaluando el rendimiento de los catalizadores en términos de eficiencia de degradación y cinética de reacción.

Los resultados de esta investigación serán una valiosa contribución al conocimiento científico sobre la aplicación del proceso Foto-Fenton en la degradación de contaminantes, centrándose especialmente en el herbicida 2,4-D. Además, se espera que los hallazgos obtenidos puedan ser utilizados como base para el diseño y la optimización de futuros sistemas de tratamiento de aguas contaminadas, lo que podría tener un impacto positivo en la protección del medio ambiente y la calidad del agua.

CAPITULO I: CONSIDERACIONES TEÓRICAS

1.1 Historia del uso y desarrollo de los herbicidas

En el desarrollo de la sociedad surgió la agricultura como una vía para cuidar y/o sembrar plantas silvestres y animales no domesticados; con el desarrollo se logró el cultivo de plantas no domesticadas, por ejemplo, plantas medicinales, hortalizas silvestres, árboles, gramíneas. En el proceso de intensificar el cuidado y manejo de plantas para obtener alimentos, medicinas, fibras y otros productos, surgió la Revolución Verde, que surgió entre 1940 y 1970 en Estados Unidos, donde se fomentó el cultivo de una sola especie, rompiendo la interacción ecológica en las parcelas de cultivo, para ello se fomentó el uso intensivo fertilizantes y plaguicidas, sistemas de riego, entre otros componentes; este sistema de producción suprimió los sistemas agrícolas tradicionales marginando el manejo ecológico del suelo y los cultivos, por ejemplo se olvidó del uso de la materia orgánica, el control cultural y biológico de las plagas y enfermedades, entre ellas las hierbas.

En 1942 la Fundación Rockefeller mediante un convenio con el Gobierno de México inició operaciones en el territorio nacional, así para 1943 se creó el programa mexicano de agricultura, donde destaca el incremento de la producción de maíz y trigo, que en 1946 originó la comercialización masiva de semillas de maíz híbrido, fertilizantes y otros plaguicidas, que hoy explican la existencia de suelos degradados y contaminados por el uso indiscriminado de plaguicidas como herbicidas, insecticidas, fungicidas, los cuales inciden en la contaminación de los suelos y aguas subterráneas con nitratos y numerosos agrotóxicos (Harwood, 2020).

En México alrededor de 34 millones de hectáreas se cultivan, el 21% es de riego y el 79% es de temporal. Se estima que se aplican 4.5 kg de plaguicidas por hectárea agrícola, donde los herbicidas se incorporan como parte de las prácticas en la agricultura y el manejo de la tierra desde los años 40's.

En este escenario se han liberado diversas sustancias al medio ambiente, que por su baja biodegradabilidad se acumula, en este caso en el suelo y en el agua, afectando a la cadena trófica. En la agricultura intensiva los plaguicidas son un grupo de contaminantes ambientales, donde algunos de sus ingredientes activos son tóxicos biológicamente, que al ser aplicados a los suelos agrícolas se lixivian al acuífero.

Desde un punto de vista ambiental, los herbicidas tienen varios efectos negativos, destaca la contaminación del agua. Los herbicidas pueden lixiviarse del suelo a los ríos, arroyos y aguas subterráneas, potencialmente afectando la vida acuática y la calidad del agua para el consumo humano. También pueden acumularse en el suelo, afectando el microbioma del suelo y los organismos del suelo, que son vitales para desarrollar los ciclos biogeoquímicos, mantener la salud del suelo y su capacidad para soportar la vida vegetal, impactando en la biodiversidad (Curry, 2022).

Los herbicidas pueden dañar a plantas no objetivo afectando la cadena trófica, donde la fauna ve reducido el abasto de alimentos y espacios con hierbas, se afecta a las aves, insectos polinizadores por alterar su alimentación y hábitat.

En el ámbito de la salud pública existen preocupaciones sobre la exposición humana a los herbicidas, estos tienen como vía de ingreso varios mecanismos: (a) inhalatoria; (b) dérmica; (c) gástrica; y (d) placentaria. Ello explica que la exposición a los herbicidas se llega a asociar con problemas de salud, a saber: cáncer, alteraciones hormonales, problemas respiratorios y alergias.

Una controversia actual sobre los riesgos de los herbicidas para la salud. Los resultados de los estudios sobre los efectos de los herbicidas en la salud humana son cuestionables, se explica en parte, que dichos estudios se han realizado por las empresas que producen los herbicidas, lo que seguramente ha sido causa de sesgo y falta de transparencia en los resultados. Sumado a que la cantidad y la calidad de los datos sobre la exposición humana a los herbicidas es a menudo limitada, lo que dificulta la evaluación precisa de los riesgos (Guigón López & González-González, 2018).



Figura 1.1. Fumigación
Fuente: Timetoast timelines

1.1.1 Origen de los herbicidas

Los herbicidas, como se conocen hoy en día, tienen sus raíces en la revolución química del siglo XIX, pero no fue hasta el siglo XX que comenzaron a desarrollarse y utilizarse de manera más sistemática.

Antes del desarrollo de los herbicidas químicos, los agricultores realizaban prácticas culturales, métodos manuales y mecánicos para controlar las hierbas, como la labranza, la rotación de cultivos, el pastoreo y la eliminación manual de las hierbas.

El primer hito significativo en el desarrollo de los herbicidas ocurrió durante la Segunda Guerra Mundial. En un esfuerzo por mejorar la eficacia de la guerra química, los científicos descubrieron el potencial de algunos compuestos químicos para matar o inhibir el crecimiento de las plantas. Aunque estos productos químicos no se usaron en gran medida en la guerra, sí se aplicaron en la agricultura después de la guerra (Chauvel *et al.*, 2022).

Ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D). Uno de los primeros herbicidas químicos ampliamente utilizados fue el ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D), que se desarrolló en la década de 1940. Este herbicida es un derivado del ácido fenoxiacético y se utilizó por primera vez de manera generalizada para eliminar las plantas de hoja ancha en los cultivos de cereales. Es un herbicida convencional

con numerosas marcas comerciales, de bajo costo y que ataca a numerosas hierbas de hoja ancha. El 2,4-D, un herbicida fenoxi organoclorado y aniónico, es un análogo químico de la hormona vegetal conocida como ácido indol-3-acético, que es una auxina cuya función es regular el crecimiento vegetal en funciones como la división celular, diferenciación y elongación de las células vegetales

El herbicida 2,4-D se califica como tóxico y no biodegradable; como sal de sodio es más soluble y persistente que el 2,4-D como ácido libre; ello explica la bioacumulación en las tierras agrícolas y el daño que causa al medio ambiente (Jindal *et al.*, 2022).

Atrazina. En la década de 1950 se introdujo la Atrazina, herbicida que inhibe la fotosíntesis, es eficaz contra una amplia gama de hierbas. La Atrazina se convirtió en uno de los herbicidas más utilizados en el mundo, aunque más tarde se descubrió que tenía efectos negativos significativos en el medio ambiente y posiblemente en la salud humana.

Glifosato. La década de 1970 vio la llegada del glifosato, que se comercializó bajo el nombre de Roundup por la empresa Monsanto. El glifosato es un herbicida de amplio espectro que mata las plantas al inhibir una enzima esencial para su crecimiento. Con la introducción de cultivos genéticamente modificados resistentes al glifosato en la década de 1990, el uso de este herbicida se disparó.

La industria de los herbicidas ha evolucionado con el desarrollo de nuevos productos químicos, así como de tecnologías más precisas para la aplicación de herbicidas. Sin embargo, también han surgido preocupaciones sobre la resistencia a los herbicidas, el impacto ambiental y los posibles efectos en la salud humana (Cruvinel *et al.*, 2021).



Figura 1.2. Herbicidas como una necesidad alimenticia

Fuente: InfoAlimentos

1.1.2 Uso de los herbicidas en México y a nivel mundial

En México, como en otros países, los agricultores del país suelen aceptar el uso de herbicidas, salvo aquellos que trabajan en sistemas de producción orgánica. Esto se debe a que estos productos facilitan el control y la eliminación de malezas no deseadas en los cultivos. En las Unidades de Producción Agropecuaria (UPA), el uso de herbicidas ha aumentado a lo largo del tiempo. Por ejemplo, en el año 2012, el 61.7% de las UPA los utilizaron, mientras que, en el 2017, el porcentaje se incrementó al 66.9%.

Por otro lado, el consumo de plaguicidas en México ha mostrado un incremento constante en las últimas décadas. En 1994, se consumieron 31.1 mil toneladas, de las cuales 20 mil toneladas correspondieron a insecticidas y 11.1 mil toneladas a herbicidas y defoliantes, sin contar los fungicidas. Para el año 2015, el consumo aumentó a 55.8 mil toneladas, de las cuales 28.9 mil toneladas fueron insecticidas y 26.9 mil toneladas herbicidas y defoliantes. En cuanto a la producción de plaguicidas, en 2018 se alcanzaron 123.5 mil toneladas, distribuidas en 41,906 toneladas de insecticidas, 47,669 toneladas de fungicidas y 33,997 toneladas de herbicidas (CEDRSSA, 2020).

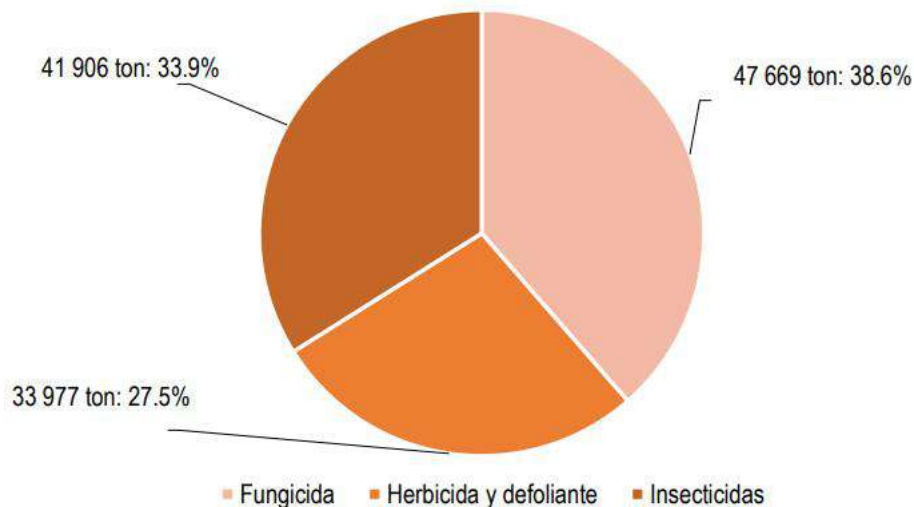


Figura 1.3. Producción de plaguicidas en 2018

Fuente: CEDRSSA, con información de Semarnat, 2020.

1.1.3 Impactos negativos de los herbicidas al medio ambiente

El uso de herbicidas puede tener varios impactos significativos en el medio ambiente:

- Contaminación del agua. Los herbicidas se pueden lixiviar del suelo a los cuerpos de agua locales, lo que puede afectar a los ecosistemas acuáticos y la calidad del agua potable. Algunos herbicidas son muy persistentes en el ambiente y pueden acumularse en los ecosistemas acuáticos durante largos periodos de tiempo.
- Efectos en la vida silvestre. Algunos herbicidas pueden ser tóxicos para la vida silvestre, incluyendo peces, anfibios e insectos. Esto puede afectar a los ecosistemas locales, aves e insectos ya que estas especies juegan roles importantes en la cadena alimentaria.
- Pérdida de biodiversidad. Al eliminar las malas hierbas, los herbicidas también pueden afectar a las plantas no objetivo, lo que puede llevar a una disminución en la diversidad de plantas. Esto puede tener efectos en cadena en la fauna, que depende de estas plantas para la alimentación y el hábitat.

- Resistencia a los herbicidas. El uso intensivo de herbicidas puede dar lugar a la evolución de malas hierbas resistentes. Esto significa que se necesitan más y más productos químicos para controlar estas malas hierbas, lo que puede aumentar aún más los impactos ambientales.
- Efectos en los microorganismos del suelo. Los herbicidas pueden afectar a los microorganismos del suelo, que juegan un papel crucial en los procesos del suelo como la descomposición de la materia orgánica y el ciclo de nutrientes. Esto puede afectar la salud y fertilidad del suelo a largo plazo.
- Acción indirecta en polinizadores. Algunos herbicidas, especialmente cuando se usan en combinación con ciertos insecticidas, pueden tener un impacto en los polinizadores como las abejas. Al disminuir la diversidad de flora por la eliminación de "malas hierbas", se reduce la cantidad de alimento disponible para estos insectos, lo que puede llevar a disminuciones en las poblaciones de polinizadores.



Figura 1.4. Efecto del glifosato a largo plazo (10 años de diferencia)

Fuente: EcoPortal.net

A pesar de estos impactos potenciales, en los sistemas industriales de producción agrícola se aplican herbicidas, ello exige, que se manejen de manera responsable para minimizar los impactos negativos en el medio ambiente (Jiménez López *et al.*, 2020).

1.1.4 Efectos de los herbicidas a la salud humana.

El uso de herbicidas puede tener varios posibles efectos sobre la salud humana, dependiendo de factores como el tipo de herbicida utilizado, la cantidad de exposición y la susceptibilidad individual. Algunos de estos riesgos incluyen:

- **Toxicidad aguda.** Algunos herbicidas pueden ser tóxicos si se ingieren, se inhalan o se entran en contacto con la piel en grandes cantidades. Los síntomas de la toxicidad aguda pueden variar dependiendo del herbicida específico, pero pueden incluir irritación de la piel y los ojos, dificultad para respirar, náuseas, vómitos, diarrea, mareos, convulsiones y, en casos severos, la muerte.
- **Cáncer.** Existen preocupaciones sobre la posibilidad de que algunos herbicidas puedan estar asociados con un mayor riesgo de ciertos tipos de cáncer. Por ejemplo, la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC) clasificó al glifosato, un herbicida comúnmente utilizado, como "probablemente carcinógeno para los humanos" en 2015, aunque esta clasificación ha sido objeto de debate.
- **Problemas hormonales.** Algunos herbicidas se consideran disruptores endocrinos, lo que significa que pueden interferir con el sistema hormonal del cuerpo. Esto podría estar asociado con una variedad de problemas de salud, incluyendo problemas reproductivos, alteraciones del desarrollo y problemas del sistema inmunológico.
- **Problemas respiratorios.** La inhalación de ciertos herbicidas puede causar problemas respiratorios, especialmente en personas con asma u otras afecciones respiratorias.
- **Problemas neurológicos.** Algunos estudios han sugerido una posible asociación entre la exposición a ciertos herbicidas y problemas neurológicos, incluyendo el Parkinson y problemas de desarrollo en niños.
- **Problemas de la piel.** Algunos herbicidas pueden causar irritación de la piel o reacciones alérgicas en algunas personas.

El riesgo para la salud depende de la cantidad de exposición a los herbicidas, así como de factores individuales como la genética, el estado de salud general y otros factores de estilo de vida. Los trabajadores que manejan herbicidas regularmente y las personas que viven en áreas agrícolas donde se utilizan estos productos químicos pueden tener un mayor riesgo de exposición (Aguilar González *et al.*, 2022).

1.1.5 Clasificación de los herbicidas

Los herbicidas pueden ser clasificados de acuerdo con su época de aplicación, selectividad, tipo, familia química y modo de acción.

1.1.5.1 Época de aplicación

Existen dos categorías principales de herbicidas: los preemergentes (PRE) y los postemergentes (POST). Los herbicidas PRE se usan antes de que aparezcan las malezas y el cultivo, eliminando las malezas tempranas y evitando su competencia con el cultivo. La cantidad de herbicida en el suelo depende de las características del suelo, como su textura, pH y contenido de materia orgánica. Los herbicidas POST, en cambio, se aplican después de que las malezas y el cultivo han surgido, siendo más eficaces cuando las malezas están en su etapa temprana de desarrollo y se adaptan a las condiciones climáticas y las especies de malezas presentes. Esto permite un uso más eficiente y económico para los agricultores, ya que se aplican solo en las áreas con presencia de maleza.

1.1.5.2 Selectividad

Los herbicidas se dividen en dos categorías según su selectividad: los selectivos y los no selectivos. Los herbicidas selectivos eliminan ciertas plantas sin dañar significativamente otras, como ejemplo tenemos la atrazina mientras que los no selectivos son tóxicos para cualquier tipo de vegetación y se usan en áreas sin cultivos o evitando el contacto con las plantas cultivadas, como ejemplo se tiene al glifosato.

1.1.5.3 Tipo de acción

Los herbicidas se dividen en dos categorías según su modo de acción: los de contacto y los sistémicos. Los herbicidas de contacto actúan solo en las partes de la planta que tocan y son recomendados para el control de malezas anuales. Por otro lado, los herbicidas sistémicos son absorbidos y transportados por toda la planta, incluyendo las raíces y órganos subterráneos, siendo muy eficaces para controlar malezas perennes.

1.1.5.4 Familia química

Los herbicidas se clasifican en diversas familias químicas según la composición de sus compuestos, lo que indica similitudes en su modo de acción. Algunas de las principales familias incluyen triazinas, dinitroanilinas, fenoxiacéticos, cloroacetamidas, ciclohexanodionas, sulfonilureas y bipyridilos. En Estados Unidos, hay alrededor de 200 ingredientes activos utilizados en unos 800 herbicidas comerciales, mientras que en México hay unos 65 ingredientes activos presentes en aproximadamente 300 herbicidas comerciales.

1.1.5.5 Modo de acción

La clasificación más útil de los herbicidas se basa en su modo de acción, que determina cómo se absorben y provocan la muerte de las plantas tratadas. Esta clasificación permite prever el espectro de control de malezas, el momento adecuado para la aplicación, la selectividad hacia los cultivos y la persistencia en el suelo. También ayuda a diseñar programas eficientes de control de malezas y evitar efectos negativos, como la resistencia a herbicidas (Robles & Esquivel, 2006).

Como se ha mencionado anteriormente, es evidente la importancia de degradar los componentes en diversos procesos, por ello se ha acudido a la reacción de Fenton, que es un sistema químico complejo donde se generan especies altamente oxidantes a partir de la reacción de las sales de hierro y peróxido de hidrógeno, donde la velocidad de oxidación se incrementa al aplicar radiación UV o UV-visible, a dicha variación se le conoce como Foto-Fenton, que tiene la capacidad de degradar contaminantes orgánicos a baja temperatura. En este

sentido, se aborda un compuesto que ha demostrado ser eficaz en la limpieza de aguas residuales, que posee propiedades sumamente interesantes. Además, destaca su amplia disponibilidad en grandes cantidades en nuestro país: las zeolitas.

1.2 Introducción a las zeolitas

Las zeolitas naturales son materiales geológicos ígneos y sedimentarios. Las zeolitas son tectosilicatos porosos, que son silicatos donde los grupos SiO_4 se encuentran entrelazados y construyen una red tridimensional con la fórmula SiO_2 , que al sustituirse parte del Si^{4+} por Al^{3+} se incorporan otros cationes para compensar la carga. Se distinguen por la estructura periódica compuestas por átomos de silicio y aluminio, son aluminosilicatos microporosos cristalinos. Se reconocen alrededor de 40 zeolitas naturales.

Las zeolitas fueron observadas por el mineralogista Axel F. Cronstedt quien las identificó en un grupo mineralógico en 1756, observando que la estilbita, una zeolita volcánica, liberaba vapor de agua cuando se calentaba, de ahí su nombre de zeolita de estos aluminosilicatos, sus raíces griegas "zeo" (hervir) y "lithos" (piedra), debido a ese desprendimiento de vapor se elimina el agua sin alterar su estructura, por ello con un tratamiento así se convierte en un tamiz molecular.

Las zeolitas son silicatos $(\text{SiO}_4)^{4-}$, se unen a otros tetraedros $(\text{SiO}_4)^{4-}$ mediante el compartimiento de oxígenos, formando estructuras laminares, o redes tridimensionales; el catión alrededor del cual se ordenan los cuatro oxígenos formando la red que puede tener aluminio, galio, germanio; esta carga negativa se balancea con cationes como Na^+ , K^+ , Ca^{2+} o Mg^{2+} , que son los átomos rodeados por cuatro oxígenos en forma de tetraedro, como es el caso del Silicio. Tienen aplicaciones como agentes adsorbentes, intercambiadores iónicos y catalizadores (Quispe *et al.*, 2019).



Figura 1.5. Zeolita natural

Fuente: IPS cuba

Concluyendo, la estructura de las zeolitas se compone de átomos de aluminio y silicio con una coordinación tetraédrica, unidos a través de átomos de oxígeno compartidos, formando capas de grupos tetraédricos que comparten tres de sus cuatro oxígenos con otros vecinos, constituyendo la unidad fundamental. Entonces la zeolita es un tectosilicato o silicato tridimensional cuyo armazón es una estructura de tetraedros donde el ion tetravalente Si^{4+} y/o trivalente como Al^{3+} comparten sus cuatro vértices, lo que origina cavidades o poros que son ocupados por iones y moléculas de agua, con libertad de movimiento, lo que facilita el intercambio iónico y la deshidratación (Calleja, 2009).

