



Instituto Politécnico Nacional

Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas

Foto-degradación del colorante Reactivo Azul 69 utilizando zeolita natural (clinoptilolita) en función de la molienda mecánica y el intercambio iónico

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE INGENIERO QUÍMICO INDUSTRIAL

PRESENTA

EVEN ENRIQUE ÁLVAREZ DOMÍNGUEZ

DIRECTOR:

DR. GREGORIO ZACAHUA TLACUATL



CIUDAD DE MÉXICO, MÉXICO

MARZO, 2017

SEP

SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA



Instituto Politécnico Nacional
Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas
DEPARTAMENTO DE EVALUACIÓN Y SEGUIMIENTO ACADÉMICO



1936-2016
ANOS IPN

T-165-16

Ciudad de México, 17 de noviembre del 2016.

Al C. Pasante:
EVEN ENRIQUE ÁLVAREZ DOMÍNGUEZ

Boleta:
2011320025

Carrera:
IQI

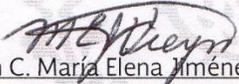
Generación:
2011-2015

Mediante el presente se hace de su conocimiento que la Subdirección Académica a través de este Departamento autoriza que el C. **Dr. Gregorio Zacahua Tlacuati**, sea asesor en el tema que propone usted desarrollar como prueba escrita en la opción **Tesis Individual**, con el título y contenido siguiente:

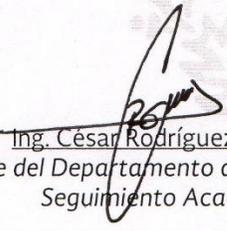
"Foto-degradación del colorante reactivo azul 69 utilizando zeolita natural (Clinoptilolita) en función de la molienda mecánica y el intercambio iónico".

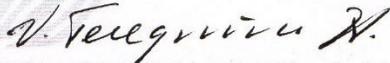
Resumen.
Introducción.
I.- Generalidades.
II.- Fundamentos teóricos.
III.- Metodología.
IV.- Resultados.
Conclusiones.
Referencias.

Se concede un plazo máximo de un año, a partir de esta fecha, para presentarlo a revisión por el Jurado asignado.


M. en C. María Elena Jiménez Vieyra
Presidente de la Academia de
Química Analítica.


Dr. Gregorio Zacahua Tlacuati
Director de Tesis
Ced. Prof. 7286222


Ing. César Rodríguez Guerrero
Jefe del Departamento de Evaluación y
Seguimiento Académico.


Ing. Víctor Manuel Feregrino Hernández
Subdirector Académico

c.c.p.- Evaluación y Seguimiento Académico
c.c.p.- Control Escolar
CRG/rcr

T-165-16

Ciudad de México, 8 de diciembre del 2016

Al C. Pasante:
EVEN ENRIQUE ÁLVAREZ DOMÍNGUEZ
PRESENTE

Boleta:
2011320025

Carrera:
IQI

Generación:
2011-2015

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

"Foto-degradación del colorante reactivo azul 69 utilizando zeolita natural (Clinoptilolita) en función de la molienda mecánica y el intercambio iónico".

encontramos que el citado Trabajo 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


Dr. Enrique Rico Arzate
Presidente


Dr. Iván Alejandro Cordova Reyes
Secretario


Dr. José Javier Castro Arellano
1er. Vocal


Dr. Gregorio Zacahua Tlacuatl
2º. Vocal


M. en C. Yair Cruz Narvárez
3er. Vocal

c.c.p.- Expediente
CRG/rcr

Reconocimientos

Al Instituto Politécnico Nacional

Por fomentar la ciencia, la cultura y las artes. Por poner a nuestro alcance la oportunidad de abrir los ojos y, con una nueva visión, mejorar, crear e innovar para el desarrollo de nuestro país y de la humanidad.

A la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas

Por difundir, investigar y profundizar aún más el conocimiento. Por ofrecer instalaciones, laboratorios y tecnología que nos permite desarrollarnos como ingenieros.

A mi asesor, el Dr. Gregorio ZacahuaTlácuatl

Por su gran dedicación, su paciencia y su conocimiento acerca de este y muchos otros temas. Por su gran valor como persona y como investigador de la SEPI – ESIQIE.

Agradecimientos

Primeramente a Dios, por su infinita misericordia y bondad. Por darme la oportunidad de poder estudiar una carrera y la inteligencia, la paciencia y la fuerza de voluntad para terminarla con éxito.

A mis padres, el Sr. Gonzalo Álvarez Espinoza y la Sra. Gabriela Antonia Domínguez Martínez, por el ofrecerme su amor, su tiempo y sus recursos para que yo pudiera salir adelante.

A mis tíos, especialmente al Sr. Eduardo Constantino Domínguez Martínez y la Sra. Janet Santiago Gurrola, por ofrecerme su apoyo incondicional durante estos cinco años.

A mi asesor, el Dr. Gregorio ZacahuaTlácuatl, por su paciencia, dedicación y apoyo con el presente trabajo.

Índice

| | |
|---|-------------|
| RECONOCIMIENTOS | I |
| AGRADECIMIENTOS | II |
| ÍNDICE | III |
| ÍNDICE DE FIGURAS | V |
| ÍNDICE DE TABLAS..... | VI |
| RESUMEN..... | VII |
| INTRODUCCIÓN..... | VIII |
| JUSTIFICACIÓN | VIII |
| PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA..... | IX |
| HIPÓTESIS | IX |
| OBJETIVOS..... | IX |
| GENERALES | IX |
| ESPECÍFICOS | IX |
| CAPÍTULO 1.- GENERALIDADES..... | 1 |
| 1.1.- PROBLEMÁTICA AMBIENTAL..... | 1 |
| Contaminación derivada de los efluentes textiles..... | 1 |
| Impacto ambiental de los colorantes azoicos..... | 1 |
| 1.2.- COLORANTES ORGÁNICOS TIPO AZO | 2 |
| 1.3.- TIPOS DE COLORANTES AZO USADOS EN LA INDUSTRIA TEXTIL..... | 3 |
| Colorantes ácidos | 5 |
| Colorantes básicos | 6 |
| Colorantes tipo azo reactivos | 6 |
| Colorantes tipo azo dispersos..... | 7 |
| Colorantes tipo azo mordientes..... | 7 |
| Colorantes tipo azo directos..... | 7 |
| 1.4.- PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA (POA)..... | 8 |
| Fotólisis y fotocátalisis | 8 |
| Fotocátalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales..... | 10 |
| 1.5.- ZEOLITAS NATURALES | 11 |
| Tipos de zeolitas naturales | 12 |
| Propiedades de las zeolitas naturales | 12 |
| Aplicaciones de las zeolitas naturales..... | 15 |
| 1.6.- ESTADO DEL ARTE | 15 |
| Degradación de colorantes azoicos por distintos métodos | 16 |

| | |
|---|-----------|
| Degradación de colorantes azoicos utilizando Procesos de Oxidación Avanzada. | 18 |
| CAPÍTULO 2.- FUNDAMENTOS TEÓRICOS | 19 |
| 2.1.- CLINOPTILOLITA..... | 19 |
| Características generales..... | 20 |
| Efecto del intercambio iónico | 20 |
| 2.2.- TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE ZEOLITAS | 21 |
| Difracción de rayos X | 21 |
| Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) | 23 |
| Absorción Atómica | 23 |
| 2.3.- PROPIEDADES DEL NÍQUEL | 24 |
| 2.4.- DESCRIPCIÓN DEL COLORANTE TIPO AZO REACTIVE BLUE 69 (RB69) | 24 |
| Descripción general | 24 |
| CAPÍTULO 3.-METODOLOGÍA..... | 26 |
| 3.1.- METODOLOGÍA PROPUESTA | 26 |
| Molienda mecánica | 27 |
| Intercambio iónico | 27 |
| Caracterización de la zeolita (clinoptilolita)..... | 28 |
| 3.2.- DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL COLORANTE RB69 | 28 |
| Equipo y materiales..... | 28 |
| Preparación de la muestra | 29 |
| Degradación del colorante | 29 |
| Obtención de la curva de calibración del colorante azoico Blue 69 | 31 |
| CAPÍTULO 4.- RESULTADOS | 33 |
| 4.1.- MICROSCOPIA DE BARRIDO ELECTRÓNICO (SEM) | 33 |
| 4.2.- ABSORCIÓN ATÓMICA..... | 36 |
| 4.3.- DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX) | 37 |
| 4.4.- DETERMINACIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA PROMEDIO..... | 41 |
| Modelo de Debye – Scherrer. | 41 |
| Selección de picos..... | 42 |
| Picos en $2\theta = 9.88^\circ \pm 0.11$ | 42 |
| Picos en $2\theta = 22.35^\circ \pm 0.11$ | 44 |
| Picos en $2\theta = 25.7^\circ \pm 0.11$ | 45 |
| Tamaño de cristal promedio..... | 47 |
| 4.5.- DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL COLORANTE AZOICO BLUE 69 | 48 |
| CAPÍTULO 5.- CONCLUSIONES | 53 |
| BIBLIOGRAFÍA | 55 |

Índice de Figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1.- Colorantes monoazoicos..... | 3 |
| Figura 2.- Colorantes biazóicos..... | 4 |
| Figura 3.- Colorantes triazoicos. | 5 |
| Figura 4.- Colorante ácido..... | 6 |
| Figura 5.- Colorante básico | 6 |
| Figura 6.- Colorante Reactivo | 6 |
| Figura 7.- Colorante Disperso | 7 |
| Figura 8.- Colorante Directo: | 7 |
| Figura 9.- Degradación foto-catalítica del Reactive Blue 69:..... | 9 |
| Figura 10.- Fenómeno de fotocatalisis. | 10 |
| Figura 11.- Estructura de la clinoptilolita..... | 19 |
| Figura 12.- Representación de la ley de Bragg | 22 |
| Figura 13.- Estructura química del colorante azo RB69 | 25 |
| Figura 14.- Espectro UV – Visible del colorante azo RB69 | 25 |
| Figura 15.- Metodología propuesta | 26 |
| Figura 16.- Sistema de experimentación. | 30 |
| Figura 17.- Espectros UV-vis de diferentes concentraciones de RB69 | 32 |
| Figura 18.- Curva de calibración del colorante azoico Blue 69 | 32 |
| Figura 19.- Micrografías electrónicas de barrido para la zeolita natural | 33 |
| Figura 20.- División de micrografías en cuadrantes de las muestras ZNM15 y ZNM3H | 34 |
| Figura 21.- Medición aproximada de la distribución del tamaño de partícula..... | 34 |
| Figura 22.- Comparación de medidas de círculos de referencia con el patrón. | 35 |
| Figura 23.- Distribución del tamaño de partículas entre muestras con diferentes tiempos de molienda. | 36 |
| Figura 24.- Comparación de difractogramas de la zeolita natural molida a dos diferentes tiempos de molienda, con/sin intercambio iónico de níquel..... | 37 |
| Figura 25.- Identificación de otras fases diferentes a la clinoptilolita en la muestra ZNM15. | 38 |
| Figura 26.- Identificación de otras fases diferentes a la clinoptilolita en la muestra ZNM3H. | 39 |
| Figura 27.- Identificación de otras fases diferentes a la clinoptilolita en la muestra ZNMI15. | 40 |
| Figura 28.- Identificación de otras fases diferentes a la clinoptilolita en la muestra ZNMI3H. | 41 |
| Figura 29.- Pico en $2\theta = 9.88^\circ \pm 0.11$ de la muestra ZNM3H..... | 43 |
| Figura 30.- Pico en $2\theta = 22.35^\circ \pm 0.11$ de la muestra ZNMI3H | 45 |
| Figura 31.- Pico en $2\theta = 25.7^\circ \pm 0.11$ de la muestra ZNM15. | 46 |
| Figura 32.- Degradación del colorante azoico Blue 69..... | 48 |
| Figura 33.- Degradación de los grupos aromáticos del colorante. | 50 |
| Figura 34.- Decoloración de la solución (degradación del grupo azo). | 52 |

Índice de Tablas

| | |
|---|----|
| Tabla 1.- Principales tipos de zeolitas | 12 |
| Tabla 2.- Áreas superficiales de zeolitas naturales evaluadas a 25 °C..... | 13 |
| Tabla 3.- Capacidades de intercambio iónico de algunas zeolitas | 14 |
| Tabla 4.- Muestras de zeolita natural preparados..... | 27 |
| Tabla 5.- Preparación de soluciones a diferente concentración de RB69 | 31 |
| Tabla 6.- Distribución de tamaños de partícula..... | 35 |
| Tabla 7.- Resultados de Absorción Atómica..... | 36 |
| Tabla 8.- Principales ángulos de difracción del óxido de Níquel (II) en DRX (Cubillos, 2007)... | 40 |
| Tabla 9.- Diámetros de cristal para los picos en $2\theta = 9.88^\circ \pm 0.11$ | 44 |
| Tabla 10.- Diámetros de cristal para los picos en $2\theta = 22.35^\circ \pm 0.11$ | 45 |
| Tabla 11.- Diámetros de cristal para los picos en $2\theta = 25.7^\circ \pm 0.11$ | 46 |
| Tabla 12.- Diámetro de cristal promedio. | 47 |
| Tabla 13.- Datos de absorbancia del colorante RB69 respecto al tiempo de irradiación..... | 49 |
| Tabla 14.- Datos de concentración del colorante RB69 respecto al tiempo de irradiación. | 49 |
| Tabla 15.- Relación C/Co del colorante RB69 respecto al tiempo de irradiación. | 50 |
| Tabla 16.- Remoción del colorante respecto al tiempo de irradiación..... | 51 |

Resumen

Se prepararon 4 muestras de zeolitas naturales variando tiempo de molienda mecánica y el intercambio iónico. Las muestras resultantes son ZNM15 (zeolita natural con 15 minutos de molienda mecánica), ZNM3H (zeolita natural con 3 horas de molienda mecánica), ZNI15 (zeolita natural con 15 minutos de molienda mecánica e intercambiada con Níquel) y ZNI3H (zeolita natural con 3 horas de molienda mecánica e intercambiada con Níquel).

Cada muestra se caracterizó mediante DRX, Absorción Atómica y SEM. En las micrografías obtenidas por SEM se observó que las muestras con tiempo de molienda mecánica a 3 horas poseen un tamaño de cristal menor a las muestras de 15 minutos. En los difractogramas resultantes del análisis por DRX se identificó a la clinoptilolita como la especie mayoritaria en las muestras de zeolita natural. Además, se encontraron tamaños de cristal de 37 – 40 nm, siendo las muestras con molienda mecánica de 15 minutos las de mayor tamaño. En el análisis por Absorción Atómica se confirmó la presencia de Níquel en las muestras intercambiadas, además de otras especies como óxidos de hierro, sodio y potasio.

Se calcularon concentraciones del colorante a 320 y 605 nm utilizando una curva de calibración obtenida al medir absorbancias en dichas longitudes de onda variando la concentración del RB69. Finalmente se obtuvieron los valores de C/Co y se encontró que ZNI15 tiene mejores resultados de degradación y decoloración. El intercambio iónico con Níquel en la zeolita natural favorece la reacción de degradación, no siendo así con el tiempo de molienda mecánica a 3 horas.

Introducción

El uso excesivo de colorantes en la industria textil ha repercutido en la contaminación de grandes cantidades de agua; originando un daño considerable al medio ambiente y al ser humano, ya que varios de ellos son tóxicos y/o cancerígenos. Entre estos compuestos destacan los colorantes azoicos.

Los colorantes azoicos son compuestos caracterizados por tener un enlace azoico (o varios) en su estructura molecular. Son bastante estables en el medio ambiente, y difíciles de degradar. Se han propuesto varios métodos de degradación del colorante, siendo los métodos electroquímicos y de fotocátalisis los que han tenido mayor auge.

La fotocátalisis implica la formación de radicales hidroxilo a partir de la absorción de radiación por un catalizador semiconductor, siendo el TiO_2 el más utilizado. Dichos radicales rompen el enlace azo ($\text{R}'\text{-N=N-R}$) degradando el contaminante. Las zeolitas naturales han sido buenos candidatos a catalizador debido a sus propiedades.

Las zeolitas naturales son aluminosilicatos cristalinos cuya estructura forma cavidades y canales de tamaño molecular. Entre sus propiedades más importantes están el intercambio iónico, la adsorción y la actividad catalítica. Técnicas como Difracción de Rayos X (DRX) y Microscopía de Barrido Electrónico (SEM) son bastante útiles en la caracterización de estos materiales.

Justificación

La sobreexplotación y la contaminación de cuerpos acuíferos, repercute en la necesidad de implementar nueva tecnología en los procesos de tratamiento de agua. La fotocátalisis con zeolitas naturales es una alternativa barata y eficiente, por lo que el presente trabajo busca mejorar éste método variando los tiempos de molienda de una zeolita natural proveniente de Etna, Oaxaca y el intercambio iónico con Níquel en el mejoramiento del proceso de la fotodegradación de contaminantes orgánicos en efluentes residuales de agua.

Planteamiento del problema

La alta estabilidad de los colorantes azoicos en los efluentes textiles ha originado problemas ambientales y de salud. Respondiendo a la creciente necesidad de degradar estos compuestos, la fotocatalisis ha demostrado ser una tecnología eficiente en la degradación de éstos contaminantes. Sin embargo, su eficiencia se relaciona con el catalizador utilizado. El uso de TiO_2 ha demostrado ser eficaz, aunque aumenta los costos de proceso. Es por ello que se busca sustituir el TiO_2 con catalizadores eficientes y baratos, como lo son las zeolitas naturales.

Hipótesis

Para favorecer la foto – oxidación del RB69 se modificará una zeolita natural proveniente de Catano – Etna, Oaxaca. Se realizará el intercambio iónico con NiO para beneficiar la fotocatalisis con este mineral natural y se observarán los efectos de la variación en los tiempos de molienda mecánica previendo que a mayor área superficial mayor adsorción del colorante y del agente oxidante y por ende mayor formación de radicales hidroxilo.

Objetivos

Generales

- ✚ Degradar el colorante azoico RB69 mediante zeolita natural utilizando el proceso de fotocatalisis.

Específicos

- ✚ Caracterizar la foto-degradación del colorante azoico RB69 variando los tiempos de molienda mecánica de la zeolita natural.
- ✚ Caracterizar mediante foto-degradación del colorante azoico RB69 las zeolitas naturales intercambiadas con/sin Níquel.
- ✚ Realizar el intercambio iónico con Níquel a dos muestras de zeolita natural con diferente tiempo de molienda.

- ✚ Caracterizar las muestras de zeolita natural con/sin intercambio con Ni utilizando Absorción Atómica.
- ✚ Caracterizar las muestras de zeolita natural con/sin intercambio con Ni utilizando Difracción de Rayos X (DRX)
- ✚ Caracterizar las muestras de zeolita natural con/sin intercambio con Ni utilizando Microscopía de Barrido Electrónico (SEM).

Capítulo 1.- Generalidades

1.1.- Problemática ambiental

Contaminación derivada de los efluentes textiles.

El uso extensivo de agua y químicos dentro de la industria textil genera grandes cantidades de aguas residuales altamente contaminadas. Una unidad típica textil genera diversos tipos de aguas residuales, cuyos parámetros ambientales difieren en magnitud y con respecto a la calidad (ETPI, 2007).

La mayor parte del impacto ambiental de estas industrias se produce durante los procesos de fabricación. El contenido total de sustancias de alto riesgo en prendas acabadas es limitado y depende específicamente de las técnicas de teñido y de tratamiento que se hayan utilizado en cada caso (Walters, 2005). Sin embargo, la presencia de colorantes en ríos y lagos, aún en concentraciones mínimas de 1.0 ppm, es suficiente para ocasionar el deterioro estético del paisaje (Zuleta Correa, 2013).

La presencia de colorantes en las aguas residuales, se debe principalmente tanto a las industrias productoras de colorantes, como a las industrias que los consumen. Un indicador de la escala del problema está dada por la observación de la producción mundial anual de colorantes, de más de 7×10^5 toneladas por año. El 2% de los colorantes producidos son descargados directamente en efluentes acuosos; y el 10% se pierde durante los procesos de coloración textil. La principal razón de la pérdida de colorante es el incompleto agotamiento de colorantes sobre la fibra (Pearce, 2003).

Impacto ambiental de los colorantes azoicos

Las aguas residuales de las plantas textiles presentan una concentración de colorantes típicamente de 10 a 200 mg/L, por lo tanto son aguas teñidas ya que tan sólo con 1 mg/L se manifiesta el color en el agua. Estos colorantes pueden ser bioacumulables e infiltrarse a la cadena alimenticia, ocasionando un daño ecotóxico (González Gutiérrez, 2006).

Las aguas residuales textiles están particularmente asociadas a los colorantes azoicos utilizados para teñir fibras de celulosa. Estos colorantes representan el 30% de la totalidad en el mercado mundial (Pearce, 2003).

Los colorantes azoicos por si solos no ocasionan directamente daños carcinogénicos o mutagénicos; pero al ser ingeridos por mamíferos, se degradan en el tracto intestinal y producen aminas alifáticas y aromáticas que si presentan estos efectos. Estos compuestos se unen a la cadena del DNA en el metabolismo celular por alquilación de uno de los nucleófilos en la cadena y evita la síntesis del DNA. Esto da lugar a la formación y desarrollo de células anormales cancerosas (González Gutiérrez, 2006). Además, la descarga de estos contaminantes a ecosistemas acuáticos impide el desarrollo de las plantas debido a que la coloración que producen inhibe la fotosíntesis. (Cervantes, 2008).

