



SEP

SES

TecNM

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA

**“PARÁMETROS TERMODINÁMICOS EN LA REMOCIÓN SIMULTÁNEA
DE CADMIO-NARANJA DE METILO EN SOLUCIÓN ACUOSA
UTILIZANDO ZEOLITA NATURAL ACONDICIONADA CON PARTÍCULAS
DE HIERRO”**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTORA EN CIENCIAS AMBIENTALES**

PRESENTA:

EVELYN GUADALUPE XINGU CONTRERAS

No. CONTROL: 0528D1126

DIRECTOR DE TESIS:

DRA. GENOVEVA GARCÍA ROSALES

CO-DIRECTOR DE TESIS

DR. AGUSTÍN CABRAL PRIETO

Metepec, Estado de México a enero 2020.



EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Toluca

"2019, Año del Caudillo del Sur, Emiliano Zapata"

Metepec, Edo. de México., **12/diciembre/2019**

**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN
DEPI-395-1155-2019**

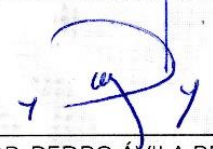
DR. JOSÉ LUIS GARCÍA RIVAS
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
PRESENTE

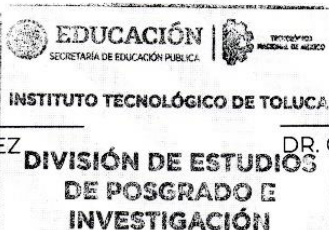
Por este medio comunicamos a usted que la comisión Revisora designada para analizar la tesis denominada "PARÁMETROS TERMODINÁMICOS EN LA REMOCIÓN SIMULTANEA DE CADMIO-NARANJA DE METILO EN SOLUCIÓN ACUOSA UTILIZANDO ZEOLITA NATURAL ACONDICIONADA CON PARTÍCULAS DE HIERRO", que como parte de los requisitos para obtener el grado académico de Doctora en Ciencias Ambientales presenta la **C. EVELYN GUADALUPE XINGU CONTRERAS** con número de control 0528D1126 para sustentar el acto de Recepción Profesional, ha dictaminado que dicho trabajo reúne las características de contenido y calidad para proceder a la impresión del mismo.

ATENTAMENTE

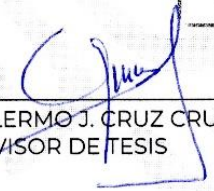

DRA. GENOVEVA GARCÍA ROSALES
DIRECTORA DE TESIS

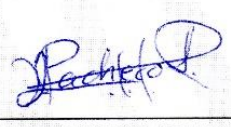

DR. AGUSTÍN CABRAL PRIETO
CO-DIRECTOR DE TESIS


DR. PEDRO ÁVILA PÉREZ
REVISOR DE TESIS




DR. CELSO HERNÁNDEZ TENORIO
REVISOR DE TESIS


DR. GUILLERMO J. CRUZ CRUZ
REVISOR DE TESIS


DR. JUAN HORACIO PACHECO SÁNCHEZ
REVISOR DE TESIS



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



Número de registro: RPIL-072
Fecha de inicio: 2017-04-10
Término de la certificación: 2021-04-10



EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Toluca

"2019, Año del Caudillo del Sur, Emiliano Zapata"

Metepec, Edo. de México., 16/diciembre/2019

**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN**
DEPI-395-1171-2019

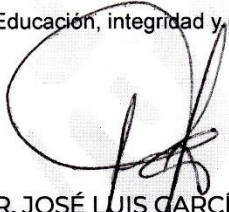
C. EVELYN GUADALUPE XINGU CONTRERAS
CANDIDATO AL GRADO DE DOCTORA EN
CIENCIAS AMBIENTALES
P R E S E N T E

De acuerdo con el Reglamento de Titulación del Sistema Nacional de Educación Superior Tecnológica dependiente de la Subsecretaría de Educación Superior de la Secretaría de Educación Pública y habiendo cumplido con todas las indicaciones que la comisión revisora realizó con respecto a su trabajo de Tesis titulado **"PARÁMETROS TERMODINÁMICOS EN LA REMOCIÓN SIMULTÁNEA DE CADMIO-NARANJA DE METILO EN SOLUCIÓN ACUOSA UTILIZANDO ZEOLITA NATURAL ACONDICIONADA CON PARTÍCULAS DE HIERRO"**, la División de Estudios de Posgrado e Investigación concede autorización para que proceda a la impresión del mismo

Sin más por el momento, quedo de usted.

ATENTAMENTE

" Educación, integridad y ciencia"


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



JLGR/IMAB



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



Número de registro: RPrIL-072
Fecha de inicio: 2017-04-10
Término de la certificación: 2021-04-10



AGRADECIMIENTOS

El desarrollo de esta tesis no lo puedo catalogar como algo fácil pero lo que sí puedo hacer es agradecer a quienes permitieron que este proyecto concluyera de manera satisfactoria.

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología** (CONACyT) por el apoyo económico brindado mediante la Beca Nacional de Estudios de Posgrado a través del No. de Beca **434981**. Al **Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares** por las facilidades prestadas para la realización del proyecto durante mi estancia doctoral en el **Departamento de Química**. Al **Instituto Tecnológico de Toluca** (ITT) por los recursos otorgados a través del **Departamento de Posgrado** y en el **Laboratorio de Nanotecnología**.

Así mismo, deseo reiterar mi agradecimiento a los siguientes proyectos: **254665** (CONACyT) y CB-505 Etapa III (ININ) a cargo de la Dra. Ma. Teresa Olguín G. y al **5449.14-P** (ITT) a cargo de la Dra. Genoveva García Rosales por el finamiento de recursos otorgados.

Agradezco la confianza de la Dra. Genoveva García Rosales durante mi estancia doctoral. Al Dr. Agustín Cabral Prieto y a la Q. Irma García Sosa por su disposición y quienes con su apoyo, paciencia y dedicación me enseñaron sus valiosos conocimientos y me hicieron crecer día a día profesionalmente y seguir cultivando mis valores.

Al Comité Evaluador integrado por: Dr. Guillermo J. Cruz Cruz, Dr. Pedro Ávila Pérez, Dr. Celso Hernández Tenorio, Dr. Horacio Pacheco Sánchez y Dr. Pedro Ibarra Escutia por sus aportaciones realizadas al proyecto de investigación.

También quiero agradecer a mi familia por sus infinitas palabras de aliento. Finalmente, a mis compañeros del ININ.

DEDICATORIAS

Mi tesis doctoral se la quiero dedicar con todo cariño y amor:

A **Dios** que me ha permitido tener y rodearme de gente maravillosa como lo es mi esposo, mi familia, amigos y compañeros.

A mi esposo **Mario**, a quien tal vez unas palabras no sean suficientes para agradecerle todo el apoyo que me has brindado porque sin duda alguna el tenerte a mi lado es una bendición, y tu ayuda ha sido fundamental. Este proyecto no ha resultado nada fácil; sin embargo, siempre he contado contigo para motivarme y alcanzar mis metas. A mi **Nilita** hermosa quien desde su llegada me ha brindado su amor incondicional.

A mis **padres y hermanos**, por su apoyo constante, por llenar mi vida con sus valiosos consejos. A mi **familia** que sin duda alguna para mí han sido mi motor en todo mi camino, quienes con su amor y apoyo me han hecho sentir especial.

A cada uno de los integrantes de la **Familia Hernández Aguirre** desde los pilares hasta el descendiente más pequeño, porque en ellos he encontrado la calidez de un hogar y su apoyo incondicional.

A mis **compañeros...** En mi larga estancia en el ININ he conocido a muchas personas no quisiera mencionar nombres porque no quiero olvidar a ninguno ya que cada uno me permitió compartir y disfrutar de diversos momentos. Pero también surgió la amistad así que muchas gracias Lupita, Elvira, Yoselin, Karlita, Lili, Dalía, Dayra, Sonia y Edgar.

RESUMEN

En este trabajo se estudió la remoción de naranja de metilo (NM) y cadmio (Cd) en solución acuosa en un sistema individual y binario empleando tres materiales sorbentes: la zeolita natural tipo clinoptilolita homoionizada con sodio (ZCH), nanopartículas de hierro con una estructura núcleo-coraza a base de Fe_2B y Fe^0 , estabilizadas con una delgada capa de maghemita (NPs-Fe) y el composito a base de NPs-Fe y la ZCH (ZCH-NPsFe).

El mejor sistema de remoción de NM fue utilizando las NPs-Fe, lográndose un 100% de remoción para todas las concentraciones iniciales de NM, sin embargo, se obtuvo hasta un 80% de remoción al emplear 100 mg del composito ZCH-NPsFe aunque con un tiempo de contacto de 24 h. La ZCH sola no removió NM. En relación al efecto del pH sobre la remoción del NM se encontró que entre 3 y 10 los porcentajes de remoción fueron $\geq 90\%$. También se determinó que al aumentar la temperatura el tiempo de remoción disminuye. Además se estableció que el principal mecanismo de remoción es la degradación al utilizar NPs-Fe. Por otra parte, se determinó que el proceso de degradación fue endotérmico derivado de la determinación de las energías de activación (E_a). En cuanto a las pruebas de reúso de los materiales sorbentes se estableció que la presencia de oxígeno disminuye el porcentaje y el número de veces que el material puede ser utilizado.

Por su parte, la capacidad máxima de sorción de Cd fue de 23 mg Cd/g para todos los sorbentes empleados. Así mismo, también hubo una dependencia de sorción de Cd en función del pH, por ejemplo, los porcentajes de sorción fueron $\geq 70\%$ para el intervalo de 2 y 11. En cuanto a la cinética de sorción se determinó que las constantes de velocidad aumentaron con el incremento de temperatura y los parámetros termodinámicos (ΔH° , ΔS° y ΔG°) establecieron que el proceso de sorción fue también endotérmico al igual que en el caso de la remoción del NM, las energías requeridas para la degradación y sorción fueron relativamente pequeñas, existiendo una buena afinidad entre el NM y Cd con los materiales sorbentes. Además en algunos casos la sorción fue espontánea.

Finalmente, en la remoción simultánea del NM y del Cd los mejores porcentajes de remoción de estos se obtuvieron al emplear las NPs-Fe. También se determinó que el Cd se remueve más rápido que el NM. El incremento de la temperatura principalmente favoreció la degradación de NM. Una vez más, los parámetros termodinámicos determinaron que se requiere menor energía para la remoción de Cd que la de NM. De acuerdo con los anteriores resultados se puede decir que las NPs-Fe y el composito son una buena opción para la remoción simultánea de NM y Cd.

ABSTRACT

In this work, the removal of methyl orange (MO) and cadmium (Cd) in aqueous solution, individual and simultaneously was studied. Three sorbent materials were used based on a homoionized natural zeolite clinoptilolite with Na^+ ions (ZCH), iron nanoparticles (NPs-Fe) based on a mixture of Fe_2B and Fe^0 , stabilized by a thin shell of maghemite and a composite consisting of NPs-Fe and ZCH (ZCH-NPsFe).

The best sorbent material to remove MO was the NPs-Fe, reaching a 100% removal for all initial concentrations of MO in a contact time of 6 h, however, up to an 80% removal of MO was reached while using 100 mg of the composite ZCH-NPsFe with a contact time of 24h. The ZCH by itself did not remove MO. Concerning the pH effect on the removal of MO, it was found that between 3 and 10 removal percentages $\geq 90\%$ were reached, and the contact time was concomitantly decreased by increasing the temperature of the removal process. Additionally, it was established that the main mechanism of the removal of MO was degradation. On the other hand, it was also established that the degradation of MO was endothermic as derived from the determination of the activation energy (E_a). In relation to the resusability tests of the sorbent materials, it was established that a maximum number of cycles can be reached whenever the degradation process of MO was carried out in absence of dissolved oxygen.

On the other hand, the maximum sorption capacity of Cd was 23 mg Cd/g for all sorbent materials used. As in the previous case, a Cd sorption pH dependence was found. For example, the sorption percentages were $\geq 70\%$ between 2 and 11. Furthermore, from the sorption kinetics the rate constants were estimated and their values increased as the temperature increased, and it was established that the sorption process of Cd was endothermic from the estimated thermodynamic parameters (ΔH° , ΔS° and ΔG°). As in the degradation of MO case the required energies for the degradation and sorption were relatively small, suggesting a good affinity between the MO and Cd with the sorbent materials, occurring in some cases the sorption process of Cd in a spontaneous form.

Finally, when removing MO and Cd simultaneously the best removal material were the NPs-Fe with percentages close to the 100% for all studied conditions. Interestingly, it was found that Cd sorption occurs faster than the degradation of MO for all studied conditions, though the degradation of MO improved by increasing the temperature. Once again, the thermodynamic parameters of the simultaneous removal of MO and Cd indicated that the sorption process of Cd required a lesser amount of energy than the required for the degradation of MO. According with these results both the NPs-Fe and the composite represent a promising option for the simultaneous removal of MO and Cd.

CONTENIDO

Resumen	i
Abstract	iii
Relación de tablas	viii
Relación de figuras	ix
Introducción	1
1. Fundamentos	2
1.1 Contaminación del agua.....	2
1.2 Naranja de metilo (NM).....	2
1.3 Cadmio (Cd).....	3
1.4 Métodos de remoción.....	4
1.4.1 Degradación.....	5
1.4.1.1 Cinética de degradación.....	5
1.4.1.2 Efecto de la concentración y pH iniciales en la degradación.....	6
1.4.2 Sorción.....	7
1.4.2.1 Isotermas de sorción.....	7
1.4.2.2 Cinética de sorción.....	8
1.4.3 Parámetros termodinámicos.....	8
1.5 Materiales utilizados en sorción.....	10
1.5.1 Zeolitas.....	10
1.5.2 Nanopartículas de hierro (NPs-Fe).....	11
1.6 Caracterización de materiales.....	11
1.6.1 Morfología superficial (Microscopía Electrónica de Barrido, MEB).....	11
1.6.2 Composición elemental (Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X, EEDS).....	12
1.6.3 Morfología de las NPs-Fe (Microscopía Electrónica de Transmisión, TEM).....	12
1.6.4 Propiedades magnéticas y químicas (Espectroscopia Mössbauer, EM)....	13
2. Metodología	15

2.1 Acondicionamiento del material zeolítico.....	16
2.2 Obtención de las NPs-Fe sin soporte.....	16
2.3 Obtención de las NPs-Fe soportadas en una zeolita natural tipo clinoptilolita.....	16
2.4 Caracterización: morfología y naturaleza química.....	17
2.4.1 Morfología superficial de los materiales.....	17
2.4.2 Determinación de la composición química elemental.....	17
2.4.3 Morfología de las NPs-Fe con/sin soporte.....	18
2.4.4 Propiedades magnéticas y químicas.....	18
2.5 Pruebas de remoción de NM y Cd.....	18
2.5.1 Remoción de NM o Cd en los sistemas individuales.....	19
2.5.1.1 Remoción del NM o Cd en función de la concentración inicial.....	20
2.5.1.2 Efecto de pH en la remoción de NM o Cd.....	20
2.5.1.3 Cinética de remoción de NM o Cd.....	20
2.5.1.4 Prueba de reúso de los materiales a 30°C en la remoción de NM y Cd...	21
2.5.2 Prueba de remoción en el sistema simultáneo	21
2.5.2.1 Efecto de la concentración inicial en el sistema NM-Cd.....	21
2.5.2.2 Efecto de pH en la remoción simultánea de NM-Cd.....	22
2.5.2.3 Efecto del tiempo en la remoción simultánea de NM-Cd a diferentes temperaturas.....	22
2.5.2.4 Prueba de reúso de los materiales a 30°C en la remoción simultánea de NM-Cd.....	22
2.6 Cuantificación de las concentraciones de los remanentes.....	22
2.6.1 Determinación de la concentración de NM.....	22
2.6.2 Determinación de la concentración de Cd.....	23
3. Resultados y discusión.....	25
3.1 Síntesis de las NPs-Fe.....	25
3.2 Morfología superficial.....	25

3.3 Análisis de la composición elemental.....	28
3.4 Morfología de las NPs-Fe en TEM.....	30
3.5 Propiedades magnéticas y químicas de las NPs-Fe.....	34
3.5.1 Caracterización de NPs-Fe y ZCH-NPsFe antes de la remoción de NM y Cd.....	34
3.5.2 Caracterización de las NPs-Fe después de la remoción de NM.....	37
3.5.3 Caracterización de las NPs-Fe después de la remoción de Cd.....	39
3.5.4 Caracterización de las NPs-Fe después de la remoción de NM-Cd.....	43
3.6 Fases cristalinas presentes en las NPs-Fe.....	46
3.6.1 Caracterización de las NPs-Fe después de la remoción de NM.....	47
3.6.2 Caracterización de las NPs-Fe después de la remoción de Cd.....	49
3.7 Pruebas de remoción en sistemas individuales.....	50
3.7.1 Remoción de NM.....	50
3.7.1.1 Remoción del NM en función de la concentración inicial.....	51
3.7.1.2 Remoción del NM en función del pH inicial.....	54
3.7.1.3 Cinética de remoción del NM a diferentes temperaturas.....	57
3.7.1.4 Parámetros termodinámicos.....	64
3.7.1.5 Mecanismo de degradación de NM.....	68
3.7.1.5 Reúso de NPs-Fe y el composito ZCH-NPsFe a 30°C.....	71
3.7.2 Remoción de Cd.....	74
3.7.2.1 Remoción de Cd en función de la concentración inicial.....	74
3.7.2.2 Efecto del pH inicial en la sorción de Cd.....	80
3.7.2.3 Cinética de sorción de Cd variando la temperatura.....	80
3.7.2.4 Parámetros termodinámicos del proceso de sorción de Cd.....	84
3.7.2.5 Mecanismo de remoción de Cd.....	88
3.7.2.6 Reúso de los materiales en la sorción de Cd.....	92
3.7.3 Remoción simultánea de NM-Cd.....	94

3.7.3.1 Remoción simultánea de NM-Cd en función de la concentración inicial a diferentes temperaturas.....	95
3.7.3.2 Cinética de la remoción de NM y Cd a diferentes temperaturas.....	103
3.7.3.3 Parámetros termodinámicos en la remoción simultánea de NM-Cd.....	112
3.7.3.4 Mecanismo de remoción en sistemas binarios.....	114
3.7.3.5 Remoción de NM-Cd en función del pH inicial.....	114
3.7.3.5 Reúso de los materiales en la remoción simultánea de NM-Cd.....	115
Conclusiones.....	120
Anexos.....	124
A. Curvas de Calibración.....	125
A.1 Espectro UV-Vis y curva de calibración.....	126
A.2 Curva de calibración para espectrometría AA.....	127
Fuentes de Consultadas.....	129

Relación de Tablas

Tabla 1.1 Modelos cinéticos de degradación.....	7
Tabla 2.1 Descripción de masa y material empleado en cada experimento...	19
Tabla 3.1 Análisis químico de la composición elemental de los materiales antes del contacto con NM y Cd.....	29
Tabla 3.2 Análisis químico de la composición elemental de los materiales después del contacto con NM y Cd.....	30
Tabla 3.3 Parámetros hiperfinos de los espectros de Mössbauer de los materiales.....	37
Tabla 3.4 Parámetros hiperfinos de Mössbauer correspondiente a las NPs-Fe después del contacto con NM.....	39
Tabla 3.5 Parámetros hiperfinos de Mössbauer correspondiente a las NPs-Fe después del contacto con Cd.....	43

Tabla 3.6	Parámetros hiperfinos de Mössbauer correspondiente a las NPs-Fe después del contacto con NM-Cd.....	46
Tabla 3.7	Parámetros cinéticos en la remoción de NM.....	62
Tabla 3.8	Comparación de las velocidades de reacción en varios estudios..	64
Tabla 3.9	Parámetros termodinámicos en el proceso de remoción de NM.....	67
Tabla 3.10	Parámetros de ajuste de los modelos de isoterma en la sorción de Cd.....	77
Tabla 3.11	Capacidades de sorción de Cd utilizando diversos materiales.....	79
Tabla 3.12	Parámetros cinéticos en la sorción de Cd.....	84
Tabla 3.13	Parámetros termodinámicos en la sorción de Cd.....	87
Tabla 3.14	Parámetros cinéticos de la degradación de NM en la remoción simultánea.....	111
Tabla 3.15	Parámetros cinéticos de la sorción de Cd en la remoción simultánea.....	112
Tabla 3.16	Parámetros termodinámicos en la remoción simultánea de NM-Cd.....	113

Relación de Figuras

Figura 1.1	Diagrama de equilibrio de Cd en solución acuosa.....	4
Figura 1.2	Ejemplo de gráfica de la aplicación de la Ecuación de Van't Hoff	9
Figura 1.3	Ejemplo de un espectro Mössbauer.....	14
Figura 2.1	Diagrama de bloques de la fase experimental.....	15
Figura 3.1	a) Morfología superficial de las NPs-Fe, b) Histograma de distribución del diámetro de partícula en NPs-Fe.....	26
Figura 3.2	a) Morfología superficial de ZCH-NPsFe, b) Histograma de distribución del diámetro de partícula.....	27
Figura 3.3	Morfología superficial de las NPs-Fe después del contacto con a) NM, b) Cd, c) Mezcla NM-Cd.....	28
Figura 3.4	Micrografías de TEM: a) NPs-Fe, b) Acercamiento a NP-Fe.....	31

Figura 3.5	Histograma de distribución del diámetro de partícula de NPs-Fe	32
Figura 3.6	Micrografías de TEM: a) ZCH-NPsFe, b)-c) aglomeración de partículas en ZCH-NPsFe, d) acercamiento a una partícula de hierro soportada en ZCH-NPsFe.....	33
Figura 3.7	Histograma de distribución de diámetro de partícula de ZCH-NPsFe.....	34
Figura 3.8	Espectro Mössbauer de las NPs-Fe.....	35
Figura 3.9	Espectro Mössbauer de ZCH-NPsFe.....	36
Figura 3.10	Espectro de Mössbauer de: a) FeNMO ₂ , b) FeNMAr.....	38
Figura 3.11	Espectros de Mössbauer de: a) FeCd5m, b) FeCd10m, c) FeCd4h, d) FeCd24h.....	41
Figura 3.12	Espectros de Mössbauer de: a) CdNM5m, b) CdNM10m, c) CdNM4h, d) CdNM24h.....	44
Figura 3.13	DRX de: a) NPsFe, b) ZCH-NPsFe.....	47
Figura 3.14	DRX de: a) FeNMO ₂ , b) FeNMAr.....	48
Figura 3.15	DRX de: a) FeCd4h, FeCd24h.....	50
Figura 3.16	Porcentaje de degradación de NM como función de la concentración inicial a diferentes temperaturas.....	53
Figura 3.17	Porcentaje de remoción de NM en función del pH inicial NM ($C_i = 100$ mg/L, 30° C, t= 24 h).....	55
Figura 3.18	a) Estructura química de NM en medio alcalino y ácido, b) Espectros de absorbancia UV-Vis de NM a pH de: 2, 3, 4, 7 y 11.....	56
Figura 3.19	Porcentaje de remoción de NM en función del tiempo a diferentes temperaturas.....	60
Figura 3.20	Ajustes lineal de la ecuación de Arrhenius de: a) 50 mg NPs-Fe, b) 50 mg ZCH-NPsFe y c).100 mg ZCH-NPsFe.....	66
Figura 3.21	Espectros de absorción UV-Vis de los sobrenadantes de la cinética a 50°C de: a) NM↔50 mg NPs-Fe, b) NM ↔50 mg ZCH-NPsFe, c) NM ↔100 mg ZCH-NPsFe.....	69

Figura 3.22	Mecanismo de degradación de NM empleando NPs-Fe.....	71
Figura 3.23	Porcentaje de degradación de NM en presencia de oxígeno en función del ciclo de reúso.....	72
Figura 3.24	Porcentaje de degradación de NM en ausencia de oxígeno en función del ciclo de reúso.....	73
Figura 3.25	Porcentajes de sorción de Cd en función de la concentración inicial a diferentes temperaturas.....	75
Figura 3.26	Porcentajes de remoción de Cd en función del pH inicial.....	80
Figura 3.27	Porcentajes de remoción de Cd en función del tiempo de contacto a diferentes temperaturas.....	82
Figura 3.28	Ajuste lineal de la ecuación de Van't Hoff de: a) ZCH, b) 50 mg de NPs-Fe, c) 50 mg de ZCH-NPsFe, d) 100 mg de ZCH-NPsFe.	85
Figura 3.29	Mecanismo de sorción de Cd utilizando ZCH.....	
Figura 3.30	Mecanismo de sorción de Cd utilizando NPs-Fe.....	91
Figura 3.31	Mecanismo de sorción de Cd utilizando ZCH-NPsFe.....	92
Figura 3.32	Porcentaje de sorción de Cd en presencia de oxígeno en función del ciclo de reúso.....	93
Figura 3.33	Porcentaje de sorción de Cd en ausencia de oxígeno en función del ciclo de reúso.....	94
Figura 3.34	Porcentajes de degradación y/o sorción de la mezcla Cd-NM utilizando la ZCH a diferentes temperaturas.....	96
Figura 3.35	Porcentajes de degradación y/o sorción de la mezcla Cd-NM utilizando 50 mg NPs-Fe a diferentes temperaturas.....	98
Figura 3.36	Porcentajes de degradación y sorción de la mezcla Cd-NM utilizando 50 mg del compuesto ZCH-NPsFe a diferentes temperaturas.....	100
Figura 3.37	Porcentajes de degradación y sorción de la mezcla Cd-NM utilizando 100 mg del compuesto ZCH-NPsFe a diferentes temperaturas.....	102

Figura 3.38	Porcentajes de remoción de la mezcla Cd-NM a diferentes temperaturas utilizando 50 mg ZCH.....	104
Figura 3.39	Porcentajes de degradación y sorción en la cinéticas de remoción simultánea de NM-Cd utilizando 50 mg NPs-Fe a diferentes temperaturas	105
Figura 3.40	Porcentajes de degradación y sorción en la cinéticas de remoción simultánea de NM-Cd utilizando 50 mg ZCH-NPsFe a diferentes temperaturas.....	107
Figura 3.41	Porcentajes de degradación y sorción en la cinéticas de remoción simultánea de NM-Cd utilizando 100 mg NPs-Fe a diferentes temperaturas.....	109
Figura 3.42	Porcentajes de degradación y sorción en función del pH inicial en la remoción simultánea de NM-Cd utilizando: a) ZCH, b) NPs-Fe, c) 50 mg ZCH-NPsFe, d) 100 mg ZCH-NPsFe.....	115
Figura 3.43	Porcentajes de degradación y sorción de la mezcla de NM-Cd durante el reúso de los materiales en presencia de oxígeno disuelto y a 30°C.....	117
Figura 3.44	Porcentajes de degradación y sorción de la mezcla de NM-Cd durante el reúso de los materiales en ausencia de oxígeno disuelto y a 30°C.....	118

INTRODUCCIÓN

Las zeolitas se utilizan ampliamente para la eliminación de varios contaminantes, sin embargo, tienen una capacidad de remoción limitada con colorantes de tipo azoico. Generalmente, para eliminarlos es necesario modificar la superficie de la zeolita, una manera sería aprovechar su estructura porosa y utilizarla como soporte de nanopartículas (NPs). Actualmente, se han empleado con gran éxito las NPs-Fe sin y con soporte en diversos materiales porosos para la remoción de varios contaminantes. Por lo que, es importante que los materiales sean económicos y no tóxicos pero sobre todo versátiles, es decir, que sean capaces de remover contaminantes simultáneamente. En este contexto, el trabajo tuvo como objetivo principal fue analizar el comportamiento de los procesos de remoción de NM y Cd a través del cálculo de los parámetros termodinámicos (energía de activación (E_a), energía libre de Gibbs (ΔG°), entropía (ΔS°) y entalpía (ΔH°)) tanto en los sistemas de remoción individual como en la mezcla de NM-Cd. Para ello se utilizaron tres materiales: ZCH, NPs-Fe y el compuesto ZCH-NPsFe y las pruebas de remoción se realizaron bajo distintas condiciones experimentales como: diferente concentración inicial para evaluar la capacidad de remoción, el tiempo de contacto para calcular las constantes de velocidad de los procesos, el efecto del pH inicial en la solución, efecto de la variación de la temperatura, así mismo se evaluó la vida útil de los materiales mediante su reúso. También fueron caracterizados por diversas técnicas con la finalidad de conocer su morfología y composición antes y después de los contactos con NM y/o Cd.

El presente trabajo se encuentra distribuido en tres partes: 1) Fundamentos, donde se incluye información de la teoría y conceptos básicos. 2) Metodología, en esta sección se describe de forma detallada la obtención de las NPs-Fe, las condiciones para realizar las pruebas de remoción y las condiciones de operación de los equipos utilizados en la caracterización de los materiales. 3) Resultados y Discusión, en esta parte se da a conocer el comportamiento de los materiales en las distintas pruebas. Finalmente, se presentan las conclusiones y las referencias empleadas en el escrito.

1 FUNDAMENTOS

1.1 Contaminación del agua

La disponibilidad del agua potable cada vez está más restringida por su escasez y el uso indiscriminado. En las últimas décadas, la industrialización y el desarrollo tecnológico requieren su uso, lo que conlleva a una gran generación de contaminantes. Las aguas residuales presentan una composición variada debido a la coexistencia de diversos contaminantes orgánicos e inorgánicos, lo que dificulta su tratamiento [1]. En las aguas residuales provenientes de industrias tales como la textil, papelera, de cosméticos y plásticos, se pueden encontrar contaminantes orgánicos entre los que destacan, los colorantes azoicos [2]. Así mismo, en aguas residuales provenientes de procesos de platinado, generación de pilas, automotriz, entre otras; es posible encontrar concentraciones elevadas de metales tales como cadmio, plomo y cromo lo que puede causar distintas enfermedades y desórdenes en el ser humano [3].

1.2 Naranja de metilo (NM)

En términos generales los colorantes se clasifican por su estructura química; por ejemplo, los colorantes azoicos se caracterizan por tener un doble enlace nitrógeno-nitrógeno ($-N=N-$) y representan más del 70% de los colorantes empleados para la tinción de telas [4]. Por su naturaleza y tipo de estructura, los colorantes azoicos son poco biodegradables y a concentraciones ≤ 1 mg/L, producen una coloración intensa lo que reduce e inhibe el proceso de fotosíntesis [5]. Actualmente, en México no existe una norma que regule el límite máximo permisible de colorantes o la Demanda Química de Oxígeno (DQO) que deben contener las aguas residuales para su descarga. La DQO es la cantidad de oxígeno requerido para oxidar la materia orgánica de una muestra de agua por medio de reacciones químicas, bajo condiciones específicas de agente oxidante, temperatura y tiempo. Otro factor a considerar respecto a estos colorantes, es la posible ruptura de su enlace azo y consecuente producción de aminas que pueden causar efectos adversos en la salud del ser humano

[6]; algunas aminas aromáticas se han considerado cancerígenas [7]. Debido a lo anterior se ha considerado el estudio de la eliminación de un colorante azoico como el NM (nombre químico es ácido 4-(((4-Dimetilamino)fenil)azo)benzenosulfónico o sal de ácido sulfónico de 4-dimetilaminoazobenceno, su fórmula química es $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$ y su No. CAS es 1936-15-8), el cual ha sido ampliamente utilizado en muchas investigaciones como modelo de este tipo de colorantes. Su principal uso es como indicador ácido-base el cual presenta un cambio de color del rojo al naranja-amarillo entre pH 3 y 4, siendo este su principal fuente de liberación a los efluentes [4].

1.3 Cadmio (Cd)

Entre los contaminantes inorgánicos destacan los metales como el Cd, el cual es utilizado en la fabricación de pilas Cd-Ni, dispositivos electrónicos y procesos de galvanización, siendo esas sus principales fuentes de incorporación en aguas residuales. El Cd puede acumularse en los tejidos humanos generando efectos adversos en la salud y es considerado cancerígeno [8]. En México, el contenido de Cd no debe exceder de 0.005 mg/L para agua de consumo humano [9] y de 0.02 mg/L en aguas industriales que se descargan en ríos, arroyos, canales y drenajes [10]. El Cd generalmente se encuentra como ion libre (Cd^{2+}) en fase acuosa a pH menores de 8.0 (Figura 1.1) y conforme incrementa el pH por arriba de 8.0 este catión empieza a precipitar en forma de hidróxido de cadmio.

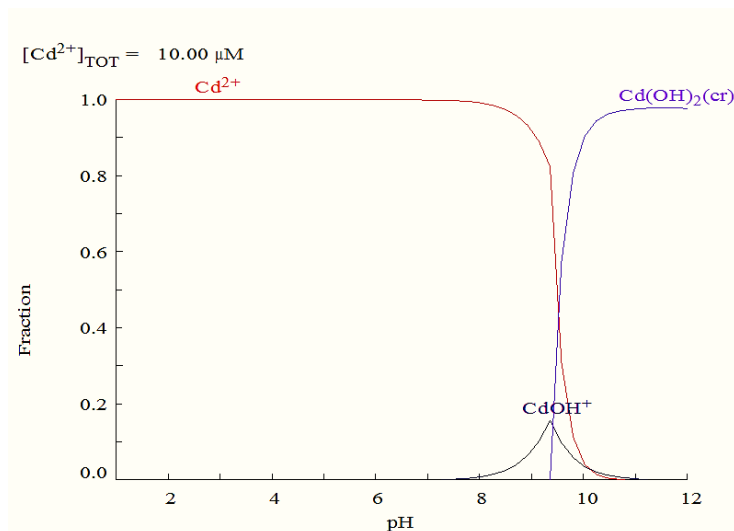


Figura 1.1 Diagrama de equilibrio de Cd en solución acuosa.

1.4 Métodos de remoción

En cuanto a las técnicas de remoción de NM y Cd, se han aplicado diversos métodos de manera individual; por ejemplo, para la remoción y/o eliminación de colorantes azoicos se ha aplicado degradación biológica [11], ozonización [12], membranas de separación [13], adsorción [14], foto degradación [15] y recientemente, la degradación utilizando NPs [16-17]. Para el caso de los metales, destacan métodos como precipitación química [18], filtración por membranas [18], sorción [19] e intercambio iónico [20, 21], siendo estos dos últimos los más utilizados para Cd. Todos estos métodos tienen limitaciones y desventajas en su aplicación para cada analito, alto costo, baja eficiencia, generación de lodos, uso restringido en cuanto a los valores de pH y presencia de productos intermediarios en el caso de la degradación. En este sentido, la sorción, el intercambio catiónico y la degradación con NPs se han considerado métodos efectivos y rápidos, al utilizar materiales abundantes en la naturaleza como arcillas, carbón activado y zeolitas [7]. Es por ello, que en este trabajo se empleó un material que tiene características apropiadas para la degradación y

sorción de NM y Cd, respectivamente, mediante la aplicación de una zeolita impregnada con NPs-Fe.

1.4.1 Degradación

El objetivo en la degradación de compuestos orgánicos es reducir la concentración y obtener compuestos más simples que sean susceptibles a ser removidos por otras técnicas. El proceso de degradación ocurre debido a la influencia de productos térmicos, químicos, factores mecánicos, radiactivos y bioquímicos pero los colorantes azoicos en sí son poco biodegradables. Sin embargo, es posible establecer condiciones para que sean reducidos o parcialmente mineralizados. Actualmente, se han utilizado NPs-Fe con éxito en la degradación de algunos colorantes donde se han estudiado las velocidades de degradación, la influencia de pH inicial y la capacidad máxima de degradación [16-17].

1.4.1.1 Cinética de degradación

En los estudios cinéticos se evalúa la velocidad de degradación del analito y puede representarse mediante la Ecuación 1.1:

$$-\frac{dC}{dt} = kC^n, \quad (1.1)$$

Donde C es la concentración, k es la constante de velocidad, n es el orden de reacción y t es el tiempo. En la Tabla 1.1 se presentan los modelos cinéticos que se pueden emplear para determinar el orden de reacción de la degradación son: orden cero [11], pseudo primer orden y pseudo segundo orden [22].

Tabla 1.1 Modelos cinéticos de degradación

Orden de reacción	Derivada	Ecuación	Donde:
n= 0 [11]	$-\frac{dC}{dt} = kC^0$	$C_t = C_0 - k_0t$	C_t, C_0 = concentración de NM en el tiempo e inicial, respectivamente (mg/L). k_0 y k_1 = constante de velocidad (h^{-1}) t = tiempo (h)
n= 1 [23]	$-\frac{dC}{dt} = kC^1$	$C_t = C_0e^{-k_1t}$	
n= 2 [22]	$-\frac{dC}{dt} = kC^2$	$C_t = \frac{C_0}{k_2C_0 + 1}$	

En la literatura se reporta que el modelo de primer orden es el que mejor se ajusta en los sistemas que utilizan NPs-Fe [23-25]. Dicho modelo, asume que la velocidad de reacción solo depende de la concentración del analito en este caso el colorante NM. También se puede emplear el modelo de decaimiento exponencial (Ecuación 1.2) que considera que la velocidad de reacción no solo está relacionada con la concentración de NM sino también con los sitios activos presentes en las NPs-Fe [16, 26, 27].

$$C_t = C_{ult} + (C_i - C_{ult}) * \alpha * \exp(-kt) \quad (1.2)$$

Donde: C_t , C_{ult} y C_i son las concentraciones de NM en el tiempo, residual e inicial, respectivamente, (mg/L). k es la constante de velocidad empírica (h^{-1}); t es el tiempo de contacto (h) y α es el coeficiente de variación para cada prueba.

1.4.1.2 Efecto de la concentración y pH inicial en la degradación

La capacidad de degradación puede verse afectada por factores como la concentración y el pH inicial de las soluciones de NM iniciales. Generalmente, la capacidad de degradación se evalúa en función de la concentración inicial del

colorante y puede ser a temperatura constante, o bien, a diferentes temperaturas ya que usualmente las reacciones químicas son muy sensibles a los cambios de temperatura [16]. Así mismo, el pH inicial tiene una fuerte dependencia en los procesos de degradación ya que puede favorecer la interacción entre la superficie de las NPs-Fe y el NM [28].

1.4.2 Sorción

El término sorción se utiliza para procesos de adsorción con y sin reacciones químicas entre los grupos funcionales del sorbente y los iones metálicos [29]. Así mismo, la sorción involucra otro proceso llamado intercambio iónico, el cual consiste básicamente en una sustitución entre cationes en solución y el sólido, lo que es característico en minerales zeolíticos [30].

Es posible establecer el tipo de proceso y determinar la capacidad de un sorbente estudiando el comportamiento entre las fases sólida y líquida mediante cinéticas e isothermas de sorción en función de: pH, temperatura, masa del sorbente, entre otras variables [31-32]. Por ejemplo, la sorción puede verse afectada por el pH ya que involucra la distribución de cargas y los sitios de superficie del sorbente [31] e incluso se ha considerado que puede controlar la sorción [33-34]. La temperatura es otro factor importante que puede regir el proceso [35], ya que puede propiciar la movilidad del analito en solución y facilitar la remoción del contaminante [36].

1.4.2.1 Isothermas de sorción

El estudio de isothermas es importante para determinar la capacidad de sorción y describir el posible mecanismo de interacción entre el sorbato y la superficie del sorbente en condiciones isotérmicas [37]. Generalmente, una isoterma de sorción expresa la cantidad de analito sorbido por unidad de masa del sorbente (q_e) como función de la concentración del analito remanente en la solución en el equilibrio (C_e) a una temperatura constante. Con los datos experimentales obtenidos es posible

explicar los mecanismos de sorción mediante el ajuste con modelos matemáticos; los más utilizados son Langmuir [8] y Freundlich [7].

1.4.2.2 Cinética de sorción

La cinética de sorción evalúa el proceso de remoción del analito (sorbato) en fase acuosa en función del tiempo de contacto entre el sorbente y el sorbato. El estudio cinético permite calcular la velocidad a la que el sorbato es removido del medio acuoso. La cinética de sorción expresa la cantidad de analito sorbido por unidad de peso del sorbente (q_e) como función del tiempo de contacto (t_c) a una temperatura fija. Una vez obtenidos estos datos, es posible aplicar modelos matemáticos empíricos para la obtención de los parámetros cinéticos los cuales ayudan a comprender el comportamiento de la mayoría de los sistemas de sorción; generalmente, se aplica el modelo de Langergren (basada en una reacción [35] y/o Ho-McKay (describe la remoción de metales) [28], entre otros [38].

1.4.3 Parámetros termodinámicos

El análisis de los parámetros termodinámicos como energía libre de Gibbs (ΔG°), entalpía (ΔH°), y entropía (ΔS°), permite evaluar la factibilidad del proceso de sorción, así como el efecto de la temperatura sobre el mismo. Los parámetros termodinámicos pueden ser calculados a partir de las constantes termodinámicas de equilibrio (k) obtenidas en estudios cinéticos a diferentes temperaturas. La energía libre de Gibbs permite discernir si un proceso es espontáneo o no. Valores positivos de ΔG° implica que es necesario aportar energía al sistema ya que no es capaz de evolucionar por sí solo y se calcula a partir de la Ecuación 1.3:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T * \Delta S^\circ \quad (1.3)$$

En principio, la Ecuación 1.3 se aplica en sistemas de gases ideales. Sin embargo, es posible utilizarla en procesos de sorción en un sistema sólido-líquido. La ecuación de

Van't Hoff permite obtener de manera gráfica los valores (ΔH°) y (ΔS°) [39]. Esta ecuación se representa en la Ecuación 1.4:

$$\Delta G^\circ = -R * T * \ln k \quad (1.4)$$

Donde R es la constante universal de los gases ideales, k es la constante de equilibrio y T la temperatura en K. Igualando las Ecuaciones 1.3 y 1.4, se obtiene la Ecuación 1.5:

$$\Delta H^\circ - T * \Delta S^\circ = -R * T * \ln k \quad (1.5)$$

Despejando $\ln k$ se obtiene la ecuación de Van't Hoff (Ecuación 1.6)

$$\ln k = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (1.6)$$

Al graficar el $\ln k$ (eje y) y $1/T$ (eje x) se obtiene una gráfica con un comportamiento lineal similar al observado en la Figura 1.2; es decir, el valor del intercepto con el eje y equivale a $\Delta S^\circ/R$ y el valor de la pendiente corresponde a $\Delta H^\circ/R$.

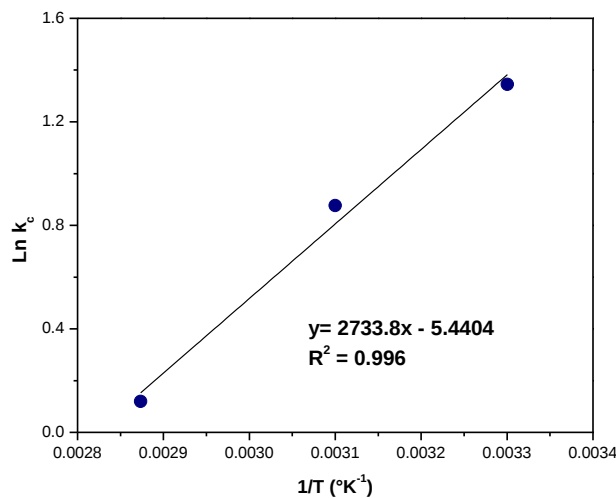


Figura 1.2 Ejemplo de gráfica de la aplicación de la ecuación de Van't Hoff [39].

La Entalpía de sorción puede determinar si el proceso es exotérmico o endotérmico y la Entropía de sorción permite determinar la magnitud de los cambios sobre la superficie del adsorbente, ya que si los cambios son muy profundos en la misma se afecta la reversibilidad con lo que un cambio de signo refleja la afinidad de los materiales [35].

1.5 Materiales utilizados en sorción

En los procesos de sorción es importante seleccionar un material que sea económico, amigable con el ambiente y que posea características de alta resistencia, estabilidad térmica y porosidad [40]. Dentro de los materiales porosos destacan las zeolitas por ser abundantes en la naturaleza y presentar elevada selectividad catiónica, estabilidad química, térmica, estructural, gran capacidad de intercambio iónico y área superficial específica alta [40].