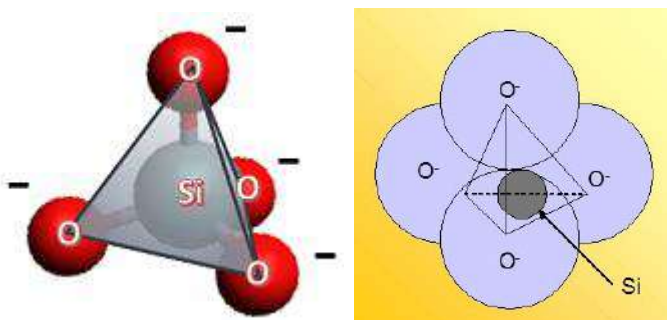


Figura 1.6. Unidad estructural de los silicatos

Fuente: Universidad Politécnica de Valencia

Si se pudiera mirar más de cerca la zeolita probablemente se vería algo como esto:

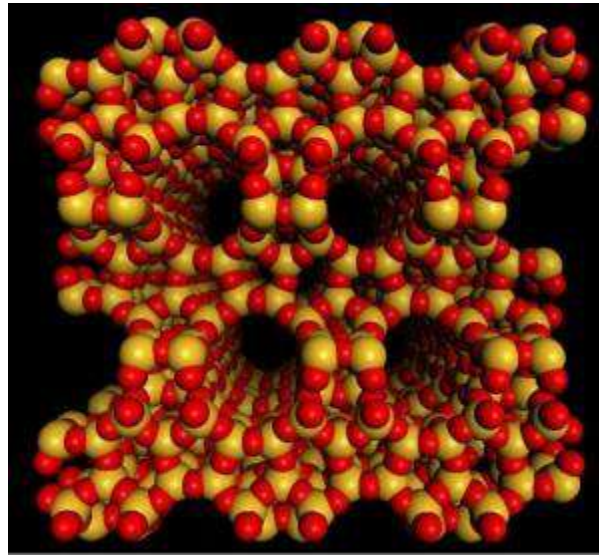
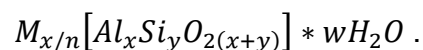


Figura 1.7. Tamiz molecular, zeolita

Fuente: Imperio de la ciencia

Los poros de la zeolita son tan pequeños que a este tipo de materiales también se le conoce como “tamices moleculares” ya que el tamaño de sus cavidades oscila entre 3 y 10 angstroms ($1 \text{ \AA} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$).

La fórmula típica de la zeolita es la siguiente:



Donde:

M – es el catión intercambiable que en las zeolitas naturales puede ser Na, K, Ca, Mg, Li, Ba, Fe, Ag y/o Sr.

n – es la carga del catión.

w – es el número de moléculas de agua presentes en la zeolita.

y/x – el cociente varía de 1 a 6.

w/x – el cociente varía de 1 a 4.

En la fórmula general se destaca que las zeolitas están compuestas por tres componentes distintos: la red aluminosilicato, los cationes intercambiables y el agua zeolítica. (Bosch *et al.*, 2011).

1.2.1 Clasificación de las zeolitas naturales y sintéticas

Zeolitas naturales:

- Se forman de manera natural a través de procesos geológicos durante largos períodos de tiempo.
- Se encuentran en yacimientos y pueden variar en composición y propiedades según su origen.
- Han sido utilizadas desde tiempos antiguos por sus propiedades desecantes y como filtros naturales en la purificación del agua.

Zeolitas sintéticas:

- Son producidas en laboratorios e industrias mediante técnicas de síntesis controladas.
- Tienen una estructura cristalina bien definida y uniforme, lo que les confiere propiedades más predecibles y específicas para aplicaciones técnicas.
- Se pueden modificar para adaptarse a diversas funciones, como intercambio iónico, adsorción de gases, catalizadores, y más.

A continuación, se presenta una tabla que presenta algunas de las zeolitas naturales y sintéticas existentes de acuerdo con (Domenzain, 2020):

Tabla 1.1. Clasificación de las zeolitas	
Zeolitas	Fórmula
Grupo de las analcimas	
Analcima	$\text{Na}_{16}(\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96})16\text{H}_2\text{O}$
Wairakita	$\text{Ca}_8(\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96})16\text{H}_2\text{O}$
Grupo de las natrolitas	
Natrolita	$\text{Na}_{16}(\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80})16\text{H}_2\text{O}$
Edingtonia	$\text{Ba}_2(\text{Al}_4\text{Si}_6\text{O}_{20})6\text{H}_2\text{O}$
Thomsonia	$\text{Na}_4\text{Ca}_8(\text{Al}_{20}\text{Si}_{20}\text{O}_{80})24\text{H}_2\text{O}$

Grupo de las filipsitas	
Filipsita	$(K, Na)_5(Al_5Si_{11}O_{32})10H_2O$
Garronita	$NaCa_{2.5}(Al_6Si_{10}O_{32})14H_2O$
Gismondina	$Ca_4(Al_8Si_8O_{32})16H_2O$
Grupo de las heulanditas	
Heulandita	$Ca_4(Al_8Si_{28}O_{72})24H_2O$
Clinoptilolita	$Na_6(Al_6Si_{30}O_{72})24H_2O$
Estilbita	$Na_2Ca_4(Al_{10}Si_{26}O_{72})32H_2O$
Grupo de las mordenitas	
Mordenita	$Na_8(Al_8Si_{40}O_{96})24H_2O$
Ferrierita	$Na_{1.5}Mg_2(Al_{5.5}Si_{30.5}O_{72})18H_2O$
Epistilbita	$Ca_3(Al_6Si_{18}O_{48})16H_2O$
Grupo de las chabasitas	
Chabasita	$Ca_2(Al_4Si_8O_{24})13H_2O$
Erionita	$(Ca, Mg, Na, K)_{4.5}(Al, Si_{27}O_{72})27H_2O$
Zeolita L	$K_6Na_3(Al_9Si_{27}O_{72})21H_2O$
Grupo de las faujasitas	
Faujasitas (X,Y)	$Na_{12}Ca_{12}Mg_{11}(Al_{59}Si_{133}O_{384})26H_2O$
Zeolita A	$Na_{12}(Al_{12}Si_{12}O_{48})27H_2O$
Zeolita ZK-5	$Na_{30}(Al_{30}Si_{66}O_{192})98H_2O$
Grupo de las laumontitas	
Laumontita	$Ca_4(Al_8Si_{16}O_{48})16H_2O$
Yugawaralita	$Ca_4(Al_8Si_{20}O_{56})16H_2O$

Grupo de las pentasil (sintéticas)	
Zeolita ZSM-5	$\text{Na}_n(\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192})16\text{H}_2\text{O}$
Zeolita ZSM-11	

1.3 Aplicaciones de las zeolitas

La importancia de las zeolitas es por su estructura cristalina porosa que alcanza de un 20 al 50%, cuyos poros se comunican por canales continuos con diámetros nanométricos de 2 - 7.5 Å, que se orientan en dos o tres direcciones, lo que les confiere el papel de tamiz molecular, así como la habilidad de intercambiar cationes que se encuentren en los poros. Se usan como catalizadores por su bajo costo de producción, buena adsorción, acidez y capacidad de intercambio iónico, así como por su característica bifuncional de adsorción y por su actividad catalítica. Entre las aplicaciones de las zeolitas se habla más a detalle de las siguientes: intercambiadores de iones, agentes deshidratantes, adsorbentes, catalizadores, cationes intercambiables y membranas.

1.3.1 Intercambiadores de iones

Cada zeolita exhibe una capacidad de intercambio iónico diferente, que se refiere a la medida de equivalentes de un catión que puede ser retenido por intercambio iónico en una cantidad específica de zeolita. Es por esto que las zeolitas son minerales eficientes para eliminar metales pesados (como Pb, Cu, Ni, As, Cd, Hg, Zn) de las aguas residuales.

Los cationes metálicos presentes en la estructura de la zeolita son fácilmente sustituibles por otros cationes, lo que permite modificar las propiedades de la zeolita mediante la incorporación de estos nuevos cationes. Esta propiedad es aprovechada, por ejemplo, para ablandar aguas duras mediante el intercambio de cationes Na^+ de la zeolita A con cationes Ca^{2+} presentes en el agua dura. Actualmente, esta zeolita se utiliza en detergentes con el objetivo de reducir el

daño ecológico causado por los compuestos anteriormente utilizados. También se utiliza en la producción de agua potable a partir de agua de mar en situaciones de emergencia, aunque es un proceso costoso que requiere el uso de zeolitas de plata y Bario. Otra aplicación de esta propiedad es la capacidad de algunas zeolitas, como la clinoptilolita, para eliminar el Cesio de residuos radiactivos mediante el intercambio de iones Na^+ por iones Cs^+ (Curi *et al.*, 2006).

1.3.2 Agentes deshidratantes

Las zeolitas contienen moléculas de agua que están coordinadas con los cationes intercambiables presentes en su estructura. Estas moléculas de agua pueden liberarse fácilmente cuando la zeolita se calienta en condiciones de vacío. Durante este proceso de deshidratación, los cationes cambian su posición, moviéndose hacia ubicaciones con un menor número de coordinación.

La deshidratación convierte a las zeolitas en agentes desecantes altamente efectivos, ya que tienen una afinidad por adsorber agua para volver a su estado original. Esta situación es más favorable porque permite que los cationes ocupen posiciones con un mayor número de coordinación, lo cual beneficia la estructura de la zeolita (Calleja, 2009).

1.3.3 Adsorbentes

Cuando las zeolitas se deshidratan y pierden agua, se forman estructuras altamente porosas con áreas superficiales internas extensas. Estas zeolitas deshidratadas tienen la capacidad de adsorber diversas sustancias en cantidades significativas, además del agua que perdieron. El tamaño de los poros determina qué tipo de sustancias pueden ser adsorbidas por cada zeolita, lo que da lugar a una capacidad de tamizado única y selectiva. Esto se aprovecha en procesos de separación, secado y purificación de sustancias.

Después de su uso, es posible regenerar las zeolitas mediante calentamiento, purga con gases puros o evacuación. Las zeolitas que funcionan como tamices moleculares conservan su estructura al perder agua, pero los cationes intercambiables cambian de posición. Algunas zeolitas permanecen estables

después de deshidratarse y pueden resistir altas temperaturas, incluso por encima de los 700°C. Las cavidades en las zeolitas deshidratadas representan una parte significativa del volumen total del cristal, como en el caso de la zeolita A deshidratada, donde dichas cavidades constituyen aproximadamente la mitad del volumen total de la estructura.

Las propiedades de las zeolitas pueden ser ajustadas para cumplir necesidades específicas. Por ejemplo, reemplazando los cationes de sodio (Na^+) con cationes de calcio (Ca^{2+}) en un tercio de la zeolita A, se logra que adsorba alcanos lineales y excluya hidrocarburos de mayor tamaño, mejorando así las gasolinas al evitar detonaciones dañinas para los sistemas de propulsión de vehículos.

Otro método para ajustar el tamaño de los poros es modificar la relación Si/Al, lo que reduce el tamaño de las celdas unitarias y cavidades de la zeolita. Un incremento en la proporción de Si permite canales libres de cationes, aumentando la capacidad de adsorción. Además, zeolitas ricas en Silicio pueden eliminar selectivamente ciertas sustancias, como el alcohol en bebidas no alcohólicas o la cafeína en cafés descafeinados, al no aceptar moléculas de agua del entorno (Curi *et al.*, 2006).

1.3.4 Catalizadores

Las zeolitas juegan un papel crucial en diferentes reacciones relacionadas con moléculas orgánicas, siendo especialmente importantes en procesos como el "craqueo" (cracking), isomerización y síntesis de hidrocarburos. Estas zeolitas tienen la habilidad de mejorar una amplia gama de reacciones catalíticas, incluyendo aquellas que involucran reacciones ácido-base y algunas con metales.

Una característica sobresaliente de las zeolitas es su capacidad para actuar como catalizadores con selectividad en la forma. Esto significa que las reacciones ocurren dentro de las cavidades de la estructura de la zeolita, otorgando un control significativo sobre el producto final obtenido. La catálisis selectiva en la forma ofrece diversas posibilidades, ya que permite regular el acceso de las moléculas al

interior de las cavidades de la zeolita, donde se lleva a cabo la reacción que se busca mejorar.

Esta propiedad catalítica de las zeolitas, combinada con su capacidad para ser reproducidas en grandes cantidades sin perder sus características catalíticas, las convierte en los catalizadores más importantes y valiosos en la industria petroquímica a nivel global (Calleja, 2009).

1.3.5 Cationes intercambiables

La estructura de la zeolita está compuesta principalmente por silicio, aluminio y oxígeno, formando un armazón rígido. A diferencia de este armazón, los cationes metálicos presentes en la zeolita se encuentran fuera de él y son móviles, lo que les permite ser reemplazados por otros cationes en un proceso conocido como intercambio iónico. Por esta razón, se les llama cationes intercambiables.

La capacidad de intercambio de cationes es una propiedad crucial, ya que, al modificar los cationes, también se alteran los canales y cavidades de la zeolita, lo que afecta su capacidad de adsorber moléculas y sus propiedades catalíticas. Es esencial determinar la ubicación de estos cationes en la estructura zeolítica, y se han llevado a cabo investigaciones para entender mejor este aspecto.

Los cationes intercambiables pueden ocupar diversas posiciones en la estructura zeolítica, lo que influye en el tamaño de los anillos y jaulas, permitiendo así la entrada de moléculas específicas. Además, mediante el calentamiento al vacío, los cationes pueden cambiar de posición en las zeolitas cristalinas normales, lo que provoca la deshidratación de la estructura y el desplazamiento de los cationes a ubicaciones con menor coordinación (Quispe *et al.*, 2019).

1.3.6 Membranas

La separación a través del uso de membranas se puede definir de forma simple como la separación que ocurre en una interfaz entre dos fases, ya sea gaseosas o líquidas (García-Abuín *et al.*, 2013).

Los procesos de separación con membranas están ganando popularidad en diversas industrias como la petroquímica, alimentos, farmacéutica, biotecnología y aplicaciones medioambientales. Estos procesos utilizan diferentes tipos de membranas, incluyendo orgánicas e inorgánicas. Las membranas orgánicas son comúnmente usadas en la deshidratación de alcoholes, pero tienen limitaciones en términos de estabilidad térmica, química y mecánica. Por otro lado, las membranas inorgánicas, especialmente las de zeolita 4A, son más versátiles y ofrecen mayor resistencia y estabilidad frente a entornos corrosivos, además de tener poros con tamaños moleculares definidos y excelente estabilidad mecánica, térmica y química.

Las membranas de zeolita 4A son una tecnología prometedora con diversas aplicaciones en la fabricación de sensores, electrodos y procesos de separación de líquidos, gases y vapores. Estas zeolitas pueden ser aplicadas como películas delgadas en soportes porosos, como TiO_2 , Al_2O_3 y acero inoxidable, lo que crea una membrana con barrera selectiva e integridad mecánica para su uso en diferentes procesos de separación de gases (Arbeláez *et al.*, 2014).

1.4 Zeolitas en México

De acuerdo con la información disponible, algunos de los países con mayor potencial en la producción de zeolitas son Japón, Italia, Rusia, Alemania, Bulgaria, Hungría, Francia, Estados Unidos y Sudáfrica. En el caso de México, se han identificado recursos significativos de zeolitas, especialmente de clinoptilolita, en el Estado de Oaxaca desde la década de los setenta. Además, se han encontrado grandes reservas de estos minerales en otras regiones del país, como Sonora, Puebla, San Luis Potosí, entre otros estados.

El uso de zeolitas en México es reciente, apenas de hace unos 20 años a la fecha y es limitado, comienza un uso generalizado de clinoptilolita, chabasita, erionita, phillipsita, mordenita y heulandita proveniente de yacimientos mexicanos, estas zeolitas han tenido el mayor uso práctico por su capacidad de adsorción e intercambio iónico, comenzando así su uso industrial, agrícola, pecuario, acuícola, entre otros, por sus características, como: (a) alto grado de hidratación; (b) baja

densidad y gran capacidad de almacenamiento de agua; (c) estabilidad; (d) intercambio catiónico; (e) canales moleculares uniformes; (f) capacidad adsorbente; (g) propiedades catalíticas (Ostrooumov, 2011).

1.4.1 Depósitos de minerales zeolíticos en México

El desarrollo en el uso de zeolitas en México comenzó con los trabajos del Dr. Frederick Mumpton, quien en 1973 realizó el primer informe sobre yacimientos de zeolitas en rocas sedimentarias mexicanas. Para 1975, ya se habían identificado yacimientos de zeolitas en Oaxaca. En México, el uso incipiente de zeolitas se ha centrado en tres actividades principales:

1. Reducción de la contaminación ambiental de aguas residuales industriales y municipales.
2. Procesos de reducción de la dureza del agua.
3. Mejoradores de suelos agrícolas.

Los depósitos de zeolitas más estudiados y considerados de mayor importancia en México se encuentran en los estados de Oaxaca y Sonora. Según los datos reportados, se estima el siguiente potencial:

- Oaxaca, Municipio Laollaga: 15,120,000 toneladas (Clinoptilolita, Mordenita)
- Sonora, El Cajon: 10,000,000 toneladas (Clinoptilolita)
- Sonora, Agua Prieta: 3,000,000 toneladas (Erionita)

Además de estos, existen otros depósitos en los estados de San Luis Potosí (El Chap Ben: 2,708,000 toneladas de Clinoptilolita), Guanajuato, Puebla, y posiblemente en Tlaxcala, Veracruz, Guerrero y Michoacán (Ostrooumov, 2011).



Figura 1.8. Depósitos de zeolitas naturales en México

Fuente: Universidad Politécnica de Valencia

Hasta ahora se ha mencionado las zeolitas y el problema latente de los herbicidas, pero es importante familiarizarse con los tratamientos disponibles para la eliminación de contaminantes en aguas residuales. Esto permitirá profundizar en el proceso que se utilizará en experimentaciones futuras.

1.5 Tipos de tratamientos de aguas residuales.

Las zeolitas son materiales altamente porosos y pueden compararse con esponjas debido a su capacidad para retener agua. Sus poros cristalinos actúan como tamices moleculares, filtrando moléculas más pequeñas y permitiendo que las más grandes pasen a través de ellos. Esta propiedad las hace excelentes sistemas de filtración para tratar aguas duras, lo que resulta en un líquido limpio, suave y cristalino.

La zeolita natural tiene un potencial significativo en el tratamiento del agua debido a su capacidad de intercambio iónico. Esto permite la recuperación de cationes de metales pesados presentes en aguas dulces y residuales, como Pb, Cu, Cd, Zn, Co, Cr, Mn y Fe, entre otros.

En el ámbito de la ingeniería ambiental, el "tratamiento de aguas" se refiere a un conjunto de procesos físicos, químicos y biológicos que tienen como objetivo principal eliminar o reducir la contaminación y características no deseadas del agua. Estas aguas pueden provenir de fuentes naturales, abastecimiento de agua,

procesos industriales o aguas residuales, que en entornos urbanos se conocen como aguas negras.

Las aguas residuales, también conocidas como aguas servidas, pueden originarse en diversas actividades, como la industria, la agricultura, instituciones, establecimientos comerciales y el uso doméstico. Algunos expertos hacen una distinción entre aguas servidas y aguas residuales, considerando que las primeras son exclusivamente de origen doméstico, mientras que las segundas son una mezcla de aguas domésticas e industriales.

Desde la década de 1970, la purificación del agua ha cobrado cada vez más importancia debido a la creciente preocupación global sobre la contaminación del medio ambiente causada por desechos domésticos, industriales, municipales y agrícolas, que afectan al aire, ríos, lagos, océanos y aguas subterráneas.

En los últimos años, el diseño de las plantas depuradoras de aguas ha experimentado una evolución significativa, pasando de ser puramente empírico a contar con una base científica sólida. Asimismo, la investigación en nuevos procesos de tratamiento, como la ósmosis inversa y la electrodiálisis, ha estado más accesible recientemente (Beleño Sáenz *et al.*, 2022).

A continuación, se mencionarán los tipos de procesos que existen para el tratamiento de aguas residuales:

1.5.1 Procesos físicos

Los procesos físicos de tratamiento de aguas residuales se fundamentan en la aplicación de fuerzas físicas para llevar a cabo su tratamiento. Estas operaciones físicas se emplean en todas las etapas del proceso de tratamiento de aguas residuales, aunque algunas se utilizan principalmente como operaciones de pretratamiento, como el desbaste, la dilaceración y la homogeneización de caudales (Muñoz, 2008).

1.5.1.1 Desbaste

La operación de desbaste tiene como objetivo retener y eliminar los sólidos gruesos y sedimentables mediante el uso de rejillas y tamices. Las rejillas, con aberturas mayores a 25 mm, separan los sólidos de gran tamaño que podrían causar daños en el sistema. Los tamices, con aberturas menores a 6 mm, se utilizan en el tratamiento primario y secundario para eliminar sólidos en suspensión. Tanto las rejillas como los tamices pueden limpiarse mecánica o manualmente.