1.2.- Colorantes orgánicos tipo azo

Un *grupo azo* es un grupo funcional del tipo $R-N=N-R'$, en donde R y R' son grupos que contienen átomos de carbono. Cuando el grupo azo está conjugado con dos anillos aromáticos, el compuesto absorbe radiación electromagnética en el espectro de la región visible, por lo que el compuesto presenta coloración y, además es intensa. Por esto, son empleados como colorantes en la industria textil, papelera, alimentaria, entre otras.

La presencia de otros grupos funcionales en el compuesto aromático puede provocar que éste absorba a distintas longitudes de onda y por tanto, se obtengan distintos compuestos con distintos colores. También pueden provocar que el compuesto absorba la luz con mayor o menor intensidad. Así mismo, se pueden introducir algunos grupos (por ejemplo, grupos sulfónicos que aportan propiedades como la solubilidad) (Bautista Suárez, 2011).

Estos compuestos conservan íntegro su color y estructura bajo exposiciones a la luz solar, polvo, bacterias y humedad, también muestran una alta resistencia a la degradación microbiana en sistemas de tratamiento de agua residual. En telas sintéticas como nylon, lycra, rayón y poliéster se pueden adherir, y continuamente se actualizan para producir nuevos colores, por lo que se incrementa su presencia en las descargas de aguas residuales industriales.

Estos compuestos sintéticos son resistentes a la degradación de la mayoría de las bacterias aerobias, ya que el fuerte carácter capturador de electrones del grupo azo estabiliza estos agentes contaminantes aromáticos contra conversiones de la oxigenasa.

Debido a su carácter recalcitrante en el ambiente aerobio, los colorantes azo eventualmente acaban en sedimentos anaerobios, acuíferos poco profundos, y aguas subterráneas o en el tracto gastrointestinal de animales superiores (Pedraza Chan, 2006).

1.3.- Tipos de colorantes azo usados en la industria textil

De acuerdo a la clasificación según el número de enlaces azoicos, existen tres familias de colorantes orgánicos tipo azo, a saber son monoazo, biazos y triazo. Los colorantes del tipo monoazo tienen un grupo azoico, tal como se observa en los ejemplos de la Figura 1:

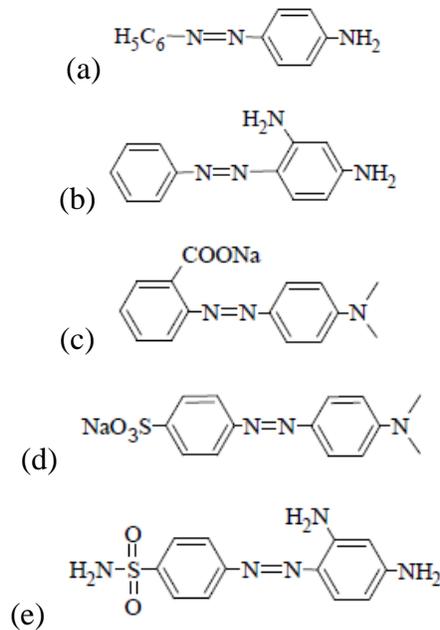


Figura 1.- Colorantes monoazoicos: (a).- p-aminoazobenceno, (b).- Crisoidina, (c).- Rojo de metilo, (d).- Anaranjado de metilo, (e).- Prontosil. (Klages, 1968).

En la estructura de los colorantes biazos existen dos grupos azo, tal como se muestra en la Figura 2.

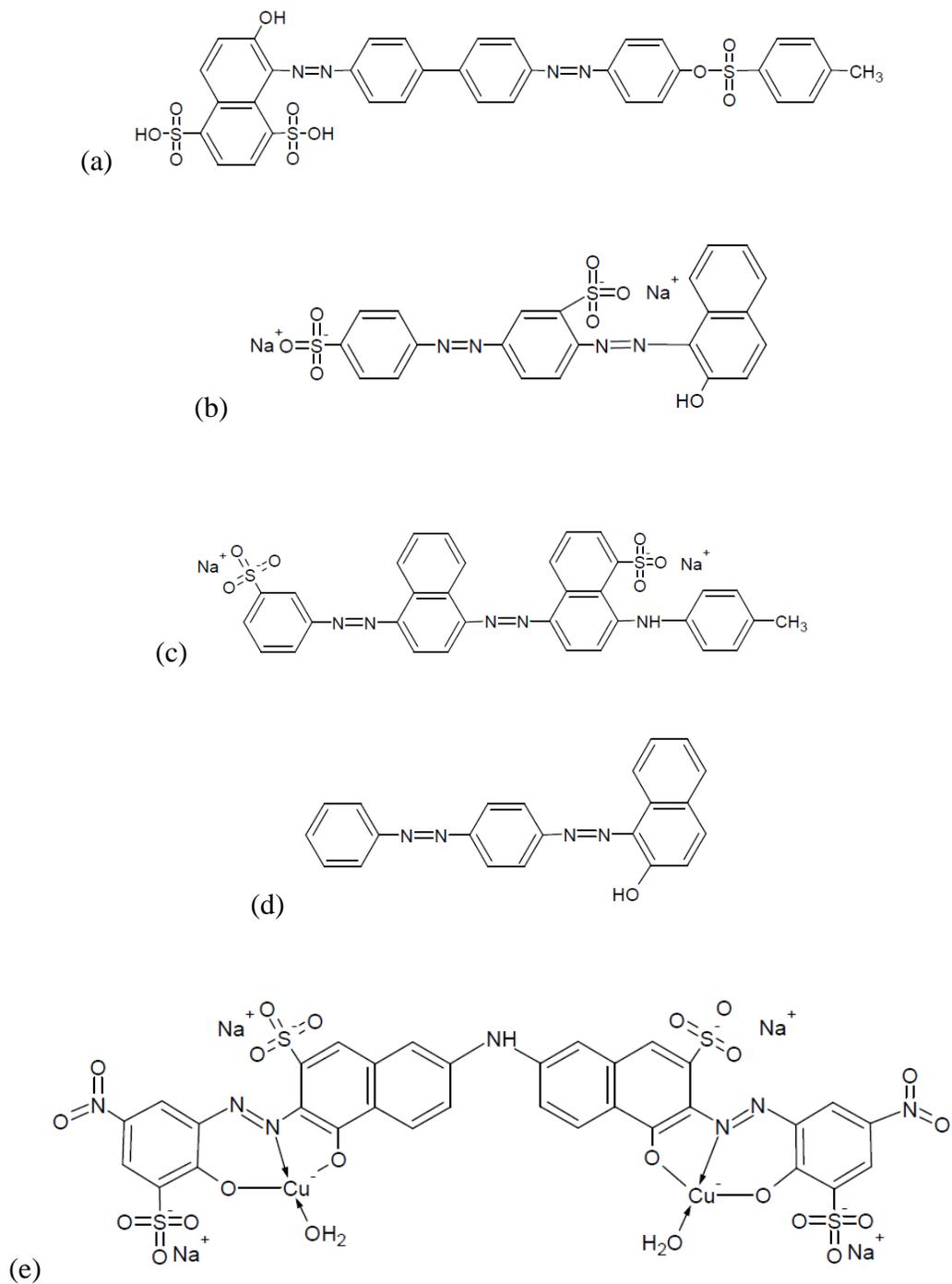


Figura 2.- Colorantes biazóicos:(a).- Rojo polar G, (b).- Escarlata de Briebich, (c).- Sulfofianina GR extra, (d).- Azonina R (e).- Violeta claro de clorantina 4BLN. (Klages, 1968).

También existen compuestos con más de dos grupos azoicos, como es el caso de los colorantes triazoicos con tres grupos azo en su estructura molecular que se aprecian en la Figura 3.

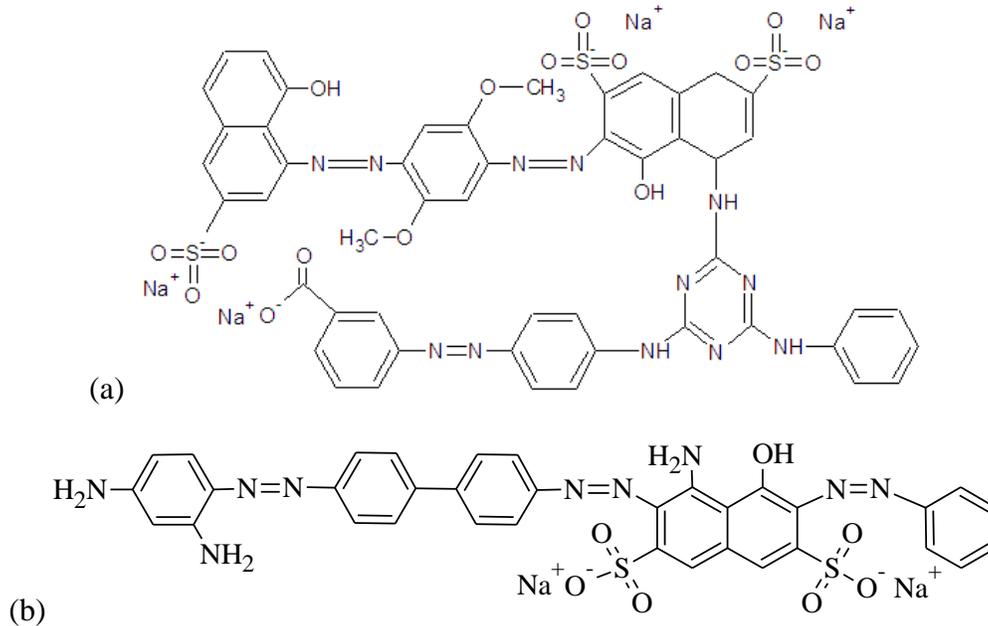


Figura 3.- Colorantes triazoicos. a).- Verde Claro de Clorantina BLL (Klages, 1968), b).- Negro Oscuro directo E (Breña Oré, 2012)

Existe otra clasificación que toma como criterio las propiedades del colorante y que tiene como consecuencia una forma de aplicarlo sobre la tela.

Colorantes ácidos

También llamados “aniónicos”. La característica definitoria del grupo es la presencia de grupos sulfonados (ver Figura 4), que son los que aportan la solubilidad en agua. La adherencia a la lana se da en parte debido a la interacción entre dichos grupos sulfonados y los grupos de amonio de la fibra de lana. Las fuerzas de Van der Waals proporcionan una interacción adicional de adherencia. En general, los colorantes se aplican en condiciones de acidez (utilizando ácido fórmico o acético), dependiendo el grado de acidez de las propiedades individuales del colorante (Walters, 2005).

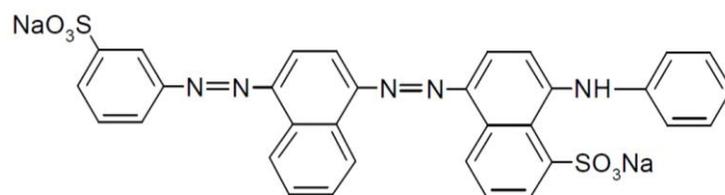


Figura 4.- Colorante ácido: Azul ácido 113 (Garzón Jiménez, 2009)

Colorantes básicos

Los colorantes básicos, o también denominados “catiónicos”, son sales de bases orgánicas que presentan afinidad por los grupos ácidos de la fibra (Garzón Jiménez, 2009). Contienen como auxocromos grupos amino. Un ejemplo es la crisoidina (ver Figura 5).

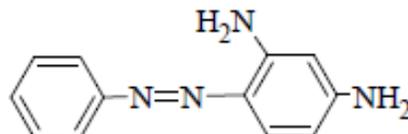


Figura 5.- Colorante básico: Crisoidina (color naranja) (Klages, 1968).

Colorantes tipo azo reactivos

Los colorantes reactivos son compuestos con grupos capaces de reaccionar con el sustrato formando enlaces covalentes (Daintith, 2004). Estos grupos pueden ser átomos de halógenos, comunes en grupos de clorotriazina (ver Figura 6), o bien también reaccionan de manera similar grupos vinil – sulfonas, β – hidroxietilsulfona, entre otros (Beyer & Walter, 1987).

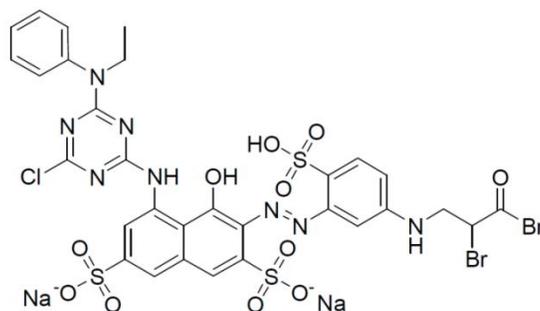


Figura 6.- Colorante Reactivo: Rojo Reactivo 272 (González Gutiérrez, 2006).

Colorantes tipo azo dispersos

Son colorantes que no contienen ningún grupo ionizable (ver Figura 7), insolubles en agua; que se aplican desde una dispersión acuosa sobre fibras hidrofóbicas. Se emplean principalmente en fibras de poliéster y seda al acetato (Beyer & Walter, 1987).

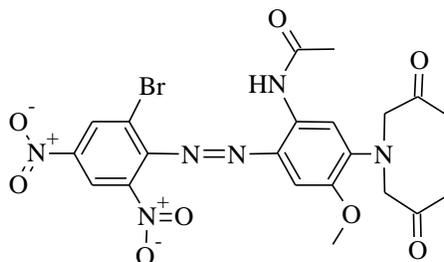


Figura 7.- Colorante Disperso: Azul Disperso 79 (Melgoza Aleman, 2005).

Colorantes tipo azo mordientes

El mordiente es un producto que se adiciona a la fibra y se absorbe por ella, pudiendo consecutivamente atraer el colorante. Este término, se usa principalmente para los colorantes que se adicionan usando óxidos metálicos como mordiente. Especialmente se emplean como mordientes los óxidos de aluminio y cromo por formar precipitados insolubles (Bautista Suárez, 2011).

Colorantes tipo azo directos

Los colorantes directos poseen una gran afinidad por el algodón, el rayón y otras fibras de celulosa. Se aplican directamente en un baño que contiene cloruro y sulfatos sódicos. Como los colorantes ácidos, generalmente son sales de ácidos sulfónicos (Daintith, 2004). Sin embargo los colorantes directos son moléculas largas más planas (ver Figura 8) que se pueden alinear con las macromoléculas de las fibras. Éstas se fijan por fuerzas (electroestáticas) de Van der Waals y por puentes de hidrógeno (Walters, 2005).

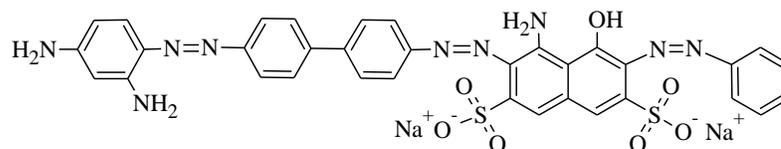


Figura 8.- Colorante Directo: Negro Oscuro directo E (Breña Oré, 2012).

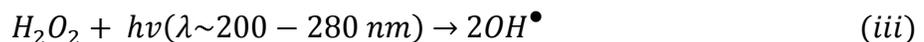
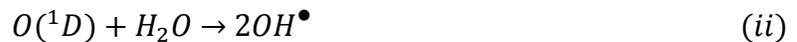
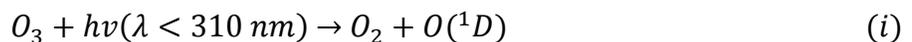
1.4.- Procesos de oxidación avanzada (POA)

Los procesos de oxidación avanzada (POA) constituyen en el futuro una de las tecnologías más utilizadas en el tratamiento de las aguas contaminadas con productos orgánicos recalcitrantes provenientes de industrias. Los POA implican la formación de radicales hidroxilo OH^\bullet , los cuales son altamente reactivos ya que presentan un elevado potencial de oxidación ($E^\circ = 2.8 \text{ V}$), característica que lo hace de gran efectividad para el proceso de oxidación de compuestos orgánicos principalmente por abstracción de hidrógeno. Entre estos procesos, los de mayor perspectiva son los de la foto-oxidación en sus dos variantes: fotólisis y fotocatalisis. (Garcés Giraldo, 2004).

Fotólisis y fotocatalisis

La fotólisis es una reacción química producida por la radiación en el rango UV – Visible. Las reacciones fotolíticas generalmente transcurren a través de radicales libres, y el primer paso consiste en la ruptura homolítica de un enlace químico (Daintith, 2004).

Este tipo de foto-oxidación se fundamenta en la degradación de compuestos que absorban radiación en el rango UV – Vis, y pueden acelerarse mediante la adición de ozono, peróxido de hidrógeno o ambos; los cuales, absorben luz ultravioleta y se descomponen para generar radicales, entre los que aparece el hidroxilo, tal como se ha propuesto en las siguientes reacciones (Ruiz Muñoz, 2010).



Donde $\text{O}(^1D)$ es un oxígeno atómico singlete en su primer estado excitado.

La fotocatalisis implica la utilización de una fuente de luz para iniciar una reacción y un catalizador para provocar o acelerar la transformación de especies químicas en el medio (Gutierrez Diaz, 2014). La Figura 9 muestra un sistema de reacción típico de fotocatalisis.

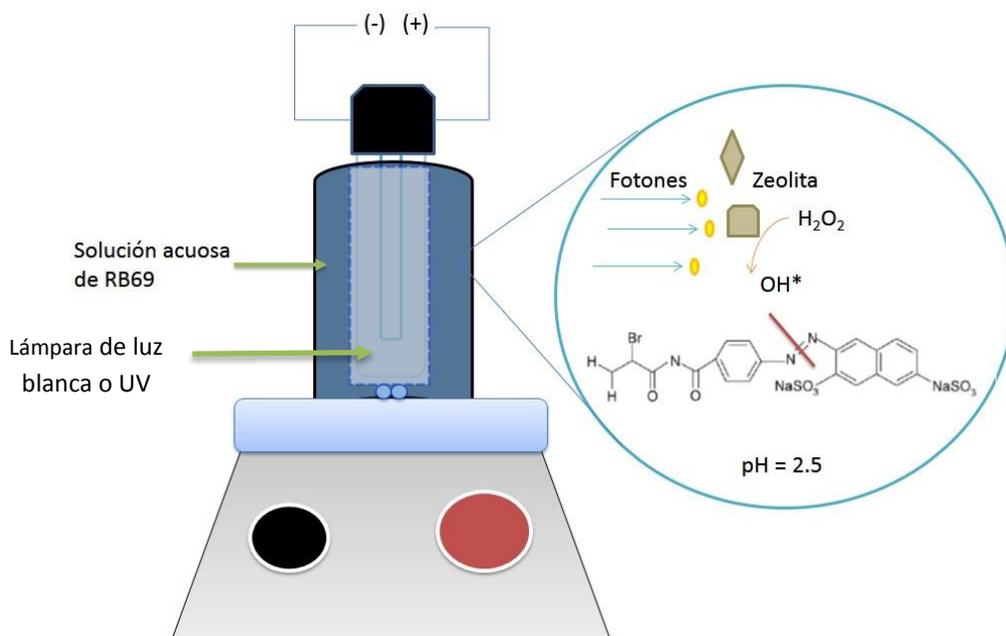


Figura 9.- Degradación foto-catalítica del Reactive Blue 69: Se utiliza zeolita natural y peróxido de hidrogeno como agente oxidante en medio ácido con agitación constante (Fuente propia).

El proceso de fotocatalisis se basa en la transferencia de carga a través de la interfaz entre el semiconductor y la solución acuosa contaminada. En la interfaz de estos dos componentes se da una redistribución, la cual se extiende significativamente en ambos lados. En la fotocatalisis se necesita la presencia de un semiconductor, en el cual la conductividad aumenta con la temperatura, pero ésta es menor que en los metales. Uno de los aspectos más relevantes es la generación del par electrón-hueco, que es el principio por el cual se fundamenta la fotocatalisis, ya que por este modelo se explica la absorción de los fotones y la distribución de diferentes estados electrónicos en la superficie, esto se resume en la Ecuación (iv). Gracias a este fenómeno se puede dar la degradación de moléculas orgánicas, colorantes y metales como cadmio, níquel, mercurio, cobre, cromo, entre otros.



Donde SC es un semiconductor, hv es radiación (comúnmente UV), y $(e^{-} + h^{+})$ es el par electrón – hueco (Jaramillo P & Taborda O, 2006).

Como ya se comentó, la fotocatalisis heterogénea aprovecha la energía proporcionada por la irradiación de luz sobre el catalizador (semiconductor de banda ancha). Cuando un fotón con energía suficiente es absorbido por el semiconductor, un electrón pasa de la banda de valencia a la banda de conducción formándose un par electrón – hueco (Jaramillo P & Taborda O, 2006). El concepto de “hueco” puede entenderse como el lugar vacío que ocupaba un electrón dentro de los orbitales del átomo correspondiente.

Al formarse el par electrón – hueco se llevan a cabo dos reacciones que producen como máximo dos radicales OH^\bullet dependiendo si se usa algún agente oxidante o no. Los radicales hidroxilos atacan los compuestos orgánicos presentes degradándolos. Sin embargo, también se puede presentar la recombinación del par antes de que reaccione con el entorno (Garcés Giraldo, 2004). En la Figura 10 se esquematizan las reacciones que producen radicales hidroxilo, usando una solución de peróxido de hidrógeno como agente oxidante.