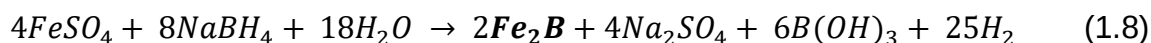
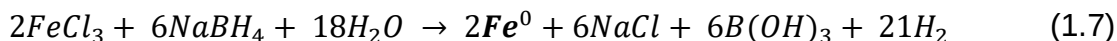
1.5.1 Zeolitas

Las zeolitas cobran cada vez más importancia en la remoción de sustancias contaminantes como metales pesados y colorantes catiónicos. La zeolita natural tipo clinoptilolita (ZNC) es una de las más abundantes en la naturaleza y sus principales cationes de compensación de carga son Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} , los cuales pueden ser intercambiados por un solo tipo de ion, como el Na^+ . A este tipo de procedimiento se le conoce como homoionización [41]. La ZNC tiene una estructura cristalina formada por tetraedros TO_4 , (donde $\text{T} = \text{Si}, \text{Al}, \text{Fe}$, entre otros) unidos entre sí, a través de átomos de oxígeno. Dichos tetraedros forman armazones tridimensionales de tamaño variado permitiendo la formación de canales y cavidades de dimensiones moleculares; es decir, son estructuras porosas, las cuales han sido empleadas en diversas áreas como tamices moleculares [42]. Estas cavidades pueden ser aprovechadas para modificar la superficie de la ZNC mediante el alojamiento de NPs metálicas las cuales tienen gran potencial en el tratamiento de aguas [22].

1.5.2 Nanopartículas de hierro (NPs-Fe)

Las NPs-Fe sin soporte son empleadas con éxito en la reducción o eliminación de contaminantes orgánicos e inorgánicos [21], debido a que es un agente reductor moderadamente fuerte, además de que el hierro es abundante en la naturaleza, no tóxico y ambientalmente compatible [43]. Sin embargo, debido a sus propiedades magnéticas tienden a formar aglomerados y como consecuencia se reduce su eficiencia en los procesos de sorción y/o degradación. Con la finalidad de reducir el efecto de aglomeración, la cantidad de NPs-Fe utilizada e incrementar la eficiencia de sorción y/o degradación de los contaminantes. Se han propuesto el uso de soportes porosos como: arcillas [23], zeolitas naturales [22] y sintéticas [44]. Un método ampliamente utilizado en la obtención de NPs-Fe es la reducción química de iones de Fe (III) o (II) en medio acuoso, ya que es una síntesis rápida y efectiva [45].

Generalmente, se utiliza borohidruro de sodio (NaBH_4) como agente reductor. Los productos que se pueden obtener se muestran en las Ecuaciones 1.7 [46] y 1.8 [47]:



1.6 Caracterización de los materiales

Para la caracterización de los materiales se ha considerado importante la observación de la morfología superficial, las propiedades magnéticas, la naturaleza química y el estado de oxidación de las partículas de Fe, con el fin de establecer un posible mecanismo de degradación y/o sorción.

1.6.1 Morfología superficial (Microscopia Electrónica de Barrido, MEB)

El estudio de la morfología superficial permite obtener información acerca de las formas geométricas observadas; por ejemplo, partículas esféricas, rectangulares, si

presenta poros, aglomeraciones o formas no definidas. Dicho análisis se realiza a través de la técnica de microscopia electrónica de barrido (MEB), la cual consiste en hacer un barrido en la superficie del sólido mediante un rastreo programado con un haz de electrones de energía elevada (20 keV), como consecuencia se generan diversos tipos de señales como electrones retrodispersados, secundarios, Auger, fotones debidos a la fluorescencia de rayos X y otros fotones de energías menores. Los electrones secundarios son responsables de la topografía de la superficie y los electrones retro-dispersados dan información relacionada con la composición elemental de la muestra [48-49].

1.6.2 Composición elemental (Espectroscopia Dispersiva en Energía de Rayos X, EDERx)

En el análisis de composición elemental se identifica y cuantifica el porcentaje atómico de los diferentes elementos presentes en el material. El estudio se realiza a través de una sonda acoplada a un microscopio electrónico de barrido o transmisión que recoge los fotones emitidos por la muestra durante un determinado tiempo, posteriormente son clasificados según su energía. Los rayos X son característicos del elemento que los emite, de manera que es posible identificar al elemento y determinar su concentración en la muestra [49].

1.6.3 Morfología de las NPs-Fe (Microscopía Electrónica de Transmisión, TEM)

Los microscopios de transmisión electrónica poseen una capacidad de resolución de hasta 0.23 nanómetros entre puntos y 0.14 nanómetros entre líneas. Su principio de operación se basa en la obtención de una imagen al hacer incidir un haz de electrones acelerados (constituido a base de un filamento de tungsteno el cual opera entre 10^{-4} a 10^{-8} kPa) dirigidos hacia la muestra; una parte de los electrones generados rebotan o

son absorbidos y el resto de electrones transmitidos a través de la muestra forman una imagen aumentada del material [50].

1.6.4 Propiedades Magnéticas y Químicas (Espectroscopia Mössbauer, EM)

Para analizar la fase hierro, sus propiedades magnéticas o químicas, la técnica de espectroscopia Mössbauer (EM) es muy útil. Los tres parámetros de Mössbauer (desplazamiento isomérico, desdoblamiento cuadrupolar y desdoblamiento magnético) pueden ser usados para identificar un compuesto en particular. La EM es una técnica nuclear que se basa en la emisión y absorción de rayos gamma, libres de retroceso, entre una fuente radioactiva del ^{57}Co y los núcleos de ^{57}Fe de la muestra de estudio. A este proceso de resonancia nuclear se le conoce como el efecto Mössbauer. Este efecto está restringido para ciertos elementos, de los cuales los más utilizados son el ^{57}Fe , ^{119}Sn , ^{151}Eu y ^{61}Ni , entre otros. Para la generación de un espectro Mössbauer, la fuente de rayos gamma del ^{57}Co es movida oscilatoriamente utilizando una función triangular con una frecuencia y velocidad determinadas para provocar cambios en la energía de radiación mediante el efecto Doppler (ED).

Para registrar el espectro Mössbauer se requiere un sistema de control que sincroniza el movimiento de la fuente con un analizador multicanal (modo multiescalador) el cual toma registros de cada energía modulada por el ED que no fueron absorbidos por el ^{57}Fe de la muestra. La energía transmitida es captada por un detector proporcional de gas el cual interactúa con los rayos gamma produciéndose iones positivos y electrones, estos últimos son atraídos por el filamento del detector generando una pequeña corriente eléctrica que se detecta como una ligera caída del voltaje al que está sometido el detector [51]. Esta leve caída de voltaje es procesada por un preamplificador y después por un amplificador para formar los pulsos de energía que correspondan unívocamente a una determinada velocidad de tal forma que quede registrado un espectro Mössbauer. En la Figura 1.3 se puede observar un espectro típico del Fe metálico, dicho espectro está formado por una cierta cantidad de puntos

(color verde oscuro) que son procesados para obtener uno o varios ajustes (líneas de color verde, morado, azul) que, de acuerdo con su número, las posiciones, y las intensidades, proporcionan información sobre el ambiente químico de los núcleos absorbentes y son utilizados para caracterizar la muestra.

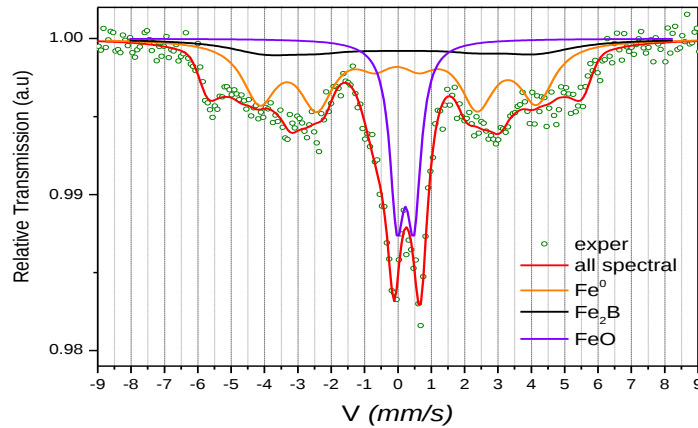


Figura 1.3 Ejemplo de un espectro de Mössbauer [51].

2. METODOLOGÍA

La Figura 2.1 describe las principales actividades realizadas durante el desarrollo del proyecto de investigación doctoral.

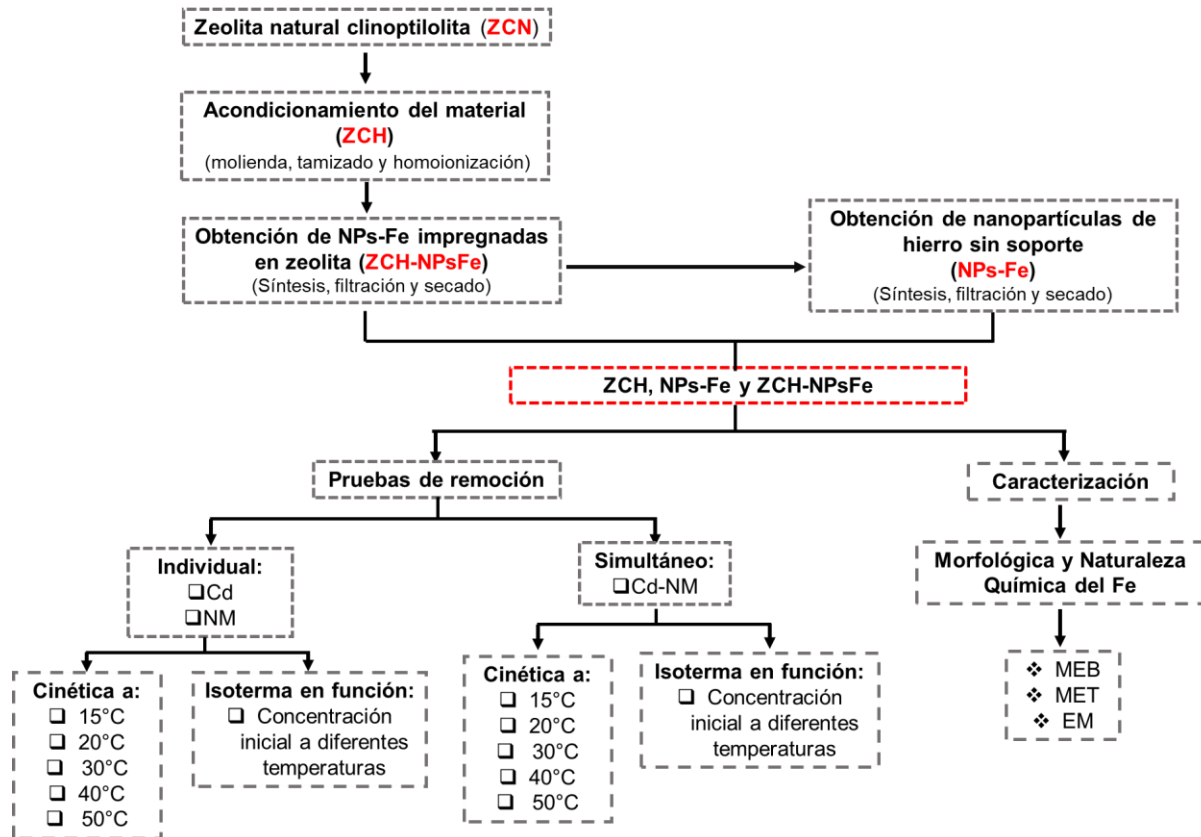


Figura 2.1 Diagrama de bloques de la fase experimental.

2.1 Acondicionamiento del material zeolítico

Para iniciar el acondicionamiento de la zeolita natural clinoptilolita (ZNC) fue triturada utilizando un mortero y se tamizó a un tamaño de grano de 0.15 mm de diámetro. Posteriormente, la ZNC fue sometida a un proceso de homoionización, con el propósito de sustituir los iones de Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^{+} por iones Na^{+} . Para ello se colocaron en contacto 50 g de ZNC con una solución 5N de NaCl (Merck, grado analítico) durante 8 días. Una vez transcurrido este tiempo, el material zeolítico fue lavado con agua desionizada hasta dar negativo a una prueba de cloruros empleando una solución 0.01N de AgNO_3 (Sigma Aldrich, grado analítico), finalmente, se secó a 50°C durante 24 h y se nombró ZCH.

2.2 Obtención de las NPs-Fe sin soporte

Para la obtención de las NPs-Fe sin soporte, se partió de una solución 0.06 M de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ disuelta en etanol-agua con relación 4:1. La reducción del Fe^{3+} se llevó a cabo añadiendo rápidamente una solución 0.1 M de NaBH_4 (Sigma Aldrich $\geq 96\%$ de pureza) [46, 52]. Durante toda la reacción se mantuvo en agitación y bajo ambiente inerte burbujeando Argón (Ar). El producto de la reacción se separó por la técnica de filtración al vacío y se lavó tres veces con porciones de 250 mL de etanol (grado industrial). Al término del proceso de lavado, el producto de reacción se secó a vacío y el material fue nombrado como *NPs-Fe*.

2.3 Obtención de NPs-Fe soportadas en una zeolita natural tipo Clinoptilolita

Para la obtención de las NPs-Fe soportadas en la ZCH se realizó básicamente el mismo procedimiento descrito en el apartado 2.2. Una vez preparada la solución de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se añadieron 20g de ZCH [53] para obtener un compuesto con una relación de 1:20 Fe:ZCH; es decir, aproximadamente 5mg de nanopartículas de hierro distribuidas en 50mg de ZCH. Después de dos minutos de agitación vigorosa, se

adicionó de manera rápida la solución del agente reductor [52]. Finalmente, el sólido resultante fue filtrado, lavado con etanol, secado al vacío y nombrado como *ZCH-NPsFe*.

2.4 Caracterización: Morfológica y Naturaleza química

Los materiales ZCH, ZCH-NPsFe y NPs-Fe fueron caracterizados antes de ser utilizados en las pruebas de remoción. Después de dichas pruebas solo se caracterizaron NPs-Fe para determinar cambios en su morfología, composición elemental y estado de oxidación. Las condiciones experimentales utilizadas en cada una de las técnicas empleados se describen en las siguientes secciones.

2.4.1 Morfología superficial de los materiales

El análisis de la morfología superficial de los materiales se llevó a cabo mediante la técnica de MEB utilizando un microscopio electrónico de barrido JEOL® JSM-5900LV. Para realizar el estudio fue necesario colocar una muestra en un porta-muestras de aluminio y recubrirla con oro durante 100 s utilizando un equipo de recubrimiento por pulverización catiónica marca AJA International ATC® modelo 1500. Se registraron varias imágenes a diferentes aumentos.

2.4.2 Determinación de la composición química elemental

Para la determinación de la composición química elemental de los material se realizó un análisis por EDERx empleando una sonda marca Oxford® 7279 acoplada al microscopio electrónico de barrido. Para este estudio fue necesario colocar otra cantidad de la misma muestra utilizada para su imagen sobre cinta de cobre adherida a un porta-muestras de aluminio. A continuación, se hace incidir el haz de electrones, los rayos X emitidos son identificados y el porcentaje atómico es cuantificado. Cada

análisis de la muestra se realizó en cinco diferentes zonas a 100X, en condiciones de vacío.

2.4.3 Morfología de las NPs-Fe con/sin soporte

Con la finalidad de identificar la morfología de NPs-Fe y ZCH-NPsFe, se utilizó un microscopio electrónico de transmisión, JEOL®-2010. La preparación de la muestra consistió en disgregar aproximadamente 5 mg de cada muestra en etanol utilizando un baño de ultrasonido por 10 min. Posteriormente, con ayuda de un tubo capilar se colocaron aproximadamente 25 μ L de la suspensión en una rejilla de Cu para su estudio. Las imágenes fueron tomadas a diferentes aumentos.

2.4.4 Propiedades magnéticas y químicas

Para el análisis de ZCH-NPsFe y NPs-Fe por EM, se colocaron por separado 50 mg de cada muestra en un porta-muestras de Lucita para después ser expuestas a la radiación emitida por una fuente de $^{57}\text{Co}/\text{Th}$ y mediante el uso de un transductor se moduló la energía por el efecto Doppler. Los rayos gamma no absorbidos son registrados mediante un equipo WISSEL® operado en modo de aceleración constante. La diferencia de velocidades o energías registradas da como resultado un espectro, el cual se analizó utilizando el programa de Normos Mössbauer [54], el ajuste de los datos experimentales se realiza mediante un algoritmo de curvas Lorentzianas y es posible calcular los siguientes parámetros: el ancho de línea (w), el campo magnético (B), corrimiento isomérico (δ) y la intensidad relativa (IR).

2.5 Pruebas de remoción de Cd y NM

Los materiales ZCH, ZCH-NPsFe y NPs-Fe fueron evaluados en la eliminación de NM y Cd en sistemas individuales y simultáneamente en la mezcla de NM-Cd bajo diferentes condiciones experimentales como tiempo de contacto, concentración inicial

del analito en estudio, el efecto de pH inicial y el re-uso de los materiales. En las siguientes secciones se describen a detalle las condiciones experimentales en cada una de las pruebas realizadas.

2.5.1 Remoción de NM o Cd en los sistemas individuales

En las pruebas de remoción de NM sólo se emplearon los materiales NPs-Fe y ZCH-NPsFe debido a que la ZCH no presenta interacción con el NM [55]. En la remoción de Cd se evaluó la ZCH, las NPs-Fe y el compuesto ZCH-NPsFe. En cada experimento se colocaron 50 mg de cada material en diferentes viales de vidrio con 10 mL de NM o Cd, según el caso. Sin embargo, como se verá en el apartado de remoción de NM, no se obtuvo una decoloración completa al utilizar 50 mg de ZCH-NPsFe por lo que se aumentó la masa a 100 mg de ZCH-NPsFe. Para la preparación de las soluciones de NM y Cd, se utilizaron los reactivos anaranjado de metilo (grado analítico, Sigma Aldrich) y nitrato de cadmio tetra hidratado ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, grado analítico, Sigma Aldrich). En la Tabla 2.1 se presentan los diferentes sistemas que fueron evaluados. Cabe señalar que todos los experimentos se realizaron por duplicado y se utilizó un baño María marca Cole-Parmer® para controlar y mantener constante la temperatura de estudio y una agitación de 120 rpm.

Tabla 2.1. Descripción de masa y material empleado en cada experimento

Material	Masa (mg)	NM		Cd	
		Isoterma	Cinética	Isoterma	Cinética
ZCH	50	✗	✗	☑	☑
NPs-Fe	50	☑	☑	☑	☑
ZCH-NPsFe	50	☑	☑	☑	☑
	100	☑	☑	☑	☑

2.5.1.1 Remoción de NM o Cd en función de la concentración inicial

Se evaluó el comportamiento de los materiales en función de la concentración inicial de NM o Cd, según el caso. Las pruebas de remoción fueron realizadas a diferentes temperaturas (15°C, 20°C, 30°C, 40°C y 50°C). Las concentraciones iniciales de estudio fueron 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 y 100 mg/L de NM o Cd. Todas las soluciones se utilizaron sin previo ajuste de pH ($\text{pH}_{\text{solución}} \approx 6.5$). Después de un tiempo de contacto de 24 h se procedió a separar y resguardar los sobrenadantes hasta su análisis.

2.5.1.2 Efecto del pH inicial en la remoción de NM o Cd

Se evaluó el efecto del pH inicial durante la remoción de NM o Cd a 30°C. Los pH de las soluciones fueron ajustadas entre 2 y 11, considerando 10 puntos de estudio. Los ajustes fueron realizados utilizando las soluciones de 0.01 M de HCl (Fluka, 35%) y 0.01 M de NaOH (Merck, grado analítico). La concentración inicial (C_i) de las soluciones fue de 25 mg/L de NM o Cd y el tiempo de contacto fue de 24 h.

2.5.1.3 Cinética de remoción de NM o Cd.

Para evaluar el efecto del tiempo de contacto en los procesos de remoción se realizaron los estudios cinéticos a diferentes temperaturas (15°C, 20°C, 30°C, 40°C y 50°C) y tiempos de contacto (0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.7, 1, 4, 6, 17 y 24 h). Después de finalizar cada tiempo de contacto, la fase sólida fue separada magnéticamente de la fase líquida y esta última se filtró utilizando una membrana de celulosa (Millipore®, 0.45 μm). Los sobrenadantes se guardaron hasta la determinación de la concentración residual ya sea de NM o Cd, según sea el caso.

2.5.1.4 Prueba de reúso de los materiales a 30°C en la remoción de NM y Cd

Para evaluar el reúso de los materiales se realizaron cinco ciclos a 30°C considerando esta temperatura como óptima para los procesos de remoción. Cada ciclo consistió en colocar 50 mg de cada material en contacto con 10 mL de una solución cuya C_i fue de 25 mg/L durante 3 h. Entre cada ciclo de reúso, la fase líquida fue separada, filtrada y resguarda hasta su análisis y la fase sólida se secó a baño María con flujo de Ar todo el tiempo.

2.5.2 Pruebas de remoción en el sistema simultáneo

En la remoción simultánea de NM-Cd se evaluaron los materiales ZCH, NPs-Fe y ZCH-NPsFe. Cabe señalar que al igual que en las pruebas de remoción individual en el caso del composito se utilizaron las cantidades de 50 mg y 100 mg. Las pruebas de remoción de la mezcla NM-Cd fueron realizadas en lotes y por duplicado. Al igual que en las anteriores pruebas, los sólidos fueron separados por magnetismo, los sobrenadantes fueron filtrados y guardados hasta su análisis para la determinación del analito residual.

2.5.2.1 Efecto de la concentración inicial en el sistema NM-Cd

Se evaluó la capacidad de remoción del sistema simultáneo de NM-Cd a 15°C, 20°C, 30°C, 40°C y 50°C. Las concentraciones iniciales de estudio fueron 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 y 100 mg/L, es decir, en cada solución tenía que coexistir la misma concentración de colorante como ión metálico. El tiempo de contacto fue de 24 h en agitación continua. Las muestras de fase sólida y líquida fueron tratadas como se describió en las secciones anteriores.

2.5.2.2 Efecto del pH inicial en la remoción simultánea de NM-Cd

Se evaluó el efecto del pH inicial durante la remoción simultánea de NM-Cd a 30°C. Las soluciones utilizadas fueron ajustadas a valores de pH entre 2 y 11. Las soluciones tuvieron una C_i de 100 mg NM-Cd/L. Para el ajuste de los pH se utilizaron las soluciones de 0.01M de HCl y 0.01M de NaOH. El tiempo de contacto fue de 24 h.

2.5.2.3 Efecto del tiempo en la remoción simultánea de NM-Cd a diferentes temperaturas

Se evaluó el efecto del tiempo de contacto en la remoción simultánea de NM-Cd a 15°C, 20°C, 30°C, 40°C y 50°C. Las pruebas de remoción simultánea se desarrollaron colocando las masas correspondientes en diferentes viales de vidrio con 10 mL de una solución de equivalente a una C_i de 50 mg/L de NM y 50 mg/L de Cd. Los tiempos de contacto fueron: 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.7, 1, 4, 6, 17 y 24 h. Posteriormente, las muestras fueron procesadas igual que en los sistemas individuales.

2.5.2.4 Prueba de reúso de los materiales a 30°C en la remoción simultánea de NM-Cd

Para evaluar el reúso de los materiales se realizaron cinco ciclos de contacto con una mezcla de NM-Cd a 30°C. Se utilizó una solución con una C_i de 25 mg/L de NM-Cd con un tiempo de contacto de 3 h. En cada ciclo de reúso, la fase líquida y la fase solida fueron tratadas como se especificó en el apartado 2.5.1.4.

2.6 Cuantificación de las concentraciones de los remanentes

2.6.1 Determinación de la concentración de NM

Para la cuantificación de las concentraciones de NM iniciales y finales se utilizó un Espectrofotómetro de UV-Vis marca Perkin Elmer® modelo Lambda 35. La longitud de

onda (λ) empleada fue de 464 nm [16-17]. Cabe señalar que antes de realizar la cuantificación de NM en los sobrenadantes se realizó una curva de calibración utilizando un intervalo de cuantificación de concentración nominal de 1 mg/L hasta 10 mg/L de NM (ver Anexo A1). Así mismo, para los sobrenadantes que excedieron los 10 mg/L de NM fue necesario realizar la dilución correspondiente. El porcentaje de remoción y/o degradación de NM fue calculado empleando la ecuación (2.1).

$$\% \text{ Degradación} = \left(\frac{C_i - C_f}{C_i} \right) * 100 \quad (2.1)$$

donde, C_i y C_f , son la concentración inicial y final del NM, respectivamente.

2.6.2 Determinación de la concentración de Cd

Para la cuantificación de la concentración de Cd inicial y final en los sobrenadantes se utilizó un equipo de Absorción Atómica (AA) modelo GBC® 9232 plus y la longitud de onda empleada fue $\lambda = 228.8$ nm. Antes de realizar la cuantificación de las concentraciones en los sobrenadantes fue necesario realizar una curva de calibración en función de la concentración nominal de Cd en un intervalo de 0.2 mg/L hasta 1.8 mg/L (ver Anexo 2). A los sobrenadantes con concentraciones mayores a 1.8 mg/L se les realizó la dilución correspondiente. Todas las soluciones fueron acidificadas con HNO_3 al 2%, mientras que la capacidad de sorción del Cd se determinó empleando la Ec. (2.2).

$$q = \frac{V(C_i - C_f)}{m} \quad (2.2)$$

donde C_i y C_f , son la concentración inicial y final del Cd, respectivamente (mg/L), V es el volumen de la solución (L), m es la masa del sorbente usado (g). Los sobrenadantes después del proceso de remoción de Cd fueron acidificados con HNO_3 y conservados en refrigeración hasta su análisis de acuerdo a la NMX-AA-051-SCFI-2001. Así mismo, para los sobrenadantes resultantes del proceso de remoción simultánea fue necesario

realizar una digestión acida para eliminar el NM remanente y prevenir su interferencia en las medidas realizadas.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Síntesis de las NPs-Fe y ZCH-NPsFe

Las NPs-Fe y ZCH-NPs-Fe fueron sintetizadas mediante el método de reducción química obteniendo materiales de color negro con respuesta a campos magnéticos característicos de este tipo de nanopartículas [56-58].

3.2 Morfología superficial

La Figura 3.1a presenta una micrografía de las NPs-Fe a 40,000X en donde se observan partículas esféricas ordenadas en cadenas orientadas aleatoriamente que a su vez forman aglomerados, este comportamiento se debe a sus propiedades magnéticas [56-58]. La Figura 3.1b muestra un histograma de distribución del diámetro de partícula. La gráfica fue construida con las mediciones de los diámetros de partículas observadas en las diferentes micrografías de las NPs-Fe. Las mediciones fueron realizadas utilizando el programa libre ImageJ®. En ella se observó que las NPs-Fe tienen diferentes diámetros que se encuentran entre 30 y 110 nm, con un diámetro promedio calculado de 62.2 nm, FWHM 31.98 nm y desviación estándar (σ) de 14.22 nm.

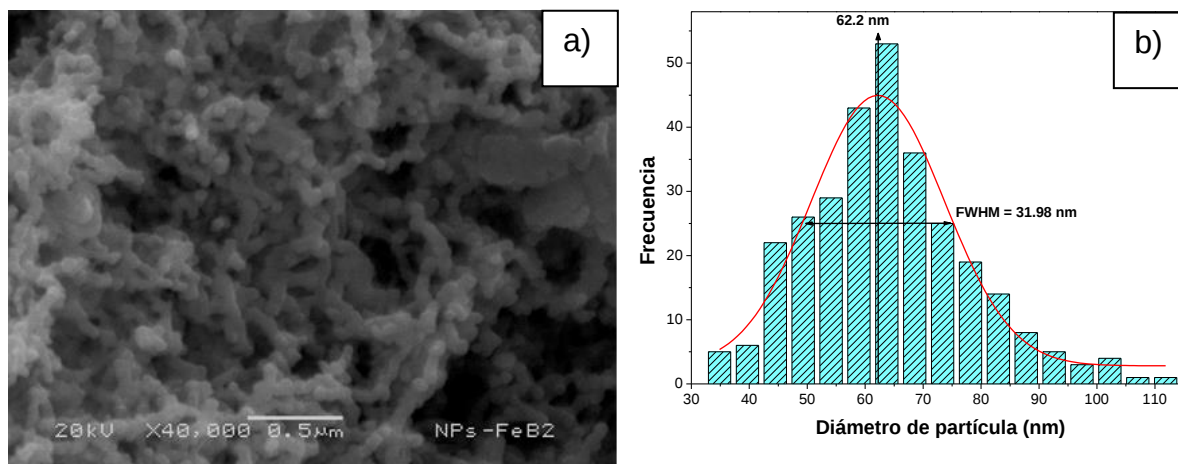


Figura 3.1. a) Morfología superficial de las NPs-Fe, b) Histograma de distribución del diámetro de partícula en NPs-Fe.

La Figura 3.2a presenta la micrografía de ZCH-NPsFe a 40,000X, en ella también se aprecian cadenas de nanopartículas esféricas soportadas sobre partículas planas, alargadas y de forma cuadrangular característica de la morfología de la zeolita tipo Clinoptilolita. Al igual que en la NPs-Fe, la aglomeración de las partículas es atribuida a sus interacciones magnéticas [56-58]. La Figura 3.2b presenta el histograma de la distribución del diámetro de partícula que se encuentra en ZCH-NPsFe. En ella se puede observar que se determinó un diámetro medio de 64.4 nm, FWHM=29.7 nm y $\sigma = 15.42$ nm. De acuerdo con lo anterior, se puede decir que las partículas obtenidas en NPs-Fe y ZCH-NPsFe tienen una misma distribución de tamaño.

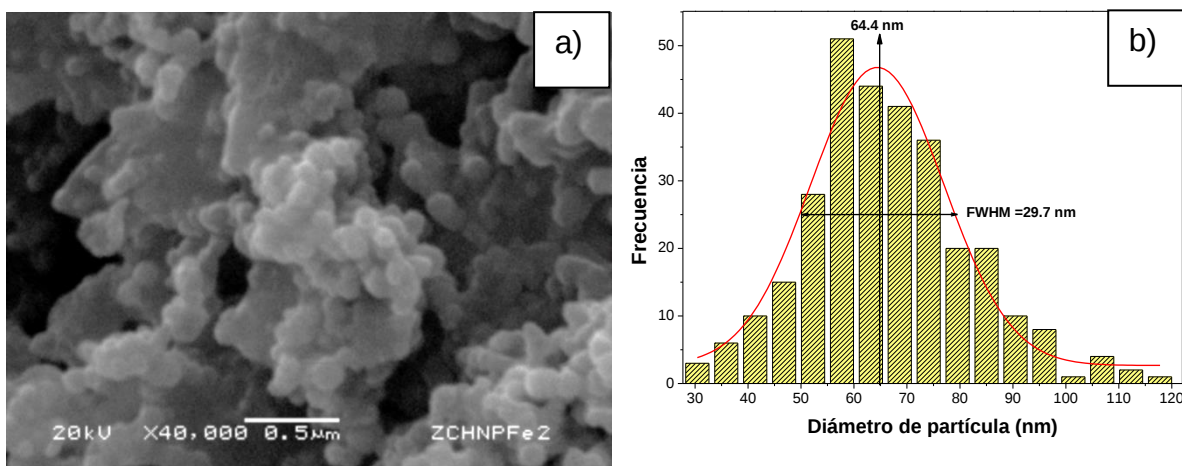


Figura 3.2 a) Morfología superficial de ZCH-NPsFe, b) Histograma de distribución del diámetro de partícula.

La Figura 3.3 presenta las imágenes correspondientes a las NPs-Fe después del contacto con: NM (Fig. 3.3a), Cd (Fig. 3.3b) y la mezcla (Fig. 3.3c). De manera general, se puede observar que la morfología está conformada por hojuelas laminares de diferentes tamaños y en algunas aún se logra apreciar algunas partículas esféricas como en el caso de las NPs-FeNM (Fig. 3.3a) donde se observaron mayor cantidad de partículas. Cuando las NPs-Fe son expuestas a cadmio (NPs-FeCd, Fig. 3.3b) la cantidad de partículas observadas es menor que cuando fueron expuestas a la mezcla (Fig. 3.3c). Se puede observar que hay cambio en la morfología de las NPs-Fe como consecuencia de la formación de óxidos de hierro y la oxidación de las fases iniciales del hierro como el boruro de hierro (Fe_2B) y/o hierro metálico (Fe^0), este resultado se discutirá en el apartado de Mössbauer.

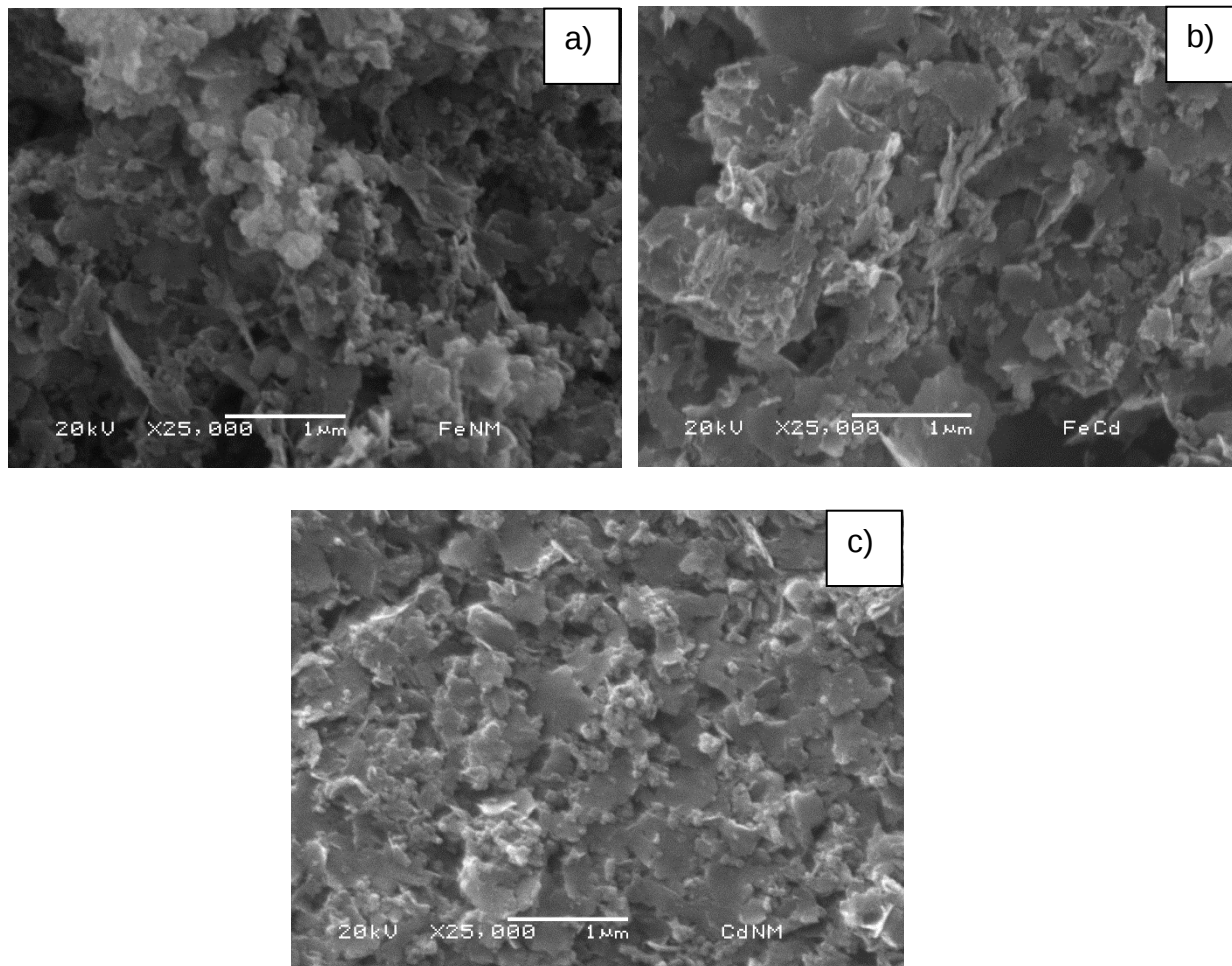


Figura 3.3 Morfología superficial de las NPsFe después del contacto con:
a) NM, b) Cd, c) Mezcla NM-Cd.

3.3 Análisis de la composición elemental

En el análisis de la composición elemental mediante EDERx se determinó la presencia de carbono, oxígeno, sodio, magnesio, aluminio, silicio, potasio, calcio y hierro como elementos principales en ZCH y ZCH-NPsFe. Para las NPs-Fe los elementos principales fueron el hierro y oxígeno. La Tabla 3.1 resume los porcentajes atómicos de los elementos derivados de la composición elemental de los materiales. Para ZCH, se determinó que el mayor porcentaje se encuentra distribuido entre el oxígeno, aluminio y silicio que corresponden a la estructura primaria de los tetraedros de la

zeolita. También se encontró la presencia de sodio, calcio, magnesio y potasio atribuidos a los cationes de compensación de carga que se encuentran en las cavidades de la zeolita; la mayor contribución la tiene el sodio con $3.23 \pm 0.15\%$ atómico. Otro elemento encontrado en la ZCH es el Fe con porcentaje atómico de $0.74 \pm 0.06\%$, su presencia puede ser asociada a una posible impureza del material zeolítico que forma parte de la estructura primaria del tetraedro principal de la zeolita [50]. Para ZCH-NPsFe la composición elemental fue muy similar a la encontrada en ZCH. EL principal cambio que se observó fue el aumento de hierro debido a la impregnación de las NPs-Fe en la superficie de la ZCH. Para las NPs-Fe, el mayor porcentaje es atribuido a hierro, sin embargo, se observó un porcentaje $\sim 2\%$ de oxígeno atribuido a las posibles fases de óxido de hierro formado como parte de la estructura de las NPs [59].

Tabla 3.1 Análisis químico de la composición elemental de los materiales antes del contacto con NM y Cd

Elemento	Materiales		
	ZCH	ZCH-NPsFe	NPs-Fe
C	ND	ND	ND
O	58.4 ± 0.1	53.7 ± 1.5	1.7 ± 0.2
Na	3.3 ± 0.2	3.4 ± 0.1	ND
Mg	0.1 ± 0.1	0.2 ± 0.1	ND
Al	6.2 ± 0.1	5.9 ± 0.2	ND
Si	29.7 ± 0.2	26.2 ± 0.9	ND
K	1.2 ± 0.1	0.9 ± 0.1	ND
Ca	0.4 ± 0.1	0.4 ± 0.2	ND
Fe	0.7 ± 0.1	9.3 ± 0.7	98.3 ± 9.5

*ND= No detectado, n=5 zonas de muestreo.

Es importante analizar la composición elemental de los materiales después del contacto con los contaminantes pero como se comentó anteriormente los porcentajes de los elementos entre ZCH y ZCH-NPsFe son semejantes. Debido a lo anterior, se consideró que los cambios en la composición serían más evidente en las NPs-Fe. En la Tabla 3.2 se presentan los porcentajes de la composición elemental de las NPs-Fe después del contacto con NM, Cd y la mezcla NM-Cd. Se puede observar que: 1) En

la composición de los materiales además de hierro y oxígeno se incluyeron carbono y cadmio como consecuencia del contacto con las soluciones de NM y $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, respectivamente. 2) Incrementó el porcentaje de oxígeno debido a la formación de óxidos de hierro en la superficie de las NPs-Fe. Por otra parte, en la Tabla 3.2 en la última columna se encuentran algunos porcentajes de los elementos de la composición de ZCH en donde se observa la presencia de Cd como resultado del proceso de intercambio iónico que ocurre entre $\text{ZCH} \leftrightarrow \text{Cd}$ [60].

Tabla 3.2 Análisis químico de la composición elemental de los materiales después del contacto con NM y Cd

Elemento	Materiales				
	NPs-Fe	FeNM	FeCd	NMCd	ZCHCd
C	ND	15.8 ± 6.5	22.8 ± 4.5	41.0 ± 3.0	24.08 ± 1.8
O	1.7 ± 0.2	41.9 ± 1.9	44.7 ± 1.6	37.4 ± 1.6	48.78 ± 0.8
Fe	98.3 ± 9.5	42.3 ± 4.9	32.0 ± 3.2	21.5 ± 1.4	0.44 ± 0.1
Cd	-----	-----	0.5 ± 0.1	0.1 ± 0.02	0.22 ± 0.1

3.4 Morfología de las NPs-Fe en TEM

La Figura 3.4 presenta dos micrografías de TEM correspondiente a las NPs-Fe sin soporte. La Fig. 3.4a muestra cadenas largas de partículas esféricas muy pequeñas (<20 nm) que se encuentran aglomeradas debido a las propiedades magnéticas que poseen. También se observa que algunos aglomerados presentan contraste de color, es decir, hay partículas más oscuras que otras. De acuerdo con Yuvakkumar [46] este resultado se puede asociar la estructura de las NPs, es decir, zonas más claras a la superficie y las zonas oscuras al núcleo de la partícula. Así mismo, asumen que conociendo que el TEM está diseñado para que los elementos con mayor peso atómico sean más oscuros que los de peso atómico menor. Por lo que, en el caso de las nanopartículas de hierro la coraza puede tratarse de óxidos de hierro y el núcleo de hierro metálico [46, 61]. La Figura 3.4b se observa una partícula con círculo oscuro que posee un diámetro ~ 20 nm rodeado de un caparazón ligeramente más claro con

espesor es de ~ 4 nm. De acuerdo con lo reportado en la literatura y los resultados de EM, se puede atribuir que el contraste está asociado tanto a la forma de las NPs como a las diferentes fases de hierro que las componen; en otras palabras, las partículas más claras pueden estar relacionadas con la presencia de boruros de hierro como parte de la coraza y las más oscuras al hierro metálico que se encuentra en el núcleo de la partícula [62].

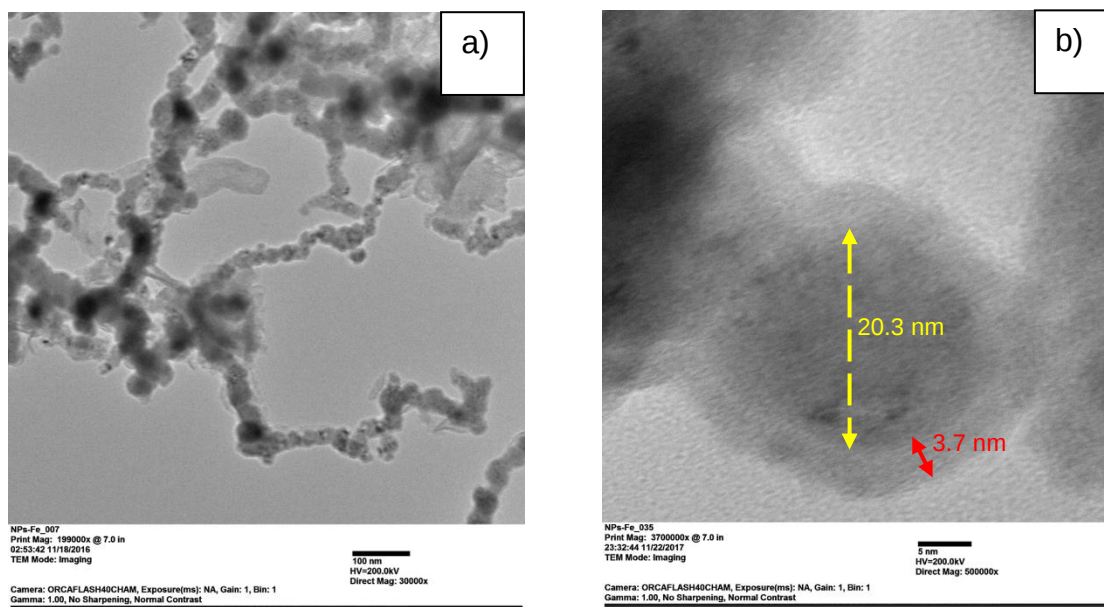


Figura 3.4 Micrografías de TEM: a) NPs-Fe, b) Acercamiento a NP-Fe.

La figura 3.5 muestra el histograma de distribución de tamaño de las NPs-Fe, el cual se obtuvo midiendo el diámetro de las partículas en diferentes micrografías de TEM. El histograma muestra que la distribución de partículas no es homogénea. Sin embargo, se observa que la mayor cantidad de partículas tienen un diámetro menor a 40 nm, aunque es importante notar que la primera columna que corresponde a partículas con diámetro de ~ 5 nm tiene un número de frecuencia mayor a otros diámetros [16, 63].