1.5.1.2 Dilaceración

La dilaceración es un proceso que busca reducir el tamaño de los sólidos gruesos para que sean más pequeños y homogéneos. Sin embargo, no mejora la calidad del agua cruda, ya que los materiales triturados no se separan, sino que se reincorporan al circuito y pasan por los demás tratamientos. Su uso no es común, a menos que no se haya realizado el desbaste, en cuyo caso es necesario incluirla en el diseño de la planta. Aunque en algunos casos se pueden usar dilaceradores para tratar detritus retenidos en rejillas y tamices, esta práctica ha sido criticada y eliminada en la mayoría de las instalaciones debido a sus inconvenientes, como empeorar la calidad del agua residual, obstrucción de tuberías y formación de costra de lodo en los digestores anaerobios.

1.5.1.3 Homogenización de caudales

La homogenización de caudales en el tratamiento de aguas residuales busca lograr un flujo uniforme y concentraciones homogéneas de contaminantes, mejorando la eficacia de los tratamientos posteriores. Puede realizarse en todo el flujo de agua (disposición en línea) o solo para el caudal que excede la media diaria (disposición en derivación). En ciertos sectores industriales, la homogenización es esencial debido a vertidos puntuales, lo que permite un tratamiento más efectivo en comparación con el tratamiento por separado.

1.5.1.4 Mezclado

El proceso de mezcla se utiliza cuando es necesario lograr una completa homogeneización de una sustancia específica en otra. Esta mezcla es esencial en

diversas etapas del tratamiento de aguas, como en el proceso de precipitación química, donde se requiere una mezcla adecuada para que ocurra la reacción. También se emplea en procesos biológicos, donde es necesario mezclar el aire con los lodos activados para promover la actividad bacteriana. Además, en el proceso de desinfección, las aguas tratadas deben mezclarse con cloro o hipoclorito de sodio para garantizar la eliminación de microorganismos patógenos.

1.5.1.5 Floculación

La floculación es un proceso en el cual las partículas en suspensión se agrupan y aumentan su área de contacto mediante la adición de productos químicos en procesos de precipitación química. Esto facilita la formación de flóculos más grandes (coagulación) que sedimentan con mayor eficiencia. Se requiere una agitación moderada para promover la formación de flóculos, pero debe evitarse una agitación brusca que pueda romper los flóculos formados. El tiempo de floculación es importante y puede realizarse mediante dispositivos mecánicos o de aire, asegurándose de reducir la agitación al final del proceso para proteger los flóculos ya formados.

1.5.1.6 Sedimentación

La sedimentación es un proceso que separa los componentes del agua en dos fases: una fase sólida con partículas pesadas que se depositan en el fondo debido a la gravedad, y una fase líquida con agua y compuestos disueltos. Se utiliza en varios puntos del tratamiento de aguas residuales, como el desarenador, tanque de decantación primaria, tras el proceso biológico, tratamiento químico con coagulantes y en los espesadores de fangos para concentrar sólidos. Su objetivo principal es producir un efluente clarificado después de tratar adecuadamente el agua residual. Es una de las operaciones físicas más comunes en el tratamiento de aguas.

1.5.1.7 Flotación

Una alternativa a la sedimentación en el tratamiento de aguas residuales es el proceso de flotación. En este método, se introduce aire a presiones entre 1.75 y 3.5 kg/cm² en el agua residual, lo que enriquece el agua con aire. Después, el

agua se descarga en un tanque abierto, donde las burbujas de aire ascienden, arrastrando las partículas sólidas en suspensión hasta la superficie, donde se retiran. La flotación puede eliminar más del 75 % de los sólidos en suspensión.

1.5.1.8 Filtración

La filtración es una operación utilizada para eliminar partículas sólidas suspendidas en el agua después del tratamiento biológico, la sedimentación o la precipitación química. Por lo general, se realiza mediante lechos filtrantes de material granular, que pueden contener productos químicos adicionales o emplear microtamices. La filtración en medios granulares se lleva a cabo a través de diferentes mecanismos, como tamizado, interceptación, impacto, sedimentación y adsorción.

Las zeolitas ayudan a reducir la carga microbiana en aguas residuales urbanas, al acumular materia orgánica y permitir a los microorganismos consumirla al formar una capa biológica.

1.5.2 Procesos químicos

En el tratamiento de aguas residuales, los procesos químicos consisten en eliminar contaminantes mediante la adición de sustancias químicas o aprovechando las propiedades químicas de diferentes compuestos. Estos procesos se utilizan en combinación con operaciones físicas y procesos biológicos para depurar el agua residual (Muñoz, 2008).

1.5.2.1 Precipitación química

La precipitación química implica agregar sustancias químicas al agua residual para modificar el estado físico de los sólidos disueltos o en suspensión, permitiendo su eliminación mediante sedimentación. Este proceso puede ser el método principal en el tratamiento de aguas residuales industriales o complementar la sedimentación en casos de alta concentración de sólidos. También se puede utilizar como un pretratamiento para procesos biológicos. La precipitación química puede lograr una reducción significativa en sólidos en suspensión, Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO), Demanda Química de Oxígeno (DQO) y bacterias,

siendo especialmente eficaz para eliminar fósforo y sustancias orgánicas disueltas.

1.5.2.2 Adsorción

La adsorción es un proceso en el cual los iones o moléculas se adhieren a la superficie de un sólido, llamado adsorbente, mientras que la sustancia que se adhiere se llama adsorbato.

En el tratamiento de aguas residuales, el carbón activo es el adsorbente más comúnmente utilizado. La adsorción se emplea principalmente en tratamientos terciarios, como la refinación de aguas tratadas por procesos químicos o biológicos, para eliminar materia orgánica disuelta residual y partículas.

En casos de aguas residuales municipales con una alta contribución de aguas residuales industriales que dificultan el tratamiento con procesos biológicos, el uso de carbón activo puede ser beneficioso para un tratamiento completo de estas aguas.

Las zeolitas también actúan mediante adsorción en el tratamiento de aguas residuales domésticas, reduciendo la concentración de sólidos suspendidos al fijarlos en su superficie. Además, presentan una acción química cuando las sustancias químicas interactúan con los centros activos del mineral.

1.5.2.3 Desinfección

La desinfección del agua consiste en eliminar los organismos presentes que pueden causar enfermedades. Es esencial diferenciarla de la esterilización, ya que la esterilización implica la completa destrucción de los organismos, mientras que la desinfección se enfoca en eliminar aquellos que, al ser ingeridos, pueden provocar enfermedades en humanos o animales.

Los principales organismos patógenos son bacterias, virus y quistes amebianos. Para desinfectar el agua, se emplean productos químicos, agentes físicos, métodos mecánicos y radiación.

Los agentes desinfectantes más utilizados son el cloro y sus compuestos, ozono y agua oxigenada. Los agentes físicos incluyen calor, luz y radiación ultravioleta. Los métodos mecánicos no se utilizan principalmente para destruir organismos, sino que su acción es un resultado secundario de su función principal.

La desinfección mediante radiación se realiza principalmente con rayos gamma electromagnéticos. Se emplea tanto para desinfectar y esterilizar aguas residuales como para tratar el agua potable.

1.5.2.4 Decloración

La decloración de aguas residuales implica eliminar todo el cloro residual combinado. El cloro puede reaccionar con compuestos orgánicos, algunos de los cuales pueden ser altamente tóxicos para la flora y fauna del entorno donde se descargan las aguas residuales. Varios estudios han demostrado que las aguas municipales cloradas después del tratamiento biológico o químico aumentan su toxicidad.

Los agentes más efectivos para la decloración son el dióxido de azufre y el carbón activo. También se pueden utilizar el sulfito sódico y el metabisulfito sódico.

1.5.2.5 Eliminación de sustancias inorgánicas disueltas

La eliminación de sustancias inorgánicas disueltas se realiza mediante operaciones como la precipitación química, el intercambio iónico, la ósmosis inversa y la ultrafiltración. La precipitación química es ampliamente utilizada. Los procesos de intercambio iónico, ósmosis inversa y ultrafiltración están en constante evolución y tienen un gran potencial en el tratamiento de aguas residuales industriales, permitiendo su reutilización en el futuro. (Muñoz, 2008).

1.5.3 Procesos biológicos

El tratamiento biológico de aguas residuales es un proceso comúnmente empleado como tratamiento secundario en diversas aguas. Su principal objetivo es coagular y eliminar sólidos coloidales que no se sedimentan en la decantación primaria, así como estabilizar la materia orgánica.

Este proceso se logra mediante la acción de una variedad de microorganismos, principalmente bacterias. Durante el tratamiento biológico, los nutrientes presentes en el agua se transforman en tejido celular y diversos gases. El tejido celular, al ser ligeramente más pesado que el agua, se separa mediante sedimentación y decantación. Si no se eliminara el tejido celular del agua residual, la reducción del nivel de sería mínima, ya que el tejido celular contiene materia orgánica, y la disminución estaría relacionada con la conversión bacteriana de nutrientes en productos gaseosos.

Existen diferentes enfoques de tratamiento biológico basados en la presencia de microorganismos, incluyendo procesos aerobios, anóxicos, anaerobios y combinaciones de estos. Además, se utilizan procesos de cultivos en suspensión, cultivos fijos o combinaciones de ambos, dependiendo de la situación de los microorganismos.

Los microorganismos más utilizados en el tratamiento biológico incluyen bacterias, hongos, algas, protozoos, rotíferos, crustáceos y virus, los cuales juegan un papel crucial en la degradación y eliminación de contaminantes presentes en las aguas residuales (López Vázquez *et al.*, 2017).

1.5.3.1 Definiciones de procesos biológicos

A continuación, se presentan definiciones para ampliar el conocimiento sobre los tratamientos biológicos de aguas residuales:

- Procesos aerobios: Son tratamientos biológicos que ocurren en presencia de oxígeno. Las bacterias que necesitan oxígeno para sobrevivir son aerobias obligadas.
- Procesos anaeróbicos: Son tratamientos biológicos que ocurren en ausencia de oxígeno. Las bacterias que solo pueden sobrevivir sin oxígeno son anaerobias obligadas.
- Desnitrificación anóxica o anaerobia: Es un proceso biológico donde los nitratos se convierten en gas nitrógeno sin oxígeno presente.

- **Procesos facultativos:** Son tratamientos biológicos donde los organismos pueden funcionar tanto en presencia como en ausencia de oxígeno disuelto.
- **Microaerófilos:** Son microorganismos que crecen mejor en bajas concentraciones de oxígeno.
- **Nitrificación:** Es un proceso biológico en el cual el amoníaco se convierte primero en nitritos y luego en nitratos.
- **Desnitrificación:** Es un proceso biológico en el cual los nitratos se convierten en gas nitrógeno y otros productos gaseosos.
- **Estabilización:** Es un proceso biológico donde se estabiliza la materia orgánica presente en los fangos mediante su conversión en gases y tejido celular. Dependiendo de si ocurre en condiciones aerobias o anaerobias, se llama digestión aerobia o digestión anaerobia, respectivamente.
- **Procesos de cultivo en suspensión:** Son tratamientos biológicos donde los microorganismos se mantienen suspendidos en el líquido.
- **Procesos de cultivo o película fija:** Son tratamientos biológicos donde los microorganismos se adhieren a un medio inerte especialmente diseñado.

1.5.3.2 Clasificación de los procesos biológicos

Los principales procesos biológicos se clasifican de la siguiente manera (Muñoz, 2008):

Tabla 1.2. Clasificación de los procesos biológicos				
Procesos Aerobios	Procesos Anóxicos	Procesos Anaerobios	Combinación de Procesos	Sistemas de tratamiento por aplicación al terreno

Fangos (lodos) activados	Procesos anóxicos de cultivos en suspensión y fijos	Digestión anaerobia	Estanques facultativos	Riego
Nitrificación	Procesos de desnitrificación en sistemas independientes	Proceso anaerobio de contacto		Infiltración rápida
Lagunas aireadas aerobias	Procesos combinados de oxidación del carbono y nitrificación – desnitrificación	Filtro anaerobio		Circulación superficial en lámina
Estanques de estabilización				

1.5.4 Procesos de oxidación avanzada

Los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs) son métodos fisicoquímicos altamente eficientes para provocar cambios significativos en la estructura química de los contaminantes (Cruz-González et al., 2017).

Los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs) se caracterizan por generar y utilizar especies altamente reactivas, especialmente el radical hidroxilo OH^\bullet , conocido por su alto potencial oxidante debido a su elevado potencial redox (2.80 V), solo superado por el flúor. Cabe mencionar que no todos los POAs producen radicales hidroxilo, y en ciertos casos, otras especies oxidantes también pueden participar en el proceso.

En la mayoría de los tratamientos de oxidación avanzada, los radicales OH• se forman mediante combinaciones de ozono, peróxido de hidrógeno, radiación ultravioleta, dióxido de titanio o la reacción de Fenton (H₂O₂/Fe²⁺). Estas reacciones conducen a la producción de radicales OH• altamente reactivos.

Los radicales OH• generados en la solución juegan un papel fundamental en la oxidación de compuestos orgánicos (representados como RH en la ecuación 1) mediante captura de hidrógeno y formación de un radical orgánico (ecuación 1), que puede reaccionar con el oxígeno atmosférico formando peroxirradicales (ecuación 2). Esto da lugar a una serie de reacciones de degradación oxidativa, pudiendo llegar, en ciertos casos, a la completa mineralización de la materia orgánica (Cruz-González *et al.*, 2017).



Los radicales hidroxilo pueden reaccionar con los compuestos orgánicos (representados como R en la ecuación 3) a través de diferentes mecanismos, como la adición electrofílica (ecuación 3) o la transferencia de electrones (ecuación 4).



También puede ocurrir la recombinación de radicales hidroxilo para generar peróxido de hidrógeno (ecuación 5), o en presencia de un exceso de peróxido de hidrógeno, pueden formarse radicales perhidroxilo (ecuación 6). Sin embargo, los radicales perhidroxilo parecen tener una menor reactividad y, por lo tanto, contribuyen menos a las degradaciones oxidativas.



Los POAs se dividen en procesos fotoquímicos y no fotoquímicos, dependiendo de si emplean o no radiaciones luminosas en su funcionamiento. La tabla 1.3 muestra algunos de los POAs más utilizados en la actualidad.

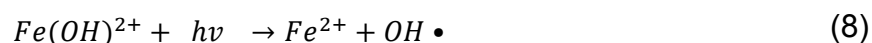
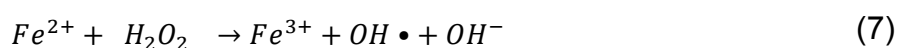
Tabla 1.3. Procesos de oxidación avanzada	
Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
Ozonización	Ultravioleta de vacío
Ozonización con H_2O_2/O_3	UV/ H_2O_2
Procesos Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) y relacionados	UV/ O_3
Oxidación electroquímica	Foto-Fenton y relacionadas
Radiólisis y tratamiento con haces de electrones	Fotocatálisis heterogénea:
	Con semiconductores.
	Con sensibilizadores orgánicos o complejos metales de transición.
Plasma no térmico	
Descarga electrohidráulica y ultrasonidos	
Oxidación en agua sub y supercrítica	

1.5.4.1 Fotocatálisis homogénea, proceso Foto-Fenton

Un prometedor POA es el proceso Foto-Fenton, que utiliza la irradiación UV para activar sales de hierro y peróxido de hidrógeno, generando radicales OH^\bullet . Estos radicales son altamente eficaces en la oxidación de la materia orgánica disuelta en el agua a tratar. El POA es un método que generalmente se realiza en condiciones ambientales para degradar contaminantes por oxidación o reducción química, su fundamento es la producción de radicales hidroxilo, que es una especie extremadamente reactiva que ataca a la mayoría de las moléculas orgánicas, su necesidad principal es un fotocatalizador que sea excitado por irradiación con luz UV o luz visible. Cuando en el proceso el fotocatalizador se aplica a partículas de tamaño nanométrico, entonces la separación de la solución es difícil, por ello se acude a un soporte de catalizador apropiado, donde la función del soporte del catalizador es abatir la energía de excitación. Por ello en este trabajo se emplea zeolita natural (clinoptilolita) como soporte catalizador de hierro y plata para

eliminar el herbicida en la solución acuosa e incrementar la eficiencia de degradación.

El proceso se basa en la reacción de Fenton (ecuación 7), que se ve potenciada por la iluminación, lo que conduce a la fotólisis de los complejos de hidroxilo de Fe^{3+} (ecuación 8). El Fe^{2+} producido por la fotólisis genera radicales $OH\bullet$ adicionales (ecuación 8). Este proceso es catalítico, ya que el Fe^{2+} , oxidado a Fe^{3+} en la reacción de Fenton, se reduce nuevamente a Fe^{2+} debido a la radiación. Ambas reacciones generan radicales hidroxilo (Cruz-González *et al.*, 2017).



1.5.4.2 Fotocatálisis heterogénea, proceso Foto-Fenton

Esta técnica busca sustituir el catalizador Fe^{2+} en el proceso Fenton homogéneo por un catalizador sólido que contenga componentes activos para realizar el tratamiento Fenton heterogéneo. En este enfoque, las reacciones catalíticas de Fenton ocurren en la superficie activa del nuevo catalizador sólido, lo que evita la lixiviación de iones de hierro. Esto permite trabajar con un rango de pH más amplio y reduce la formación de lodos de hierro. Los catalizadores sólidos, como la zeolita, arcillas, grafenos o carbones activados, inmovilizan las especies de hierro y evitan que se disuelvan en la solución.

El proceso se basa en mantener la estabilidad del catalizador heterogéneo a largo plazo y lograr una alta actividad catalítica en un amplio rango de pH, además de permitir una separación fácil del catalizador sin mayores costos. Estos catalizadores se denominan catalizadores soportados, y se preparan utilizando microesferas de carbono poroso magnetizado con una elevada área superficial específica, que inmoviliza las especies de hierro y evita su lixiviación.

Por otro lado, también existen los catalizadores no soportados, que utilizan minerales de hierro naturales para llevar a cabo el sistema Fenton heterogéneo utilizando H_2O_2 como material precursor para degradar agentes orgánicos refractarios (García *et al.*, 2021).

Desde el punto de vista de una aplicación industrial, un proceso de Fenton heterogéneo resulta conceptualmente atractivo, debido a que no debería ser necesario realizar el paso de separación de lodos que es típico del proceso homogéneo convencional (Araujo *et al.*, 2011).

El potencial de esta estrategia es utilizar la radiación solar como fuente de radiación UV-VIS para auxiliar a la degradación de contaminantes, donde la ingeniería debe aprovechar la radiación solar para incidir en la velocidad de degradación del sistema Fenton, ello requiere creatividad para aprovechar el espectro electromagnético; por ejemplo: (a) se espera que la energía solar UV-VIS de 300 a 500 nm se utilice para activar las reacciones fotoquímicas. (b) mientras que la energía de longitudes de onda superiores a 500 nm se aprovechará para aumentar la temperatura de reacción. Esto permitirá que, a través de prácticas agronómicas, se puedan incorporar mezclas de minerales para llevar a cabo el proceso Foto-Fenton de manera natural.

1.5.4.3 Parámetros que influyen en el proceso Foto-Fenton

1.5.4.3.1 Efecto del pH

La máxima actividad catalítica de los procesos Fenton y Foto-Fenton se produce en un pH cercano a 2.8. El pH tiene un efecto importante en la generación de radicales hidroxilo y, por ende, en la eficacia de la oxidación. Cuando el pH excede 4, la degradación se ve considerablemente reducida, se forman precipitados de hidróxido de hierro y la disponibilidad de Fe^{2+} necesario disminuye (Klamerth *et al.*, 2013).

1.5.4.3.2 Influencia de la concentración inicial de peróxido de hidrógeno

La velocidad de degradación se incrementa al aumentar la concentración de peróxido de hidrógeno, lo cual favorece la generación de radicales hidroxilo. Por ejemplo, la degradación de Ibuprofeno muestra una relación directamente proporcional con la cantidad de H_2O_2 empleada (Méndez-Arriaga *et al.*, 2010)

No obstante, cuando se alcanza una cierta cantidad de H_2O_2 , la velocidad de la reacción puede verse afectada negativamente debido a la posible auto-

descomposición del H_2O_2 en oxígeno y agua mediante la recombinación con los radicales hidroxilo.

La concentración óptima de peróxido de hidrógeno depende de la naturaleza y concentración del compuesto a tratar, así como de la concentración de hierro. (Ruppert *et al.*, 1993).

1.5.4.3.3 Efecto de la cantidad de sal de hierro

Del mismo modo que ocurre con el peróxido de hidrógeno, la velocidad de degradación aumenta al incrementar la cantidad de sal utilizada. Sin embargo, una vez se alcanza una cierta concentración de hierro, la eficiencia de la reacción puede disminuir. Esto podría deberse al aumento de la turbidez en la solución, lo cual dificulta la absorción de la luz necesaria para llevar a cabo el proceso Foto-Fenton, o a la reacción entre el Fe^{2+} y los radicales hidroxilo (Pey, 2014).

1.5.4.3.4 Efecto de la radiación UV

Se ha estudiado el aumento en la conversión al utilizar la reacción de Fenton y Foto-Fenton para degradar el ácido fórmico. Se ha encontrado experimentalmente una mejora respecto al proceso Foto-Fenton en comparación del efecto Fenton de 57.8% (Rossetti & Albizzati, 2000).