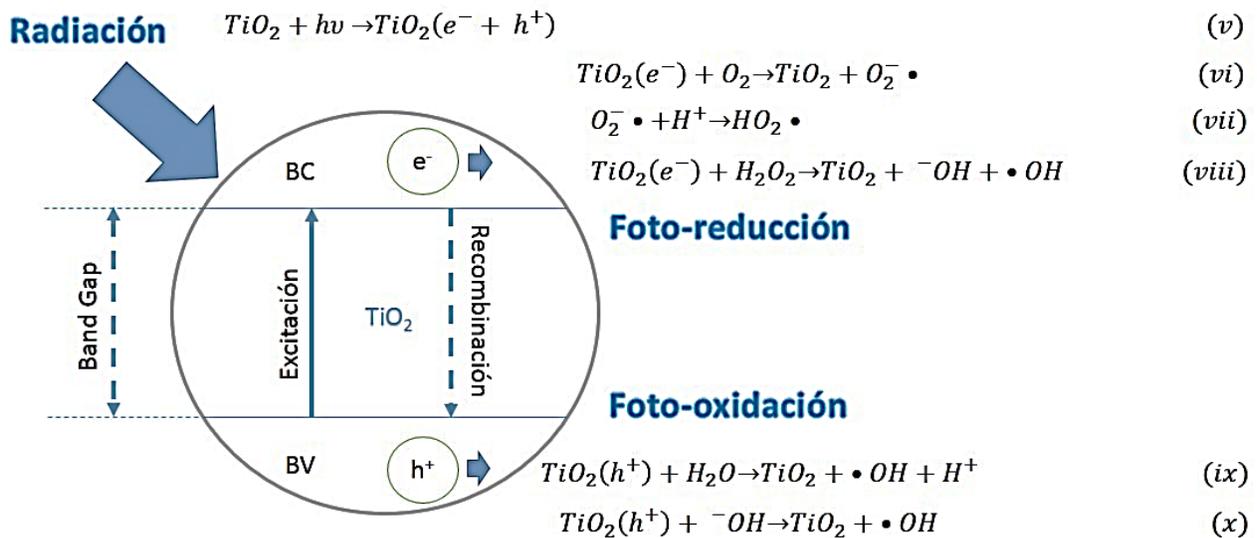


Figura 10.- Fenómeno de fotocatalisis (Domenzain G., 2016).

Fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales

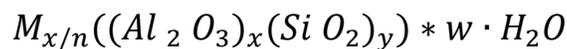
Se han generado nuevas tecnologías para el tratamiento de los residuos líquidos entre los cuales cabe mencionar la oxidación fotocatalítica, la cual presenta una ventaja sobre las técnicas comúnmente utilizadas como el tratamiento primario y secundario. Estos, en especial los

secundarios, permiten disminuir la alta carga orgánica bajando la Demanda Química de Oxígeno (DQO) y la Demanda Biológica de Oxígeno (DBO) de los efluentes, pero son ineficaces en la eliminación del color y toxicidad debido a la presencia de estructuras polifenólicas. Por otro lado estos tratamientos son muy sensibles a los parámetros de operación tales como el pH, la temperatura y presencia de tóxicos que pueden inhibir la actividad microbiológica.

Por su parte, la oxidación fotocatalítica consiste en la degradación de los contaminantes mediante el empleo de la radiación solar ultravioleta y catalizadores con el objeto de formar radicales hidroxilo, los cuales posteriormente tendrán un efecto oxidante sobre los contaminantes químicos. La fotocatalisis heterogénea con TiO_2 y la fotooxidación con compuestos férricos son dos alternativas atractivas para el tratamiento de aguas (Garcés Giraldo, 2004).

1.5.- Zeolitas naturales

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos que están constituidas de canales y cavidades de dimensiones moleculares. La fórmula estructural de las zeolitas está basada en una celda unitaria cristalográfica y puede ser representada por:



Donde n es la valencia del catión M , w es el número de moléculas de H_2O por celda unitaria, x es el número total de tetraedros de aluminio por celda unitaria e y los de silicio; la relación y/x puede adquirir valores distintos dependiendo del tipo de zeolita y representar un comportamiento característico del material (Hernández, 2005).

La unidad primaria de construcción de estas estructuras, son los tetraedros $[SiO_4]^{4-}$ y $[AlO_4]^{5-}$ unidos por compartición de vértices formando puentes de oxígeno no lineales. Los tetraedros que forma el silicio con el oxígeno son eléctricamente neutros cuando se conectan entre sí formando estructuras tridimensionales, como ocurre en el cuarzo. El reemplazo de algunos de estos tetraedros $[SiO_4]^{4-}$ por los $[AlO_4]^{5-}$ (es decir, la sustitución de átomos de Si (IV) por Al (III)) provoca un desequilibrio eléctrico, que se compensa con los cationes M (metálicos), que neutralizan las cargas negativas provocadas por el esqueleto principal del aluminosilicato. Los

tetraedros pueden combinarse compartiendo dos, tres o cuatro (todos) de sus vértices, dando lugar, así, a muchas estructuras diferentes (Calleja Cortés, 2009).

Tipos de zeolitas naturales

Existen cerca de 40 especies de zeolitas naturales conocidas, sin embargo, tan sólo algunas especies son ampliamente utilizadas. Los principales tipos de zeolitas naturales y sintéticas más comunes se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1.- Principales tipos de zeolitas (García Ruíz, 2013) (Treacy & Higgins, 2001) (Costrafreda, 2014).

| Zeolitas | Fórmula química | Relación Si/Al | Tetraedros por celda |
|----------------------------|---|----------------|----------------------|
| ZEOLITAS NATURALES | | | |
| Analcima | $\text{Na}_{16}(\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96}) 16\text{H}_2\text{O}$ | 1-3 | 48 |
| Chabazita | $(\text{Na}_2\text{Ca})_6(\text{Al}_{12}\text{Si}_{24}\text{O}_{72}) 40 \text{H}_2\text{O}$ | 2.5-4 | 36 |
| Clinoptilolita | $(\text{Na}_4\text{K}_4)(\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}) 24 \text{H}_2\text{O}$ | 4-5.5 | 48 |
| Erionita | $(\text{NaCa}_{0.5}\text{K})_9(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}) 27 \text{H}_2\text{O}$ | 2.5-4 | 36 |
| Ferrierita | $(\text{Na}_2\text{Mg}_2)(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}) 18 \text{H}_2\text{O}$ | 4-7 | 36 |
| Phillipsita | $(\text{NaK})_{10}(\text{Al}_{10}\text{Si}_{22}\text{O}_{62}) 20 \text{H}_2\text{O}$ | 1-3 | 16 |
| Heulandita | $(\text{Na}_{0.1}\text{K}_{8.57}\text{Ba}_{0.04})(\text{Al}_{9.31}\text{Si}_{26.83}\text{O}_{72}) 20\text{H}_2\text{O}$ | 2.2-5 | 36 |
| ZEOLITAS SINTÉTICAS | | | |
| Zeolita X | $\text{Na}_{86}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}] 264\text{H}_2\text{O}$ | 1 – 1.5 | 192 |
| Zeolita Y | $\text{Na}_{56}[(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{136}] 250\text{H}_2\text{O}$ | 1.5 - 3 | 192 |
| Zeolita A | $\text{Na}_{12}(\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}) 27\text{H}_2\text{O}$ | 0.7–1.2 | 192 |
| Zeolita ZK-5 | $\text{Na}_{30}(\text{Al}_{30}\text{Si}_{66}\text{O}_{192}) 98\text{H}_2\text{O}$ | 1.75-2.55 | 96 |

Propiedades de las zeolitas naturales

Las aplicaciones industriales de las zeolitas son consecuencia de sus propiedades físico-químicas. Muchas de estas propiedades han resultado beneficiarias para la sustitución de otros productos por zeolitas en numerosos procesos industriales.

Las propiedades más importantes de las zeolitas naturales son: la adsorción, la actividad catalítica y el intercambio iónico.

- a. *Adsorción:* La alta eficiencia de adsorción de las zeolitas está relacionada a la gran superficie interna que estas poseen. Cuando el tamaño del poro disminuye se produce un incremento significativo del potencial de adsorción, ocasionado por el solapamiento de los potenciales de las paredes del poro. Así, para un mismo adsorbato, la interacción con las paredes del poro es mayor cuanto menor es el tamaño del poro, y por tanto, mejor el confinamiento de la molécula adsorbida (Adilson Curi, 2006). El tamaño de poro se refleja en el área superficial de las zeolitas, en cuanto más poroso es el material, más lo será su área superficial. La Tabla 2 muestra áreas superficiales de distintas zeolitas naturales.

Tabla 2.- Áreas superficiales de zeolitas naturales evaluadas a 25 °C (Hernández, 2005).

| Zeolita natural | Área BET (m ² /g) | Área Langmuir (m ² /g) |
|-------------------------------|------------------------------|-----------------------------------|
| Clinoptilolita | 11.14 | 19.01 |
| Clinoptilolita descationizada | 162.2 | 230 |
| Erionita | 311.98 | 411.07 |
| Mordenita | 120.5 | 248.09 |

- b. *Actividad catalítica:* Las zeolitas son los catalizadores más utilizados a nivel mundial, por esa razón son, probablemente, el grupo de catalizadores heterogéneos mejor caracterizados. Han recibido una atención especial debido a sus propiedades (estructura microporosa, composición química muy variada y facilidad de intercambio de los cationes compensadores de carga) lo que hace de ellas un grupo de materiales muy extensamente usados en procesos catalíticos como la conversión de hidrocarburos (alquilación, craqueo, hidrocraqueo, isomerización, hidrodeshidrogenación, reformado selectivo, deshidratación, conversión de metanol a gasolina); reacciones inorgánicas de oxidación de H₂S, oxidación

de monóxido de carbono (CO), disociación de agua; y en reacciones de química orgánica para la obtención de intermedios y productos de alto valor agregado (Gómez Martín, 2001). Cabe mencionar que para cada aplicación se deben conocer las características propias de cada zeolita y del origen del cual provienen; ya que las zeolitas sintéticas se descomponen en un medio ligeramente ácido, mientras que las zeolitas naturales tienen más resistencia a medios ácidos presentando así diferencias en sus aplicaciones (Cortés, 2009).

c. *Intercambio iónico*: La mayor o menor capacidad de intercambio de una zeolita depende fundamentalmente de la mayor o menor proporción de aluminio en su estructura, mostrando cada tipo de zeolita una selectividad diferente hacia determinados cationes.

En la siguiente tabla se muestran algunas zeolitas naturales con sus respectivas capacidades de intercambio iónico:

Tabla 3.- Capacidades de intercambio iónico de algunas zeolitas (INIFAP, 2013).

| Zeolita | Capacidad de intercambio iónico (meq/g) |
|----------------|---|
| Clinoptilolita | 2.16 |
| Mordenita | 4.29 |
| Analcima | 4.54 |
| Chabazita | 3.84 |
| Erionita | 3.12 |
| Heulandita | 2.91 |
| Phillipzita | 3.31 |

La capacidad de intercambio va a depender de (Costrafreda, 2014):

- La naturaleza, el tamaño (tanto anhidro como hidratado) y carga del catión.
- La temperatura a la cual se realiza el intercambio.
- La concentración de las especies catiónicas en disolución.
- Las especies aniónicas asociadas con las catiónicas en disolución.
- La naturaleza del disolvente (acuoso u orgánico).

- Las características estructurales de cada zeolita en particular.

Aplicaciones de las zeolitas naturales

Algunas de las aplicaciones de las zeolitas naturales son (Gómez Martín, 2001):

- 1) Cargas en la industria del papel para la mejora de la calidad de impresión, relleno de poros y fibras, aporte de brillo, opacidad, retención y blancura.
- 2) Alimentación de ganado (3 al 5 % peso de zeolita en su dieta).
- 3) Intercambiadores iónicos en purificación de agua.
- 4) Descontaminantes de residuos sólidos, líquidos y gaseosos.
- 5) Catalizadores y soportes de catalizadores mediante: craqueo catalítico, hidrocrqueo, hidroisomerización, transformación del metanol en gasolina, alquilación, isomerización de aromáticos C₈, polimerización, síntesis orgánica y química inorgánica.
- 6) Soportes de fertilizantes y acondicionadores de suelos en sistemas de zeopónicos.
- 7) Adsorbentes resistentes a los ácidos en secado de gases.
- 8) Como intercambiadores iónicos mediante: ablandamiento de aguas industriales y domésticas (remoción de Ca²⁺ y Mg²⁺); eliminación de iones de NH⁴⁺ en aguas servidas; soporte de fertilizantes y drogas medicinales; y en el almacenamiento de desechos radiactivos.
- 9) En la fabricación de vidrios sódico-cálcicos.
- 10) En la fabricación de cosméticos y en la industria de los fármacos para la elaboración de productos donde actúan como sustancias portadoras-liberadoras de principios activos.

1.6.- Estado del Arte

Se investigaron diversos trabajos sobre la degradación de colorantes azoicos encontrándose, en su mayoría, diversos tratamientos biológicos utilizando bacterias y hongos. Los Procesos de Oxidación Avanzada, y sobre todo la fotocatalisis, son métodos que recientemente se han introducido en México como alternativas en el tratamiento de aguas. Entre los catalizadores más utilizados está el TiO₂. Sin embargo, la fotocatalisis con zeolitas naturales promete ser una tecnología eficiente y de relativo bajo costo, siendo un tema aún en investigación.

Degradación de colorantes azoicos por distintos métodos

(Cruz, 2001) estudió en forma discontinua dos biofiltros, uno anaerobio (BAN) para biotransformar el colorante azo AD79 y otro aerobio (BA) para biodegradar las aminas aromáticas formadas. Los resultados mostraron que el AD79 fue biotransformado a aminas aromáticas en el reactor anaerobio. Cuando la concentración de AD79 en el reactor fue mayor de 48 mg/l fue necesario usar co - sustrato para alcanzar más del 98 % de decoloración en 72 horas. Las aminas formadas en el BAN fueron biodegradadas en el BA en un 65 % durante 24 horas de reacción. El proceso acoplado requirió de 96 horas para alcanzar una remoción global de DQO del 75 %, necesitándose 72 horas para biotransformar completamente 124 mg/l de AD79.

(González Gutiérrez, 2006) propuso un reactor anaerobio de lecho fijo de flujo ascendente, utilizando como lecho una cama de CA (carbón activado) y microorganismos adaptados, los cuales se fijan a la superficie del carbón formando una biopelícula. Mediante el proceso propuesto se logró degradar el colorante rojo reactivo 272 eficientemente, obteniendo hasta 99% de remoción de color y 56% de DQO (demanda química de oxígeno), con un tiempo de residencia del orden de horas (3 – 5 h). Se operó el reactor de lecho fijo con empaque a pH de 5 debido a que a valores de pH bajos hay mayor disponibilidad de protones para la reducción del colorante.

(Piña Mondragón, 2007) decoloró un efluente contaminado con Azul Directo 2 en un filtro empacado con piedra volcánica operando de dos distintas formas: con aireación alternada es decir la mitad del tiempo anaerobio y la otra mitad aerobio donde la decoloración fue del 50% y otros parámetros analizados fueron SST, DQO nitrógeno amoniacal y fósforo de ortofosfatos donde la remoción de color fue del 45% , mientras que durante la operación con aireación combinada con la parte inferior anaerobia y la parte superior aerobia en el mismo filtro la decoloración fue del 61%.

(Aguilar Martínez, 2010) presenta la degradación de colorantes tipo azo tomando como molécula modelo la Rodamina B por ultrasonido. Se utilizó un generador ultrasónico inteligente y un sonoreactor con potencia de 100 W y frecuencia de 20 kHz con los cuales se formaran los radicales $\bullet\text{H}$ y el $\bullet\text{OH}$ que permitirán la remoción de los colorantes azoicos. Los parámetros estudiados fueron el pH, la conductividad eléctrica, la densidad de energía y la concentración inicial de rodamina B con el fin de determinar la cinética de la reacción que se lleva a cabo en el reactor

sonoquímico. La reacción fue seguida por una curva de calibración basada en la ley de Lambert-Beer, cuya cinética de reacción fue de primer orden con respecto a la rodamina B.

(Zuleta Correa, 2013) estableció las condiciones óptimas del proceso de biodegradación en fase sólida del colorante sintético tipo azo Rojo Básico 46 (RB46), mediante la acción de hongos de podredumbre blanca utilizando como sustrato sólido residuos de la industria bananera. En particular, se utilizaron las especies *Pleurotusostreatus* (Po), *Pleurotuspulmonarius* (Pp) y *Trametesversicolor* (Tv). Para alcanzar la máxima eficiencia en el proceso de biodegradación del colorante RB46, se evaluaron las variables más influyentes en el crecimiento de los microorganismos, encontrando, como condiciones propicias para tal fin, una temperatura de 20°C, una humedad del 90% y una proporción de carbono/nitrógeno de 12:1. Con relación a las curvas cinéticas de degradación, la determinación del colorante residual en el tiempo mostró que el hongo Tv alcanza un porcentaje máximo de degradación del 63,0%, a los 17 días de fermentación, mientras que Po y Pp tardan hasta el día 25 para alcanzar el 69,3% y 63,1%, respectivamente.

(Moeller Chavez & Garzón Zuñiga, 2003) realizaron un estudio para medir la degradación del colorante diazo naranja ácido 24 (NA 24), por medio de tecnologías biológicas no convencionales, de tipo fúngico. Se experimentó con los hongos basidiomicetos: *Pleurotusostreatus*, *Phanerochaetechrysosporium* y *Coloriusversicolor*. La acción de estos hongos sobre los colorantes se basa en la no especificidad del sistema enzimático para despolimerizar y mineralizar la lignina. *Pleurotusostreatus* utiliza, por ejemplo, la enzima Mn-peroxidasa (MnP), y otros hongos utilizan la lacasa y una aril-alcohol oxidasa productora de peróxido de hidrógeno, entre otras.

(Pedraza Chan, 2006) aisló microorganismos de diversos ambientes que bajo diferentes condiciones de crecimiento y dependiendo de la capacidad del microorganismos para mineralizar el colorante se seleccionaron 27 colonias que se lograron identificar mediante pruebas bioquímicas estandarizadas; encontrando *Morganella morganii*, *Aeromonashydrophila caviae*, *Escherichia coli*, *Shewanella putrefaciens*, entre otras. *Shewanella putrefaciens* pudo ser aislada tanto de aguas residuales, lixiviados del relleno sanitario de la ciudad de Puebla, como de lodos activados de la

planta de tratamiento municipal y mostró ser una bacteria con capacidades de degradación de colorantes en medio líquido hasta con 100ppm del colorante en tan solo 1 día de inoculado.

Degradación de colorantes azoicos utilizando Procesos de Oxidación Avanzada.

(Espontáneos, 2014) construyó un reactor electroquímico consistente en una celda de vidrio y placas de acero inoxidable de 9 x 14 cm como electrodos. Se empleó una corriente de 6 A y se mantuvo a 20 V. Para la oxidación se agregó el 5% de peróxido de hidrógeno, el pH se ajustó a 3 y se utilizó Na₂SO₄ como electrolito. Para el seguimiento de la reacción se preparó una curva de calibración que contempla un rango de concentraciones de 0 a 13 µg de azul de metileno /mL y se midió mediante la espectroscopia UV-vis. El porcentaje de degradación de azul de metileno alcanzado fue de 99.67% al emplear una disolución de concentración inicial de 14.68 µg/mL, en un tiempo de 120 minutos de reacción.

(Orozco, 2008) investigó el efecto del ión clorato, sulfato y nitrato en la decoloración de agua con contenido del colorante azo Reactive Blue 69 en soluciones ácidas; utilizando el proceso de foto-Fenton con Fe(II)/H₂O₂ y Fe(III)/H₂O₂. Los experimentos se llevaron en un reactor batch irradiado durante 5 H con una lámpara doméstica de 15 W con emisión en el espectro visible.

(Blanco Yorca, 2012) estudió la degradación de disoluciones del colorante azoico Direct Yellow 4 empleando diferentes metodologías de Procesos de Oxidación Avanzada, siendo muy efectivos los métodos basados en electrofenton a pH's en el entorno de 3,0, los cuales tuvieron mayor caída de TOC (carbono orgánico total), más decoloración y mayor proporción de corriente empleada en el proceso de interés. La mejor tasa de degradación se alcanza con el proceso de electrofenton en presencia de radiación (PEF).

(Domenzain G., 2016) estudió la degradación del colorante Reactivo Negro 5 (RN5) con una zeolita natural mexicana proveniente de Puebla, México. El material zeolítico se trabajó como polvo y su posterior procesamiento, caracterización y aplicación en el mismo proceso como un reactor de membrana cilíndrica (RMC). Determinando en ambos procedimientos la influencia de una fuente de radiación UV y sin ella.

