

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA



“Obtención de un material funcional de clinoptilolita con nanopartículas de Fe-Cu y su aplicación para la remoción del colorante azul 1 en solución acuosa”

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTORA EN CIENCIA DE MATERIALES

P R E S E N T A:

SAMANTHA YADIRA PINEDO HERNÁNDEZ

DIRIGIDA POR:

**DR. VÍCTOR SÁNCHEZ MENDIETA
DRA. EDITH ERIELIA GUTIÉRREZ SEGURA
DR. MARCOS JOSÉ SOLACHE RÍOS**

TOLUCA, MÉXICO. 2019

El presente trabajo se realizó en las instalaciones del Laboratorio de Ciencias Ambientales de la Facultad de Química de la Universidad Autónoma del Estado de México, en el Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable (CCIQS UAEM-UNAM); así como en las instalaciones de la Facultad de Química de la UAEMéx e ININ.

Agradecimientos

A la Facultad de Química de la UAEM por haber facilitado los medios y herramientas necesarias para llevar a cabo todas las actividades propuestas durante el desarrollo de esta tesis.

Al Centro de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM (CIQS) por todos los apoyos brindados en la caracterización de los materiales de estudio.

Al Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ) por todos los apoyos brindados.

Al Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Materiales Avanzados (LIDMA), Campus el Rosedal, Facultad de Química, UAEM, por las facilidades prestadas y su apoyo en el uso del equipo de Infrarrojo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada durante los estudios de doctorado (CVU: 554061).

Al Consejo Mexiquense de Ciencia y Tecnología (COMECYT), por la beca otorgada para realizar el proceso de titulación para la obtención de grado, con número de folio 18BTD0092.

Así como al Dr. Uvaldo Hernández B. del Laboratorio de Difracción de Rayos X de Polvos del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM por el apoyo brindado.

Al Dr. Óscar Fernando Olea Mejía del laboratorio de Microscopio Electrónico de Transmisión del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM por el apoyo brindado para las caracterizaciones de TEM.

Al Dr. Raúl Alberto Morales Luckie del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM por el apoyo brindado en el material para las caracterizaciones de TEM.

A los técnicos de los laboratorios de la Facultad de Química de la UAEM por todo el apoyo brindado durante la estancia del doctorado.

A la Dra. Susana Hernández López del Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Materiales Avanzados (LIDMA), Campus el Rosedal, Facultad de Química, UAEM, por las facilidades prestadas y su apoyo en el uso del equipo de Infrarrojo.

ÍNDICE

		pág.
RESUMEN.....		x
ABSTRACT.....		xi
Lista de Tablas.....		vii
Lista de Figuras.....		vii
Abreviaturas.....		viii
INTRODUCCIÓN.....		16
1	ANTECEDENTES.....	13
1.1	Contaminación del agua.....	19
1.2	Colorantes.....	20
1.3	Zeolitas.....	22
	1.3.1 Clinoptilolita.....	24
1.4	Nanomateriales.....	26
1.5	Sorción.....	30
	1.5.1 Cinética de sorción.....	30
	1.5.1.1 Modelo cinético de pseudo primer orden (Lagergren).....	31
	1.5.1.2 Modelo de Elovich.....	32
	1.5.1.3 Modelo cinético de pseudo segundo orden (Ho).....	33
	1.5.2 Estudio de sorción en lote.....	34
	1.5.2.1 Modelo de Freundlich	35
	1.5.2.2 Modelo de Langmuir	36
	1.5.2.3 Modelo de Langmuir – Freundlich	37
	1.5.2.4 Modelo Sips.....	37
1.6	Procesos de oxidación avanzada	38
	1.6.1 Proceso Fenton.....	39
2	JUSTIFICACIÓN, HIPÓTESIS Y OBJETIVO	36
2.1	Justificación.....	43
2.2	Hipótesis.....	43
2.3	Objetivo General.....	43

	2.3.1	Objetivos Específicos.....	43
3	DESARROLLO EXPERIMENTAL.....		45
	3.1	Obtención de los sorbentes.....	46
	3.2	Molienda y tamizado de los materiales	46
	3.3	Acondicionamiento y modificación del material zeolítico.....	46
	3.4	Acondicionamiento de la zeolita sódica con hierro.....	47
	3.5	Sistemas nanoestructurados de Fe-Cu.....	47
	3.6	Obtención del composito de material zeolítico/Fe-Cu	47
	3.7	Caracterización de los materiales.....	48
	3.7.1	Microscopía electrónica de barrido con microanálisis elemental....	48
	3.7.2	Análisis por activación neutrónica.....	48
	3.7.3	Espectroscopia de infrarrojo (IR).....	48
	3.7.4	Análisis termogravimétrico (TGA).....	48
	3.7.5	Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	48
	3.7.6	Difracción de rayos X (XRD).....	49
	3.7.7	Área superficial específica.....	49
	3.7.8	Determinación del punto de carga cero (pHZ)	49
	3.8	Métodos Analíticos.....	50
	3.8.1	Espectroscopia de UV / Vis.....	50
	3.8.2	Determinación de la cantidad de H ₂ O ₂	50
	3.9	Cinética del proceso de adsorción de azul 1.....	50
	3.10	Isoterma del proceso de adsorción de azul 1.....	50
	3.11	Efecto de la temperatura sobre la adsorción de azul 1.....	51
	3.12	Efecto del pH sobre la adsorción azul 1.....	51
	3.13	Efecto Fenton.....	51
	3.14	Efecto Fenton-UV.....	52
4	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....		53
	4.1	Artículo publicado.....	54
	4.2	Artículo enviado.....	81
	4.3	Discusión General.....	112
	CONCLUSIONES.....		116

ANEXOS.....	119
REFERENCIAS.....	125

LISTA DE FIGURAS

1.1	Estructura química del colorante azul 1.....	21
1.2	Estructura primaria de la zeolita.....	22
1.3	Barrido del colorante azul 1.....	120
1.4	Curva de calibración de azul 1.....	121
1.5	Análisis termo gravimétrico de la zeolita natural.....	123
1.6	Análisis termo gravimétrico de la zeolita férrica (Ze-Fe).....	124

LISTA DE TABLAS

1.1	Métodos sintéticos para obtener materiales nanoestructurados.....	27
1.2	Uso de nanocatálisis para degradación de varios compuestos orgánicos.....	29
1.3	Propiedades del colorante azul 1.....	122
1.4	Análisis por activación neutrónica de la zeolita modificada con hierro (Ze-Fe) y del composito (Ze-Fe (Fe-Cu)).....	124

ABREVIATURAS

BET	Bruanuer, Emmett yTeller
Cu₂SO₄	Sulfato de cobre
C(Fe-Cu)	Composito de hierro-cobre
C(Fe-Cu)PF	Composito de hierro-cobre tratadas después del proceso Fenton
DRX,XRD	Difracción de rayos X
IR	Espectroscopia de infrarroja
EDS	Microanálisis elemental por espectroscopia de rayos X de energía dispersa
Fe-Cu	Sistema hierro-cobre
HCl	Ácido clorhídrico
H₂O₂	Peróxido de hidrógeno
MET	Microscopía Electrónica de Transmisión
NaBH₄	Borohidruro de sodio
NaOH	Hidróxido de sodio
N(Fe-Cu)	Nanopartículas de hierro-cobre
nm	Nanómetro
R²	Coeficiente de correlación
SEM,MEB	Microscopía electrónica de barrido
UV/Vis	Espectroscopia ultravioleta-visible
Ze	Zeolita natural
Ze-HCl	Zeolita ácida
Ze-Fe	Zeolita Férrica
Ze-Fe(Fe-Cu)	Composito de hierro-cobre

Ze-Fe(Fe-Cu)PF Composito de hierro-cobre tratadas después del proceso Fenton

Ze-Fe(Fe-Cu) PF-UV Composito de hierro-cobre tratadas después del proceso Fenton-UV

Resumen

RESUMEN

Una roca zeolítica modificada con hierro (Ze-Fe) y un compuesto de esa zeolita modificada y nanopartículas de Fe-Cu (Ze-Fe (Fe-Cu)) se investigaron para la eliminación de azul 1. El compuesto se sintetizó por reducción *in situ* de sales de Fe y Cu usando borohidruro de sodio. Ambos materiales se caracterizaron por espectroscopía IR, BET, XRD, SEM y TEM. El análisis de TEM demostró que las nanoestructuras de Fe-Cu, con un tamaño promedio entre 11 y 15 nm, se dispersaron exitosamente en el material zeolítico.

Se realizó la caracterización fisicoquímica, se analizó la morfología de las muestras obtenidas con microscopía electrónica de barrido (SEM), se pudo apreciar la presencia de los cristales típicos de la clinoptilolita. El análisis de composición química elemental realizado por espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS); se registró el aumento del hierro después de ser acondicionada la zeolita. Además se observó que el área específica de la zeolita aumentó después de los tratamientos de 37.61 (m²/g) en la zeolita natural a 220.34 (m²/g) la zeolita férrica.

En los experimentos de cinética de adsorción para los materiales se observó que al inicio, la velocidad de adsorción es alta, esto es de 0 a 7 h de contacto; el equilibrio de adsorción se alcanzó a las 72 h de contacto. Los experimentos por lotes mostraron que la adsorción del colorante es más favorable para Ze-Fe (Fe-Cu) que para Ze-Fe, los datos de adsorción cinética siguieron el modelo cinético de segundo orden. Los resultados también mostraron que la eliminación del colorante fue mayor para ambos materiales a un pH entre 3 y 5. La eliminación del azul 1 (azul brillante) fue de 87.02% para Ze-Fe (Fe-Cu) y de 75.29% para Ze-Fe. Los valores de ΔH° de 52.60 kJ / mol para Ze-Fe y 126.29 kJ / mol para Ze-Fe (Fe-Cu) indicaron que los procesos de adsorción son endotérmicos para ambos materiales.

La segunda etapa fue evaluar la remoción de azul 1 de una solución acuosa mediante un el compuesto de la clinoptilolita modificado con nanopartículas de Fe-Cu, mediante los procesos de oxidación avanzada (proceso Fenton con y sin radiación UV). Se preparó un compuesto en dos etapas, la primera fue la obtención del material zeolítico acondicionado con FeCl₃, en condiciones de reflujo, y la segunda fue la obtención del compuesto de la clinoptilolita con nanopartículas de Fe-Cu, mediante la técnica de reducción *in situ* de sales metálicas en presencia del material zeolítico.

Algunos factores como el pH de la solución, la cantidad de adsorbente, el tiempo de contacto, la concentración inicial de la solución y la temperatura tuvieron un impacto en la eficiencia de la

adsorción. Los resultados muestran que la degradación del colorante fue similar de 97 a 99% y casi 100% a un pH de 3, es importante mencionar que la acidez es un factor crucial para los procesos de oxidación de Fenton. Los datos cinéticos se ajustaron mejor al modelo de segundo orden para ambos materiales bajo procesos Fenton y foto-Fenton. Hubo ligeras diferencias en las eficiencias de eliminación del colorante entre los dos materiales: 98.8% de degradación para Ze-Fe.PF y 95.94% para el composito Ze-Fe(Fe-Cu). Sin embargo, el composito Ze-Fe(Fe-Cu) muestra una mayor tasa de degradación, ya que el equilibrio se alcanzó en aproximadamente 20 horas y para la zeolita (Ze-Fe) en aproximadamente 50 horas. Ambos materiales muestran una adsorción similar en el equilibrio de 0,99 y 0,96 mg / g para Ze-Fe y Ze-Fe (Fe-Cu), respectivamente. Por lo tanto, la activación heterogénea de H_2O_2 fue el principal responsable del proceso de degradación del colorante. De acuerdo con los parámetros obtenidos de los diferentes modelos de isothermas, el mejor modelo que se ajusta a la adsorción del azul 1 por los materiales fue el modelo de Freundlich, que indica que la adsorción se realiza en superficies heterogéneas.

Abstract

ABSTRACT

An iron-modified zeolitic rock (Ze-Fe) and a composite of that modified zeolite and Fe-Cu nanoparticles (Ze-Fe (Fe-Cu)) were investigated for the elimination of blue 1. The compound was synthesized by reduction of Fe and Cu salts using sodium borohydride. Both materials were characterized by IR, BET, XRD, SEM and TEM spectroscopy. TEM showed that the Fe-Cu nanostructures, with an average size between 11 and 15 nm, were successfully dispersed in the zeolitic material.

The physicochemical characterization was carried out, the morphology of the samples was analyzed with scanning electron microscopy (SEM), and the presence of typical crystals of clinoptilolite was observed. The elemental chemical composition analysis was performed by X-ray energy dispersion spectroscopy (EDS); the increase in iron was recorded after the zeolite was conditioned. It was further observed that the specific area of the zeolite increased after the treatments of 37.61 (m² / g) in the natural zeolite to 220.34 (m² / g) in the ferrous zeolite.

In the adsorption kinetics experiments for the materials it was observed that at the beginning, the adsorption speed is high, this is from 0 to 7 h of contact; the adsorption equilibrium was reached after 72 h of contact. The batch experiments showed that the adsorption of the dye is more favorable for Ze-Fe (Fe-Cu) than for Ze-Fe, the kinetic adsorption data followed the second-order kinetic model. The results also showed that the elimination of the dye was greater for both materials at a pH between 3 and 5. The elimination of blue 1 (bright blue) was 87.02% for Ze-Fe (Fe-Cu) and of 75.29% for Ze -Faith. The values of ΔH° of 52.60 kJ / mol for Ze-Fe and 126.29 kJ / mol for Ze-Fe (Fe-Cu) indicated that the adsorption processes are endothermic for both materials.

The second stage was to evaluate the removal of blue 1 from an aqueous solution by means of the modified clinoptilolite composition with Fe / Cu nanoparticles, through the advanced oxidation processes (Fenton process with and without UV radiation). A composite was prepared in two stages, the first one was the obtaining of the zeolitic material conditioned with FeCl₃, under reflux conditions, and the second was the obtaining of the clinoptilolite composition with Fe-Cu nanoparticles, by means of the in situ reduction technique of metal salts in the presence of the zeolitic material.

Some factors such as the pH of the solution, the amount of adsorbent, the contact time, the initial concentration of the solution and the temperature had an impact on the efficiency of the adsorption. The results show that the degradation of the dye was similar from 97 to 99% and almost 100% at a pH of 3; it is important to mention that the acidity is a crucial factor for the oxidation processes of Fenton. The kinetic data were better adjusted to the second order model for both materials under the Fenton and photo-Fenton processes. There were slight differences in the elimination efficiencies of the dye between the two materials: 98.8% degradation for ZeFe.PF and 95.94% for the composition Ze-Fe (Fe-Cu). However, the composition Ze-Fe (Fe-Cu) shows a higher rate of degradation, since the equilibrium was reached in about 20 hours and for the zeolite (Ze-Fe) in about 50 hours. Both materials show a similar adsorption at the equilibrium of 0.99 and 0.96 mg / g for Ze-Fe and Ze-Fe (Fe-Cu), respectively. Therefore, the heterogeneous activation of H₂O₂ was the main responsible for the degradation process of the dye. According to the parameters obtained from the different isotherm models, the best model that adjusts to the adsorption of blue 1 by the materials was the Freundlich model, which indicates that the adsorption is carried out on heterogeneous surfaces.

INTRODUCCIÓN

La contaminación del agua es un problema a nivel mundial generado principalmente por las actividades humanas

Las aguas residuales industriales a menudo han demostrado ser una seria amenaza para el medio ambiente si no se tratan adecuadamente antes de las descargas. De manera similar, las aguas residuales con color pueden degenerar el medio ambiente debido al alto contenido de sustancias químicas, sólidos suspendidos y un color intenso muy visible, entre otras cosas.

Los colorantes son fuentes importantes de contaminación del agua y sus productos de degradación pueden ser carcinógenos y tóxicos para los mamíferos. Se estima que aproximadamente el 15% de la producción total de colorantes se pierde y se descarga en el efluente durante la producción de colorante. Los colorantes azoicos constituyen la mayoría (60–70%) de los colorantes aplicados en el procesamiento textil y se consideran recalcitrantes, no biodegradables y persistentes. Se han investigado diversos métodos de tratamiento, como la coagulación y la floculación, la adsorción y la ultrafiltración para eliminar los colorantes azoicos de las aguas residuales. Estos procesos de alto costo no destruyen las moléculas de colorante, sino que sólo las transfieren de una fase a otra. Los procesos de oxidación avanzada (AOP) son las tecnologías más atractivas para el tratamiento de aguas residuales de colorante, capaces de oxidarse rápidamente.