En un experimento, se comprobó que la velocidad de degradación del 2,4-D aumentó significativamente en presencia de radiación solar UV/Visible e IR, en comparación con reacciones que se llevaron a cabo en la oscuridad. La conversión del contaminante se incrementó en un 143% cuando se operó el reactor bajo condiciones de irradiación (Farias *et al.*, 2009).

La irradiación de una solución acuosa de 4-clorofenol (CCP) con luz de una longitud de onda superior a 320 nm en presencia de H_2O_2 y Fe^{2+} acelera de forma significativa la velocidad de degradación del CCP y del carbono orgánico total (COT), en comparación con la reacción en ausencia de luz (Ruppert *et al.*, 1993)

1.5.4.3.5 Efecto de la concentración inicial del contaminante

En un experimento para la degradación de lignina se encontró lo siguiente: La concentración de 100 mg/L de lignina favoreció las degradaciones, en

comparación con los tratamientos en donde se utilizó una concentración de 50 mg/L. La eficiencia de degradación aumentó con el aumento de la concentración de lignina, este fenómeno se puede explicar debido a que el tiempo de vida de radicales hidroxilos es corto (solamente unos pocos nanosegundos), y sólo pueden reaccionar en el lugar donde se forman como consecuencia, por lo tanto, el aumento de la cantidad de moléculas por unidad de volumen aumenta la probabilidad de colisión entre lignina y los radicales hidroxilos, lo que conduce a un aumento en la eficiencia degradación (Olivo, 2016).

En un experimento realizado para una mezcla de contaminantes se encontró lo siguiente: las concentraciones de los contaminantes seleccionados oscilaron desde unos pocos ng/L hasta varios mg/L. En todos los casos, se logró eliminar más del 95% de los contaminantes de forma efectiva. Lo cual indicaría la efectividad del proceso para mezclas de contaminantes independientemente de su concentración (Klamerth *et al.*, 2013).

1.5.4.3.6 Zeolitas como soporte de reacción

En un estudio, se evaluó la fotocátalisis heterogénea para tratar aguas residuales textiles utilizando naranja de metilo (NM) como contaminante modelo. Se prepararon diversos materiales, incluyendo WO_3/TiO_2 (10/90%), $\text{TiO}_2/\text{Zeolita}$ (30/70% y 60/40%), $\text{WO}_3/\text{Zeolita}$ (30/70%) y $\text{WO}_3/\text{TiO}_2/\text{Zeolita}$ (30/70%). Se evaluó la actividad foto catalítica de estos materiales degradando el contaminante modelo en un reactor con agitación magnética, aireación constante y radiación UV a 365 nm.

Se encontró que en la degradación de naranja de metilo bajo luz UV y pH natural de la solución (~10), los compuestos TiO_2 y WO_3/TiO_2 fueron los mejores fotocatalizadores, logrando casi la completa degradación del tinte en 320 y 180 minutos, respectivamente. Por otro lado, los compuestos $\text{TiO}_2/\text{Zeolita}$, $\text{WO}_3/\text{Zeolita}$ y $\text{WO}_3/\text{TiO}_2/\text{Zeolita}$ mostraron una degradación más baja del NM en comparación con los catalizadores semiconductores, a pesar de tener mayores áreas superficiales. Específicamente, el compuesto $\text{TiO}_2/\text{Zeolita}$ mostró una fuerte

contribución de adsorción, lo que puede explicar su menor eficiencia en la degradación del contaminante. (Piedra, 2019).

En otro estudio se sintetizó un catalizador heterogéneo para mejorar la oxidación tipo Foto-Fenton del Direct Black-22 (DB-22). La zeolita modificada con ferrita de zinc se utilizó como catalizador. El catalizador preparado se caracterizó mediante técnicas tales como FTIR, SEM, EDS y XRD. Se estudiaron los efectos de diferentes parámetros, como la modificación del catalizador con HCl, la cantidad de H_2O_2 , la cantidad de catalizador, la cantidad de CaCl_2 , el pH inicial, la concentración inicial y la temperatura, en la decoloración de DB-22 bajo luz UV. También se investigaron las propiedades cinéticas y termodinámicas del proceso. Se obtuvo la mayor decoloración de DB-22 (93.3%) bajo las siguientes condiciones: concentración inicial: 0.070 g/L, temperatura inicial: 25 °C, cantidad de H_2O_2 : 2.78 g/L, cantidad de zeolita modificada con ferrita de zinc (m-ZZF): 3 g/L, cantidad de CaCl_2 : 3.75 g/L, tiempo de reacción: 60 minutos y luz UV (Findik, 2022).

1.5.4.3.6.1 Zeolita enriquecida con plata

Después de la conquista de México, los españoles recibieron generosos obsequios de Moctezuma y comenzaron a explorar el Nuevo Mundo en busca de riquezas, especialmente oro y plata. Estos valiosos depósitos se encontraban principalmente en terrenos áridos y escasamente poblados, lejos de las áreas colonizadas. No fue hasta mediados del siglo XVI que finalmente se descubrieron minas, especialmente de plata, en lugares como Zumpango en el Estado de México, Taxco en Guerrero, y en el territorio de Nueva Galicia, que incluía los estados actuales de Nayarit, Jalisco, Colima, Aguascalientes, y partes de Zacatecas, San Luis Potosí y Durango. (Arroyo, 2010).

La utilización de la plata con fines médicos y para la purificación del agua se remonta a miles de años atrás. Durante los siglos XVIII hasta principios del siglo XX, se empleaba la plata para el tratamiento de heridas. Sin embargo, con la llegada de antimicrobianos orgánicos, su uso fue disminuyendo. Recientemente, ha resurgido el interés en la plata como un antimicrobiano de amplio espectro

debido al aumento de la resistencia a los antibióticos. Además, la plata también muestra efectos inhibidores frente a hongos y virus.

En la actualidad, el efecto antimicrobiano de la plata se aprovecha en una amplia variedad de aplicaciones, que van desde productos de consumo simples hasta dispositivos médicos más complejos. La forma en la que se introduce la plata en estas aplicaciones varía ampliamente. Sin embargo, la actividad y la liberación de plata de estos productos dependen del entorno y no suelen estar reportadas en la literatura, posiblemente debido a razones de confidencialidad.

Los zeolitas constituyen una plataforma novedosa para el almacenamiento y liberación de plata. La estructura aluminosilicato de las zeolitas tiene una carga negativa, lo que permite la incorporación de iones de plata mediante un proceso de intercambio iónico. También se pueden preparar nanopartículas de plata ancladas en zeolitas mediante una reducción sencilla. Existen fuentes comerciales de zeolitas intercambiadas con iones de plata (Dutta & Wang, 2019).

1.5.4.3.6.1.1 Jales como alternativa para la obtención de plata

Los jales, como producto sólido de la extracción de metales, conllevan un peligro tanto para el medio ambiente como para la salud debido a su naturaleza tóxica.

En un proyecto en la mina "La Encantada" de First Majestic, se han acumulado aproximadamente 6 millones de toneladas de jales, debido a la baja eficiencia del proceso de cianuración actualmente utilizado en la extracción de metales. Estos jales representan un riesgo para el medio ambiente y la salud, ya que los contaminantes pueden dispersarse fuera de la presa debido al viento y la lluvia.

Se investigó acerca de un proyecto, cuyo objetivo fue desarrollar una metodología para el reproceso de los jales de la mina, con el fin de obtener un residuo no peligroso y reducir los efectos ambientales negativos. La metodología constó de tres etapas: un pretratamiento químico para eliminar el exceso de carbonato de calcio, un proceso de cianuración con oxígeno a presión para lixiviar la plata y, finalmente, una descomposición química del cianuro libre remanente en el residuo.

Los resultados del proyecto demuestran que esta metodología permite obtener un residuo no peligroso, que cumple con los criterios ambientales establecidos. Además, se logra una eficiencia de recuperación de plata del 75.3% en condiciones óptimas. Mediante este proceso, se puede generar una utilidad de \$4,850.00 MXN por tonelada de jale (Rodríguez, 2016).

1.5.4.3.6.2 Zeolita enriquecida con magnetita.

En respuesta al aumento de áreas urbanizadas, se ha buscado reducir la contaminación del agua de escorrentía mediante el uso de materiales económicos y abundantes, como arena, grava o zeolitas, para su tratamiento. En un estudio, se realizó una modificación en una zeolita (mordenita) al recubrirla con magnetita (Fe_3O_4), y se evaluó su capacidad de descontaminación en comparación con la mordenita sin modificar. Los resultados indicaron que tanto la zeolita sin modificar como la modificada pueden contribuir al control de la contaminación en el agua de escorrentía urbana (Gallo & Vázquez, 2020).

1.5.4.3.6.3 Zeolita enriquecida con cloruro férrico.

Se encontró un estudio para evaluar el potencial de una zeolita natural tipo clinoptilolita como catalizador para degradar lignina sintética, utilizándola como modelo de contaminación en la industria de celulosa y papel. Se incorporó cloruro férrico a la zeolita mediante intercambio iónico para mejorar sus propiedades. Se realizó un diseño estadístico factorial para evaluar las degradaciones de lignina en diferentes condiciones experimentales a escala de laboratorio, incluyendo pH de la solución, concentración de catalizador, peróxido de hidrógeno y lignina.

Los resultados mostraron que las mejores condiciones para el proceso Fenton heterogéneo fueron un pH de 3, una concentración de catalizador de 3 g/L y una concentración de peróxido de hidrógeno de 30 mM. Bajo estas condiciones y después de 240 minutos de tratamiento, se logró una disminución del 52% en la concentración de lignina.

Este estudio destaca la eficiencia de la zeolita clinoptilolita como catalizador para degradar lignina sintética, lo que ofrece una solución potencialmente prometedora para abordar la contaminación en la industria de celulosa y papel (Olivo, 2016).

Planteamiento del problema

Con base en el contenido del Capítulo I, el objetivo es alcanzar un medio ambiente saludable y promover la producción de alimentos. Sin embargo, este objetivo conlleva el uso de herbicidas, como el 2,4-D, que debe ser manejado de manera adecuada. Por lo tanto, el presente trabajo se centra en el estudio de un POA específico: el proceso Foto-Fenton aplicado a la degradación del contaminante. La meta principal es llevar a cabo una evaluación catalítica exhaustiva de diversos sistemas catalíticos.

Las condiciones utilizadas en la reacción están basadas en un trabajo paralelo previamente realizado en el Laboratorio de Posgrado e Investigación de Operaciones Unitarias-ESIQIE, Instituto Politécnico Nacional, Zacatenco (Correa-Coyac *et al.*, 2023).

La experimentación será en el mismo recinto, con las cantidades mencionadas en el capítulo II.

Hipótesis

El proceso Foto-Fenton con zeolita natural – fierro – plata mejorará el proceso de degradación.

Objetivo general

- Reducir el impacto ambiental del 2,4-D a través de su degradación.

Objetivos específicos

- Identificar compuestos intermediarios en la degradación del 2,4-D.
- Utilizar zeolita natural mexicana como soporte para la degradación del 2,4-D.

- Explorar el proceso Foto-Fenton para la degradación de herbicidas.

Se presenta una propuesta del mecanismo de degradación del 2,4-D donde se espera encontrar mediante espectrometría de masas intermediarios que intervienen en la reacción según (Cai *et al.*, 2018).

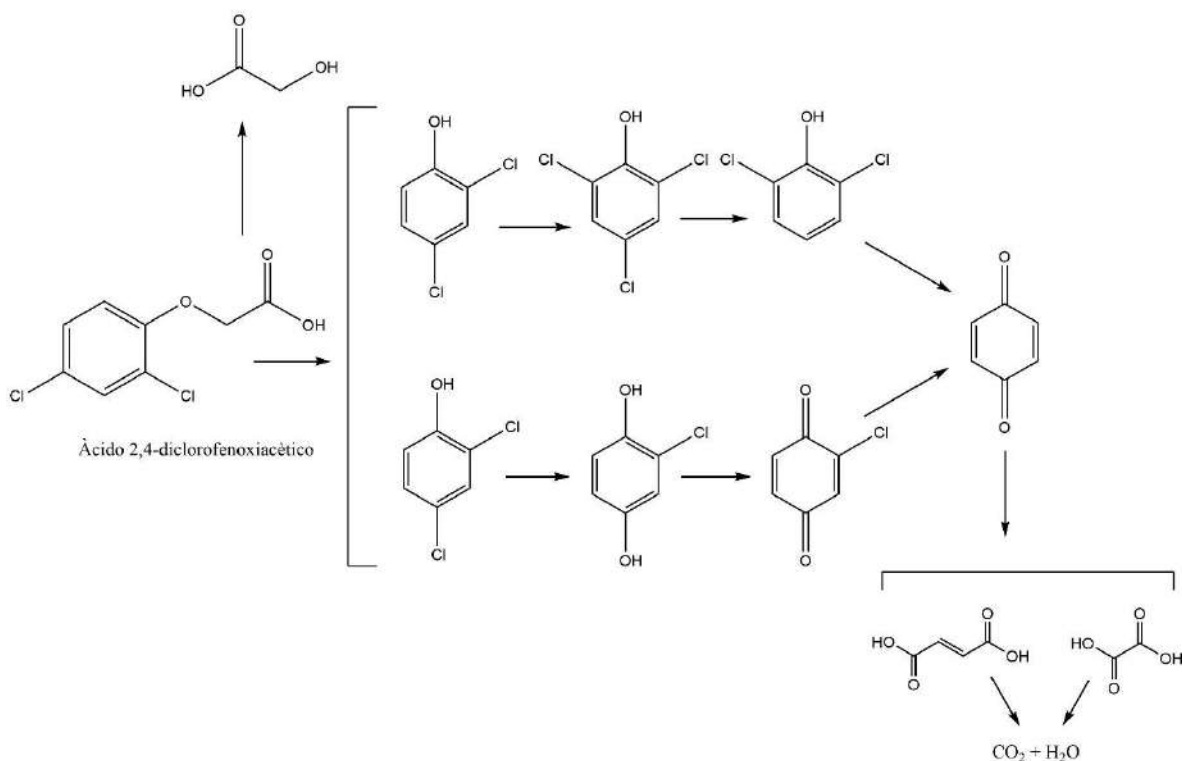


Figura 1.9. Mecanismo de degradación propuesto del 2,4-D

A continuación, se presentará la metodología utilizada, materiales, metas y en general una descripción puntual para lograr la obtención de los resultados deseados.

CAPÍTULO II: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL




El trabajo se realizó en el Laboratorio de Posgrado e Investigación de Operaciones Unitarias de la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas del IPN. Se acudió a un POA para degradar contaminantes que se encuentren presentes en las aguas del subsuelo de las parcelas agrícolas, así como en las cuencas donde se utilizan herbicidas.




2.1 Reactivos, materiales y equipo





2.1.1 Reactivos

Tabla 2.1. Reactivos		
Nombre	Pureza	Marca
Herbicida hierbamina	49.4% Ingrediente activo: 2,4-D	Syngenta
Ácido clorhídrico (HCl)	>36.5%	MEYER
Peróxido de hidrógeno (H ₂ O ₂)	30%	MEYER
Magnetita (Fe ₃ O ₄)	97%	Alfa Aesar
Nitrato de plata (AgNO ₃)	>97%	MEYER
Cloruro férrico hexahidratado (FeCl ₃ •6H ₂ O)	>97%	MEYER
Zeolita Natural Mexicana (ZNM)	-	-

2.1.2 Equipo

Tabla 2.2. Equipo			
Nombre	Marca	País de origen	Fotografía
Reactor batch con enchaquetado para control de temperatura	Manufacturado en la Escuela Superior de Ingeniería Mecánica y Eléctrica	México	
Baño recirculador de agua con temperatura controlable	PolyScience	Estados Unidos	
Equipo de espectrometría UV-Visible NANODROP ONE ^C	Thermo scientific	Estados Unidos	

Equipo para medir carbono orgánico total HiperTOC	Thermo scientific	Estados Unidos	
Espectrómetro de masas de ultra alta resolución solariX XR 7T	Bruker	Alemania	
Equipo para prueba de jarras	Phipps & Bird	Estados Unidos	

Medidor de pH	Metrohm	Suiza	
Balanza analítica	Sartorius	Alemania	
Mufla	Thermo scientific	Estados Unidos	
Molino de cilindros rotatorios	Hecho en la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas	México	

Metas

- Adecuar el esquema de reacción Foto-Fenton.

Para llevar a cabo el proceso de Foto-Fenton, es necesario contar con una fuente de luz UV. En este estudio, se emplearon 2 lámparas de luz negra (UV) de 15W para cada reactor, sumando un total de 12 lámparas para los 6 reactores. La Figura 2.6 muestra el progreso del armado del circuito.



Figura 2.1. Armado de circuito de luz UV

Después del armado del circuito de luz UV, se procedió al montaje experimental, tal y como se ilustra en la Figura 2.2 para posteriormente poner en uso el equipo de experimentación Foto-Fenton como lo ilustra la Figura 2.3.



Figura 2.2. Montaje experimental

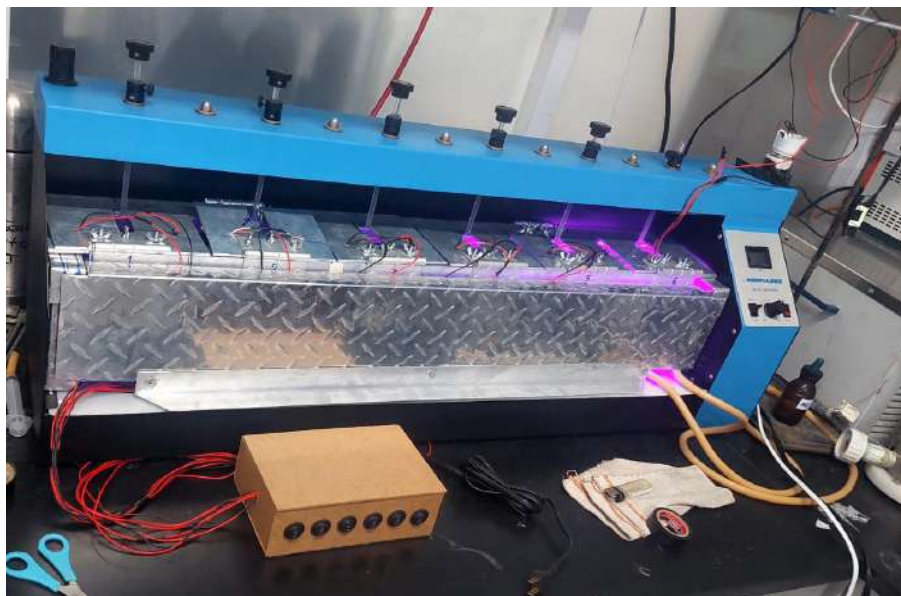


Figura 2.3. Equipo de experimentación Foto-Fenton

- Obtener la curva de calibración del herbicida que esté en el rango de la concentración de trabajo.
- Determinar la influencia de la temperatura en la reacción de degradación a 18, 24 y 30°C.
- Evaluación catalítica de los siguientes sistemas:

Primera batería de sistemas con cloruro férrico:

1. ZNM.
2. ZNM enriquecida con magnetita
3. ZNM enriquecida con magnetita calcinada @450°C
4. ZNM calcinada @450°C
5. Sin ZNM.

Batería de sistemas sin cloruro férrico

6. ZNM enriquecida con magnetita.
7. ZNM enriquecida con cloruro férrico.
8. ZNM enriquecida con cloruro férrico calcinada @550°C.
9. ZNM enriquecida con cloruro férrico calcinada @700°C.
10. Sin ZNM, únicamente magnetita.

Segunda batería de sistemas con cloruro férrico:

11. ZNM calcinada con láser @550°C.
12. ZNM enriquecida con cloruro férrico.
13. ZNM enriquecida con cloruro férrico calcinada @550°C.
14. ZNM enriquecida con cloruro férrico calcinada @700°C.
15. ZNM enriquecida con plata.

2.2 Metodología experimental

2.2.1 Molienda

Las zeolitas que se utilizaron en este trabajo se obtuvieron de un yacimiento en el Valle de Tehuacán, siendo clinoptilolita, aluminosilicato de sodio, potasio y calcio hidratado que tiene la fórmula molecular $((Ca, K_2, Na_2)_3(Si_{30}Al_6)O_{72} \cdot 20H_2O)$. Las zeolitas se trituraron y se tamizaron obteniendo partículas de 4.76 a 2.38 mm de diámetro. Posterior a la molienda, las zeolitas se lavaron tres veces con agua desionizada, se llevaron a una estufa, donde se dejaron 24 horas a una temperatura de 70°C para secarlas.

Se introdujo zeolita triturada en un recipiente de acero (molino) y se selló herméticamente. Luego, se colocó el recipiente en un molino de cilindros rotatorios para pulverizar la zeolita a través de impactos. Se emplearon 25 balines de acero y se mantuvo la molienda durante 72 horas.