Capítulo 2.- Fundamentos teóricos

2.1.- Clinoptilolita

Entre las zeolitas naturales, la clinoptilolita es la de mayor renombre. Perteneciente al grupo de las heulanditas, su estructura monoclinica está formada por láminas entrelazadas por canales de 8 a 10 tetraedros SiO_4 y AlO_4 con los átomos de silicio y aluminio en el centro del tetraedro y los oxígenos en los vértices, tal como se muestra en la Figura 11. Su fórmula general es la siguiente (Montes-Luna, 2015):

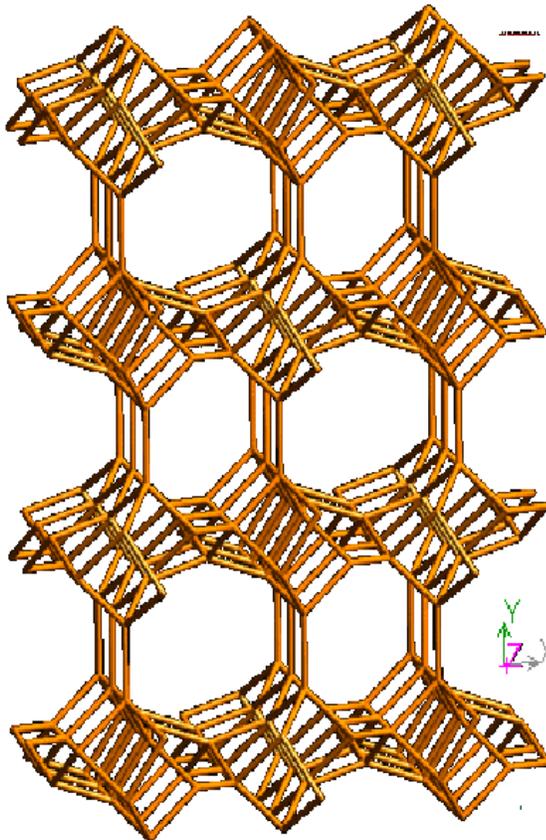
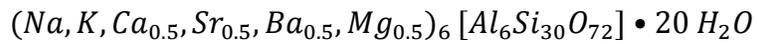


Figura 11.- Estructura de la clinoptilolita (Martin & Maubert, 2006).

Características generales

La clinoptilolita natural tiene una relación molar Si/Al de 4 – 5.5, en la que predominan los iones Na^+ y K^+ . Además, es muy estable a bajos valores de pH, comparada con otras zeolitas, también presenta una alta estabilidad térmica (700 °C) en aire (López Romero, 2010). Ésta zeolita posee una capacidad de intercambio catiónico de hasta 2.2 meq/g, lo cual permite la modificación de este material (Montes-Luna, 2015).

Efecto del intercambio iónico

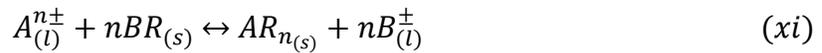
La estructura de silicio, aluminio y oxígeno de una zeolita es rígida, pero los cationes metálicos no son parte integrante de este armazón, sino que se encuentran fuera de él. Estos cationes son bastante móviles y fáciles de reemplazar por otros cationes, por eso se les llama cationes intercambiables.

Esta propiedad es muy importante, ya que, al modificar el tamaño, carga o cantidad de éstos, se modifican también la sección transversal y la dirección de los canales y cavidades de la zeolita. Y esto supone que modifica la capacidad de la zeolita de absorber determinadas moléculas. Además, un cambio en la ocupación de estos cationes modifica enormemente las propiedades catalíticas propias de cada zeolita (Calleja Cortés, 2009)

Para la clinoptilolita, el valor de la capacidad de intercambio catiónico varía de 1.2 a 1.8 meq/g, aunque se han reportado valores hasta 2.8 meq/g. Estos son valores de capacidad de intercambio catiónico efectiva, que se refiere a la cantidad de cationes intercambiables presentes por cantidad específica de material y es diferente de la capacidad de intercambio catiónico total; cuyo valor no cambia y es propiedad de cada zeolita, es independiente de cualquier tratamiento y se refiere a la cantidad total de cationes intercambiables por una cantidad específica de material.

De acuerdo a las investigaciones realizadas por Díaz Nava, Olguín Gutiérrez y colaboradores, la capacidad de intercambio de minerales zeolíticos depende del acondicionamiento empleado y de las características propias de los minerales como son las cantidades y el tipo de iones presentes antes del acondicionamiento (Díaz Nava y colaboradores, 2003).

El intercambio catiónico dentro de una zeolita sucede similar a la siguiente reacción:



En el cual A y B son iones con el mismo tipo de carga. El ión A es transferido desde el fluido hasta el compuesto intercambiador R, en el cual desplaza al ión B dejándolo libre en el fluido remanente (J. D. Seader, 2011). En una zeolita, el catión A se transfiere desde la solución acuosa hasta desplazar al catión B de las cavidades zeolíticas.

La capacidad de intercambio catiónico es independiente del pH, pero sí de la temperatura. Ya que en otra investigación, se concluyó que la capacidad de intercambio catiónico efectiva de la clinoptilolita con Ag (I) no depende del pH, pero sí se incrementa al disminuir la temperatura de 25 °C a 15 °C (Leyva Ramos y colaboradores, 2003)

2.2.- Técnicas de caracterización de zeolitas

Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (DRX) se ha utilizado para analizar la composición de suelos e identificar minerales, aleaciones, metales, materiales catalíticos, ferro eléctricos, y luminiscentes entre otros. Esta técnica de análisis ha tenido gran auge debido a que la información que arroja un difractograma ayuda a determinar la estructura cristalina y la composición de un material, e incluso, a partir de un difractograma se pueden calcular los tamaños de cristal (Aparicio Ceja, 2010).

Cuando una muestra se hace irradiar con rayos X. Cada átomo irradiado del material dispersa de manera individual en todas las direcciones. Dado que un material está formado por átomos, ocurren fenómenos de interferencia constructiva o destructiva entre los rayos X dispersados. En determinadas direcciones del espacio, los rayos dispersos están en fase y producen interferencia constructiva de ondas y es en estas direcciones en donde se observan máximos de intensidad en la difracción (Betancourth, 2010).

Los requisitos para la difracción de rayos X son, a saber, 1) que la separación entre las capas de átomos sea aproximadamente la misma que la longitud de onda de la radiación y 2) que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera muy regular. En este caso, un haz angosto de radiación choca contra la superficie del cristal a un ángulo Θ ; la difusión tiene lugar

como consecuencia de la interacción de la radiación con los átomos localizados en O, P y R (ver Figura 12).

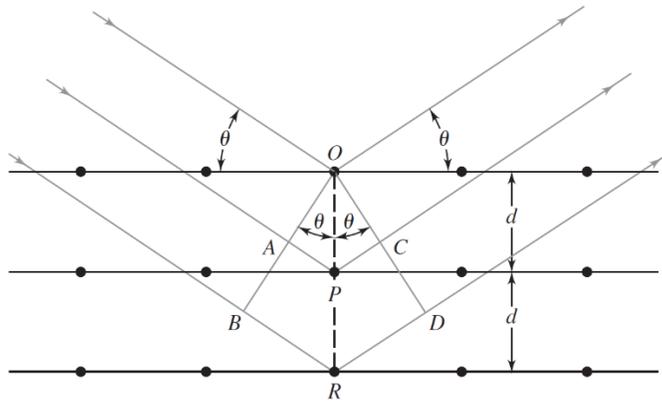


Figura 12.- Representación de la ley de Bragg (Skoog, 2008)

Si la distancia:

$$AP + PC = n\lambda \quad (1)$$

Donde n es un número entero, la radiación difundida (λ) esta en fase en OCD, y el cristal parecerá reflejar la radiación X. Pero

$$AP = PC = d\text{sen}(\theta) \quad (2)$$

Donde d es la distancia interplanar del cristal. Por consiguiente, las condiciones para que tenga lugar una interferencia constructiva del haz a un ángulo Θ son:

$$n\lambda = 2d\text{sen}(\theta) \quad (3)$$

La Ecuación (4) es la ecuación de Bragg y es fundamental. Hay que señalar que los rayos X son reflejados por el cristal sólo si el ángulo de incidencia cumple con la condición:

$$\text{sen}(\theta) = \frac{n\lambda}{2d} \quad (4)$$

En todos los demás ángulos se producen interferencias destructivas (Skoog, 2008).

Scherrer fue uno de los primeros en analizar la información contenida en los picos de un difractograma y encontró que el ensanchamiento de los picos tiene una estrecha relación con el

tamaño de grano. Dedujo que el ancho integral del pico es inversamente proporcional al tamaño de grano (Martínez Lozano, 2007), de acuerdo a la siguiente relación:

$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (5)$$

La Ecuación (5) es conocida como la ecuación de Debye – Scherrer, donde L es tamaño de cristal en la dirección evaluada, λ es la longitud de onda de rayos X; θ es el ángulo de difracción de la reflexión evaluada; k es una constante que depende de la forma del cristal, para partículas esféricas $k = 0.9$; y β es ancho que presenta la reflexión a mitad de altura (Aparicio Ceja, 2010).

Existe otro efecto microestructural que produce ensanchamiento en los picos, se trata de la presencia de tensiones residuales en el material, después de haber sido sometido a un esfuerzo externo, ya sea de tensión o compresión, también debido al método de preparación, inclusión de impurezas, entre otras.

Estas tensiones van asociadas a una variación en la distancia interplanar de difracción y por ende producen un ensanchamiento y en algunos casos el corrimiento del pico de difracción con respecto a la posición original (Martínez Lozano, 2007).

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La Microscopía Electrónica de Barrido SEM (de sus iniciales en el idioma inglés Scanning Electron Microscopy) es una técnica de análisis topográfico, estructural y composicional, la cual se ha usado extensamente en el estudio de tópicos tales como semiconductores, nanopartículas, modificación de productos comerciales, catálisis heterogénea, dispositivos de juntura p-n, películas delgadas, física de nanocomposiciones, fotoelectroquímica, dadas sus posibilidades de resolución, magnificación y versatilidad de variantes que permite que sea aplicada a una diversidad de muestras, ambientes y necesidades experimentales (procesos térmicos, corrosivos, etc.) (Clavijo, 2013).

Absorción Atómica

La espectrometría de Absorción Atómica es un medio sensible para la identificación cuantitativa de más de sesenta metales o elementos metaloides. Ésta técnica se basa en la absorción

selectiva de determinadas frecuencias de radiación UV o visible por parte de partículas monoatómicas. La técnica consiste en la atomización de la muestra por diferentes métodos, los más comunes son atomización de llama y atomización electrotérmica, y la posterior absorción de determinada radiación por parte del analito. Como cada metal absorbe sólo determinadas frecuencias de radiación, se utilizan lámparas especiales dependiendo del metal que se quiera medir (Skoog, 2008).

2.3.- Propiedades del Níquel

El níquel tiene número atómico de 28, es un metal duro, blanco plateado, dúctil y maleable. La masa atómica del níquel presente en la naturaleza es 58.71 g/gmol. La mayor parte del níquel comercial se emplea en el acero inoxidable y otras aleaciones resistentes a la corrosión. También es importante en monedas como sustituto de la plata. El níquel finamente dividido se emplea como catalizador de hidrogenación.

El níquel metálico es fuerte y duro (3.8 en la escala de Mohs), Cuando está finamente dividido, es de color negro. La densidad del níquel es 8.90 veces la del agua a 20°C (68°F); se funde a 1455°C (2651°F) y hierve a 2840°C (5144°F); es sólo moderadamente reactivo. Resiste la corrosión alcalina y no se inflama en trozos grandes, pero los alambres muy finos pueden incendiarse. Está por encima del hidrógeno en la serie electroquímica; se disuelve con lentitud en ácidos diluidos liberando hidrógeno. En forma metálica es un agente reductor fuerte. (Lenntech, 2017)

Los catalizadores basados en Níquel (NiAl_2O_4 y NiO) soportados en base de cerámicos presentan una buena selectividad y actividad a bajo coste. (García, 2014)

2.4.- Descripción del colorante tipo azo Reactive Blue 69 (RB69)

Descripción general

El colorante azo RB69 tiene un peso molecular de 613.13 g/mol. Contiene varios grupos en su estructura química, con diferentes máximos de absorbancia en la región UV – vis. Las principales estructuras conjugadas en el colorante son el grupo azo, el grupo fenilo y los anillos del naftaleno. Su estructura se muestra en la Figura 13.

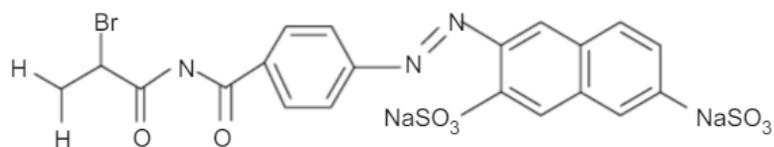


Figura 13.- Estructura química del colorante azo RB69 (Orozco, 2008).

En el intervalo UV – vis se observan varios máximos, tal como lo muestra la Figura 14. El máximo de absorción que aparece a 605 nm corresponde al cromóforo (-N=N-); mientras que el máximo que se exhibe a 320 nm se atribuye a la absorción de las transiciones $\pi - \pi^*$ del sistema naftaleno (Orozco, 2008)

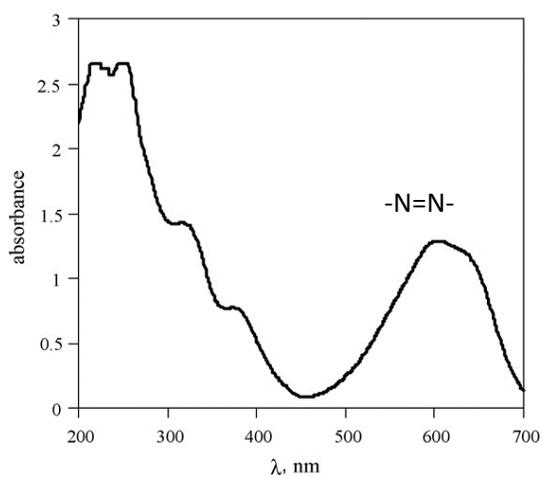


Figura 14.- Espectro UV – Visible del colorante azo RB69 (Orozco, 2008)

Capítulo 3.-Metodología

3.1.- Metodología propuesta

El motivo del presente trabajo consistió en estudiar los efectos producidos por la variación del tamaño de partícula de la zeolita natural y el intercambio iónico en la degradación fotocatalítica del colorante azo RB69. Por ende, se propone el método descrito en la Figura 15.

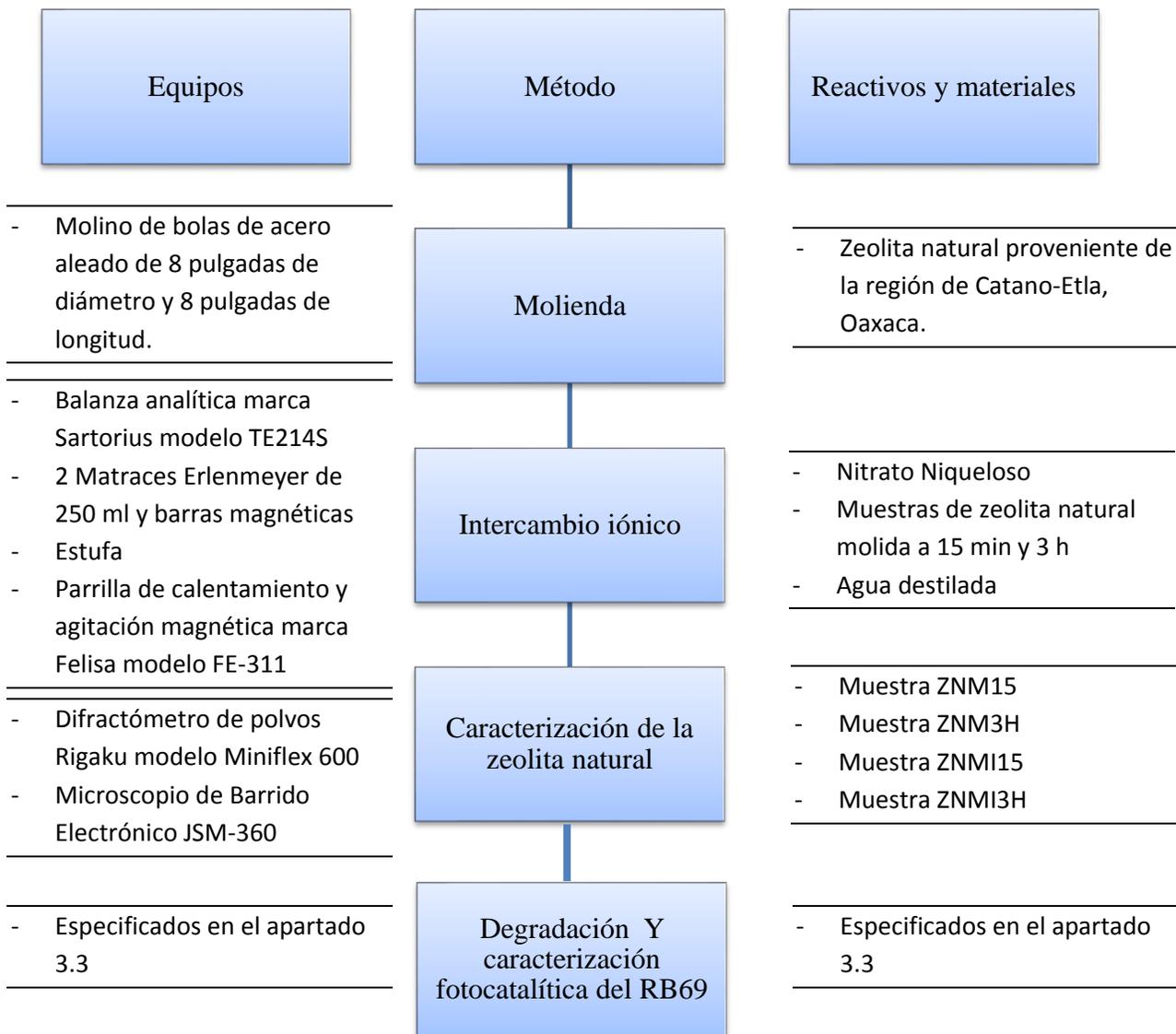


Figura 15.- Metodología propuesta

Para cumplir los objetivos del presente trabajo se prepararon 4 muestras de zeolita natural tal como se describe en la Tabla 4. La zeolita natural favorecerá la fotocatalisis debido a que contribuye con cationes como Na^+ y K^+ que se considerarían como copromotor de la formación de especies oxidantes y Fe^+ que generaría reacciones de Foto – Fenton (Domenzain G., 2016).

Tabla 4.- Muestras de zeolita natural preparados.

| Identificación de la muestra de zeolita natural | Molienda mecánica | Intercambio iónico con Níquel |
|---|-------------------|-------------------------------|
| ZNM15 | 15 min | No |
| ZNM3H | 3 h | No |
| ZNMI15 | 15 min | Si |
| ZNMI3H | 3 h | Si |

Molienda mecánica

Para poder observar el efecto de la variación del tamaño de partícula se sometieron dos muestras de 500 g de zeolita natural a una molienda mecánica de 15 min y 3 h, respectivamente. Se estudiarán los efectos de aumentar el área superficial de la zeolita mediante la reducción de tamaño de cristal como consecuencia de la molienda mecánica (Domenzain G., 2016).

Intercambio iónico

Se tuvo como objetivo el intercambio iónico con Níquel. Se escogió NiO para intercambiar debido a su actividad catalítica, selectividad y relativo bajo costo. Su presencia en la zeolita natural beneficiará la fotocatalisis debido a su carácter de “semiconductor” (García, 2014). Para el intercambio se prepararon 180 mL de una solución de nitrato níqueloso al 0.5 M de la siguiente forma: En una balanza analítica se pesaron 26.174 g de nitrato níqueloso (masa calculada a partir de la definición de molaridad) y se diluyeron en 180 mL de agua destilada.

Se prepararon dos muestras de intercambiado, uno con zeolita natural con un tiempo de molienda de 15 minutos y otro con la zeolita molida en 3 horas. Para cada muestra se pesaron 5 gramos de la zeolita natural correspondiente y se añadieron a 90 mL de la solución de nitrato níqueloso al 0.5 M. Ambas muestras se colocaron en una parrilla de calentamiento y agitación magnética, marca Felisa modelo FE-311, calentando la muestra a una temperatura aproximada de 70 °C con agitación constante durante 48 horas. Al término de las 48 horas se dejaron reposar

ambas muestras durante 20 min y se decantó el líquido sobrenadante. Se realizaron lavados con agua destilada hasta que no hubo indicios de la sal de níquel por coloración. El sólido húmedo resultante se sometió a calentamiento en una estufa a una temperatura de 100 °C durante 4 horas con el fin de eliminar el contenido de humedad.

Caracterización de la zeolita (clinoptilolita).