En las investigaciones realizadas actualmente en el sector tecnológico se ha mostrado un especial interés en el diseño de materiales para la eliminación de sustancias que puedan causar efectos adversos sobre la salud.

El hierro a nanoescala se usa ampliamente para la eliminación de estos contaminantes, en los que sus características estructurales y superficiales, como el área de superficie, el tamaño y la carga superficial, favorecen los procesos de absorción.

Las zeolitas se han caracterizado por tener una importante capacidad de eliminación de contaminantes orgánicos. Por lo tanto, en este estudio se ha intentado optimizar clásicamente la eliminación del color, utilizando nanopartículas de Fe-Cu soportadas en zeolita.

En el primer capítulo se abordan los aspectos generales del trabajo tales como contaminación del agua, materiales sorbentes, tipos tratamiento, modelos de sorción.

Posteriormente, en el capítulo 2 se detalla la preparación del material zeolítico y el composito.

Las condiciones óptimas del sistema de la investigación realizada se describen en el capítulo 3. Así mismo, se establecen los parámetros químicos (pH, temperatura, concentración del colorante), tiempo, volumen en el proceso.

En el capítulo 4 se presentan los resultados de la investigación. Finalmente en el capítulo 5 se muestran las conclusiones generales a las cuales se llegaron después del desarrollo de este trabajo.

1

Antecedentes

1. ANTECEDENTES

1.1 Contaminación del agua

El agua es uno de los recursos más importantes para los seres vivos, el agua tiene varias propiedades importantes como medio de vida, como disolvente, en el comportamiento ambiental y en usos industriales (Manahan, 2007).

La contaminación del agua es la alteración de su calidad natural, originada por los contaminantes emanados por la acción del hombre, los cuales modifican la composición o estado del agua, haciendo que no sea adecuada la aplicación o uso de la misma (Conesa, 2003). Los contaminantes pueden ser químicos (sustancias orgánicas e inorgánicas), físicos (materia suspendida orgánica e inorgánica) y biológicos (agentes y microorganismos patógenos) (Ríos, 2005).

Existe preocupación sobre la introducción y distribución de compuestos orgánicos en el ambiente, especialmente aquellos de origen antropogénico. Los problemas de disposición de este tipo de residuos, regularmente conducen a su descarga en ríos o algún otro cuerpo de agua. Existe evidencia en la literatura científica de que aguas potables, de recreación, irrigación y pesca están contaminadas con compuestos orgánicos ajenos a ellas. Entre estos compuestos se encuentran los hidrocarburos aromáticos polinucleares, compuestos sintéticos como los plaguicidas, detergentes, bifenilos policlorados, petroquímicos e hidrocarburos halogenados, productos farmacéuticos entre otros (Klammerth *et al.*, 2013).

Las aguas residuales de industrias textiles contienen colorantes, sólidos suspendidos, y otras sustancias solubles tales como materia orgánica y metales pesados. Los colorantes y los iones de metales pesados son importantes agentes contaminadores, causando problemas ambientales y de salud para el ser humano (Wang y Ariyanto 2007). Los colorantes presentes en el agua afectan la naturaleza del medio, ya que inhiben la penetración de la luz solar en la corriente y favorecen la reducción de la fotosíntesis. Algunos colorantes son tóxicos e incluso cancerígenos (Wang *et al.*, 2005). La eliminación de colorantes y metales pesados de las aguas residuales se pueden lograr por varias técnicas, por ejemplo la precipitación, la floculación, la adsorción, el intercambio de iones, y la separación por membranas, sin

embargo es bien conocida la baja eficiencia de estos procesos. La adsorción se considera como una de las técnicas más simples y rentables (Wang y Ariyanto 2007; Zanin et al., 2016).

1.2 Colorantes

Los colorantes suelen ser compuestos orgánicos que sirven para dar color a diversas sustancias: fibras animales, vegetales o sintéticas y productos similares (tales como lana, seda, algodón, lino, rayón, nylon, papel, etc.); u otros materiales como aceites, ceras o plásticos. Los colorantes se pueden clasificar según su procedencia en naturales y sintéticos. (Cubero et al., 2002; AVQTT, 2009; Lara, 2015).

Aunque actualmente resulta más factible obtenerlos por síntesis orgánica o inorgánica; en este último, se emplean metales de transición interna, los cuales pueden existir en dos o más estados de oxidación, de esta forma, el color depende del estado de oxidación del ión metálico y del tipo y disposición de las demás moléculas que se unen a él. En los colorantes sintéticos orgánicos, el color se debe a los cromóforos, que son secuencias de átomos unidos por dobles enlaces ya sea en cadenas o anillos acoplados con una cadena lateral para que haya resonancia y así se pueda impartir color (Pinedo,2010; Lara, 2015).

Los colorantes están constituidos por tres grupos funcionales: cromógeno, cromóforo y un auxocromo. El cromógeno es la estructura aromática que contiene anillos de benceno, naftaleno o antraceno. Un grupo cromóforo es aquél que proporciona el color. La estructura cromogeno-cromóforo a menudo es capaz de propiciar la solubilidad y causar la adherencia del colorante a la fibra. Por lo cual se requiere de grupos con afinidad de enlace llamados auxócromos que aumentan la intensidad del color (Kirk-Othmer, 2001; Gutiérrez, 2009; Trujillo, 2012; Lara, 2015).

La industria utiliza cerca de 10 000 diferentes colorantes, entre éstos, destaca el azul 1, objeto de este estudio (Figura 1). Es uno de los colorantes con gran campo de aplicación en la industria alimenticia, donde es utilizado como aditivo en la producción de gelatinas, helados, confitería, productos lácteos, bebidas gaseosas, dulces, productos de pastelería, productos de panadería, medicamentos (tabletas, cápsulas) y lociones para cabello. Además de ser usado en la industria textil y del cuero (Kirk-Othmer, 2001; Mittal, 2006; Directiva,

2008; Panreac, 2008; Ni et al., 2009; Sigma Aldrich, 2009; EPA, 2009; C.I., 2009; Trujillo et al., 2012).

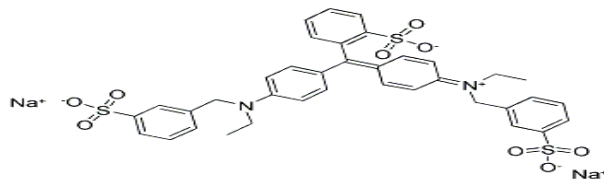


Figura 1.1 Estructura química del colorante azul 1

En general, la eliminación de los contaminantes orgánicos es mediante el tratamiento químico, puede ser a través de la neutralización ácido-base, la precipitación, la oxidación-reducción y la sorción. (Manahan, 2007; Zelmanov and Semiat 2008; Shimizu *et al.*, 2012; Fan *et al.*, 2013). El proceso de adsorción es un método importante ya que es eficiente en la remoción de contaminantes incluso a bajas concentraciones, proporciona una tecnología atractiva cuando el adsorbente es de bajo costo y fácil de usar (Wang *et al.*, 2005; Dehghani et al. 2014).

Algunos de los principales adsorbentes han sido evaluados en diferentes procesos de adsorción como: silica gel, alumina, zeolitas, carbón activado, aserrín, turba, lignito, barro rojo (Gupta y Suhas, 2009). El carbón activado es el más ampliamente utilizado para la eliminación de contaminantes orgánicos en las aguas, debido a su estructura porosa y gran superficie específica, alta eficiencia de eliminación y la viabilidad de usar a gran escala (Dehghani et al. 2014). Por otra parte, presenta ciertos problemas debido a su alto costo y a su regeneración (Kilinc *et al.*, 2008).

Diversas investigaciones han desarrollado nuevos materiales para el tratamiento de aguas residuales, que se caracterizan por su bajo costo y eficiencia en la remoción de contaminantes orgánicos e inorgánicos. Las zeolitas naturales son buenos adsorbentes se han encontrado diversas investigaciones empleando el material zeolítico (N. Mirzaei et al., 2015), se observó que la zeolita presentó una alta capacidad de adsorción para el colorante azul mezclilla, además de actuar como un intercambiador iónico durante la remoción de cadmio presente en el agua (Gutiérrez-Segura, *et al.*, 2009, Gutiérrez-Segura, *et al.*, 2012).

En general, un sorbente puede ser considerado como de bajo costo si éste es abundante en la naturaleza, requiere pocos procesos para su elaboración o si es un subproducto o material residual industrial. Mediante esta investigación se determinarán las cualidades de un sorbente de bajo costo, tales como son los materiales zeolíticos.

1.3. Zeolitas

Numerosas investigaciones reconocen a los materiales zeolíticos como importantes sorbentes de colorantes y metales pesados (Cortés *et al.*, 2004; Torres *et al.*, 2007; Gutiérrez 2012, Margeta K. *et al.*, 2015), debido a sus propiedades, tales como una adecuada área de contacto, gran capacidad de intercambio iónico, efecto de tamizado molecular y naturaleza hidrófila que favorecen su uso.

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos y su estructura primaria se representa en la Figura 1.2 y está compuesta por átomos de silicio y aluminio rodeados de átomos de oxígeno, que forman tetraedros una vez que comparten sus vértices. Al sustituir isomórficamente el átomo de silicio (Si^{4+}) por otro de aluminio (Al^{3+}) se genera una carga negativa en la superficie, que es balanceada por un catión intercambiable o de compensación (sodio, potasio y calcio). El hecho de que los iones intercambiables de la zeolita son relativamente inocuos los hace particularmente viables para la remoción de compuestos indeseables de efluentes industriales (Curkovic *et al.*, 1997).

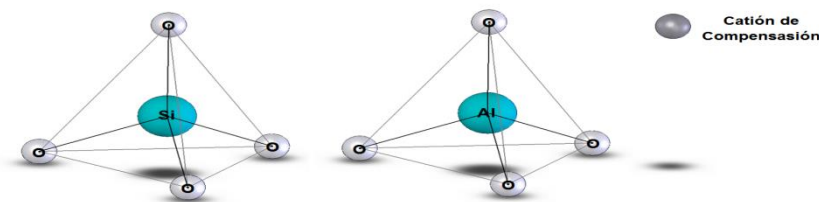
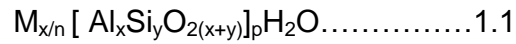


Figura 1.2 Estructura primaria de la zeolita

Estos materiales poseen características tales como una adecuada área de contacto, gran capacidad de intercambio iónico, efecto de tamizado molecular y naturaleza hidrófila que favorecen su uso como adsorbentes. La fórmula general de las zeolitas es (Tsitsishvili *et al.*, 1992):



En donde:

M = catión (Na^+ , K^+ , Li^+) y/o (Ca^{2+} , Mg^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+})

n = la carga del catión

x = número de átomos de aluminio

y = número de átomos de silicio

p = número de moléculas de agua

x/y = 1 a 6

p/x = 1 a 4

x+y= indica el número total de tetraedros de silicio y aluminio por celda unitaria.

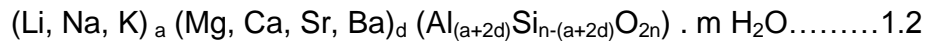
Las rocas zeolíticas presentan canales y cavidades de dimensiones moleculares en las cuales se encuentran cationes de compensación, moléculas de agua u otros adsorbatos y sales. La estructura microscópica hace que las zeolitas presenten una superficie interna extremadamente grande, entre 500 y 1000 m²/g, con relación a su superficie externa. Sin embargo esta superficie es poco accesible para los contaminantes de tipo macromolecular como lo son los colorantes orgánicos, por ello su adsorción debe ocurrir en la superficie de la zeolita.

De acuerdo a la literatura se conocen 195 especies de zeolitas, entre éstas se encuentran más de 45 naturales y 150 sintéticas (Giannetto, 1990; Bosch y Schifter, 1995; Curi et al., 2006.). Considerando que el material zeolítico de interés en la presente investigación es la clinoptilolita, se hará mención, en adelante sólo a las características relacionadas con esta.

Hay alrededor de 40 tipos conocidos de zeolitas naturales, sin embargo, sólo unos pocos son ampliamente utilizados, incluida la clinoptilolita. Los estudios con clinoptilolita como adsorbente demuestran su eficacia como material de eliminación de colorantes (Zanin et al., 2016).

1.3.1 Clinoptilolita

La clinoptilolita es la más abundante de las zeolitas naturales conocidas, pero su pureza y composición varía, entre los numerosos depósitos encontrados en diferentes partes del mundo, y su unidad estructural tiene la fórmula 1.2, donde a, d, n y m son valores arbitrarios dependientes del origen y característicos de cada roca zeolítica (Bosch y Schifter, 1995).



La clinoptilolita está constituida por celdas elementales de tetraedros de aluminio y silicio. Clinoptilolita tiene algunos cationes intercambiables tales como Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} (Tsitsishvilli et al, 1992). Tales cationes dan una alta capacidad del intercambio catiónico a la clinoptilolita, por lo tanto pueden ser intercambiados por los cationes orgánicos e inorgánicos (Bullent et al., 2004).

Los iones Ca^{2+} y Na^+ , ocupan dos sitios (M1 y M2) en los canales A y B de la clinoptilolita. En la estructura de la clinoptilolita, además hay dos sitios: M3 ocupados por K^+ , y M4 ocupados por Mg^{2+} .

La cantidad de Mg^{2+} en la clinoptilolita se aproxima en muchos casos a un catión por celda unitaria. Los iones de Na^+ , Ca^{2+} y K^+ tienen esfera de coordinación mixta de moléculas de agua y los átomos de O de la estructura, mientras que el Mg^{2+} está octaédricamente coordinado por moléculas de agua (Tsitsishvilli et al., 1992).

En diferentes trabajos se ha reportado que el acondicionamiento o pre-acondicionamiento de las zeolitas con iones de sodio es importante para incrementar las capacidades de intercambio catiónico y las eficiencias de remoción (Díaz, 2006).

El proceso de acondicionamiento se lleva a cabo cuando una zeolita se trata con un ion específico en solución, por ejemplo Na^+ , con ello lo que se obtiene es el incremento del contenido de este catión en la zeolita. El material resultante recibe el nombre de “homoiónico” porque la mayoría de los cationes han sido intercambiados por un ion específico (Díaz, 2006).

Curkovic y colaboradores (1997) observaron que se favorece la homoionización cuando el pretratamiento de la zeolita se lleva a cabo a altas temperaturas.

Las zeolitas naturales pueden ser modificadas por surfactantes catiónicos o mediante un acondicionamiento (contacto entre una zeolita natural y una solución de un catión) para convertir la zeolita a una forma homoiónica, de tal forma que no se pierde su capacidad de sorber cationes. Durante el proceso de modificación, los cationes ya sea del surfactante o del tipo de acondicionamiento seleccionado (una sal en solución), se intercambian irreversiblemente con los cationes nativos como Na^+ , K^+ o Ca^{+2} (Villalva, 2009).

Sin embargo actualmente en la búsqueda de nuevas alternativas para la modificación de las zeolitas naturales, se ha encontrado que estas con sus propiedades de intercambio de cationes pueden ser recubiertas con óxidos de hierro, con el fin de obtener un material sorbente para remover aniones y cationes metálicos de desechos industriales, según lo reportado por Rivera y Piña (2008) en el estudio de tratamiento de agua para remoción de arsénico mediante adsorción sobre zeolita natural acondicionada por óxidos de hierro.

El inconveniente para usar óxidos de hierro puros en polvo para remover colorantes están asociadas a la dificultad de separar estos óxidos de hierro saturados con colorantes de la fase acuosa. Otra alternativa es su uso en forma granular empacado en columnas, aunque tiene la limitante de ser un material con un alto peso específico que dificulta su manejo si se requiere fluidificar el lecho para su operación o limpieza (Rivera y Piña, 2008).