Después de las 72 horas, se tamizó el polvo de zeolita, mientras que los granos más grandes de zeolita se incluyeron en una nueva carga de molienda. Este procedimiento se repitió hasta obtener aproximadamente medio kilogramo de zeolita en polvo, que se utilizó en todos los experimentos posteriores.

2.2.2 Modificación de zeolitas

2.2.2.1 Aleado mecánico

La zeolita natural contiene de manera natural hierro de acuerdo con (Domenzain, 2020), el cual actúa como catalizador en la reacción que se realiza en el presente

experimento. Para asegurar una buena concentración de hierro en el soporte, se realizó un proceso de aleado mecánico mediante la adición de magnetita, incorporando 0.05 gramos de magnetita por cada gramo de zeolita natural (0.05 g $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{g}$ zeolita natural).

Para llevar a cabo este proceso, se mezclaron 100 gramos de zeolita natural en polvo con 5 gramos de magnetita en un recipiente de acero. La mezcla se sometió a molienda junto con 25 balines durante 120 horas, con el objetivo de impregnar hierro en la zeolita y observar los efectos en la posterior reacción.

2.2.2.2 Mojado incipiente

Para preparar otro posible catalizador heterogéneo, se preparó una solución mezclando 30 gramos de zeolita natural con 850 ml de agua. Posteriormente, se homogeneizó la solución y se ajustó su pH a 2.5.

La mezcla se mantuvo en agitación durante 2 horas y luego se agregó la sal correspondiente (FeCl_3 para una y AgNO_3 para otra) en una proporción de 30 miligramos de sal por cada gramo de zeolita. La temperatura se ajustó a 50°C y se continuó agitando durante 14 horas. Después de ese tiempo, se eliminó el líquido residual calentando a 125°C en una estufa durante 14 horas, lo que resultó en la obtención de las zeolitas enriquecidas con hierro y plata respectivamente.

2.2.2.3 Calcinación

La calcinación es un proceso térmico que se utiliza para activar las zeolitas y mejorar sus propiedades catalíticas. Las zeolitas son aluminosilicatos porosos con una estructura cristalina tridimensional que contiene iones intercambiables y moléculas de agua en sus poros. Durante la calcinación, las zeolitas se calientan a altas temperaturas, lo que provoca la eliminación de las moléculas de agua presentes en los poros.

La eliminación del agua es fundamental porque permite abrir los poros y aumentar el área superficial disponible para reacciones químicas. Al activar las zeolitas de esta manera, se generan sitios activos y accesibles para que las moléculas puedan adsorberse y reaccionar en su superficie.

Hasta 550°C se tiene el límite en él que se conserva la fase clinoptilolita y se tiene la mayor área superficial, mientras que a 700°C empieza a colapsar la cristalinidad del material, transformándose a un material amorfo, por lo que se realizaron pruebas calcinando a 450, 550 y 700°C para comparar los distintos sistemas.

2.2.2.3.1 Calcinación con horno

Para la zeolita con magnetita y la zeolita natural, se sometió a un proceso de calcinación a 450°C en un horno durante 20 minutos.

En el caso de la zeolita con cloruro férrico, se llevó a cabo la calcinación en el mismo horno durante 180 minutos. Una tercera parte de la zeolita obtenida en el proceso de mojado incipiente se calcinó a 550°C, otra tercera parte se calcinó a 700°C, ambos durante el mismo tiempo, mientras que el resto de la zeolita enriquecida con FeCl_3 no fue calcinada.

Por otro lado, la zeolita enriquecida con plata (AgNO_3) no fue sometida a un proceso de calcinación.

2.2.2.3.2 Calcinación con láser

Se trató térmicamente polvo de zeolita natural mexicana utilizando un láser de CO_2 de onda continua ($\lambda = 10.6 \mu\text{m}$) con una potencia máxima de salida de 75 vatios. Por lo tanto, los tratamientos de radiación láser involucraron un perfil de temperatura en tres etapas. La etapa inicial del tratamiento de radiación láser implica un período de precalentamiento, que es esencial para elevar la temperatura de las muestras cerca del proceso de calcinación. Se utilizaron cinco segundos de precalentamiento en cada tratamiento de radiación láser. La segunda etapa del tratamiento de radiación láser implica la calcinación del catalizador, llevada a cabo durante 15 segundos a una temperatura de 550°C. Finalmente, la tercera etapa abarca el declive espontáneo de la temperatura que ocurre después de apagar el láser, marcando el final del período de calcinación por láser (Correa-Coyac et al., 2023).

2.3 Reacción de degradación

Preparación de soluciones de trabajo: Utilizando el herbicida hierbamina y tomando en cuenta las propiedades encontradas en su ficha de seguridad, se preparó una solución madre de 10,000 mg/L utilizando el equipo y los volúmenes de laboratorio correspondientes.

A partir de la solución madre, se prepararon las soluciones de trabajo necesarias para llevar a cabo las reacciones, considerando que se requieren 350 ml de solución para cada una de ellas. Todos los experimentos de degradación se realizaron utilizando soluciones de 2,4-D con una concentración inicial de 100 mg/L.

Procedimiento para llevar a cabo la reacción

Se ajustó el baño de agua a la temperatura deseada, que fue de 18, 24 y 30°C, con el fin de observar la influencia de la temperatura en la reacción.

Una vez preparada la solución de trabajo, se agregaron 350 ml de esta al reactor, seguido de la adición de 28 mg de zeolita y 40 mg del catalizador a probar.

Luego, se ajustó el pH de la solución a 2.5 utilizando ácido clorhídrico. A continuación, se añadieron 5.6 ml de peróxido de hidrógeno y se encendieron la irradiación UV y los agitadores a 250 rpm. En ese momento, la reacción comenzó, y se monitoreó el tiempo de reacción para determinar cuándo el herbicida dejó de degradarse realizando mediciones cada 5 minutos.

Cuando la reacción ya no mostró cambios significativos, se detuvo apagando los agitadores y la irradiación.

2.4 Métodos de determinación

Las mediciones para las pruebas de determinación fueron realizadas por triplicado para cada una de las pruebas.

2.4.1 Espectrometría UV-VIS

La espectroscopía UV-VIS se fundamenta en el proceso de absorción de la radiación ultravioleta-visible, que corresponde a la radiación con longitud de onda comprendida entre los 160 y 780 nm. La espectroscopía ultravioleta-visible (UV-VIS) ofrece información sobre las transiciones electrónicas entre orbitales atómicos o moleculares.

Antes de comenzar la reacción, se encendió el equipo de medición UV-VIS. Se limpiaron los pedestales, previo a realizar las mediciones. Para medir el blanco (agua ultrapura), se tomó una gota de muestra utilizando una micropipeta y se midieron 2 µl. La primera medición se realizó en la solución a 100 mg/L sin ningún reactivo, con el objetivo de detectar los picos relevantes en el espectro.

Después se ajustó el pH a 2.5, se tomó una medición a tiempo cero, antes de que la reacción se llevara a cabo. Una vez encendida la irradiación UV, comenzó el tiempo de reacción y las mediciones se realizaron en intervalos de 5 minutos hasta que no se observaron cambios significativos en el pico seleccionado como relevante para la degradación del 2,4-D ($\lambda = 283$ nm).

Con los datos de absorbancia obtenidos, se elaboró una curva de calibración en el rango de concentraciones de estudio. Esto permitió obtener los valores de concentración en mg/L y analizar la degradación del contaminante.

2.4.2 Espectrometría de Masas

La espectrometría de masas es una técnica analítica que utiliza la relación masa/carga (m/z) lo cual sirve para identificar compuestos en una muestra. Para realizar las mediciones en el espectrómetro de masas, se reservaron muestras de 1 ml. Antes de cada medición, se enjuagó la jeringa con una solución de enjuague y se inyectaron 20 µl de esta solución al sistema. Esto se realizó con el objetivo de limpiar el sistema de las muestras que fueron inyectadas previamente. Es importante asegurarse de que no se inyecten sólidos en el sistema. En caso de que la muestra contenga sólidos, esta debe ser centrifugada previamente.

Una vez que el sistema fue limpiado, se procedió a realizar la medición a una velocidad de infusión de 2 $\mu\text{l}/\text{min}$ de la muestra. Después, fue necesario verificar que el espectro de masas muestreara un perfil constante. Cuando se estabilizó el equipo, se tomó la medición correspondiente. Una vez finalizado este proceso, se repitió el proceso de lavado del sistema antes de continuar con las siguientes mediciones.



Figura 2.4. Sistema de inyección de muestra del espectrómetro de masas

2.4.3 Carbono orgánico total (COT)

Para realizar la medición del carbono orgánico total, se tomó una muestra de 50 ml al inicio y al final de la reacción, utilizando los tubos correspondientes para el equipo. A continuación, se colocaron en el analizador de COT asegurándose de inyectar una muestra de agua ultrapura antes de comenzar la prueba para verificar el correcto funcionamiento del equipo. Luego, se procedió a la medición de las muestras al inicio y al final de la reacción de degradación para determinar la mineralización del herbicida.

2.5 Estudio cinético

Constante cinética para un sistema Homogéneo

Ecuación de Diseño del Reactor Intermitente (Reactor Batch):

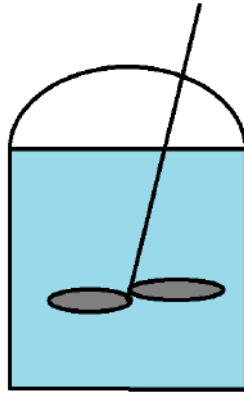


Figura 2.5. Reactor batch

El sistema se encuentra a las condiciones de la CDMX.

Temperatura y Presión = constantes

Reacción $\alpha A \rightarrow \text{Productos}$

Balance de masa. Con respecto al flujo molar.

$$\begin{aligned} \text{Entrada}(E) - \text{Salida}(S) + \text{Generación}(G) \\ = \text{Acumulación}(A_c) + \text{Desaparición}(Des) \end{aligned} \quad (1)$$

Aplicado al reactante A en un volumen V .

$$E = 0; \quad S = 0; \quad G = 0; \quad A_c = \frac{dn_A}{dt}; \quad Des = (-r_A)V. \quad (2)$$

Aplicando 2) en 1);

$$-\frac{dn_A}{dt} = (-r_A)V \quad (3)$$

n_A en función de x_A ;

$$n_A = n_{A0}(1 - x_A) \quad (4)$$

Derivando con respecto al tiempo

$$-\frac{dn_A}{dt} = n_{A0} \frac{dx_A}{dt} \quad (5)$$

Sustituyendo en (3)

$$(-r_A)V = n_{A0} \frac{dx_A}{dt} \quad (6)$$

Donde la velocidad de reacción se expresa de la siguiente forma:

$$-r_A = KC_A^n$$

Las reacciones de degradación de compuestos orgánicos, por el método de oxidación avanzada se conoce que son generalmente de pseudo primer orden, por lo tanto:

$$-r_A = KC_A \quad (7)$$

Despejando la r_A de la ecuación 6 e igualándola con la ecuación 7, se tiene:

$$-r_A = \frac{n_{A0}}{V} \frac{dx_A}{dt}$$

$$r_A = -\frac{n_{A0}}{V} \frac{dx_A}{dt} = -C_{A0} \frac{dx_A}{dt} = -KC_A = -\frac{dC_A}{dt}$$

Reacomodando:

$$\frac{dC_A}{dt} = KC_A \quad (8)$$

Dividiendo la ecuación 4 entre el volumen inicial.

$$\frac{n_A}{V_{A0}} = \frac{n_{A0}}{V_{A0}} (1 - x_A) \quad (9)$$

Entonces la concentración se puede expresar de la siguiente manera:

$$C_A = C_{A0}(1 - x_A) \quad (10)$$

Sustituyendo esta expresión en la ecuación 8 y derivando se obtiene

$$\frac{d(C_{A0}(1 - x_A))}{dt} = K_{app}C_{A0}(1 - x_A)$$

Reacomodando e integrando entre los límites correspondientes

$$K_{appHo}(1 - x_A) = \frac{d((1 - x_A))}{dt}$$

$$K_{appHo} \int_0^t dt = \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{1 - x_A}$$

Por lo tanto, la constante cinética aparente homogénea K_{appHo} es igual a:

$$K_{appHo} = -\frac{1}{t} \ln|1 - x_A| = \frac{1}{t} \ln\left(\frac{C_{A0}}{C_A}\right) \quad (11)$$

El % de degradación se obtuvo con la fracción de degradación x_A :

$$\%degradación = 100 * x_A = 100 * \frac{C_f}{C_{A0}} \quad (12)$$

donde C_f es la concentración en el tiempo final

Constante cinética para un sistema Heterogéneo

En cambio, el modelo Langmuir-Hinshelwood (L-H) se emplea típicamente para explicar la cinética de la degradación fotoquímica de compuestos orgánicos, y la ecuación puede ser expresada como sigue:

$$r = -\frac{dC_A}{dt} = k_{appHet} C_A^n \quad (13)$$

Dónde: r es la tasa de degradación, C_A es la concentración, t es el tiempo de reacción y k_{app} es la constante de velocidad aparente que incluye la constante de velocidad L-H (k_{L-H}) y la constante de adsorción (k_{ad}). En la literatura internacional, se describen diferentes modificaciones al modelo L-H, (Li et al., 2013) considera que la adsorción ocurre de manera rápida y que la etapa que determina la velocidad es la reacción que implica a las especies presentes en una capa monomolecular en la interfaz sólido-líquido. Por ende, para el pseudo primer orden, la ecuación (14) toma la siguiente forma:

$$k_{appHet} = \frac{1}{t} \ln\left(\frac{C_{A0}}{C_A}\right) \quad (14)$$

Por lo que, para este trabajo, debido a que se tienen ambos sistemas (homogeneo y heterogéneo) la constante cinética k , que será la mencionada de ahora en adelante, engloba ambos fenómenos.

A continuación, se presenta la discusión y análisis de resultados de los sistemas propuestos.

CAPÍTULO III: ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este capítulo, se presentan los resultados del tratamiento alternativo para contaminantes mediante procesos avanzados de oxidación, tecnología que produce radicales hidroxilo (OH) suficientes para alcanzar la degradación de la materia orgánica, donde el alto potencial de oxidación de dichos radicales ($E^\circ=2.80$ V), pueden lograrse mediante el proceso Foto-Fenton, que logra oxidar compuestos orgánicos persistentes, su mineralización y transformación a CO_2 , H_2O y otros compuestos inorgánicos estables.

A continuación, se presenta la descripción de las técnicas utilizadas, que incluyen la espectrometría UV-VIS, la espectrometría de masas, la determinación de la disminución del carbono orgánico total (COT) y la evaluación catalítica de los sistemas propuestos en el capítulo anterior.

3.1 Espectrometría UV-VIS

El 2,4-D es la sustancia activa del ácido 2,4-diclorofenoxiacético. Los herbicidas contaminan por lixiviación, evaporación o escurrimiento del agua de lluvia o de riego, llegando al acuífero subterráneo, ríos, lagunas, esteros y océanos. La producción de cultivos en el modelo de la Revolución Verde utiliza herbicidas, llegando a crear contaminación en los cuerpos de agua en las cuencas hidrográficas de México.

A continuación, se presenta en la Figura 3.1 el espectro de la molécula de 2,4-D en una solución de 100 mg/L obtenido del espectrómetro de UV-VIS.

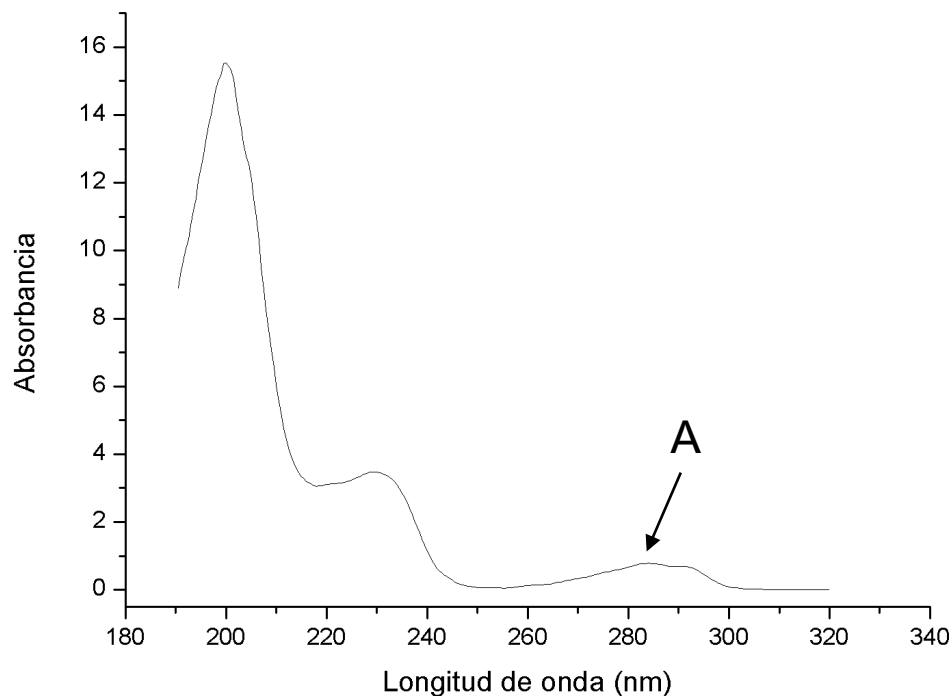


Figura 3.1 Espectrograma Ultravioleta visible de solución de 2,4-D a 100 mg/L

La molécula exhibe tres picos distintivos. Durante la fase inicial de la prueba, se examinó el comportamiento de la molécula durante la reacción para determinar el pico más relevante a seguir durante la degradación. Se observó que el pico óptimo para el monitoreo se localiza en una longitud de onda de 283 nm, como se indica en A en la Figura 3.1.

Determinación de la degradación del herbicida.

La primera reacción de degradación del herbicida con ZNM (Zeolita Natural Mexicana) se llevó a cabo bajo las condiciones descritas en el capítulo II a una temperatura de 24 °C, las mediciones se realizaron cada 5 minutos, obteniendo el siguiente espectro:

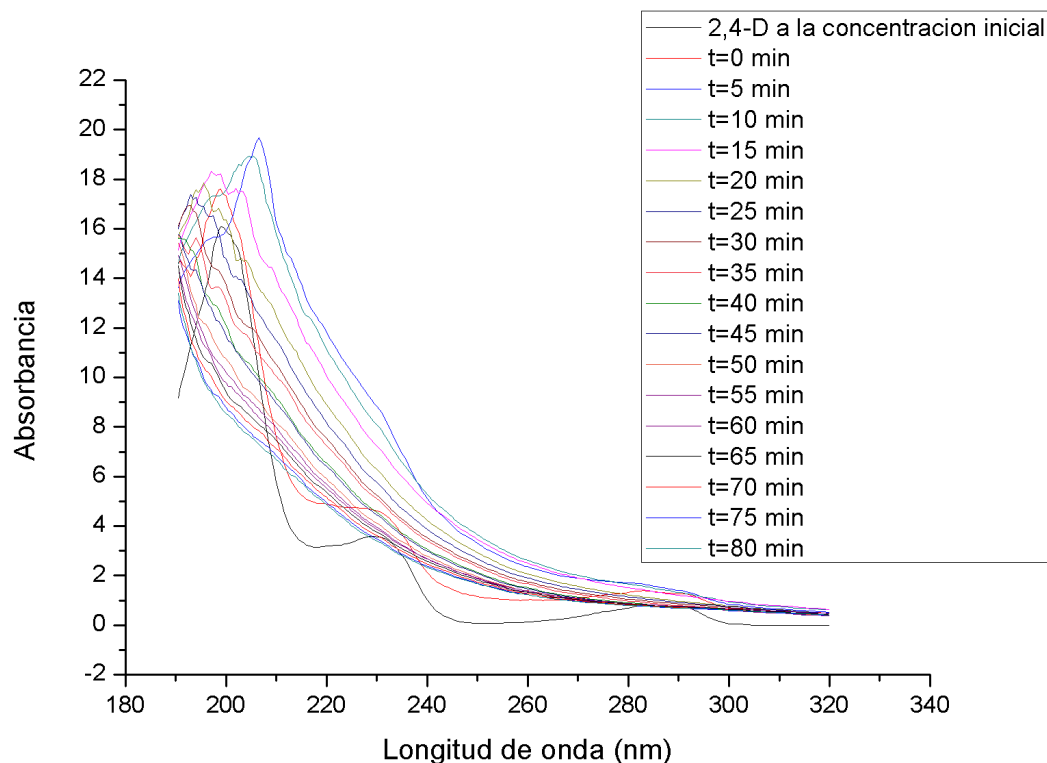


Figura 3.2. Espectro 2,4-D en la reacción con ZNM durante 80 minutos

Para la determinación de la degradación se utilizó la concentración inicial de 2,4-D de 100 mg/L. La Figura 3.2 muestra la evolución del espectro del 2,4-D a medida que pasa el tiempo. La línea de color negro representa el espectro inicial presentado previamente en la Figura 3.1, mientras que la línea roja corresponde al momento $t=0$ min, que representa el estado de la solución justo antes de iniciar la reacción. En este estado, la solución contiene ZNM y cloruro férrico, además de intermediarios que aparecen durante la reacción, lo cual explica el cambio en el espectro de UV-VIS.