Para caracterizar e identificar formalmente la zeolita natural empleada se utilizó las siguientes técnicas de análisis:

- ❖ Difracción de Rayos X (DRX):
 - Se utilizó un difractómetro de Polvos Rigaku modelo Miniflex 600, con un monocromador de grafito y radiación $\text{Cu}\alpha$ ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$), empleando un voltaje de 40 KV y una intensidad de corriente de 15 mA con un incremento de paso de 0.001 y una velocidad de barrido de $2^\circ/\text{min}$.
- ❖ Microscopía de Electrónica de Barrido (SEM) :
 - Se utilizó un microscopio electrónico de barrido JSM-360 con filamento de tungsteno y un voltaje de aceleración de 16 KV, con 15 mm de distancia de trabajo entre la muestra (substrato) y la fuente del haz de electrones (filamento).
- ❖ Absorción Atómica
 - Análisis realizados en el Laboratorio de Absorción Atómica de la ESIQIE - IPN

3.2.- Degradación fotocatalítica del colorante RB69

Equipo y materiales

Para la degradación del colorante RB69 se requirió de los siguientes equipos y materiales:

- ❖ Balanza analítica marca Sartorius modelo TE214S
- ❖ Espectrofotómetro de UV – Vis marca HACH modelo DR 5000
- ❖ Celdas de UV – Vis de HACH Co modelo CO 80539
- ❖ Parrilla de agitación magnética y calentamiento marca Felisa modelo FE-311
- ❖ pH-metro marca HANNA Instruments modelo HI 8014
- ❖ Lámpara de luz comercial (13 W) Marca General Electric

- ❖ Pipetas de 5 mL
- ❖ Propipeta
- ❖ Vasos de precipitados de 500 mL y de 50 mL
- ❖ Varilla de agitación
- ❖ Bureta de 500 mL
- ❖ Extensiones de conexión eléctrica de uso rudo

Y de las siguientes sustancias:

- ❖ Solución buffer de pH = 4 marca J.T. Baker ®
- ❖ Solución buffer de pH = 10 marca J.T. Baker ®
- ❖ Solución de ácido clorhídrico al 0.1 M preparada con HCl al 36.5 % peso marca J.T. Baker
- ❖ Peróxido de hidrogeno al 50 % peso marca Fermont ®
- ❖ Colorante RB69 en polvo (C.I. Reactive Blue 69, Ciba – Geigy Co.)
- ❖ Zeolita natural del tipo Clinoptilolita proveniente de la región de Elta, Oaxaca, México:
Muestras ZNM15, ZNM3H, ZNMI15 y ZNMI3H

Preparación de la muestra

A fin de obtener una solución de 100 ppm del colorante Blue 69 se pesaron 0.02 g de colorante y se disolvió en 200 mL de agua destilada. Finalmente, se añadieron 0.002 g de zeolita natural (clinoptilolita) intercambiada con Níquel. Se prepararon cuatro soluciones una para cada una de las muestras de zeolita natural.

Degradación del colorante

Antes de iniciar la reacción fue necesario realizar la calibración del potenciómetro y el encendido y medición del “Blanco” en el espectrofotómetro UV – Vis.

Reactor de fotodegradación

La muestra con el colorante RB69 se colocó en un reactor de vidrio 500 mL con una tapa adaptada para la instalación de la lámpara. El reactor se montó sobre la parrilla de agitación

magnética y se introdujo el agitador magnético. Se instaló la lámpara en la tapa y se introdujo en la solución del colorante quedando cerrado el reactor, tal como se muestra en la Figura 16.

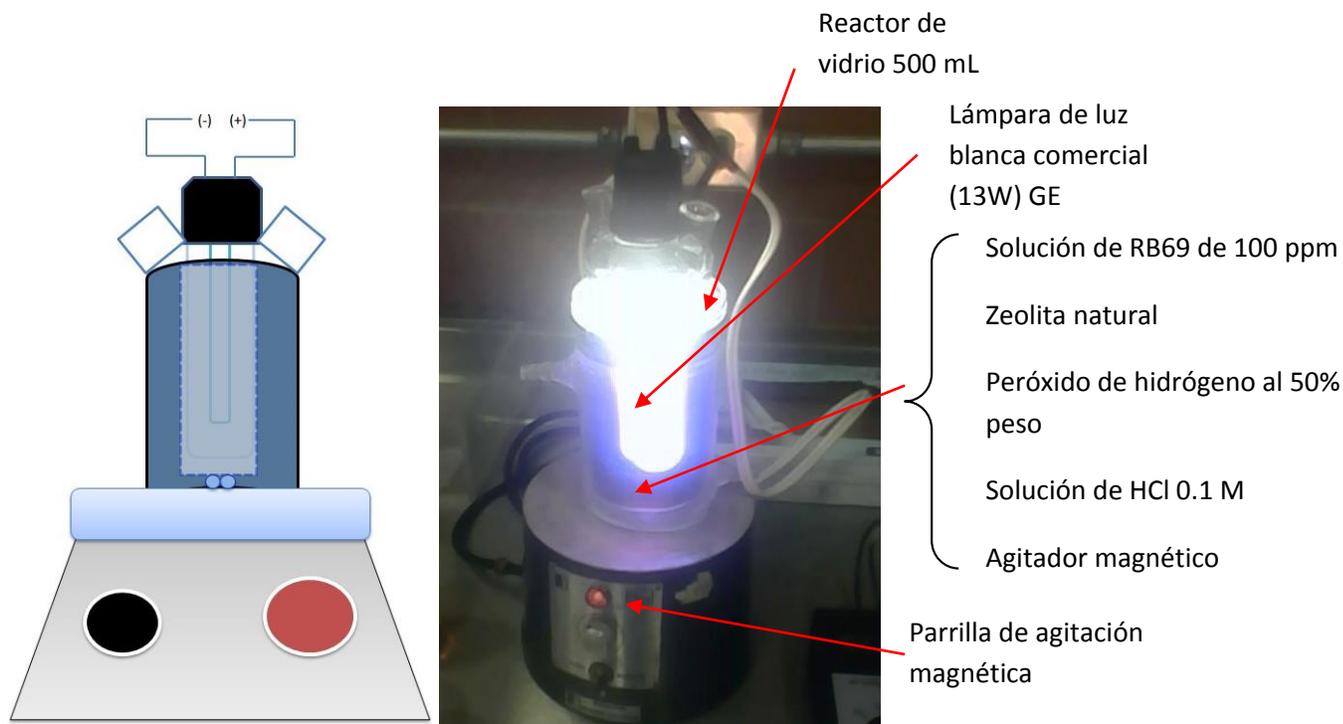


Figura 16.- Sistema de experimentación.

Ajuste de pH

Se ajustó el pH a 2.5 con gotas de la solución de ácido clorhídrico 0.1 M en agitación constante. Si el valor de pH supera el pKa de radicales $\bullet\text{OH}$ la reacción no sucede. El pKa del peróxido de hidrógeno es de 4.88, a pH mayor la reacción de formación de radicales se detiene (Gutierrez Diaz, 2014).

Inicio de reacción

Para dar comienzo a la reacción, se prendió la lámpara y se añadió 1 mL de peróxido de hidrógeno al 50% en peso, dando comienzo a la reacción. Concentraciones mayores de peróxido de hidrogeno hace que la generación de radicales sea más lenta (Gutierrez Diaz, 2014). Al mismo tiempo, se tomó una alícuota de la solución para ver su espectro en el espectrofotómetro de UV – vis, el cual se guardó como degradación en tiempo cero. Cada 20 minutos, se tomó una alícuota de

3 mL y se midió su absorbancia en UV - Vis. La reacción se detuvo a los 80 minutos de reacción apagando el sistema.

Obtención de la curva de calibración del colorante azoico Blue 69

Para un posterior análisis y seguimiento de la reacción de degradación, se construyó una curva de calibración que relacionaba la absorbancia medida en las longitudes de onda de 320 y 605 nm; y la concentración del colorante en la solución. Se escogieron dichas longitudes de onda debido a que en ellas se presentan los picos característicos del colorante azoico Blue 69.

Preparación de soluciones

Se prepararon 7 soluciones de colorante, de 100 mL cada una, tal como lo indica la Tabla 5. En la misma tabla se reportan las cantidades de colorante usadas.

Tabla 5.- Preparación de soluciones a diferente concentración de RB69

| Concentración (ppm) | Masa de colorante (mg) | Volumen de agua destilada (mL) |
|---------------------|------------------------|--------------------------------|
| 20 | 2 | 100 |
| 40 | 4 | 100 |
| 60 | 6 | 100 |
| 80 | 8 | 100 |
| 100 | 10 | 100 |
| 120 | 12 | 100 |
| 150 | 15 | 100 |

Preparadas las soluciones, se obtuvieron sus respectivas absorbancias a 320 y 605 nm de longitud de onda, los espectros resultantes se muestran en la Figura 17. Las absorbancias se graficaron y se realizó un ajuste lineal para obtener las ecuaciones de calibración, tal como se muestra en la Figura 18. Las ecuaciones obtenidas ya despejadas para obtener las concentraciones son las siguientes:

$$C_{blue\ 69} = \frac{A_{@320\ nm} - 0.02885}{0.01514} \quad (6)$$

$$C_{blue\ 69} = \frac{A_{@605\ nm} - 0.04824}{0.01293} \quad (7)$$

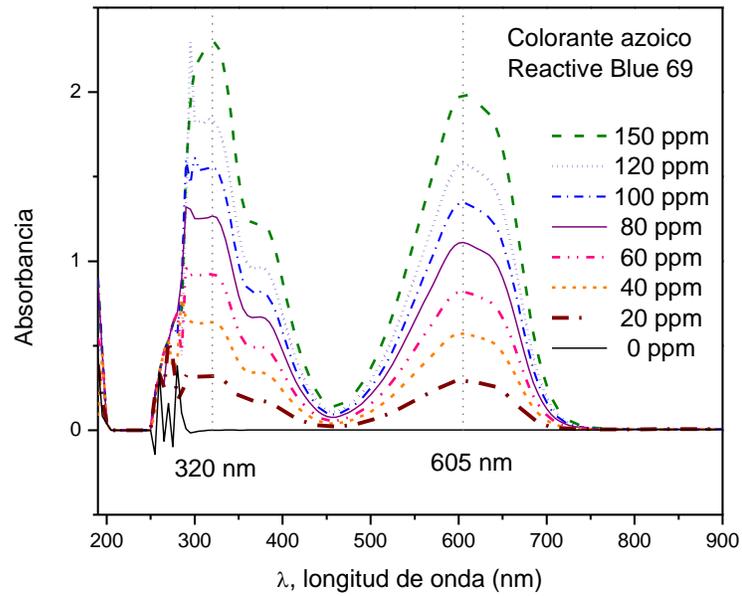


Figura 17.- Espectros UV-vis de diferentes concentraciones de RB69

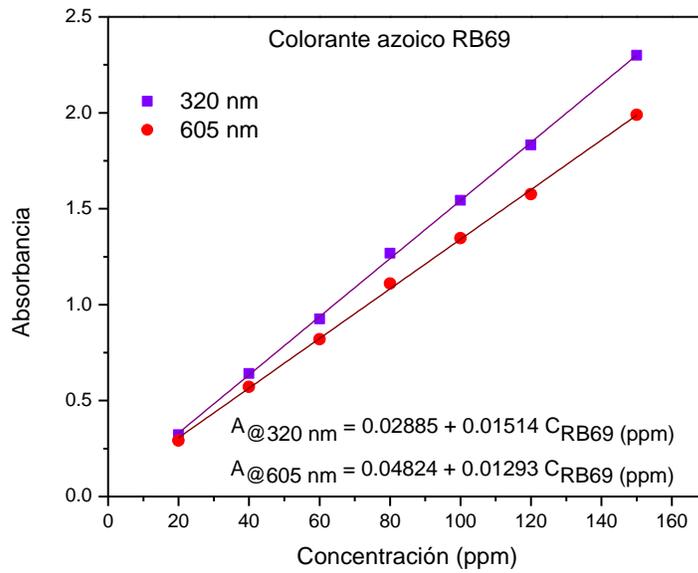


Figura 18.- Curva de calibración del colorante azoico Blue 69

Capítulo 4.- Resultados

4.1.- Microscopía de Barrido Electrónico (SEM)

Para poder observar la variación de la distribución de grano, entre zeolitas con diferentes tiempos de molienda, se tomaron micrografías a las muestras ZNM15 y ZNM3H con aumentos de x500 y x2500, ver Figura 19. También debido a la molienda se pudo notar diferentes formas de las partículas: triangulares, ovalos, aguja, etc.

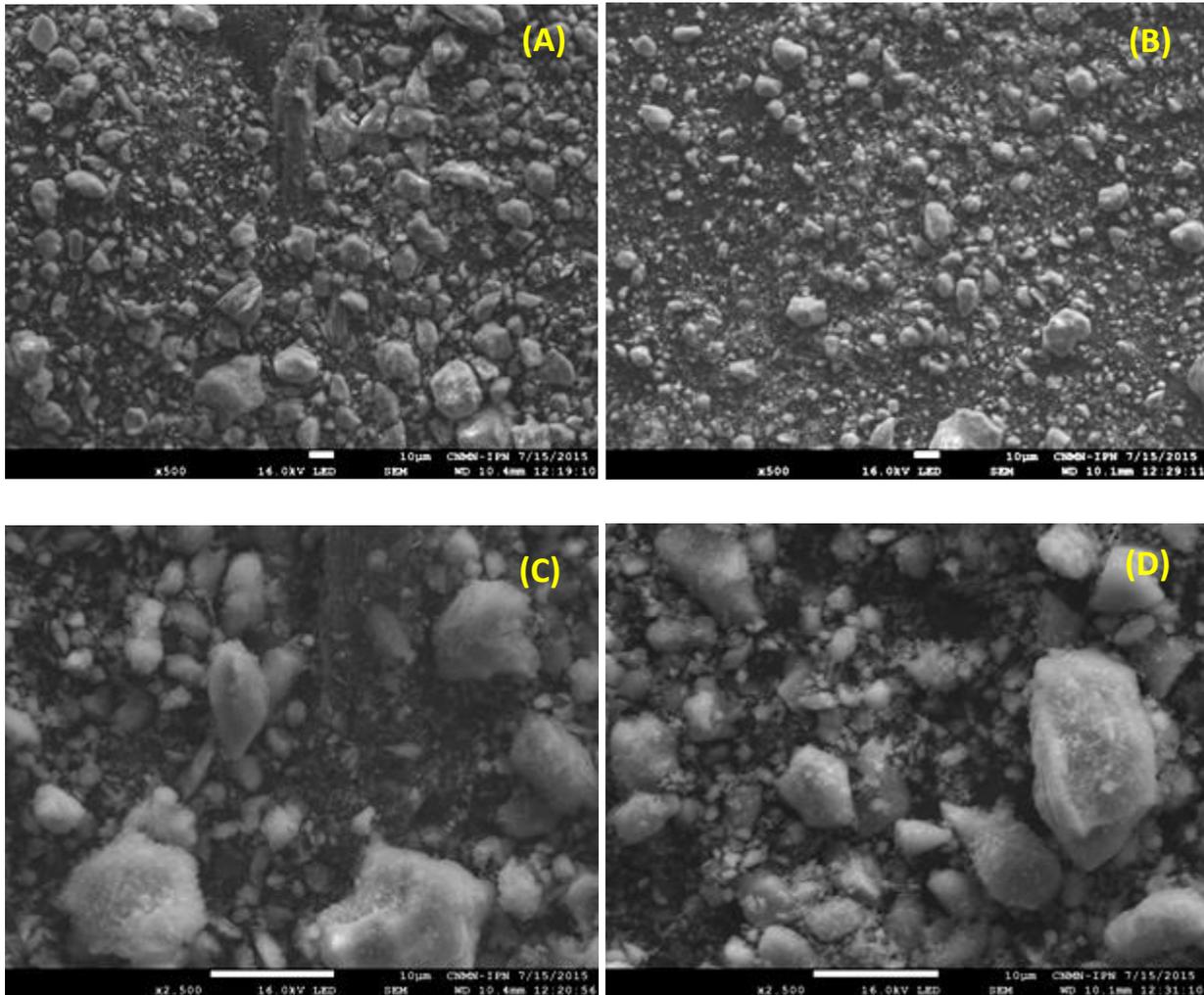


Figura 19.- Micrografías electrónicas de barrido para la zeolita natural. (A) ZNM15 con aumento x500, (B) ZNM3H con aumento x500, (C) ZNM15 con aumento x2500 y (D) ZNM3H con aumento x2500.

Las micrografías muestran que ZNM15 es la de mayor tamaño de partícula promedio. Para corroborarlo, se dividieron las micrografías con aumentos de x500 en cuadrantes, ver Figura 20, se tomó el cuadrante IV de cada micrografía y se comparó cada partícula con la escala de 10 μm indicada en la micrografía mediante círculos de varios tamaños, ver Figura 21 y 22.

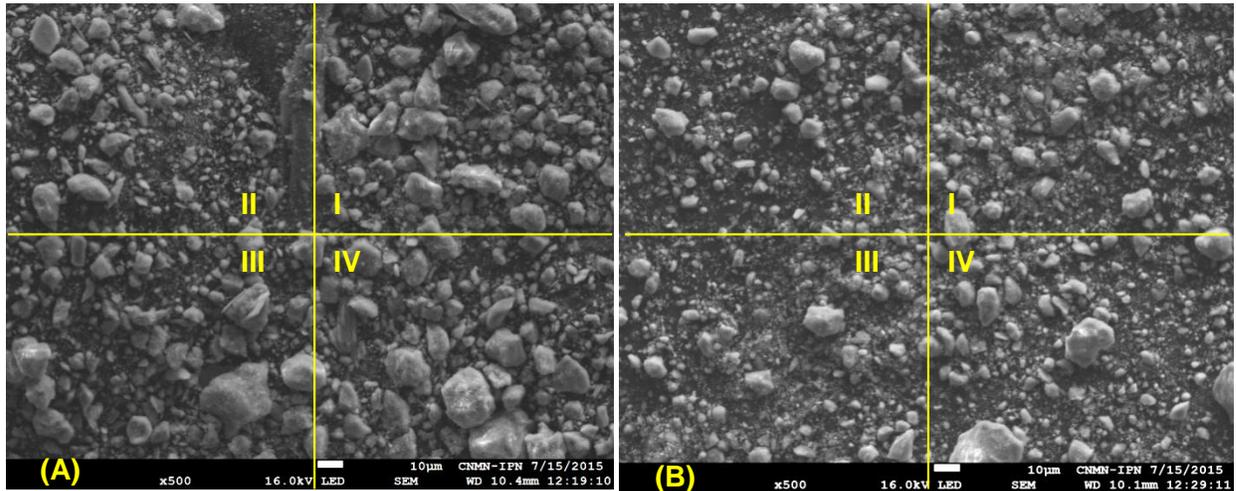


Figura 20- División de micrografías en cuadrantes de las muestras ZNM15 y ZNM3H

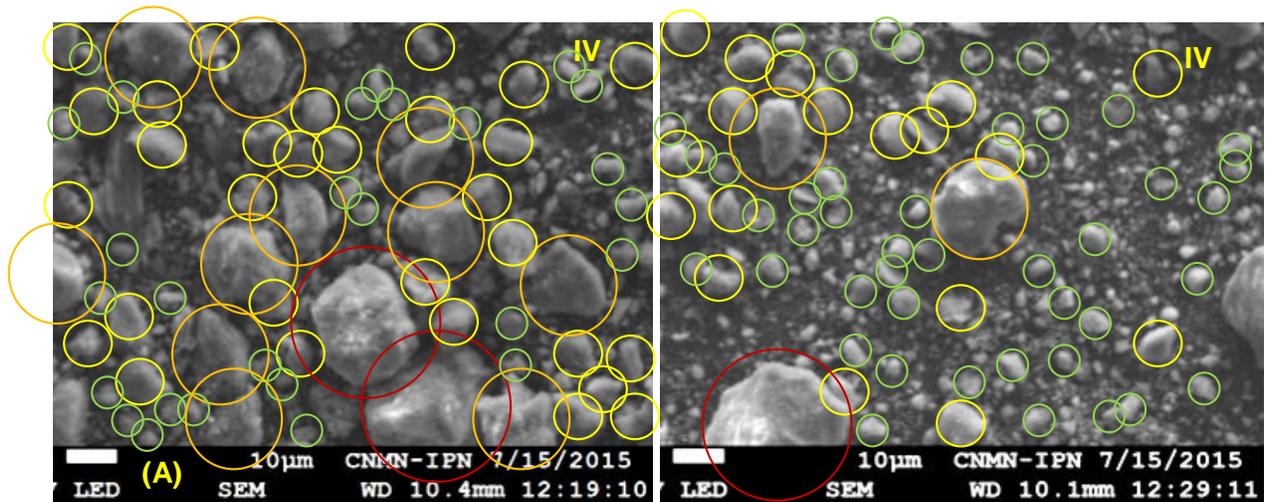


Figura 21.- Medición aproximada de la distribución del tamaño de partícula

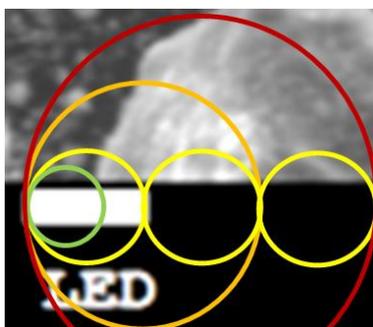


Figura 22.- Comparación de medidas de círculos de referencia con el patrón.

Con el círculo rojo se marcaron partículas con un diámetro promedio mayor a 20 μm pero menor a 30 μm . El círculo anaranjado las que estaban entre 20 y 10 μm , el círculo amarillo las que se encontraban entre 10 y 6 μm y, finalmente, con el círculo verde las que fueron menores a 6 μm . En la siguiente Tabla 6 se presenta la distribución de tamaños de partícula obtenidas.

Tabla 6.- Distribución de tamaños de partícula.

| Rango de tamaños de partícula | ZNM15 | ZNM3H |
|-------------------------------|-------|-------|
| 30 – 20 μm | 2 | 1 |
| 20 – 10 μm | 11 | 2 |
| 10 – 6 μm | 30 | 18 |
| < 6 μm | 27 | 45 |
| Total | 70 | 66 |

De acuerdo a la Figura 23 se puede observar que la distribución de tamaños de partícula de la muestra ZNM15 es mayor en tamaños entre 10 y 6 μm , mientras que ZNM3H lo es a tamaños menores a 6 μm . Con esto se tiene una aproximación de la variación del tamaño de partícula de acuerdo al tiempo de molienda y se nota que, efectivamente, entre más tiempo de molienda mecánica hay menor tamaño de partícula.