Debido a que los óxidos de hierro pueden representar una dificultad en el proceso de acondicionamiento, algunas investigaciones han reportado que el uso del hierro en solución es eficaz ya sea usando $\text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ (Reactivo de Fenton) o FeCl_3 . Torres y colaboradores (2008) estudiaron la remoción del colorante amarillo remazol usando HDTMA (hexadeciltrimetilamonio) para modificar la zeolita (clinoptilolita). Se logró observar que al regenerar el material zeolítico saturado, usando $\text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ (Reactivo de Fenton) o FeCl_3 que el surfactante (HDTMA) fue removido por el reactivo de Fenton, además de observarse un aumento en la capacidad de sorción mayor al que originalmente tenía la zeolita.

Se observó que las zeolitas (clinoptilolitas) modificadas con FeCl_3 , incrementan el área específica, propiciando condiciones adecuadas para la sorción del colorante anaranjado remazol (Villalva, 2009). Otra aplicación es la de Gutiérrez y colaboradores (2009), quienes observaron una remoción conveniente del colorante Índigo carmín, usando una zeolita modificada con FeCl_3 .

Dentro de las investigaciones más importantes desde el punto de vista tecnológico se encuentra la generación de materiales nanoestructurados soportados en materiales porosos (composito) y diferentes tipos de nanopartículas: oro, plata, hierro, níquel, entre otros. Los materiales porosos que se utilizan son: zeolitas, arcillas, carbones activados entre otros y también materiales sintéticos. La presencia de poros en los materiales utilizados como soportes de nanopartículas, permite la generación de sitios de adsorción específicos y también es posible controlar el tamaño y forma de las nanopartículas que resultan de la síntesis de acuerdo al soporte poroso que se utilice (White *et al.*, 2009).

1.4 Nanomateriales

En la actualidad se presenta un interés marcado desde el punto de vista científico y también tecnológico por el uso de los catalizadores llamados nanomateriales ya que sus propiedades permiten nuevas aplicaciones. Materiales nanoestructurados han abierto nuevas perspectivas para diversas aplicaciones en diferentes áreas; dentro de estas aplicaciones se destaca la utilización de los nanomateriales para la degradación de contaminantes presentes en aguas residuales (Rozenberg and Tenn, 2008; Peralta *et al.*, 2011; Abdala *et al.*, 2011; Srivastava *et al.*, 2013; ElShafei *et al.*, 2014; Jafari S. and Nezamzadeh-Ejhieh A, 2017).

Existen básicamente dos áreas de métodos sintéticos para obtener materiales nanoestructurados (Tabla 1.1) (Trujillo, 2012).

Tabla 1.1 Métodos sintéticos para obtener materiales nanoestructurados

Métodos físicos	Métodos químicos
<ul style="list-style-type: none"> • Formación de nanopartículas a partir de vapores • Método de Joule, calentamiento – condensación en gas inerte • Método de dispersión de átomos solvatados • Método de pulverización con plasma y condensación en gas inerte • Método de ablación láser 	<ul style="list-style-type: none"> • Método de microemulsión • Método de reducción química de sales metálicas • Método electroquímico • Método de sol-gel • Método de síntesis de nanopartículas soportadas • Método de síntesis de nanopartículas empleando nanoreactores

El método de reducción química de sales metálicas, se considera uno de los métodos más sencillos para obtener nanopartículas metálicas, se basa en la reducción de un precursor metálico con agentes químicos bajo la protección de estabilizadores. Cuando se adiciona un agente reductor a la solución de una sal metálica, se forman pequeñas partículas metálicas (Trujillo, 2012).

Las nanopartículas de hierro han demostrado tener propiedades fotoquímicas y catalíticas especiales para la degradación de algunos contaminantes orgánicos (Zelmanov and Semiat, 2008). Estas representan una tecnología de remediación ambiental que podrían proporcionar a bajo costo, eficaces soluciones a algunos de los más difíciles problemas de limpieza del medio ambiente. Las nanopartículas modificadas con hierro, como nanopartículas catalizadas, han sido sintetizadas para mejorar la velocidad y la eficiencia de adsorción de contaminantes (Trujillo-Reyes et al., 2012b; ElShafei et al., 2014)

Los potenciales de oxidación-reducción estándar son una ayuda fundamental para el conocimiento de la transferencia de electrones y la catálisis. Así, las especies con altos potenciales de oxidación-reducción estándar (positivos) son buenos agentes oxidantes y se reducen fácilmente. Por el contrario, las especies químicas con bajos potenciales de reducción estándar (negativos) son buenos agentes reductores y se oxidan fácilmente. Cuando dos pares redox con potenciales de reducción estándar dispares se encuentran en solución, el flujo de electrones espontánea ocurrirá de la pareja con un potencial de reducción estándar negativa a la pareja con un potencial de reducción estándar más positiva. La buena estabilidad de estas soluciones en agua es un resultado de la cinética de transferencia de electrones. A menudo se requiere un catalizador para mediar la transferencia de carga y

acelerar la velocidad de reacción. Muchos sistemas prácticos contienen una mezcla de parejas o especies metálicas capaces de exhibir reacciones redox electroquímicas (Rajeshwar e Ibañez, 1997).

Se han estudiado sistemas bimetálicos con la finalidad de aumentar el potencial de óxido-reducción. Ma y colaboradores (2004) estudiaron bajo condiciones anaeróbicas en un reactor por lotes, la degradación del azul de metileno en solución acuosa y agua residual de una industria textil. En su investigación comentan que el Fe^0 es un buen agente reductor de muchos contaminantes, no obstante, el potencial no es lo suficientemente alto para la reducción de algunos cromóforos, por lo que desarrollaron un sistema bimetálico Fe-Cu para mejorar la capacidad de reducción del Fe^0 con un incremento en el potencial de reacción adicionando el cobre cerovalente y así poder degradar a los contaminantes como el azul de metileno.

Como es el caso particular también del sistema Fe-Cu que ha sido utilizado en sorción de contaminantes orgánicos por Trujillo y colaboradores (2012b); donde obtuvieron nanoestructuras bimetálicas de Fe-Cu y Fe-Ni y composito: material carbonoso/nanopartículas de Fe-Cu y Fe-Ni, a partir del método de reducción de sales metálicas y evaluaron las propiedades de adsorción de los materiales para remover amarillo remazol de soluciones acuosas. Las capacidades de adsorción de las nanopartículas Fe-Cu y Fe-Ni fueron 157,8 mg / g y 117,6 mg / g, lo que resulta en casi el 83% y el 70% de la eliminación del colorante, respectivamente, utilizando 100 mg / L de concentración inicial del colorante y 10 mg de cada material. Las capacidades de adsorción de nanoestructuras bimetálicas de Fe-Cu y Fe-Ni y composito: material carbonoso/nanopartículas de Fe-Cu y Fe-Ni proporcionan mejores resultados a pH entre 3 y 5. Diversos autores han utilizado los nanocatalizadores en la degradación de compuestos orgánicos recalcitrantes, en la Tabla 1.2 se muestran algunos estudios.

Tabla 1.2. Uso de nanocatálisis para degradación de varios compuestos orgánicos.

CATALIZADOR	CONTAMINANTE	REFERENCIA
Nanopartículas de ion férrico	2,4,6-Triclorofenol	Vinita <i>et. al.</i> , 2010
Nano-magnetita (Fe ₃ O ₄)	p-Nitrofenol	Peng y Lemley, 2011
Nanoestructuras bimetálicas de Fe–Ni y un composito: material carbonoso/nanopartículas de Fe-Ni	Carmín índigo(colorante)	Trujillo <i>et. al.</i> , 2012
Nanoestructuras de Fe	Naranja 2(colorante)	Moon <i>et. al.</i> , 2011
Nano-magnetita (Fe ₃ O ₄)	4,6-dinitro-o-cresol	Zeng <i>et. al.</i> , 2011.
Nanoestructuras de Fe-óxido /oro	Naranja 288	Huang <i>et. al.</i> , 2011
Composito(CuO/Zeolita)	Azul de metileno y rodamina(colorantes)	Nezamzadeh Ejhieh A. and Karimi-Shamsabadi M, 2013.
Composito(Fe/Zeolita)	RZ B-NG (colorante)	Kerkez D. V, et al., 2014
Composito(FeB/Zeolita)	Naranja de metilo (colorante)	E. Xingu-Contreras et al., 2016

La funcionalización de la superficie de las zeolitas con nanopartículas está siendo usada para la degradación de diversos contaminantes (Garrido et al., 2010). En este contexto, el uso de zeolitas modificada con Cu han sido utilizadas para la síntesis de amoníaco, en la oxidación de p-xileno, de CH₄, C₃H₆, CO, y metanol, en la descomposición de NO (Pérez R., González M. and Bentrup U. 2012). El CuO se ha incorporado como nanopartículas sobre la zeolita para la degradación de colorantes (Nezamzadeh-Ejhieh A. and Zabihi-Mobarakeh H., 2014). La modificación de la superficie de las zeolitas con Fe también ha sido utilizada para la adsorción de colorantes (Shahwana et al., 2011; Akgül 2014; Nairat, Shahwan et al., 2015) para contaminantes orgánicos (Georgi et al., 2010.) e inorgánicos (Kim Ah. et al., 2013). La zeolita modificada con FeO ha sido utilizada para la remoción de farmacos (Narges A. and Nezamzadeh-Ejhieh A., 2015).

1.5 Sorción

En la sorción las moléculas denominadas sorbatos presentes en solución se adhieren a la superficie de un sólido denominado sorbente, esto es por fuerzas químicas, físicas o una combinación de ambas. Los materiales sorbentes se caracterizan por tener gran área superficial específica (mejor conocida como superficie activa), donde tienen cabida los fenómenos de sorción físicos y/o químicos (Ramalho, 2003; Pinedo 2010; Gutiérrez, 2011).

El proceso de sorción depende de la naturaleza y la estructura del sorbente, de las propiedades fisicoquímicas del adsorbato y del medio en el cual la sorción debe efectuarse. El medio puede intervenir modificando las propiedades fisicoquímicas del sorbente (solubilidad, carga superficial, carácter hidrófobo/hidrofílico, etc.), modificando la accesibilidad a los sitios de sorción por recubrimiento de la superficie externa del sorbente o introduciendo compuestos susceptibles de entrar en competencia con el contaminante cuya eliminación se busca. La sorción incluye todos los fenómenos de superficie activa, tales como: la adsorción, precipitación, intercambio iónico, tamizado molecular y absorción (Gutiérrez, 2011).

1.5.1 Cinética de sorción

La cinética es la velocidad de sorción de un contaminante sobre una superficie activa (sorbente), tiene la misma forma que cualquier proceso químico o cinética de reacción. Permite determinar el tiempo de equilibrio que se establece entre las fases (sólida y líquida) y saber si el proceso de sorción del sorbato es rápido o lento. La sorción a diferencia del intercambio iónico, es un fenómeno superficial, en el cual la especie que se sorbe se une a la superficie del mineral a través de fuerzas de atracción débiles.

En el proceso de sorción, el sorbato penetra en las cavidades y espacios libres entre cada partícula de material sorbente, por lo tanto la cantidad que es retenida puede variar de un material a otro hasta alcanzar el equilibrio cinético, esto va a depender principalmente de variables tales como temperatura, concentración, pH, tipo de interacciones existentes entre el material sorbente y las moléculas del contaminante adsorbidas (Gutiérrez, 2011). El análisis cinético se puede realizar utilizando los siguientes modelos: dentro de los más empleados se

encuentran el modelo cinético de primer orden (Lagergren), el modelo cinético de Elovich y el modelo cinético de pseudo segundo orden (Ho).

1.5.1.1 Modelo cinético de pseudo primer orden (Lagergren)

Si el proceso de adsorción sigue una cinética de pseudo primer orden, las constantes de sorción de este modelo se obtienen por medio de la ecuación 1.1 (Torres *et al.*, 2007; Kong X. *et al.*, 2016) conocida como ecuación de Lagergren, la cual se basa principalmente en la capacidad de adsorción del sólido (adsorbente) (Lagergren, 1898 citado en Díaz, 2009).

$$q_t = q_e (1 - e^{-K_L t}) \dots\dots\dots 1.1$$

Donde:

- q_e = Cantidad de soluto removido en el equilibrio por cantidad de material adsorbente (mg/g).
- q_t = Cantidad de soluto removido en el tiempo t por cantidad de material adsorbente (mg/g).
- K_L = Constante de velocidad en el equilibrio de una adsorción de primer orden (h^{-1}).
- t = Tiempo (h).

Al manipular algebraicamente la ecuación 1.1, se obtiene la ecuación linealizada en su forma “ $y = mx$ ” (ecuación 1.2); graficando los valores del logaritmo indicado versus el tiempo, se observa que la pendiente de esta recta corresponde al valor de la constante de velocidad (K_L).

$$\ln \left(1 - \frac{q_t}{q_e} \right) = -K_L t \dots\dots\dots 1.2$$

1.5.1.2 Modelo de Elovich

El modelo cinético de Elovich comúnmente ha sido usado en cinéticas de quimisorción de gases sobre sólidos. Sin embargo, algunas investigaciones han aplicado este modelo a un sistema de sorción del tipo líquido-sólido; esto ha sido probado apropiadamente para sistemas altamente heterogéneos (Cortés *et al.*, 2004).

El modelo de Elovich o ecuación de Roginsky-Zeldovich (Low, 1960) es expresada de manera general como:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \dots \dots \dots 1.3$$

Donde:

- q_t = Es la cantidad de soluto removido en el tiempo t (mg/g)
- α = Es la velocidad de sorción inicial (mg/(g*min))
- β = Es la constante de desorción (g/mg)

Para simplificar la ecuación de Elovich, Chien y Clayton asumen que $\alpha\beta \gg 1$ y las condiciones de frontera $q_t = 0$ hasta $t=0$ y $q_t = q_t$ hasta $t=t$ por lo que la ecuación queda como:

$$q_t = \beta \ln(\alpha\beta) + \beta \ln(t) \dots \dots \dots 1.4$$

En donde a partir de la pendiente se obtiene el valor de la constante de desorción “ b ” y del intercepto en el eje y se obtiene la constante de sorción “ a ”, después de graficar q_t versus el logaritmo natural de los valores del tiempo t (Ho y McKay, 1998; Ho y McKay, 2002).

1.5.1.3 Modelo cinético de pseudo segundo orden (Ho)

De 1996 a la fecha (Ho, 2006), la ecuación de pseudo segundo orden (ecuación 1.5) ha sido considerada como uno de los modelos más apropiados para explicar diferentes sistemas de adsorción.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{1}{q_e}t \dots\dots\dots 1.5$$

Donde:

- q_e = Cantidad de soluto removido en el equilibrio (mg/g)
- q_t = Cantidad de soluto removido en un tiempo t (mg/g)
- k = Constante de velocidad en el equilibrio de una adsorción de pseudo-segundo orden (g/mg*h)

En este modelo se puede observar que la velocidad de sorción está condicionada por la capacidad de sorción en la fase sólida del adsorbente y no por la concentración del adsorbato. Además de que la capacidad de sorción depende del tiempo, por lo que si se conoce la capacidad de sorción del adsorbato en el equilibrio y la constante de sorción k, entonces se puede calcular la capacidad de sorción en cualquier tiempo (t) graficando t versus t/q_t, obteniendo la pendiente de la recta igual a 1/q_e y con la intercepción a la ordenada 1/(kq_e²) podemos obtener la constante de velocidad (Kong X. et al., 2016).

1.5.2 Estudio de sorción en lote

El comportamiento a través de las isothermas de sorción, describe la cantidad de sorbato adherido sobre la superficie del sólido, en función de la concentración de sorbato o en función de la masa de sorbente en equilibrio del mismo, siempre a temperatura constante, representando uno o más de los siguientes fenómenos: captación de una monocapa de sorbato, captación en multicapas y condensación en poros (o capilares). Los modelos de isothermas más conocidos son: isoterma lineal, Freundlich, Langmuir, Langmuir-Freundlich. (Gutiérrez, 2011; K.Kalantari et al.,2014; F. Oluwakemi Kehinde et al.,2015).

La capacidad de absorción de equilibrio se calculó utilizando la ecuación. (1.6):

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{M} \dots \dots \dots 1.6$$

donde q_e (mg / g) es la capacidad de absorción de equilibrio, C_o y C_e son la concentración inicial y de equilibrio (mg / L) de azul brillante, respectivamente, V (L) es el volumen y M (g) es el peso del adsorbente .