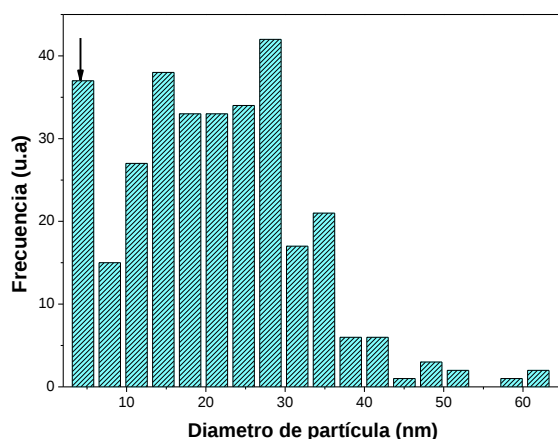


Figura 3.5 Histograma de distribución del diámetro de partícula de NPs-Fe.

La Figura 3.6a muestra la imagen de TEM correspondiente a ZCH-NPsFe, en ella se puede ver en primera instancia partículas cuyos diámetros se encuentran del orden de 80 nm y 100 nm distribuidas sobre la superficie larga y rectangular de la zeolita. En algunas zonas se observan cadenas de partículas esféricas interconectadas magnéticamente [58], en donde también fue posible visualizar partículas más oscuras que otras (ver, Fig. 3.6b). Este resultado indica que las NPs soportadas en ZCH-NPsFe son de morfología similar a las observadas en la Fig. 3.5. Por otra parte, se realizó un acercamiento a las partículas (Fig. 3.6c), en ella se observa que hay aglomerados de NPs por lo que se sugiere que las partículas de las Figs. 3.6a-b no son NPs individuales. Así mismo, en un acercamiento con más detalle a una NP-Fe se puede identificar la morfología núcleo-coraza y el contraste característico que presentan este tipo de NPs (ver, Fig. 3.6d) [46, 61].

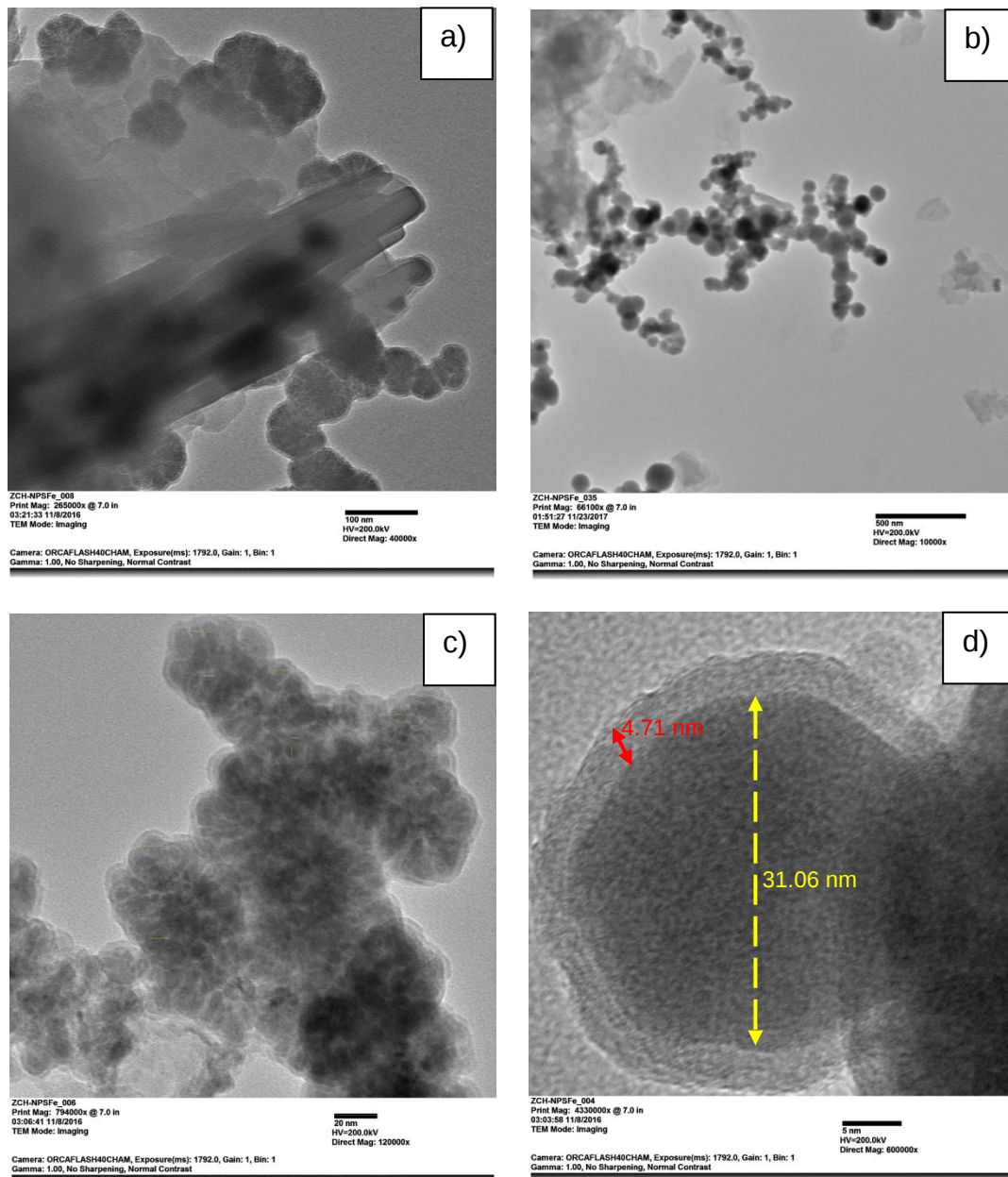


Figura 3.6 Micrografías de TEM: a) ZCH-NPsFe, b-c) aglomeración de partículas en ZCH-NPsFe, d) acercamiento a una partícula de hierro soportada en ZCH-NPsFe.

De acuerdo a las imágenes de la Fig. 3.6 se determinó que las partículas observadas se tratan de aglomeraciones de varias NPs, por lo que se dificulta realizar la medición

y distribución del diámetro de las NPs individuales. En consecuencia, la Figura 3.7 presenta el histograma de distribución del diámetro de las aglomeraciones de las NPs en ZCH-NPsFe, como resultados se puede observar que no hay una distribución homogénea; es decir, existen aglomerados desde los 10 nm hasta 160 nm, sin embargo, la mayoría de las partículas tienen un diámetro ≤ 80 nm. Por otra parte, en este trabajo se modificó la síntesis de las NPs y con este resultado se observa que al adicionar de manera rápida el agente reductor [52] se obtiene un tamaño de NPs menor al reportado en las síntesis donde se agrega el reductor gota a gota [58].

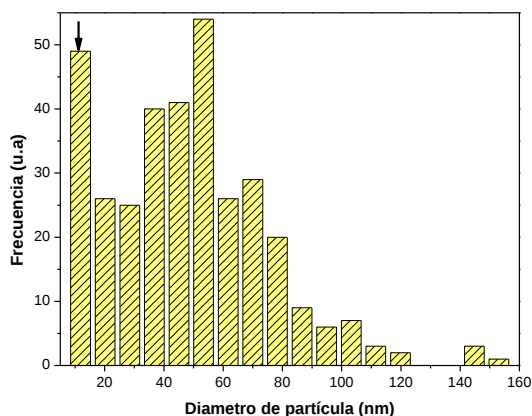


Figura 3.7 Histograma de distribución de diámetro de partícula de ZCH-NPsFe.

3.5 Propiedades Magnéticas y Químicas de las NPs-Fe

3.5.1 Caracterización de NPs-Fe y ZCH-NPsFe antes de la remoción de NM y Cd

La Figura 3.8 muestra el espectro de Mössbauer que corresponde a las NPs-Fe. El ajuste de los datos experimentales se realizó con dos sextetos (líneas verde y negra) y un doblete (línea morada) bien definidos. Los sextetos indican la presencia de NPs con tamaños mayores a 10 nm. El primer sexteto en color verde tiene un campo magnético hiperfino (B) de ~ 33 T y el segundo sexteto en color negro tiene un B = 26.4 T. La presencia del doblete puede asociarse a NPs superparamagnéticas menores a 10 nm; o bien, a la presencia de óxidos que de acuerdo a la literatura corresponden a

la coraza que cubre a la nanopartícula para evitar la oxidación total. En diversos trabajos se ha reportado que la coraza puede estar formada por óxidos como la magnetita (Fe_3O_4) u oxihidróxidos [46-47, 58,61].

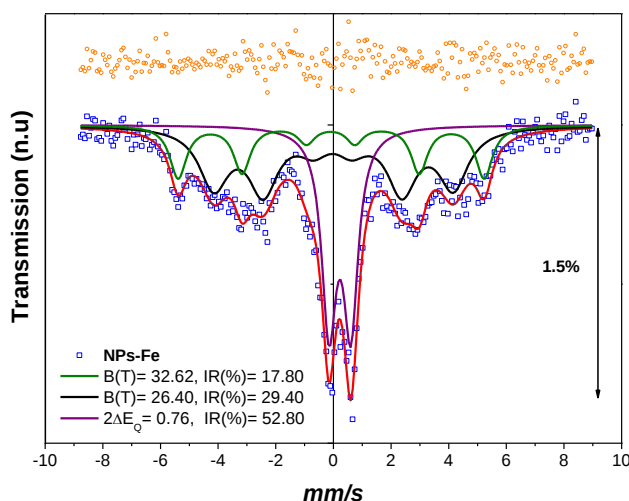


Figura 3.8 Espectro Mössbauer de las NPs-Fe.

La Figura 3.9 presenta el espectro de Mössbauer de la ZCH-NPsFe donde los datos experimentales se ajustaron a un sexteto (línea morada) y un doblete (línea verde). El sexteto tiene un $B = 25.3$ T que corresponde a una fase de boruro de hierro (Fe_2B) y presenta un ensanchamiento muy pronunciado, que puede deberse a la aglomeración de las partículas observadas en TEM (Fig. 3.6). Así mismo, la presencia del doblete puede asociarse al hierro que se encuentra en la coraza que fue observada en la Fig. 3.6d, o bien, puede tratarse del hierro presente en la zeolita localizado en su estructura fundamental o como impurezas [64]. En cualquiera de estos casos, las especies de hierro que generan este doblete cuadrupolar corresponden a un material superparamagnético.

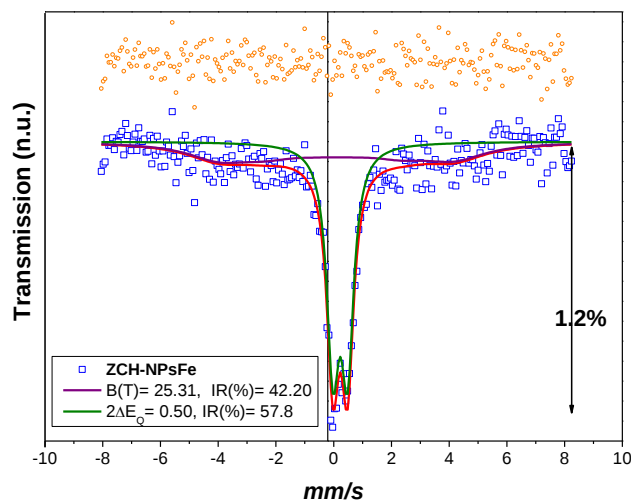


Figura 3.9 Espectro Mössbauer de ZCH-NPsFe.

La Tabla 3.3 presenta un resumen de las contribuciones relativas de las diferentes fases de hierro para los materiales estudiados antes del contacto con NM y Cd. Para las NPs-Fe, la mayor contribución la presentó el doblete con un porcentaje del 52%, un corrimiento isomérico $\delta = 0.36$ mm/s y un desdoblamiento cuadrupolar $2\Delta E_Q = 0.76$ mm/s indicando la presencia de partículas con un tamaño menor a los 10 nm. Dichas partículas pueden tratarse de fases de óxidos de hierro formando la coraza que recubre a las NPs y PS (Fig. 3.4b) [46-47, 58, 61]. La segunda contribución del 29% corresponde a un sexteto con un campo magnético hiperfino (B) de 26 T y de acuerdo a este valor se puede asociar a boruros de hierro (Fe_2B) [65]. La tercera contribución del 17% es de otro sexteto con $B \approx 33$ T, este campo magnético hiperfino es característico de la fase de hierro metálico (Fe^0) [66, 67]. Relacionando los resultados de EM con la morfología observada por TEM, se dice que el núcleo de las NPs-Fe puede estar constituido de dos formas: 1) de una mezcla de Fe^0 y Fe_2B ; o bien, 2) solo se encuentra una fase ya sea Fe^0 y Fe_2B . Independientemente de la composición en ambos casos, el núcleo podría encontrarse recubierto por una coraza de óxidos de hierro, como la magnetita. Por otra parte, para el compuesto ZCH-NPsFe, el doblete

cuadrupolar con una contribución del 58%, un $\delta = 0.34$ mm/s y un $2\Delta E_Q = 0.50$ mm/s podría tener distintos orígenes: 1) de acuerdo con el análisis elemental de la ZCH aparece un porcentaje < 0.1 % de hierro que podría ser parte de la estructura remplazando a los iones Al^{3+} en sitios tetraédricos, 2) a óxidos de hierro que conforman la coraza de las NPs observadas en la imagen de TEM (Fig. 3.6d), 3) a *partículas superparamagnéticas* (SP) de hierro con diámetros ≤ 10 nm. La contribución del 42% corresponde a un sexteto con $B = 25$ T atribuido a la presencia de Fe_2B . Como se puede observar, en el composito no se encontró Fe^0 a pesar que se realizó la misma síntesis tanto para las NPs-Fe y ZCH-NPsFe. Lo anterior puede deberse a que la cantidad de hierro soportado en la zeolita es extremadamente pequeña, pues la relación de masa Fe:ZCH corresponde a 0.05:1.

Tabla 3.3 Parámetros hiperfinos de Mössbauer de los materiales

Muestra	Fase	Parámetros Hiperfinos				
		w (mm/s)	δ (mm/s)	$2\Delta E_Q$ (mm/s)	B (T)	IR (%)
ZCH-NPsFe	Fe_2B	2.66	0.15	0.11	25.31	42.20
	PS	0.52	0.34	0.50	-----	57.80
NPs-Fe	Fe^0	0.45	0.001	-0.01	32.62	17.80
	Fe_2B	1.51	-0.04	-0.06	26.40	29.40
	PS	0.53	0.36	0.76	-----	52.80

donde: w = Ancho de línea, δ = Corrimiento isomérico, ΔE_Q = Desdoblamiento cuadrupolar, B = Campo magnético, IR = Intensidad Relativa, SP= partículas superparamagnéticas.

3.5.2 Caracterización de las NPs-Fe después de la remoción de NM

La Figura 3.10a muestra el espectro de Mössbauer correspondiente a las NPs-Fe después del contacto con una solución de NM sin eliminar su oxígeno disuelto ($FeNMO_2$), ya que este puede oxidar a las NPs-Fe e inhibir su capacidad de degradación [36]. El espectro Mössbauer de $FeNMO_2$ se ajustó a tres sextetos cuyos campos magnéticos hiperfinos fueron $B = 33$ T, 47 T y 43 T asociados a Fe^0 y magnetita (Fe_3O_4), respectivamente. Así mismo, la Fig. 3.10b muestra el espectro Mössbauer de las NPs-Fe después del contacto con una solución de NM burbujeada con Ar, con la

finalidad de eliminar su oxígeno disuelto. Este espectro se ajustó a tres sextetos y un doblete. Los sextetos corresponden a las fases magnéticas de Fe^0 y magnetita y el doblete puede provenir de: 1) una fase de óxidos paramagnéticos o 2) a la presencia de partículas superparamagnéticas (PS) (diámetro ≤ 10 nm).

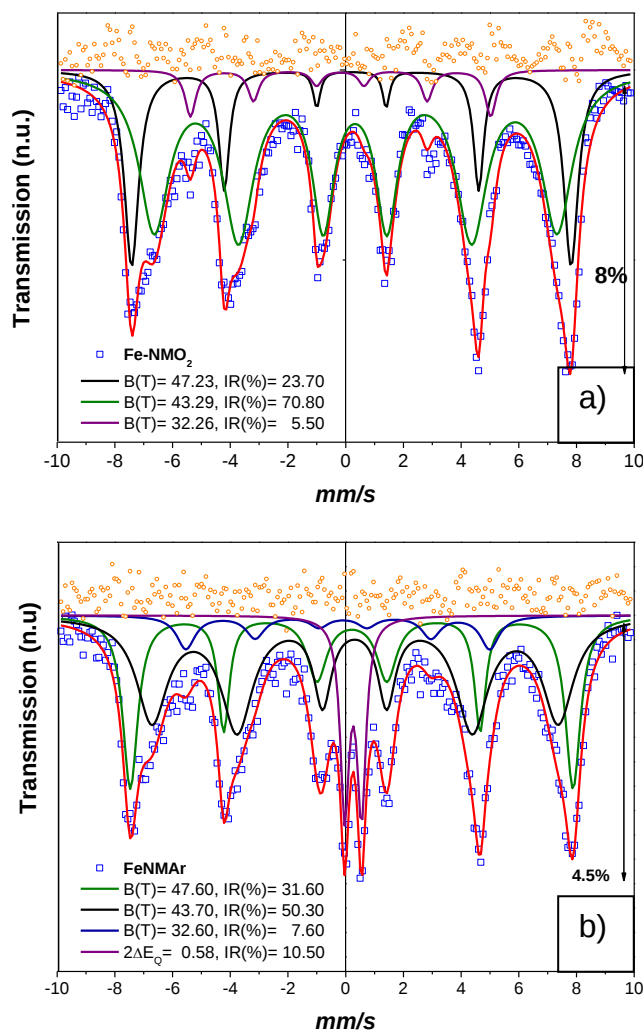


Figura 3.10 Espectro de Mössbauer de: a) FeNMO_2 , b) FeNMAr .

La Tabla 3.4 muestra las contribuciones relativas de las diferentes fases de hierro en NPs-Fe después del contacto con NM. Para el caso del sistema FeNMO_2 se puede

observar que los datos experimentales se ajustaron a tres sextetos con campos magnéticos hiperfinos de 33, 43 y 47 T. El sexteto correspondiente a $B = 33$ T indica la presencia de Fe^0 . De acuerdo a este resultado, se puede decir que el Fe^0 es el último que se consume durante el proceso de degradación de NM. Los campos magnéticos de 43 T y 47 T son característicos de Fe_3O_4 [68-69], su presencia se debe a la oxidación de las NPs-Fe durante el proceso de remoción del colorante [16, 24]. Por otra parte, para el sistema FeNMAr el espectro Mössbauer se ajustó a un doblete y tres sextetos con $B = 32, 43$ y 47 T, estos tres últimos se asocian de manera similar a Fe^0 y Fe_3O_4 , respectivamente. En cuanto a la presencia del doblete, con una contribución del 10%, un $\delta = 0.36$ mm/s y $2\Delta E_Q = 0.58$ mm/s, se puede asociar a la presencia de magnetita/magemita SP y oxihidróxidos de hierro como consecuencia de la oxidación de las NPs-Fe [52]. Para complementar esta información y definir qué tipo de oxihidróxidos de hierro se formaron, las muestras fueron caracterizadas por DRX y los resultados son discutidos en la sección 3.6.

Tabla 3.4 Parámetros hiperfinos de Mössbauer correspondiente a las NPs-Fe después del contacto con NM

Muestra	Fase	Parámetros Hiperfinos				
		w (mm/s)	δ (mm/s)	$2\Delta E_Q$ (mm/s)	B (T)	IR (%)
FeNMO ₂	Magnetita	0.30	0.20	-0.003	47.23	23.70
		0.92	0.33	0.020	43.29	70.80
	Fe^0	0.45	-0.07	-0.182	32.26	5.50
FeNMAr	Magnetita	0.76	0.32	-0.001	47.60	31.60
		1.72	0.43	-0.020	43.70	50.30
	Fe^0	0.77	-0.07	-0.180	32.60	7.60
	Lepidocrocita	0.37	0.37	0.580	-----	10.50

3.5.3 Caracterización de las NPs-Fe después de la remoción de Cd

Los sólidos obtenidos en la cinética de sorción después del contacto de la NPs-Fe con Cd a 40° C fueron estudiados con la EM. A esta temperatura se obtuvo el mayor porcentaje de sorción y visiblemente con menor efecto de oxidación de las NPs-Fe. La

Figura 3.11a presenta los espectros de Mössbauer correspondiente a las NPs-Fe después de 5 min de contacto con Cd (FeCd5m). Estos espectros fueron ajustados a dos sextetos y un doblete; los sextetos corresponden a la parte magnética de las fases de hierro presentes y el doblete a los óxidos de hierro de la coraza que cubre a las NPs o a PS. Este resultado es muy similar al observado en las NPs-Fe (Fig. 3.8) indicando que no hay cambios significativos en las NPs-Fe todavía a los cinco minutos. Para el sistema de NP-Fe en presencia de Cd y un tiempo de contacto de 10 minutos (FeCd10m), el espectro Mössbauer obtenido fue como se ilustra en la Fig. 3.11b. El ajuste de los datos sugirió la presencia de tres sextetos y un doblete. Para el sistema de las NPs-Fe en presencia de Cd y un tiempo de contacto de 4 h (FeCd4h) se obtuvo un espectro Mössbauer similar al del sistema FeCd10m consistente de la superposición de tres sextetos y un doblete, Fig. 3.11c. Finalmente, para un tiempo de contacto de 24h entre las NPs-Fe y Cd (FeCd24h) el espectro Mössbauer consistió de cuatro sextetos y un doblete, Fig.3.11d.

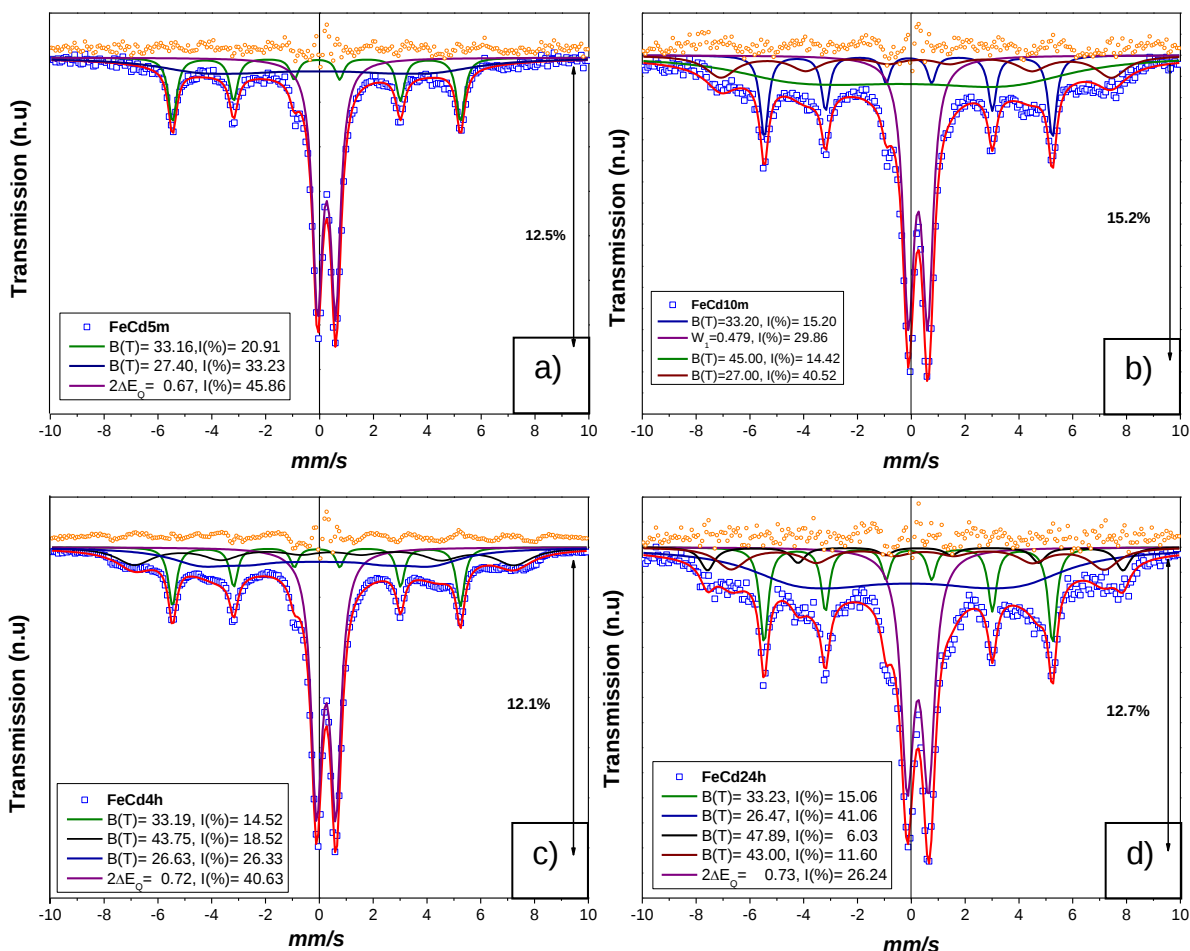


Figura 3.11 Espectros de Mössbauer de: a) FeCd5m, b) FeCd10m, c) FeCd4h, d) FeCd24h.

La Tabla 3.5 se presenta los resultados numéricos de los ajustes de mínimos cuadrados de los espectros Mössbauer de las figuras 3.11. Como ya se había hecho mención en el sistema FeCd5m, se encontraron dos sextetos con campos magnéticos hiperfinos $B = 33 \text{ T}$ y 27 T que corresponden a Fe^0 y Fe_2B , respectivamente. Para la fase de Fe_2B se observó un ensanchamiento en el ancho de línea (w) de 1.51 mm/s para la muestra sin tratar a 3.84 mm/s para la muestra después de los 5 min de contacto (ver Tabla 3.3 y Tabla 3.5). El doblete tiene una contribución del 45%, un $\delta = 0.31$ y un $2\Delta E_Q = 0.67$, que al igual que en los casos anteriores se puede asociar a la

presencia de los óxidos de hierro de la coraza y/o a partículas SP. En el sistema FeCd10m, la mayor contribución se encontró para el sexteto con $B = 27$ T y notablemente su w fue mayor al del sistema FeCd5m. También se observó la presencia de dos sextetos más; uno de ellos posee un $B = 33$ T asociado a Fe^0 y el otro con $B = 45$ T asociado a la presencia de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [70], como consecuencia de la oxidación de las NPs-Fe. Para el sistema FeCd4h, el ajuste resultante del espectro Mössbauer de la muestra correspondiente consistió de tres sextetos asociados a Fe^0 , Fe_2B y $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ cuyas contribuciones relativas fueron de 14%, 26% y 18%, respectivamente. Comparando las contribuciones relativas de las distintas fases en los sistemas FeCd10m y FeCd4h se observó que: 1) la fase de Fe^0 se mantuvo aproximadamente igual, 2) la cantidad de Fe_2B disminuyó del 40% al 26%, 3) por su parte, la intensidad relativa del doblete aumentó de 29% al 30%, por lo que se puede inferir que la reducción de Fe_2B se debe a la interacción de $Fe \leftrightarrow Cd$ durante el proceso de sorción y como consecuencia hay oxidación de las NPs de Fe, lo que incrementa la contribución del doblete. Esto último también está relacionado con un ligero aumento en el porcentaje de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ del 14% al 18%. Para el caso del sistema FeCd24h además de los dos sextetos con $B = 33$ T y 26 T correspondientes a Fe^0 y Fe_2B , se definieron dos sextetos más con $B = 47$ T y 43 T que pueden asociarse a los sitios A (Fe^{3+}) y B ($Fe^{2.5+}$) presentes en la Fe_3O_4 [70]. También se encontró un doblete con una contribución de 26%, un $\delta = 0.35$ y un $2\Delta E_Q = 0.78$ que se puede asociar a la presencia de fases de oxihidróxidos formados durante la oxidación de las NPs.

Tabla 3.5 Parámetros hiperfinos de Mössbauer correspondiente a las NPs-Fe después del contacto con Cd

Muestra	Fase	Parámetros Hiperfinos				
		w (mm/s)	δ (mm/s)	$2\Delta E_Q$ (mm/s)	B (T)	IR (%)
FeCd5m	Fe ⁰	0.37	0.01	-0.02	33.16	20.91
	Fe ₂ B	3.84	0.01	0.01	27.40	33.23
	Doblete	0.44	0.31	0.67	----	45.86
FeCd10m	Fe ⁰	0.37	0.01	-0.02	33.20	15.20
	Fe ₂ B	5.24	0.01	-0.31	27.00	40.52
	Doblete	0.48	0.36	0.72	----	29.86
	Maghemita	1.34	0.34	-0.10	45.00	14.42
FeCd4h	Fe ⁰	0.36	0.01	-0.02	33.19	14.52
	Fe ₂ B	2.76	0.01	-0.004	26.63	26.33
	Doblete	0.48	0.36	0.72	-----	40.63
	Maghemita	1.60	0.42	-0.26	43.75	18.52
FeCd24h	Fe ⁰	0.38	-0.01	-0.02	33.23	15.06
	Fe ₂ B	4.20	0.01	0.01	26.47	41.06
	Doblete	0.56	0.35	0.78	----	26.24
	Maghemita	0.62	0.31	-0.12	47.89	6.03
		1.29	0.47	-0.25	43.00	11.60

3.5.4 Caracterización de las NPs-Fe después de la remoción de NM-Cd

La Fig. 3.12a corresponde al espectro Mössbauer de las NPs-Fe después de la remoción simultánea de NM-Cd con tiempo de contacto de 5 min (CdNM5m). El ajuste del espectro Mössbauer es muy similar al de las NPs-Fe antes de los procesos de remoción de NM y Cd individualmente. La Fig. 3.12b corresponde al espectro Mössbauer de las NPs-Fe después de la remoción simultánea de NM-Cd con un tiempo de contacto de 10 min (CdNM10m). En este caso el ajuste del espectro Mössbauer utilizó tres sextetos con campos magnéticos hiperfinos de $B = 26$ T, 33 T y 42 T que de igual forma que en los sistemas individuales indican la presencia de Fe₂B, Fe⁰; sin embargo, el $B = 42$ T se puede asociar a la presencia de óxidos de hierro en la coraza. También se requirió la presencia de un doblete cuadrupolar que podría asociarse a la presencia de partículas SP. La Fig. 3.12c muestra el espectro Mössbauer correspondiente a las NPs-Fe después del contacto con NM-Cd durante 4

h (CdNM4h). El espectro resultante se ajustó de manera similar al del sistema CdNM10. Es decir, con tres sextetos con $B = 27$ T, 42 T y 33 T y un doblete cuadrupolar. Finalmente, la Fig. 3.12d muestra el espectro Mössbauer de las NPs-Fe después de la remoción simultánea de NM-Cd con un tiempo de contacto de 24 h. El espectro Mössbauer resultante se ajustó con dos sextetos con $B = 33$ T y 38 T indicando que la fase de Fe_2B se ha transformado a una o varias fases de óxidos de hierro.

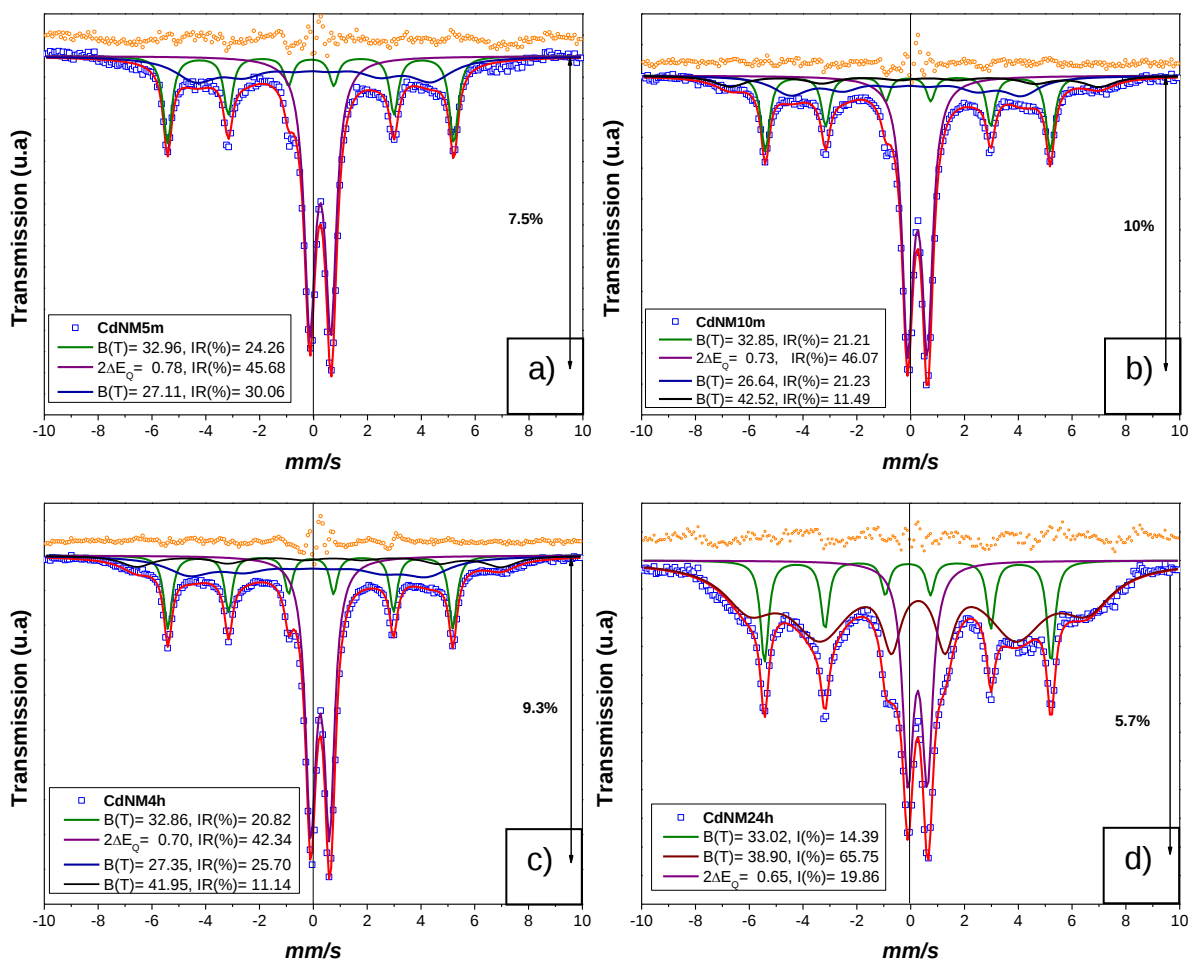


Figura 3.12 Espectros de Mössbauer de: a) CdNM5m, b) CdNM10m, c) CdNM4h, d) CdNM24h.

La Tabla 3.6 presenta las contribuciones relativas de las NPs-Fe después de la exposición simultánea de NM-Cd. En ella se puede observar que el espectro Mössbauer del sistema CdNM5m no mostró cambios significativos con respecto al de las NPs-Fe, FeNM5m y FeCd5m. Por otra parte, en el espectro Mössbauer del sistema CdNM10m, la contribución de la parte magnética está distribuida en tres sextetos, dos corresponden a Fe^0 y Fe_2B y el tercer sexteto podría atribuirse a $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [70] u oxihidróxidos [71-72]. Así mismo para el sistema CdNM4h, las contribuciones relativas del espectro Mössbauer se mantuvieron similares a las del sistema CdNM10m. Finalmente, para CdNM24h, el principal cambio observado en el espectro Mössbauer fue el incremento de la contribución relativa del sexteto con $B = 38$ asociado a $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. La presencia de cualquiera de estas dos fases se relaciona con el proceso de oxidación de las NPs-Fe durante los procesos de remoción de NM y Cd, por lo que se considera que la fase más activa en los procesos de remoción es el Fe_2B y por consiguiente, es el primero en oxidarse.

Tabla 3.6 Parámetros hiperfinos de Mössbauer correspondiente a las NPs-Fe después del contacto con NM-Cd

Muestra	Fase	Parámetros Hiperfinos				
		w (mm/s)	δ (mm/s)	$2\Delta E_Q$ (mm/s)	B (T)	IR (%)
CdNM5m	Fe ⁰	0.39	0.01	-0.02	32.96	24.26
	Fe ₂ B	1.89	0.08	0.07	27.11	30.06
	Doblete	0.49	0.36	0.78	----	45.68
CdNM10m	Fe ⁰	0.38	0.01	-0.01	32.85	21.21
	Fe ₂ B	1.60	0.01	-0.14	26.64	21.23
	Doblete	0.48	0.36	0.73	----	46.07
	Maghemita u oxihidróxidos	1.42	0.52	-0.51	42.52	11.49
CdNM4h	Fe ⁰	0.35	0.02	-0.02	32.86	20.82
	Fe ₂ B	2.11	0.01	-0.17	27.35	25.70
	Doblete	0.46	0.36	0.70	-----	42.34
	Maghemita o oxihidróxidos	1.43	0.59	-0.53	41.95	11.14
CdNM24h	Fe ⁰	0.34	0.06	-0.004	33.02	14.39
	Doblete	0.49	0.37	0.72	----	19.86
	Maghemita o oxihidróxidos	0.85	0.39	0.002	38.90	65.75

3.6 Fases cristalinas presentes en las NPs-Fe

Con la finalidad de complementar la información encontrada en EM se realizó el análisis de las fases cristalinas presentes en las NPs-Fe antes y después del contacto con NM y Cd. La Figura 3.13a muestra el difractograma de NPs-Fe y fue comparado con las reflexiones características de hierro metálico (Fe⁰) (04-007-9753) y boruros de hierro (01-077-7049 y 04-004-8082), fases de hierro que fueron identificadas por EM. Adicionalmente, se encontró una pequeña reflexión ubicada en $\approx 35^\circ$ de 2θ que al ser comparada con diferentes óxidos de hierro se determinó que corresponde a Fe₃O₄ SP. El resultado anterior, indica que la Fe₃O₄ forma parte de la coraza observada por TEM y EM. La Fig. 3.13b presenta el difractograma del compuesto ZCH-NPsFe, en el cual se encontró que las principales reflexiones corresponden a una zeolita tipo

Clinoptilolita (01-083-1261). Por otra parte, en la región de 40 a 50 en 2θ no se observó alguna reflexión correspondiente a Fe^0 o Fe_2B , debido a la pequeña cantidad de hierro impregnado (Fe:ZCH, 0.05:1). De acuerdo con la composición química obtenida por EDERx, el porcentaje de hierro es menor al 10% atómico, lo que dificulta poder apreciar algún cambio en la superficie de las NPs-Fe soportadas en ZCH.

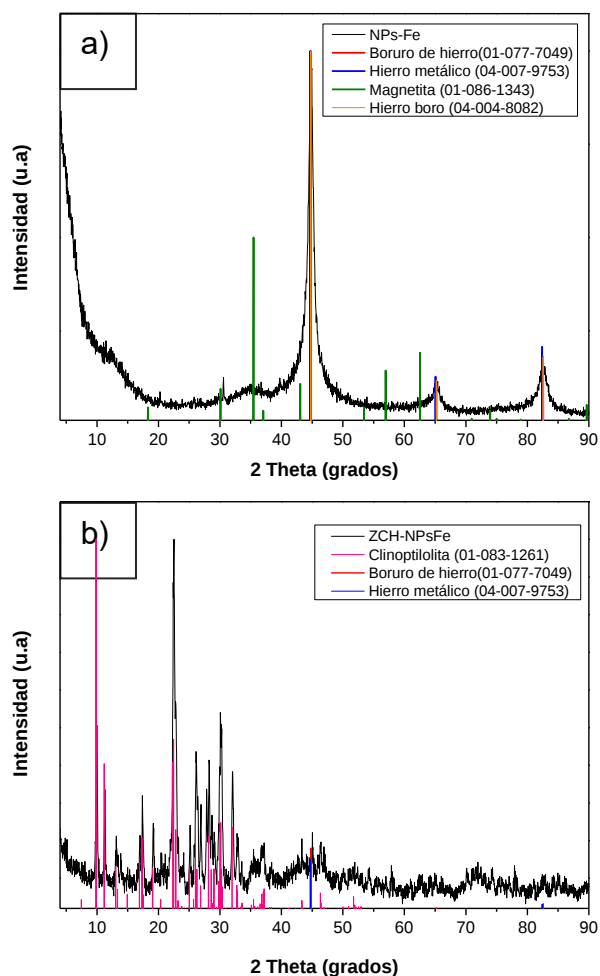


Figura 3.13 DRX de: a) NPsFe, b) ZCH-NPsFe.

3.6.1 Caracterización de las NPs-Fe después de la remoción de NM

La figura 3.14 muestra el espectro de DRX de FeNMO_2 , que de acuerdo con lo observado por EM fue comparado con las reflexiones características de la magnetita

(01-086-1343), óxido de hierro (04-013-7114) y hierro metálico (04-007-9753). Los resultados indicaron la presencia de magnetita ($2\theta \approx 35$) como consecuencia de la oxidación Fe_2B durante el proceso de remoción de NM. Se puede observar que hay una reflexión en $2\theta \approx 45$ correspondiente a Fe metálico. En cuanto al difractograma de FeNMAr (Fig. 3.14b) este fue comparado con las reflexiones características de la magnetita, hierro metálico y óxido de hierro. Como resultado de ello se encontró la presencia de lepidocrocita (04-013-0480) que es un oxihidróxido que se forma como producto intermediario durante la oxidación de las NPs-Fe [52].

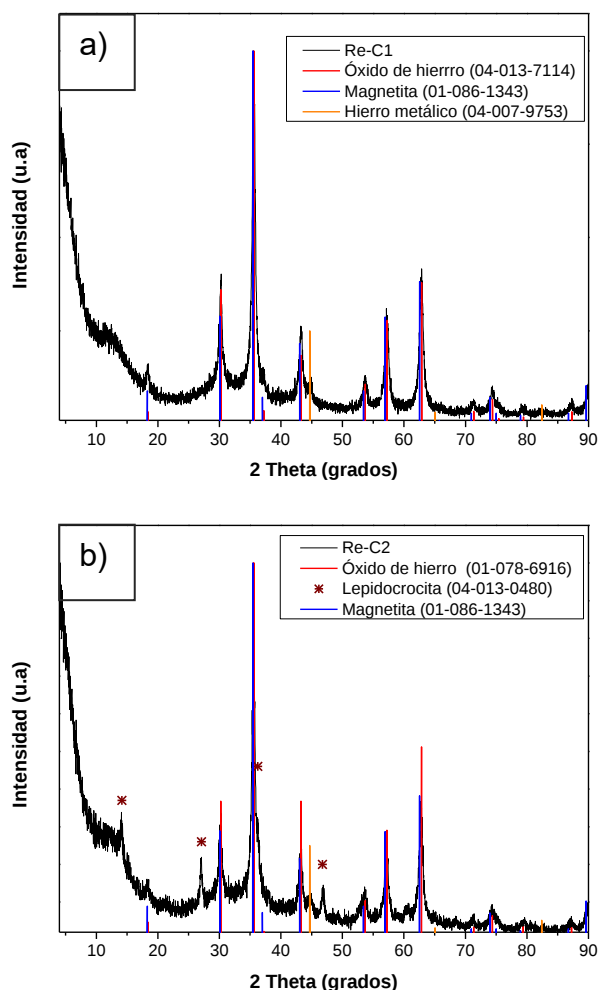


Figura 3.14 DRX de: a) FeNMO_2 , b) FeNMAr.

3.6.2 Caracterización de las NPs-Fe después de la remoción de Cd

La Figura 3.15a presenta el espectro de DRX de la muestra policristalina del sistema FeCd4h, el cual tiene reflexiones muy anchas atribuidas a la presencia de partículas muy pequeñas como fue analizado en EM. Las reflexiones corresponden a la fase de maghemita (04-0755); además de presentar una pequeña reflexión en $2\theta \approx 45^\circ$ que corresponden a hierro metálico [73]. Por otra parte, en el patrón de DRX de la muestra policristalina del sistema FeCd24h (Fig. 3.15b), las reflexiones son menos anchas y un poco más definidas indicando la presencia de partículas más grandes que en la muestra del sistema anterior. Las fases cristalinas identificadas fueron maghemita, hierro metálico y boruro de hierro [59, 74].