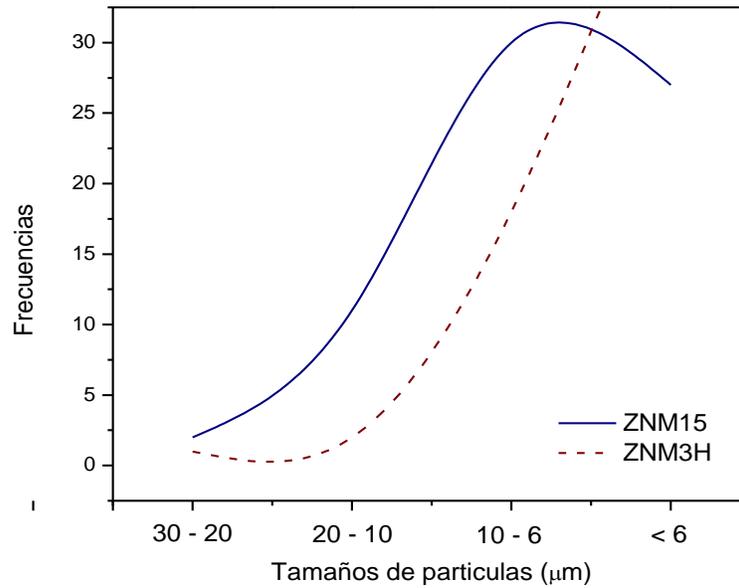


Figura 23.- Distribución del tamaño de partículas entre muestras con diferentes tiempos de molienda.

4.2.- Absorción atómica

Los resultados del análisis por Absorción Atómica demostraron la existencia de Níquel en las muestras intercambiadas ZNMI15 y ZNMI3H, los datos se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7.- Resultados de Absorción Atómica.

| Compuesto | ZNM15 | ZNM3H | ZNMI15 | ZNMI3H |
|--------------------------------|--------------------------|--------|--------|--------|
| | Porcentaje en peso (% w) | | | |
| SiO ₂ | 66.500 | 66.700 | 68.00 | 68.80 |
| NiO | 0.002 | 0.003 | 1.30 | 1.37 |
| Al ₂ O ₃ | 12.700 | 12.750 | 12.70 | 12.44 |
| K ₂ O ₃ | 2.400 | 2.400 | 2.40 | 2.37 |
| Na ₂ O | 1.100 | 1.140 | 1.10 | 0.85 |
| Fe ₂ O ₃ | 1.650 | 1.920 | 1.75 | 1.72 |

Se observa que para ambos tiempos de molienda mecánica se tiene prácticamente el mismo contenido de Níquel.

4.3.- Difracción de Rayos X (DRX)

Al analizar los difractogramas de Rayos X de las 4 muestras se observó una analogía entre los difractogramas obtenidos, tal como se aprecia en la Figura 24.

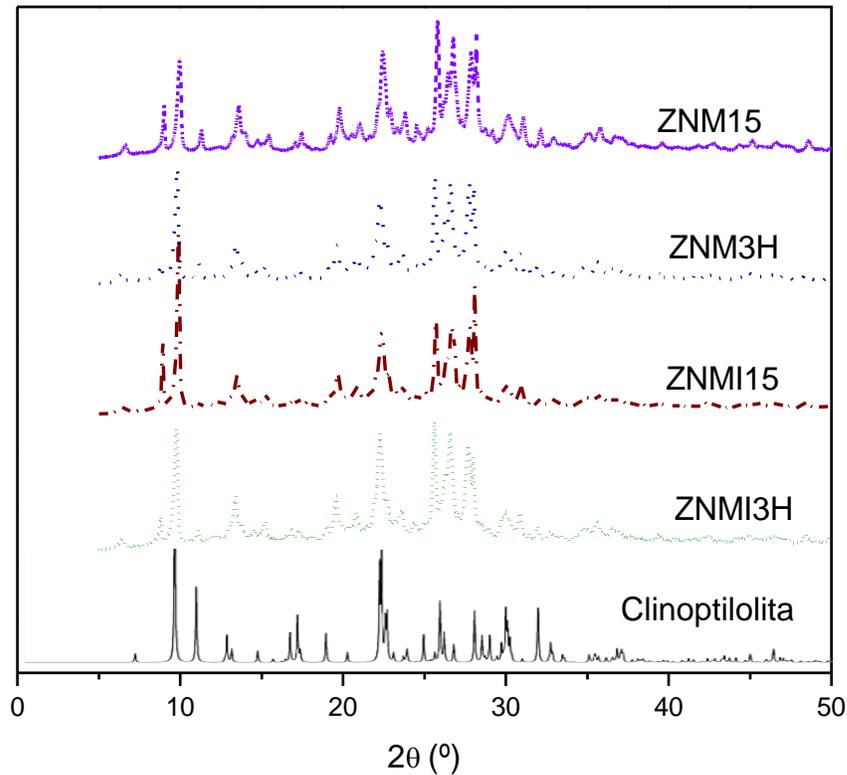


Figura 24.- Comparación de difractogramas de la zeolita natural molida a dos diferentes tiempos de molienda, con/sin intercambio iónico de níquel.

En la misma figura se realizó una comparación con el difractograma-patrón de la clinoptilolita obtenido de *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites* (Treacy & Higgins, 2001).

Tal como se observa, existen varias fases que no corresponden al patrón de la clinoptilolita. Por ello, para una identificación más exacta, en las Figuras 25, 26, 27 y 28, se comparan los

difractogramas de las cuatro muestras con el patrón de la clinoptilolita y se identifican las fases restantes con otros tipos de zeolitas naturales.

La comparación se llevó a cabo con la información obtenida de *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites* (Treacy & Higgins, 2001).

Se puede observar en las figuras que existe una similitud entre los diferentes difractogramas en cuanto a las fases relativas encontradas. Sin embargo, se observa una variación en relación a las intensidades de las diferentes fases.

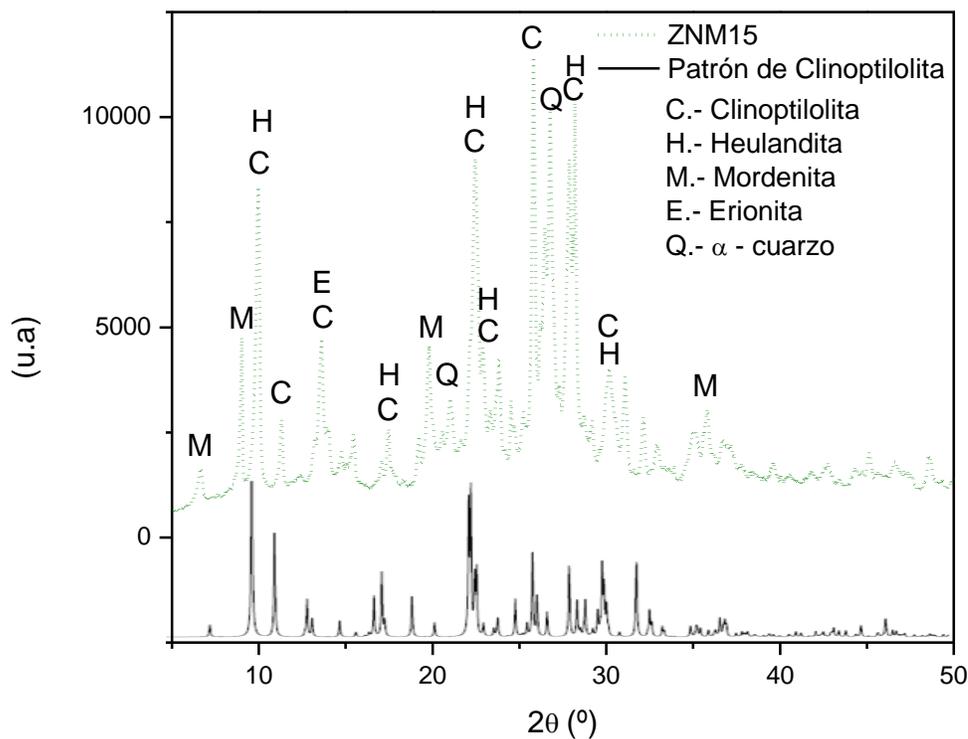


Figura 25.- Identificación de otras fases diferentes a la clinoptilolita en la muestra ZNM15.

Además de otras fases de zeolitas presentes (heulandita, mordenita y erionita), también se reconocen algunas pertenecientes al α – Cuarzo.

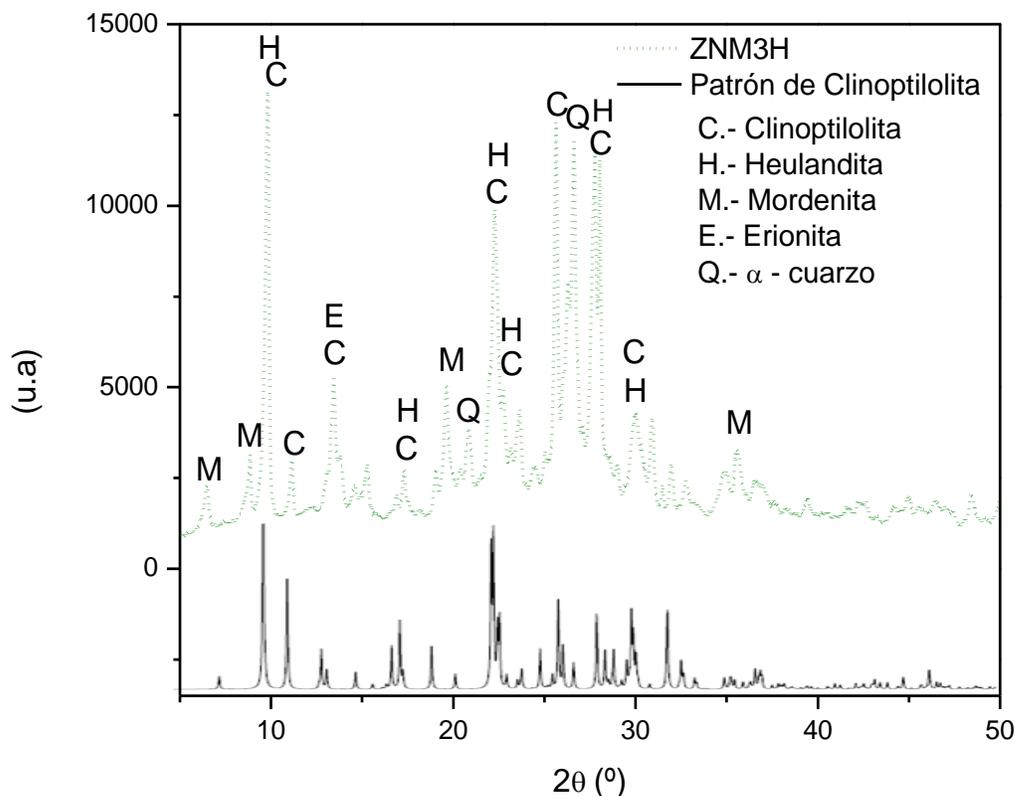


Figura 26.- Identificación de otras fases diferentes a la clinoptilolita en la muestra ZNM3H.

En los difractogramas pertenecientes a las muestras ZNMI15 y ZNMI3H se observa, además, un pequeño pico en $2\theta = 43.3^\circ$ (ver Figura 27 y 28). Dicho pico, no aparece en los difractogramas de ZNM15 y ZNM3H. Este pico pertenece, de acuerdo a la literatura (ver Tabla 8), al Níquel presente en las muestras intercambiadas. Sin embargo, la intensidad relativa de la señal producida por el Níquel es muy baja, esto se debe al pequeño porcentaje de contenido de Níquel en las muestras intercambiadas.

Se sabe que el Níquel está presente en las muestras intercambiadas debido a los resultados de Absorción Atómica, pero por ésta técnica se requiere de una concentración mayor.

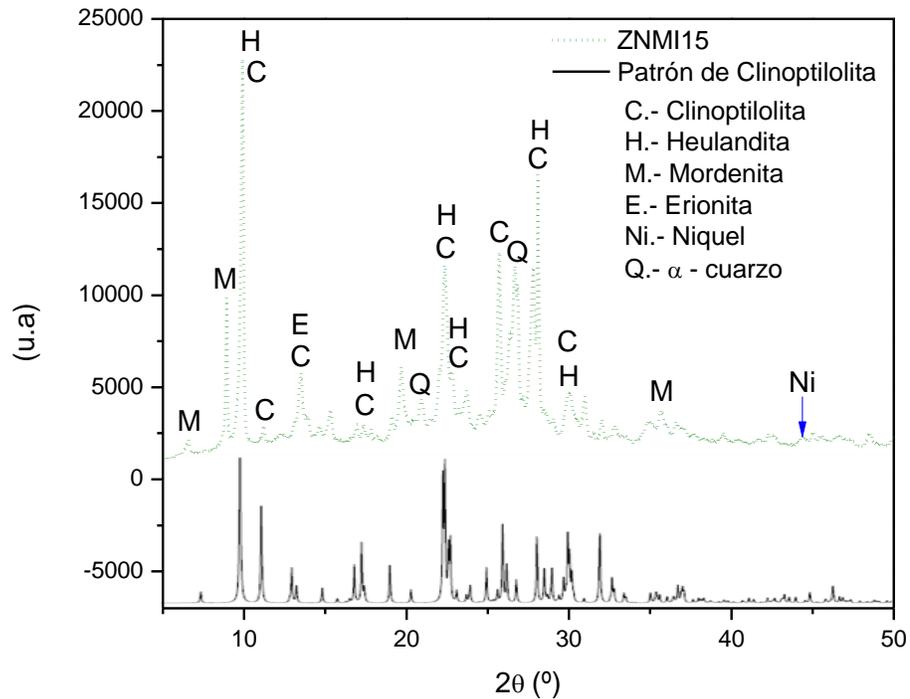


Figura 27.- Identificación de otras fases diferentes a la clinoptilolita en la muestra ZNMI15.

La Tabla 8 muestra información del Níquel en forma de óxido obtenida con DRX. Sin embargo, el pico encontrado en $2\theta = 43.3^\circ$ en los difractogramas de ZNMI15 y ZNMI3H carece de una intensidad significativa, lo que dificulta determinar si esta lectura corresponde al Níquel o se trata de ruido. Esto es debido a que, por esta técnica, la determinación de un bajo contenido de Níquel (menor al 6%); se encuentra fuera de resolución del equipo de Rayos X.

Tabla 8.- Principales ángulos de difracción del óxido de Níquel (II) en DRX (Cubillos, 2007).

| NiO $\lambda = 1.5405 \text{ nm}$ | 2θ ($^\circ$) | I_{Relativa} |
|--------------------------------------|------------------------|-----------------------|
| | (37.248) | (60) |
| | (43.287) | (100) |
| | (62.856) | (30) |

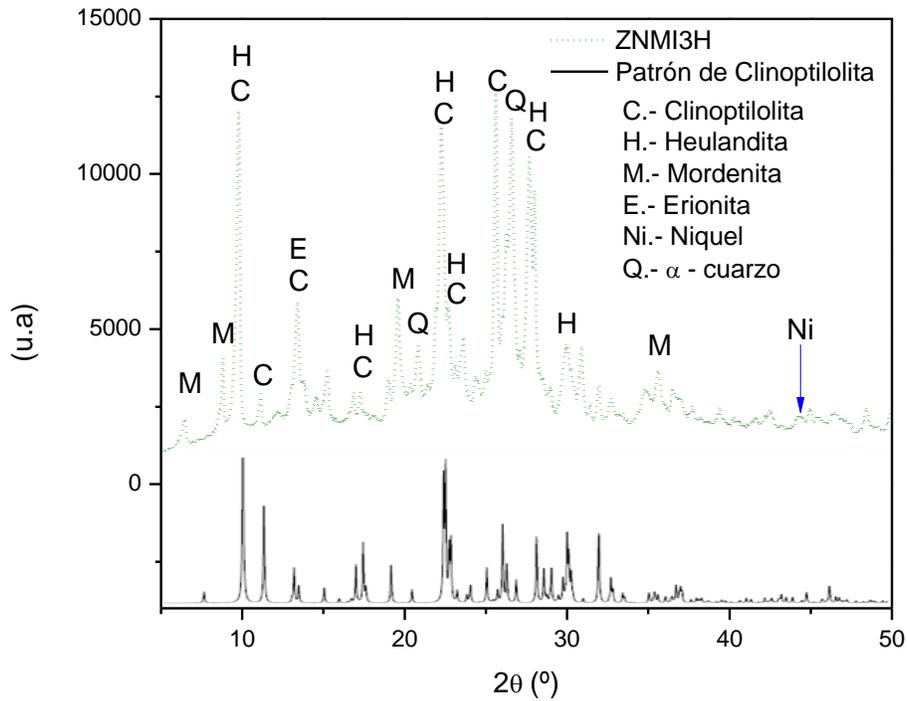


Figura 28.- Identificación de otras fases diferentes a la clinoptilolita en la muestra ZNMI3H.

Del presente análisis de los difractogramas se puede verificar que existen otros tipos de fases en la zeolita, siendo la clinoptilolita la que tiene presencia mayoritaria.

4.4.- Determinación del tamaño de partícula promedio.

La siguiente sección tiene como objetivo la determinación del tamaño de partícula promedio utilizando la información obtenida del análisis de muestras por DRX.

Modelo de Debye – Scherrer.

Para tal fin se usó el modelo de Debye-Scherrer (Ecuación 5) para la determinación del tamaño de partícula promedio L (Martínez Lozano, 2007):

$$L = \frac{K\lambda}{B\cos(\theta)} \quad (5)$$

Donde: K = constante de proporcionalidad (0.9)

λ = longitud de onda de la radiación empleada por el equipo (0.154 nm)

B = Ancho del pico en radianes

Θ = Mitad del ángulo de difracción

Selección de picos

Se seleccionaron tres picos en cada uno de los cuatro difractogramas para calcular el tamaño de grano. Se tomaron las bases del difractograma de la clinoptilolita obtenido de *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites* (Treacy & Higgins, 2001).

Los picos seleccionados fueron en 2Θ igual a 9.88° , 22.49° , y 26.04° . En cada pico fue necesario ajustar la línea base y quitar todo el “ruido posible”. Para ello se procesaron los datos en el programa OriginPro 8.5[®]. También se realizó una simulación para separar los posibles picos fusionados en el difractograma, para obtener los datos de altura y ancho de pico de manera más exacta.

Picos en $2\theta = 9.88^\circ \pm 0.11$.

Al realizar la simulación se observa la existencia de un segundo pico a la izquierda del pico principal (ver Figura 29). Sólo se tomará en cuenta el más grande ya que es el más cercano a 9.88° .

Cabe señalar que el pico simulado tiene menor intensidad que el pico real; esto es debido a la presencia del segundo pico, el cual ocasiona un traslape entre ellos, lo que a su vez provoca una sumatoria de intensidades que repercute en el pico original.

Una vez encontrado el pico, en el mismo programa OriginPro 8.5 se localizó el centro de pico y se midió la altura y el ancho de pico a altura media (ancho medio de pico).

Encontrados los valores de ancho de pico y centro de pico, se utilizó la Ecuación (5). Es importante hacer notar que el valor de ancho medio de pico B se introduce en radianes, por lo que se tiene que convertir el valor de grados a radianes.

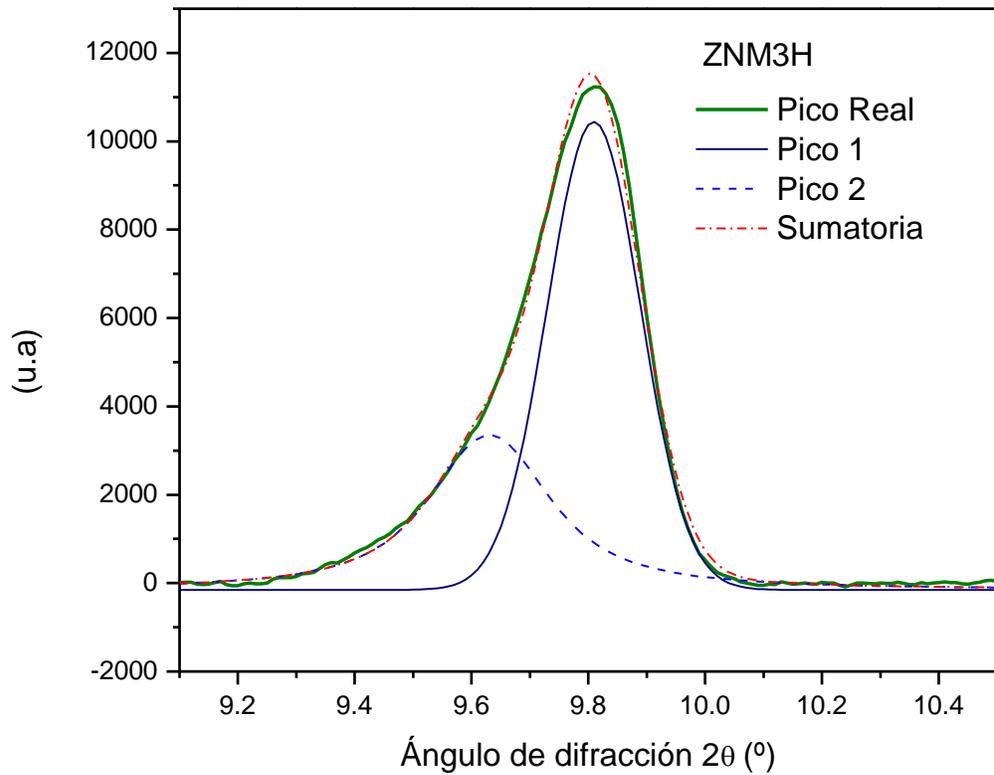


Figura 29.- Pico en $2\theta = 9.88^\circ \pm 0.11$ de la muestra ZNM3H.

$$B = 0.1863^\circ \left(\frac{1 \text{ radian}}{\frac{180}{\pi}} \right) = 0.003252 \text{ radianes}$$

$$\theta = \frac{9.8^\circ}{2} = 4.9^\circ$$

Introduciendo valores en la Ecuación (5):

$$L = \frac{(0.9)(0.154)}{(0.003252) \cos(4.9)} = 42.78 \text{ nm}$$

Por lo que éste pico reporta un tamaño de cristal promedio de 42.78 nm. Los datos encontrados de todas las muestras se resumen en la Tabla 9.