El porcentaje de eliminación (%) de tinte se calculó utilizando la siguiente ecuación:

$$Removal (\%) = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} 100 \dots \dots \dots 1.7$$

Representa la forma más simple de una isoterma de sorción. Cuando la sección inicial de una isoterma se comporta en forma lineal (ecuación 1.8), la pendiente representa el coeficiente de distribución K_d (Fall, *et. al.*, 2001). El coeficiente de distribución es la relación entre el contenido de la sustancia en la fase sólida y la concentración de la sustancia en la fase acuosa. Un valor bajo de K_d implica que la mayor parte del sorbato se encuentra en la solución; mientras que un valor elevado de K_d indica que el sorbato tiene gran afinidad por el sorbente (Alemayehu and Lennartz, 2009).

$$q_e = K_d C_e \dots \dots \dots 1.8$$

Donde:

q_e = Capacidad de sorción (mg/g)

K_d = Coeficiente de distribución (L/g)

C_e = Cantidad de soluto adsorbido y concentración de soluto en el equilibrio (mg/L)

1.5.2.1 Modelo de Freundlich

La isoterma de Freundlich ha sido empleada para evaluar la sorción de compuestos orgánicos como los herbicidas en suelos (Díaz *et al.*, 2009). La ecuación de Freundlich es una expresión empírica que implica la heterogeneidad de la superficie y la distribución exponencial de los sitios de adsorción y sus energías (Cortes, 2007; Pham-Thi H *et al.*, 2016).

La ecuación (1.9) que describe este modelo relaciona la distribución de un soluto con los coeficientes de actividad y refleja las interacciones intermoleculares del soluto en ambas fases (Torres, 2007).

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \dots \dots \dots 1.9$$

Reorganizando la ecuación (1.10) en su forma linealizada mediante la aplicación de logaritmos se obtiene:

$$\log(q_e) = \frac{1}{n} \log(C_e) + \log(K_f) \dots \dots \dots 1.10$$

Donde:

q_e = Cantidad de adsorbato por unidad de peso del adsorbente (mg/g)

K_f = Constante de equilibrio que indica la capacidad de adsorción

n = Constante de adsorción, el recíproco es una medida de la

heterogeneidad de la superficie de adsorción ,indica la intensidad de adsorción

C_e = Concentración del adsorbato en solución al equilibrio (mg/L)

1.5.2.2 Modelo de Langmuir

La isoterma de Langmuir ha sido ampliamente aplicado a procesos de adsorción de contaminantes (Díaz *et al.*, 2009).

El modelo de Langmuir está basado en las siguientes suposiciones (Venkata *et al.*, 2002; Volesky, 2003; Wang *et al.*, 2005; Torres *et al.*, 2007; Hor, K.Y., et al., 2016; Ghasemi M., et al., 2016)

El modelo de Langmuir (la captación de iones en una superficie mediante la adsorción de una sola capa, todos los sitios son idénticos y equivalentes desde el punto de vista energético, el adsorbente es estructuralmente homogéneo sin interacción entre las moléculas adsorbidas en los sitios vecinos) se expresó en la siguiente ecuación:

$$q_e = \frac{q_o b C_e}{1 + b C_e} \dots \dots \dots 1.11$$

Donde:

C_e = Concentración del soluto en la solución al equilibrio (mg/L)

q_e = Cantidad de soluto adsorbido (mg/g)

b = Constante relacionada con la energía o la entalpía de adsorción

q_o = Cantidad de soluto adsorbido por unidad de peso del adsorbente necesaria para formar una monocapa en la superficie (mg/g)

Al linearizar la ecuación (1.10) se obtiene la ecuación 1.12 que permite conocer los parámetros del modelo al graficar C_e versus C_e / q_e , en la cual se obtiene una línea recta con pendiente $1/ q_o$ y la ordenada al origen corresponde a $1/ (q_o * b)$:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_0 b} + \left(\frac{1}{q_0}\right) C_e \dots \dots \dots 1.12$$

1.5.2.3 Modelo de Langmuir–Freundlich

El modelo de isoterma Langmuir-Freundlich, es una combinación de los modelos de Langmuir y Freundlich, lo que indica que se lleva a cabo una adsorción por mecanismos combinados sobre materiales heterogéneos (Cortes *et al.*, 2004; Trujillo, 2012). La ecuación que representa este modelo es el siguiente:

$$q_e = \frac{K_{LF} C_e^{1/n}}{1 + a_{LF} C_e^{1/n}} \dots \dots \dots 1.13$$

Donde:

- q_e = Cantidad de soluto removido por unidad de peso de adsorbente (mg/g)
- C_e = Concentración del soluto en solución al equilibrio (mg/L)
- K_{LF}, a_{LF} = Constantes empíricas

1.5.2.4 Modelo Sips

La isoterma de Sips (modelo de Langmuir-Freundlich) (Corral-Capulin *et al.*, 2019) está representada por la ecuación (14):

$$q_e = \frac{q_m (K_a C_e)^{1/n}}{1 + (K_a C_e)^{1/n}} \dots \dots \dots 1.14$$

donde q_e es la capacidad de adsorción en equilibrio (mg / g), C_e es la concentración de colorante en equilibrio (mg / L), K_L es la constante de Langmuir (L / mg), K_F es la constante de adsorción de Freundlich ((mg / g) (L / g), n es la constante de equilibrio de adsorción cuyo recíproco es

indicativo de la heterogeneidad del adsorbente de superficie, K_a es la constante de afinidad para la adsorción $(L / mg)^{1 / n}$.

1.6 Procesos de oxidación avanzada

Los POAs son particularmente apropiados para aguas residuales que contienen materiales no-biodegradables, recalcitrantes o tóxicos. Estos ofrecen algunas ventajas sobre los procesos físicos y biológicos entre los que se encuentran:

- No sólo cambian la fase del contaminante sino lo transforman químicamente.
- No se forman subproductos de reacción, o lo hace en baja concentración
- Usualmente no generan lodos

De las tecnologías disponibles de oxidación, los procesos de Oxidación Avanzada han atraído gran interés, ya que es una alternativa atractiva para el tratamiento de los contaminantes orgánicos tóxicos presentes en aguas residuales; debido a su alta eficiencia para la degradación de los contaminantes orgánicos persistentes en aguas residuales (Kuřić *et al.*, 2006; Zelmanov and Semiat 2008; Iurascu *et al.*, 2009; Garrido *et al.*, 2010; Huan *et al.*, 2012).

La función principal de los procesos de oxidación química es la generación de radicales libres altamente reactivos. Los radicales hidroxilo ($HO\bullet$) son eficaces en la destrucción de los productos químicos orgánicos, ya que son electrófilos reactivos que reaccionan rápidamente y de manera no selectiva con casi todos los compuestos orgánicos ricos en electrones (Nidheesh and Gandhimathi R., 2012; ElShafei *et al.*, 2014).

Mediante los procesos de oxidación química se pueden aumentar la eficiencia para la mineralización tanto de la materia orgánica biodegradable como la no biodegradable, y pueden aplicarse de varias formas (Zelmanov and Semiat 2008; Huang *et al.*, 2010; ElShafei *et al.*, 2014). Como etapa de pre-tratamiento a cualquier proceso biológico, cambiando la estructura de los compuestos orgánicos (tóxicos para los microorganismos o no biodegradables) y convirtiéndolos en biodegradables. Etapa principal de tratamiento de aguas residuales, degradando la materia orgánica a CO_2 , H_2O y otros compuestos inorgánicos. Etapa de post-tratamiento, para una oxidación final de un vertido antes de ser evacuado.

Dentro de los procesos de oxidación avanzada los más comunes incluyen: procesos Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$), luz ultravioleta (UV)/ H_2O_2 , UV/ O_3 , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, aunque también se utiliza la degradación fotocatalítica con TiO_2/UV , Foto-Fenton. (Kuřić *et al.*, 2006; Garrido *et al.*, 2010; Ayodele *et al.*, 2012; Shimizu *et al.*, 2012; Babuponnusami y Muthukumar K.2012. Rusevova *et al.*, 2012).

Los procesos de oxidación avanzada utilizan una combinación de fuertes oxidantes como el ozono, el oxígeno, peróxido de hidrógeno, permanganato de potasio, cloro y ácido hipocloroso, peróxido de hidrógeno con catalizadores. Se han utilizado catalizadores que van desde sistemas homogéneos (uso de iones y complejos de Fe, Cu, Mo, Co, V y Cr,) hasta los heterogéneos (Fe y Cu soportados en carbón activado, aluminatos, silicatos y titania) estos tienen un alto estado de óxido-reducción (Garrido *et al.*, 2010; Muñoz, 2011; Trujillo *et al.*, 2012; Bokare y Choi*W, 2014.; Rahim *et al.*, 2014) . El peróxido de hidrógeno es un oxidante muy interesante dentro de los oxidantes convencionales más utilizados debido a que no produce compuestos tóxicos, su uso no genera precipitados y se descompone en agua y oxígeno que aumentan la biodegradabilidad del efluente. No es necesario un aporte de energía para activar el peróxido de hidrógeno, el tiempo de reacción es corto entre todos los procesos de oxidación avanzada; no hay limitación de transferencia de masa debido a su naturaleza catalítica (Trujillo *et al.*, 2012; Nidheesh and Gandhimathi, 2012).

1.6.1 Proceso Fenton

En el proceso Fenton, el peróxido de hidrógeno en presencia de catalizadores como el hierro mejoran la oxidación (Ecuación 1.3-1.4), generando radicales hidroxilo que reaccionan con los contaminantes y son capaces de degradarlos (Iurascu *et al.*, 2009; Babuponnusami y Muthukumar, 2012; Shimizu *et al.*, 2012; Camilo García *et al.* 2012; Nidheesh and Gandhimathi, 2012; Sun, *et al.*, 2013; Fan C. *et al.*, 2013).



Es un proceso que tiene la ventaja de producir simultáneamente la oxidación y coagulación química; consiste entonces en la oxidación por combinación del peróxido de hidrógeno con hierro (II) realizándose en medio ácido, que corresponde a la máxima relación de formación de radicales libres en el sistema $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+}$ donde el hierro se utiliza como catalizador, controlándose la concentración de peróxido de hidrógeno, la de hierro y el pH. El radical hidroxilo ataca a los compuestos orgánicos, esto causa la descomposición de estos compuestos consiguiéndose la eliminación del contaminante (Trujillo et al., 2011; Li B. and Zhu, 2014 Wang et al., 2014).

Se han desarrollado catalizadores con partículas de tamaño nanométrico con una elevada área superficial que puede acelerar la reacción Fenton sin necesidad de la radiación UV. Estos nanocatalizadores son muy reactivos debido a que los sitios activos se encuentran en la superficie. Como tales, tienen una resistencia a la baja difusión, y son fácilmente accesibles, a las moléculas de sustrato (Garrido *et al.*, 2010; Rusevova *et al.*, 2012; Choi y Lee 2012; Alireza Nezamzadeh-Ejhieh A. and Banan Z. (2012).).

En vista de los numerosos beneficios potenciales que se pueden obtener a través de su uso, los catalizadores basados en Nanotecnología, han sido objeto de una atención considerable en los últimos tiempos. En busca de nuevas alternativas para la remoción de contaminantes orgánicos, diversas investigaciones están recurriendo al uso de oxidaciones tipo Fenton y el uso de nanopartículas para las reacciones tipo Fenton.

Georgi y colaboradores (2010) realizaron un estudio donde utilizaron la zeolita-Fe como catalizadores para la oxidación con peróxido de tricloroetileno y metil terbutil-eter; probando que las zeolitas-Fe son catalizadores prometedores para la degradación oxidativa de contaminantes orgánicos en el agua usando peróxido. Vinita y colaboradores (2010) realizaron un estudio de la degradación del 2, 4,6-triclorofenol mediante una reacción tipo foto Fenton utilizando nanopartículas de ion férrico en flujo continuo, encontraron que la luz solar utilizando un luxómetro, aumenta la eficiencia para degradar el 2, 4,6-triclorofenol. Nezamzadeh-Ejhieh y Banan (2012) utilizaron un composito (zeolita/nanopartículas de CdS) para la degradación del colorante violeta de soluciones acuosas bajo radiación solar.

Por su parte Gu y colaboradores (2013) realizaron un estudio sobre la preparación de carbón activado basado en los lodos de aguas residuales para la adsorción de 2-naftol mediante el uso de reactivo de Fenton, se observó que la capacidad de adsorción fue de 111,9 mg / g en el carbono con 5% con pretratamiento de H₂O₂, mientras que sin ningún tratamiento el carbón mostró una capacidad de sorción de sólo 51,5 mg / g. Wang y colaboradores (2013) lograron la degradación del colorante verde malaquita utilizando extracto de té verde para sintetizar nanopartículas de hierro. Kim y colaboradores (2013) lograron la degradación del 96% de Pb en agua mediante un compuesto (Zeolita/Fe) teniendo una capacidad de 806 mg/g.

Legese H. y colaboradores (2015) utilizaron catalizadores heterogéneos sintetizados a base de encapsulación de hierro (III), níquel (II) y complejo de cobre (II) en zeolita, para la eliminación de colorantes azoicos. Logrando una eficiencia de remoción de 99, 87 y 96% utilizando hierro (III), níquel (II) y cobre (II) y como catalizador el H₂O₂.

Muchas aplicaciones se han enfocado a catalizadores nanotecnológicos, ya que la síntesis y las funciones de los materiales en el rango de nano escala produce mejoras significativas en los procesos industriales (Rusevova *et al.*, 2012). Además, la velocidad de reacción y la eficiencia de la mineralización de la reacción de Fenton se incrementan de manera significativa por la iluminación de la luz UV o visible La mejora se debe a la reducción continua de iones férricos a iones ferrosos bajo iluminación; la reacción de Fenton termina cuando se agota el peróxido de hidrógeno (Huang *et al.*, 2010; Choi y Lee, 2012; Sun *et al.*, 2013).

De esta manera, se espera que la nanotecnología sea una de las más importantes tecnologías en este siglo ya que ofrece varias soluciones a problemas como salud, medio ambiente, informática, entre muchas otras. Después de revisar la bibliografía se observa que nuestra propuesta de utilizar un material zeolítico modificado para la obtención de un compuesto de material zeolítico con nanopartículas de Fe-Cu (zeolita/Fe-Cu), para la sorción-Fenton, está sustentada en los antecedentes descritos, en los cuales no se reporta el uso de este tipo de compuesto. Por todo lo anterior, es posible que se lleven a cabo fenómenos de oxidación avanzada y de superficie activa en el compuesto, por lo cual, al combinar los dos métodos (oxidación-sorción) se espera que la remoción del colorante sea mayor al aplicar el material zeolítico modificado.

2

Justificación, Hipótesis y Objetivos.

2.1 Justificación

En esta investigación se propone utilizar la zeolita como sorbente e incorporando la aleación de Fe-Cu, en forma de nanopartículas; generando así un nuevo compuesto relativamente barato, con aplicación en el tratamiento de aguas residuales y de mantos acuíferos contaminados.

2.2 Hipótesis

El compuesto de material zeolítico y nanopartículas de Fe-Cu (zeolita/Fe-Cu) es un material funcional eficiente en la remoción de azul 1 de soluciones acuosas.

2.3 Objetivo General

Obtener y caracterizar el compuesto (zeolita/Fe-Cu) y llevar a cabo su evaluación en la remoción de azul 1 de soluciones acuosas.

2.3.1 Objetivos Específicos

- a) Modificar la superficie de un material zeolítico con FeCl_3 .
- b) Obtener el sistema nanoestructurado de Fe-Cu.
- c) Caracterizar las nanopartículas de Fe-Cu.
- d) Obtener el compuesto Ze-Fe (Fe-Cu)
- e) Caracterizar el compuesto mediante análisis por activación neutrónica, MEB-EDS, DRX, Área Superficial, IR, TGA, TEM y pHZ, antes y después del proceso remoción de colorante.
- f) Evaluar la capacidad de remoción del azul 1 mediante las cinéticas e isotermas de adsorción realizando experimentos por lotes con cada material adsorbente.
- g) Llevar a cabo una cinética e isoterma de sorción empleando los materiales compuestos en presencia de H_2O_2 y luz UV.
- h) Evaluar la cantidad de H_2O_2 en el proceso
- i) Evaluar el efecto del pH y la temperatura en la remoción del colorante.