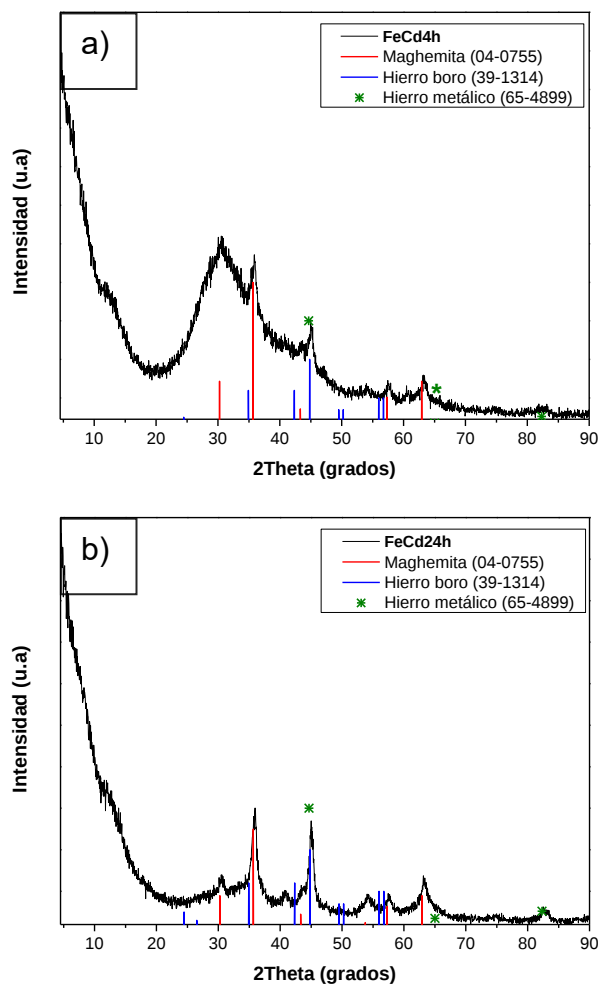


Figura 3.15 DRX de: a) FeCd4h, b) FeCd24h.

3.7 Pruebas de remoción en sistemas individuales

3.7.1 Remoción de NM

En estudios previos de remoción de NM se observó que ZCH no tiene algún tipo de interacción con el NM [54], por lo que sólo fueron evaluadas las NPs-Fe y el compuesto ZCH-NPsFe. Por otra parte, cabe señalar que inicialmente se consideró utilizar 50 mg de ZCH-NPsFe y se obtuvo un porcentaje de remoción de NM $\leq 90\%$, como se discutirá en los siguientes apartados. Debido al resultado anterior, se decidió aumentar la

cantidad de ZCH-NPsFe; es decir, en estos estudios se utilizaron 50 mg y 100 mg de ZCH-NPsFe.

3.7.1.1 Remoción del NM en función de la concentración inicial

Las capacidades de remoción de NM fueron estudiadas variando la concentración inicial (C_i) de NM de 5 mg/L a 100 mg/L a diferentes temperaturas (15°C, 20°C, 30°C, 40°C y 50°C). A 15°C (Fig. 3.16a), se observó que los porcentajes obtenidos con 50 mg de NPs-Fe fueron del 65% y 90% para una $C_i \geq 10$ mg/L y ≤ 20 mg/L, respectivamente. Al utilizar la cantidad de 50 mg del ZCH-NPsFe los porcentajes se mantuvieron entre el 65% y 85% para todas las concentraciones de estudio. Con 100 mg del ZCH-NPsFe el porcentaje de remoción se mantuvo entre el 89% y 92%. Este resultado indica que se logró un aumento del 15% al utilizar una masa mayor de composito.

A 20°C (Fig. 3.16b), se empezó a observar una clara diferencia en el comportamiento de cada sorbente. Con 50 mg de NPs-Fe se mantuvo constante un porcentaje entre el 89% y 95% para todas las C_i , registrando un incremento del 5% con respecto a los resultados a 15°C. Por otra parte, mientras que la remoción de NM con 50 mg del ZCH-NPsFe fue entre 70% y 80%, con 100 mg de ZCH-NPsFe la remoción de NM fue entre 80% y 90% consiguiendo un incremento del 10%. De acuerdo al resultado anterior, se puede decir que los porcentajes obtenidos con el ZCH-NPsFe son similares tanto a 15°C como a 20°C.

La remoción a 30°C (Fig. 3.16c) se describe a continuación: con 50 mg de NPs-Fe se alcanzó un porcentaje $\sim 100\%$ en todas las C_i . Para el caso de 50 mg del ZCH-NPsFe, el porcentaje de remoción varió de acuerdo con la C_i en estudio. Por ejemplo, aumentó del 80 al 90% para $C_i \leq 40$ mg/L y se registró una disminución para las concentraciones ≥ 50 mg/L. Este resultado puede deberse a que la capacidad de remoción y los sitios activos del ZCH-NPsFe están limitados a una cantidad dada. El aumento de la concentración inicial (C_i) conduce a un efecto de competencia entre las moléculas de

NM y la disponibilidad de las NPs-Fe presentes en ZCH y como consecuencia provoca una limitada remoción de NM [36, 23]. De acuerdo a lo anterior, cuando se aumenta la cantidad del ZCH-NPsFe a 100 mg se dispone de más sitios activos, y como consecuencia el porcentaje de remoción de NM aumentó y se mantuvo entre 90% y 95%; es decir, no se ve afectada la remoción con el aumento de la C_i .

Así mismo, la remoción a 40°C, Fig. 3.16d fue como a continuación se describe. Por una parte, mientras 50 mg de NPs-Fe mantuvieron un porcentaje de remoción ~ 100%, 50 mg del ZCH-NPsFe removi6 lo mismo que a 30°C. Sin embargo, un comportamiento contrario fue hallado al emplear 100 mg del ZCH-NPsFe, en otras palabras, el porcentaje de remoción de NM aumentó del 85% al 95% con el incremento de la C_i de 5 mg/L a 100 mg/L. Este resultado puede deberse al incremento de temperatura que favorece la movilidad de las moléculas de NM [36]. Finalmente, la remoción de NM a 50°C (Fig. 3.16e) se dio como sigue; el resultado más significativo fue con el composito ZCH-NPsFe que revela un comportamiento similar tanto al emplear 50 mg como 100 mg.

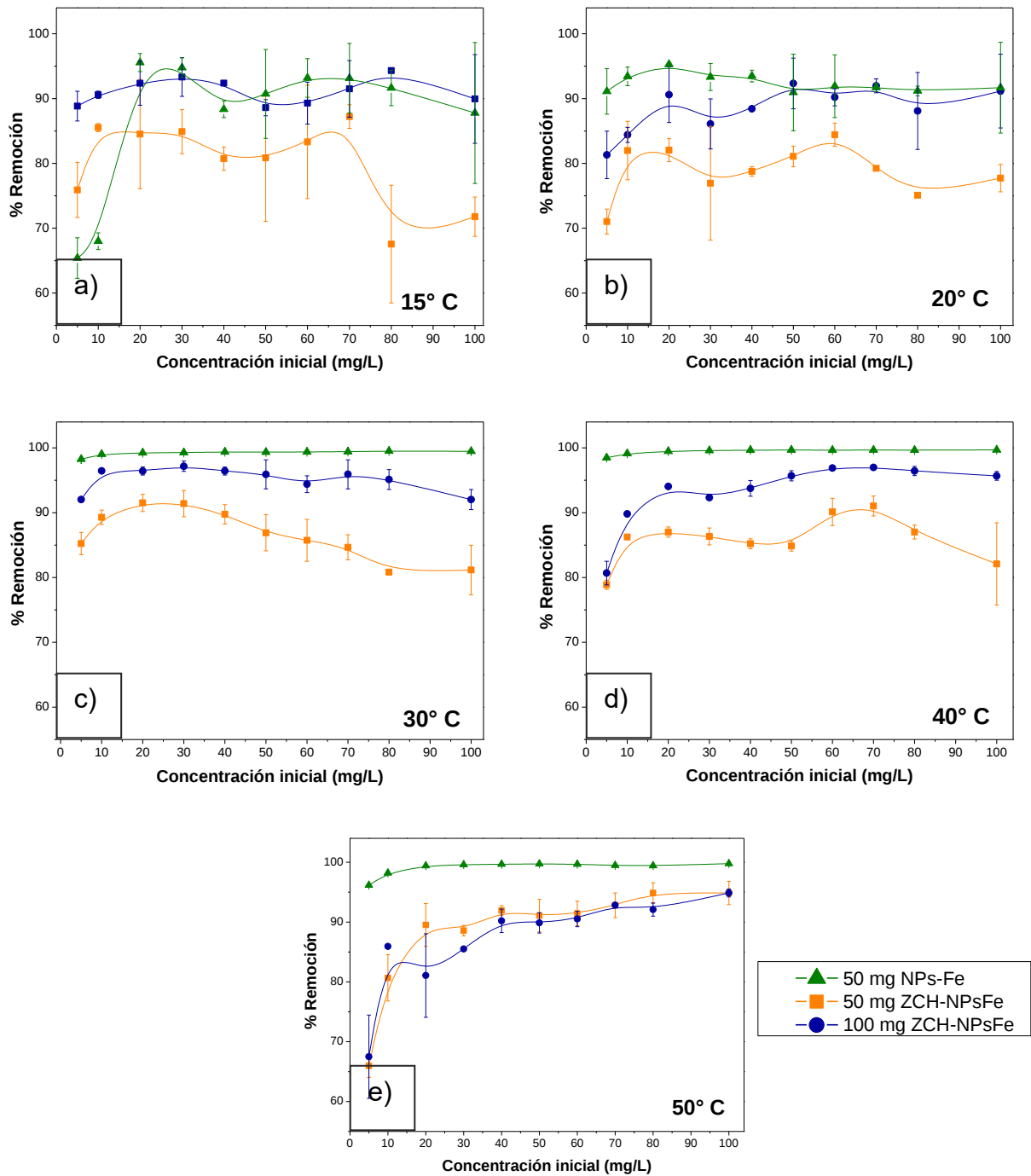


Figura 3.16 Porcentaje de degradación NM como función de la concentración inicial a diferentes temperaturas.

De acuerdo con los resultados obtenidos se puede afirmar que el proceso de remoción de NM no sólo depende de la temperatura sino también de los sitios activos presentes en las NPs. El efecto de la temperatura también ha sido reportado al emplear compositos de NPs-Fe soportadas en varias arcillas [23-24, 36] con diferentes relaciones de Fe:soporte (Rs); por ejemplo, se han empleado Rs = 0.2 y 1 en Fe:arcilla natural y Fe:kaolinita o bentonita, respectivamente. Existen dos posibles explicaciones para este fenómeno: 1) el incremento de la movilidad de las moléculas de NM en la solución para una mayor interacción con la superficie de las NPs-Fe, 2) la velocidad de remoción aumenta a medida que la temperatura incrementa [36]. Por otra parte, durante la remoción de NM se observó la siguiente tendencia: con 50 mg NPs-Fe > 100 mg ZCH-NPsFe > 50 mg ZCH-NPsFe. Este resultado puede estar asociado a la cantidad de NPs-Fe. Por ejemplo, el composito tiene una relación 0.05:1 de Fe:ZCH, si se considera una distribución homogénea de las NPs-Fe cuando se emplean 50 mg del ZCH-NPsFe, se tienen ~ 2.4 mg de NPs en 47.6 mg de ZCH, por tanto en correspondencia a 100 mg del ZCH-NPs hay ~ 4.8 mg de NPs en 95.2 mg de ZCH; es decir, a mayor cantidad de partículas de hierro mayor remoción de NM. Es importante hacer notar que con estas cantidades de ZCH-NPsFe se alcanzaron porcentajes de remoción similares a las observadas con el uso de 50 mg de NPs-Fe sin soportar. Esto está relacionado con la disponibilidad de los sitios activos para la interacción con las moléculas de NM [23, 36].

3.6.3 Remoción del NM en función del pH inicial

Frecuentemente se ha observado que en la fotocatalisis [76] y adsorción [35] la variación de pH influye. Por ejemplo, al utilizar NPs-Fe en la eliminación de varios contaminantes se ha encontrado que el pH juega un rol muy importante y es atribuido principalmente a la variación de la carga superficial de las NPs-Fe a diferentes valores de pH, por lo que pueden favorecer o no la interacción entre la superficie de las NPs y en este caso el NM [36, 63]. La Figura 3.17 presenta el porcentaje de remoción de NM

como función del pH inicial. En ella se puede observar que a pH=2 los porcentajes de remoción fueron del 32%, 50% y $\leq 1\%$, al utilizar 50 mg de NPs-Fe, 50 mg ZCH-NPsFe y 100 mg ZCH-NPsFe, respectivamente. Los mayores porcentajes de remoción de NM se obtuvieron para pH entre 3 y 10, para todos los materiales estudiados.

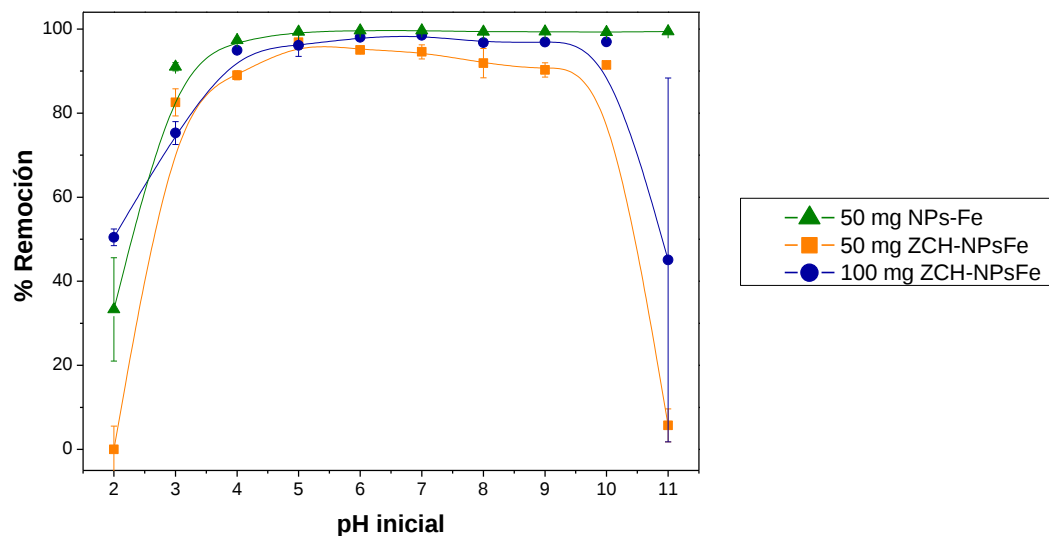


Figura 3.17 Porcentaje de remoción de NM en función del pH inicial NM ($C_i = 100$ mg/L, 30° C, $t = 24$ h).

El NM es un colorante usado como indicador de pH con un cambio de color de rojo a naranja entre pH 3.1 y 4.2, lo que modifica la estructura química como se muestra en la Figura 3.18a [33]. Además, como consecuencia del cambio en la estructura química la molécula del NM puede resultar más inestable para su degradación. Lo anterior se puede relacionar con los espectros de absorción UV-Vis de las soluciones de NM a diferentes valores de pH (Fig. 3.18b). Por ejemplo, en las soluciones con pH inicial de 2 (línea punteada roja) y 3 (línea azul), se puede apreciar que poseen dos bandas de absorción y sus centros están ubicados en 505 nm y 277 nm. Las soluciones de pH 4 (línea rojo vino), 7 (línea naranja) y 11 (línea verde) poseen dos bandas centradas en 464 nm y 270 nm [16]. El principal cambio observado es el desplazamiento de la banda principal de 464 nm a 505 nm, la banda a 505 nm es atribuida a la transición $n \rightarrow \pi^*$ del

enlace azo (-N=N-) para $\text{pH} \leq 3.4$ [23] y cuando se encuentra ubicada en 464 nm es atribuida a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ del grupo cromóforo del NM a $\text{pH} \geq 3.4$ [16-76].

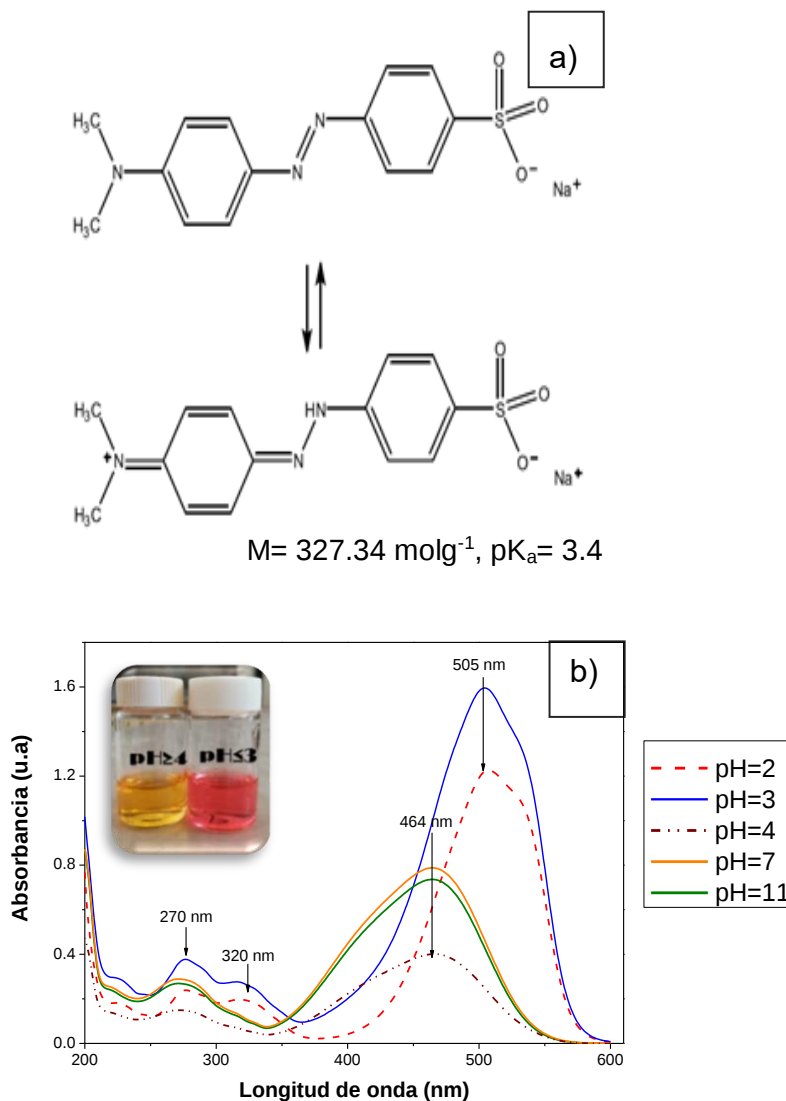


Figura 3.18 a) Estructura química de NM en medio alcalino y ácido, b) Espectros de absorbancia UV-Vis de NM a pH: 2, 3, 4, 7 y 11.

Debido a lo anterior, se sugiere que la molécula de NM es más inestable a pH ácidos lo que puede no facilitar la ruptura del enlace $-\text{N}=\text{N}-$ y como consecuencia no provocar

la decoloración del NM [75]. Por lo que se atribuye que el bajo porcentaje de remoción de NM obtenido a pH=2 se debe a la inestabilidad del colorante. Otra posible explicación para el bajo rendimiento en la remoción de NM puede estar asociado a un proceso de corrosión de las NPs-Fe a pH ácidos [36]. Para el intervalo de pH entre 3 y 8, los porcentajes se mantuvieron $\geq 90\%$. Este resultado es atribuido a que la molécula de NM no tiene cambios, pero las NPs-Fe poseen una carga positiva a $\text{pH} \leq 9.8$ y carga negativa a $\text{pH} \geq 9.8$ [27-55]. Es por ello que la remoción a pH entre 3 y 10 fueron altas debido a que el NM es un colorante aniónico [76] lo que favorece la interacción entre el NM y la superficie de las NPs-Fe con y sin soporte, de tal manera que el proceso de remoción de NM es más eficiente. Se ha observado que al utilizar nanopartículas de hierro sin soporte, el porcentaje de remoción del colorante antroquinona disminuyó del 98% hasta 62% a pH de 3-9 y 2, respectivamente [63]. Este mismo efecto fue reportado en la remoción de negro ácido 24 [26] y en la eliminación de NM [27] empleando nanopartículas de hierro sin soporte. Así mismo, a pH de 9 y 10 se mantuvo un porcentaje del 90% de remoción de NM. Este resultado es totalmente contrario a los porcentajes reportados en la literatura para $\text{pH} \geq 8.5$ [11, 16] donde se asume que la superficie de las NPs-Fe pueden estar cargada negativamente, por lo que el proceso de remoción de NM no se favorece [28, 77]. Sin embargo, se observó una disminución del porcentaje de remoción de NM a pH= 11 solo al emplear el composito ZCH-NPsFe tanto para la masa de 50 mg como la de 100 mg. Este mismo resultado fue observado al utilizar un composito formado de NPs-Fe y arcilla [36].

3.7.1.3 Cinética de remoción del NM a diferentes temperaturas

El efecto del tiempo de contacto (t_c) en la remoción de NM fue estudiado a diferentes temperaturas (15°C, 20°C, 30°C, 40°C y 50°C) con una C_i constante de 100 mg/L de NM.

A 15°C (Fig. 3.19a), se observó que con t_c prolongados hay un mayor porcentaje de degradación. Por ejemplo, para un $t_c \leq 2$ h se obtuvo un porcentaje $\leq 50\%$ al utilizar 50 mg de NPs-Fe y $\leq 20\%$ para 50 mg y 100 mg del composito ZCH-NPsFe. Consecuentemente, para un $t_c \geq 6$ h se alcanzó un porcentaje $\geq 80\%$ con 50 mg de NPs-Fe y $\geq 70\%$ con 50 mg y 100 mg del composito ZCH-NPsFe.

A 20°C (Fig. 3.19b), se obtuvieron porcentajes similares que a 15°C. Para tiempos cortos, $t_c \leq 2$ h, los porcentajes fueron $\leq 55\%$ al utilizar NPs-Fe y $\leq 20\%$ para las dos masas del composito; para tiempos largos, $t_c \geq 16$ h, los tres sistemas removieron un porcentaje $\geq 80\%$.

A 30°C (Figura 3.19c), se observaron dos resultados para $t_c \leq 2$ h: 1) los porcentajes de remoción para los tres materiales aumentaron con respecto a los obtenidos a 15°C y 20°C; y 2) la remoción fue $> 60\%$ con 50 mg de NPs-Fe, del 30% para 50 del composito ZCH-NPsFe y del 35% al utilizar 100 mg del ZCH-NPsFe. Para el intervalo de un t_c de 4 a 6h, el porcentaje de remoción fue del 85 al 98% al utilizar 50 mg de NPs-Fe. Para el caso del composito se observó un incremento gradual del 70% al 80% al utilizar 50 mg de material y del 70% al 90% con 100 mg de muestra. Para un t_c de 24h, los porcentajes de remoción máximos fueron de un 98% para las NPs-Fe, del 90% para 50 mg del composito ZCH-NPsFe y de $\sim 97\%$ al emplear 100 mg del ZCH-NPsFe.

A 40°C (Figura 3. 19d), se observó que para $t_c \leq 2$ h el comportamiento de los sistemas estudiados fue muy similar, con un porcentaje de remoción $\leq 40\%$ para los tres sistemas. Por otra parte, para el intervalo de t_c de 4 a 16h, se observó un incremento gradual variable del porcentaje de remoción del 70% al 95% para los tres materiales; sin embargo, el mayor porcentaje se presentó al utilizar 50 mg de NPs-Fe.

La remoción de NM a 50°C se muestra en la Fig. 3.19e. Para un $t_c \leq 2$ h se removió hasta un 70% de NM al utilizar 50 mg de NPs-Fe. Para el caso del composito, sea 50 o 100 mg se logró hasta un 50% de remoción de NM. Así mismo, para el intervalo de t_c de 4 a 24h se alcanzó una remoción de NM del 95 al 98% con las NPs-Fe. Por otra

parte, mientras que con 50 mg del composito se obtuvieron porcentajes de remoción del NM del 80 al 95%, con 100 mg del composito se obtuvieron porcentajes de remoción del 80 al 98%. Nótese que en el composito ZCH-NPsFe hay una diferencia del 10% a las 4 h entre lo obtenido con 50 y 100 mg. Para el t_c de 24 h esta diferencia disminuye hasta un 3%. Este resultado, sugiere que en el proceso de remoción de NM influye la temperatura, la cantidad de NPs-Fe y el tiempo de contacto.

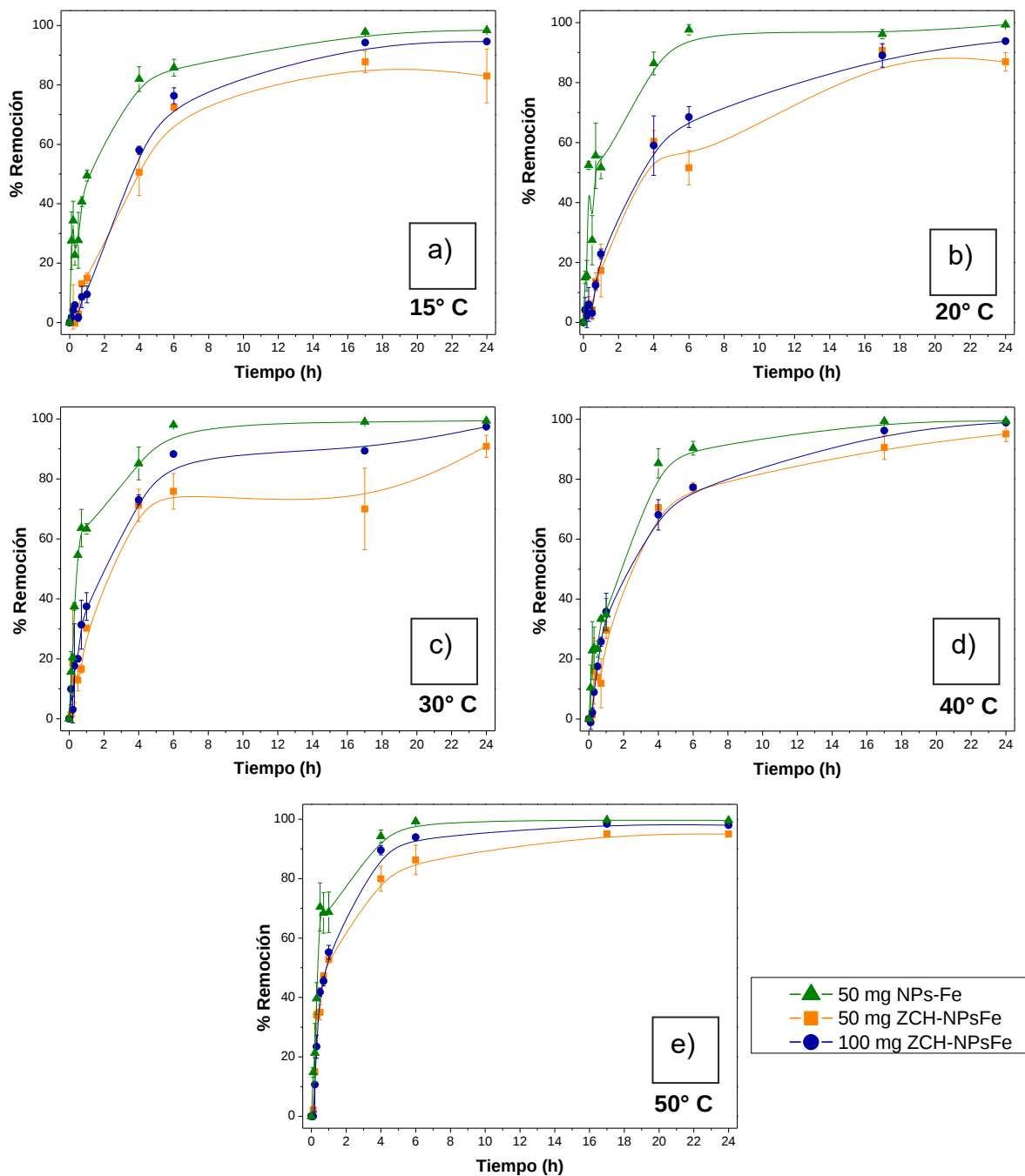


Figura 3.19 Porcentaje de remoción de NM en función del tiempo a diferentes temperaturas.

En términos globales, se infiere que con el incremento de temperatura que el porcentaje de remoción de NM aumentó para todos los materiales estudiados. Por otra parte, al aumentar la cantidad de composito de 50 mg a 100 mg de ZCH-NPsFe se observó un incremento en el porcentaje de remoción. Así mismo, tanto con las NPs-Fe como con el composito ZCH-NPsFe, se alcanzaron porcentajes de ~ 100% de remoción de NM. Sin embargo, los tiempos requeridos para degradar el NM en el sistema $ZCH-NPsFe \leftrightarrow NM$ fueron largos. Lo anterior puede asociarse a la pequeña cantidad de partículas de hierro soportadas en el material zeolítico, recordando que la relación de Fe:zeolita fue de 0.05:1. En congruencia con los resultados obtenidos, se determinó que el proceso de remoción de NM fue muy dependiente de la cantidad de NPs-Fe empleadas. Este hecho ha sido reportado previamente por otros autores, por ejemplo, se reporta que el porcentaje de remoción de NM a una $C_i = 200$ mg NM/L puede incrementarse del 50% al 99% durante los primeros cinco minutos con tan sólo incrementar la dosis del composito de 0.05 g/L a 2 g/L [36].

Con los datos experimentales de la cinética de remoción de NM de este trabajo se calcularon las velocidades de reacción (k) para cada temperatura estudiada. Los resultados fueron ajustados a los modelos matemáticos de pseudo primer orden, decaimiento exponencial y pseudo segundo orden. La Tabla 3.7 resume los parámetros obtenidos para cada temperatura y material estudiado. En ella se puede apreciar que tanto para el modelo de decaimiento exponencial como para el modelo de segundo orden, los coeficientes de correlación obtenidos fueron $R^2 \geq 0.95$, por lo que resulta difícil discernir cual es el modelo que mejor describe el proceso de remoción. En cuanto a las constantes de velocidad se observó que estas aumentaron con el incremento de temperatura. Por ejemplo, para el caso del sistema $NPs-Fe \leftrightarrow NM$ se estimó que sus constantes aumentaron de 0.0018 hasta 0.0328 L/mgh al aumentar la temperatura de 15°C a 50°C, respectivamente. Este resultado es parecido al reportado tanto para NPs-Fe sin soporte como para las soportadas en diversos materiales [22, 23]. Este incremento en las constantes de velocidad puede ser atribuido al incremento de temperatura que favorece la interacción entre las moléculas de NM y

la superficie de las NPs-Fe [15, 36]. Así mismo, las moléculas de NM son susceptibles de reaccionar a través del enlace azo de manera eficiente bajo la presencia de un agente reductor como lo son las NPs-Fe.

Tabla 3.7 Parámetros cinéticos en la remoción de NM.

Masa y material empleado	Temp. (°C)	Decaimiento exponencial $C_f = C_{ult} + (C_i - C_{ult}) * \alpha * \exp(-kt)$				Pseudo primer orden $C_f = C_i e^{-kt}$		Segundo Orden $C_f = \frac{C_i}{k_2 C_i + 1}$	
		R ²	C _{ult}	K	α	R ²	k	R ²	k
50 mg NPs-Fe	15	0.94	1.50	0.43	0.85	0.90	0.68	0.94	0.002
	20	0.90	1.50	0.69	0.91	0.92	0.99	0.94	0.017
	30	0.94	1.00	0.86	0.90	0.97	1.30	0.99	0.021
	40	0.97	1.50	1.25	0.96	0.97	1.36	0.99	0.021
	50	0.96	0.06	1.80	0.90	0.96	2.10	0.97	0.033
50 mg ZHC-NPsFe	15	0.98	12.62	0.23	1.00	0.97	0.18	0.97	0.003
	20	0.97	10.33	0.20	0.99	0.96	0.16	0.98	0.003
	30	0.95	17.99	0.44	0.98	0.89	0.29	0.95	0.004
	40	0.97	1.39	0.46	0.94	0.97	0.53	0.98	0.005
	50	0.96	9.74	1.03	1.00	0.94	0.82	0.98	0.021
100 mg ZHC-NPsFe	15	0.98	3.27	0.23	1.00	0.98	0.20	0.95	0.003
	20	0.99	7.54	0.24	1.01	0.99	0.20	0.98	0.003
	30	0.98	4.60	0.35	0.98	0.98	0.33	0.99	0.006
	40	0.98	4.52	0.35	1.00	0.98	0.31	0.99	0.005
	50	0.97	3.95	0.96	1.00	0.97	0.82	0.96	0.012

Por otra parte, la Tabla 3.8 presenta una comparación de las constantes de velocidad de la degradación del NM de este y otros trabajos. Las constantes de velocidad obtenidas para las NPs-Fe y el compuesto ZCH-NPsFe de este trabajo son relativamente menores a las reportadas por otros autores. La diferencia entre estas constantes puede atribuirse a las condiciones experimentales, por ejemplo la concentración inicial de NM empleada en este trabajo fue 10 veces más alta que la utilizada en otros trabajos [78]. Así mismo, otro factor que influye en la velocidad de reacción es el tamaño de partícula, por ejemplo, la constante de velocidad es mayor

cuando se emplean NPs-Fe (20.4 h^{-1}) que al utilizar polvos de micropartículas de hierro (3 h^{-1}) [78]. Otro parámetro importante a considerar es el pH donde un valor de pH ácido favorece el proceso de remoción y como consecuencia se obtiene una constante de velocidad alta (146.64 h^{-1}) [17]. También se puede observar que cuando se utilizan compositos en la remoción de colorantes, la relación Fe: soporte es de 1:1 lo que favorece a la reacción y como consecuencia aumenta las constantes de velocidad [23]. Finalmente, se puede observar que en los trabajos donde se estudia la remoción de colorantes al variar la temperatura, el incremento de temperatura permite que las constantes de velocidad aumenten [6, 23]. Este mismo resultado fue observado en el presente, lo que sugiere que el proceso de remoción de NM es dependiente de la temperatura y que puede tratarse de un proceso endotérmico.

Tabla 3.8 Comparación de las velocidades de reacción en varios estudios.

Colorante	Dosis y material empleado	C_i (mg/L)	Temp. (°C)	k (h^{-1})
Naranja de metilo	5 gL ⁻¹ NPs-Fe	100	15	0.43
			20	0.69
			30	0.86
			40	1.25
			50	1.80
	5 gL ⁻¹ ZCH-NPsFe	100	15	0.23
			20	0.20
			30	0.44
			40	0.47
			50	1.03
	10 gL ⁻¹ ZCH-NPsFe	100	15	0.27
			20	0.24
			30	0.35
			40	0.35
			50	0.96
	1g de NPs-Fe soportadas en bentonita (relación 1:1) [23]	100	30	6.50
	0.5 gL ⁻¹ de NPs-Fe [16]	100	20	16.32
			30	30.66
			40	43.38
	3 gL ⁻¹ de NPs-Fe [78]	11.4	Amb.	20.40
	25 gL ⁻¹ de polvo a microescala de hierro [78]	11.4	Amb.	3.00
	2 gL ⁻¹ NPs de cobalto (pH=2.5) [17]	100	Amb.	146.64
Negro G Directo	1g de NPs-Fe soportadas en bentonita (relación 1:1) [23]	100	15	0.56
			20	4.09
			30	9.40
Negro ácido	0.5 gL ⁻¹ de NPs-Fe [16]	50	Amb.	23.70
		100	Amb.	11.94

3.7.1.4 Parámetros termodinámicos

Típicamente, para determinar el efecto de la temperatura en los procesos de remoción se requiere el estudio de tres temperaturas. El intervalo de temperatura más estudiado para este tipo de procesos es de 15° a 30°C [36] que es el intervalo de temperaturas

en las que habitualmente se puede encontrar las aguas residuales. En aguas provenientes de industrias textiles, su temperatura puede ser mayor de los 35°C, por lo que se propuso estudiar la remoción de NM a mayores temperaturas, esto es a 40° y 50°C.

En este sentido, la Energía de Activación (E_a) de los sistemas de degradación de NM aquí estudiados, será más representativa, la cual es estimada empleando la Ecuación de Arrhenius (Ec. 3.1) [23, 55].

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (3.1)$$

donde k es la constante de velocidad, E_a es la energía de activación (kJ/mol), R es la constante de los gases ideales (0.0083 kJ/mol K) [31, 79], T es la temperatura (K) y A es el coeficiente de actividad.

La Figura 3.20 muestra los ajustes lineales al graficar el logaritmo natural de las constantes de velocidad ($\ln k$) en función del inverso de la temperatura ($1/T$). La Fig. 3.20a muestra la gráfica correspondiente a los datos del sistema 50 mg de NPs-Fe $\leftrightarrow$ NM el ajuste lineal arrojó un coeficiente de correlación $R^2 = 0.959$ y $E_a = 48.94$ kJ/mol. Igualmente, para el sistema que empleó 50 mg de ZCH-NPsFe $\leftrightarrow$ NM (Fig. 3.20b), donde se obtuvo un coeficiente de correlación de $R^2 = 0.865$ y una $E_a = 31.05$ kJ/mol. Finalmente, la Fig. 3.20c presenta el ajuste lineal para los datos del sistema de 100 mg ZCH-NPsFe $\leftrightarrow$ NM, con $R^2 = 0.751$ y $E_a = 28.71$ kJ/mol. Considerando que las energías de activación para reacciones térmicas ordinarias suelen ser entre 60 y 250 kJ/mol [16], los presentes resultados sugieren que para el proceso de remoción de NM en solución acuosa utilizando las NPs-Fe y el compuesto ZCH-NPsFe se requieren bajas energías.

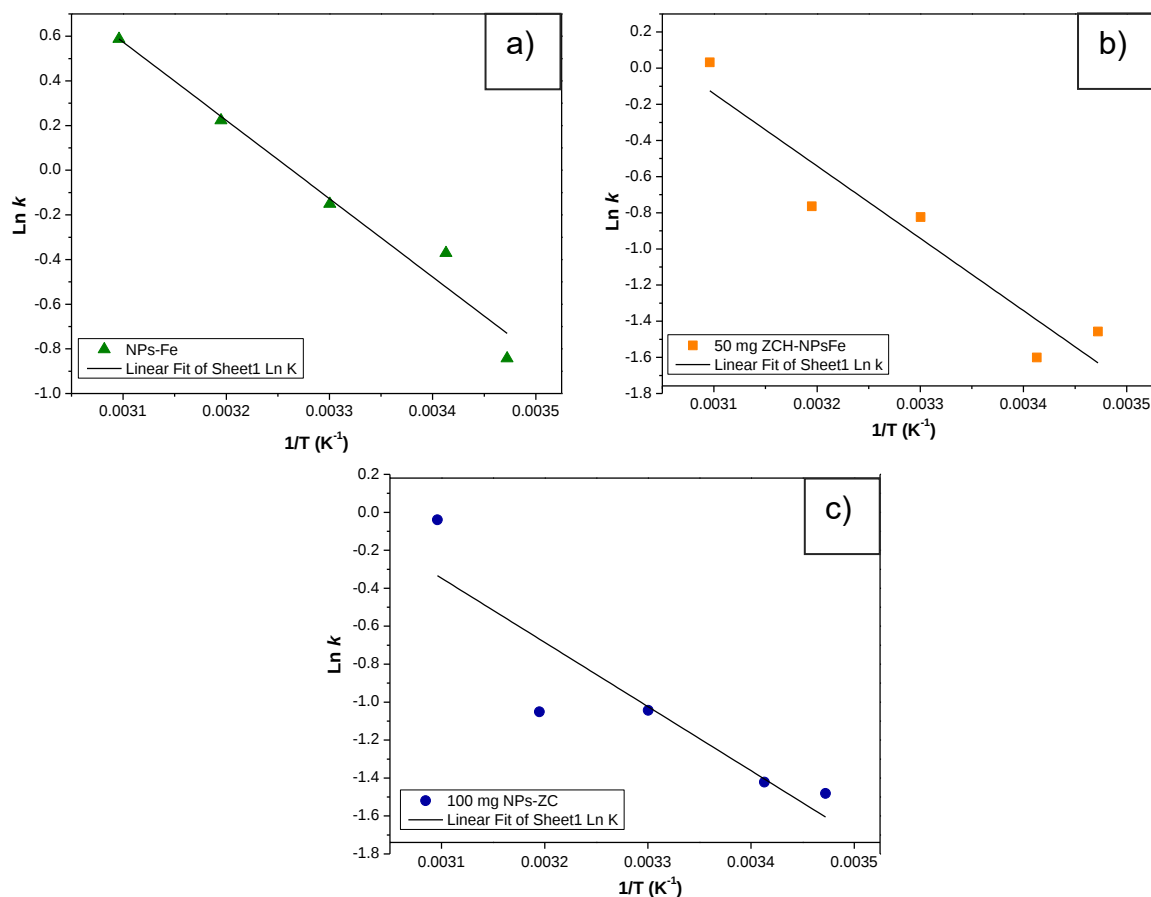


Figura 3.20 Ajuste lineal a la ecuación de Arrhenius de: a) 50 mg ZCH-NPsFe, b) 100 mg ZCH-NPsFe, c) 50 mg NPs-Fe.

En la Tabla 3.9 se detallan los resultados numéricos obtenidos al utilizar la Ec. de Arrhenius. La E_a estimada para los materiales empleados fue ≤ 50 kJ/mol y considerando que usualmente se reportan valores que van desde 60 hasta 250 kJ/mol para algunas reacciones térmicas ordinarias [80]. De acuerdo a lo anterior, se puede decir que bajo las condiciones experimentales de este trabajo, el proceso de remoción de NM requiere de energías relativamente bajas [16]. Por otra parte, se ha reportado que cuando se obtiene una $E_a \geq 42$ kJ/mol [80] al utilizar NPs-Fe, se sugieren que los procesos de remoción son superficiales; es decir, el NM interactúa con los sitios activos de la superficie de las NPs-Fe ocasionando la ruptura del enlace azo ($-N=N-$). Por otra

parte, se determinó la energía libre de Gibbs (ΔG°) en la Tabla 3.9 se puede observar que todos los valores son positivos lo que indica que el proceso de remoción de NM no es espontáneo; sin embargo, también se puede observar que los valores disminuyen conforme aumento la temperatura. Este resultado indica que el proceso tiende a ser espontaneo cuando se le adiciona energía [81].

Tabla 3.9 Parámetros termodinamicos en el proceso de remoción de NM

Mecanismo de remoción [colorante]	Material	E_a (kJ/mol)	ΔG° (kJ/mol)				
			15°C	20°C	30°C	40°C	50°C
Degradación [NM]	50 mg NPsFe	48.94	15.71	10.12	9.76	9.99	9.16
	50 mg ZCH-NPsFe	31.05	14.14	14.38	13.65	13.93	10.32
	100 mg ZCH-NPsFe	28.71	13.81	13.90	12.95	13.52	11.75
Degradación-adsorción [Negro directo G]	NPs-Fe soportadas en kaolinita [24]	148.10					
Degradación-adsorción [NM]	NPs-Fe soportadas en bentonita [23]	54.65					
Degradación [NM]	NPs-Fe sin soporte [16]	35.90					
Fotodegradación	Persulfato de potasio [79]	42.16		-3.36	-4.22	-5.82	-8.02

3.7.1.5 Mecanismo de remoción de NM

La Figura 3.21a presenta los espectros UV-Vis de los sobrenadantes de la cinética de remoción de NM utilizando una C_i de 100 mg/L y 50 mg de NPsFe a 50°C. En ella se observó dos bandas características del NM, particularmente a un $t_c \leq 1$ h. La primera banda, ubicada a 264 nm es la de menor intensidad y se asoció a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ de los anillos aromáticos del NM. La segunda banda centrada en 464 nm es de mayor intensidad y se debe a la absorción de luz visible por el enlace azo ($-N=N-$) bajo la fuerte influencia del grupo donador de electrones dimetil-amino, $((CH_3)_2N-)$ [16, 82]. Puede también apreciarse, que a medida que el t_c entre las NPs-Fe y el NM aumenta, la intensidad de la absorbancia de la banda en 464 nm disminuye. Paralelamente con estos cambios de intensidad, una nueva banda aparece en ~ 248 nm y se atribuyó a la presencia de ácido sulfanílico como subproducto de la degradación del NM a través de la ruptura del enlace azo ($-N=N-$). Este resultado fue similar a lo reportado en diversos trabajos en donde el principal mecanismo de remoción de NM es a través de su degradación [16, 22-23, 36]. Así mismo, la Figura 3.21b presenta los espectros UV-Vis correspondientes a los sobrenadantes obtenidos después de cada t_c entre el NM y 50 mg del composito ZCH-NPsFe a 50°C. En ella también se observaron las mismas bandas de absorbancia que cuando se emplearon 50 mg de NPsFe hasta un $t_c \leq 6$ h. Finalmente, para el sistema de NM $\leftrightarrow$ 100 mg de ZCH-NPsFe (Fig. 3.21c), el comportamiento fue similar al observado cuando se empleó 50 mg de este.