La línea azul, representada por $t=5$, muestra el espectro después de 5 minutos de agregar el peróxido de hidrógeno y encender la luz UV, es decir, cuando la reacción de degradación ha transcurrido durante 5 minutos. En este punto, el espectro también experimenta un cambio notable, debido a la presencia de radicales $\text{OH}\cdot$ generados por el peróxido de hidrógeno y la formación de otras moléculas intermediarias como productos de la reacción de degradación tales

como las del mecanismo de degradación propuesto, como más adelante se corrobora.

Después de 5 minutos de reacción, el pico ubicado en la longitud de onda de 283 nm comienza a disminuir. Por lo tanto, para fines de cinética, se considerará la concentración a los 5 minutos como la concentración inicial.

Los resultados revelan que se puede lograr la remoción del 2,4-D, lo que es una contribución a la degradación de uno de los herbicidas más utilizados en México para el control de maleza en las parcelas o campos agrícolas y en los cuerpos de aguas como lagos y presas.

Se registraron los siguientes datos de absorbancia en función del tiempo:

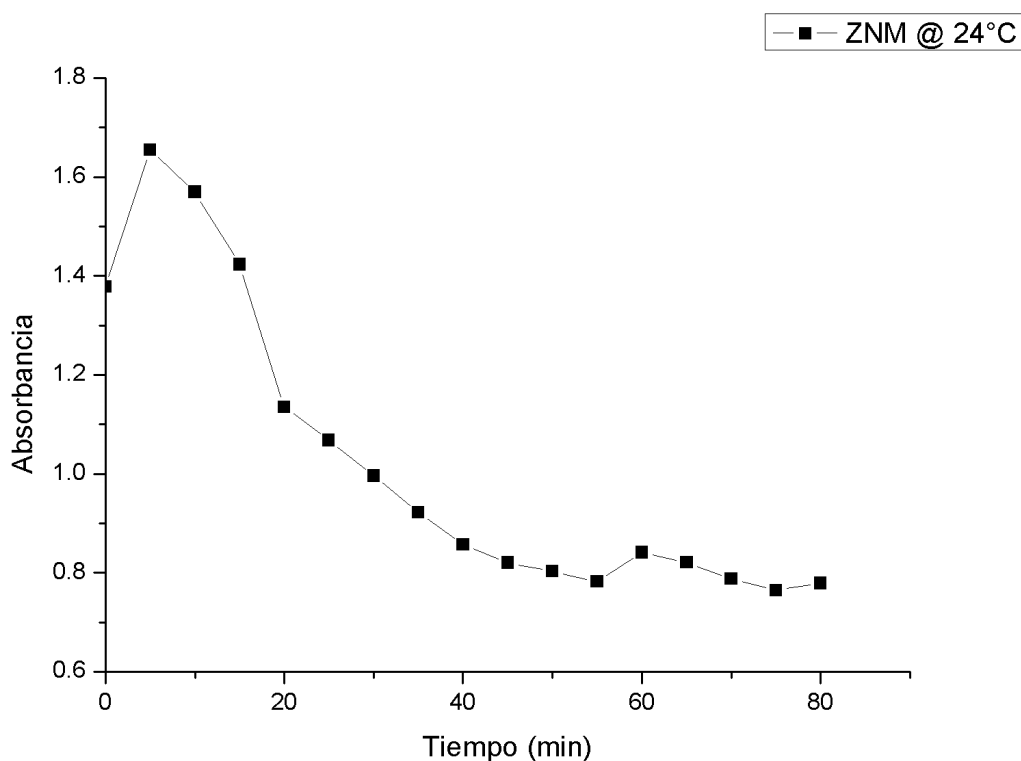


Figura 3.3. ZNM @24°C Absorbancia vs tiempo. Para una $\lambda=283$ nm

En la Figura 3.3 se puede observar que el mayor descenso en la absorbancia ocurre entre los 5 y 20 minutos de reacción. En el minuto 55 de reacción se

observa el penúltimo descenso y hay un pequeño salto en el minuto 60 para después regresar a un comportamiento asintótico igual que a los 55 minutos, lo cual conlleva que en ese momento la reacción llega a su fin.

Se obtuvieron resultados similares en todas las reacciones con ZNM restantes, donde se utilizó cloruro férrico como catalizador directo, además, se presentaron oscilaciones en la absorbancia y un comportamiento asintótico en la gráfica, es notorio que después de 55 minutos el valor de la absorbancia no cambia significativamente como se observa en la Figura 3.3. Estos indicios son considerados como señales de que la reacción de degradación ha finalizado. Aunque la absorbancia siga disminuyendo ligeramente con el tiempo, esto ya no es considerado para el análisis cinético de la reacción.

Para la evaluación catalítica del sistema de 2,4-D, se llevó a cabo una curva de calibración preparando soluciones de 2,4-D en el rango de concentraciones de 25 a 400 mg/L, con el cual se construyó el siguiente gráfico:

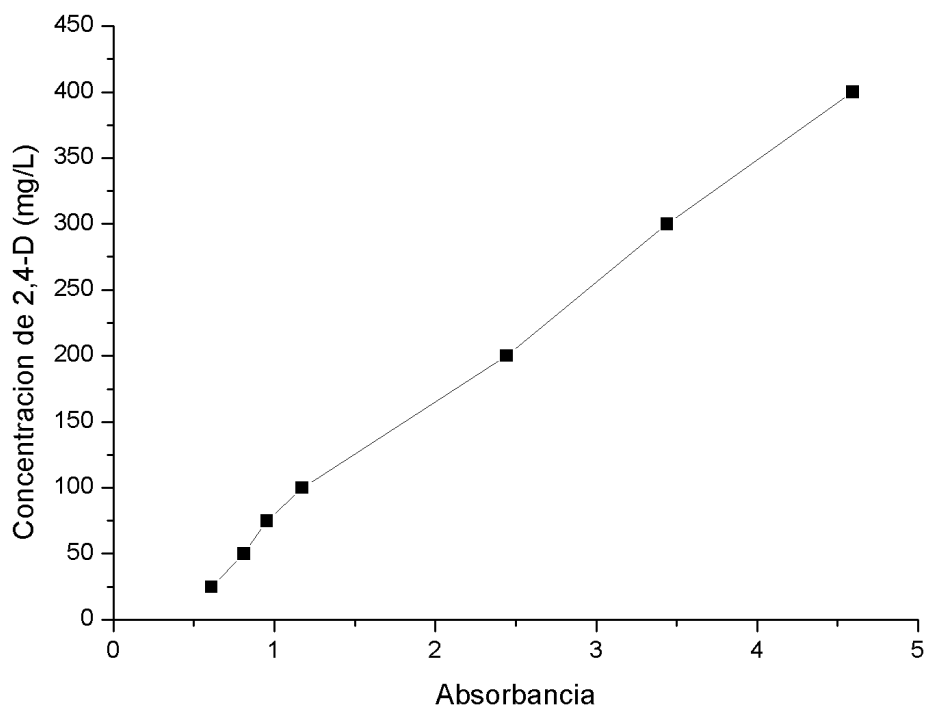


Figura 3.4. Curva de calibración 2,4-D

De la gráfica se realizó un ajuste lineal, obteniendo una R^2 de 0.9968 y la siguiente relación:

$$[2,4 - D] = 91.969 * Abs - 19.98$$

Donde:

[2,4-D] = Concentración de 2,4-D en mg/L

Abs = Absorbancia leída @ 283 nm

Utilizando los resultados de absorbancia y la curva de calibración, se procedió a realizar la evaluación catalítica de los sistemas.

3.2 Evaluación catalítica

Condiciones de reacción: pH de 2.5 regulado por una solución de HCl concentrado, a una concentración de 80 mg de ZNM/L de solución, 16 ml de peróxido de hidrógeno/L de solución, velocidad de agitación de 250 RPM, 112 mg de cloruro férrico/L de solución.

Con el objetivo de determinar la temperatura óptima en la camisa del reactor para la degradación, se llevaron a cabo los siguientes experimentos de los sistemas:

Tabla 3.1. Sistemas a diferentes temperaturas			
	T=18°C	T=24°C	T=30°C
1	ZNM		
2	ZNM enriquecida con magnetita		
3	ZNM enriquecida con magnetita calcinada @450°C		
4	ZNM calcinada @450°C		
5	Sin ZNM		

Es importante destacar que los 5 sistemas utilizados contaron con cloruro férrico como catalizador, pero difirieron en los tipos de ZNM empleados. Sin embargo, el sistema 5 fue el único en el que se utilizó exclusivamente cloruro férrico sin adicionar ZNM.

Como se mencionó anteriormente el cálculo de la k se realizó en el intervalo de tiempo de 5 hasta 60 minutos, para el análisis cinético de la reacción se consideró la concentración inicial obtenida a los 5 minutos.

En la Tabla 3.2 se muestran los resultados obtenidos para los sistemas 1 a 5. En dicha tabla, "t" representa el tiempo en el que la reacción se detiene o se vuelve despreciable, "k" es la constante cinética promediada de la reacción hasta el tiempo "t", y "%deg" es el porcentaje de degradación alcanzado desde el minuto 5 de reacción hasta el tiempo "t".

Tabla 3.2. Resultados de sistemas 1 – 5 a diferentes temperaturas									
Sistemas	T=18°C			T=24°C			T=30°C		
	k min ⁻¹	%deg	t min	k min ⁻¹	%deg	t min	k min ⁻¹	%deg	t min
1	0.0068	40.69	60	0.0177	60.72	55	0.0144	44.84	45
2	0.0141	52.16	45	0.016	50.91	50	0.0135	49.25	45
3	0.0128	54.47	60	0.0174	57.3	55	0.0136	56.79	50
4	0.0114	52.13	50	0.0171	56.66	50	0.0105	51.91	55
5	0.014	51.67	45	0.0244	56.11	40	0.0218	55.4	40

Asimismo, se presentan de forma gráfica los valores de k y la fracción de degradación para los 5 sistemas, donde para homogeneizar los resultados se tomó la fracción de degradación a los 40 minutos para todos los sistemas.

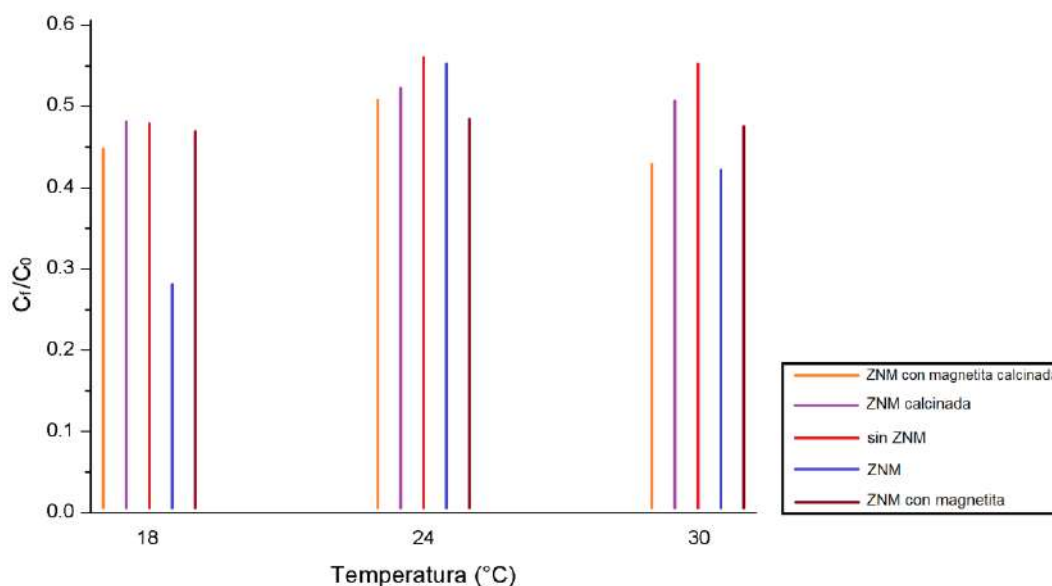


Figura 3.5. Influencia de la temperatura en la fracción de degradación

En la Figura 3.5, se puede observar que la temperatura que resulta en la peor fracción de degradación es, con diferencia, 18°C. Por otro lado, se obtienen resultados ligeramente mayores en general a 24°C en comparación con 30°C. Además, se puede apreciar que las mejores degradaciones por muy poca diferencia se logran en el sistema de color rojo, que corresponde al sistema sin ZNM.

Para una evaluación comparativa, se analizaron los valores de las constantes de cinética de reacción:

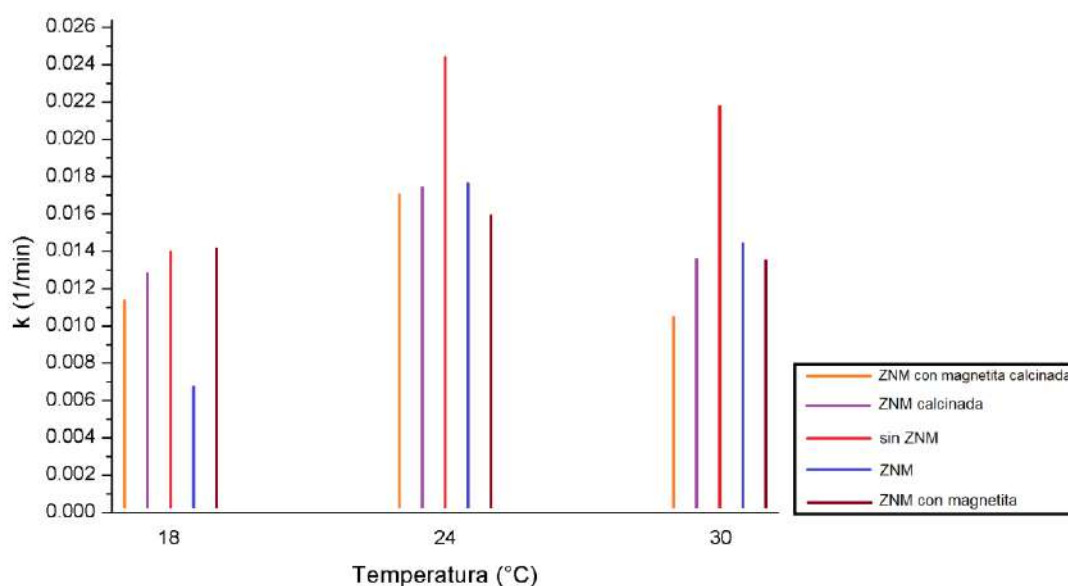


Figura 3.6. Influencia de la temperatura en la constante cinética de velocidad

Como se puede observar en la Figura 3.6, la temperatura que presenta las mayores constantes de velocidad es, sin duda, 24°C; mientras que se obtienen los resultados menos favorables a 18°C. Además, es relevante destacar que el sistema sin ZNM muestra los mejores resultados.

En base a lo anterior, se puede concluir que, para la reacción de degradación bajo las condiciones de trabajo realizadas, la temperatura óptima es 24°C. Por lo tanto, el resto de los sistemas se llevaron a cabo exclusivamente a 24°C.

Posteriormente, se realizaron reacciones sin cloruro férrico utilizando ZNM enriquecidas con compuestos de hierro, excepto en el sistema 10, manteniendo la misma concentración que se utilizó para el cloruro férrico pero para la magnetita (112 mg de cloruro férrico/L de solución). Se muestran los sistemas anteriormente mencionados en la Tabla 3.3

Tabla 3.3. Sistemas @24°C sin cloruro férrico	
6	ZNM enriquecida con magnetita
7	ZNM enriquecida con cloruro férrico
8	ZNM enriquecida con cloruro férrico calcinada @550 °C

9	ZNM enriquecida con cloruro férrico calcinada @700 °C
10	Sin ZNM, únicamente magnetita

De acuerdo con las pruebas realizadas, los sistemas 6-10 no obtuvieron los resultados esperados, ya que no se evidenció la degradación del herbicida. Desde el inicio de las medidas en el espectrómetro UV, se observaron fluctuaciones en la absorbancia del espectro, con aumentos y disminuciones constantes. Esto se ilustra en el caso del sistema 6, como se muestra a continuación en la Figura 3.7:

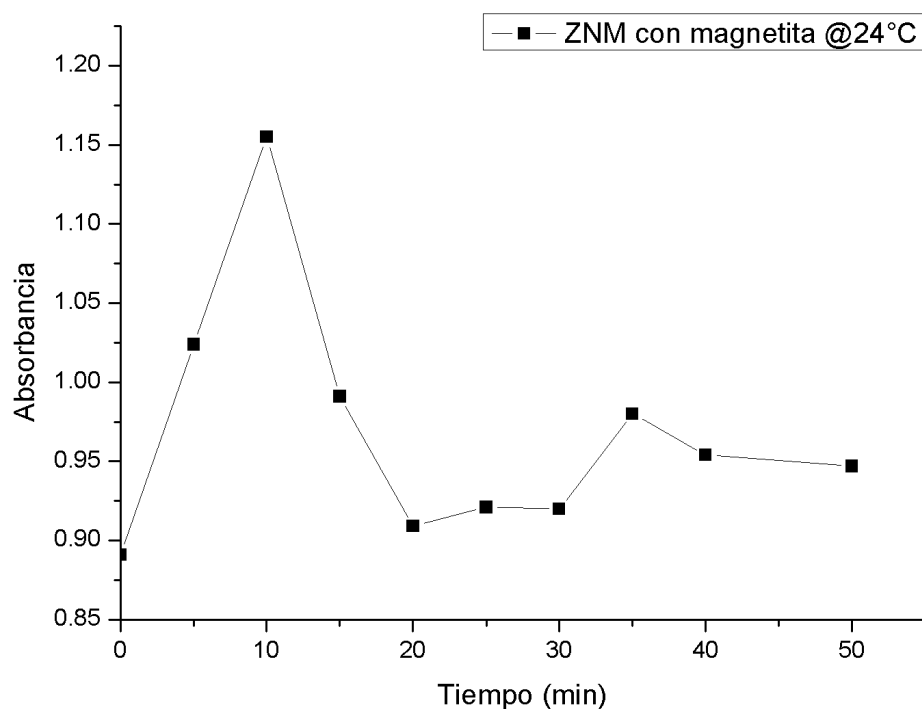


Figura 3.7. Absorbancia vs tiempo para el Sistema 6: ZNM con magnetita @24°C. Para una $\lambda=283$ nm

Se tenía la hipótesis de que la reacción era prácticamente instantánea y que los resultados de absorbancia obtenidos se debían a que la reacción había finalizado casi desde el inicio. Para confirmar esta teoría, se repitió la reacción y se realizaron mediciones cada 30 segundos durante 4 minutos. Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

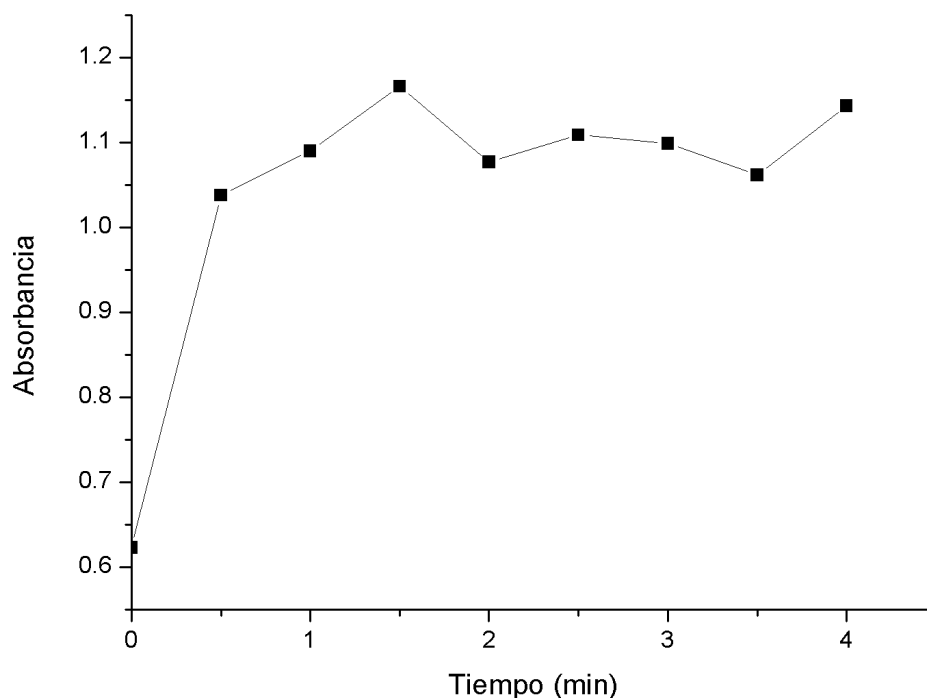


Figura 3.8. Absorbancia vs tiempo para el Sistema 6 durante 4 minutos. Para una $\lambda=283$ nm

La Figura 3.8 muestra que la teoría inicial de que la reacción es muy rápida queda descartada, debido a que no se observan evidencias de degradación del componente sino más bien fluctuación de las absorbancias en función del tiempo. Se esperaría que la absorbancia fuera inversamente proporcional al tiempo de reacción, sin embargo, esto no se refleja en la experimentación.