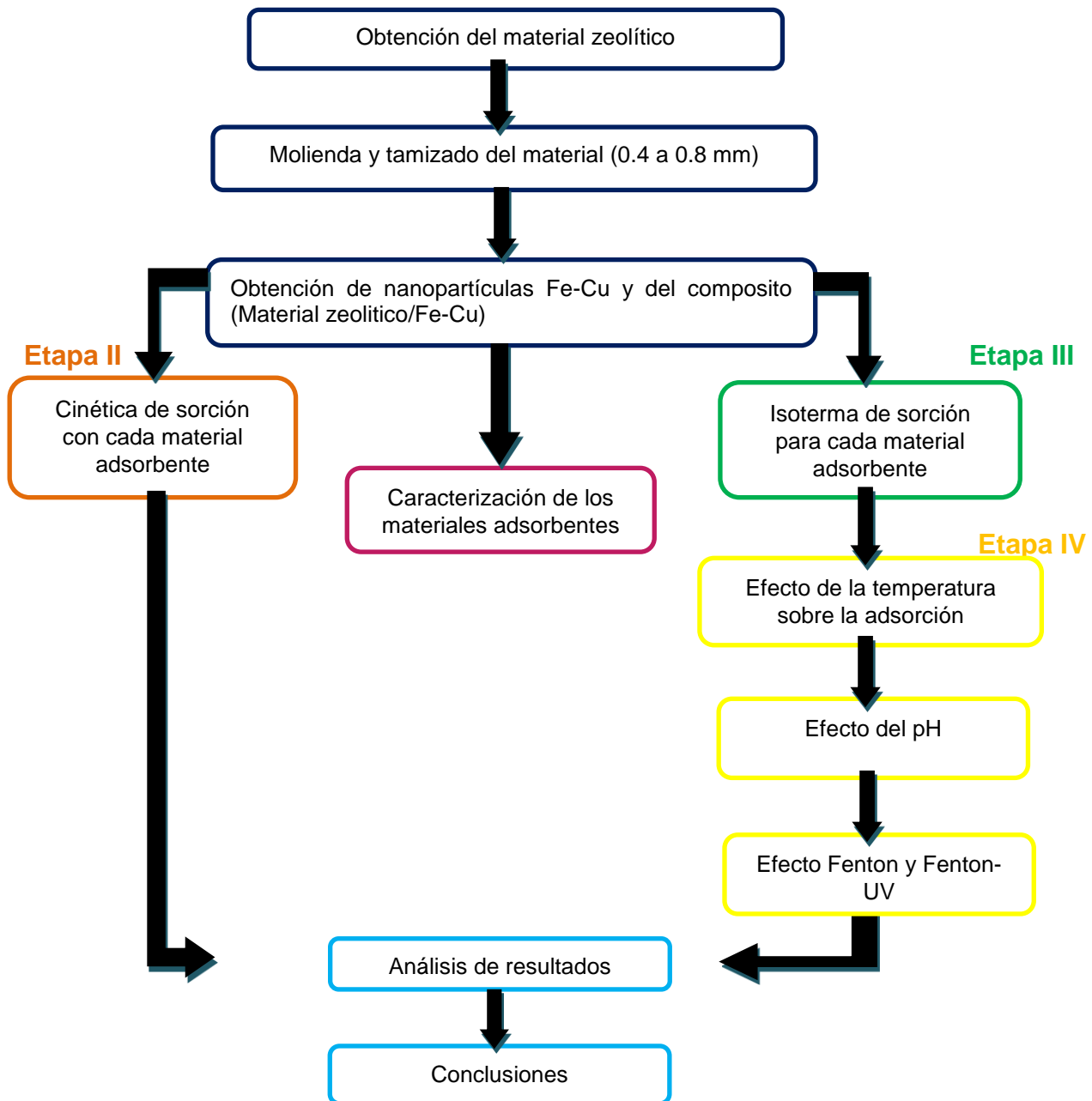
3

Desarrollo Experimental

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En el diagrama siguiente se muestran las etapas que se siguieron para el desarrollo de la parte experimental.

Etapa I



La metodología seguida para el desarrollo de este estudio se dividió en cuatro etapas. En la primera se obtuvo el material zeolítico, se acondicionó y modificó para la obtención del sistema nanoestructurado de Fe-Cu y el compuesto (Material zeolítico/Fe-Cu), y después se procedió a su caracterización fisicoquímica.

En la segunda etapa se realizó la cinética de adsorción variando el tiempo de contacto con el fin de obtener el tiempo en que se alcanza el equilibrio de adsorción.

En la tercera etapa se determinaron las isotermas de adsorción para obtener las capacidades máximas de adsorción en el equilibrio.

En la cuarta etapa se evaluó el efecto de la temperatura y el pH, en la remoción de azul 1.

Después se realizó el proceso Fenton donde se llevaron a cabo los procesos de remoción de azul 1 con la adición de H_2O_2 para la adsorción-oxidación. Finalmente se analizaron los resultados.

3.1 Obtención de los sorbentes

El material zeolítico empleado en este estudio se obtuvo de una mina de la zona de Villa de Reyes en el Estado de San Luis Potosí, México.

3.2 Molienda y tamizado de los materiales

Se trituró el material zeolítico manualmente y posteriormente se tamizó a diferentes tamaños de malla. Para los procesos de intercambio iónico se seleccionó un diámetro de partícula entre 0.8 mm (malla No. 20) y 1.0 mm (malla No.16). Posteriormente se almacenó en envases libres de humedad para su posterior uso.

3.3 Acondicionamiento y modificación del material zeolítico

Una vez que se realizó el tamizado de la zeolita natural, ésta se puso en contacto con 500 mL de una solución 0.5 N de cloruro de sodio (NaCl) para favorecer el intercambio de iones Na^+ . Dicho proceso se efectuó en condiciones de reflujo durante 3 h. Al término de este periodo se

separaron las fases y se agregaron otros 500 mL de NaCl a la zeolita, repitiendo el procedimiento durante 3 h más. Al finalizar el tiempo de reflujo, se procedió a enfriar, decantar y almacenar la solución de reflujo. La zeolita obtenida se lavó con agua destilada, para lograr la eliminación de cloruro, lo cual se verificó con la prueba de nitrato de plata (AgNO_3 al 1%). Después de este proceso, se dejó secar la zeolita a temperatura ambiente.

3.4 Acondicionamiento de la zeolita sódica con hierro

Después de acondicionar la zeolita con NaCl; se procedió a acondicionarla con cloruro férrico. Para esto se puso en contacto con 500 mL de una solución 0.1M de FeCl_3 , en condiciones de reflujo por un total de 10 h, se dividió en periodos de 5 h cada uno; al finalizar el tiempo de contacto, se realizaron lavados con 500 ml de agua destilada, hasta verificar la ausencia de cloruros en la solución residual, posteriormente se secó la zeolita a temperatura ambiente.

3.5 Sistemas nanoestructurados de Fe-Cu

La preparación de los sistemas nanoestructurados, se realizó por el método químico de reducción de sales metálicas (Ver sección siguiente).

3.6 Obtención del composito de material zeolítico/Fe-Cu

La obtención del composito se realizó llevando a cabo la formación de nanopartículas bimetalicas (Fe-Cu), mediante una reducción química in situ de las sales metálicas precursoras en presencia de la clinoptilolita.

La preparación de los sistemas nanoestructurados, se realizó por el método químico de reducción de sales metálicas. Se preparó el composito (Ze / Fe-Cu) (70/30% en peso) utilizando el método de reducción (Nairat et al. 2015). Se disolvieron 5.34 g de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en 25 mL de etanol/agua (4:1) y se mezclaron con 10 mL de una solución de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0.2 M. Posteriormente, se agregaron 1.5 g de clinoptilolita a la solución y se mezclaron con un agitador magnético durante 15 minutos. Una solución de NaBH_4 se preparó por separado disolviendo 2.54 g en 70 mL de agua desionizada, luego se añadió a la mezcla con agitación continua a una velocidad de adición constante de 0.5 mL/s. Después de la adición de borohidruro de sodio, la solución se mantuvo bajo agitación continua durante otros 15

minutos, luego se filtró y se lavó 3 veces con etanol absoluto. Finalmente, el material se secó a 90 ° C durante 6 h.

3.7 Caracterización de los materiales

El material zeolítico, el composito Ze-Fe(Fe-Cu), así como el sistema nanoestructurado Fe-Cu, fueron caracterizados antes y después del contacto con la solución de azul 1. Mediante MEB, TEM, DRX, IR, TGA, BET, pHz, y activación neutrónica.

3.7.1. Microscopía electrónica de barrido con microanálisis elemental

El material zeolítico, el composito Ze-Fe(Fe-Cu), así como del sistema nanoestructurado Fe-Cu fueron caracterizados por microscopía electrónica de barrido de alto vacío (MEB) y microanálisis elemental por espectroscopia de rayos-X de energía dispersa (EDS) para conocer la morfología y composición elemental de estas muestras, antes y después del proceso de sorción. Todos estos análisis se realizaron en un microscopio electrónico (JEOL 8810LVelectron).

3.7.2 Análisis por activación neutrónica

Las irradiaciones se realizaron en un reactor nuclear MARCA TRIGA III. Se usaron las referencias de la IAEA para calcular las concentraciones elementales, y los datos nucleares de los isótopos identificados en los espectros.

3.7.3 Espectroscopia de infrarrojo (IR)

El análisis por espectrofotometría infrarroja se realizó a temperatura ambiente en el rango de longitud de onda de 4000 a 400 cm^{-1} utilizando un espectrofotómetro Nicolet Magna IRTM 550 FTIR. La espectrofotometría infrarroja proporciona información sobre los grupos funcionales presentes en el material zeolítico.

3.7.4 Análisis termogravimétrico (TGA)

Para determinar el patrón de degradación térmica de los materiales se realizó un TGA, empleando un equipo TGA 51 TA, bajo una atmósfera de nitrógeno y una velocidad de calentamiento de 10° C/min, hasta llegar a una temperatura de 800°C

3.7.5 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Se usó un microscopio JEOL-2010 con un filamento de LaB6. Las muestras se suspendieron en una solución de 2-propanol manteniendo agitación durante 2 min en un equipo de ultrasonido; las muestras se analizaron utilizando un voltaje máximo de aceleración de 200kV. La técnica permite la determinación de la estructura, morfología y tamaño del sistema nanoestructurado Fe-Cu.

3.7.6 Difracción de rayos-X (XRD)

Los análisis se realizaron con un difractómetro SIEMENS D500 acoplado a un tubo de rayos-X con un ánodo de Cu. Los difractogramas obtenidos se compararon con los patrones de difracción de rayos-X. La difracción de rayos-X se emplea para obtener los patrones de difracción de los minerales antes y después del proceso de sorción, así como obtener información sobre su cristalinidad y su composición mineralógica.

3.7.7 Área superficial específica

El área superficial específica de los materiales sorbentes se determinó por el método de BET. Se utilizó un equipo BELSORP; las muestras fueron calentadas a 100 °C durante 2 horas antes de la determinación del área específica de las mismas.

3.7.8 Determinación del punto de carga cero (pH_z)

El punto de carga cero es el valor de pH para el cual la densidad de carga superficial neta es cero. Este experimento se realizó pesando 75 mg de muestra en frascos ámbar, se agregaron 25 mL de solución de NaCl (0.01 M) a diferente pH (1-12), ajustados con solución de HCl y/o NaOH (0.1 y 2.5 M). Se agitó durante 24 horas y transcurrido el tiempo se midió el pH final de cada muestra. Para encontrar el pH_z se graficaron los valores de pH iniciales contra los finales, sobre una línea de pendiente igual a uno y el cruce de ambas líneas es el punto de carga cero.

3.8 Métodos Analíticos

3.8.1 Espectroscopia de UV / Vis

Para la cuantificación del azul 1 en solución acuosa, se realizó un barrido en un espectrofotómetro UV/Vis Perkin-Elmer Lambda 10 con celdas de cuarzo, a longitudes de onda (λ) comprendidas entre 200 y 900 nm, para establecer la longitud de onda adecuada para analizar las muestras de azul 1.

3.8.2 Determinación de cantidad de H₂O₂

Para determinar la cantidad de H₂O₂ que se utilizó en los procesos, y para evaluar la influencia de esta dosis en el proceso de Fenton, se preparó una solución al 10% (v / v) de H₂O₂ (Merck) a partir de un 30% (v / v) solución reactiva de H₂O₂ (Merck). Luego, 1, 2, 3, 4 y 5 mL de esta solución se pusieron en contacto con 9, 8, 7, 6 y 5 mL de una solución azul 1 de 10 mg / L, y esta mezcla se puso en contacto con 100 mg. de zeolita férrica (Ze-Fe) durante 72 horas a 25 ° C. Estos experimentos se realizaron por duplicado.

3.9 Cinética del proceso de adsorción de azul 1

Para llevar a cabo la cinética de sorción en batch, se colocaron muestras de 100 mg de material adsorbente (zeolita, composito (Ze-Fe(Fe-Cu)) con una alícuota de 10 mL de solución de azul 1 con una concentración de 10 mg/L, colocados en viales de vidrio. Fueron agitados a diferentes tiempos de contacto entre las fases a 120 rpm, los experimentos se realizaron por duplicado. Una vez transcurrido el tiempo de contacto se separaron las fases, en las fases líquidas, se determinaron las concentraciones del azul 1 en solución, por medio de espectrometría UV/Vis para obtener el tiempo en el cual se alcanza el equilibrio cinético.

3.10 Isotherma del proceso de adsorción de azul 1

Este experimento relaciona la cantidad de contaminante sorbido por cada material vs. concentración en el equilibrio, para ello se prepararon diluciones de azul 1 cuyas concentraciones fueron de (10, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160 and 180 mg/L, y 10 mL de

cada dilución se pusieron en contacto con 100 mg de material adsorbente (zeolita, compuesto (Ze-Fe (Fe-Cu)). Fueron agitados a 120 rpm, los experimentos se realizaron por duplicado, el tiempo de contacto fue de acuerdo a la cinética de sorción. Posteriormente transcurrido el tiempo de contacto fueron separadas las fases, y se determinaron la concentración del azul 1 en solución por medio de espectrometría UV/Vis.

3.11 Efecto de la temperatura sobre la adsorción de azul 1

Se realizaron experimentos colocando en contacto 100 mg de material adsorbente (zeolita, compuesto (Ze-Fe(Fe-Cu)) con 10 mL de solución de azul 1 de 10 mg/L y agitando a 120 rpm a temperatura de 30,40 y 50°C. Cada una de las soluciones se ajustó al pH 5. Posteriormente fueron separadas las fases, y se determinó la concentración del azul 1 en solución por medio de espectrometría UV/Vis.

3.12 Efecto del pH sobre la adsorción azul 1

Se realizaron experimentos colocando en contacto 100 mg de material adsorbente (zeolita, compuesto (Ze-Fe(Fe-Cu)) con 10 mL de solución de azul 1 de 10 mg/L (diferentes pHs) a diferentes valores de pH (3, 5, 7 y 9) y agitando a 120 rpm. Posteriormente fueron separadas las fases, y se determinó la concentración de azul 1 en solución por medio de espectrometría UV/Vis.

3.13 Efecto Fenton

Para el Efecto Fenton se realizaron experimentos colocando 100 mg de material adsorbente (zeolita, compuesto (Ze-Fe(Fe-Cu)) con 8 mL de solución de azul 1 de 10 mg/L (a pH 5) y 2 mL de H₂O₂ al 10% y agitando a 120 rpm. Las fases fueron separadas y se determinó la concentración de azul 1 en solución por medio de espectrometría UV/Vis, y se cuantificó la concentración de azul removido.

3.14 Efecto Fenton-UV

El caso del Efecto Fenton–UV se realizaron experimentos colocando 100 mg de material adsorbente (zeolita, composito (Ze-Fe(Fe-Cu)) con 2 mL de H₂O₂ al 10% y 8 mL de solución de azul 1 de 10 mg/L (a pH 5); se agitaron a 120 rpm, colocándolas en una cámara con una lámpara de luz UV de 6 W. Las fases fueron separadas y se determinó la concentración de azul 1 en solución por medio de espectrometría UV/Vis, y se cuantifico la concentración de azul removido.