Tabla 9.- Diámetros de cristal para los picos en $2\theta = 9.88^\circ \pm 0.11$.

| Muestra | 2θ (°) | Altura de pico | Ancho de pico (°) | Diámetro de cristal (nm) |
|---------|---------------|----------------|-------------------|--------------------------|
| ZNMI15 | 9.91 | 17812.00 | 0.1535 | 51.92 |
| ZNMI3H | 9.78 | 9091.00 | 0.1909 | 41.75 |
| ZNM15 | 9.97 | 5680.00 | 0.1754 | 45.44 |
| ZNM3H | 9.80 | 10228.00 | 0.1863 | 42.78 |

Se observan ciertas diferencias para los tamaños de cristal de las muestras con el mismo tiempo de molienda. Se esperaban este tipo de variaciones, ya que la ecuación de Debye - Scherrer no está contemplando las tensiones existentes entre planos de difracción (Martínez Lozano, 2007) producidas por el tratamiento a las muestras intercambiadas con Niquel.

El pico reporta mayores tamaños de cristal para las muestras con 15 minutos de molienda mecánica, lo cual es congruente debido al menor esfuerzo por el menor tiempo de impacto de las bolas del molino con las partículas de la zeolita natural presentes en el sistema.

Picos en $2\theta = 22.35^\circ \pm 0.11$.

Los picos encontrados alrededor del pico en $22.35^\circ \pm 0.11$ muestran una combinación de cuatro posibles picos. Al realizar la simulación en OriginPro 8.5[®] se obtienen, efectivamente, cuatro picos; de los cuales el de en medio es el más grande y el más cercano al centro de pico en 22.35° , tal como se puede observar en la Figura 30. Se obtuvieron datos de ángulo de difracción (2θ) y ancho medio de pico, aplicando la ecuación de Debye – Scherrer. Los diámetros de cristal encontrados se resumen en la Tabla 10.

Se observan variaciones en los tamaños de cristal para muestras con el mismo tiempo de molienda mecánica. Se encontró que el tamaño de cristal calculado con este pico es menor al reportado por el pico en 9.88° . Sin embargo, este pico presenta mayores tamaños de cristal en las muestras con molienda mecánica de 15 minutos.

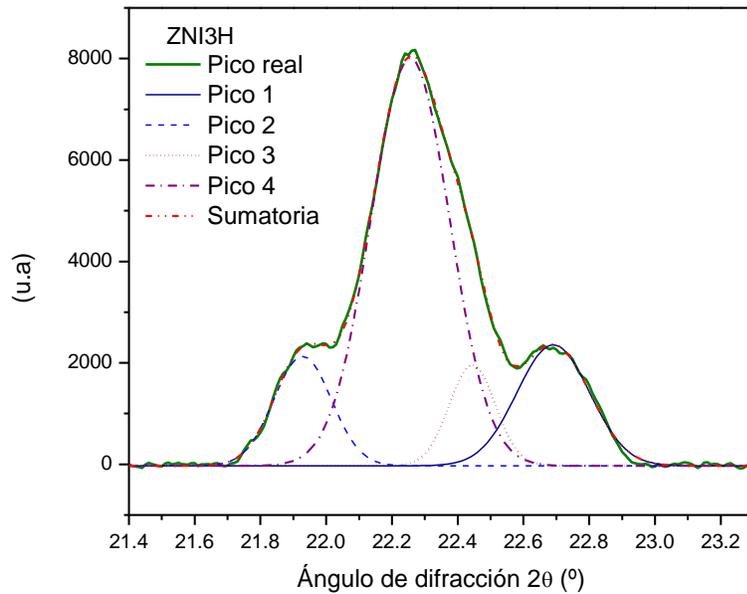


Figura 30.- Pico en $2\theta = 22.35^\circ \pm 0.11$ de la muestra ZNMI3H

Tabla 10.- Diámetros de cristal para los picos en $2\theta = 22.35^\circ \pm 0.11$.

| Muestra | 2θ (°) | Altura de pico | Ancho de pico (°) | Diámetro de cristal (nm) |
|---------|---------------|----------------|-------------------|--------------------------|
| ZNMI15 | 22.35 | 7949.00 | 0.2665 | 30.37 |
| ZNMI3H | 22.25 | 8010.00 | 0.2892 | 27.98 |
| ZNM15 | 22.43 | 6476.00 | 0.2430 | 33.31 |
| ZNM3H | 22.25 | 6915.00 | 0.2741 | 29.52 |

Picos en $2\theta = 25.7^\circ \pm 0.11$.

Los picos en $2\theta = 25.7^\circ$ no muestran un traslape de picos. Sin embargo, se observaron irregularidades en el pico que deforman en cierto grado su simetría. Por ello, se realizó también una simulación en OriginPro 8.5®, resultando el pico mostrado en la Figura 31.

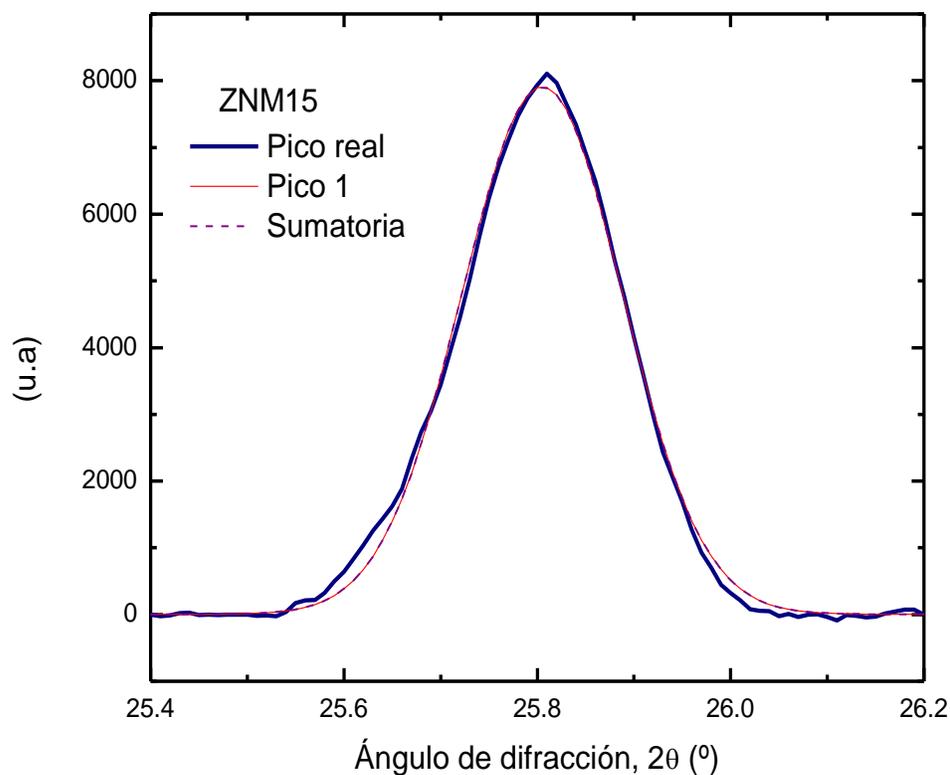


Figura 31.- Pico en $2\theta = 25.7^\circ \pm 0.11$ de la muestra ZNM15.

Se realizó el cálculo del tamaño de cristal con la ecuación de Debye - Scherrer. Los resultados se reportan en la Tabla 11.

Tabla 11.- Diámetros de cristal para los picos en $2\theta = 25.7^\circ \pm 0.11$.

| Muestra | 2θ (°) | Altura de pico | Ancho de pico (°) | Diámetro de cristal (nm) |
|---------|---------------|----------------|-------------------|--------------------------|
| ZNMI15 | 25.70 | 8085.00 | 0.1973 | 41.28 |
| ZNMI3H | 25.61 | 8528.00 | 0.2041 | 39.90 |
| ZNM15 | 25.80 | 7891.00 | 0.1975 | 41.27 |
| ZNM3H | 25.63 | 8528.00 | 0.2012 | 40.47 |

El pico reporta valores un tanto cercanos. Sin embargo, se presenta la misma tendencia que los picos anteriores, en la cual las muestras con molienda mecánica de 15 min tienen mayores diámetros de cristal que las de 3 horas.

Tamaño de cristal promedio.

Con el objeto de poder visualizar un resultado único de tamaño de partícula se calculó el tamaño de cristal promedio para cada muestra. Los resultados se condensaron en la Tabla 12.

Tabla 12.- Diámetro de cristal promedio.

| Muestra | 2θ (°) | Altura de pico | Ancho de pico (°) | Diámetro de cristal (nm) | Diámetro de cristal promedio (nm) | Desviación estándar |
|---------|---------------|----------------|-------------------|--------------------------|-----------------------------------|---------------------|
| ZNMI15 | 9.91 | 17812.00 | 0.1535 | 51.92 | 41.19 | 0.8344 |
| | 22.35 | 7949.00 | 0.2665 | 30.37 | | |
| | 25.70 | 8085.00 | 0.1973 | 41.28 | | |
| ZNMI3H | 9.78 | 9091.00 | 0.1909 | 41.75 | 36.54 | 0.7425 |
| | 22.25 | 8010.00 | 0.2892 | 27.98 | | |
| | 25.61 | 8528.00 | 0.2041 | 39.90 | | |
| ZNM15 | 9.97 | 5680.00 | 0.1754 | 45.44 | 40.01 | 0.8344 |
| | 22.43 | 6476.00 | 0.2430 | 33.31 | | |
| | 25.80 | 7891.00 | 0.1975 | 41.27 | | |
| ZNM3H | 9.80 | 10228.00 | 0.1863 | 42.78 | 37.59 | 0.7425 |
| | 22.25 | 6915.00 | 0.2741 | 29.52 | | |
| | 25.63 | 8528.00 | 0.2012 | 40.47 | | |

Las muestras con el mismo tiempo de molienda mecánica coincidieron con valores muy cercanos de tamaño de cristal. Dicha variación se debe a las tensiones provocadas por el tratamiento hecho a las muestras intercambiadas con Níquel. Sin embargo, la presencia de Níquel no afecta el tamaño de cristal de la zeolita.

Se observó que las muestras con 15 minutos de molienda mecánica tienen mayores tamaños de cristal que las muestras a 3 horas. Con esto, se confirma que el tiempo de molienda mecánica influye en el tamaño de cristal.

4.5.- Degradación fotocatalítica del colorante azoico Blue 69

Se realizaron cuatro experimentos, uno para cada muestra de zeolita natural. La reacción de degradación fotocatalítica se realizó durante 80 minutos, tomando alícuotas al inicio de reacción y, después, cada 20 minutos para obtener el espectro correspondiente.

Las diferentes muestras de zeolita natural mostraron gran actividad al romper el grupo azo del colorante RB69. La Figura 32 muestra la disminución de la absorbancia en los máximos correspondientes del colorante azo (320 y 605 nm), por la formación de intermediarios y por el agotamiento de la materia orgánica total.

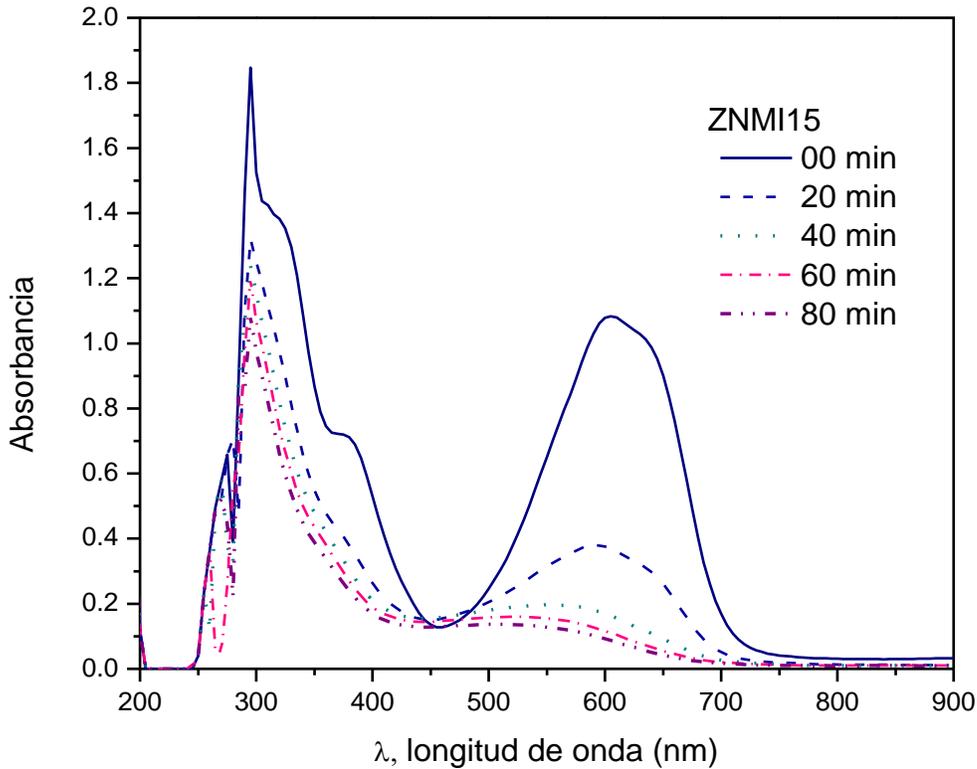


Figura 32.- Degradación del colorante azoico Blue 69

Se leyeron los datos de absorbancia, a 320 y 605 nm, en cada experimento y se tabularon respecto al tiempo de reacción, tal como se muestra en la Tabla 13.

Tabla 13.- Datos de absorbancia del colorante RB69 respecto al tiempo de irradiación

| t (min) | Absorbancia | | | | | | | |
|---------|-------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | ZNM15 | | ZNM3H | | ZNMI15 | | ZNMI3H | |
| | 320 nm | 605 nm | 320 nm | 605 nm | 320 nm | 605 nm | 320 nm | 605 nm |
| 0 | 1.37 | 1.088 | 1.352 | 1.011 | 1.382 | 1.083 | 1.408 | 1.12 |
| 20 | 0.999 | 0.411 | 0.995 | 0.398 | 0.972 | 0.37 | 0.958 | 0.327 |
| 40 | 0.832 | 0.182 | 0.847 | 0.195 | 0.822 | 0.162 | 0.817 | 0.173 |
| 60 | 0.766 | 0.123 | 0.771 | 0.136 | 0.739 | 0.11 | 0.736 | 0.126 |
| 80 | 0.708 | 0.098 | 0.711 | 0.109 | 0.66 | 0.087 | 0.675 | 0.102 |

Se procedió a calcular concentraciones con la curva de calibración obtenida experimentalmente. Para ello se utilizó la Ecuación (6) para 320 nm y (7) para 605 nm. Los datos obtenidos se muestran en la Tabla 14.

Tabla 14.- Datos de concentración del colorante RB69 respecto al tiempo de irradiación.

| t (min) | Concentración (ppm) de RB69 | | | | | | | |
|---------|-----------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | ZNM15 | | ZNM3H | | ZNMI15 | | ZNMI3H | |
| | 320 nm | 605 nm | 320 nm | 605 nm | 320 nm | 605 nm | 320 nm | 605 nm |
| 0 | 88.583 | 80.415 | 87.394 | 74.459 | 89.376 | 80.028 | 91.093 | 82.889 |
| 20 | 64.079 | 28.056 | 63.814 | 27.05 | 62.295 | 24.885 | 61.371 | 21.559 |
| 40 | 53.048 | 10.345 | 54.039 | 11.35 | 52.388 | 8.7981 | 52.057 | 9.6489 |
| 60 | 48.689 | 5.7819 | 49.019 | 6.7873 | 46.906 | 4.7765 | 46.707 | 6.0139 |
| 80 | 44.858 | 3.8484 | 45.056 | 4.6991 | 41.688 | 2.9977 | 42.678 | 4.1578 |

Una vez obtenidas las concentraciones respecto al tiempo se obtuvo la relación C/C_0 (Concentración entre concentración inicial) como se muestra en la Tabla 15. Es importante recordar que el grupo azo del colorante absorbe a 605 nm de longitud de onda, y que los grupos aromáticos a 320 nm (Orozco, 2008). Se afirma que la disminución de concentración del grupo azo es decoloración, y la disminución de concentración de los grupos aromáticos es degradación (Gutierrez Diaz, 2014).

Tabla 15.- Relación C/Co del colorante RB69 respecto al tiempo de irradiación.

| t (min) | C/Co | | | | | | | |
|---------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | ZNM15 | | ZNM3H | | ZNMI15 | | ZNMI3H | |
| | 320 nm | 605 nm |
| 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 20 | 0.7234 | 0.3489 | 0.7302 | 0.3633 | 0.697 | 0.311 | 0.6737 | 0.2601 |
| 40 | 0.5989 | 0.1286 | 0.6183 | 0.1524 | 0.5862 | 0.1099 | 0.5715 | 0.1164 |
| 60 | 0.5496 | 0.0719 | 0.5609 | 0.0912 | 0.5248 | 0.0597 | 0.5127 | 0.0726 |
| 80 | 0.5064 | 0.0479 | 0.5156 | 0.0631 | 0.4664 | 0.0375 | 0.4685 | 0.0502 |

Obtenidos los datos de la Tabla 15, se procedió a graficar. La Figura 33 muestra la relación C/Co a 320 nm (degradación) y la Figura 34 a 605 nm (decoloración).

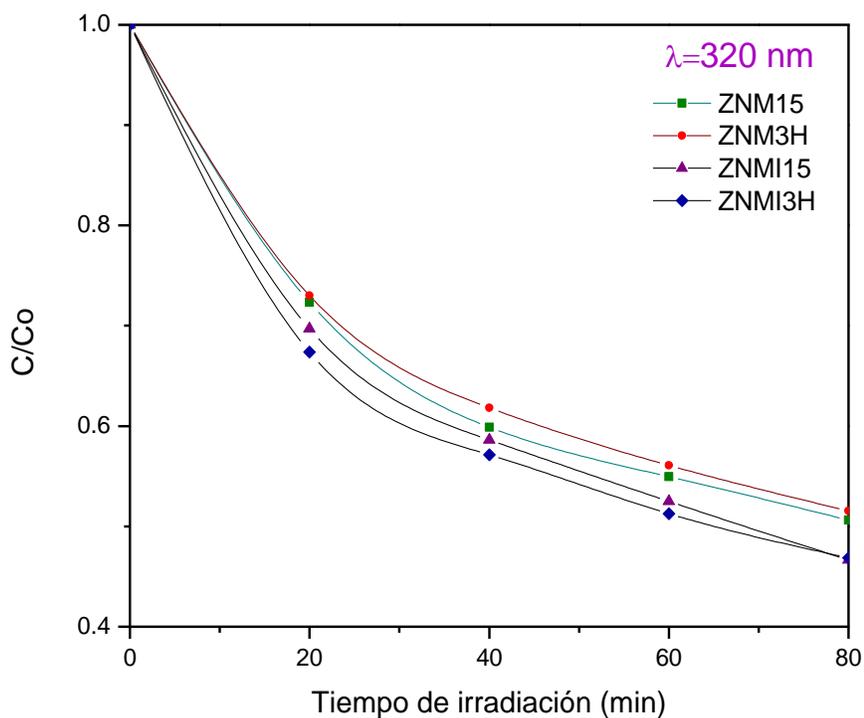


Figura 33.- Degradación de los grupos aromáticos del colorante.

Experimentos realizados con 200 mL de solución de RB69 con pH = 2.5 ajustado con HCl 0.1 M, usando zeolita natural como catalizador, con las variaciones y modificaciones especificadas, y 1 mL de H₂O₂ como agente de oxidación de reacción.

De acuerdo a lo observado en la Figura 33, las curvas de degradación obtenidas con las muestras ZNMI15 y ZNMI3H registran menores valores de C/Co; por el contrario de las curvas obtenidas con ZNM15 y ZNM3H, ya que el intercambio iónico con Ni produjo mejores resultados de degradación ($\lambda = 320$ nm) con valores finales de C/Co menores a 0.5 en 80 min de irradiación. En cuanto al comportamiento de las curvas de degradación, al final de la reacción, la muestra ZNI15 presentó valores similares a ZNMI3H (ZNMI15 con C/Co= 0.4664, y ZNMI3H con C/Co=0.4685).

Este comportamiento final podría deberse a una saturación de compuestos productos de la degradación del colorante RB69 en los sitios activos de ZNMI3H (cavidades que contienen al Ni y otros cationes que catalizan la formación de radicales oxidantes), ya que al presentar mayor área superficial por poseer un tamaño de cristal menor a ZNMI15 agota con mayor rapidez sus sitios activos adsorbiendo tanto reactantes como productos de la reacción.