Los sistemas 7 a 9 presentaron resultados similares, donde no se encontraron evidencias de degradación del componente con la técnica de UV-VIS, debido posiblemente, a la estereoquímica de la molécula, que por su forma y tamaño no interactúa en la superficie del catalizador soportado en la ZNM. Mientras que en el sistema 10 en donde se utilizó únicamente magnetita, esta no mostró señales de funcionar como fuente de hierro para el proceso de degradación Foto-Fenton del herbicida.

Para las últimas reacciones, se implementó nuevamente el uso de cloruro férrico como catalizador en todos los sistemas.

Tabla 3.4. Sistemas @24°C con cloruro férrico	
11	ZNM calcinada con láser @550°C
12	ZNM enriquecida con cloruro férrico
13	ZNM enriquecida con cloruro férrico calcinada @550 °C
14	ZNM enriquecida con cloruro férrico calcinada @700 °C
15	ZNM enriquecida con plata

Obteniéndose los siguientes resultados en el cálculo de las constantes cinéticas, el %degradación y el tiempo en que la reacción concluyó:

Tabla 3.5. Resultados sistemas 11 – 15			
Sistemas	k min ⁻¹	%deg	t min
11	0.0199	60.67	50
12	0.0147	51.19	45
13	0.0158	56.51	50
14	0.0131	52.7	55
15	0.0281	61.56	40

De acuerdo con los resultados en la Tabla 3.5, el sistema 15 demostró obtener los mejores resultados en todos los parámetros evaluados. Fue la reacción más rápida, con la mayor constante cinética de reacción y la mayor degradación alcanzada.

En la Tabla 3.6, se puede apreciar que el sistema 15, muestra los mejores resultados en todos los parámetros evaluados. Le siguen en términos de porcentaje de degradación los sistemas 1 y 11, mientras que en la constante cinética de reacción, el sistema 5 obtiene el segundo lugar y el sistema 1 se ubica en tercer lugar. Es importante mencionar que tanto el sistema 5 como el sistema 15 finalizan su reacción en los tiempos más cortos.

Tabla 3.6. Comparación entre sistemas 1 – 5 y 11 – 15			
Sistemas	$k \text{ min}^{-1}$	%deg	t min
1	0.0177	60.72	55
2	0.016	50.91	50
3	0.0174	57.3	55
4	0.0171	56.66	50
5	0.0244	56.11	40
11	0.0199	60.67	50
12	0.0147	51.19	45
13	0.0158	56.51	50
14	0.0131	52.7	55
15	0.0281	61.56	40

Por lo tanto, los sistemas 1, 5, 11 y 15 se sometieron a una última comparación en el aspecto más relevante: la degradación. Como se muestra en la Figura 3.9.

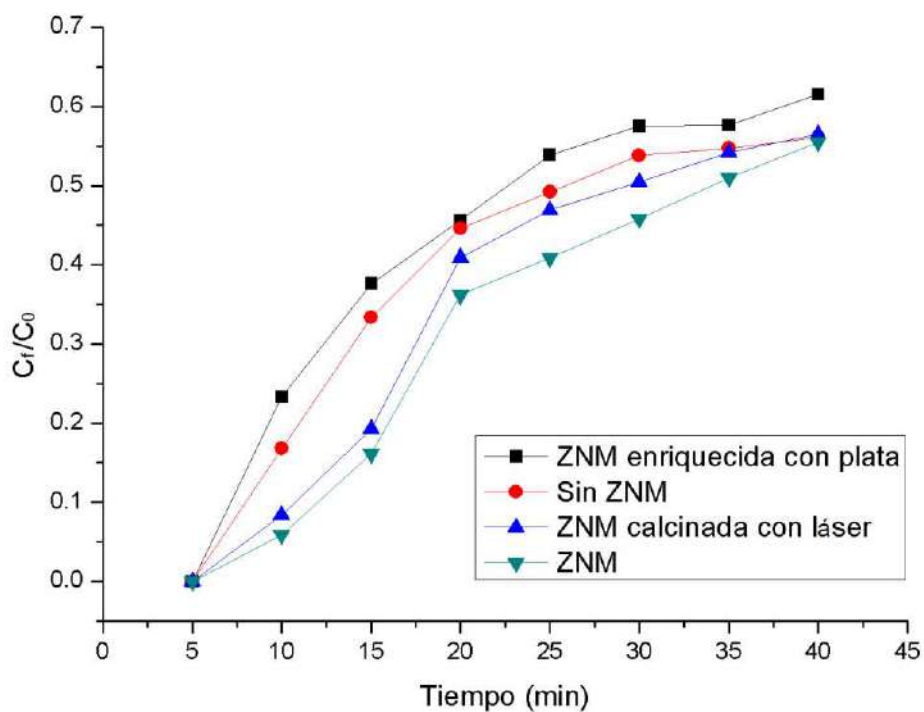


Figura 3.9. Comparación cinética entre los sistemas 1,5, 11 y 15

En la Figura 3.9, se muestra la relación de concentración adimensional C_f/C_0 en función del tiempo (de 5 hasta 40 minutos) para los diferentes sistemas, tales como ZNM con plata, sin ZNM, ZNM calcinada con láser, y ZNM. En todas las curvas, se observa que a medida que aumenta el tiempo de reacción, también aumenta la degradación del compuesto. Es importante destacar que el sistema con ZNM enriquecida con plata muestra la mayor degradación entre todos los sistemas evaluados.

Finalmente, se presentan los espectros de la reacción de la ZNM con plata a lo largo del tiempo de reacción, obteniendo los siguientes resultados (Figuras 3.10 y 3.11).

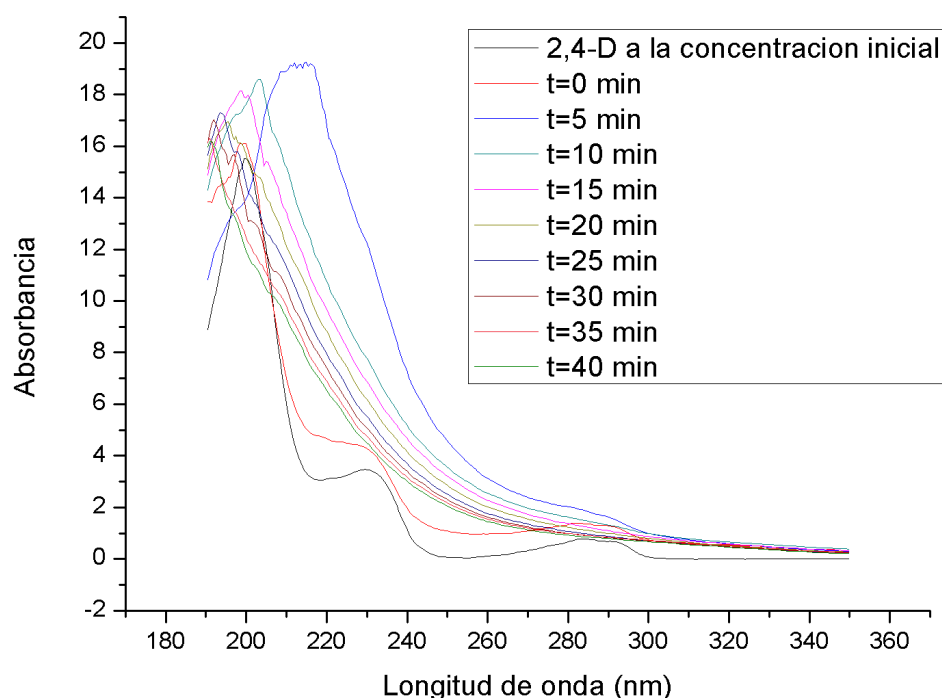


Figura 3.10. Espectro de UV-VIS del sistema ZNM enriquecida con plata a lo largo tiempo de reacción

En la Figura 3.10 se presenta el barrido de absorbancia a diferentes longitudes de onda para el experimento del sistema 15, se observa un pico a 283 nm, el cual identifica la presencia de 2,4-D en la muestra inicial; el espectro de la muestra final evidencía la degradación.

El comportamiento visto en la Figura 3.10 pudiera explicarse por el almacenamiento y liberación de plata, las zeolitas con su estructura de aluminosilicato son un agente de intercambio iónico y almacenan cantidades variables de Ag^+ y al mismo tiempo hierro que viene del cloruro férrico.

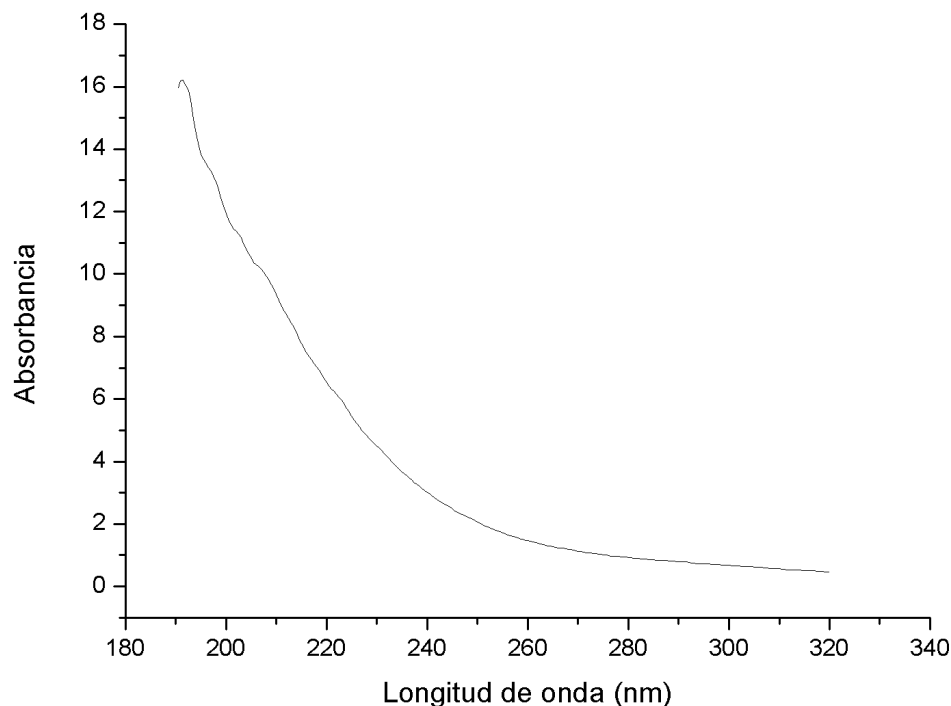


Figura 3.11. Espectro de UV-VIS del sistema ZNM enriquecida con plata al final de la reacción a una $T=24^{\circ}\text{C}$

La Figura 3.11 ilustra el espectro al final de la reacción con la zeolita enriquecida con plata, esto indica que la zeolita es un buen soporte e incrementa la potencia de las especies de plata, además es explicable a que las zeolitas son estables a pH entre 2.5 y 12, bajo estas condiciones la plata es retenida en la zeolita y liberada por mecanismos de intercambio iónico, así como por disolución. Además, la plata es un agente antimicrobiano, lo cual convierte al método en una alternativa promisorio.

3.3 Espectrometría de Masas

De la degradación realizada con la ZNM (sistema 1) se obtuvo el siguiente espectro de masas:

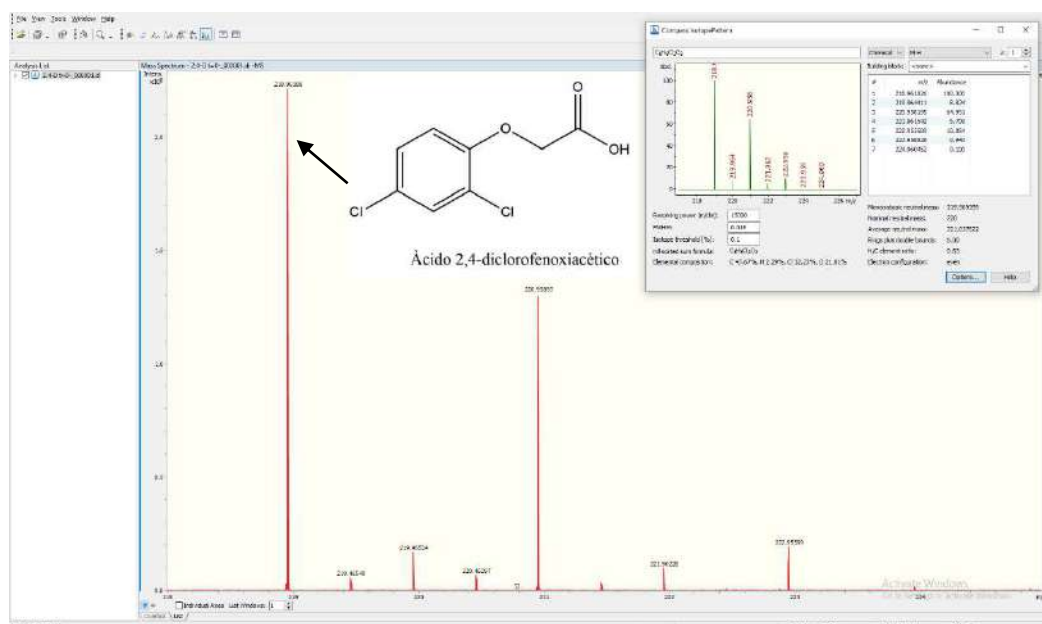


Figura 3.12. Espectro de masas del 2,4-D.

En la Figura 3.12 se muestra la huella del compuesto 2,4-D. En la parte superior izquierda se presenta la huella teórica obtenida al escribir la fórmula de la molécula, mientras que en el inserto se muestra la huella obtenida a través de la medición experimental.

3.3.1 Intermediarios en la reacción de degradación del 2,4-D

De la misma muestra donde se identificó el espectro correspondiente al compuesto 2,4-D, se realizaron mediciones en el espectrómetro de masas al final de la reacción de degradación para buscar posibles compuestos intermediarios de acuerdo con el mecanismo de reacción encontrado en la literatura. A continuación, se presentan los siguientes intermediarios encontrados:

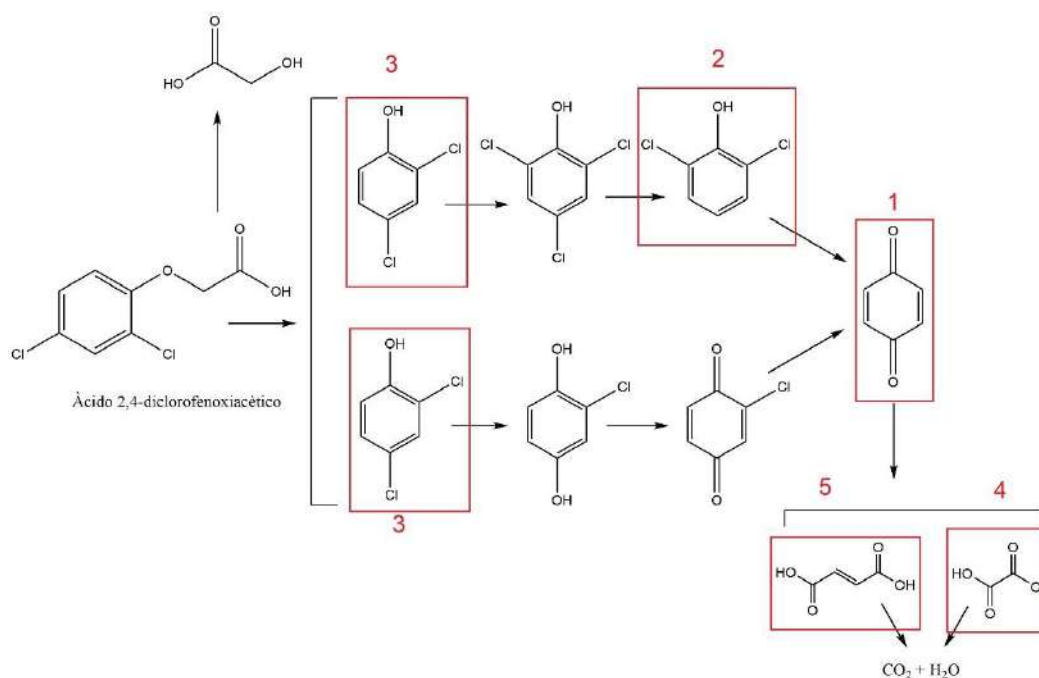


Figura 3.13. Intermediarios localizados en la reacción de degradación del 2,4-D.

En la Figura 3.13, se señalan en rojo los intermediarios identificados. Con base en los resultados obtenidos, es posible predecir que la reacción de degradación tiende a seguir principalmente el primer camino del mecanismo propuesto. Esto se sustenta en el hecho de que se identificó un intermediario relacionado con este camino, mientras que no se encontraron intermediarios correspondientes al segundo camino propuesto.

A continuación, se presentan los espectros de masas de los intermediarios localizados en la reacción de degradación del 2,4-D.