En todos los casos la absorbancia de la banda de 464 nm disminuyó en función del t_c . De la Fig. 3.21 se puede observar que a partir de 4 h de contacto la intensidad de esa banda disminuye notoriamente. Después de 24 h esa intensidad es prácticamente nula.

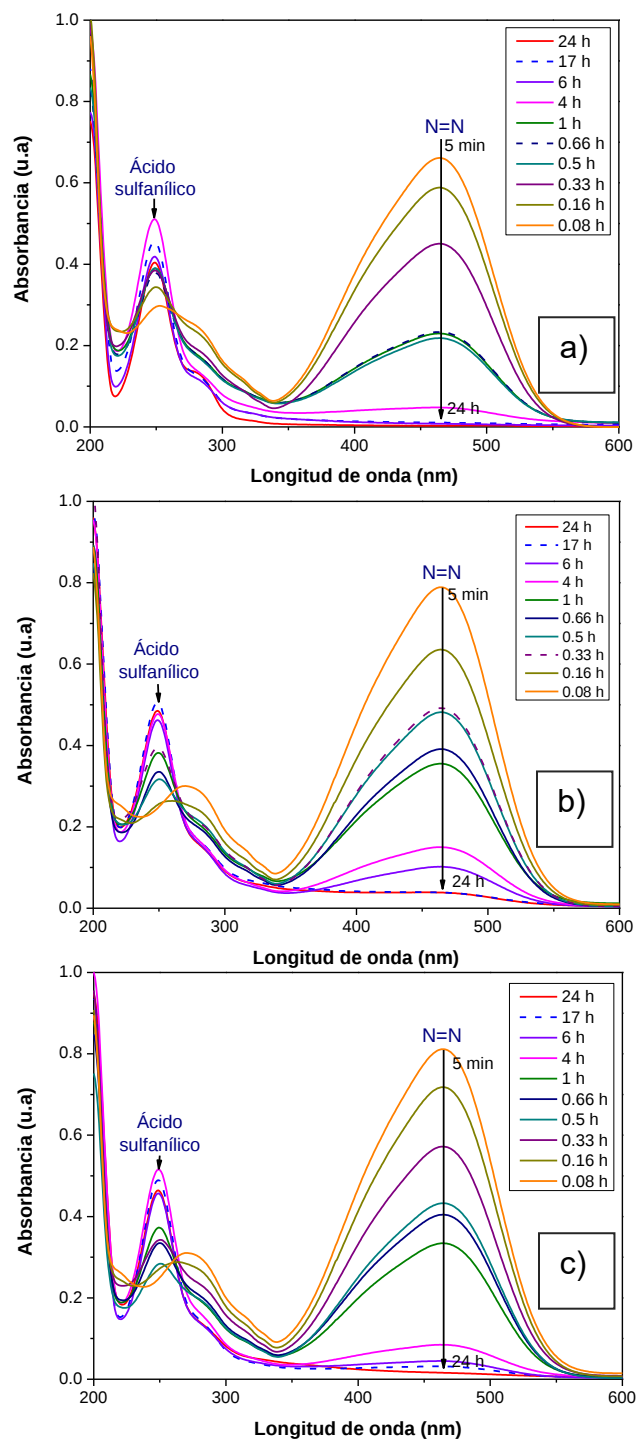


Figura 3.21 Espectros de absorción UV-Vis de los sobrenadantes de la cinética a 50°C de: a) NM↔50 mg NPs-Fe, b) NM↔50 mg de ZCH-NPsFe, c) NM↔100 mg ZCH-NPsFe.

Previamente ya se ha establecido que la ZCH no interactúa con el NM como para que promueva su eliminación [54]. Así mismo, se conoce que las NPs-Fe sin soporte pueden degradar el NM [36]. De acuerdo a lo anterior, la ZCH se ha empleado sólo como soporte de las NPs-Fe para remover y/o degradar el NM. En este trabajo se analizó la eficiencia de degradar NM en función del grado de dispersión y bajas cantidades de NPs-Fe soportadas en la ZCH.

El mecanismo de degradación de NM se describe a continuación, ver Figura 3.22. El primer paso se da con la interacción entre las NPs-Fe y las moléculas de H_2O . Como resultado de ello se producen los radicales libres $\dot{H}$ y $\dot{O}H$ [23]. Posteriormente, estos radicales libres interactúan con las moléculas de NM provocando la ruptura de uno de los dobles enlaces $-N = N -$. La interacción entre las moléculas de H_2O y las NPs-Fe continúa hasta romper el segundo enlace $-N = N -$. Como consecuencia de la ruptura del enlace azo ($-N = N -$) se forma *ácido sulfanílico* ($HSO_3-C_6H_4-NH_2$) y la amina *N,N*-dimetil-p-fenilendiamina ($(CH_3)_2-N-C_6H_4-NH_2$) [16]. Por otra parte, según los resultados de EM y DRX las NPs-Fe son oxidadas durante la degradación del NM. La fase de Fe_2B es la más activa, es decir, el hierro metálico proveniente del Fe_2B se transforma a Fe_3O_4 .

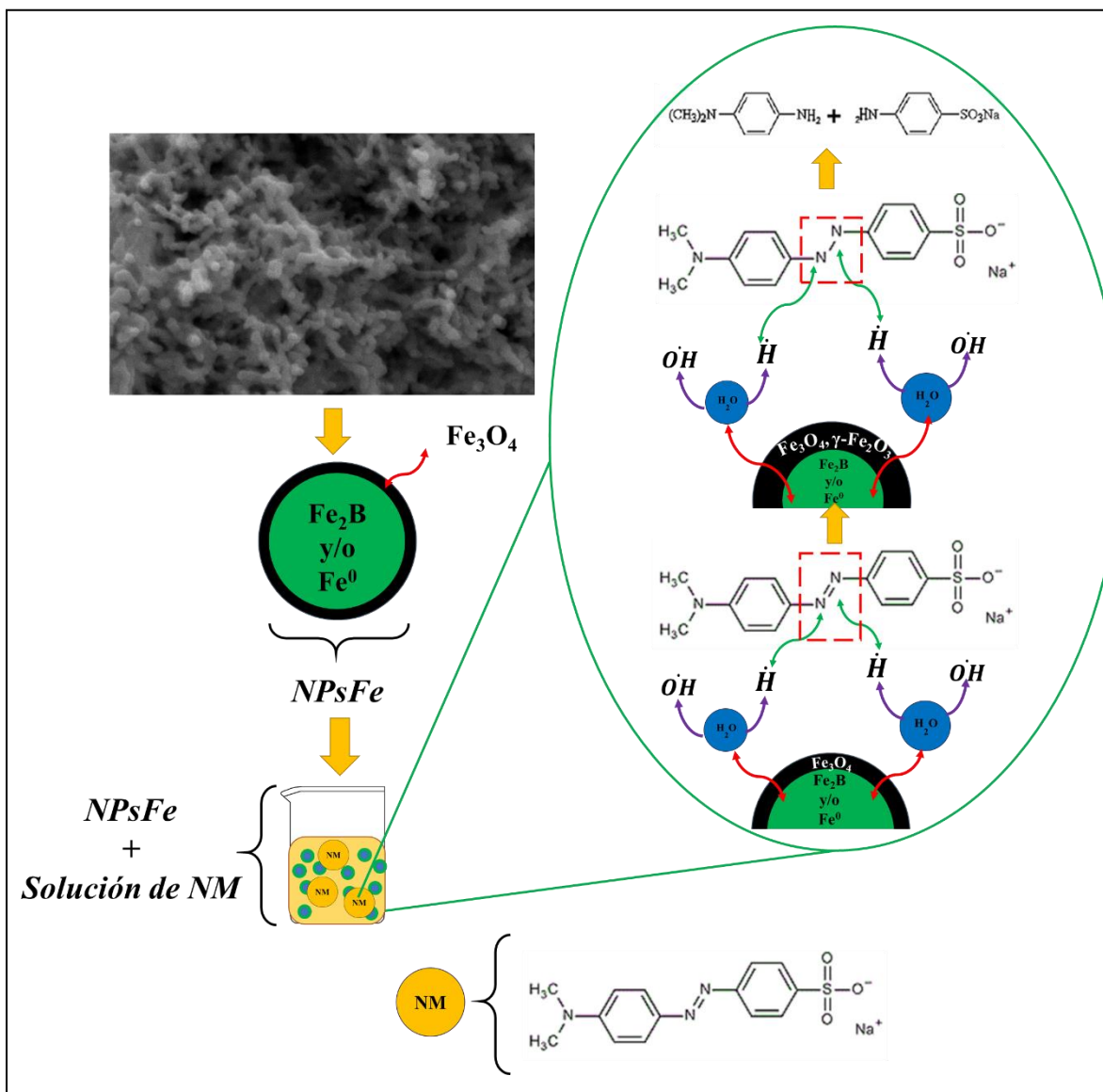


Figura 3.22 Mecanismo de degradación de NM empleando NPs-Fe [23].

3.7.1.5 Reúso de NPs-Fe y el compuesto ZCH-NPs a 30°C

Al realizar la pruebas de la cinética e isoterma de remoción de NM se observó que los materiales no se oxidan en su totalidad sugiriendo la posibilidad de un mayor uso. Cabe señalar que las pruebas de reúso de los materiales se realizaron utilizando una

solución de NM a una concentración de 25 mg/L, con y sin oxígeno disuelto. Esto último, se realizó para determinar el efecto del oxígeno disuelto en el proceso de degradación del NM [23, 83].

La Figura 3.23 muestra los porcentajes de degradación de NM en cada ciclo realizado a 30°C y en presencia de oxígeno. En ella se puede observar que el compuesto ZCH-NPsFe solo tuvo dos ciclos de reúso. Los porcentajes de degradación de NM fueron $\leq 70\%$ y $\leq 85\%$ para 50 mg y 100 mg de ZCH-NPsFe, respectivamente. Por otra parte, con 50 mg de NPs-Fe fue posible aplicar su reúso hasta en 5 ciclos y después del tercer ciclo disminuyendo gradualmente; es decir, en el primer y segundo ciclos se obtuvo un porcentaje de remoción de NM de $\sim 100\%$, para el tercer y cuarto ciclo se mantuvo entre el 60% y 55%. Finalmente, para el quinto ciclo fue del 12%. Este resultado se atribuye a una disminución gradual de su reactividad como resultado del proceso de oxidación de las NPs-Fe.

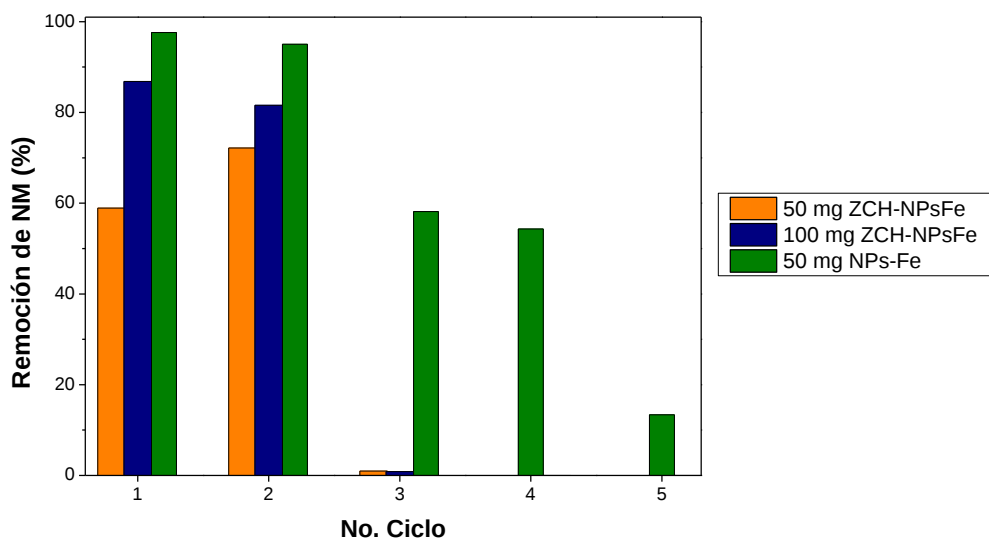


Figura 3.23 Porcentaje de degradación de NM en presencia de oxígeno en función del ciclo de reúso.

La Figura 3.24 presenta los porcentajes de remoción de NM obtenidos en ausencia de oxígeno disuelto. Para las dos masas ocupadas del composito se puede observar que el número de ciclos de reúso aumentó, de dos a cuatro ciclos. Al igual que en el caso anterior, el porcentaje de remoción ahora fue disminuyendo gradualmente tanto para las NPs-Fe como para el composito ZCH-NPsFe. Por ejemplo, con 50 mg del ZCH-NPsFe fue posible realizar 4 ciclos y el porcentaje disminuyó del 80% al 20%. Así mismo, con 100 mg de ZCH-NPsFe se lograron 4 ciclos con porcentajes del 98% hasta el 25%. Al utilizar 50 mg de NPs-Fe se mantuvo el número cinco ciclos pero en este caso fue posible mantener un alto porcentaje de remoción de NM hasta el cuarto ciclo.

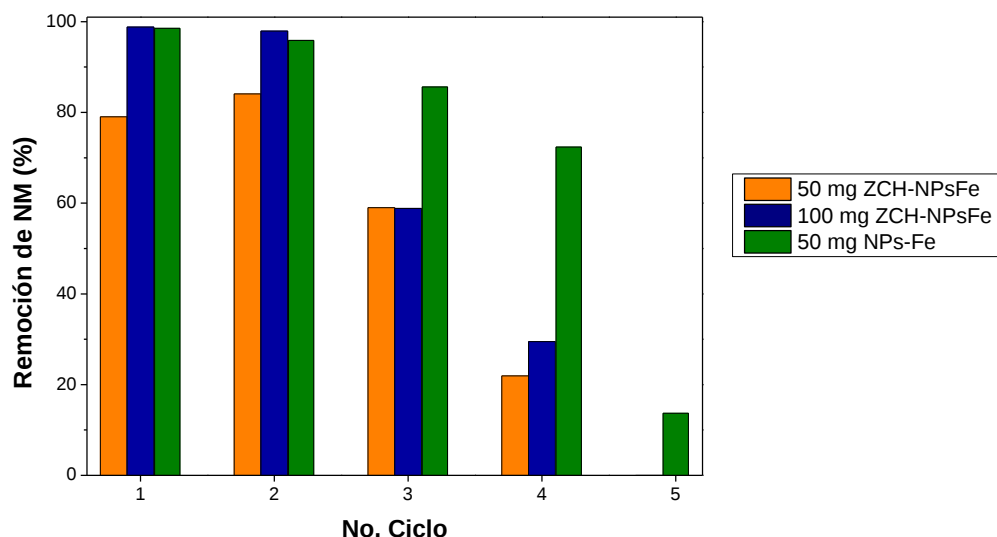


Figura 3.24 Porcentaje de degradación de NM en ausencia de oxígeno en función del ciclo de reúso.

Comparando los resultados obtenidos en ausencia y presencia de oxígeno se puede decir que los mejores porcentajes de remoción se dieron en un ambiente sin oxígeno. Este resultado se debe al hecho de que en presencia de oxígeno, éste compite con las moléculas de NM para oxidar las NPs-Fe [36]. En ausencia de oxígeno, el único agente oxidante es el propio NM.

3.7.2 Remoción de Cd

Para el estudio de la remoción de Cd fueron evaluados los materiales ZCH, NPs-Fe y su composito (ZCH-NPsFe). Las masas empleadas fueron de 50 mg para ZCH y las NPs-Fe, y de 50 y 100 mg para el composito ZCH-NPsFe.

3.7.2.1 Remoción de Cd en función de la concentración inicial

Generalmente, para determinar las capacidades máximas de sorción se realizan estudios en función de la C_i del analito, en este caso el Cd, y temperatura. La Figura 3.25 presenta los porcentajes de sorción de Cd obtenidos en función de la C_i de Cd a diferentes temperaturas para los cuatro materiales, antes referidos. Los porcentajes de sorción de Cd a 15°C (Fig. 3.25a), se discuten a continuación. Al utilizar 50 mg de NPs-Fe se alcanzaron porcentajes $\geq 96\%$ para todas las C_i 's estudiadas. Al utilizar 50 mg de ZCH, los porcentajes ligeramente disminuyeron del 97.5% al 94% al aumentar la C_i de Cd, de 5 mg/L a 100 mg/L. Este mismo comportamiento fue observado al utilizar 50 mg de composito ZCH-NPsFe, su porcentaje disminuyó del 99.5% al 96%. Sin embargo, al utilizar 100 mg del ZCH-NPsFe el porcentaje de remoción se mantuvo en $\sim 100\%$ para todas las concentraciones empleadas y para todas las temperaturas tratadas, ver Figs. 3.25 (a, b, c, d, e). Para la sorción de Cd a 20°C, ver Fig. 3.25b, se puede observar que los porcentajes de sorción fueron $\geq 97\%$ para cualquier material utilizado. Sin embargo, se observó que con 50 mg de ZCH los porcentajes de sorción ligeramente decrecen cuando la C_i es de 80 y 100 mg/L. Este mismo resultado fue observado con 50 mg del ZCH-NPsFe. En cuanto a la sorción de Cd a 30°C, Fig. 3.25c, se puede ver que los porcentajes de sorción con 50 mg de NPs-Fe tienen una ligera disminución del 99.9% al 98% cuando la C_i se incrementa. Para 50 mg de ZCH, 50 mg y 100 mg del ZCH-NPsFe los porcentajes se mantuvieron $\geq 98\%$. Los porcentajes de sorción a 40°C y 50°C, Figs. 3.25d-e, los porcentajes de sorción fueron de $\sim 100\%$ para todos los materiales de estudio. De acuerdo a los resultados anteriores se puede decir que el incremento de temperatura favorece al proceso de eliminación de Cd.

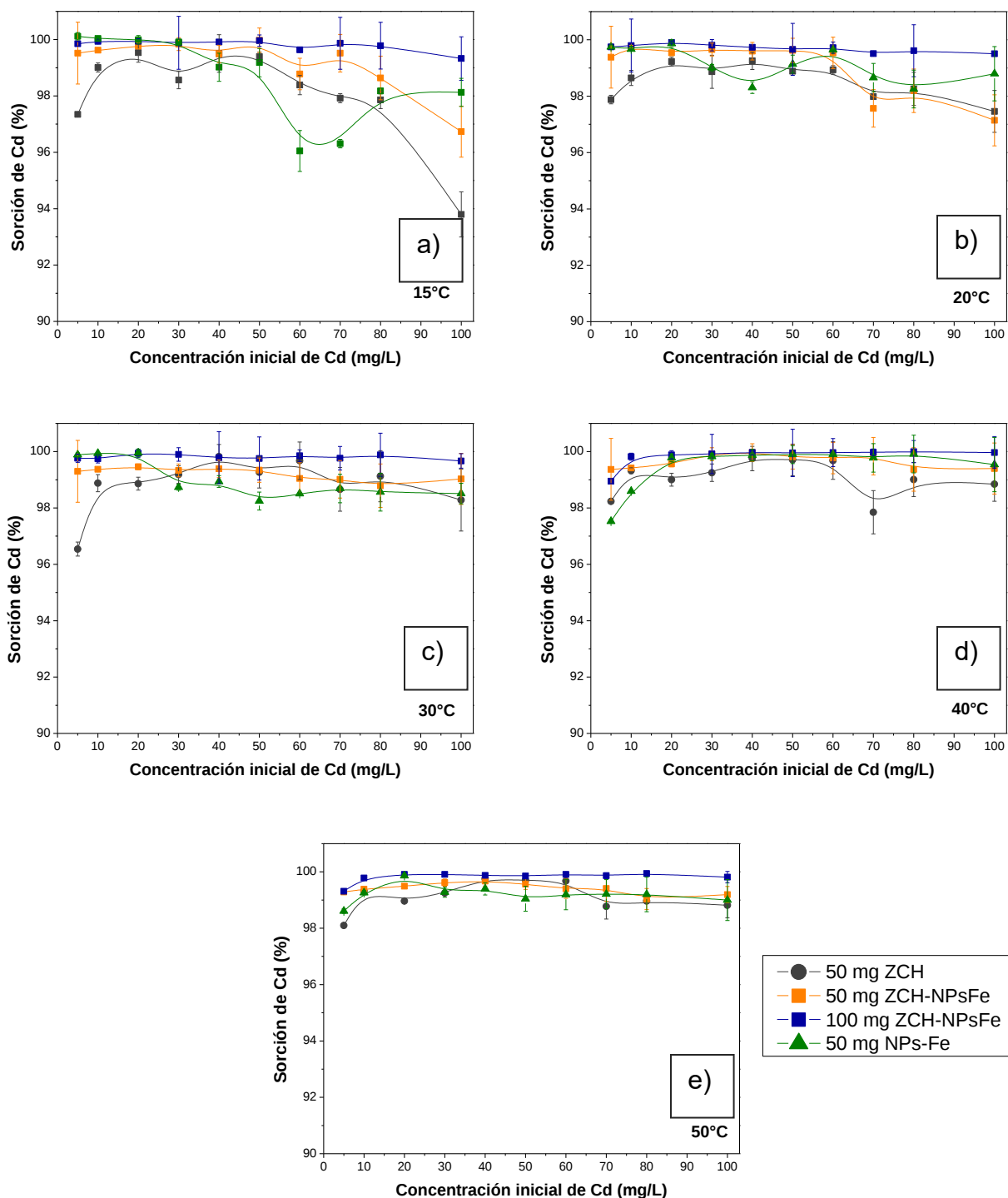


Figura 3.25 Porcentajes de sorción de Cd en función de la concentración inicial a diferentes temperaturas.

En términos generales, se determinó que la capacidad de sorción incrementó conforme aumentó la C_i de Cd. Así, la capacidad máxima de sorción para los materiales, NPs-Fe, ZCH y ZCH-NPsFe, empleando 50 mg de cada uno de ellos, fue del orden de 20 a 23 mg Cd/g de sorbente. Para el caso de 100 mg del ZCH-NPsFe, la capacidad máxima de sorción fue de 11 mg Cd/g. Por otra parte, se determinó que existe un ligero incremento en la capacidad de sorción con el aumento de la temperatura, como consecuencia de la movilidad de los iones de Cd durante el proceso de sorción [31]. Este resultado está de acuerdo con lo reportado tanto en zeolitas modificadas [84] como con las NPs-Fe [85].

Un proceso de sorción puede describirse a través de una isoterma. Esta puede indicar como las moléculas sorbidas se distribuyen entre la fase líquida y la sólida cuando el proceso de sorción alcanza un estado de equilibrio [86]. La Tabla 3.10 muestra los parámetros de ajuste al emplear los modelos de Langmuir y Freundlich. En términos globales los coeficientes de correlación (CC) son relativamente bajos para todos los sistemas estudiados. Sólo en algunos casos se obtienen CC significativos para determinar si el proceso de sorción se efectúa a través de la formación de una capa o multicapas. Por ejemplo, el modelo de Langmuir considera que los sitios activos de la superficie están distribuidos de manera homogénea y que cada sitio activo solo puede ser ocupado por un catión de Cd, esto es, formando una capa [87-88]. Y por otra parte, el modelo de Freundlich sugiere que los sitios activos del sorbente no están distribuidos de manera uniforme y como consecuencia la sorción de Cd sería heterogénea, es decir, se considera que hay una formación de multicapas [32, 89]. Tomando en cuenta estas consideraciones, se sugiere que para el sistema ZCH-Cd la sorción ocurre de acuerdo al modelo de Langmuir. Para el caso del sistema NPs-Fe-Cd, el proceso de sorción se efectuaría de acuerdo al modelo de Freundlich. Para los sistemas del composito no hay una distinción clara entre uno y otro modelo. Esto último pone en entredicho la necesidad de utilizar otros modelos para intentar describir estos procesos de sorción.

Por último, cuando se utilizan 100 mg del ZCH-NPsFe solo fue posible realizar el ajuste con los datos experimentales a 15°C, 20°C y 30°C puesto que a 40°C y 50°C el material no alcanzo el equilibrio, indicando que el material sorbente aún cuanta con sitios activos disponibles.

Finalmente, otro de los parámetros importantes a considerar en el modelo de Freundlich es n , el cual permite determinar la factibilidad del proceso de sorción. Mientras que los valores de $n > 1$ indican una sorción favorable con dependencia exponencial entre C_i y q_e , para $n = 1$ la sorción es favorable y tiene un comportamiento lineal entre la C_i y q_e , y para los casos en donde $n < 1$ se considera que la sorción no es favorable [34]. Para todos sistemas estudiados se observó que $n > 1$ indicando que el proceso de sorción es favorable.

Tabla 3.10 Parámetros de ajuste de los modelos de isoterma en la sorción de Cd

Material	Temp. (°C)	Langmuir			Freundlich		
		R^2	q_{max}	K_L	R^2	K_F	n
50 mg ZCH	15	0.91	20.97	1.72	0.85	11.20	2.80
	20	0.96	27.89	0.99	0.94	12.61	1.81
	30	0.74	29.82	1.37	0.74	16.15	1.90
	40	0.74	23.24	2.89	0.70	16.18	2.32
	50	0.74	22.37	2.96	0.69	15.68	2.34
50 mg NPs-Fe	15	0.77	17.40	3.90	0.84	13.10	4.93
	20	0.78	23.00	2.01	0.82	15.02	2.13
	30	0.91	50.00	0.40	0.93	14.05	1.25
	40	0.24	22.83	8.21	0.32	26.44	2.34
	50	0.25	22.10	8.18	0.32	25.59	2.34
50 mg ZCH-NPsFe	15	0.72	19.07	5.98	0.78	14.60	3.42
	20	0.94	19.81	4.41	0.89	13.96	2.88
	30	0.97	36.76	1.04	0.97	18.86	1.50
	40	0.72	26.33	5.64	0.72	25.49	2.24
	50	0.96	30.76	2.03	0.94	22.13	1.65
100 mg ZCH-NPsFe	15	0.88	10.06	21.20	0.84	12.43	2.93
	20	0.96	15.28	3.54	0.97	15.21	1.72
	30	0.86	15.32	6.50	0.84	20.11	1.81
	40	NA	---	---	NA	---	---
	50	NA	---	---	NA	---	---

*NA= no aplicó

En la Tabla 3.11 se presenta una comparación de las capacidades de sorción máximas obtenidas en este trabajo con los reportados en la literatura. En ella se puede observar, la capacidad de sorción de Cd obtenida con las NPs-Fe es mayor a la reportada por Zhang et al., [90], quienes utilizaron nZVI para remover una $C_i = 200$ mg de Cd/L a temperatura ambiente aunque la cantidad de nZVI es menor a la empleada en este trabajo. De lo anterior, se puede inferir que la cantidad de nanopartículas de hierro es importante para determinar la capacidad de sorción de Cd.

Por otra parte, las capacidades de sorción de Cd alcanzadas con la ZCH fueron mayores a las reportadas utilizando zeolitas naturales [20, 91], zeolitas modificadas con Na o surfactante [38]. Este resultado está asociado a su capacidad de intercambio iónico 1.23 ± 0.05 meq/g [55] y la afinidad que presenta para la sorción de Cd [91].

Para el caso del compuesto se observó que las capacidades de sorción se mantuvieron del orden de ~ 20 mg/g cuando se utilizó 50 mg de ZCH-NPsFe. Este resultado es similar al obtenido para la ZCH y las NPs-Fe. Este resultado sugiere que para la remoción de iones de Cd la ZCH es muy útil y el efecto de la presencia de las NPs-Fe en el compuesto no es tan notorio como cuando éste se emplea en la degradación de NM.

Tabla 3.11 Capacidades de sorción de Cd utilizando diversos materiales.

Metal	Dosis y material empleado	C_i (mg/L)	Temp. (°C)	q_{exp} (mg/g)
Cd	5 gL ⁻¹ NPs-Fe (este trabajo)	100	15	20.78
			20	21.49
			30	21.98
			40	22.21
			50	21.53
	5 gL ⁻¹ ZCH (este trabajo)	100	15	19.86
			20	21.20
			30	21.93
			40	22.06
			50	21.49
	5 gL ⁻¹ ZCH-NPsFe (este trabajo)	100	15	20.49
			20	21.13
			30	22.10
			40	22.18
			50	21.57
	10 gL ⁻¹ ZCH-NPsFe (este trabajo)	100	15	10.52
			20	10.82
			30	11.12
			40	11.15
			50	10.85
	10 gL ⁻¹ Zeolita Natural (ZN) [20]	100	Ambiente	0.73
			30	6.50
	0.05 gL ⁻¹ NPs-Fe [90]	200	Ambiente	3.96
	10 gL ⁻¹ ZN con iones Na [38]	100	Ambiente	0.53
	10 gL ⁻¹ ZN con surfactante [38]	100	Ambiente	0.59
	10 gL ⁻¹ ZN [91]	100	Ambiente	0.26

3.7.2.2 Efecto del pH inicial en la sorción de Cd

En la Figura 3. 26 se presenta los porcentajes de sorción de Cd a 30°C en función del pH inicial de la solución. Como se puede observar, los porcentajes se mantuvieron $\geq 70\%$ en todos los materiales. La menor sorción de Cd ocurrió en el material ZCH en donde se observa un comportamiento oscilante en función del pH. El mejor comportamiento en la sorción de Cd se observó para el material de 50 mg de ZCH-NPs-Fe con porcentajes de remoción cercanos al 100%. Para los otros sistemas el comportamiento fue intermedio entra los anteriores con un decremento ligero de remoción al aumentar el pH.

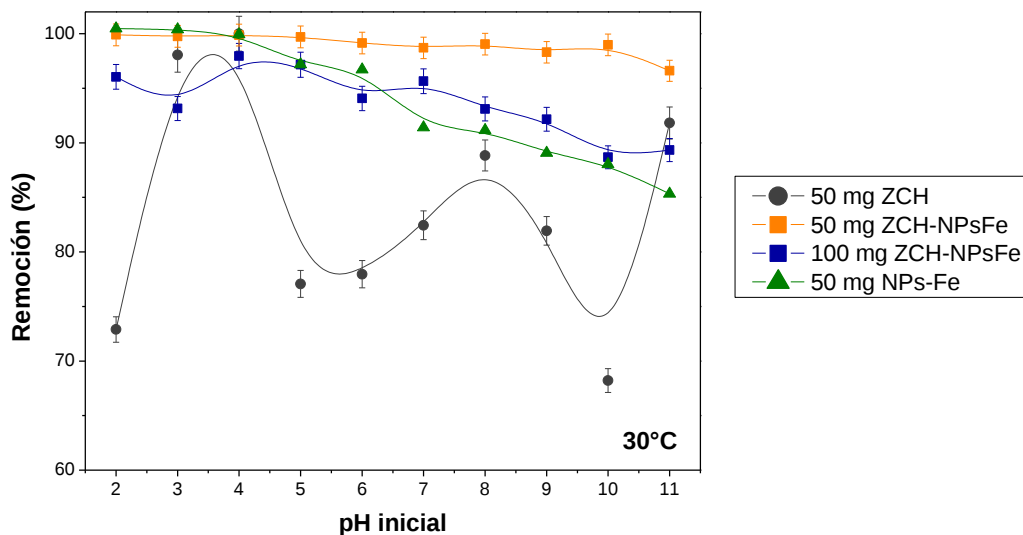


Figura 3.26 Porcentajes de remoción de Cd en función del pH inicial.

3.7.2.3 Cinética de sorción de Cd variando la temperatura

La Figura 3.27 muestra los porcentajes de sorción de Cd obtenidos en función del tiempo de contacto a diferentes temperaturas. De manera general, se observó que el tiempo de equilibrio (t_e) disminuyó conforme aumentó la temperatura. Por ejemplo, al empleó 50 mg de ZCH en la remoción de Cd a 15°C (Fig. 3.27a) el t_e fue de 17 h y a

50°C (Fig. 3.27e) el t_e fue de 4 h. Así mismo, cuando se utilizaron 50 mg de NPs-Fe el t_e a 15°C fue de 6 h y el t_e a 50°C fue de 1 h. Para el composito ZCH-NPsFe se observó un comportamiento muy semejante al obtenido con la ZCH y las NPs-Fe.

Los resultados obtenidos en la sorción de Cd a temperaturas intermedias se discute a continuación. A 20°C (Fig. 3.27b) se observó que el t_e fue de 4 h, 6 h y 17 h para las NPs-Fe, las dos masas empleadas del composito ZCH-NPsFe y la ZCH, respectivamente. Así mismo, a 30°C (Fig. 3.27c) se obtuvo un t_e de 1 h para las NPs-Fe y 6 h para ZCH, 50 mg y 100 mg del composito ZCH-NPsFe. Del mismo modo, a 40 °C (Fig. 3.27d) el t_e determinado fue de 4 h en las NPs-Fe y de 6 h para el resto de los sistemas estudiados.

En todos los casos se halló que el porcentaje máximo obtenido en los sistemas estudiados fue $\geq 95\%$, lo que corresponde a una capacidad de sorción ~ 20 mg de Cd/g de sorbente. Por otra parte, también se determinó que al aumentar la cantidad de composito de 50 mg a 100 mg el efecto no fue tan notorio como observado en la remoción de NM.

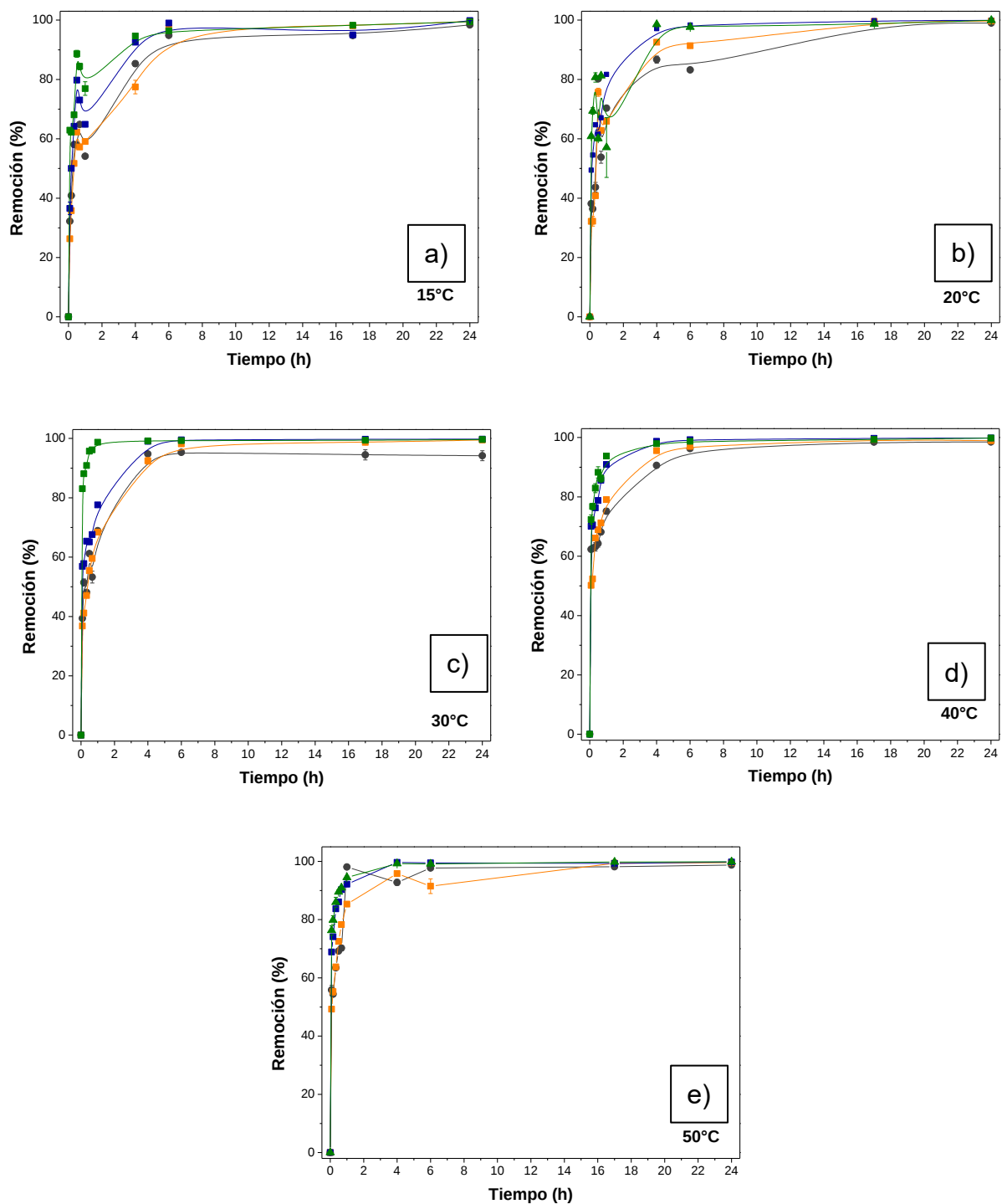


Figura 3.27 Porcentajes de remoción de Cd en función del tiempo de contacto a diferentes temperaturas.

A partir de los estudios de cinética de sorción se puede calcular la velocidad con que el Cd es removido de soluciones acuosas y proporciona información valiosa para comprender el mecanismo de sorción. Para ello se utilizan diversos modelos cinéticos de sorción; entre los dos más utilizados para la sorción de metales son: (a) el de pseudo primer orden de Lagergren describe la adsorción entre fases líquidas y sólidas asumiendo que un ion de Cd es sorbido por un sitio de la superficie del sorbente [32, 35]; (b) el modelo de pseudo segundo orden de Ho-Mckay describe un proceso de quimisorción asumiendo que un ion de Cd es sorbido por dos sitios activos de la superficie del material [35, 92].

En la Tabla 3.12 se presentan las expresiones matemáticas para cada modelo y los resultados obtenidos. Estos modelos se aplicaron a los datos cinéticos para cada temperatura, dosis y el material estudiado. Como se puede apreciar de esta tabla, los mejores resultados numéricos se obtuvieron al emplear el modelo de pseudo segundo orden, lo que se sugiere que el mecanismo de sorción pudiera consistir en una quimisorción para el caso de la ZCH y un mecanismo mixto para los sistemas ZCH-NPsFe, y las NPs-Fe, es decir, quimisorción, fisorción y/o precipitación, como se explicará más adelante.

De manera general, se puede observar de la Tabla 3.12 que para ZCH, NPs-Fe y ZCH-NPsFe, las constantes de velocidad (k) fueron aumentando con el incremento de la temperatura, lo que sugiere que los iones de Cd tienen mayor movilidad lo que permite una interacción más rápida entre las componentes [16, 35].

Tabla 3.12 Parámetros cinéticos en la sorción de Cd

Masa y material empleado	Temp. (°C)	Pseudo primer orden $q_t = q_e(1 - e^{-kt})$			Pseudo segundo orden $q_t = \frac{q_e^2 kt}{1 + q_e kt}$		
		R^2	q_e	k_1	R^2	q_e	k_2
50 mg ZHC	15	0.83	20.81	2.42	0.92	21.96	0.17
	20	0.82	20.56	2.50	0.89	21.63	0.19
	30	0.75	19.20	3.00	0.87	20.16	0.26
	40	0.63	23.05	3.50	0.87	22.59	0.55
	50	0.82	20.61	4.82	0.91	21.64	0.40
50 mg NPs-Fe	15	0.80	22.13	5.00	0.94	22.26	0.66
	20	0.67	19.64	7.80	0.79	21.00	0.76
	30	0.99	22.26	20.00	0.93	22.71	0.98
	40	0.94	23.42	14.90	0.98	24.45	1.08
	50	0.96	21.16	17.07	0.99	21.95	1.50
50 mg ZHC-NPsFe	15	0.87	21.20	2.03	0.94	22.47	0.13
	20	0.90	21.69	2.11	0.94	22.88	0.14
	30	0.89	21.80	1.91	0.95	22.74	0.14
	40	0.84	22.81	4.40	0.95	24.19	0.30
	50	0.89	20.46	4.91	0.97	21.66	0.37
100 mg ZHC-NPsFe	15	0.88	10.56	3.90	0.95	11.28	0.55
	20	0.81	10.69	3.80	0.93	11.25	0.58
	30	0.75	10.19	5.50	0.89	10.98	0.75
	40	0.89	11.47	13.35	0.96	12.14	1.64
	50	0.95	10.54	12.74	0.99	11.04	1.99

3.7.2.4 Parámetros termodinámicos del proceso de sorción de Cd.

La Figura 3.28 presenta la dependencia lineal de las constantes de velocidad, estimadas previamente, en función de la temperatura para los diferentes sistemas de estudio. Dichas tendencias fueron ajustadas numéricamente utilizando la Ecuación 1.6 (ver, sección 1.4.3) a partir de la cual se estimaron la entalpía (ΔH°), entropía (ΔS°) y energía libre de Gibbs (ΔG°). Para todos los casos estudiados, los coeficientes de correlación obtenidos variaron entre $0.71 < R^2 < 0.97$.

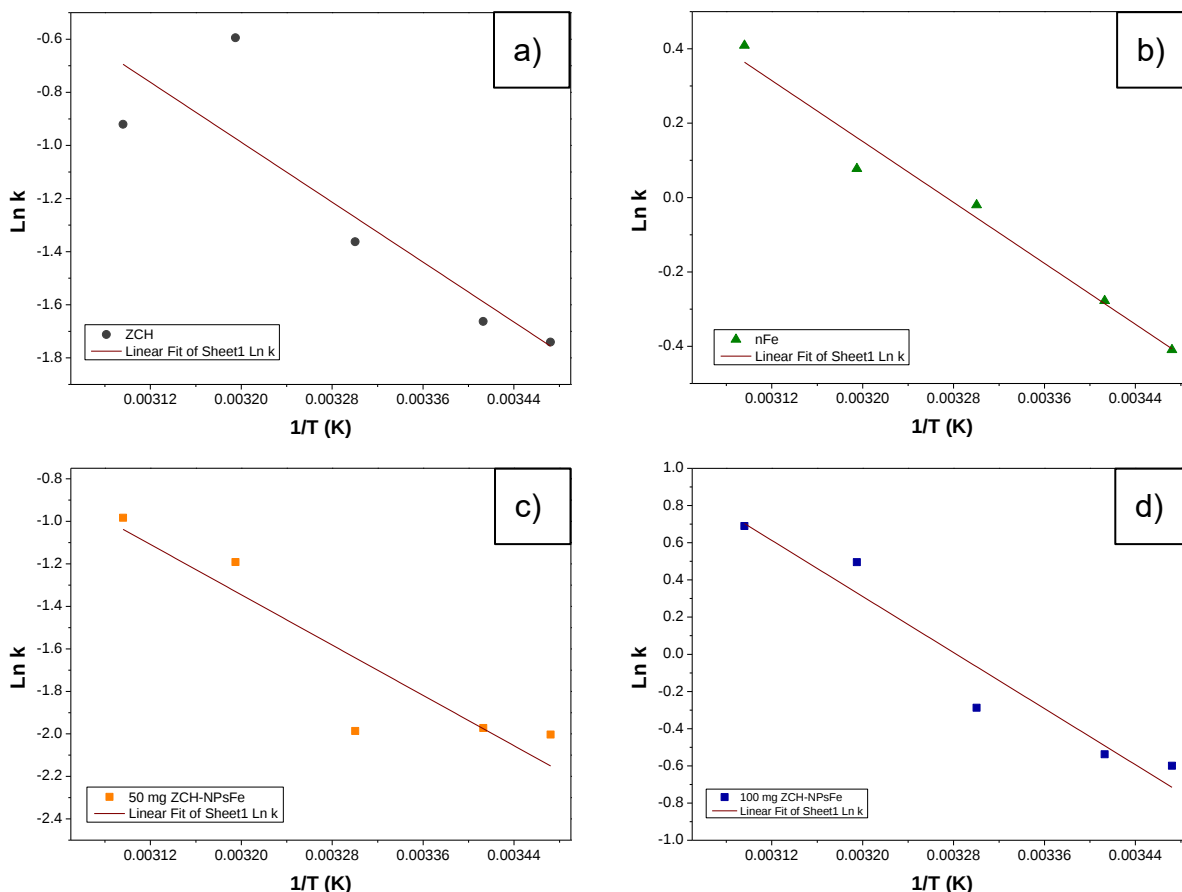


Figura 3.28 Ajuste lineal de la ecuación de Van't Hoff de: a) ZCH, b) 50 mg de NPsFe, c) 50 mg de ZCH-NPsFe, d) 100 mg ZCH-NPsFe.