Para la Figura 34, se obtuvieron los datos de remoción de color (1- C/Co) en tiempo real, utilizando los datos a 605 nm, tal como se ve en la Tabla 16.

Tabla 16.- Remoción del colorante respecto al tiempo de irradiación.

| t (min) | Remoción (1 - C/Co) | | | |
|---------|---------------------|--------|--------|--------|
| | ZNM15 | ZNM3H | ZNMI15 | ZNMI3H |
| | 605 nm | 605 nm | 605 nm | 605 nm |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 20 | 0.6511 | 0.6367 | 0.689 | 0.7399 |
| 40 | 0.8714 | 0.8476 | 0.8901 | 0.8836 |
| 60 | 0.9281 | 0.9088 | 0.9403 | 0.9274 |
| 80 | 0.9521 | 0.9369 | 0.9625 | 0.9498 |

En dicha figura, se observa un comportamiento similar al observado en la Figura 33 (Degradación). Los valores finales de C/Co son menores en ZNMI15 (ZNMI15 con C/Co=0.0375

y ZNMI3H con $C/Co=0.0502$). Esta vez existe una diferencia ligeramente mayor entre ambas muestras de zeolita natural intercambiada. Esto se debe posiblemente a la saturación de los sitios activos de la zeolita con los productos de la degradación del colorante (Hernández Espinoza, 1994), impidiendo la adsorción del RB69 y así catalizar el rompimiento del enlace azoico.

Dicha saturación sucede más rápido en las muestras con 3 horas de molienda debido a que poseen menor tamaño de grano y una consecuente mayor área superficial respecto a las muestras con 15 minutos de molienda mecánica. Al tener mayor área superficial se presenta una mayor rapidez de degradación debido a la cantidad de sus sitios activos expuestos, ya que adsorbe con mayor velocidad que las muestras con menor área superficial (Hernández Espinoza, 1994)

Se tienen valores altos de remoción (arriba de 0.9), lo que se traduce en una buena decoloración por parte de todas las muestras siendo ZNMI15 la que mayor remoción alcanzó (0.9625) en el tiempo de reacción.

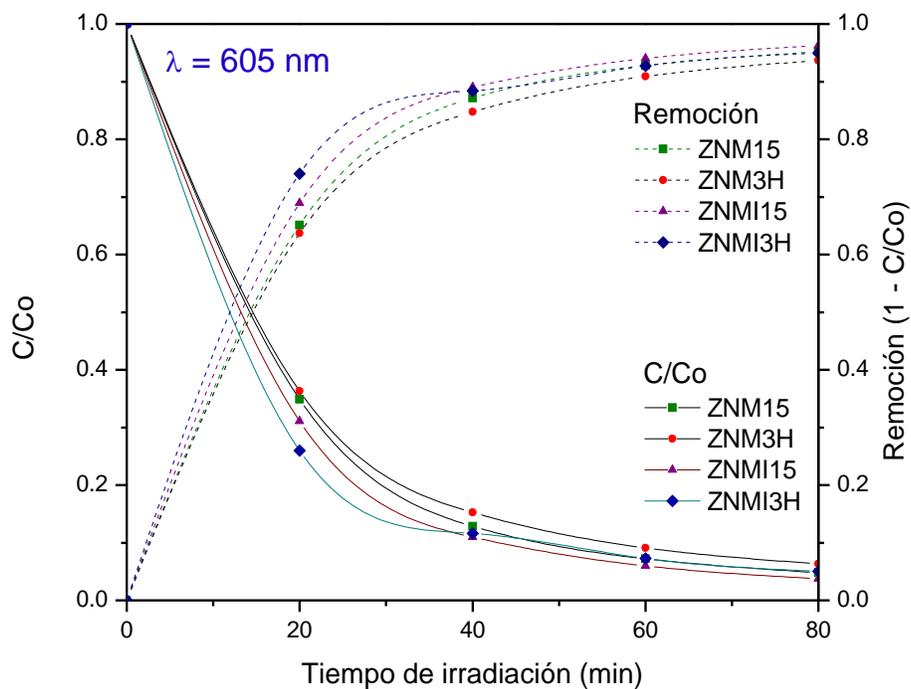


Figura 34.- Decoloración de la solución (degradación del grupo azo).

Capítulo 5.- Conclusiones

En el presente trabajo se utilizó una zeolita natural proveniente de Catano – Etna, Oaxaca. Se estudiaron los efectos de la molienda mecánica y el intercambio iónico con Níquel en la degradación del colorante azoico Reactive Blue 69 (RB69). En la experimentación, las muestras intercambiadas con Níquel (ZNMI3H y ZNMI15) presentaron mejores resultados de decoloración y degradación del colorante azo RB69 con las dos condiciones de molienda establecidas. Por el contrario, las muestras sin intercambio iónico tuvieron un menor grado de decoloración y degradación, respectivamente.

En la degradación total del colorante, se observó claramente la diferencia entre muestras intercambiadas y no intercambiadas. Se alcanzaron valores de C/C_0 de hasta 0.4664 (valor de ZNMI15), se nota un menor grado de degradación (ya que la decoloración con la misma muestra tuvo valor de C/C_0 de 0.0375). Esto indica que faltaron condiciones (ya sea mayor tiempo, control de temperatura, concentración de peróxido de hidrógeno o de zeolita natural, pH, preparación de la zeolita, etc.) para completar la degradación de los grupos aromáticos. Sin embargo, una investigación sobre la fotodegradación del RB69 reporta valores de eliminación del colorante de hasta 40% utilizando TiO_2 dopado con hierro y manganeso (Gutierrez Diaz, 2014) dando pie a la superioridad de zeolitas naturales como catalizadores. La decoloración del RB69, que se llevó a cabo mediante el rompimiento del grupo azo, mostró una diferencia notoria entre las muestras ZNM3H (con el menor valor de Remoción = 0.9369) y ZNMI15 (con el valor más alto de Remoción = 0.9625), dando indicios de la eficiencia ligeramente superior de las zeolitas intercambiadas con Níquel. Sin embargo, las muestras ZNM15 y ZNMI3H fueron iguales en la decoloración de muestras con RB69. Este hecho se explicaría mejor con los efectos de la molienda mecánica.

Respecto al tiempo de molienda mecánica, se observó que para tiempos cortos influye en la degradación del colorante. En la degradación del colorante cuando se comparan las muestras intercambiadas entre sí, y las no intercambiadas, se nota que las muestras con molienda a 15 minutos (ZNMI15 y ZNM15) tienen mejores resultados que las muestras a 3 horas (ZNMI3H y ZNM3H), respectivamente. En lo que se refiere a la decoloración de RB69 se observa un

comportamiento similar al anterior. Con lo que se concluye que menores tiempos de molienda favorecen la actividad catalítica de la zeolita en la decoloración y degradación del RB69.

De los análisis realizados por microscopía electrónica de barrido a las muestras ZNM15 y ZNM3H en la sección 4.1, se observa una notable disminución del tamaño de partícula promedio al aumentar el tiempo de molienda. En partículas pequeñas (del orden de 40 μm) se observa que la muestra no intercambiada a 15 minutos de molienda posee un tamaño de cristal mayor a la de 3 horas, reforzando la teoría de que a mayor tiempo de molienda, menor tamaño de cristal. Por lo anterior, se concluye que el tamaño de partícula promedio está en función del tiempo de molienda.

De los análisis realizados a los difractogramas obtenidos por DRX, se observaron valores muy similares de tamaño de cristal. Se concluye que para disminuir el tamaño de cristal se necesitan mayores tiempos de molienda mecánica. También se observan diferencias de alrededor de 1 nm entre los valores de tamaño de cristal promedio de las muestras con el mismo tiempo de molienda. Valores reportados por el método de Debye - Scherrer:

- ZNM15 con $L = 40.01 \text{ nm}$.
- ZNI15 con $L = 41.19 \text{ nm}$.
- ZNM3H con $L = 37.59 \text{ nm}$.
- ZNI3H con $L = 36.54 \text{ nm}$.

De acuerdo con la literatura (Martínez Lozano, 2007), este fenómeno se explica por las tensiones existentes en las muestras intercambiadas, afectando la distancia interplanar del cristal y resultando en una variación en el ensanchamiento de los picos. Dichas tensiones fueron provocadas, posiblemente, por el tratamiento de intercambio iónico. Aunado a esto, están los errores de medición de los equipos.

Se concluye que el tiempo de molienda repercute en el tamaño de cristal y que el intercambio iónico con Níquel no afecta dicho tamaño, pero si favorece la degradación y decoloración del colorante azo en estudio. La zeolita natural es un catalizador apropiado para utilizarse en fotocatalisis, ya que provee de varios cationes intercambiables (varios de ellos semiconductores) contenidos en su estructura.

Bibliografía

- [1] Acosta García, L. (2009). Proceso Foto-Fentom de oxidación química para el tratamiento de aguas industriales. *Madrid: Universidad Carlos III de Madrid*, pág 12 - 18.
- [2] Adilson Curi, W. J. (2006). Las Zeolitas y su Aplicación en la Descontaminación de Efluentes Mineros. *Brasil : Universidad Federal de Ouro Preto*, pág 7 - 11.
- [3] Afirm Group. (2003). Documento/Manual de Química, pág 11 - 13.
- [4] Aguilar Martinez, O. (2010). Remoción de colorantes de la industrial textil. *D.F. México: Universidad Autónoma Metropolitana*, pág 4 - 7.
- [5] Aparicio Ceja, G. G. (2010). Utilidad en la difracción de rayos X. *Mundo Nano*, pág 62 - 72.
- [6] Arango Ruíz, A. (2009). Remoción del colorante azoico amaranto de soluciones acuosas mediante electrocoagulación. *Revista Lasallista de Investigación*, pág 31 - 33.
- [7] Bascuñán, C., & Campos, E. (2003). Zeolitas naturales y sintéticas para las industrias petroquímica y agropecuaria. *Elementos*, pág 13 - 18.
- [8] Bautista Suárez, L. (2011). Degradación de colorantes (Azul de Metileno) por métodos electroquímicos. *Orizaba, Veracruz: Universidad Veracruzana*, pág 22 - 36.
- [9] Betancourth, D. G. (2010). Análisis por Difracción de Rayos X de rocas provenientes de región esmeraldífera. *Scientia et Technica Año XVI*, pág 257-259.
- [10] Beyer, H., & Walter, W. (1987). Manual de Química Orgánica. *España: Editorial Reverté S.A.* pág 37 - 50.
- [11] Blanco Yorca, A. (2012). Procesos electroquímicos de oxidación avanzada aplicados a la recuperación de aguas contaminadas con el colorante azoico Direct Yellow-4. *Barcelona, España: Universitat de Barcelona*, pág 38 - 46.

- [12] Breña Oré, E. F. (2012). Química Orgánica III. *Perú: Universidad Nacional de Ingeniería*, pág 25 - 32.
- [13] Calleja Cortés, A. (2009). Importancia de las zeolitas. *Salamanca: Universidad de Salamanca*, pág 25 - 32.
- [14] Casas Montez, L. N. (2010). Tratamiento de efluentes de la industria textil. *D.F., México: Universidad Autónoma Metropolitana*, pág 12 - 13.
- [15] Cervantes, F. (2008). Reducción de colorantes azo por distintos grupos microbianos en consorcios anaerobios. *San Luis Potosí: Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica*, pág 10.
- [16] Clavijo, J. (2013). Caracterización de materiales a través de medidas de microscopía electrónica de barrido (SEM). *Revista Elementos*, pág 133-146.
- [17] Costrafreda, M. J. (2014). Tectosilicatos con características especiales: las Zeolitas Naturales. *Madrid: Universidad Politécnica de Madrid*, pág 5 - 8.
- [18] Cruz, A. (2001). Biodegradación del colorante Azul Disperso 79. *D.F., México: Universidad Nacional Autónoma de México*, pág 9 - 15.
- [19] Cubillos, J. A. (2007). Estudio DRX en materiales catalizadores Cu-Ni-SiO₂ para hidrogenación de aceite de soya. Desarrollo y estructura de actividad catalítica. *Revista Colombiana de Química Vol. 36 No. 3*, pág 12 - 20.
- [20] Daintith, J. (2004). Oxford Dictionary of Chemistry. *Oxford University Press*, pág 63.
- [21] Diaz Nava y colaboradores, M. d. (2003). Evaluación de las capacidades de intercambio catiónico de los minerales zeolíticas de los estados de Chihuahua y Oaxaca. *3º Congreso Mexicano de Zeolitas Naturales*, pág 26 - 37.
- [22] Domenzain G., J. (2016). Desarrollo de un nuevo Proceso de Oxidación Avanzada para la degradación de compuestos orgánicos presentes en efluentes líquidos. *Ciudad de México: IPN - ESIQIE*, pág 14 - 21.

- [23] Espontáneos, A. (2014). Degradación de colorantes (Azul de metileno) por reacción de Fenton Electroquímico, pág 7 - 11.
- [24] ETPI. (2007). The textile sector. Environmental Report. *Karachi, Pakistán: Environmental Technology Program for Inustry*, pág 8 - 10.
- [25] Fernández Saez, J. (2011). Aplicación de la cromatografía de gases/espectrometría de masas al análisis de muestras procedentes de la degradación electroquímica del colorante azoico Proción MX-2R. *Valencia, España: Universitat Politècnica de Valencia*, pág 21 - 32.
- [26] Flores Torres, G. E. (2004). Evaluación de la contaminación generada por el vertido de aguas residuales provenientes de la industria textil en Zinapecuaro, Michoacán . *Distrito Federal: ESIT-IPN*, pág 10 - 15.
- [27] Garcés Giraldo, E. A. (2004). Fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. *Revista Lasallista de Investigación*, pág 83 - 92.
- [28] García Ruíz, M. (2013). Procesos de separacion por membranas y adsorción. *Mexico, D.F.: ESIQIE-IPN*, pág 11 - 18.
- [29] García, S. G. (2014). Reformado de hidrocarburos logísticos sobre catalizadores de NiAl₂O₄ de prestaciones mejoradas. *España: Universidad del País Vasco*, pág 12 - 21.
- [30] Garzón Jiménez, R. C. (2009). Cinética de degradacion de colorantes textiles de diferentes clases químicas por hongos y bacterias inmovilizados sobre fibra de Agave tequilana Webber var. Azul. *Bogotá: Pontificia Universidad Javeriana*, pág 16 - 18.
- [31] Gómez Martín, J. (2001). Síntesis, caracterización y aplicaciones catalíticas de zeolitas básicas. *Madrid: Universidad Complutense De Madrid*, pág 11 - 13.
- [32] Gonzáles Gutiérrez, L. (2006). Estudio de la degradación de un colorante azo rojo reactivo en un biorreactoranaerobio de flujo ascendente. *Celaya: Instituto Tecnológico de Celaya*, pág 17 - 20.

- [33] Greenpeace México. (25 de 05 de 2015). *Campañas: Greenpeace México*. Obtenido de Greenpeace México: <http://www.greenpeace.org/mexico/es/Campanas/Toxicos/Contaminacion-de-nuestros-rios/detox/Las-once-sustancias-quimicas-a-eliminar/>
- [34] Gutierrez Diaz, M. A. (2014). Fotodecoloración de Azul Reactivo 69 como contaminante modelo en soluciones acuosas empleando materiales mesoporosos de titania impregnados con hierro (TiO₂/Fe) o con manganeso (TiO₂/Mn) sintetizados en el laboratorio. *Mexico, D.F.: UNAM*, pág 15 - 21, 67 - 70.
- [35] Hernández Enriquez, J. M. (2008). Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de N-TiO₂ – Anatasa . *D.F., México: CINVESTAV - IPN* . pág 12 - 18
- [36] Hernandez Espinoza, J. M. (1994). Adsorción de gases en zeolitas. *UAM - Iztapalapa, Ciudad de México*, pág 10-14.
- [37] Hernández, F. R. (2005). Evaluación de la porosidad de zeolitas naturales por medio de curvas diferenciales de adsorción. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, pág 71-81.
- [38] INIFAP. (2013). Zeolita Natural. *Celaya, Guanajuato: SAGARPA*, pág 7 - 8.
- [39] Intercambio Ionico-Tesis. (s.f.). Recuperado el 04 de 06 de 2015, de <http://tesis.uson.mx/digital/tesis/docs/22193/Capitulo3.pdf>
- [40] J. D. Seader, y. c. (2011). Separation Process Principles; Chemical and Biochemical Operations. *Estados Unidos: John Wiley and Sons. Inc*, pág 214 - 219.
- [41] Jaramillo P, C. A., & Taborda O, G. (2006). La fotocatalisis: aspectos fundamentales para una buena remoción de contaminantes. *Universidad de Caldas*, pág 71 - 88.
- [42] Klages, F. (1968). Tratado de Química Orgánica: Tomo III Campos Especiales. *Zaragoza, España: Reverté S.A.* pág 315 - 320
- [43] Lenntech. (20 de 01 de 2017). Obtenido de Lenntech: <http://www.lenntech.es/periodica/elementos/ni.htm#ixzz4XeQ2HIGg>

- [44] Leyva Ramos y colaboradores, R. (2003). Efecto del pH y temperatura en el intercambio iónico de Ag (I) en solución acuosa sobre clinoptilolita. *3º Congreso Mexicano de Zeolitas Naturales*, pág 18 - 22.
- [45] López Romero, M. H. (2010). Propiedades fisico-químicas de la clinoptilolita tratada con fertilizantes a usar como aditivo en el cultivo de *Pleurotus ostreatus*. *Terra Latinoamericana Vol. 28 No. 3*. pág 22 - 28
- [46] Martin, N., & Maubert, A. M. (2006). Evaluación de los intercambios iónicos en una zeolita natural mexicana para la separación de N₂-O₂ en el aire atmosférico. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, pág 119-129.
- [47] Martínez Lozano, G. (2007). Análisis de parámetros microestructurales: tamaño de cristalita y microdeformación de compuestos tipo hidrotalcita de cobalto. *D.F.: ESFM-IPN*, pág 18 - 26.
- [48] Melgoza Aleman, R. M. (2005). Biodegradación del Colorante Azo Azul Disperso 79 en un Reactor Discontinuo Secuencial Bajo Ambientes Anaerobios/Aerobios. *Revista CENIC, Ciencias Biológicas, Vol 36*. pág 10 - 18.
- [49] Moeller Chavez, G. E., & Garzón Zuñiga, M. A. (2003). Desarrollo de tecnologías no convencionales para el tratamiento de efluentes de la fabricación de colorantes del tipo azo. *Anuario IMTA*, pág 77-85.
- [50] Montes-Luna (2015). Caracterización de clinoptilolita natural y modificada con Ca⁺ por distintos métodos fisico-químicos para su posible aplicación en separación de gases. *"Superficies y Vacío" Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales*, pág 5-11.
- [51] Olgún Gutiérrez, M. T. (2010). Intercambiadores iónicos y adsorbentes de interés en procesos. *Contribuciones del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares al avance de la Ciencia y la Tecnología en México*, pág 279.

- [52] Orozco, S. L. (2008). Effect of iron salt on the color removal of water containing the azo-dye reactive blue 69 using photo-assisted Fe(II)/H₂O₂ and Fe(III)/H₂O₂ systems. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, pág 144-149.
- [53] Palomino Downham, G. (2012). Resinas de intercambio iónico: Desarrollo tecnológico aplicado para la eliminación de olor del metanol puro. *Tecnología, Ciencias, Educación*, pág 24-35.
- [54] Parada Gómez, Á. M., & Pelupessy, W. (2006). Los efectos ambientales de la cadena global de prendas de vestir en Costa Rica. *Revista Iberoamericana de Economía Ecológica Vol. 3*, pág 63 - 79.
- [55] Pearce. (2003). The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review. *Dyes and Pigments*, pág 179-196.
- [56] Pedraza Chan, M. S. (2006). Biodegradación de colorantes azo bajo condiciones reductoras por bacterias gram - negativas mesofílicas aisladas de diversos ambientes. *Puebla, Puebla: Instituto de Ciencias Benemérita Universidad Autónoma de Puebla*, pág 14 - 26.
- [57] Piña Mondragón, S. (2007). Decoloración biológica del colorante azul directo 2 en un filtro anaerobio/aerobio. *D.F., México: Universidad Nacional Autónoma de México*, pág 17 - 23.
- [58] Rodríguez Fuentes, G. (2004). Eliminación de metales tóxicos mediante zeolitas naturales. *Habana, Cuba: Universidad de La Habana*, pág 14 - 19.
- [59] Ruiz Muñoz, G. (2010). Fotólisis homogénea de 2-,3-, y 4-nitrofenol. *Madrid: Universidad Carlos III de Madrid*, pág 20 - 25.
- [60] Skoog, D. A. (2008). Principios de Análisis Instrumental, Sexta Edición. *México: Cengage Learning*, pág 452 - 468.
- [61] Treacy, M. M., & Higgins, J. B. (2001). Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites. *ELSEVIER*, pág 25 - 41.

[62] Walters, A. (2005). El tratamiento de textiles y sus repercusiones ambientales. *Greenpeace*, pág 16-24.

[63] Zuleta Correa, A. (2013). Evaluación del proceso de degradación de un colorante sintético tipo azo mediante un sistema de fermentación en estado sólido. *Medellín, Colombia: Universidad Nacional de Colombia*, pág 24 - 35.