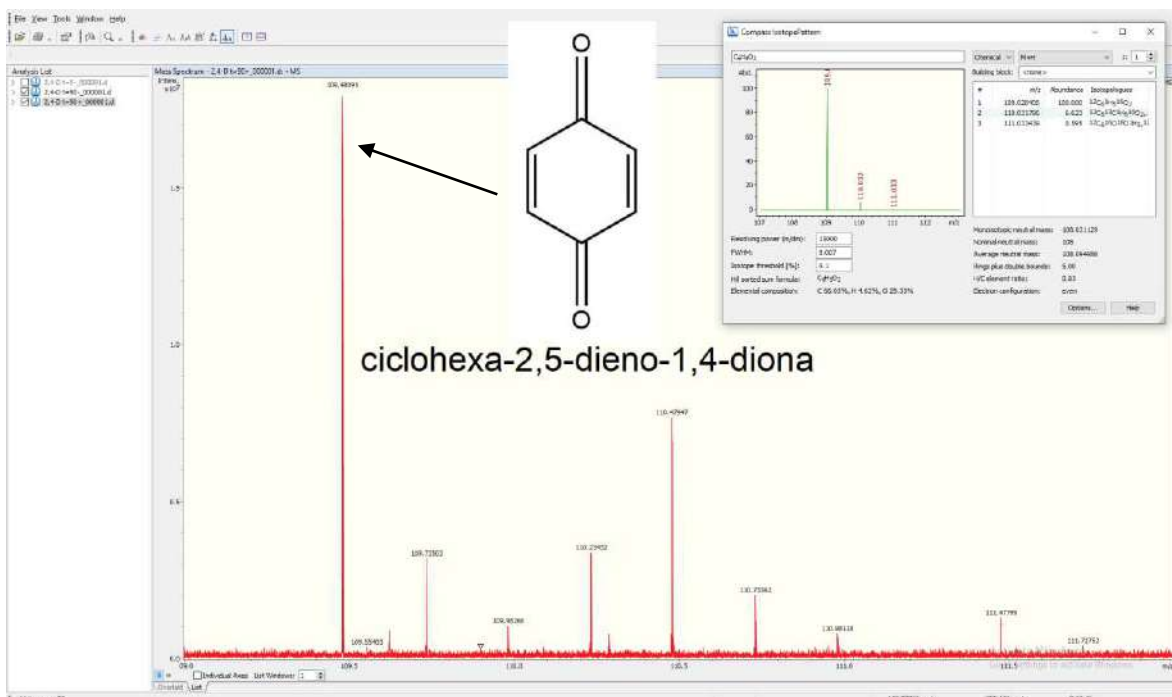


Figura 3.14. Espectro de masas del Intermediario 1, degradación del 2,4-D

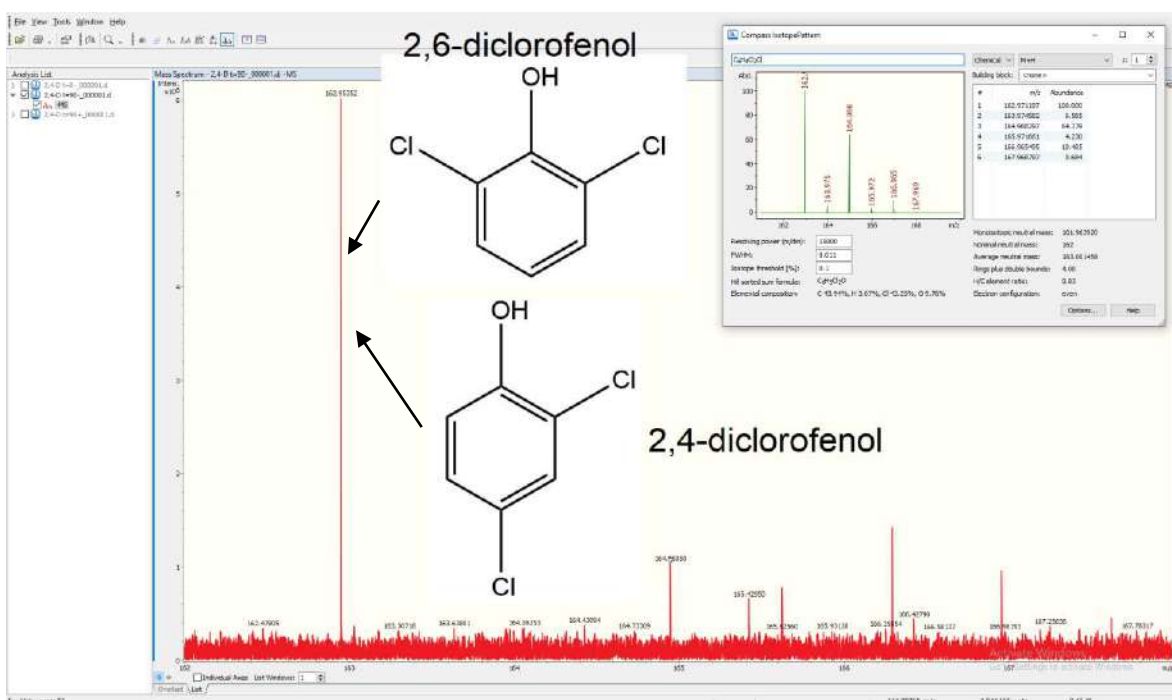
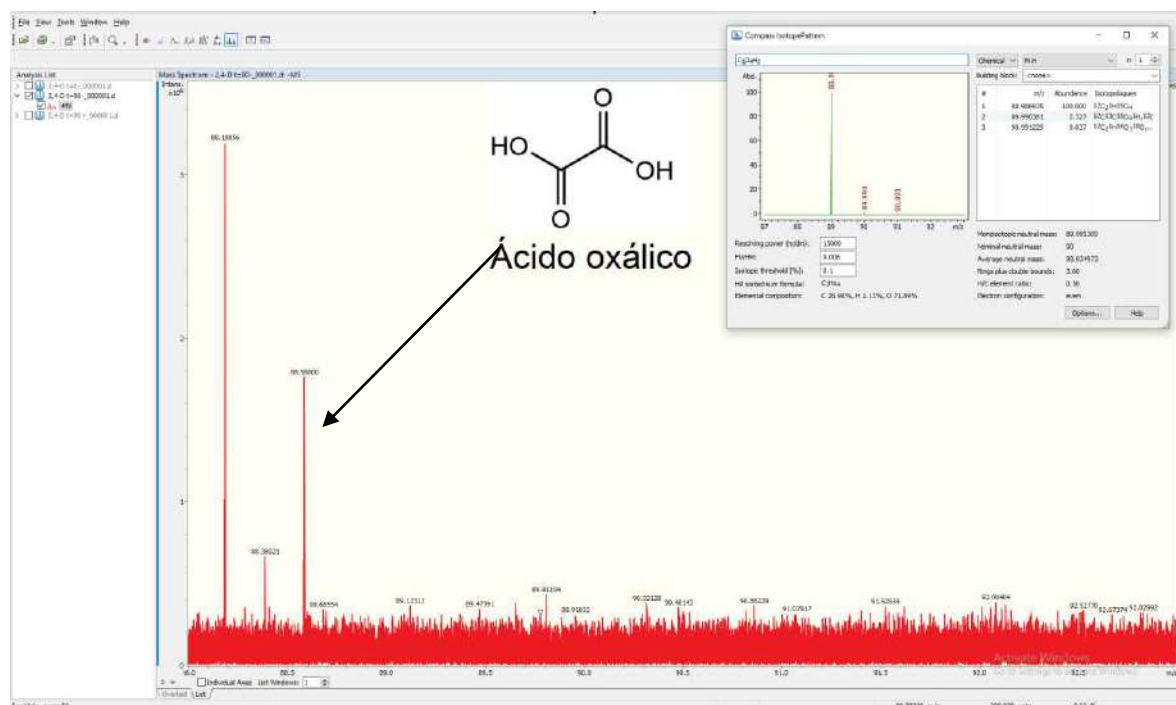


Figura 3.15. Espectro de masas de los Intermediarios 2 y 3 de la degradación del 2,4-D

En la Figura 3.15 se presentan dos posibles isómeros de la degradación. Sin embargo, para determinar la dominancia de uno u otro, sería necesario realizar un

análisis cromatográfico. Este análisis permitiría identificar y cuantificar las proporciones relativas de los isómeros presentes en la muestra.



3.4 Carbono orgánico total (COT)

El comportamiento del Carbono Orgánico Total (COT) permitió evaluar la mineralización de los contaminantes al comparar la solución inicial y la solución irradiada. La disminución en el valor de COT de la muestra irradiada se relaciona con la degradación de los contaminantes a CO_2 y H_2O . Los resultados indican que se mineralizó una fracción significativa del contaminante.

Se llevó a cabo la prueba de Carbono Orgánico Total (COT) para la mejor reacción, que fue la reacción a 24°C utilizando ZNM enriquecida con plata. Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

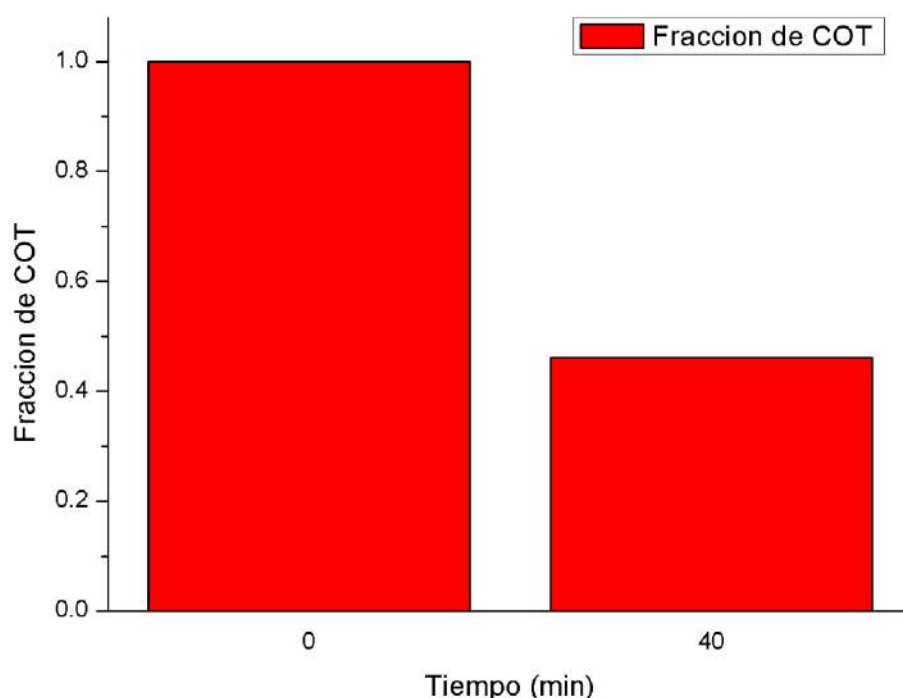


Figura 3.18. COT. ZNM enriquecida con plata

Utilizando el equipo HiperTOC, se obtuvieron las áreas correspondientes al COT antes y después de la reacción. Al realizar la diferencia entre estas áreas, se obtuvo el porcentaje de COT removido después de la reacción. Los resultados revelaron un porcentaje de COT removido de 53.81%, lo que indica que ese porcentaje del COT fue mineralizado hasta CO_2 .

Según (Cai et al., 2018), al degradar una molécula utilizando iones hidroxilo y persulfato, se obtiene un mecanismo de degradación común. Sin embargo, esta combinación resulta en una remoción de COT menor, alcanzando solo un 45%. En comparación con este resultado, se logra una mejora considerable al obtener un rendimiento del 53.81%.

CONCLUSIONES

El experimento desarrolló el tratamiento Foto-Fenton, proceso químico de oxidación avanzada, donde se generan radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) a partir de la reacción de Fenton entre iones Fe^{2+} y peróxido de hidrógeno (H_2O_2) en solución con pH ácido. Este estudio evidencia la degradación de un herbicida comercial, 2,4-D mediante un POA.

Se ha iniciado una línea de trabajo para la degradación de plaguicidas, específicamente el 2,4-D, con el tratamiento Foto-Fenton, que puede variar temperatura, peróxido de hidrógeno, contaminante, radiación y una fuente de hierro y plata. El proceso Foto-Fenton heterogéneo se usó con zeolita como soporte catalítico.

Los resultados obtenidos revelaron que las condiciones óptimas para la degradación del ácido 2,4-diclorofenoxiacético fueron una temperatura de 24°C , un pH de 2.5, una concentración de 80 mg de zeolita con Ag/L de solución, 16 ml de peróxido de hidrógeno/L de solución, una velocidad de agitación de 250 rpm, 112 mg de cloruro férrico/L de solución y una carga de 30 mg de AgNO_3/g de zeolita natural. Bajo estas condiciones, se obtuvo una constante de cinética de reacción de 0.0281 min^{-1} , un tiempo de reacción de 40 minutos y una degradación del 61.56%. Además, se logró una remoción significativa del Carbono Orgánico Total (%COT) con un valor del 53.81% que al compararse con el valor obtenido en la literatura es 8.81% mayor. Lo que significa la mineralización de los contaminantes después del tratamiento de irradiación, concluyéndose que el contaminante 2,4-D se convirtió en CO_2 y H_2O , por lo que, el tratamiento de herbicidas como el 2,4-D es viable utilizando el proceso Foto-Fenton.

El tratamiento de la zeolita enriquecida con plata no requirió calcinación y manifestó un buen comportamiento en la degradación del contaminante estudiado.

La zeolita ofrece resultados interesantes para ser utilizada como catalizador en la reacción de Foto-Fenton para la degradación de contaminantes como el herbicida 2,4-D.

La experiencia del presente trabajo utilizando magnetita como catalizador de hierro metálico soportado en zeolita natural, como la clinoptilolita, presenta limitaciones para la reacción Foto-Fenton.

Mediante el uso de espectrometría de masas, se identificaron cinco intermediarios en la reacción de degradación del ácido 2,4-diclorofenoxiacético.

Mediante el método de espectrometría UV-VIS se llegó a la conclusión de que en los sistemas en los que no se utilizó cloruro férrico como catalizador principal, no se observó evidencia de degradación del compuesto ácido 2,4-diclorofenoxiacético.

RECOMENDACIONES

Para un estudio adecuado de la molécula del ácido 2,4-diclorofenoxiacético, es necesario implementar técnicas de cromatografía de líquidos para enfocarse exclusivamente en la molécula de interés. A partir de los resultados de los espectros de masas es posible obtener la compleja cinética de la reacción. Además, resulta de gran interés explorar el enriquecimiento de la zeolita natural mexicana con metales que puedan potenciar la reacción de oxidación, como es el caso de la plata. Por ello, se podrían realizar mezclas de minerales que contengan plata.

Es recomendable aplicar el sistema de degradación para efluentes provenientes de un pretratamiento, ya que los procesos de oxidación avanzada suelen ser considerados tratamientos terciarios. Se propone la implementación del sistema de reacción en un sistema que haya pasado por una etapa previa de separación y/o biodegradación.

El proceso desarrollado en este trabajo sienta las bases como una alternativa para tratar aguas residuales procedentes de la agricultura. En próximos tratamientos Foto-Fenton la fuente de Fe^{2+} podría ser $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Además, el enriquecimiento de zeolita mediante el uso de plata podría lograrse utilizando jales (residuos mineros), lo que resultaría en una optimización de costos en el tratamiento de aguas residuales.

BIBLIOGRAFÍA

- Aguilar González, X., Ronquillo-Cedillo, I., Ávila-Nájera, D. M., Rodríguez-Hernández, C., Pedraza-Mandujano, J., & Martínez-Jiménez, D. L. (2022). Riesgos a la salud por el uso de herbicidas. *Producción Agropecuaria y Desarrollo Sostenible*, 10(1), 23–33.
<https://doi.org/10.5377/payds.v10i1.13341>
- Araujo, F. V. F., Yokoyama, L., Teixeira, L. A. C., & Campos, J. C. (2011). Heterogeneous fenton process using the mineral hematite for the discolouration of a reactive dye solution. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 28(4), 605–616. <https://doi.org/10.1590/S0104-66322011000400006>
- Arbeláez, O., Realpe, N., Grajales, E., Bustamante, F., & Villa, A. L. (2014). *SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS DE ZEOLITA A. 5.*
- Arroyo, M. A. C. (2010). *Historia de la plata mexicana.*
- Beleño Sáenz, K., Coll Velázquez, J., De La Hoz, J., & Díaz Sáenz, C. (2022). Tratamiento de Aguas Residuales en la Industria Metalúrgica. *Computer and Electronic Sciences: Theory and Applications*, 3(1), 19–33.
<https://doi.org/10.17981/cesta.03.01.2022.03>
- Bosch, P., Olguín, T., & Bulbulian, S. (2011). *Zeolitas naturales Características, propiedades y usos* (1ra ed.). Dirección General de Publicaciones y Fomento Editorial.
- Cai, J., Zhou, M., Yang, W., Pan, Y., Lu, X., & Serrano, K. G. (2018). Degradation and mechanism of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) by thermally

- activated persulfate oxidation. *Chemosphere*, 212, 784–793.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.08.127>
- Calleja, A. (2009). *La importancia de las zeolitas* (UNIVERSIDAD DE SALAMANCA).
- CEDRSSA. (2020). *USO Y REGULACIÓN DE LOS HERBICIDAS EN MÉXICO*.
- Chauvel, B., Gauvrit, C., & Guillemain, J.-P. (2022). From sea salt to glyphosate salt: A history of herbicide use in France. *Advances in Weed Science*, 40(spe 1), e020220015.
<https://doi.org/10.51694/AdvWeedSci/2022;40:seventy-five008>
- Correa-Coyac, D., Michtchenko, A., Zacahua-Tlacuati, G., Cruz-Narváez, Y., Castro-Arellano, J. J., Sanpedro-Díaz, M., Rivera-Talamantes, C. F. D. J., & Shulga, Y. M. (2023). Adsorption and Photodegradation of Lanasol Yellow 4G in Aqueous Solution by Natural Zeolite Treated by CO₂-Laser Radiation. *Materials*, 16(13), 4855. <https://doi.org/10.3390/ma16134855>
- Cruvinel, A. G., Gonçalves, T. P., Moraes, K. L., Pereira, B. C. S., Sousa, J. V. A. D., & Andrade, D. N. D. (2021). Effects of herbicide underdoses on the vegetative development of *Panicum maximum* cultivars. *Científica*, 49(3), 121. <https://doi.org/10.15361/1984-5529.2021v49n3p121-127>
- Cruz-González, G., Julcour, D. C. C., & Jáuregui-Haza, D. C. U. (2017). *El Estado actual y perspectivas de la degradación de pesticidas por procesos avanzados de oxidación*.
- 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). <https://doi.org/10.4067/S0718-07642006000600017>

- Curry, H. A. (2022). Hybrid Seeds in History and Historiography. *Isis*, 113(3), 610–617. <https://doi.org/10.1086/721075>
- Domenzain, J. (2020). *Obtención de un reactor fotocatalítico de membrana para la degradación de compuestos orgánicos presentes en efluentes líquidos* [Instituto Politécnico Nacional]. Pdf.
- Dutta, P., & Wang, B. (2019). Zeolite-supported silver as antimicrobial agents. *Coordination Chemistry Reviews*, 383, 1–29. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.12.014>
- Farias, J., Barlatey, A., Albizzati, E., & Alfano, O. (2009). *DEGRADACIÓN FOTO-FENTON DEL ÁCIDO 2,4-DICLOROFENOXIACÉTICO (2,4-D)*.
- Findik, S. (2022). Decolorization of Direct Black 22 by Photo Fenton like Method Using UV Light and Zeolite Modified Zinc Ferrite: Kinetics and Thermodynamics. *Acta Chimica Slovenica*, 69(3), 552–563. <https://doi.org/10.17344/acsi.2022.7431>
- Gallo, A. K., & Vázquez, G. A. (2020). *Recubrimiento de mordenita con magnetita para incrementar su capacidad de descontaminación de agua de escorrentía urbana. 4*.
- Garcia, J., Pamela, J., Mesicano, Q., Torres, M. C., & Jaqueline, R. (2021). *Aplicaciones de proceso Fenton Homogéneos y Heterogéneos para la degradación de contaminantes orgánicos en aguas*.
- García-Abuín, A., Gómez-Díaz, D., López, A. B., & Navaza, J. M. (2013). *Permeabilidad de gases en membranas de zeolita ZSM-5 Gases permeability un ZSM-5 membranes*.

- Guigón López, M. C. C., & González-González, M. C. P. A. (2018). Manejo de plagas en el cultivo de chile y su impacto ambiental en la zona agrícola de Jiménez-Villa López, Chihuahua, México: Pest management in the pepper crop and their environmental impact in the Jiménez-Villa López, Chihuahua, México agricultural zone. *TECNOCIENCIA Chihuahua*, 1(2), 36–47. <https://doi.org/10.54167/tecnociencia.v1i2.50>
- Harwood, J. (2020). ‘Whatever happened to the Mexican Green Revolution?’ *Agroecology and Sustainable Food Systems*, 44(9), 1243–1252. <https://doi.org/10.1080/21683565.2020.1752350>
- Jiménez López, A. F., Camargo Pico, D. A., & García Ramírez, D. Y. (2020). Sistema Inteligente para el manejo de Malezas en el cultivo de Piña con Conceptos de Agricultura de Precisión. *Ciencia y Agricultura*, 17(3), 122–136. <https://doi.org/10.19053/01228420.v17.n3.2020.10830>
- Jindal, N., Sirohi, T. R., Kumar, P. A., Shoeb, M., Shabarish, G., & Sowmya, P. S. (2022). Alkaline Diuresis as Treatment for 2, 4-D Dimethylamine Herbicide Intoxication: A Case Report. *International Journal of Medical and Pharmaceutical Case Reports*, 83–87. <https://doi.org/10.9734/ijmpcr/2022/v15i4317>
- Klamerth, N., Malato, S., Agüera, A., & Fernández-Alba, A. (2013). Photo-Fenton and modified photo-Fenton at neutral pH for the treatment of emerging contaminants in wastewater treatment plant effluents: A comparison. *Water Research*, 47(2), 833–840. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.11.008>
- Li, B., Dong, Y., Ding, Z., Xu, Y., & Zou, C. (2013). Renovation and Reuse of Reactive Dyeing Effluent by a Novel Heterogeneous Fenton System Based

- on Metal Modified PTFE Fibrous Catalyst/H₂O₂. *International Journal of Photoenergy*, 2013, 1–10. <https://doi.org/10.1155/2013/169493>
- López Vázquez, C. M., Buitrón Méndez, G., García, H. A., & Cervantes Carrillo, F. J. (2017). Tratamiento biológico de aguas residuales: Principios, modelación y diseño. *Water Intelligence Online*, 16, 9781780409146. <https://doi.org/10.2166/9781780409146>
- Méndez-Arriaga, F., Esplugas, S., & Giménez, J. (2010). Degradation of the emerging contaminant ibuprofen in water by photo-Fenton. *Water Research*, 44(2), 589–595. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.07.009>
- Muñoz, A. (2008). *CARACTERIZACIÓN Y TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES*. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.
- Olivo, J. (2016). *EFFECTO DE LA DEGRADACIÓN DE LIGNINA MEDIANTE EL PROCESO FENTON EMPLEANDO UNA ZEOLITA MODIFICADA CON HIERRO*. UNIVERSIDAD MICHOACANA.
- Ostrooumov, M. (2011). *DIVERSIDAD MINERALÓGICA Y APLICACIONES*.
- Pey, J. (2014). *APLICACIÓN DE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA (FOTOCATÁLISIS SOLAR) PARA TRATAMIENTO Y REUTILIZACIÓN DE EFLUENTES TEXTILES*. UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA.
- Piedra, J. (2019). *SÍNTESIS DE LOS MATERIALES WO₃/TiO₂/ZEOLITA PARA LA DEGRADACIÓN DE NARANJA DE METILO EN AGUA MEDIANTE FOTOCATÁLISIS HETEROGENEA*.
- Quispe, A. R., Cabrera, S. O., Blanco, M., Villca, L., Quispe, E., & García, G. (2019). *CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA Y CRISTALOQUÍMICA DE*

ZEOLITAS NATURALES BOLIVIANAS. *Revista Boliviana de Química*,
3(36.3). <https://doi.org/10.34098/2078-3949.36.3.3>

Robles, E. R., & Esquivel, V. E. (2006). *CLASIFICACIÓN Y USO DE LOS
HERBICIDAS POR SU MODO DE ACCIÓN.*

Rodríguez, D. I. (2016). *EVALUACIÓN DE METODOLOGÍAS ALTERNAS PARA
LA LIXIVIACIÓN DE PLATA DE JALES MINEROS REFRACTARIOS.*

Rossetti, G. H., & Albizzati, E. D. (2000). *EFEECTO DE LA RADIACION UV SOBRE
LA DEGRADACIÓN DE UN CONTAMINANTE ORGANICO POR MEDIO
DE LA REACCIÓN DE FENTON.*

Ruppert, G., Bauer, R., & Heisler, G. (1993). The photo-Fenton reaction—An
effective photochemical wastewater treatment process. *Journal of
Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 73(1), 75–78.
[https://doi.org/10.1016/1010-6030\(93\)80035-8](https://doi.org/10.1016/1010-6030(93)80035-8)