La Tabla 3.13 presenta los parámetros termodinámicos resultantes de la aplicación de la Ecuación de Van't Hoff. Con estos parámetros es posible inferir la factibilidad del proceso de sorción de Cd, así como el efecto de la temperatura sobre los mismos. En ella se puede apreciar que los valores de ΔH° son positivos confirmando que el proceso de sorción de Cd es endotérmico [31, 34], es decir, requieren del suministro de energía para aumentar la capacidad de sorción [38]. Además, se dice que mientras una sorción física requiere energías < 40 kJ/mol [39, 93], una sorción química requiere energías > 43 kJ/mol [34-35]. Los valores de ΔH° de los sistemas variaron entre 17 kJ/mol y 31 kJ/mol, el menor valor se obtuvo para las NPs-Fe y el mayor se obtuvo al emplear 100

mg del composito ZCH-NPsFe, respectivamente. De acuerdo a lo anterior, se puede decir que los procesos de sorción de Cd involucran una fisisorción. Otro parámetro termodinámico estimado fue la ΔS° , que determina la aleatoriedad entre el sorbente y sorbato durante el proceso de sorción [34]. Los valores obtenidos para ΔS° fueron positivos y muy semejantes entre sí, sugiriendo que hay afinidad entre los materiales y el Cd [94-95]. También se estimaron los valores para la ΔG° . Cuando los valores de ΔG° son negativos, el proceso de sorción de Cd es fácil y espontáneo [34-35], y cuando son positivos la sorción de Cd no es espontánea [96]. Para los casos de ZCH y el de 50 mg del composito ZCH-NPsFe se obtuvieron valores de ΔG° relativamente altos comparados con los valores de los otros dos sistemas, el de 100 mg del composito ZCH-NPsFe y 50 mg de NPsFe, cuyos valores son muy parecidos, ver Tabla 3.13. En términos generales los valores de ΔG° disminuyeron al incrementarse la temperatura, sugiriendo que el proceso tiende a la espontaneidad a mayores temperaturas [97]. En particular, los valores de ΔG° obtenidos al utilizar NPs-Fe, disminuyeron y hubo un cambio de signo a partir de los 40°C. Esto mismo ocurrió para el caso del sistema con 100 mg del composito ZCH-NPsFe indicando la espontaneidad del proceso de sorción. Comparativamente, la sorción de Cd es más fácil en las NPs-Fe ya que se utiliza una menor energía para la ocurrencia de dicho proceso. Notoriamente la mayor energía requerida para este proceso de sorción fue para el sistema con 100 mg del composito. Esta anomalía podría estar asociada con la distribución del tamaño de las NPs-Fe soportadas en la zeolita y su aglomeración. En la literatura se reporta que la remoción de Cd con nanopartículas de hierro de valencia cero (nZVI) y sin soporte, los valores de la ΔG° son negativos y su valor absoluto aumenta lo que indica que el proceso de remoción de Cd se da de manera espontánea [35].

En la tabla 3.13 se reportan algunos datos de la sorción de Cd utilizando diferentes materiales tales como: arcillas [31], nanopartículas de quitosano con *Pseudomonas sp* no vivas y gelatina (CPG) [34], cenizas [94] e incluso nZVI [35]. En todos estos estudios se observan valores absolutos de ΔG° , mayores a los de este trabajo y una comparación directa no puede realizarse ya que la experimentación no es totalmente

coincidente con la de este trabajo. Aun así, se puede apreciar que hay ciertas coincidencias en el sentido de que ocurren procesos espontáneos y no espontáneos dentro del intervalo de temperaturas aquí estudiadas.

Tabla 3.13 Parámetros termodinámicos de la sorción de Cd

Sistema	R^2	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol)	Temp (°C)	ΔG° (kJ/mol)
50 mg ZCH	0.71	23.41	0.07	15	4.17
				20	4.05
				30	3.43
				40	1.55
				50	2.47
50 mg NPs-Fe	0.97	17.03	0.06	15	0.98
				20	0.68
				30	0.05
				40	-0.20
				50	-1.10
50 mg ZCH-NPsFe	0.78	24.59	0.07	15	4.80
				20	4.81
				30	5.01
				40	3.10
				50	2.64
100 mg ZCH-NPsFe	0.91	31.32	0.10	15	1.43
				20	1.31
				30	0.72
				40	-1.29
				50	-1.85
CPG [34]		32.10	0.09	20	-3.40
Arcilla natural [31]		1.72	-20.22	25	7.74
				35	7.94
				45	8.14
Cenizas [94]		16.41	0.04	10	5.90
				20	5.53
				30	5.16
				40	4.79
nZVI [35]		7.17	0.04	12	-5.83
				24	-6.18
				34	-6.85

3.7.2.5 Mecanismo de sorción de Cd

Para establecer el mecanismo de remoción de Cd para los sistemas aquí estudiados se consideran dos procesos, el (a) intercambio catiónico y (b) adsorción física [85].

(a) Intercambio iónico.

Por una parte, las zeolitas tienen las características de ser buenos intercambiadores de iones [42]. Prácticamente se pueden utilizar para remover cualquier catión inorgánico u orgánico. En este sentido, se asume que la ZC en su forma homoionizada (ZCH) con iones Na^+ es capaz de remover los iones de Cd^{2+} mediante el intercambio iónico involucrando a estos iones, esto es, se intercambiarán 2 iones de Na^+ por uno de Cd^{2+} . La Figura 3.29 ejemplifica con un símil dimensional la estructura de una zeolita natural (ZC) y homoionizada (ZCH) constituida por tetraedros de silicio y aluminio. En particular la ZCH tiene una relación de átomos de silicio-a-aluminio igual a 4. Mediante esta relación se puede esperar si una zeolita será eficiente para actuar como intercambiador iónico. Entre menor sea esta relación mayor será la capacidad de intercambio de una zeolita, ya que los átomos de aluminio proporcionan una carga negativa adicional a la estructura de la ZCH la cual debe ser neutralizada por iones positivos [42].

En este sentido, como resultado del análisis elemental de la ZC se determinó la presencia de Na, Ca, K y Mg, cuyos resultados se dan en la Tabla 3.1, que en forma natural pudieran ser desplazados por los átomos de Cd [2]. Sin embargo, en este trabajo se utilizó la ZCH con iones Na^+ en lugar de ZC con el propósito de incrementar el intercambio con los cationes Cd^{2+} , su análisis elemental también se muestra en la Tabla 3.1. A partir de los datos presentados en esta tabla se aprecia la disminución de los elementos Ca, K y Mg e incrementándose la presencia iones Na^+ en la ZCH, los cuales serán más fácilmente intercambiados que los iones K^+ y Mg^{2+} .

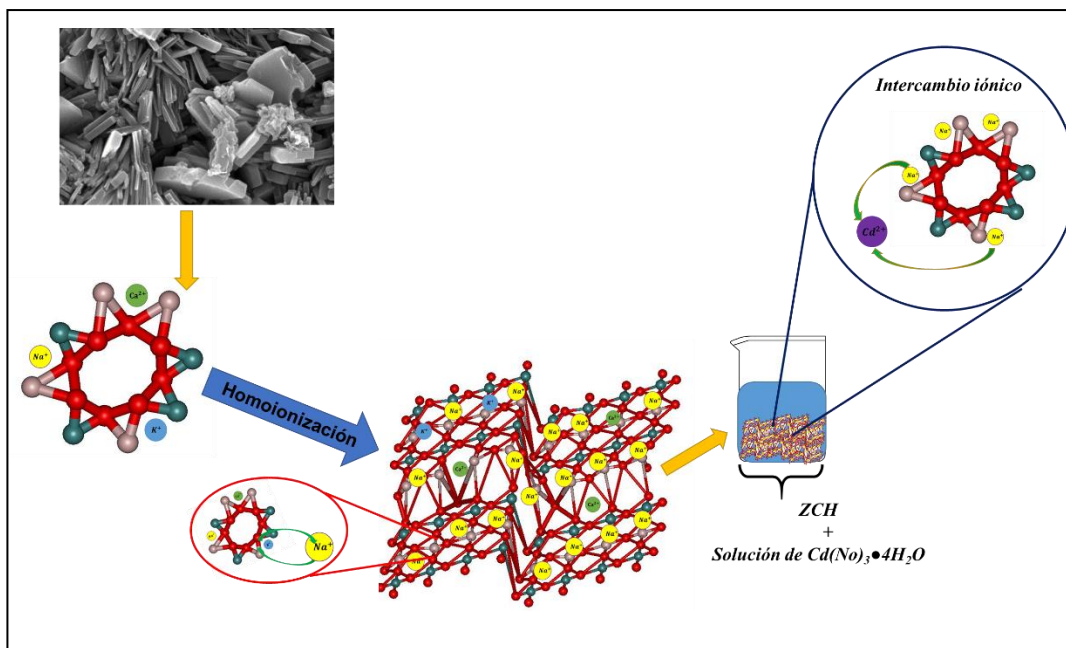


Figura 3.29 Mecanismo de sorción de Cd utilizando ZCH.

(b) Adsorción física.

Por otra parte, para el caso de las NPs-Fe, hay tres posibles mecanismos de remoción de Cd: adsorción física, precipitación y reducción química. El último mecanismo presupone que es posible reducir el Cd^{2+} a Cd^0 en presencia de las NPs-Fe. Electroquímicamente los potenciales de reducción del Cd y Fe son: $E_{\text{Cd}} = -0.35 \text{ V}$ [85], y $E_{\text{Fe}} = -0.44$ [98], respectivamente, siendo más negativo para el Cd que para el Fe lo que conduciría o facilitaría la reducción bajo ciertas condiciones apropiadas. Esta pequeña diferencia haría posible que las NPs-Fe pudieran interactuar con el Cd en un proceso de óxido-reducción. Este mecanismo, es poco probable, debido a las condiciones de reacción impuestas en los presentes experimentos [85]. Existe evidencia experimental de que no hubo reducción química, lo que sugiere que no se establece las condiciones de electroquímicas para dicha reducción. En contra parte, los procesos de precipitación y adsorción podrían competir en la remoción del Cd; por un lado, la formación de hidróxidos de Cd se forman ya que la solución de reacción rebasa el pH para el cual los iones de Cd^{2+} precipitan en forma de hidróxidos, $\text{Cd}(\text{OH})_2$.

Por el otro lado las NPs-Fe están cargadas positivamente ya que el pH de la solución de reacción alcanza valores de $\text{pH} \leq 9.8$. Este valor de 9.8 representa el punto isoeléctrico de las NPs-Fe de tal suerte que las NPs-Fe siempre estarán cargadas positivamente [76]. Esta condición de carga positiva de las NPs-Fe hace que se establezca una interacción dipolar efectiva entre las $[\text{NPs-Fe}]^{n+}$ y el dipolo $\text{Cd}^{2+} \cdot 2[(\text{OH})]^-$ lo que hace posible su adsorción física. Bajo esta condición de adsorción es poco probable la precipitación independiente del $\text{Cd}(\text{OH})_2$, una conclusión derivada de los presentes experimentos. En este sentido el mecanismo principal de remoción de Cd^{2+} en todos los sistemas estudiados en este trabajo y en presencia de las NPs-Fe se dio a través de la adsorción física [85].

Así, el proceso de adsorción supone que los iones de Cd^{2+} son adsorbidos por la superficie de las NPs-Fe. Las fases de hierro presentes en estas NPs son Fe_2B , Fe^0 y una delgada cubierta de Fe_3O_4 . La interacción inicial entre estas NPs y su entorno se da a través de la fase de Fe_2B y las moléculas de H_2O , generándose radicales libres, tales como $\dot{\text{H}}$, $\dot{\text{O}}\text{H}$, $\dot{\text{O}}$, etc. [23, 28]. Como resultado de la interacción entre estos radicales libres, particularmente los $\dot{\text{O}}\text{H}$ y los iones de Cd^{2+} , se favorece la formación del hidróxido de cadmio, $\text{Cd}(\text{OH})_2$ y su eventual adsorción en la superficie de las NPs [99]. En este proceso, el Fe del Fe_2B se consume y se transforma en óxido de hierro como la magnetita o maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) como ya se discutió en la sección de resultados de la espectroscopia Mössbauer y DRX. Ahí se determinó la presencia de maghemita como producto de la oxidación de NPs-Fe después de su contacto con el Cd. Además, se observó un incremento de pH entre 7 y 9.5 en la solución remanente después del proceso de sorción de Cd. Este mecanismo de remoción de Cd se representa en la Fig. 3.30.

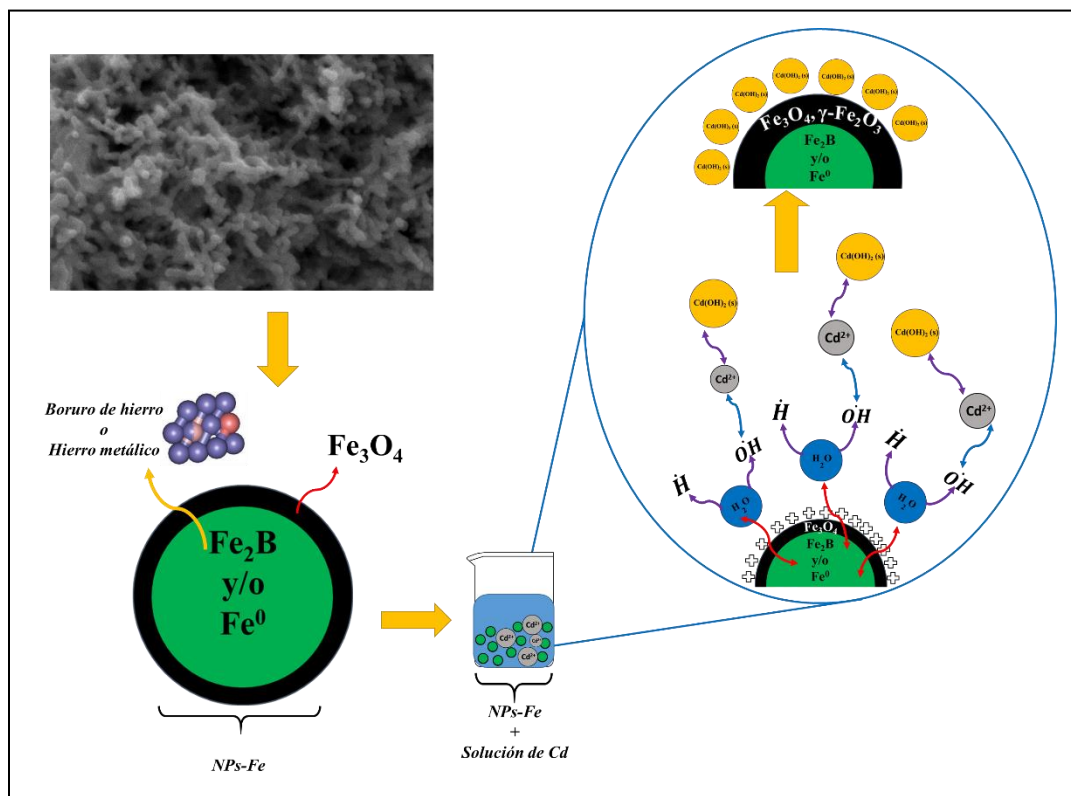


Figura 3.30 Mecanismo de sorción de Cd utilizando NPs-Fe.

Debido a lo anterior, el mecanismo que se propone para la remoción de Cd al utilizar el compuesto ZCH-NPsFe, involucra entonces el intercambio de cationes y la adsorción física a través de las propiedades de la ZCH y NPs-Fe, respectivamente, Fig. 3.31.

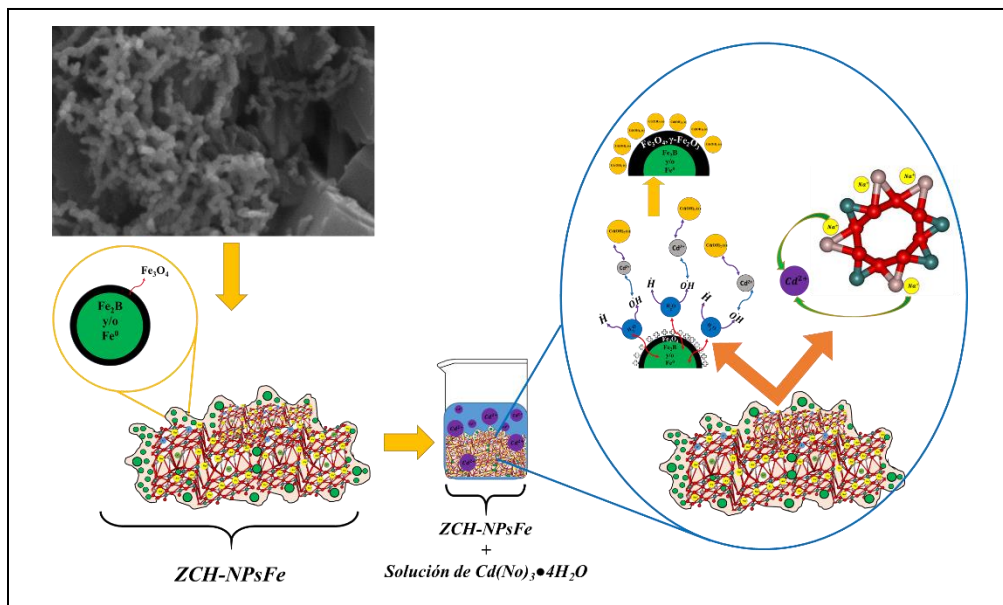


Figura 3.31 Mecanismo de sorción de Cd utilizando ZCH-NPsFe.

3.7.2.6 Réuso de los materiales en la sorción de Cd

Los cuatro sistemas de sorción, 50 mg de NPs-Fe, 50 mg de ZCH-NPs, 100 mg de ZCH-Fe y 50 mg de ZCH, fueron evaluados para determinar el grado de remoción de Cd con diferentes ciclos de contacto en forma secuencial como se describe en la sección 2.5.2.4. Cabe señalar que los materiales no fueron sometidos a ningún tipo de regeneración entre los ciclos. Cada ciclo consistió en colocar 10 mL de una solución de Cd de 25 mg/L (a) con oxígeno y (b) sin oxígeno presente. Esto último, se realizó con la finalidad de determinar si el oxígeno disuelto provoca una oxidación rápida de las NPs-Fe [83] y como consecuencia posiblemente reduzca el proceso de sorción de Cd [90].

(a) Remoción de Cd en presencia de oxígeno.

Como resultado de la aplicación de estos procedimientos, la Figura 3.32 muestra los porcentajes de sorción de Cd en presencia de oxígeno disuelto en la solución de reacción. Para el caso de la ZCH y las dos masas del compuesto, ZCH-NPsFe, la sorción fue $\geq 95\%$ hasta los cinco ciclos de reúso. Por otra parte, el porcentaje de

sorción de Cd para las NPs-Fe se mantuvo en ~ 98% hasta los tres ciclos; para el cuarto y quinto ciclo los porcentajes de remoción disminuyeron drásticamente, del 20% hasta $\leq 1\%$, respectivamente. La disminución del porcentaje puede estar asociado a la oxidación de las NPs-Fe por la presencia de oxígeno, formándose el compuesto inactivo ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) para la sorción de Cd.

Nótese que la sorción de Cd en los sistemas que involucraron a la ZCH no se vio mayormente afectada por la presencia de oxígeno. Esto es debido a que el oxígeno no interfiere en el intercambio iónico entre los cationes Na^+ de la ZCH y los de Cd^{2+} . A partir de la Fig. 3.32 se puede también inferir que posiblemente existe un número mayor de ciclos de remoción de Cd para estos sistemas.

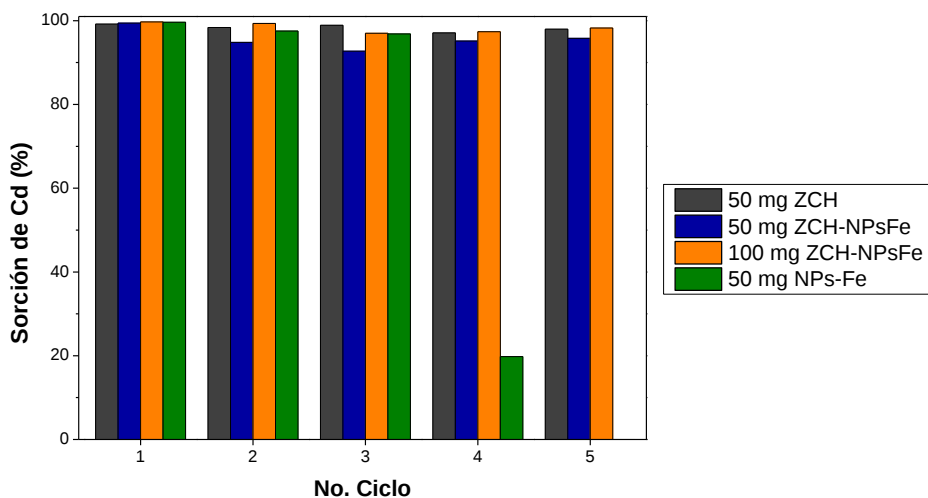


Figura 3.32 Porcentaje de sorción de Cd en presencia de oxígeno en función del ciclo de reúso.

(b) Remoción de Cd en ausencia de oxígeno.

Por otra parte, los materiales sorbentes fueron reutilizados en la sorción de Cd en ausencia de oxígeno disuelto. La Figura 3.33 muestra los porcentajes de sorción de Cd obtenidos en cada ciclo. En ella se puede observar que los porcentajes de remoción de Cd utilizando la ZCH y el compuesto ZCH-NPsFe fueron muy similares a los

obtenidos en presencia de oxígeno. Para el caso de las NPs-Fe la ausencia de oxígeno disuelto permitió más ciclos de reuso y se alcanzó un porcentaje $\geq 98\%$ en los cinco ciclos. A partir de estos resultados también se puede inferir que todos los sistemas pueden ser utilizados en un número mayor de ciclos de reuso.

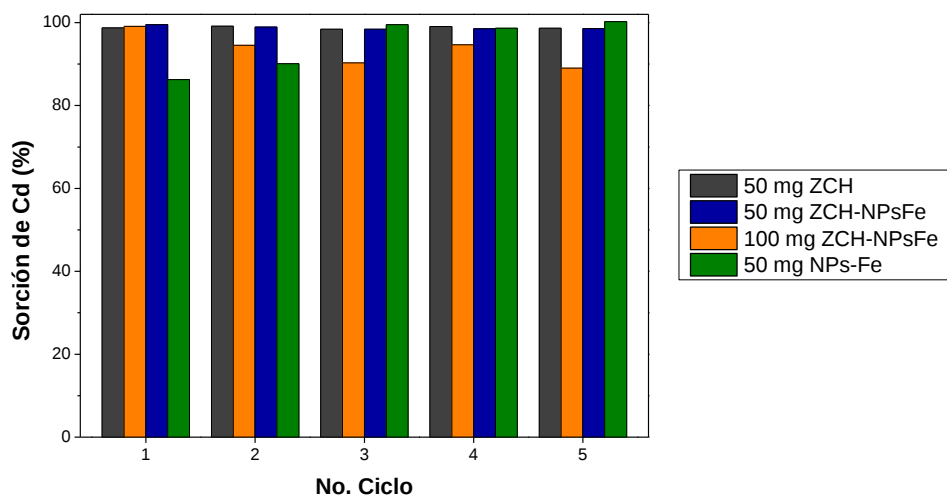


Figura 3.33 Porcentaje de sorción de Cd en ausencia de oxígeno en función del ciclo de reuso.

3.7.3 Remoción simultánea de NM y Cd

Actualmente, es importante evaluar la aplicación de los sorbentes para la remoción simultánea de contaminantes en solución acuosa con la finalidad de determinar si existe algún tipo de competencia entre los analitos y los sitios activos del material sorbente bajo estudio [1]. De acuerdo a lo anterior, los sorbentes ZCH, NPs-Fe y el compuesto ZCH-NPsFe fueron utilizados para la remoción simultánea de NM-Cd.

A continuación se describen los resultados obtenidos de la remoción de NM y Cd de forma simultánea al variar la concentración inicial, el tiempo de contacto, el pH inicial y finalmente, su reuso. Cabe señalar que las masas empleadas de los sorbentes

fueron las mismas que en la remoción individual de NM y Cd, esto es, 50 mg de ZCH, 50 mg de NPs-Fe, 50 mg de ZCH-NPsFe y 100 mg de ZCH-NPsFe.

3.7.3.1 Remoción de NM y Cd en función de la concentración inicial a diferentes temperaturas

Para este estudio se empleó un tiempo de contacto de 24h. Derivado de los estudios de remoción individual del NM y Cd se considera que este tiempo de contacto de 24h podría reflejar la condición de equilibrio.

La Figura 3.34 muestra los porcentajes de remoción de NM y Cd utilizando 50 mg de la ZCH en función de la C_i a diferentes temperaturas. De manera general, se observó que la interacción entre el NM y la ZCH fue casi nula para todas las temperaturas y concentraciones estudiadas. Sin embargo, en algunos casos se registró una disminución $\leq 10\%$ de la C_i de NM. Este resultado podría estar relacionado con la interacción entre Cd y NM [100]. Cabe señalar que en un trabajo previo se observó un precipitado al utilizar soluciones binarias de NM-Cd con una $C_i \geq 100$ mg/L lo que sugiere una reacción química entre el NM y el Cd [54]. Por otra parte, los porcentajes de sorción de Cd fueron $\geq 98\%$ en casi todas las temperaturas de estudio, sólo se registró una disminución del porcentaje de remoción a un 80% para la $C_i = 100$ mg/L a 50°C. De acuerdo estos resultados se puede decir que la presencia del NM no inhibe el proceso de sorción de Cd sobre la ZCH.

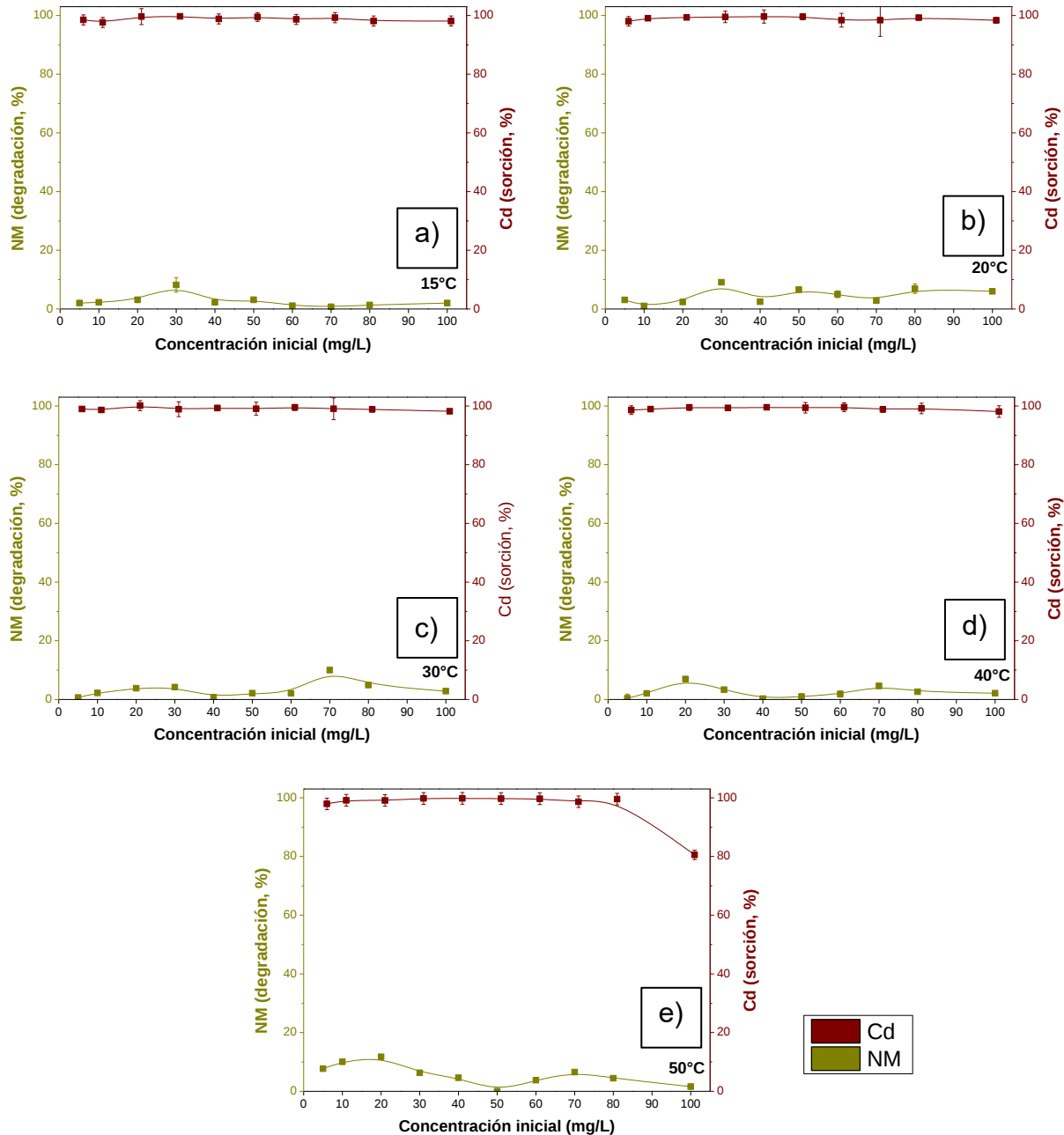


Figura 3.34 Porcentajes de degradación y/o sorción de la mezcla Cd-NM utilizando la ZCH a diferentes temperaturas.

Por su parte, la Figura 3.35 presenta los porcentajes de degradación del NM y sorción de Cd en función de su C_i utilizando 50 mg de NPs-Fe a diferentes temperaturas. Como se puede apreciar de esta figura, para temperaturas $\geq 30^\circ\text{C}$ se alcanzó un porcentaje de remoción $\geq 98\%$, independientemente de la C_i , del analito y la temperatura de estudio. Para la temperatura de 15°C el porcentaje de degradación de NM disminuyó ligeramente a concentraciones intermedias (alrededor de 60 mg/L). Para la temperatura de 20°C el porcentaje de degradación de NM disminuyó a un 47% para la mayor concentración de NM (100 mg/L). Este último resultado sugiere que ya no hay sitios activos, ya sea por la oxidación total del Fe^0 , o a un efecto de inhibición de las NPs-Fe asociados a la cubierta del Cd adsorbido.

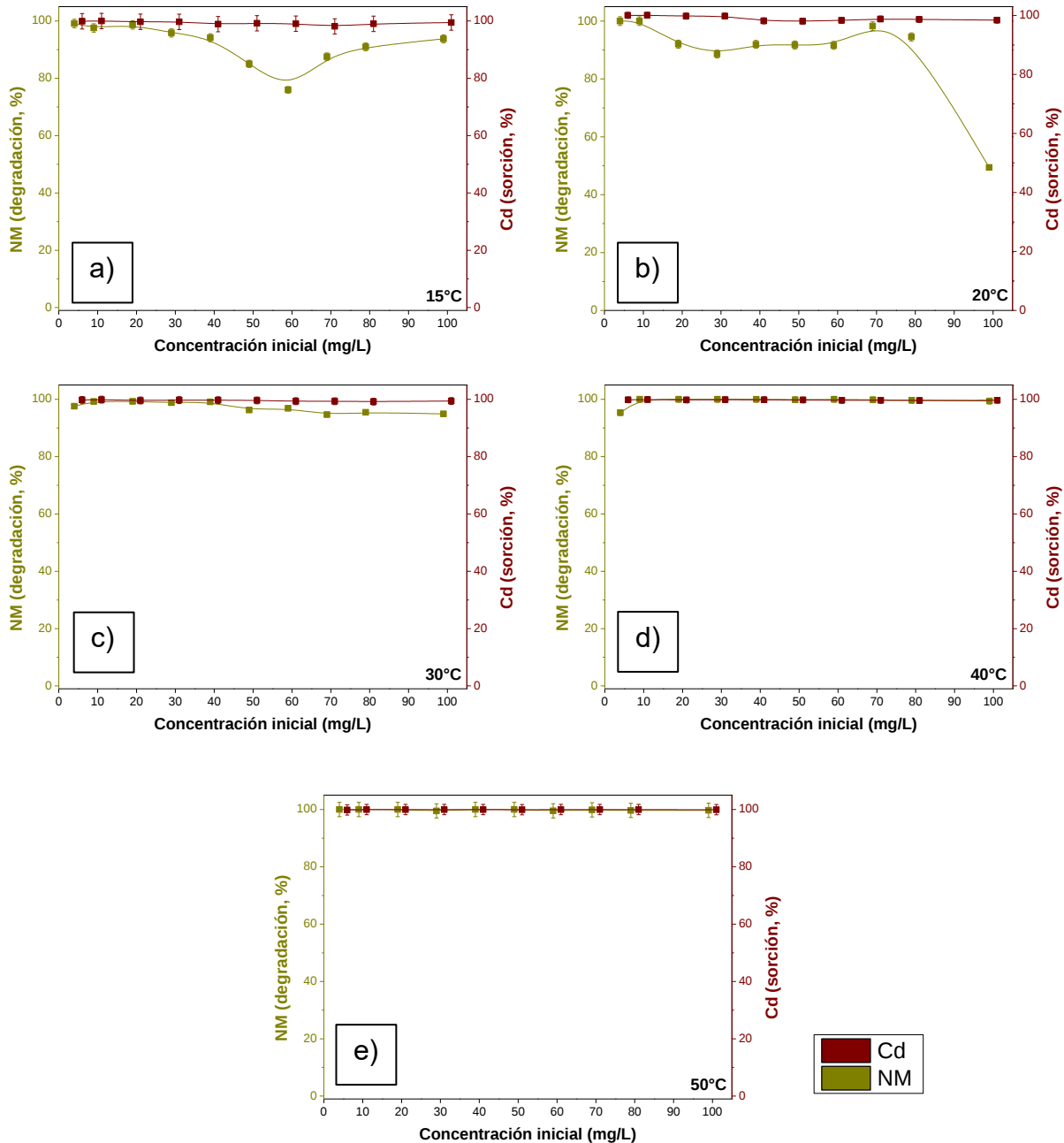


Figura 3.35 Porcentajes de degradación y/o sorción de la mezcla NM-Cd utilizando 50 mg NPs-Fe a diferentes temperaturas.

Por su parte, la Figura 3.36 muestra los porcentajes de degradación y sorción de NM y Cd, utilizando 50 mg del compuesto ZCH-NPsFe en la remoción simultánea de NM-Cd en función de C_i a diferentes temperaturas. Como se puede apreciar de esta figura existe una tendencia general a la baja en la degradación del NM al incrementarse concentración C_i por todas las temperaturas estudiadas. Así mismo, también se puede apreciar de esta figura que la sorción de Cd en la mezcla es máxima (~100%) para todas la concentraciones C_i y temperaturas estudiadas.

Como se verá en la siguiente sección, el proceso de sorción de Cd es extremadamente rápido, comparado con el de degradación del NM. Tomando en cuenta este resultado y la tendencia a la baja observada en la degradación del NM, antes descrita, ver Fig. 3.36, este resultado puede estar asociado a la insuficiencia de sitios activos por parte de la NPsFe. Por ejemplo, este resultado podría explicarse de la siguiente manera: (a) la sorción de Cd ocurre vía dos mecanismos, intercambio iónico con la ZCH y la sorción física con las NPS-Fe, (b) la presencia de oxígeno disuelto es un oxidante efectivo para las NPs-Fe como ya se demostró en el estudio de reciclado (sección 3.7.1.5), (c) en términos de la competencia entre la degradación y/o sorción, la última es la más rápida, consumiéndose de esta manera las NPs-Fe en el proceso de sorción y oxidación con el oxígeno disuelto, dejando poco material disponible para la degradación del NM, la cual es más lenta que la sorción de Cd. Finalmente la masa inicial de NPs-Fe en el compuesto es muy pequeña. De todo ello se puede inferir que en este caso sí hay interferencia para la degradación del NM siendo los interferentes el Cd y el oxígeno disuelto.

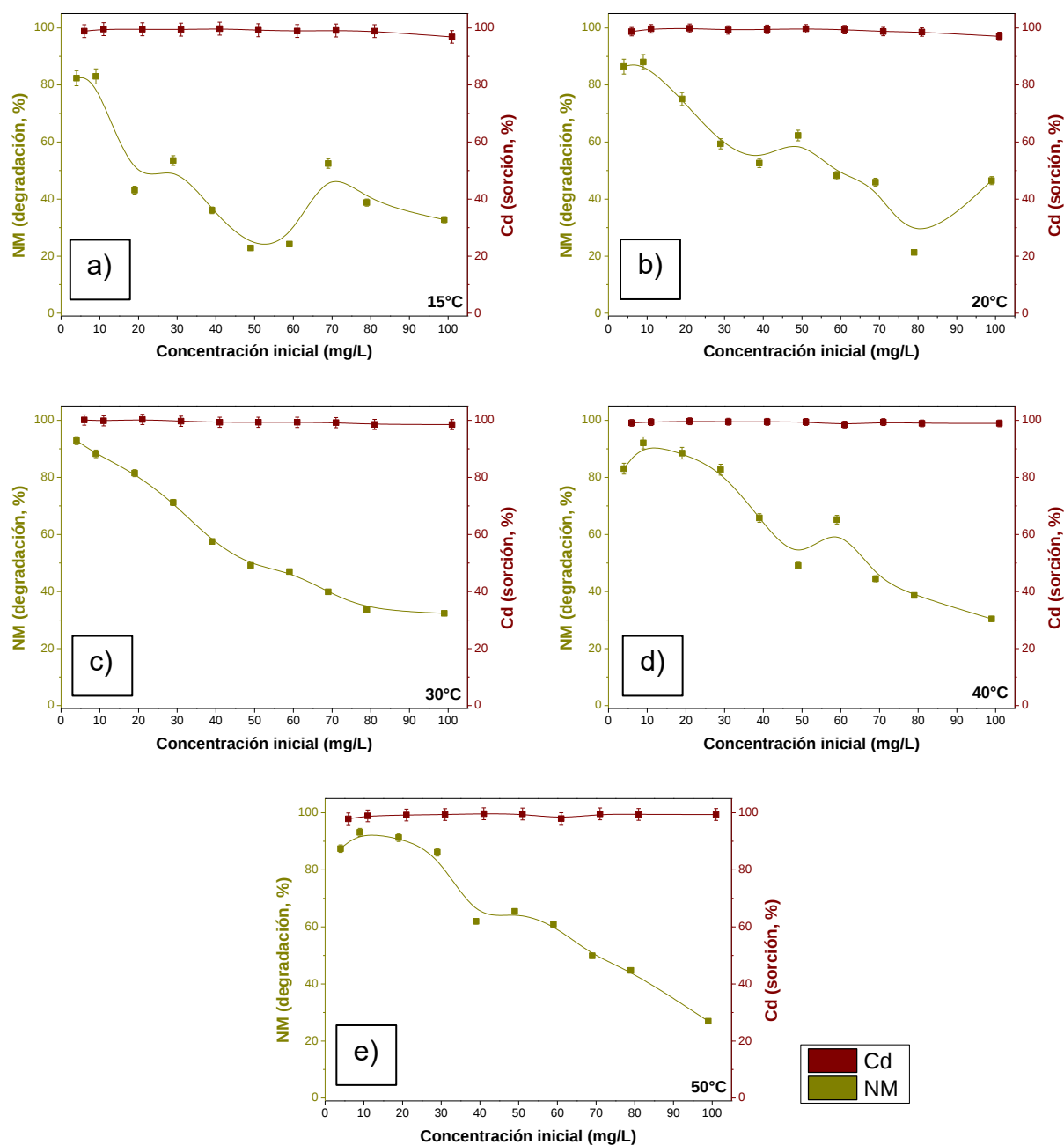


Figura 3.36 Porcentajes de degradación y sorción de NM-Cd empleando 50 mg del compuesto ZCH-NPsFe a diferentes temperaturas.

La Figura 3.37 ahora muestra los porcentajes de degradación y sorción de NM y Cd durante su remoción simultánea en función de su C_i y a diferentes temperaturas, empleando 100 mg de ZCH-NPsFe. Como en el caso anterior, también se observó una tendencia a la baja de la degradación del NM al incrementarse la C_i y para todas las temperaturas estudiadas. En este caso, sin embargo, hubo un incremento en la degradación del NM, desde un 50% hasta un 70% para las mayores concentraciones; para las menores concentraciones, en ambos compositos, la degradación fue $\geq 90\%$. De manera similar y como en el caso anterior, la sorción de Cd fue de $\sim 100\%$ a todas las C_i y temperaturas de estudio. Estos resultados indican que con una mayor cantidad de NPs-Fe en el sistema hay mayor disponibilidad de sitios activos y como consecuencia una mejora en el porcentaje de degradación

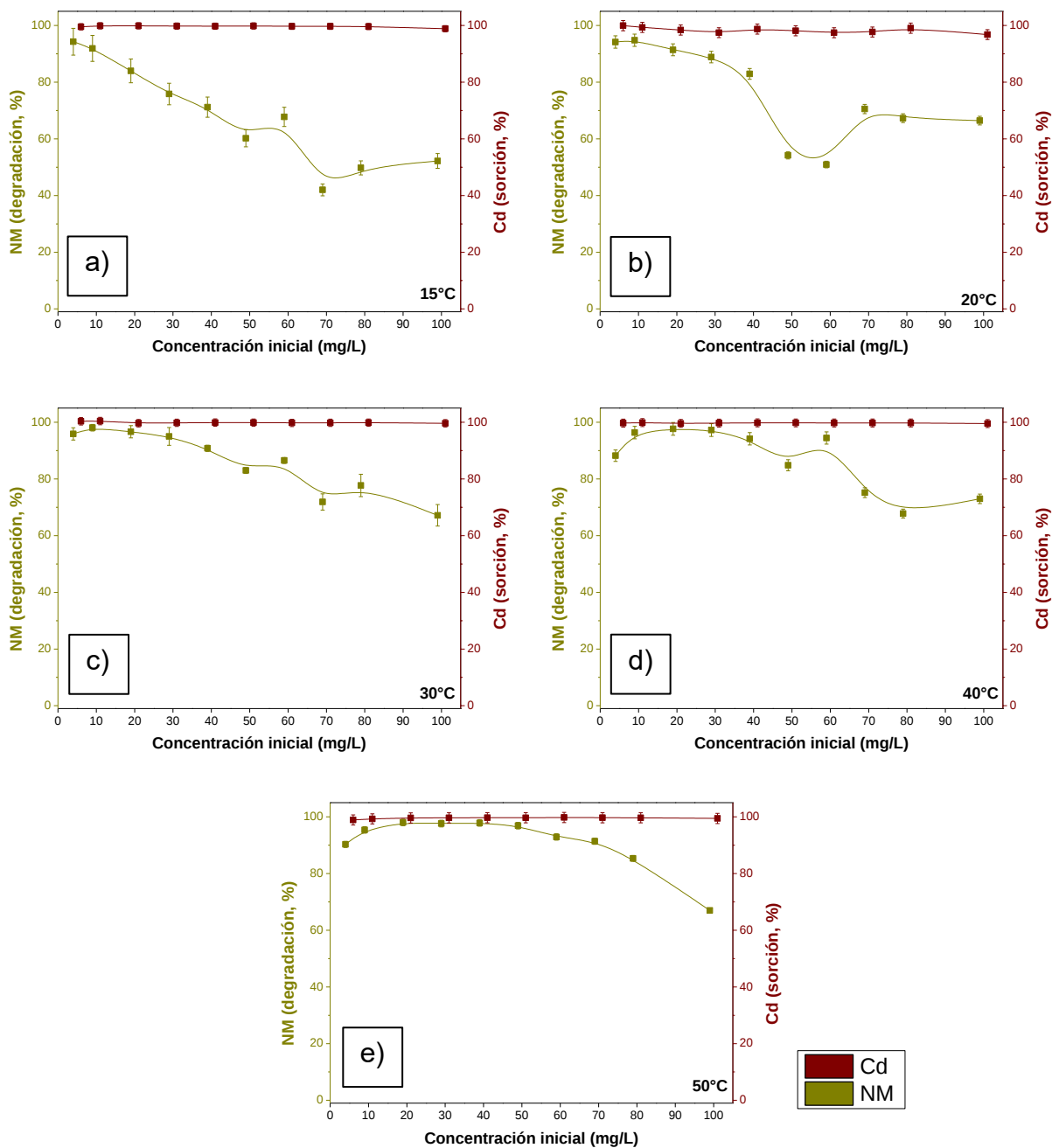


Figura 3.37 Porcentajes de degradación y/o sorción en la mezcla NM-Cd utilizando 100 mg ZCH-NPsFe a diferentes temperaturas.