4

Resultados y Discusión

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Artículo publicado

From: "Desalination and Water Treatment (onbehalfof@manuscriptcentral.com)" <onbehalfof@manuscriptcentral.com>

To: marcos.solache@inin.gob.mx

Cc: samantha_pinedo@yahoo.com.mx, vsanchezm@uaemex.mx, edithgs77@yahoo.com.mx

Date: Sun, 16 Dec 2018 14:15:56 +0000

Subject: Desalination and Water Treatment - Decision on Manuscript ID TDWT-2018-0780.R2

16-Dec-2018

Ref.: TDWT-2018-0780.R2

"Efficient removal of brilliant blue by clinoptilolite tuff modified with Fe³⁺ and Fe-Cu nanoparticles"

Desalination and Water Treatment

Dear Dr Solache-Rios:

We are pleased to accept your paper in its current form which will now be forwarded to the publisher for copy editing and typesetting. You will receive the proofs in due course.

Attached please find the copyright form. Please email the signed form promptly to deswaterjournal@gmail.com.

Thank you for your contribution to Desalination and Water Treatment and we look forward to receiving further submissions from you.

We have waived the publication fee for you as a 'Thank you' for reviewing for us frequently.

With best regards,

Miriam Balaban

Editor, Desalination and Water Treatment

www.deswater.com

Efficient removal of brilliant blue by clinoptilolite tuff modified with Fe³⁺ and Fe–Cu nanoparticles

S. Pinedo-Hernández^a, V. Sánchez-Mendieta^{a,b}, E. Gutiérrez-Segura^a, M. Solache-Ríos^{c,*}

^aUniversidad Autónoma del Estado de México, Facultad de Química, Paseo Colón esq. Paseo Tollocan, S/N. C.P. 50180, Toluca, México, emails: samantha_pinedo@yahoo.com.mx (S. Pinedo-Hernández), vsanchezm@uaemex.mx (V. Sánchez-Mendieta), eegutierrez@uaemex.mx (E. Gutiérrez-Segura)

^bCentro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, Carretera Toluca-Ixtlahuaca Km. 14.5, Tlachaloya, Toluca, Estado de México, México

^cInstituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Departamento de Química, Carretera México-Toluca S/N La Marquesa, C.P. 52750, Ocoyoacac, México, Tel. +52 5553297200 Ext. 2280; email: marcos.solache@inin.gob.mx

Received 10 April 2018; Accepted 16 December 2018

ABSTRACT

Ferrio-modified zeolitic tuff (Ze-Fe) and a composite of that modified zeolite bearing Fe–Cu nanoparticles (Ze-Fe(Fe–Cu)) were investigated for the removal of brilliant blue. The composite was synthesized by *in-situ* reduction of Fe and Cu salts using borohydride. Both materials were characterized by BET, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy (TEM), and infrared spectroscopy. TEM demonstrated that nanostructures of Fe–Cu (11.70–15.85 nm) were successfully dispersed on the zeolitic tuff. Batch experiments showed that the adsorption of dye is more favorable for Ze-Fe(Fe–Cu) than Ze-Fe; the kinetic adsorption data followed the second-order kinetic model. The results also showed that the removal of the dye was the highest between pH 3 and 5 for both materials. The removal of brilliant blue was 87.02% for Ze-Fe(Fe–Cu) and 75.29% for Ze-Fe. The ΔH° values of 52.60 kJ/mol for Ze-Fe and 126.29 kJ/mol for Ze-Fe(Fe–Cu) indicated that the adsorption processes are endothermic for both materials.

Keywords: Brilliant blue; Adsorption; Zeolite; Nanoparticles

AQ1

1. Introduction

Dyes are one of the major groups of pollutants found in wastewaters, about 700,000 t of dyes are produced annually and about 20% is discharged from industry without a treatment. Azo, anthraquinone, sulfur, indigoid, triphenylmethane, and phthalocyanine are the dyes mostly used in the industry [1]. Studies on the treatments of wastewater-containing dyes have been an important area of research in recent years [2]. One important dye used in the industry is brilliant blue (Food blue No. 1, Erioglaucina, E133 (dye), C.I. Acid blue 9, CI Food blue 2, C.I.: 42090, molecular formula: C₂₂H₁₄O₆N₂S₂Na₂, wt.: 792.85 g/mol, pk_a: 5.83, 6.58)

[3–6]; it is a weak acid organic molecule with polar and nonpolar components. Anionic molecules can bind to anion exchange sites of different adsorbents [7].

Dyes in natural water reduce light penetration which can modify the photosynthetic activity. Also, many dyes are toxic, carcinogenic, and mutagenic [8]. A wide range of methods have been developed to remove dyes from wastewaters, such as adsorption on organic or inorganic matrices, chemical precipitation, flocculation and coagulation, oxidation by chlorine, ozone electrolysis, electrochemical and microbiological treatments, etc. Some dyes are not completely removed from wastewater because most dyes are not amenable to common chemical, physical, or biological treatments due to their chemical stability, thus causing dangerous accumulation in the environment [9,10].

* Corresponding author.

Removal of brilliant blue by modified zeolitic materials

S. Pinedo-Hernández¹, V. Sánchez-Mendieta¹, E. Gutiérrez-Segura¹, M. José Solache-Ríos²

¹Universidad Autónoma del Estado de México, Facultad de Química. Paseo Colón esq. Paseo Tollocan, S/N. C.P. 50180, Toluca, México;

²Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Departamento de Química. Carretera México-Toluca S/N, km. 36.5. La Marquesa Ocoyoacac, Apartado Postal 18-1027, México DF. Tel. +52 5553297200x2271

Abstract

Ferric modified zeolitic tuff (Ze-Fe) and a composite of that modified zeolite bearing Fe-Cu nanoparticles (Ze-Fe(Fe-Cu)) were investigated for the removal of brilliant blue. The composite was synthesized by *in-situ* reduction of Fe and Cu salts using borohydride. Both materials were characterized by BET, XRD, SEM, TEM, and IR spectroscopy. TEM demonstrated that nanostructures of Fe-Cu (11.70-15.85 nm) were successfully dispersed on the zeolitic tuff. Batch experiments showed that the adsorption of dye is more favorable for Ze-Fe(Fe-Cu) than Ze-Fe, the kinetic adsorption data followed the second-order kinetics model ($R^2 = 0.94$). The results also showed that the removal of the dye was highest between pH 3 and 5 for both materials. The removal of brilliant blue was 87.02 % for Ze-Fe(Fe-Cu) and 75.29 % for Ze-Fe. The ΔH° values of 52.60 kJ/mol) for Ze-Fe and 126.29 kJ/mol) for Ze-Fe(Fe-Cu) indicated that the adsorption processes are endothermic for both materials.

Introduction

Nowadays, organic dyes are one of the major groups of pollutants found in wastewaters produced from different industries. It is estimated that around 700,000 tons of dyes are produced annually around the world; about 20% is discharged as industrial wastes without a previous treatment. The chemical types of dyes utilized more frequently in the water industry are azo, anthraquinone, sulfur, indigoid, triphenylmethane and phthalocyanine [1] (Nezamzadeh-Ejhieh A. and Banan Z., 2012). The effluents arising from these industries cause great concern owing to their negative impact on the environment. Treatment of residual effluents containing dyes have been a very active area of research in recent times [2] (Rathinam A. et al., 2006). The brilliant blue Brilliant Blue (Azul brillante FCF, Azul 1 FD&C, Food blue No. 1, Erioglaucina, E133 (dye), C.I. Acid blue 9, CI Food blue 2, C.I.: 42090), molecular formula: $C_{37}H_{34}O_9N_2S_3Na_2$, wt: 792.85 g/mol, λ_{max} : 630 nm, pK_a : 5.83, 6.58). [3-7] (Flury y Flühler, 1995; Mittal, 2006; Directiva, 2008; Ni et al., 2009; EPA, 2017)

($C_{37}H_{34}N_2Na_2O_9-S_3$; M.W. = 792.85) is a weak acid organic molecule with polar and non-polar components, which may lead to a complex sorption behavior, its negative charge arises from sulphonic acid groups, thus, depending on pH, the dye is either neutral or dissociated to a mono or divalent anion. The anionic molecule can bind to anion exchange sites such as the edges of clay minerals or hydrous oxide surfaces [8] (Morris et al., 2008).

The presence of dyes in water reduces light penetration which can in turn modify the photosynthetic activity. Also, many dyes, or their metabolites, have toxic effects; carcinogenic, mutagenic and teratogenic effects on aquatic life and humans [9] (Akgül, 2014). A wide range of methods has been developed to remove dyestuffs from wastewaters, such as adsorption on organic or inorganic matrices, chemical precipitation, flocculation and coagulation, oxidation by chlorine, ozone electrolysis, electrochemical, microbiological treatments, etc. Some dyes are not completely removed from wastewater because, most dyes are not amenable to common chemical, physical or biological treatments due to their chemical stability, thus causing dangerous accumulation in the environment [10,11] (Chen et al., 2010; Nezamzadeh-Ejhieh et al., 2012; Arabpour et al., 2015). Adsorption is one of the processes, which is widely used in wastewater treatments. The removal of dyes and other organic pollutants from industrial wastewater is considered an important application of the adsorption process using suitable adsorbents. Some of the main adsorbents used in different processes are: silica gel, alumina, zeolites, activated carbon, sawdust, peat, lignite, red mud [12] (Gupta and Suhas, 2009). Though activated carbon demonstrates high potential to remove dyes, its high initial cost, coupled with problems associated with regeneration/reuse have generated researches to look for other alternatives [2] (Rathinam et al., 2006). Studies with clinoptilolite as adsorbent demonstrate its efficiency as a dye removal material [13] (Zanin et al., 2016).

Among different supports, zeolites are considered to be important owing to their special properties such as: unique nanoscale pores, thermal stability, hydrophobic and hydrophilic properties, eco-friendly nature and ion exchange properties which could be used in efficient removal systems [1] (Nezamzadeh-Ejhieh A. and Banan Z., 2012). Zeolites are crystalline aluminosilicates with cavities in the range from one to several tens of nanometers depending on the type of aluminosilicates frameworks, Si/Al ratio and ion exchange cations; clinoptilolite is the most abundant zeolite in nature. It has a monoclinic framework consisting of a ten-membered ring (7.5×3.1 Å) and two eight member rings (4.6×3.6 Å, and 4.7×2.8 Å). [14] (Nezamzadeh-Ejhieh and Moeinirad 2011). The three-dimensional crystal structure of zeolite contains two-dimensional channels which embody some exchangeable cations such as Na⁺, K⁺, Ca²⁺ and Mg²⁺. These cations can be exchanged with organic or inorganic cations from a solution [15] (Armagan et al., 2003)

It is well-known, through surface functionalization, the properties of the zeolite's external surfaces can be tailored for specific applications. These modifications can change the physicochemical properties of the zeolites and the resulting modified materials can be used for a variety of applications such as ion-exchange, adsorption, catalysis, etc. [9] (Akgül, 2014). Efforts have been made to develop heterogeneous catalysts, such as Fe-treated laponite, iron exchanged zeolite, and iron-loaded resin. Many researchers have reported that pillared clays intercalated with iron cations have been used as active heterogeneous catalysts in decoloration and mineralization of dyes [10] (Chen, et al., 2010)

Modified zeolites exchanged with metals such as Fe, Cu, Mn, Ca and Ba have been reported to be more efficient under mild conditions (low temperatures and pressures) with less by-products. Zeolites have open structures, which makes them capable of exchanging cations including iron. Additionally, cations like iron and copper are not likely to leach out since they are strongly attached to the zeolite network with chemical bonds and within the pores [16] (Haji S. et al., 2015)

Nanoparticles of metals and metal oxides have been extensively used as catalysts in many organic reactions because of their high surface area and facile separation. Nanoparticles are intrinsically unstable and often tend to form agglomerates to reduce the energy associated with the high surface area/volume ratio because of their small sizes. Consequently, it is beneficial to develop the nano sized particles on a matrix, in order to obtain a better dispersion of the particles. Recently, several methods for the preparation of nanoparticles have been developed, such as thermal decomposition,

coprecipitation from solution and laser pyrolysis, microwave plasma, electrochemical synthesis, sol-gel method, and mechanical activation, by using microemulsion and other methods [17] (Dutta et al., 2010)

Nanoscale iron particles are recently gaining great interest in environmental remediation, one of the applications in this regard is the removal of organic pollutants from aqueous solutions. Iron nanoparticles can be used as catalyst for the degradation of aqueous organic solutes because the nano-scale size offers high surface area and reactivity. Iron nanoparticles can be readily synthesized using sodium borohydride, as a reducing agent. Various chemical and physical methods are being applied to obtain iron nanoparticles of specific sizes and morphologies; iron nanoparticles are being synthesized in the presence of supporting inorganic material [18] (Shahwan et al., 2011). In recent years, the use of heterogeneous catalysts based on metal nanoparticles immobilized on materials like natural zeolites has attracted great attention. The use of zeolites with metal nanoparticles have produce, more active catalysts due to their pore sizes, which are comparable to the sizes of the reacting molecules, and their significant surface areas. Therefore, they behave as selective adsorbents as well as *in-situ* oxidation catalysts [16,19,20] (Haji et al., 2015; Legese Hailu et al., 2015; Radomskii et al., 2015).

Previous studies have shown that a Fe/Cu bimetallic material was a promising adsorbent for the removal of toxic organic matter from wastewater and it was proposed as a cost-effective pretreatment process. Studies suggested that Cu planted on the iron surface (Fe/Cu bimetallic particles) could accelerate the corrosion of Fe and the generation of $[H^+]$ in the absence of dissolved oxygen (DO). However, the influence of DO was not clear and little information on the performance under oxic conditions is known. DO can enhance the generation of hydroxyl ions and improve the formation of iron hydroxides [21] (Sun et al., 2016). Recently, it has been found that Fe/Cu bimetallic particles prepared by deposition of Cu^0 on the surface of Fe^0 and chemical reduction method, can enhance rates of pollutants reduction due to the high potential difference (0.78 V) between Cu and Fe [22] (Ren et al., 2016). Clinoptilolite is, in addition, a potential heterogeneous catalyst, only a few studies concerning the application of Cu-containing clinoptilolite in heterogeneous catalyzed reactions have been reported [23] (Pérez et al., 2012). However, no studies have been reported on the application of Fe-Cu in heterogeneous catalyzed reactions.

In the present work the application of a composite and a modified zeolite for the adsorption of a dye is reported. The introduction of Fe-Cu nanoparticles to zeolites changes their properties of adsorption. The brilliant blue adsorption behavior was evaluated with both a ferric zeolite materials (Ze-Fe) and a composite (Ze-Fe (Fe-Cu)).

2. Material and methods

2.1 Materials

The clinoptilolite-rich tuff was obtained from Villa de Reyes, State of San Luis Potosí, Mexico, it was milled and sieved. The grain size used was between 0.8 and 1.0 mm. The zeolitic (Ze) material was treated with a hydrochloric solution and shacked for 4 h (50 g of material with 500 ml of 0.5 M HCl solution). Afterwards, the zeolitic material was washed with distilled water until no presence of chloride ions was observed in the washing solution tested with silver nitrate. The acid-treated zeolitic tuff (Ze-HCl) was then dried at room temperature. Fe-zeolitic tuff (Ze-Fe) was prepared by following the method reported elsewhere [24, 25] (Gutiérrez et al. 2009; Solache-Ríos et al. 2010) by refluxing 47.5 g of zeolitic tuff (Ze-HCl) with 500 ml of 0.1 M $FeCl_3$ ·solution and left for 5 hours. This procedure was carried out twice with fresh solution. The weight of the zeolitic

material decreased after each conditioning; this behavior could be attributed to the removal of fine particles during the processes.