Al comparar los resultados obtenidos con ZCH, ZCH-NPsFe y NPs-Fe, se observó la versatilidad de las NPs-Fe y el composito ZCH-NPsFe para aplicados en sistemas binarios. Las desventajas de aplicar NPs-Fe en la remoción de contaminantes es su manipulación y el costo que representa. Por lo que, el composito representa un opción viable para la remoción simultánea optimizando la cantidad de NPs-Fe soportadas en ZCH además facilita su manipulación. El uso la ZCH como soporte permite dispersarlas y como consecuencia potencializar su reactividad.

3.6.3.2 Cinética de remoción de NM y Cd a diferentes temperaturas

La Figuras 3.38 presenta los porcentajes de la remoción simultánea de NM-Cd en función del t_c utilizando 50 mg de ZCH a diferentes temperaturas. En esta figura aparece sólo la remoción del Cd, ya que el NM no interactúa con la ZCH y por tanto no hay remoción. Adicionalmente, a partir de las curvas mostradas en esta figura se puede ver que 1) a mayor t_c mayor porcentaje de sorción de Cd, 2) se obtuvo un porcentaje máximo de ~100% a partir de las 17 h de contacto a 15 °C y el tiempo de equilibrio (t_e) fue disminuyendo al aumentar la temperatura; es decir, para 20°C el t_e fue 6 h y para temperaturas $\geq 30^\circ\text{C}$ el t_e requerido fue 4 h, 3) Los porcentajes máximos de sorción corresponde a una capacidad de sorción de 22 mg de Cd/ g de ZCH.

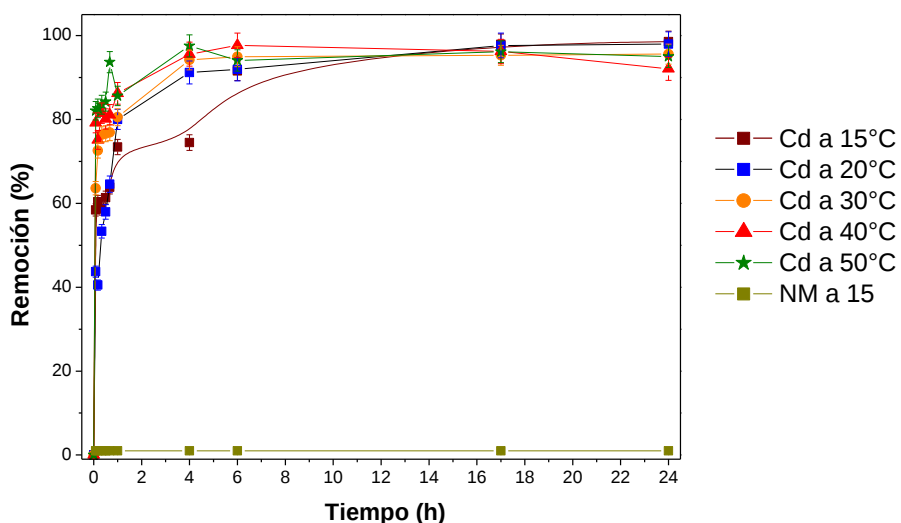


Figura 3.38 Porcentajes remoción de la mezcla NM-Cd a diferentes temperaturas utilizando 50 mg ZCH.

Por otra parte, los porcentajes de la remoción simultánea de NM-Cd utilizando 50 mg de NPs-Fe en función del t_c y a diferentes temperaturas se muestran en la Figura 3.39. En ella se puede ver que el porcentaje de la degradación del NM aumenta con el incremento de la temperatura y el tiempo de contacto. Comparativamente hablando el proceso de degradación del NM es muy lento comparado con el proceso de sorción del Cd al utilizar las NPs-Fe. Por ejemplo, mientras que a las 24h de tiempo de contacto se logra degradar el NM en prácticamente el 100% para todas las temperaturas estudiadas, en menos de una hora se logra sorber casi el 100% de Cd.

Así mismo, para todos los sistemas estudiados, al aumentar la temperatura el tiempo de equilibrio disminuyó, para la remoción de los analitos. Por ejemplo, mientras que para un tiempo de contacto (t_c) de 4 h a 15°C se obtuvo un 30% de degradación, para el mismo t_c pero para 50°C se alcanzó 70% de degradación. Aunque este resultado es menor al obtenido cuando las NPs-Fe fueron evaluadas en el sistema individual. Por otra parte, los porcentajes de remoción de Cd fueron ~100% desde los primeros minutos del tiempo de contacto. El resultado anterior sugiere que el material tiene

mayor afinidad con el Cd y que la presencia de NM no compite por los sitios activos de la superficie del material.

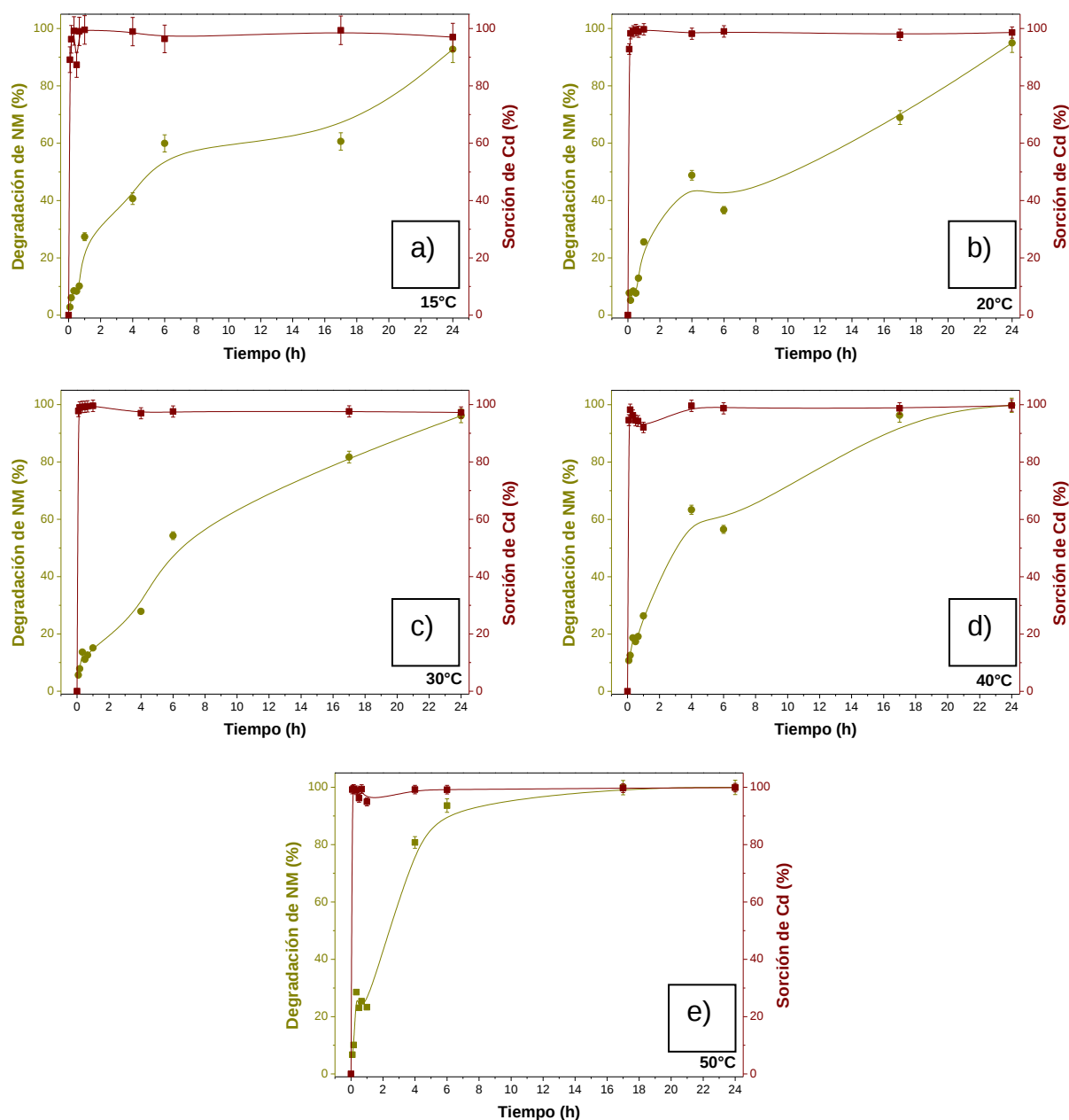


Figura 3.39 Porcentajes de degradación y sorción en las cinéticas de remoción simultánea de NM-Cd utilizando 50 mg de NPs-Fe a diferentes temperaturas.

La Figura 3.40 presenta las gráficas de la remoción simultánea de NM-Cd en función del t_c al emplear 50 mg de ZCH-NPsFe a diferentes temperaturas. En ella se puede ver que la remoción de NM y Cd aumenta con el incremento de la temperatura y t_c . El máximo porcentaje de degradación de NM que se obtuvo a 24 h fue del 40% a 15° y 60% para temperaturas $> 20^\circ\text{C}$. Este resultado fue menor al obtenido cuanto se evaluó su degradación en un sistema individual. Por otra parte, para la sorción simultánea de Cd se midió un porcentaje $\geq 80\%$ y el t_e disminuyó al aumentar la temperatura; por ejemplo, a 15°C el t_e fue 17 h, de 20°C a 40°C el t_e fue 4 h y a 50°C el t_e fue 1h.

Estos resultados podrían explicarse de la siguiente manera: 1) a partir de todas la Fig. 3.40 (a, b, c, d, e) se puede observar que la sorción de Cd es muy rápida en comparación con la degradación del NM, 2) en función de esto, es claro que el número de sitios activos disponibles para la degradación del NM es menor; por otra parte, de acuerdo a las constantes de velocidad k de reacción para los sistemas individuales de la sorción de Cd y degradación del NM también indican que esta última es una reacción ms lenta que la primera en concordancia con lo mostrado en la Fig. 3.40 (a, b, c, d, e).

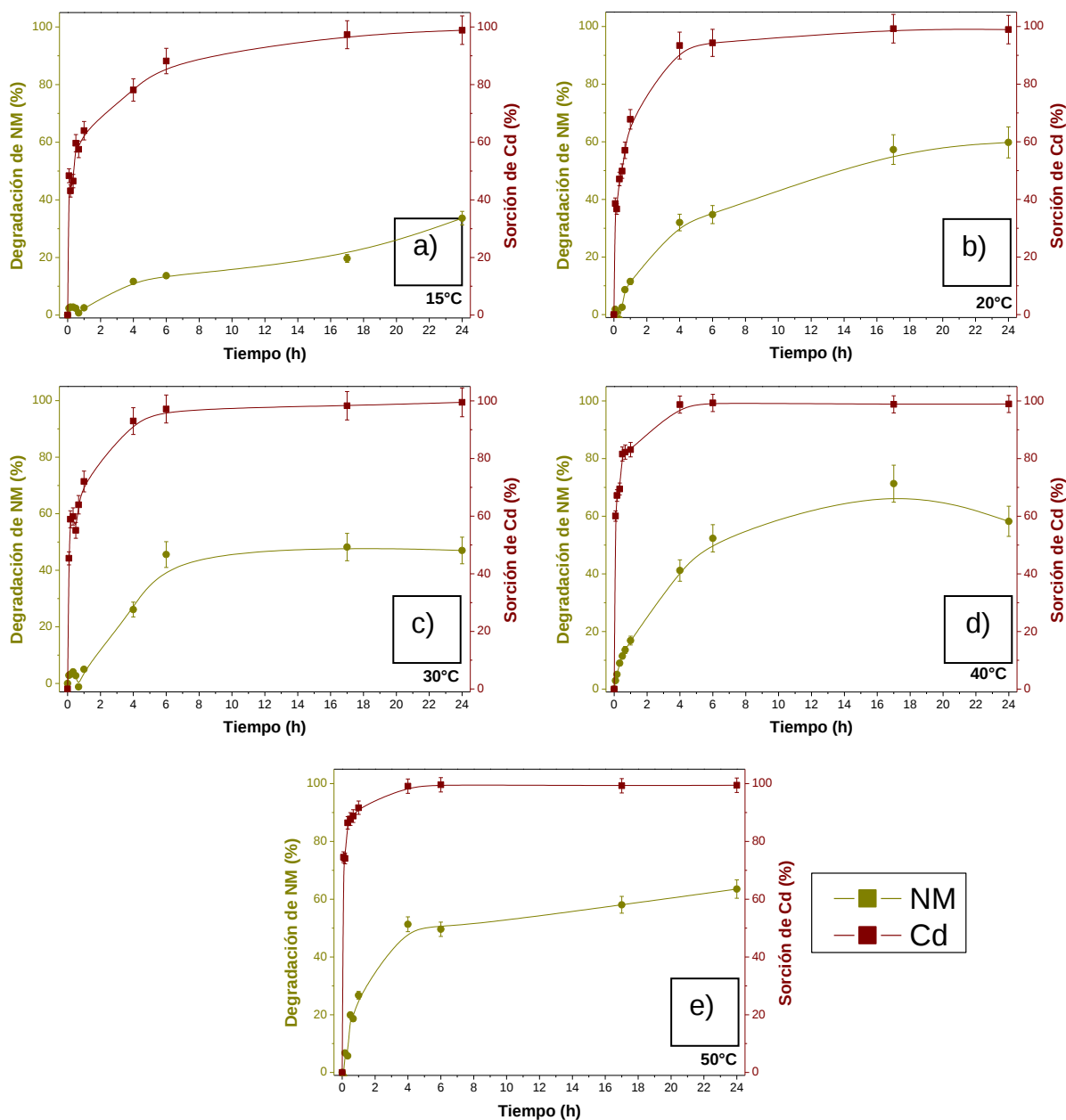


Figura 3.40 Porcentajes de degradación y sorción en la cinética de la remoción simultánea de NM-Cd utilizando 50 mg de ZCH-NPsFe a diferentes temperaturas.

Por su parte, la Figura 3.41 presenta las gráficas de la remoción simultánea de NM-Cd en función de t_c obtenida con 100 mg de ZCH-NPsFe a diferentes temperaturas. En ella se puede ver que la remoción de NM y Cd aumenta con el incremento de la temperatura, el tiempo de contacto y la cantidad del composito utilizado. En cuanto al NM, los porcentajes máximos de degradación fueron 50% para 15°C, 72% para 20°C, 88% para 30°C, 95% para 40°C y 93% para 50°C. Dichos porcentajes se alcanzaron con un tiempo de contacto de 24h. Estos porcentajes fueron mayores a los obtenidos con 50 mg del composito ZCH-NPsFe. Al igual que en el caso anterior, la degradación del NM fue también menor al obtenido cuando se evaluó el sistema individual.

Una vez más, la sorción de Cd fue más rápida que cuando se utilizó 50 mg del composito ZCH-NPsFe, por ejemplo, el t_e disminuyó con el incremento de la temperatura con $t_e = 6h$ para 15°C y $t_e < 1h$ para 50°C. A estos tiempos de equilibrio el porcentaje de remoción de Cd fue de 99% y se mantuvo constante.

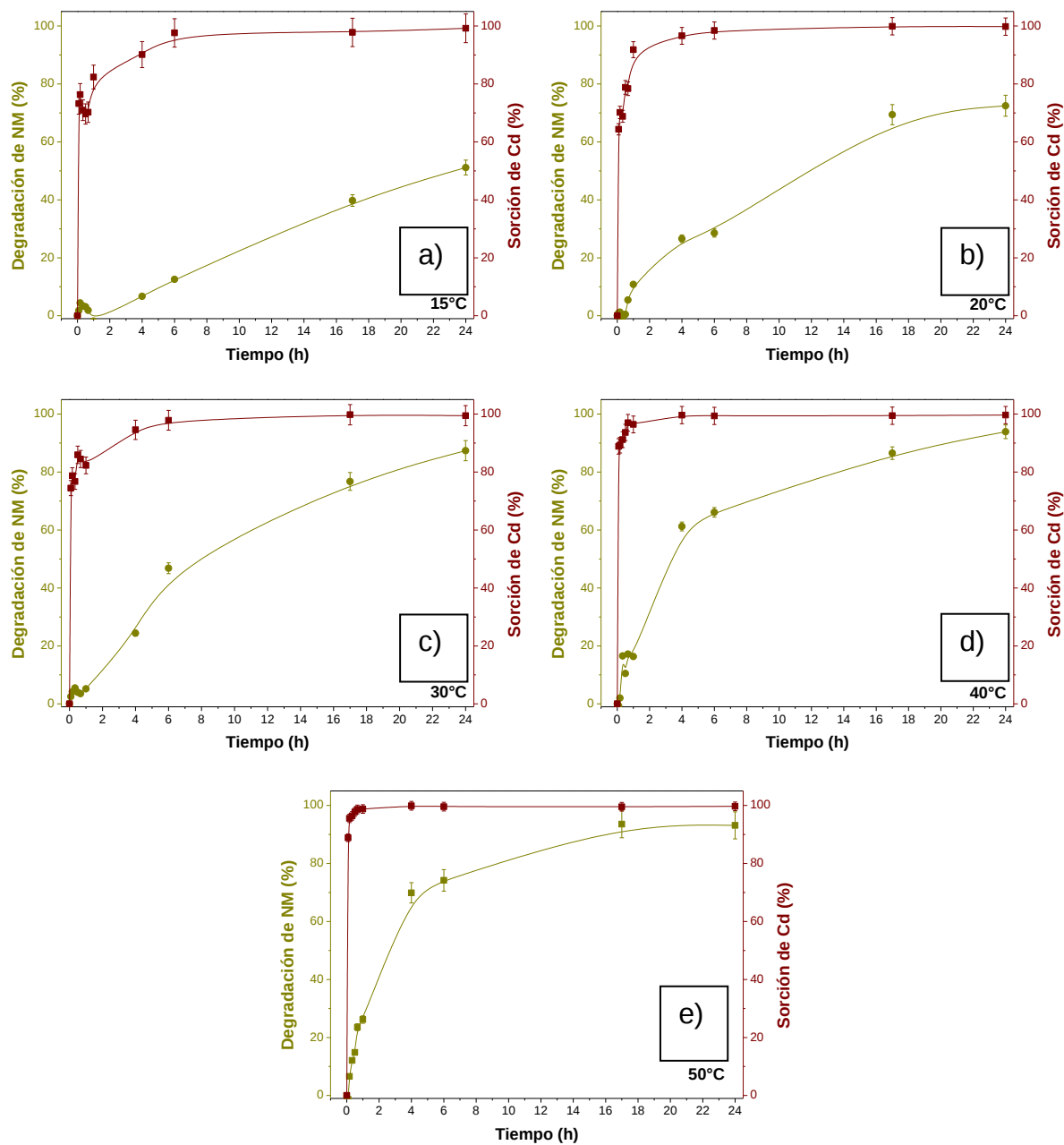


Figura 3.41 Porcentajes de degradación y sorción en la cinética de remoción simultánea de la mezcla NM-Cd a diferentes temperaturas utilizando 100 mg ZCH-NPsFe.

De manera general, se observó que con el incremento de la temperatura los procesos de degradación y/o sorción se favorecen incrementando su porcentaje de remoción. Por otra parte, la cantidad de NPs-Fe es una variable importante durante el proceso de degradación de NM en la remoción simultánea.

Con los datos cinéticos experimentales anteriores, Figs. 3.38, 3.39, 3.40 y 3.41, se determinaron las velocidades de sorción y degradación. Para el caso de la degradación del NM los datos cinéticos fueron ajustados a los modelos matemáticos de pseudo primer orden, decaimiento exponencial y pseudo segundo orden. La Tabla 3.14 resume los parámetros obtenidos para cada temperatura y material estudiado. En ella se puede observar que para los tres sistemas evaluados el mejor ajuste se obtuvo con el modelo de decaimiento exponencial, sus coeficientes de correlación fueron de $R^2 \geq 0.95$.

A pesar de esta buena estadística es claro que las constantes de velocidad no son del todo congruentes. Por ejemplo, a partir de las figuras referidas se infiere que las constantes de velocidad más altas le corresponderían al sistema de NPs-Fe y más bajas para los compositos en sus dos masas. Esta situación es muy marcado para las temperaturas de 20-50°C en el composito de 50 mg, y para las temperaturas de 40-50°C para el composito de 100 mg. Los altos valores de k en relación a los obtenidos para el sistema de NPs-Fe no los hacen creíbles pues las pendientes asociadas a la degradación del NM son siempre menores que para la sorción de Cd. Por otra parte, si se analizan las constantes de velocidad obtenidas mediante el modelo de pseudo primer orden, estas tienen una mayor credibilidad aun cuando los coeficientes de correlación son menores. Cabe mencionar, sin embargo, que algunos de los ajustes obtenidos con este último modelo no son totalmente convincentes (ver anexo A3). Tomando en cuenta estas consideraciones, es importante señalar que los modelos matemáticos empleados sólo han sido utilizados para analizar sistemas de remoción individual, no así para sistemas binarios, terciarios, etc. De acuerdo a lo anterior, se puede inferir que este análisis cinético sólo es aproximado.

Tabla 3.14 Parámetros cinéticos de la degradación de NM en la remoción simultánea

Masa y material empleado	Temp (°C)	Decaimiento exponencial				Pseudo primer orden		Segundo Orden	
		R^2	C_{ult}	k_D	α	R^2	k_1	R^2	k_2
50 mg NPs-Fe	15	0.92	9.89	0.19	0.91	0.87	0.12	0.94	0.004
	20	0.95	1.19	0.09	0.82	0.91	0.10	0.81	0.006
	30	0.98	0.01	0.10	0.93	0.96	0.12	0.94	0.004
	40	0.97	1.93	0.17	0.88	0.93	0.17	0.95	0.008
	50	0.97	0.01	0.38	0.88	0.95	0.38	0.95	0.016
50 mg ZHC-NPsFe	15	0.93	22.32	0.03	0.97	0.92	0.02	0.85	0.001
	20	0.99	17.00	0.17	0.86	0.92	0.05	0.79	0.003
	30	0.95	24.88	0.24	1.00	0.72	0.03	0.85	0.001
	40	0.99	17.45	0.27	0.95	0.84	0.06	0.91	0.003
	50	0.97	19.94	0.60	0.91	0.66	0.07	0.74	0.004
100 mg ZHC-NPsFe	15	0.97	0.01	0.03	0.99	0.96	0.03	0.95	0.001
	20	0.98	5.94	0.08	0.90	0.98	0.06	0.89	0.003
	30	0.99	0.50	0.09	0.98	0.96	0.08	0.97	0.003
	40	0.98	4.60	0.25	0.98	0.97	0.21	0.99	0.007
	50	0.99	3.65	0.33	0.93	0.97	0.33	0.99	0.011

Por su parte, la Tabla 3.15 resume los parámetros de los ajustes a los datos cinéticos de la sorción de Cd utilizando los modelos de primer y segundo orden. En ella se puede observar que de acuerdo al valor del R^2 obtenido en ZCH, 50 mg ZCH-NPsFe y 100 mg ZCH-NPsFe el modelo que mejor describe el proceso de sorción es el de segundo orden. Para el caso de 50 mg de NPs-Fe no es posible determinar cuál de los dos modelos empleados es el que mejor describe el proceso de sorción, ya que los R^2 fueron ~0.99 y las capacidades de sorción en el equilibrio (q_e) calculadas son similares a las obtenidas de forma experimental. Este resultado puede estar asociado a la velocidad tan rápida con que las NPs-Fe adsorben los iones de Cd.

Tabla 3.15 Parámetros cinéticos de la sorción de Cd en la remoción simultánea

Material	Temp. (°C)	Pseudo primer orden $q_t = q_e(1 - e^{-kt})$			Pseudo segundo orden $q_t = \frac{q_e^2 kt}{1 + q_e kt}$		
		R ²	q_e	k_1	R ²	q_e	k_2
50 mg ZHC	15	0.36	9.67	2.00	0.84	8.99	1.60
	20	0.85	9.56	3.20	0.94	9.96	0.58
	30	0.32	8.77	2.30	0.95	8.72	2.06
	40	0.55	9.06	5.00	0.96	8.89	5.01
	50	0.61	9.30	6.50	0.98	9.51	6.78
50 mg NPs-Fe	15	0.96	10.21	18.20	0.99	10.32	13.77
	20	0.98	10.39	22.00	0.99	10.45	16.00
	30	0.98	9.47	25.40	0.99	9.46	20.00
	40	0.99	9.48	27.80	0.99	9.52	22.30
	50	0.99	10.08	32.40	0.99	10.07	27.30
50 mg ZHC-NPsFe	15	0.72	9.00	3.00	0.85	9.38	0.60
	20	0.84	9.87	2.12	0.92	10.23	0.36
	30	0.77	8.88	2.42	0.89	9.18	0.49
	40	0.84	9.17	5.70	0.96	9.39	1.46
	50	0.76	9.96	5.70	0.98	9.98	2.78
100 mg ZHC-NPsFe	15	0.59	4.85	5.70	0.88	4.72	7.01
	20	0.84	4.81	8.00	0.95	5.04	3.71
	30	0.81	4.49	8.00	0.95	4.50	6.26
	40	0.91	4.73	13.00	0.99	4.82	11.60
	50	0.95	5.06	15.00	0.99	5.13	14.30

3.6.3.3 Parámetros termodinámicos en la remoción simultánea de NM-Cd

La Tabla 3.16 resume los parámetros termodinámicos determinados para la remoción de NM y Cd. En ella se puede observar que la E_A requerida para degradar el NM es mayor a la energía necesaria para llevar a cabo la sorción de Cd, sugiriendo que el metal es más fácil de remover y en consecuencia sea el primero en eliminarse de la solución acuosa, lo cual se refleja en las gráficas de cinética. Por otra parte, se observó que al aumentar la cantidad de compuesto de 50 mg a 100 mg disminuyó la energía requerida para remover NM y Cd. Comparativamente hablando sobre la eficiencia para remover a estos contaminantes entre los sistemas individual y binario, se observó que para el caso del NM su capacidad de remoción fue menor en el sistema binario, no siendo así para el Cd el cual se vio potencializado al utilizar el sistema binario. Si se

consideran los valores de las entalpías para el Cd se puede ver que se requieren 45.48 kJ/mol para la remoción del Cd al utilizar la ZCH, Por otra parte, se requieren 17.03 kJ/mol para sorber el Cd sobre la superficie de las NPs-Fe. Los valores correspondientes de la entalpía para los compositos estas entre estos dos valores límite. Si utilizamos el promedio de estos, el 31.26 kJ/mol, este valor tiende a los mostrados en la Tabla 3.16 para los compositos, sugiriendo un efecto de sinergia en los sistemas mixtos, aunque exclusivo para el Cd no tanto para el NM.

Tabla 3.16 Parámetros termodinámicos de la remoción simultánea de NM-Cd

Sistema	NM		Cd		
	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol)
50 mg ZCH	---	---	0.75	45.48/23.41*	0.16
50 mg NPsFe	0.38	19.06/48.9 4*	0.966	14.44/17.03*	0.07
50 mg ZCH-NPsFe	0.78	52.69/31.0 5*	0.77	39.85/24.61*	0.13
100 mg ZCH-NPsFe	0.92	49.79/28.7 1*	0.67	23.43/31.34*	0.09

(*) Valores del sistema individual, (ver Tablas 3.9 y 3.13).

3.7.3.4 Mecanismo de remoción en sistemas binarios

En este contexto, en una solución donde coexisten diferentes analitos, el mecanismo de remoción pueden tener tres posibles efectos: 1) sinergismo, 2) antagonismo y 3) no interacción [1]. Ya se describieron los mecanismos de reacción involucrados para la remoción del NM y Cd, siendo la degradación para el NM e intercambio iónico y adsorción física para el Cd. Bajo estas consideraciones y tomando en cuenta los tres posibles efectos, se puede decir que para la mezcla de NM y Cd no hay interferencia del uno con el otro para llevar a cabo cada proceso de eliminación. Por otra parte, los materiales mostraron que es posible su aplicación cuando en la solución coexisten metales y colorantes.

3.7.3.5 Remoción de NM-Cd en función del pH inicial

En la Figura 3.42 se presenta los porcentajes de remoción de NM-Cd a 30°C en función del pH inicial de la solución y un tiempo de contacto de 24h. Al comparar los resultados de los cuatro sistemas, se puede observar que los mejores resultados de remoción obtenidos en el intervalo de pH estudiado fue al emplear 50 mg de NPs-Fe; es decir, los porcentajes fueron de ~ 100% tanto para NM como Cd. Para el caso donde se utilizaron 50 mg de ZCH se observó una remoción notoria del NM a $\text{pH} \leq 3$. Este resultado puede estar asociado a la inestabilidad que presenta la estructura del colorante por simple efecto del pH [33], ya que la ZCH no tiene efecto alguno en la remoción de NM [52]. Así mismo, para $\text{pH} \geq 4$ el porcentaje de remoción de NM disminuye a 20%. Esta remoción puede llevarse a cabo por la interacción entre el NM y Cd más que por una interacción entre ZCH y NM. Cabe aclarar que el Cd comienza a precipitar a un pH de 8 como se ilustra en la Fig. 1.1. En el caso del compuesto ZCH-NPsFe tanto al utilizar 50 mg como 100 mg, se inicia con un porcentaje de degradación de alrededor del 60% para luego disminuir a partir de un pH de 8, posiblemente debido a las interacciones iónicas del medio incluyendo OH's, Cd^{2+} e FeOOH 's que inhiben la degradación del NM, como se explicó la dependencia del pH en los sistemas individuales.

De manera general, para la remoción de Cd con los sistemas que involucran la presencia de ZCH se dio de la siguiente manera: los porcentajes de sorción a pH 2 y 3 fueron del 60% y 93%, respectivamente. Para el intervalo de pH entre 4 y 11 el porcentaje se mantuvo $\geq 95\%$.

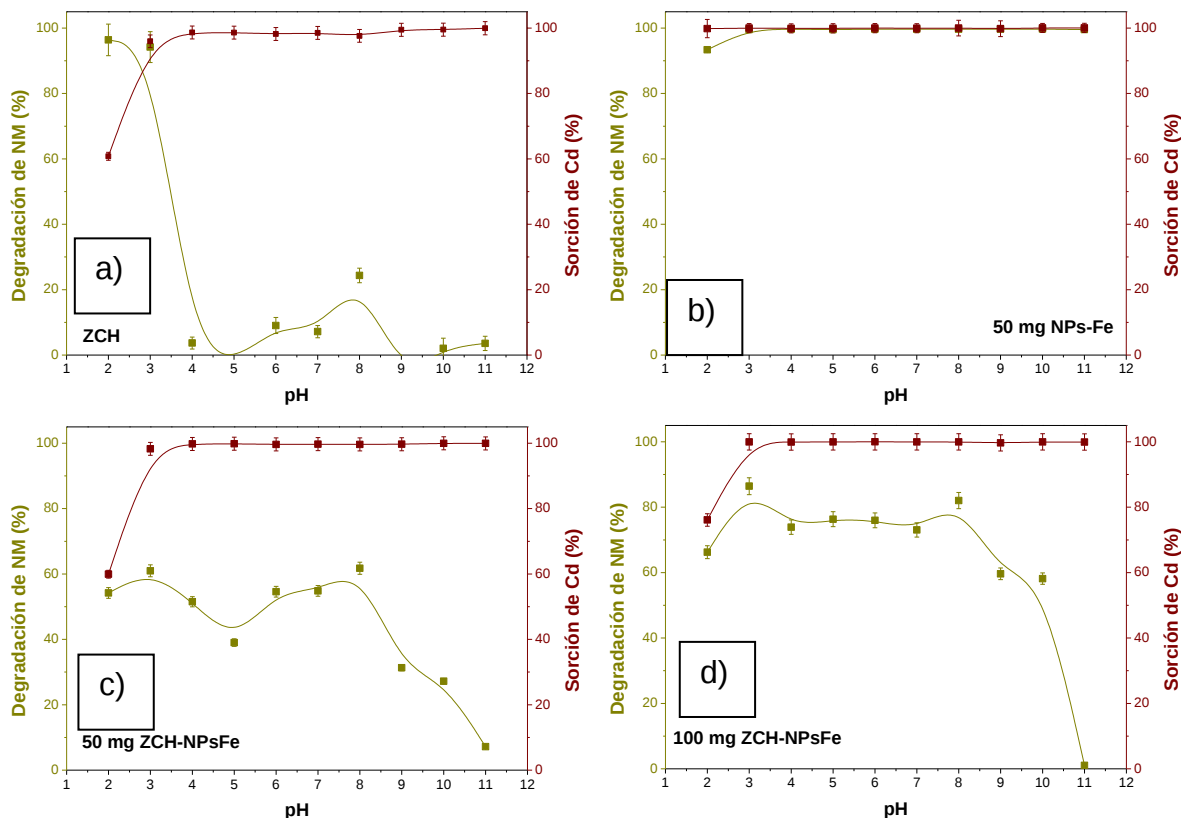


Figura 3.42 Porcentajes de degradación y sorción en función del pH inicial en la remoción simultánea de NM-Cd utilizando: a) ZCH, b) NPs-Fe, c) 50 mg ZCH-NPsFe, d) 100 mg ZCH-NPsFe.

3.7.3.6 Reúso de los materiales en la remoción simultánea de NM-Cd

Los cuatro sistemas (50 mg de NPs-Fe, 50 mg de ZCH-NPs, 100 mg de ZCH-Fe y 50 mg de ZCH) fueron empleados en la remoción simultánea de NM-Cd en diferentes ciclos de contacto en forma secuencial como se describe en la sección 2.5.3.4. Cabe señalar que de igual manera que en las pruebas de reúso de los materiales no fueron

sometidos a ningún tipo de regeneración entre los ciclos. Cada ciclo consistió en colocar 10 mL de una solución de 25 mg/L de NM-Cd con oxígeno (a) y sin oxígeno (b) presente. Con anterioridad se ha explicado la importancia de evaluar los procesos en estas condiciones [83, 90].

(a) Remoción de simultánea de NM-Cd en presencia de oxígeno.

Como resultado de la remoción simultánea de NM-Cd en presencia de oxígeno se presenta la Figura 3.43. En ella se puede observar que para el caso de los 50 mg de ZCH (Fig. 3.43a) solo hay sorción de Cd y el porcentaje se mantuvo $\geq 90\%$ para todos los cinco ciclos empleados. Así mismo, de manera general para el caso de las NPs-Fe (Fig. 3.43b) se observó que la tendencia baja para ambos analitos siendo este efecto más pronunciado en la degradación de NM. Por ejemplo, los porcentajes de sorción de Cd se mantuvieron $\geq 90\%$ hasta el cuarto ciclo de reúso y para el NM disminuyó del 98% al 70% del primer al cuarto ciclo de reúso. En el quinto ciclo la remoción de ambos analitos fue $\leq 10\%$. Este resultado puede estar asociado a la oxidación de las NPs-Fe debido a su transformación en magnetita y a la presencia de oxígeno.

Finalmente, para las dos masas del composito ZCH-NPsFe se observó que en el primer reúso el porcentaje de degradación de NM fue menor que en el segundo ciclo. Para los siguientes ciclos los porcentajes de degradación disminuyeron drásticamente. Por otra parte, como ya se había observado en los sistemas individuales los porcentajes de sorción de Cd fueron $\geq 90\%$ en todos los ciclos de reúso. El resultado anterior indica que en los sistemas que involucraron a la ZCH no se ve afectada por la presencia de oxígeno y NM.

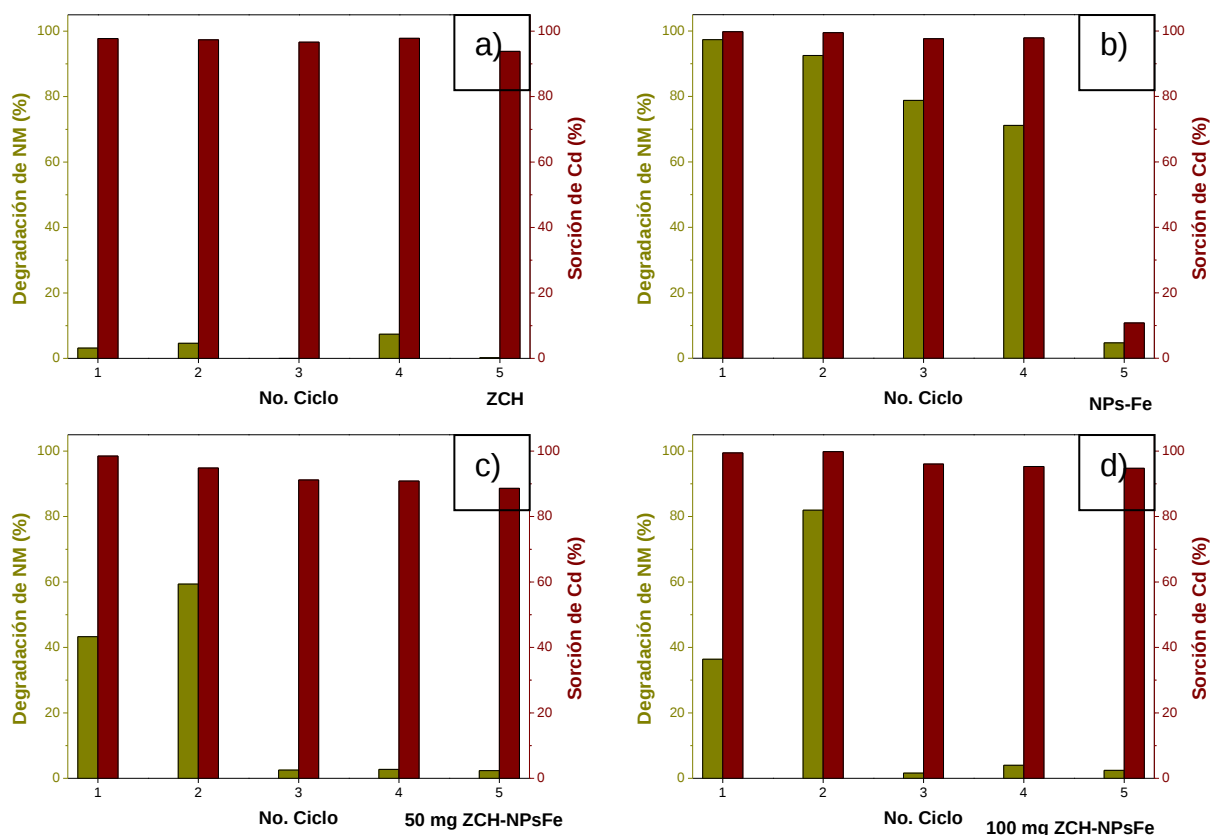


Figura 3.43 Porcentajes de degradación y sorción de la mezcla NM-Cd durante el reúso de los materiales en presencia de oxígeno disuelto y a 30°C.

La remoción simultánea de NM-Cd en ausencia de oxígeno se presenta la Figura 3.44. En ella se puede observar que con 50 mg de ZCH (Fig. 3.44a) solo hay sorción de Cd y el porcentaje se mantuvo ~100% para todos los ciclos empleados. En el caso de las NPs-Fe (Fig. 3.44b) se observó que los porcentajes de degradación de NM estuvieron ligeramente $\geq 70\%$ hasta el cuarto ciclo de reúso y en la sorción de Cd se obtuvieron porcentajes $\geq 90\%$ hasta el quinto ciclo de reúso. Este resultado indica que la ausencia de oxígeno alarga el uso de las NPs-Fe y favorece el proceso de remoción. Por otra parte, al emplear 50 mg de ZCH-NPsFe se observó que la degradación de NM presentó un comportamiento similar al obtenido cuando se realizó la prueba en presencia de oxígeno, aunque los porcentajes de degradación fueron ligeramente mayores en ausencia de oxígeno. Nótese que los porcentajes de sorción de Cd se

mantienen $\geq 90\%$ en los ciclos de reúso. Finalmente, cuando se utilizaron 100 mg del composito ZCH-NPsFe en los dos primeros ciclos de reúso se obtuvo un porcentaje de degradación del NM entre 70% y 80%, y en el tercer ciclo se logró un 35% y en los últimos dos ciclos el porcentaje fue $<15\%$, mejorándose ligeramente estos porcentajes a los obtenidos en presencia de oxígeno.

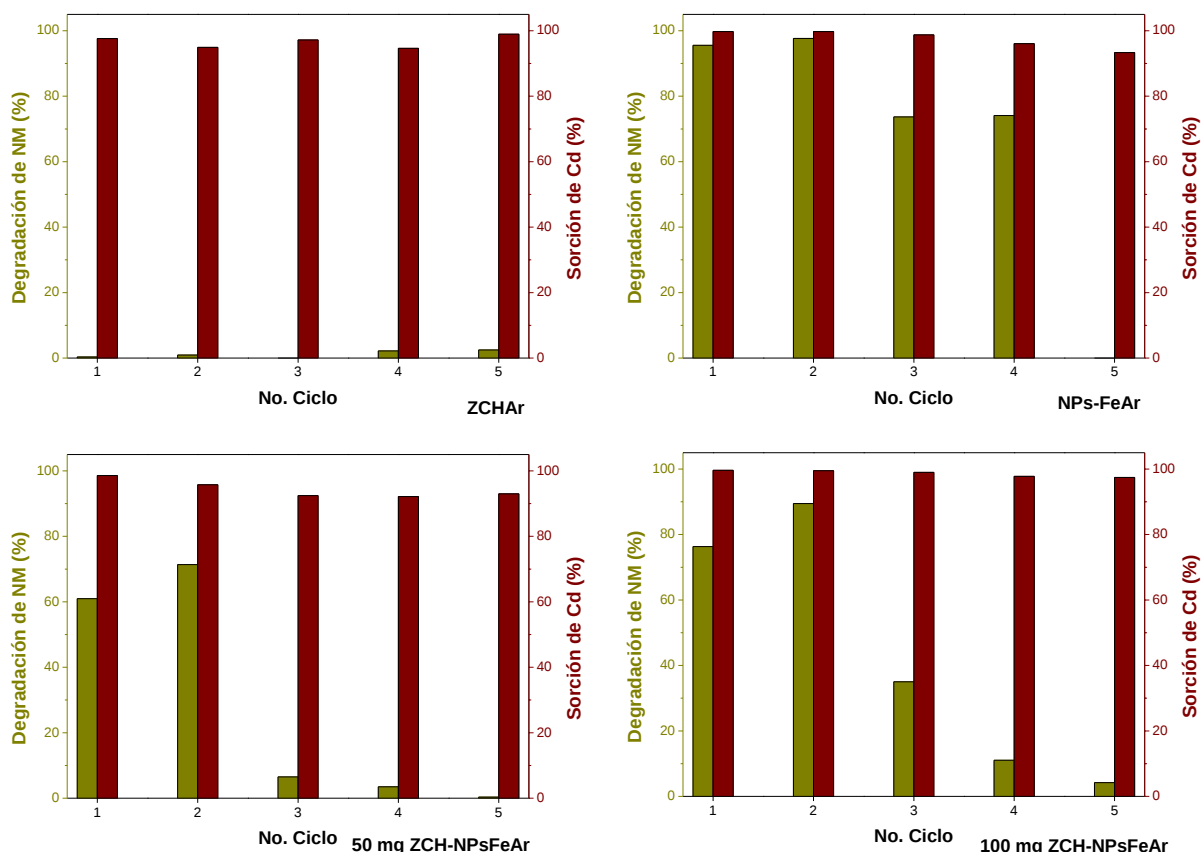


Figura 3.44 Porcentajes de degradación y sorción de la mezcla NM-Cd durante el reúso de los materiales en ausencia de oxígeno disuelto y a 30°C.

De manera general, se puede decir que los resultados obtenidos en la remoción simultánea son difíciles de comparar con datos publicados, puesto que en la literatura son pocos los trabajos realizados para la remoción de sistemas simultáneos. Además es necesario considerar la naturaleza de los contaminantes, el mecanismo de

remoción, la afinidad de los analitos con los materiales utilizados. Por ejemplo, se ha aplicado el mecanismo de Foto-Fenton en la remoción de NM y Cd empleando cenizas modificadas con TiO_2 adicionando $\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ bajo luz ultravioleta, los porcentajes de remoción obtenidos son entre ~70% y 88%, para una concentración inicial de 32 mg/L de NM y 560.5 mg/L de Cd, respectivamente [100]. En un trabajo similar al antes descrito utilizaron una C_i de 25 mg/L de NM + 30 mg/L de Cd y los porcentajes de remoción fueron $\geq 60\%$ para ambos analitos. Sin embargo, los autores consideran que los porcentajes de remoción de NM dependen del pH inicial de la solución, tiempo de irradiación, dosis de adsorbente, concentración inicial de los analitos y la concentración de H_2O_2 utilizada [101]. En otra investigación se reportó la remoción simultánea de colorantes catiónicos como el azul de metileno (AM) y metales tales como Pb^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} y Cd^{2+} , el principal mecanismo de remoción fue a través de intercambio iónico utilizando zeolitas como clinoptilolita y erionita. En particular cuando utilizaron clinoptilolita no obtuvieron porcentajes $\geq 10\%$ para la remoción simultánea de Cd y AM para una concentración inicial de 2 mmol de ambos analitos [1]. De acuerdo a lo anterior, se puede decir que los mecanismo más empleando en la remoción simultánea son degradación y/o adsorción. Por otra parte, no se reporta algún tipo de estudio en el que involucre el uso de NPs-Fe en este tipo de sistemas.

CONCLUSIONES

En este trabajo se sintetizaron NPs a base de hierro (NPs-Fe) empleando el método de reducción química y como agente reductor al $NaBH_4$. La naturaleza de estas NPs fueron estudiadas mediante las microscopías de barrido y transmisión (SEM, TEM, por sus siglas en inglés), difracción de rayos X (DRX) y espectroscopia Mössbauer (EM). Los resultados de los estudios de SEM mostraron que se obtuvieron NPs de hierro con tamaños medios de 62 nm y 64 nm para las NPs puras y soportadas en la ZCH, respectivamente. Por su parte, los resultados de TEM mostraron una distribución de tamaño de partícula de 5 a 60 nm para las NPs puras y de 10 a 120 nm para las NPs soportadas en la ZCH. Así mismo, los resultados TEM indicaron la presencia de NPs tipo núcleo-coraza recubiertas de una delgada capa de magemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) de aproximadamente 3-4 nm.

Como resultado de los estudios de estas NPs-Fe a través de DRX y EM se determinó, a través de la primera que la naturaleza del núcleo y coraza de las NPs estaba constituida de Fe^0 y de magnetita/magemita, respectivamente. Un estudio más detallado de la naturaleza de las NPs se realizó a través de la EM a temperatura ambiente la cual indicó la presencia de dos fases, la de Fe^0 y la de Fe_2B para el núcleo, y material superparamagnético asociado a la coraza.

La caracterización posterior de estas NPs con DRX y EM, después de los experimentos de remoción de NM y Cd, de forma individual y simultánea, indicó cómo se fueron transformando las NPs originales. Por ejemplo, después de la degradación del NM o adsorción del Cd se observó tanto con DRX como con la EM la presencia de magnetita/magemita como producto de oxidación, consumiéndose en una primer etapa el contenido del Fe_2B y en una segunda, el contenido de Fe^0 . Dependiendo de las condiciones experimentales el contenido final de Fe^0 fue del 7 al 15%.

SISTEMAS INDIVIDUALES

A partir de las pruebas individuales de remoción del NM y del Cd se obtuvo lo siguiente. Por ejemplo, se confirmó la ausencia de remoción del NM al utilizar la ZCH [51].

Durante la remoción individual del NM los mejores porcentajes de remoción se obtuvieron al emplear las NPs-Fe sin soporte con porcentajes de remoción cercanos al 100% para las distintas condiciones de estudio, tales como el efecto de la concentración inicial del NM, el efecto del PH, el efecto del tiempo de contacto y en su reúso. Al utilizar los compositos de ZCH-NPs en la degradación del NM, las mejores condiciones de degradación se alcanzaron a 50°C, en un intervalo de pH de 4 a 9 y a un tiempo de contacto de 24 h. El principal mecanismo de remoción del NM fue su degradación.

Para el caso de la sorción de Cd los cuatro sistemas utilizados (ZCH, NPs-Fe, 50 mg del composito ZCH-NPsFe y 100 mg del composito ZCH-NPsFe) fueron capaces de remover Cd. Los porcentajes de remoción fueron muy cercanos al 100% para todas las condiciones estudiadas (efecto de la concentración inicial de Cd, variación de pH y en los estudios de cinética). En este caso, los mecanismos involucrados para remover el Cd fueron intercambio iónico para la ZCH, y adsorción física para las NPs-Fe en forma pura o en sus compositos, y precipitación.

Las constantes de velocidad y los parámetros termodinámicos de estos procesos de remoción fueron determinados a partir de los estudios cinéticos. Para el caso del NM el modelo del decaimiento exponencial fue el que mejor describió la cinética de degradación con constantes de velocidad ligeramente mayores para las NPs-Fe que para los compositos. Esta condición prácticamente desapareció para la mayor temperatura estudiada de 50°C en donde las constantes de velocidad fueron muy próximas para todos los sorbentes utilizados (NPs-Fe, 50 mg del composito ZCH-NPs-Fe y 100 mg ZCH-NPsFe).

Las energías de activación (E_a) y de Gibbs (ΔG°) para la degradación del NM y sorción de Cd, mostraron, por una parte, que estas E_a 's fueron relativamente pequeñas comparadas con algunas reportadas en la literatura, indicando que los presentes sorbentes fueron afines a los analitos empleados (NM y Cd); por la otra parte, la dependencia de la energía libre de Gibbs con la temperatura fue decreciente indicando que los procesos fueron cada vez más rápidos con el incremento de la temperatura.

Para el caso de la remoción del Cd y al utilizar la ecuación de Van't Hoff, la energía entálpica estimada también es muy cercana a los valores de las E_a 's para el NM, particularmente para los compositos. Es de resaltarse que la energía de entalpía para las NPs-Fe fue menor que para ZCH indicando que la remoción de Cd es más fácil con las primeras. Este hecho se refleja aún más al observar los valores negativos de la energía libre de Gibbs tanto a 40°C como a 50°C (Tabla 3.8) indicando la espontaneidad del proceso de sorción de Cd en las NPs-Fe. Dicha espontaneidad no aparece en la ZCH.

Por otra parte, en la remoción simultánea del NM y Cd se tuvieron los siguientes resultados: cuando se utilizó la ZCH sola, los porcentajes de remoción del Cd fueron cercanos al 100% para todos los estudios realizados, esto no ocurrió para el caso del NM. La remoción máxima del NM al utilizar las NPs-Fe solas y a distintas concentraciones iniciales del NM y Cd, fueron del 100% entre 30°C, 40°C y 50°C empleando un tiempo de contacto de 24h. A menores temperaturas los porcentajes de remoción estuvieron entre 40 y 70%. Para los compositos (50 y 100 mg de ZCH-NPsFe) la degradación del NM disminuyó con el aumento de su concentración y la del Cd y para todas las temperaturas estudiadas. Sin embargo, la degradación del NM mejoró para el sistema de 100 mg del composito ZCH-NPsFe con porcentajes de remoción cercanos al 100% para concentraciones iniciales ≥ 60 mg/L. Por su parte, la sorción de Cd fue cercana al 100%, para todas las condiciones experimentales realizadas, y para todos los sistemas.

Las constantes de velocidad de la remoción simultánea de NM y Cd fueron estimadas de manera independiente y se estimó que estas fueron menores para NM que para Cd. Este resultado fue notorio durante las cinéticas de remoción ya que en ellas se apreció que la remoción de Cd ocurrió en tiempos muy cortos, indicando la gran velocidad del proceso de sorción. Mientras que las constantes de velocidades más altas obtenidas en la degradación de NM fueron con las dos masas del composito ZCH-NPsFe, y en el caso de la sorción de Cd las más altas fueron al utilizar NPs-Fe.

De acuerdo con las E_a 's estimadas en la degradación de NM y la energía entálpica de la sorción de Cd, se puede decir que con las NPs-Fe se requiere una menor energía para ambos procesos, indicando que la remoción de NM y Cd es más fácil con ellas que con el composito.

En términos generales y considerando costos, el uso de los compositos pueden ser una buena opción para la remoción de contaminantes orgánicos e inorgánicos. Uno de sus principales atractivos es que se utilizan pequeñas cantidades de NPs-Fe, pudiendo encontrar las cantidades óptimas para una remoción más rápida. Por otra parte, las NPs-Fe puras son también una buena opción para la remoción simultánea de contaminantes orgánicos e inorgánicos, aunque representan un mayor costo para su producción que el de los compositos.

Finalmente, se puede comentar que el presente trabajo realiza un estudio relativamente amplio involucrando estudios de isothermas, cinéticas de sistemas de remoción binarios, concluyendo con estudios termodinámicos, lo cual es poco reportado en la literatura especializada. Por otra parte, en este trabajo se hizo un estudio de remoción de contaminantes orgánicos e inorgánicos el cual es otro aspecto a resaltar, ya que los sistemas típicos de remoción simultánea reportados en la literatura emplean sólo contaminantes orgánicos o inorgánicos.

Anexos

A. CURVAS DE CALIBRACIÓN

A1. Espectro UV-Vis y curva de calibración

La Figura A1.1 muestra el espectro de adsorción UV-Vis del NM en agua a pH ~6.5, en donde se observa que tiene dos bandas principales; la primera y más intensa centrada en una longitud de onda de 464 nm se asocia a la absorción de luz visible por el enlace azo ($-N=N-$) bajo la fuerte influencia del grupo donador de electrones dimetil amino. La segunda banda y menos intensa se encuentra centrada en la absorción de luz UV a 270 nm, y es atribuida a la transición $\pi-\pi^*$ presente en los anillos aromáticos [15].

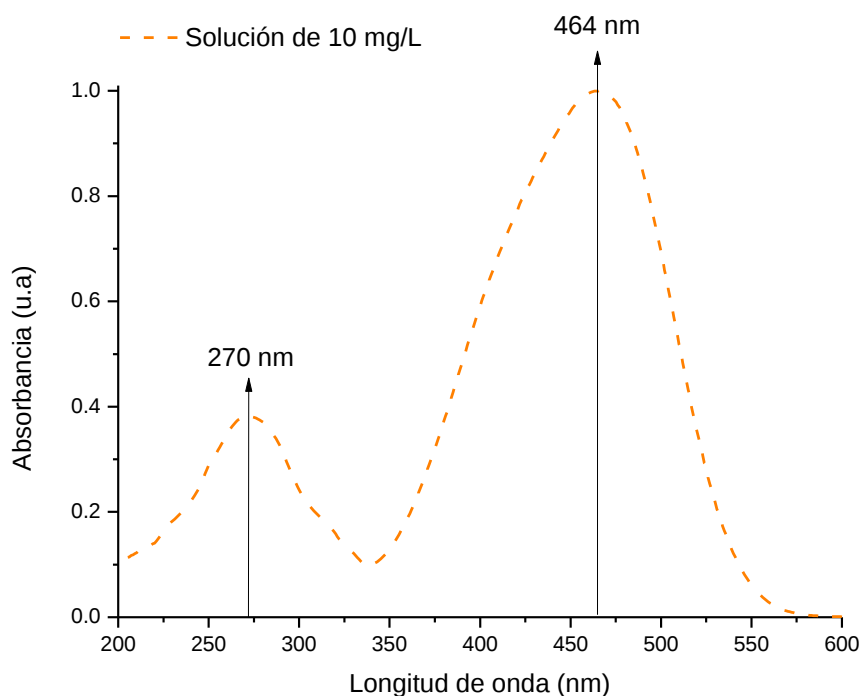


Figura A1.1 Espectro de UV-Vis del NM.

La Figura A1.2 presenta la curva de calibración de la absorbancia de UV-Vis y su ajuste lineal (a 464 nm) en función de la concentración de NM, con concentraciones de 0 a 10 mg/L de NM. Las soluciones acuosas para la curva de calibración fueron

preparadas con agua desionizada y con un reactivo analítico Sigma Aldrich®. La curva de calibración fue utilizada para determinar las concentraciones de las soluciones antes y después del proceso de degradación.

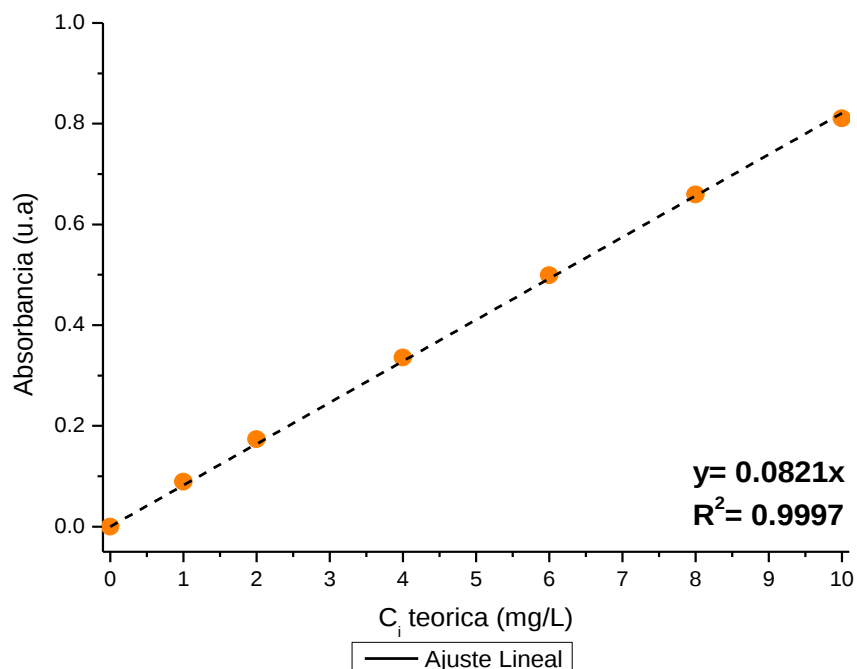


Figura A1.2 Gráfica de la curva de calibración de UV-Vis del NM.

A2. Curva de calibración para AA

En la Figura A2.1 se presenta la curva de calibración del equipo de AA, en la que se graficó la concentración nominal en función la absorbancia emitida en una longitud de onda de 228.8 nm. Las soluciones para la curva de calibración tuvieron una concentración nominal de 0.2, 0.6, 1.0, 1.4 y 1.8 mg/L de Cd y fueron preparadas utilizando una solución patrón de Cd de 1000 mg/L (Sigma Aldrich®) diluidas en una solución de HNO₃ al 2%. Así mismo; al realizar el ajuste lineal se obtuvo un coeficiente de correlación $r^2=0.9999$ y una ecuación para determinar la concentración de los sobrenadantes de $C_n = (6.8*absorbancia) - 0.0035$. Por otra parte, es necesario hacer

notar que a los sobrenadantes que excedían de la concentración nominal, se les realizó la dilución correspondiente.

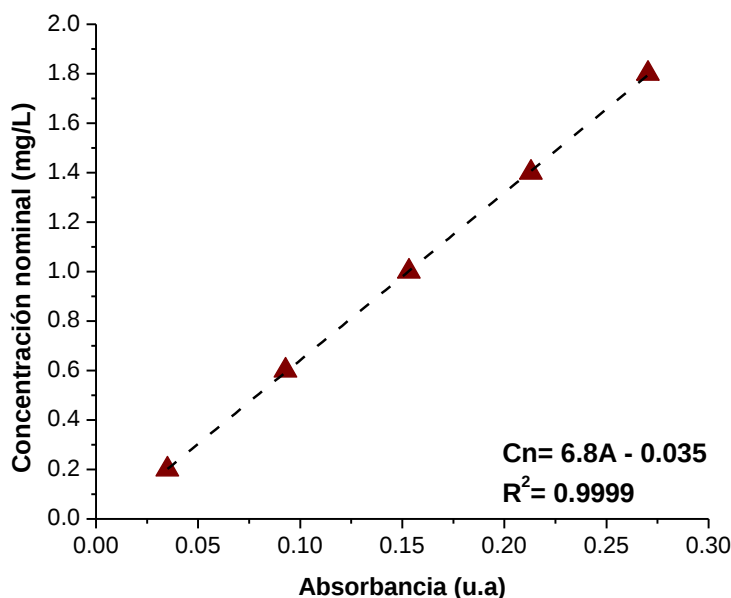


Figura A2.1 Gráfica de la curva de calibración de AA del Cd.

A3. Ajuste a los modelos cinéticos en la remoción simultánea de NM-Cd

En la Figura A3.1 se presentan las gráficas de los ajuste de los modelos matemáticos realizados en la degradación de NM utilizando 50 mg de ZCH-NPsFe. En ella se pueden observar las tendencias de los modelos de decaimiento exponencial, pseudo primer orden y segundo orden. La Fig. A3.1a corresponde a los datos cinéticos en la remoción simultánea de NM-Cd a 15 °C, A3.1b son los datos cinéticos a 20°C, A3.1c son los datos cinéticos a 30°C, A3.1d son los datos cinéticos a 40°C y A3.1e son los datos cinéticos a 50°C.

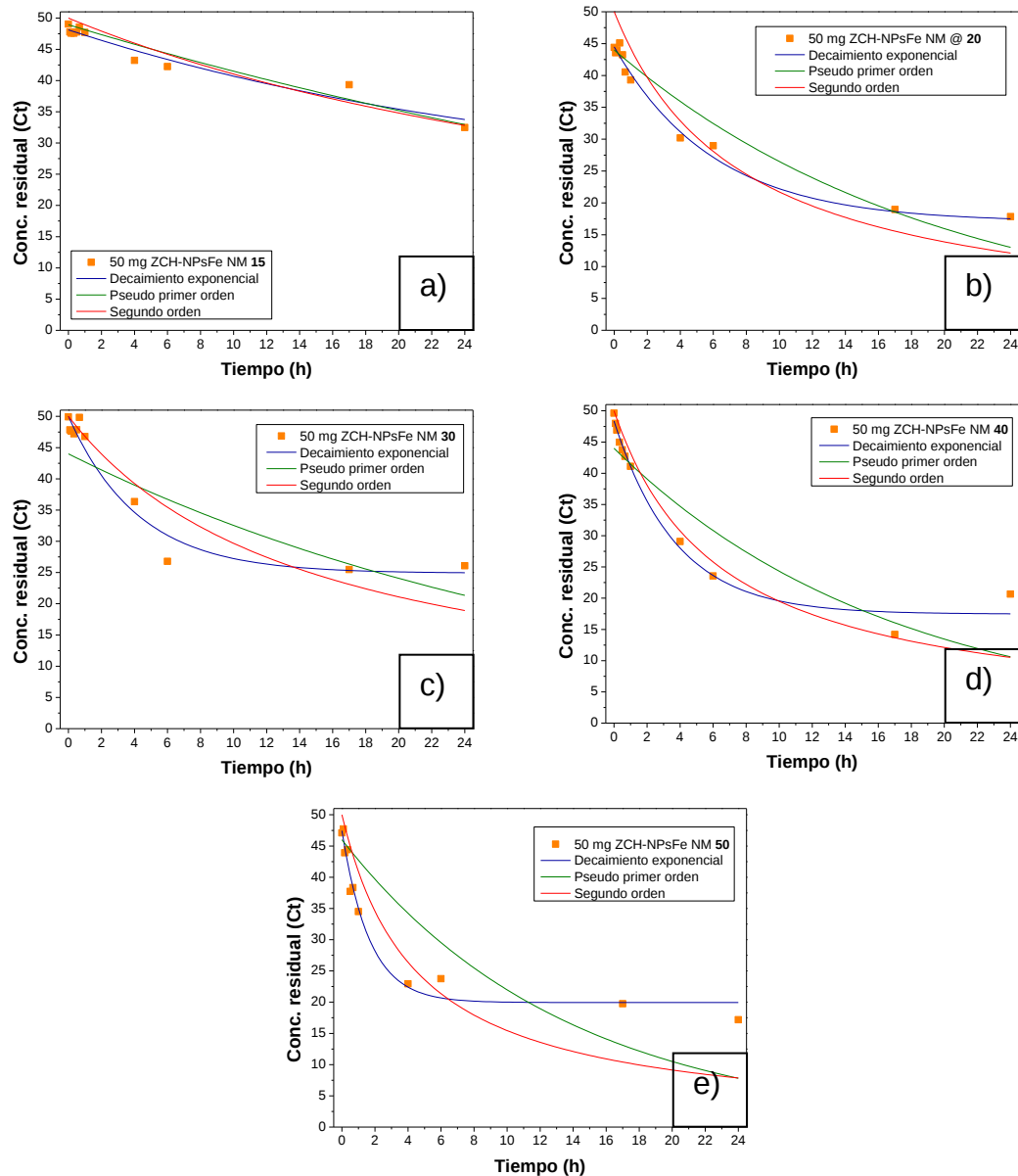


Figura A3.1 Ajustes a los modelos matemáticos de los datos cinéticos de NM en la remoción simultánea de NM-Cd.

FUENTES CONSULTADAS

- [1] Hernández-Montoya V., Pérez Cruz M. A., Mendoza Castillo D. I., Moreno Virgen M. R., Bonilla Petriciolet A. 2013. Competitive adsorption of dyes and heavy metals on zeolite structures. *Journal of Environmental Management* 116, 213-221.
- [2] Akgül M. 2014. Enhancement of the anionic dye adsorption capacity of clinoptilolite by Fe³⁺-grafting. *Journal of Hazardous Materials* 267, 1-8.
- [3] Tekin K., Uzun L., Arpan Bektas S., Denizil A. 2011. Preparation and characterization of composite cryogels containing imidazole group and use in heavy metal removal. *Reactive & Functional Polymers* 71, 985-993.
- [4] Cervantes F. J. 2008. Reducción de colorantes azo por distintos grupos microbianos en consorcios anaerobios. *BioTecnología* 12 (3), 6-20.
- [5] Neamțu M., Catrinescu C., Kettrup A. 2004. Effect of dealumination of iron(III) exchanged Y zeolites on oxidation of reactive Yellow 84 azo dye in the presence of hydrogen peroxide. *Applied Catalysis. B Environmental* 51, 149-157.
- [6] Sánchez N., Vázquez M., Torresi R. 2010. Degradación y adsorción del colorante AZO RR239 en solución acuosa por partículas de hierro zero valente a nanoescala inmovilizadas sobre aserrín. *Revista de la Facultad de Ingeniería Universidad Antioquia* 55, 18-25 (Colombia).
- [7] Leodopoulos Ch., Doulia D., Gimouhopoulos K., Triantis T. M. 2012. Single and simultaneous adsorption of methyl orange and humic acid onto bentonite. *Applied Clay Science* 70, 84-90.
- [8] Kumar R., Chawla J. 2014. Removal of Cadmium ion from water/wastewater by nano-metal oxides: A review. *Water Qual Expo Health* 5, 215-226.
- [9] SSA (Secretaría de Salud y Asistencia) (2001). NOM-127-SSA1-1994. "Salud ambiental, agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización", <http://www.salud.gob.mx>.

- [10] Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) 1996. NOM-001-SEMARNAT-1996. "Límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales", <http://www.semarnat.gob.mx/leyes-y-normas>, México.
- [11] Hou M., Li F., Liu X., Wang X., Wan H. 2007. The effect of substituent groups on the reductive degradation of azo dyes by zerovalent iron. *Journal of Hazardous Materials* 145, 305-314.
- [12] Koch M., Yediller A., Lienert D., Insel G., Kettrup A. 2002. Ozonation of hydrolyzed azo dye reactive yellow 84 (CI). *Chemosphere* 46, 109-113.
- [13] Ciardelli G., Corsi L., Marcucci M. 2001. Membrane separation for wastewater reuse in the textile industry. *Resources, Conservation and Recycling* 31, 189-197.
- [14] Gupta V.K., Suhas. 2009. Application of low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Journal of Environmental Management* 90, 2313-2342.
- [15] Hao J.-m., Yu B.-y., Van Hecke K., Cui G.-h. 2015. A series of d¹⁰ metal coordination polymers based on a flexible bis(2-methylbenzimidazole) ligand and different carboxylates: synthesis, structures, photoluminescence and catalytic properties. *CrystEngComm* 17, 2279-2294.
- [16] Fan J., Guo Y., Wang J., Fan M. 2009. Rapid decolorization of azo dye methyl orange in aqueous solution by nanoscale zerovalent iron particles. *Journal of Hazardous Materials* 166, 904-910.
- [17] Sha Y., Mathew I., Cui Q., Clay M., Gao F., Zhang X. J., Gu Z. 2016. Rapid degradation of azo dye methyl orange using hollow cobalt nanoparticles. *Chemosphere* 144, 1530-1535.
- [18] Purkayastha D., Mishra U., Biswas S. 2014. A comprehensive review on Cd(II) removal from aqueous solution. *Journal of Water Process Engineering* 2, 105-128.

- [19] Sunil J. Kulkarni, Jayant Kaware. 2013. Adsorption for Cadmium removal from effluent-A review. *International Journal of Science, Engineering and Technology Research (IJSETR)* 2 (10), 1840-1844.
- [20] Mohamed A.A. Sayed, Mohamed S. Khater. 2013. Removing Cadmium and lead From Wastewater Using Natural Zeolite Isotherm models. *Middle East Journal of Applied Sciences* 3 (3), 98-104.
- [21] Nizamuddin S., Siddiqui M., Mubarak N., Baloch H., Abdullah E., Mazari S., Griffin G., Madapusi S., Tanksale A. 2018. Iron oxide nanomaterials for the removal of heavy metals and dyes from wastewater. *Nanoscale Materials in Water Purification*, 447-472.
- [22] Nairat M., Shahwan T., Eroğlu A. E., Fuchs H. 2014. Incorporation of iron nanoparticles into clinoptilolite and its application for the removal of cationic and anionic dyes. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 21, 1143-1151.
- [23] Chen Z-x., Jin X-y., Chen Z., Megharaj M., Naidu R. 2011. Removal of methyl orange from aqueous solution using bentonite-supported nanoscale zero-valent iron. *Journal of Colloid and Interface Science* 363, 601-607.
- [24] Jin X., Chen Z., Zhou R., Chen Z. 2015. Synthesis of kaolin supported nanoscale zero-valent iron and its degradation mechanism of Direct Fast Black G in aqueous solution. *Materials Research Bulletin* 61, 433-438.
- [25] Deng Z., Zhang X.H., Chan K.C. Liu L., Li T. 2017. Fe-based metallic glass catalyst with nanoporous surface for azo dye degradation. *Chemosphere* 174, 76-81.
- [26] Shu H-Y, Chang M-C., Yu H-H., Chen W-H. 2007. Reduction of an azo dye Acid Black 24 solution using synthesized nanoscale zerovalent iron particles. *Journal of Colloid and Interface Science* 314, 89-97.
- [27] Han L., Xue S., Zhao S., Yan J., Qian L., Chen M. 2015. Biochar Supported nanoscale iron particles for the efficient removal of methyl orange dye in aqueous solutions". *PLoS ONE* 10 (7), 1-15.

- [28] Bhowmick S., Chakraborty S., Mondal P., Van Reterghem W., Van den Berghe S., Roman-Ross G., Chatterjee D., Iglesias M. 2014. Montmorillonite-supported nanoscale zero-valent iron for removal of arsenic from aqueous solution: kinetics and mechanism. *Chemical Engineering Journal* 243, 14-23.
- [29] Ho Y. S., McKay G. 2002. Application of kinetic models to the sorption of Copper (II) onto peat. *Adsorption Science & Technology* 20 (8), 797-815.
- [30] Ćurković L., Cerjan-Stefanović Š., Filipan T. 1997. Metal ion exchange by natural and modified zeolites. *Water Research* 31 (6), 1379-1382.
- [31] El Ass K., 2018. Adsorption of cadmium and copper onto natural clay: isotherm, kinetic and thermodynamic studies. *Global NEST Journal* 20 (2), 198-207.
- [32] Azzam A.M., Shaimaa T. El-Wakeel, Bayaomy B. Mostafa, El-Shahat M.F. 2016. Removal of Pb, Cd, Cu and Ni from aqueous solution using nano scale zero valent iron particles. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 4, 2196-2206.
- [33] Jalil A. A., Triwahyono S., Adam S. H., Rahim N. D., Aziz M. A., Hairom N. H., Razali N. A., Abidin M. A., Mohamadiyah M. K. 2010. Adsorption of methyl orange from aqueous solution onto calcined Lapindo volcanic mud. *Journal of Hazardous Materials* 181, 755-462.
- [34] Shaker M. A. 2015. Thermodynamics and kinetics of bivalent cadmium biosorption onto nanoparticles of chitosan-based biopolymers. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 47, 79-90.
- [35] Boparai H.K., Joseph M., O'Carroll D.M. 2010. Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles. *Journal of Hazardous Materials* 186, 458-465.
- [36] Li X., Zhao Y., Xi B., Meng X., Gong B., Li R., Peng X., Liu H. 2017. Decolorization of methyl orange by a new clay-supported nanoscale zero-valent iron: synergetic effect, efficiency optimization and mechanism. *Journal of Environmental Sciences* 52, 8-17.

- [37] Alver E., Metin A.Ü. 2012. Anionic dye removal from aqueous solutions using modified zeolite: Adsorption kinetics and isotherm studies. *Chemical Engineering Journal* 200-202, 59-67.
- [38] Cortés Martínez R. 2007. Efecto de la modificación de una zeolita natural mexicana en la sorción de cadmio y 4-clorofenol. Tesis Doctoral. Facultad de Ingeniería. Centro Interamericano de recursos del agua. Universidad Autónoma del Estado de México, México.
- [39] Acemioğlu B. 2004. Removal of Fe(II) ions from aqueous solution by Calabrian pine bark wastes. *B. Bioresource Technology* 93, 99-102.
- [40] Ali I., Asim M., Khan T. 2012. Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. *Journal of Environmental Management* 113: 170-183.
- [41] Loizidou M., Townsend Rodney P. 1987. Exchange of cadmium into the sodium and ammonium forms of the natural zeolites clinoptilolite, mordenite and ferrierite. *Journal Chemical Society Dalton Transactions*, 1911-1916.
- [42] Bosch P., Olguín M.T., Bulbulian S. 2012. Zeolitas naturales: características, propiedades y usos. 1nd Edición, Fondo de Cultura Económica, México.
- [43] Junyapoon S. 2005. Use of zero-valent iron for wastewater treatment. *KMITL Science and Technology Journal* 5 (3), 587-595.
- [44] Wang W., Zhou M., Mao Q., Yue J., Wang X. 2010. Novel NaY zeolite supported nanoscale zero-valent iron as an efficient heterogeneous Fenton catalyst. *Catalysis Communications* 11, 937-941.
- [45] Panturu R.I., Jinescu G., Panturu E., Filcenco-Olteanu A., Radulescu R. 2010. Synthesis and characterization of zerovalent iron intended to be used for decontamination of radioactive water. *U.P.B. Science Bull, Series C* 72 (4), 207-218.

- [46] Yuvakkumar R., Elango V., Rajendran V., Kannan N. 2011. Preparation and characterization of zero valent iron nanoparticles. Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures 6 (4), 1771-1776.
- [47] Mustapić M., Pajić D., Novosel N., Babić E., Zadro K., Cindirć M., Horvat J., Skoko Ž., Bijelić M., Shcherbakov A. 2010. Synthesis, structural characterization and magnetic properties of iron boride nanoparticles with or without silicon dioxide coating. Croatica Chemica Acta 83 (3), 275-282.
- [48] Skoog D. A., Holler F. J., Nieman T. A. 1992. Principios de análisis instrumental. 5ta Edición, Mc Graw Hill, 409-434.
- [49] Yacamán M. J. y Reyes J. 1995. Microscopía electrónica: Una visión del microcosmos. Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, México, 13-17.
- [50] Prin J. L., Hernández G., Rojas de Gascue B. 2010. Operando el microscopio electrónico como herramienta para el estudio de los polímeros y otros materiales. Parte II: El microscopio electrónico de transmisión (MET). Revista Iberoamericana de Polímeros 11 (1), 58-72.
- [51] Sorescu M. 2003. Introducción a la Espectroscopia Mössbauer para estudiantes de Licenciatura. Journal of Materials Education 25 (4-6), 145-154.
- [52] Xingu-Contreras E., García-Rosales G., Cabral-Prieto A., García-Sosa I. 2020. Degradation of methyl orange using iron nanoparticles with/without support at different conditions. Microporous and mesoporous materials 292, 109782.
- [53] Xingu Contreras E. 2016. Estudio de la remoción de Cd (II) en presencia de naranja de metilo con una zeolita natural acondicionada con nanopartículas de hierro. Tesis de Maestría en Ciencias de la Ingeniería Ambiental. Instituto Tecnológico de Toluca, Edo. De México, México.
- [54] Brand R.A. 1992. Normos Mössbauer fitting program, User's Guide, Laboratory für Angewandte Physik, Universität Duisburg, distributed by Wissenschaftlich Elektronik GmbH

- [55] Xingu-Contreras E., García-Rosales G., Cabral-Prieto A., García-Sosa I. 2017. Degradation of methyl orange using iron boride nanoparticles supported in a natural zeolite. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management* 7, 121-129.
- [56] Oprea B., Martínez L., Román E., Espinosa A., Ruano M., Llamasa D., García Hernández M., Ballesteros C., Huttel Y. 2014. Growth and characterization of FeB nanoparticles for potencial application as magnetic resonance imaging contrast agents. *Materials Research Express* 1, 1-20.
- [57] Arshadi M., Soleymanzadeh M., Salvacion J. W. L., SalimiVahid F. 2014. Nanoscale zero-valent iron (NZVI) supported on sineguelas waste for Pb (II) removal from aqueous solution: Kinetics, thermodynamic and mechanism. *Journal of Colloid and Interface Science* 426, 241-251.
- [58] Sun Y. P., Li X.Q., Cao J., Zhang W. X., Paul Wang H. 2006. Characterization of zero-valent iron nanoparticles. *Advances in Colloid and Interface Science* 120, 47-56.
- [59] Yuan N., Zhang G., Guo S., Wan Z. 2016. Enhanced ultrasound-assisted degradation of methyl orange and metronidazole by rectorite-supported nanoscale zero-valent iron. *Ultrasonics Sonochemistry* 28, 62-68.
- [60] Xingu-Contreras E., García-Rosales G., García-Sosa I., Cabral-Prieto A., Solache-Ríos M. 2015. Characterization of natural zeolite clinoptilolite for sorption of contaminants. *Hyperfine interactions* 232(1), 7-18.
- [61] Galiana B., Oprea B., Huttel Y., Ballesteros C. 2014. Synthesis and characterization of Fe-B nanoparticles for potential magnetic applications. *Journal of Materials Science: Materials Electronic* 25, 659-663.
- [62] Zhao C., Yang J., Wang Y., Jiang B. 2017. Well-Dispersed Nanoscale Zero-Valent Iron Supported in Macroporous Silica Foams: Synthesis, Characterization, and Performance in Cr(VI) Removal. *Journal of Materials* 3094606.

- [63] Dutta S., Saha R., Kalita H., Bezbaruah A.N. 2016. Rapid reductive degradation of azo and anthraquinone dyes by nanoscale zero-valent iron. *Environmental Technology & Innovation* 5, 176-187.
- [64] Gianneto P. 1989. Zeolitas, características, propiedades y aplicaciones industriales. Editorial Innovación Tecnológica, Caracas, Venezuela, 14-18.
- [65] Sánchez F.H., Fernández van Raap M.B. 1992. Mössbauer isomer shifts in iron boride based on the local structure of the Fe sites. *Physical Review B* 46 (14), 9013-9015.
- [66] Siskova K. Machalova, Straska J., Krizek M., Tucek J., Machala L., Zboril R. 2013. Formation of zero valent iron nanoparticles mediated by amino acids. *Procedia Environmental Sciences* 18, 809-817.
- [67] Petala E., Dimos K., Douvalis A., Bakas T., Tucek J., Zbořil R., Karakassides. 2013. Nanoscale zero-valent iron supported on mesoporous silica: characterization and reactivity for Cr(VI) removal from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials* 261, 295-306.
- [68] Bocanegra Diaz A., de la Santilha Mohallem N., Sinisterra Millan R.D. 2004. Estudio Mössbauer de un nanocompósito preparado a partir de ciclodextrina y magnetita. *Revista de la Facultad de Ciencias Básicas* 2 (1), 4-11.
- [69] Li Y-L., Zhu S-Y., Deng K. 2011. Mössbauer hyperfine parameters of iron species in the course of Geobacter-mediated magnetite mineralization. *Physics Chemical of Minerals* 38, 701–708.
- [70] Zakharova I.N., Shipilin M.A., Alekseev V.P., Shipilin A.M. 2012. Mössbauer Study of Maghemite Nanoparticles. *Technical Physics Letters* 38 (1), 55–58.
- [71] Valezia D.F., Piccinato M.T., Sarvezuk P.W.C., Ivashita F.F., Paesano Jr. A., Varalda J., Mosca D.H., Urbano A., Guedes C.L.B., Di Mauro E. 2016. Goethite (α -FeOOH) magnetic transition by ESR, Magnetometry and Mössbauer. *Materials Chemistry and Physics* 173, 179-185.

- [72] Salama W., Mourtada El Aref, Reinhard Gaup. 2015. Spectroscopic characterization of iron ores formed in different geological environments using FTIR, XPS, Mössbauer spectroscopy and thermoanalyses. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 136, 1816-1826.
- [73] Ravikumar K.V.G., Swati Dubey, Mrudula pulimi, Natarajan Chandrasekaran, Amitava Mukherjee. 2016. Scale-up synthesis of zero-valent iron nanoparticles and their applications for synergistic degradation of pollutants with sodium borohydride. *Journal of Molecular Liquids* 224, 589-598.
- [74] Wei G., Zhang J., Luo J., Xue H., Huang D., Cheng Z., Jiang X. 2019. Nanoscale zero-valent iron supported on biochar for the highly efficient removal of nitrobenzene. *Frontiers Environmental Science and Engineering* 13(4), 61-72.
- [75] Lin X., Huang F., Wang W., Shan Z., Shi J. 2008. Methyl orange degradation over a novel Bi-based photocatalyst Bi_3SbO_7 : Correlation of crystal structure to photocatalytic activity. *Dyes and Pigments* 78, 39-47.
- [76] Zainal Abidin A., Abu Bakar N.H.H., Ng E.P., Tan W.L. 2017. Rapid degradation of methyl orange by Ag doped zeolite X in the presence of borohydride. *J. of Taibah University for Sciece* 11 (2017) 1070-1079.
- [77] Xu D., Lai X., Guo W., Dai P. 2017. Microwave-assisted catalytic degradation of methyl orange in aqueous solution by ferrihydrite/maghemite nanoparticles. *J. of Water Process Engineering* 16, 270-276.
- [78] Shih Y-H., Chih-Ping Tso, Li-Yuan Tung. 2010. Rapid degradation of methyl orange with nanoscale zerovalent iron particles. *Journal Environmental Engineering Manager* 20 (3), 137-143.
- [79] Ahmadi M., Behin J., Reza Mahnam A. 2016. Kinetics and thermodynamics of peroxydisulfate oxidation of Reactive Yellow 84. *Journal of Saudi Chemical Society* 20, 644-650.

- [80] Chen J., Zhu L. 2007. Heterogeneous UV-Fenton catalytic degradation of dyestuff in water with hydroxyl-Fe pillared bentonite. *Catalysis Today* 126, 463-470.
- [81] Batool F., Akbar J., Iqbal S., Noreen S., Bukhari S. Nasir Abbas. 2018. Study of Isothermal, Kinetic, and Thermodynamic Parameters for Adsorption of Cadmium: An Overview of Linear and Nonlinear Approach and Error Analysis. *Bioinorganic Chemistry and Applications* 2018, 3463724.
- [82] Galindo C., Jacques P., Kalta A. 2000. Photodegradation of the aminoazobenzene acid orange 52 by three advanced oxidation processes: UV/H₂O₂, UV/TiO₂ and VIS/TiO₂ Comparative mechanistic and kinetic investigations. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 130, 35–47.
- [83] Lu H.-J., Wang J.-K., Ferguson S., Wang T., Bao Y., Hao H.-x. 2016. Mechanism, synthesis and modification of nano zerovalent iron in water treatment. *Nanoscale* 8, 9962-9975
- [84] Jin X., Yu B., Chen Z., Arocena J.M., Thring R-W. 2014. Adsorption of orange II dye in aqueous solution onto surfactant-coated zeolite: characterization, kinetic and thermodynamic studies. *Journal Colloid Interface Science* 435, 15-20.
- [85] Li J., Chen C., Zhu K., Wang X. 2016. Nanoscale zero-valent iron particles modified on reduced graphene oxides using a plasma technique for Cd(II) removal. *Journal Taiwan Instrument Chemical Engineering* 59, 389-394.
- [86] OKeola F.O., Odebunmi E.O. 2010. Comparison of Freundlich and Langmuir isotherms for adsorption of Methylene Blue by agrowaste derived activated Carbon. *Advances Environmental Biology* 4(3), 329-335.
- [87] Arancibia-Miranda N., Baltazar S. E., García A., Muñoz-Lira D., Sepúlveda P., Rubio M. A., Altbir D. 2016. Nanoscale zero valent supported by zeolite and montmorillonite: Template effect of the removal of lead ion from an aqueous solution. *Journal Hazardous Materials* 301, 371-380.

- [88] Langmuir I., The constitution and fundamental properties of solids and liquids, Part I solids. 1916. Journal of American Chemical Society 38, 2221-2295.
- [89] Yang C.H. 1998. Statistical mechanical study on the Freundlich isotherm equation. Journal of Colloid Interface Science 208, 379-387.
- [90] Zhang Y., Li Y., Dai C., Zhou X., Zhang W. 2014. Sequestration of Cd (II) with nanoscale zero-valent iron (nZVI): Characterization and test in a two-stage system. Chemical Engineering Journal 244, 218-226.
- [91] Leyva Ramos R., Sánchez Castillo M. A., Hernández Sánchez M. V., Guerrero Coronado R. M. 2001. Remoción de metales pesados de solución acuosa por medio de clinoptilolitas naturales. Revista Internacional de la Contaminación Ambiental 17 (3), 129-136.
- [92] Sen Gupta S., Bhattacharyya K.G. (2011). Kinetics of adsorption of metal ion on inorganic materials: A review. Advances in Colloid and Interface Science 162, 39-58.
- [93] Pérez N., González J., Delgado L.A. 2011. Estudio termodinámico del proceso de adsorción de iones de Ni y V por ligninas precipitadas del licor negro Kraft. Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 31 (2), 168-181.
- [94] Sukpreabprom H., Arquero O.-A., Naksata W., Sooksamiti P., Janhom S. 2014. Isotherm, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of Cd (II) and Zn (II) ions from aqueous solutions onto bottom ash. International Journal of Environmental Science and Development 5 (2), 165-170.
- [95] Mahmood-ul-Hassan M., Yasin M., Yousra M., Ahmad R., Sarwar S. 2018. Kinetics, isotherms, and thermodynamic studies of lead, chromium, and cadmium bio-adsorption from aqueous solution onto Picea smithiana sawdust. Environmental Science and Pollution Research 25 (13), 12570-12578.
- [96] Adebisi G.A., Chowdhury Z.Z., Alaba P.A. 2017. Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies of lead ion and zinc ion adsorption from aqueous solution

onto activated carbon prepared from palm oil mill effluent. Journal of Cleaner Production 148, 958-968.

[97] Ertugay N., Bayhan Y.K. 2010. The removal of copper (II) ion by using mushroom biomass (*Agaricus bisporus*) and kinetic modelling. Desalination 255, 137-142.

[98] Shaolin Li, Wang W., Liang F., Zhang W-x. 2017. Heavy metal removal using nanoscale zero-valent iron (nZVI): Theory and application. Journal of Hazardous Materials 322 Part A. 163-171.

[99] Yan W., Lien H.L., Koel B.E., Zhang W.X., 2013. Iron nanoparticles for environmental clean-up: recent developments and future outlook. Environmental Science: Processes Impacts 15 (1), 63-77.

[100] Visa M., Dutta A. 2013. Methyl orange and cadmium simultaneous removal using fly ash and photo-Fenton systems. Journal of Hazardous Materials 244-245, 773-779.