2.2 Preparation of Ze/Fe–Cu composites

Composite of iron and copper nanoparticles supported on clinoptilolite (Ze/Fe–Cu) (70/30% wt% ratio) were prepared using the reduction method [26] (Nairat et al., 2015). 5.34 g of $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ were dissolved in 25.0 mL of ethanol/water (4:1) and mixed with 10 mL of a 0.2 M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ solution. Subsequently, 1.5 g of clinoptilolite (Ze-Fe) were added to the solution and mixed with a magnetic stirrer for 15 min. NaBH_4 solution was prepared separately by dissolving 2.54 g in 70.0 mL deionized water, then it was added to the mixture under continuous stirring at a constant addition rate of 0.5 mL/s. After borohydride addition, the solution was kept under continuous stirring for another 15 min then filtered and washed 3 times with absolute ethanol. Finally, the material was dried in the oven at 90 °C for 6 h.

2.2 Characterization

2.2.1 Scanning electron microscopy

The materials were mounted directly on the holders and then observed at 10 and 20 kV in a JEOL JSM-5900-LD electron microscope. The microanalysis was done with an energy X-ray dispersive spectroscopy (EDS) system.

2.2.2 X-ray diffraction (XRD)

Powder diffractograms of the materials were obtained with a Bruker D8 Advance diffractometer coupled to a copper anode X-ray tube, operated with an accelerating voltage of 30 kV, with Bragg–Bretano chamber, and current emission of 25 mA. The conventional diffractograms were compared with the Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS).

2.2.3 IR spectroscopy

The IR spectra in the 4,000–500 cm^{-1} range were recorded at room temperature using an IR Prestige-21 Shimadzu. Samples were prepared following the standard KBr pellets method.

2.2.4 Transmission electron microscopy

Composite Ze(Fe-Cu) were suspended in 2-propanol using an ultrasonic instrument. TEM samples were prepared by placing a drop of the alcoholic suspension on carbon-coated copper grids. TEM observations were performed on a transmission electron microscope JEOL-2010, operated at an accelerating voltage of 200 kV equipped with a LaB6 filament.

2.2.5 Specific surface areas (BET)

The BET specific surface areas were determined by standard multipoint techniques of nitrogen adsorption, using a Micromeritics Gemini 2360 instrument. The samples were heated at 373°K for 2 h before specific surface areas were measured.

2.2.6. Zero charge point Aliquots of a 0.01 M NaCl solution were adjusted between pH 1 and 12 by adding 0.1 M HCl or NaOH solutions. Aliquots were left in contact with each adsorbent for 24 h, then the samples were centrifuged, decanted, and pH was analyzed in the remaining liquid phases with a Hanna Instruments HI2550 Ph/ORP pH meter.

2.3. Adsorption kinetics

Kinetic removal of brilliant blue dye by the zeolitic tuff (Ze), acid-treated zeolitic tuff (Ze-HCl), iron modified zeolitic tuff (Ze-Fe) and the composite Ze(Fe-Cu), was performed as follows: samples of 100 mg of each adsorbent and 10 mL aliquots of a 10 mg/L solution (pH 5.8) were placed in centrifuge tubes and shaken for different time intervals (5, 15 and 30 min, and 1, 3, 5, 7, 24, 48 and 72 h) at 120 rpm at 25°C. Later, the samples were centrifuged and decanted; the experiments were carried out in duplicate. The brilliant blue dye concentrations in the solutions were determined by using a UV/Vis Genesys 10S spectrophotometer analyzer, with $\lambda=630$ nm. The pH of each solution was measured before and after the treatments.

2.4 Sorption isotherms

100 mg samples of each adsorbent (Ze, Ze-HCl, Ze-Fe and Ze(Fe-Cu) composites), were put in contact with 10 ml of different concentrations of brilliant blue dye solutions (10, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160 and 180 mg/l) for 72 h at 25°C, the samples were centrifuged and decanted. Dye concentrations were determined in the liquid phases as described above, and the pH was measured in each solution. The experiments were performed in duplicate.

equilibrium sorption capacity was calculated using Eq. (1):

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{M} \quad (1)$$

where q_e (mg/g) is the equilibrium sorption capacity, C_o and C_e are the initial and equilibrium concentration (mg/L) of brilliant blue, respectively, V (L) is the volume and M (g) is the weight of adsorbent.

The percentage removal (%) of dye was calculated using the following equation:

$$Removal (\%) = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} 100 \quad (2)$$

2.5 Effect of pH

In order to check the effect of pH on brilliant blue uptake by the different sorbent materials, experiments were carried out by putting in contact 10 mL aliquots of a 10 mg/L solution of brilliant blue at pH between 1 and 12 and 100 mg of each adsorbent. The pH values of the solutions were adjusted by adding 0.1 M HCl or NaOH solution. The solutions were shaken for 72 h; the samples were centrifuged and decanted. The pH was measured in the remaining liquid phases with a Hanna Instruments HI2550 pH/ORP pH meter and dye concentrations were determined as above by UV-Vis. The experiments were performed in duplicate.

3. Results and discussion

3.1. Characterization of the adsorbent

3.1.1 Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM)

The morphology, particle size and elemental analysis of Ze-Fe and Ze-Fe (Fe-Cu) were studied by scanning electron microscopy and the corresponding SEM photographs are presented in **Fig. 1(a-c)**. The crystallites of the zeolite have well defined cubic shapes, which are characteristic morphologies of the clinoptilolite. [27] (**Mumpton and Clayton, 1976**). **Fig. 1** shows the composite with Fe-Cu nanoparticles embedded on the surface of the matrix. The Fe-Cu particles are distributed as agglomerates; the surface is relatively rough in comparison with the original sample. The EDS analysis was carried out in different areas for each adsorbent material (Ze, Ze-HCl, Ze-Fe and Ze-Fe(Fe-Cu)). The main elements found of the adsorbent materials were O, Na, Mg, K, Ca, Fe, Al, Si (Table 1), Na, Mg, K and Ca are the extra framework cations that compensate for the deficiency of negative charge in the zeolite network [28,29] (**D.W. Breck, 1974; Tsitsishvili G., 1992**). Ca, Na and K concentrations decreases after treating the zeolitic tuff with FeCl₃. Treatment with HCl removes impurities that block the pores, progressively the cations are exchanged by H⁺ to get the H-form, and finally dealuminates the core zeolite structure creating secondary pores and the pore size and surface area increase [30] (**Motsa M.M., et. al, 2011**). Na and Ca atoms were replaced by H⁺ or Fe since the content of this last element was highest in the Fe-zeolitic tuffs, and as a result, it might have induced oxidation processes. [31] (**Doula 2007**). The presence of iron in the zeolite may be located differently: as high spin Fe³⁺ in framework tetrahedral sites, in extraframework octahedral sites as free Fe(H₂O)₆³⁺, and as high spin Fe²⁺ in octahedral coordination in extraframework sites or in another aluminosilicate sites associated with the zeolite. Iron is also found as magnetite component in the zeolite rocks [32] (**Xingu-Contreras et al., 2016**). **Trgo and Perić (2003)** [33] have shown that the amphoteric nature of hydroxyl surface groups (=Al/Si)-OH can lead to the formation of sites with different energies, this effect increases the number of possible adsorption locations. It can be observed that the results of the EDS before and after the adsorption experiments are similar; however, the content of Cu increases slightly. The mineralogical composition persisted in the treated forms of clinoptilolite, confirming that the conditioning mainly affects the concentrations of exchangeable ions without causing significant alterations in the network of the zeolite; these findings are corroborated by the work done by [34] **Pinedo-Hernández (2007)**.

The morphology of the nanoparticles on the zeolite network was characterized by TEM. The TEM image in Fig.1(g-i) confirms that the dimensions of the Fe-Cu particles remained in the nano regime during the different treatments, the size distribution shows particles that vary between 11.70 nm and 15.85 nm and the TEM image reveals spherical particles (core-shell) as the main morphology, connected in strings of pearls or agglomerates of different sizes. The formation of iron oxide particles and copper oxide is confirmed from the diffraction measurements, indicate that the iron oxide particles were deposited on the surface of the zeolite matrix. The TEM images Fig. 1(g-i) shows the different sizes of the nano particles found.

3.1.2. IR Spectroscopy

The infrared spectra obtained from the samples of the natural zeolitic rock and the acidic zeolite rock were similar, only slight changes in the percentage of transmittance were observed. The zeolite samples chemically treated with iron shows no differences in the location of the vibrations with respect to the unmodified material. The absorption peaks observed are assigned mainly to asymmetric and symmetric stretching, which are the characteristics of this kind of material [23]

(Breck 1974). The IR spectrum of the different zeolitic materials shows bands at 1640 cm^{-1} corresponding to O-H bands of the adsorbed water molecules. The absorption band at 3400 cm^{-1} arises from stretching vibrations of O-H bands and increased considerably when the zeolitic material was treated with Fe^{3+} , this change could indicate an increment of the hydroxyl groups, which means the formation of additional Brønsted acid sites. In addition, a broadening of the absorption band at $1000\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ was observed due to the incorporation of Fe^{3+} into the zeolite structure. Furthermore, peaks corresponding to typical frequencies of Fe-O ($490, 599, 1370$ and 1580 cm^{-1}) were not observed, probably due to the overlap of these peaks with the characteristic peaks of the zeolite. [9] (Akgül M. 2014). Other bands corresponding to the structure of the zeolite were observed at 1040 cm^{-1} , and $1089\text{--}1087\text{ cm}^{-1}$ related to Si-O-Si asymmetric stretching vibration, Al-O-Si and A-O stretching vibrations. Also, band located in the ranges from 606 to 798 cm^{-1} and from 479 to 600 cm^{-1} are related to the stretching vibrations of zeolite framework. Peaks located at about 1500 and 2000 cm^{-1} are from non-zeolitic impurities which disappeared after successive acid-washing (with dilute HCl) of natural clinoptilolite [35,36] (Bahrami and Nezamzadeh-Ejhih 2014; Zabihi-Mobarakeh and Nezamzadeh-Ejhih A. 2015). When a transition metal cation enters a zeolitic network by ion exchange process, only slight changes occur in the peaks located on the right side of the Si (Al)-O bands because the introduction of these cations into the zeolite structure does not cause a significant change in the zeolite network [28] (Breck 1974). The spectra are very similar to those reported in the literature [37,38] (Gutiérrez-Segura et al., 2012, Montes-Luna et al., 2015), where slight changes in the bands due to the modifications and high crystallinity of the zeolite was observed.

3.1.3. Specific surface areas (BET)

The BET specific surface areas for the untreated, acid, Fe modified zeolitic materials, and composite (Ze-Fe (Fe-Cu)) samples were $37.6, 190.1, 220.3$ and $120.1\text{ m}^2/\text{g}$, respectively. The specific surface area of the material treated with HCl increases because HCl removes impurities that block the pores [30] (Motsa M. et. al, 2011). The specific surface area increased when the sample was treated with iron chloride and decreased with the addition of nanoparticles of Fe-Cu. This suggests the presence of non-crystalline iron formations located at cationic positions in the zeolite channels, as well as the formation of iron complexes outside the cell, which makes the material more amorphous than the source material [31] (Doula, 2006). The specific surface areas of this materials are higher than the values reported in the literature for this kind of adsorbents [24,39] (Gutiérrez-Segura,2009; Jimenez- Cedillo et al, 2009).

3.1.4 Point of zero charge

Point of zero charge (pHpzc) is a concept relating to adsorption phenomenon and defined as the pH at which the surface of the catalyst is uncharged [36] (Zabihi-Mobarakeh and Nezamzadeh-Ejhih, 2015). In aqueous solution, at pH higher than pHpzc, the catalyst surface is negatively charged and thus the adsorption of cations is favored. At pH lower than pHpzc, the adsorbent surface is positively charged and thus the adsorption of anions is favored [36] (Zabihi-Mobarakeh and Nezamzadeh-Ejhih, 2015). The values obtained for pHpzc were 1.9 and 2 for Ze-Fe and Ze-Fe (Fe-Cu), respectively.

3.1.5. X-ray diffraction (XRD)

Figure 3 shows the diffractograms corresponding to the natural zeolite clinoptilolite tuff (Ze), the iron modified zeolite (Ze-Fe) and the iron modified zeolite treated with the Fe-Cu nanoparticles (Ze-Fe (Fe-Cu)), the diffraction patterns obtained were compared with that of clinoptilolite (JCPDS 01-089-7538) and quartz (JCPDS 03-065-0466). The diffractograms obtained revealed the presence of clinoptilolite and mordenite, similar results have been reported in the literature for clinoptilolite type zeolites from other natural sources [29,24,38] (Tsitsishvili et al., 1992; Gutierrez-Segura et al., 2009; Montes-Luna et al., 2015). These results suggest that there were not any notable change in the structure of clinoptilolite after it was treated with hydrochloric acid and iron chloride solutions, since new peaks or displacements were not observed. The powder diffraction analysis of natural clinoptilolite showed that clinoptilolite and quartz are the main mineral phases. The mineralogical composition persisted after treatments, confirming that the conditioning mainly affects the concentrations of interchangeable ions without causing significant structural alterations within the tetrahedral nucleus; similar behaviors have been observed by Motsa et al. (2011) [30]. Changes in peak intensities are attributed to the different processes to which the zeolite rock was subjected.

The XRD diffractograms of the zeolitic materials show characteristic peaks at 2θ of 9.876, 11.184, 13.066, 17.357, 19.099, 22.357, 22.493, 23.213, 23.817, 25.061, 25.366, 26.057, 31.361 and 36.152 which are similar to the XRD data of crystalline structure of clinoptilolite corresponding to the data [JCPDS No. 70-1859] and the literature [30,9,40]. (Motsa Machawe et al., 2011; Akgül M. (2014; Sharafzadeh S. and Nezamzadeh-Ejhih, 2015). The Ze-Fe (Fe-Cu) diffractogram indicates the presence of $\text{Fe}_{1.966}\text{O}_{2.963}$ as shown in 2θ in 11, 31, 35 which also correspond to those reported by Nairat et al. (2015) [26] Also the diffraction peaks at 44.5 and 64.5 correspond to the presence of $\text{Cu}_3\text{Fe}_{17}$ and indicate that it was deposited on the surface of the material. The average size of the crystals was determined based on the width of XRD peak, the Bragg angle using the Scherrer equation [41,40,42] (Bahrami M. and Nezamzadeh-Ejhih A. 2014; Sharafzadeh S. and Nezamzadeh-Ejhih, 2015; Jafari S. and Nezamzadeh-Ejhih A. 2017):

$$d = 0.9\lambda / \beta \cos\theta \quad (3)$$

where d is the mean diameter of the crystal, λ the wavelength of the X-rays (Cu K α radiation $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ used), β the line of the excess width of the diffraction peak in radians and θ is the Bragg angle in grade, and k is a constant, 0.89. The mean Ze-Fe (Fe-Cu) size was estimated to be about 19.12 nm for CuO and 46.40-87.04 for FeO.

3.2. Effect of contact time

3.2.1 Sorption kinetics

Batch kinetic tests were performed with the aim of determining the time necessary to achieve equilibrium between the adsorbate and the adsorbent. The kinetic results are presented as removal percent of the brilliant blue from the liquid phase as a function of time. The dye removal kinetics of Ze-Fe was compared with Ze-Fe(Fe-Cu) the results are shown in Fig 4. There was a significant high adsorption in the first 5h for Ze-Fe(Fe-Cu) and 7 h for Ze-Fe and the adsorption rate decreased

up to equilibrium was researched. Equilibrium uptake of brilliant blue was attained in 72 h; this can be attributed to the hydrophobic nature of the matrix, resulting in slow sorption; the percentage removal at equilibrium was 75.29 ± 0.90 and 87.02 ± 2.40 % for Ze-Fe and Ze-Fe(Fe-Cu) respectively. The adsorption capacities for Ze and Ze-HCl were very lower than 0.07 and 0.1 mg/g respectively, then these materials were not considered for the other studies.

The adsorption in the first hours was faster until 3h this is due to a massive diffusion of the solution to the surface of the adsorbent. Then a slower adsorption was observed where no significant changes were observed after 24 h; where the adsorption was constant indicating that the equilibrium was reached. The speed of adsorption was faster for the Ze-Fe (Fe-Cu) composite than for Ze-Fe, in addition to achieving a greater adsorption capacity for the composite (Fig. 4a).

Y. Zeng, et al. 2016 [45] showed that the bimetallic nanocomposite system Cu-Fe exhibits higher activity for nitrate reduction achieving 100% in 6 h compared to nanoparticles. Iron plays an important role in the reduction process. In the bimetallic nanocomposite system Cu-Fe, the role of Fe is as an electron donor; the second metal Cu acts as a promoter and thus increases the reactivity. The presence of Cu in the bimetallic nano composite, at least at certain levels, can prevent iron particles from being oxidized by O_2 , which can also enhance the reduction of contaminants. The results indicate that the Ze-Fe(Fe-Cu) composite has faster dye removal kinetics and larger removal capacity in comparison with Ze-Fe. This is attributed to the distribution of nano iron chains in the clinoptilolite network, which make them kinetically more accessible for dye molecules, and increase their surface area available for discoloration reaction. [26] (Nairat M. et. al, 2015). The adsorption equilibrium time, coupled with a higher removal of Ze-Fe(Fe-Cu) in comparison with Ze-Fe indicates higher affinity of nanoparticles for the dye, this has been observed in other studies. The adsorption of dyes usually takes place in the mesopores [9] (Akgül M. 2014). Experimental data were fitted to the pseudo-first-order [44,45] [(Mirzaei et al., 2015. Zanin, et. al, 2016.)], second-order [43,44,45] (Ho Y.S.,2014; Mirzaei et al., 2015. Zanin, et. al, 2016), and pseudo-second order [44,47] (Ho, 2006, N. Mirzaei et al., 2015) to evaluate the interaction mechanism between the adsorbent-adsorbate complex to determine the kinetics parameters of the adsorption process. The experimental results are shown in Fig. 4, the adjusted of data were performed by non-linear regression using the program Origin 8.0. and the kinetic parameters obtained are shown in Table 3:

The equations of the models are the following:

Pseudo-first order model (Langergren):

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (4)$$

Second order model (Elovich):

$$q_t = \frac{1}{a} \ln(1 + abt) \quad (5)$$

Pseudo second-order (Ho):

$$q_t = \frac{q_e^2 kt}{1 + q_e kt} \quad (6)$$

where k_L (h^{-1}) is the pseudo first order rate constant, q_e (mg/m) and q_t (mg/g) are the adsorption capacities at the equilibrium and time t (h) respectively, a and b (g/mg) are the adsorption and the desorption constant, k (g/mg*h) relates to the constant of pseudo-second order adsorption. The kinetic parameters and the coefficients of determination for each model are shown in Table 2. It is evident that data were best fitted to second order model because it shows the highest correlation.

Table 2 shows the adsorption a ($\text{mg/g}^* \text{h}$) and desorption b (g/mg) constants, and r obtained by applying the Elovich model to the experimental data. This model has proven to be suitable for highly heterogeneous systems. The adsorption of the dye with modified clinoptilolite is an example of this case, since they are composed of different minerals and, therefore, have sites with different energies for chemisorption. While the pseudo-first order kinetic model assumes that the rate of solute uptake is directly proportional to the difference between the saturation concentration and the amount of solids absorption over time. This model did not have a good agreement with experimental data. The pseudo-first order kinetic model has the lowest R . Table 2 shows that the pseudo-second order model provided a higher correlation coefficient than the pseudo-first order model for both Ze-Fe and Ze-Fe (Fe-Cu).

3.2.2.3 Sorption isotherm

The equilibrium between the dye adsorbed and retained in the aqueous solution is shown in Fig. 5. It can be observed that at higher concentrations of brilliant blue, large amounts of dye are absorbed and it can be seen that there is a high affinity of the adsorbents for the dye. The adsorption isotherm models of Freundlich [46-50] (Panic VV and Velickovic SJ2014; Lin, et al, 2016; Huong Pham-Thi et al., 2016), Langmuir[48,51] (K.Kalantari et al., 2014; Huong Pham-Thi, 2016) and the Langmuir-Freundlich [52] (Moamen AOA et al., 2016), were used to treat the adsorption data of brilliant blue by a nonlinear regression analysis using ORIGIN Pro 8.0 (for Windows). The parameters obtained by the different models are shown in Table 3.

Freundlich

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (7)$$

Langmuir

$$q_e = \frac{q_o b C_e}{1 + b C_e} \quad (8)$$

Langmuir-Freundlich

$$q_e = \frac{K_{LF} C_e^{1/n}}{1 + b_{LF} C_e^{1/n}} \quad (9)$$

where C_e is the dye concentration at equilibrium (mg/L), q_e is the adsorption capacity at equilibrium (mg/g), K_f ($(\text{mg/g})(\text{L/g})$) and K_{LF} , (mg/mL), b and $1/n$ are empirical constants related to the adsorption of dye. According to the parameters obtained from the different isotherms models, and R^2 , the model that best fits the process of adsorption of brilliant blue by both adsorbents is the Freundlich model which indicates that the adsorption is carried out on heterogeneous surfaces. The Freundlich constant (K_f), which is proportional to the adsorption capacity is higher for Ze-Fe (Fe-Cu) than Ze-Fe. The value of the constant $1/n$, is lower than 1 for both materials, which indicates that the adsorption is favorable. The values of n , were not similar for both materials, the reciprocal of n showed better adsorption for the case of the composite. This value can be compared with other works where the adsorbents are also used for water treatment; Trujillo-Reyes et al [53] reported ($n = 0.477$ for Fe-Ni composite, 0.332 and 0.361) for the C / Fe-Ni compounds (75/25 and 95/5% by weight) respectively. On the other hand Gutiérrez-Segura et al. (2009) [24] employed iron modified zeolite ($n = 0.66$) and charcoal material from pyrolyzed sludge treated with HCl ($n = 0.36$).

Isotherm studies of manganese ion removal by zeolite X and its composites as ion-exchange materials reported by Al-Jubouri et. al (2016) [54], showed a good agreement of experimental data with Freundlich model. These results indicate heterogeneous sites on the surface of the materials. The value of $1/n < 1$ indicates high heterogeneous surface and high ion-exchange intensity at high manganese ions concentrations.

3.2.3 Effect of temperature

The effect of temperature on the adsorption capacity of the materials was investigated; the adsorption experiments were performed at 303,313,323 K in general, dye removal increased by increasing the temperature. Previous studies have also shown that adsorption capacities increase with increasing temperature; indicating the endothermic nature of the adsorption process, and the favorable adsorption at higher temperature [55,9] (Y. Huang et al., 2013; Akgül M. 2014). Temperature affects the adsorption rate by altering the molecular interactions and the solubility of the adsorbates. [30] (Motsa M. et. al., 2011). Thermodynamics parameters such as Gibbs free energy (ΔG), enthalpy (ΔH), and entropy (ΔS) changes play important roles in adsorption behavior, these parameters were calculated using the following equations [55-59](Akhtar M. et al., 2007; Y. Huang et al., 2013; Z. Cao et al., 2016, Ghasemi M., et al. , 2016; Fosso-et al., 2017):

$$K_c = \frac{q_e}{C_e} \quad (10)$$

The Gibbs free energy change of the ion-exchange process was calculated by using Equation 12:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (11)$$

Thus, the values of enthalpy (ΔH°) and the entropy (ΔS°) can be calculated using the van't Hoff equation (12)

$$\ln k_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (12)$$

Where K_c is the adsorption equilibrium constant ((ml/g)), R is the gas constant (8.314 KJ/mol K), T is the absolute temperature and ΔG is the Gibbs free energy (KJ/mol). The enthalpy change ΔH (KJ/mol) and entropy change ΔS (KJ/mol K) were obtained by calculating the slope and intercept from plot of $\ln K_c$ versus $1/T$ and the data obtained are showed in Fig. 6 and Table 4. It can be seen that the thermodynamic equilibrium constant, K_c , increased with temperature, which indicates that sorption is an endothermic process and the values of ΔS and ΔH were both positive. The positive value of ΔS° suggests greater randomness at the solid/liquid interface in the sorption system and increases throughout the sorption process (Fosso-Kankeu et al., 2017) [59].

The positive value ΔH° for both materials indicated that the adsorption process is endothermic and the anions of the dyes would preferably be attached to the adsorbent materials (Abdel Moamen O.A. et al., .2016.) [60]. Also, the value of ΔH can give information about the adsorption mechanism as chemical ion exchange or physical sorption. For the case of physical adsorption, ΔH should be lower than 80 kJ / mol and while for chemical adsorption it ranges between 80 and 400 kJ / mol. [58] (Ghasemi M., et al., 2016.) As observed in Table 4, physical sorption process takes place for the case of Ze-Fe and chemical sorption for the case of Ze-Fe (Fe-Cu)). This is because the rate of intraparticle ion diffusion increases with increasing solution temperature. [54] (S.M. Al-Jubouri et al., 2016). Positive ΔG values are observed for both materials.

3.2.4 Effect of pH

pH is one of the most important parameters in adsorption processes, especially due to its effects on the loading of the adsorbents surfaces. Experiments were conducted in the pH range from 3 to 9. Fig 7 shows the sorption efficiency of the brilliant blue at different pH conditions. At pH 7 the sorption capacities were $q_e = 0.63$ mg/g and 0.77 mg/g for Ze-Fe and Ze-Fe (Fe-Cu) respectively. The efficiencies at pH 3 were highest $q_e = 0.78$ mg/g (Ze-Fe) and 0.85 mg/g (Ze-Fe (Fe-Cu)) and for pH 5 = 0.62 mg/g (Ze-Fe) and 0.78 mg/g (Ze-Fe (Fe-Cu)). A similar phenomenon was observed in sorption of acid dye from aqueous solution by surfactant modified natural zeolites where the sorption capacities decreased as the pH increased from 3 to 9. [44] (N. Mirzaei et al.,2015). Mao, Y., et al. (2015) [61] investigated the efficiency of the degradation of soluble dyes over the pH range 5.0–9.0 by using nanoscale zero-valent iron, the dye removal efficiency increased significantly with decreasing pH. Also, Huong et al. (2016) [48] found that the pH of the solution strongly influences the adsorption process between Fe-nano zeolite and nitrophenols; in acidic conditions (pH 2-5), they achieved removal efficiencies of 95.6% for o-nitrophenol and 98.6% for p-nitrophenol. The pH affects the charge of the adsorbents surfaces and ionic forms of contaminant molecules in solution. The dye molecules appear to be protonated in acid solutions, especially between pH 3 and 5. Therefore, the force between these protonated molecules and the surface of the negatively charged adsorbents attracts the solutes to the surface of the adsorbent, resulting in a greater sorption capacity. At pH 7, one might expect that the repulsive force between the surface of the negatively charged adsorbent and the free electrons of the dye will decrease the sorption capacity, however the hydroxyl ions can interact with the dye to carry out the sorption the dye. It is observed that from pH 7 to 9 a plateau is formed, and there is not any significant change in the sorption process.

Brilliant blue is a synthetic dye, azo type is an acid dye and contains negative sulfonic groups($-\text{SO}_3$) the color part of the acid dye molecule is anionic. In acid conditions leads to an increase in the concentration of H^+ ions. On the other hand, a layer formed by the nanoparticles on the zeolite surface increases the positive charges on the external surface of the zeolite. Therefore, the strong electrostatic attraction between the positively charged sorption site and the dye molecules leads to a high adsorption capacity of the dye. Legese H. S., et. al. 2015 [62] reported that clinoptilolite as a support for nanoparticles shows effectiveness as catalyst, showing that the maximum color removal efficiency of 99 % was achieved using iron encapsulated in zeolite in acid pH.

3.2.5 Sorption mechanism

(Nezamzadeh-Ejhi A. and Zabihi-Mobarakeh H (Nezamzadeh-Ejhi A. and Zabihi-Mobarakeh H., 2014). [63]

Nezamzadeh-Ejhi A. and Zabihi-Mobarakeh H. 2014). [70] have observed the effectiveness of clinoptilolite support to improve the reactivity of CuO particles; the zeolite avoids adding CuO particles when fixing them in ion exchange sites. On the other hand, CuO particles were only located at ion exchange sites, places where copper cations were occupied in the ion exchange process. The zeolite can distribute excited electrons in the CuO conductance band in its network structure thus avoiding the recombination of electron-hole pairs, which is a desirable phenomenon in the catalytic processes. The greater catalytic activity of CuO-Ze is due to the increase of the effective surface of the nanoparticles. Pure CuO only has a single Cu-O band, but when it is formed

in the structure of the zeolite. In this condition, CuO is a part of the aluminosilicate framework that has a high thermal and chemical stability. The adjustment of CuO in the zeolite channels can also be another reason for CuO stability on the zeolite structure. The brilliant blue is an anionic dye and therefore it is repelled from the surface of the positively charged catalyst at strong acidic pHs. Therefore, it is desirable to increase the pH towards pHPzc, this repulsive force decreases and more dye molecules reach near the surface of the catalyst. The pollutants are adsorbed on the surface of the aluminosilicates resulting in its immobilization with the processes of coordination, ion exchange or interaction between the ion and the dipole. Contaminants can be maintained by H bonds or by Van der Waals interactions resulting from strong or weak interactions. The strength of the interactions is determined by the characteristics of the aluminosilicates. The adsorption process which is mainly electrostatic in the permanently negatively charged sites (the siloxane groups) forming an outer sphere complex and another, a complexation in the edge sites (hydroxyl groups) forming an internal sphere complex that is mainly of chemical nature. The electrostatic attraction between opposite charges of pollutants and negative surface sites on zeolite leads to adsorption and suggests a strong affinity (**K.Kalantarietal, 2014**) [64]

According to the BET results, the nanoparticles provide a greater surface area in the nanocomposite, compared to zeolite and increase the capacity of zeolites in the adsorption of contaminants rapidly. This shows that most of the active adsorption sites of the nanoparticles can be found outside the adsorbent and are easily accessible by the contaminating ion species, resulting in rapid adsorption.

Conclusions

The adsorption of brilliant blue by Ze-Fe (Fe-Cu) and ferric modified zeolite was investigated in batch system. The composition was synthesized by in situ reduction and characterized by SEM, TEM, XRD and IR. The characterization of both materials by XRD reveals the presence of clinoptilolite and the crystallinity after the different treatments. The specific area increases from 37.67 to 220.24 m²/g after treatments. Transmission electron microscope (TEM) confirmed that Fe-Cu nanoparticles (11.70-15.85 nm) have been successfully loaded and efficiently dispersed on the zeolite. The adsorption was faster using Ze-Fe(Fe-Cu) composite than Ze-Fe. The removal of brilliant blue was 75.29±0.90 % and 87.02±2.40 % for Ze-Fe and Ze-Fe(Fe-Cu) respectively.

Adsorption isotherms of brilliant blue by Ze-Fe(Fe-Cu) composite and Ze-Fe showed that the Ze-Fe(Fe-Cu) composite had a higher ability than Ze-Fe for the adsorption of the dye in aqueous solution. It was observed that these materials are particularly effective in removing the dye and that the removal of dye increases when the pH decreases, according to the results the pH affects the surface charge of the adsorbent. The positive values of ΔH° for both materials indicated that the adsorption process are endothermic. The results provide knowledge for the development of novel technologies using bimetallic composites to treat wastewater.

Acknowledgments

We acknowledge financial support from CONACYT, project 554061

References

1. Nezamzadeh-Ejhi A. and Banan Z. Sunlight assisted photodecolorization of crystal violet catalyzed by CdS nanoparticles embedded on zeolite A Desalination. 284 (2012) 157–166.
2. Rathinam A., Nishtar F., Jonnalagadda Rao and Balachandran N. Wet oxidation of acid brown dye by hydrogen peroxide using heterogeneous catalyst Mn-salen-Y zeolite: A potential catalyst Journal of Hazardous Materials. B138 (2006) 152–159.
3. Flury M. and Flühler. 1995. “Tracer Characteristics of Brilliant Blue FCF. The Soil”. Science Society of America Journal. Vol. 59. No 1. pp. 22-27.
4. Mittal A. 2006. “Use of hen feathers as potential adsorbent for the removal of a hazardous dye, Brilliant Blue FCF, from wastewater.” Journal of Hazardous Materials. Vol B128 .pp. 233–239
5. Directiva 2008/128/CE de la Comisión. Criterios específicos de pureza en relación con los colorantes utilizados en los productos alimenticios. Diario Oficial de la Unión Europea.
6. Ni Y. ,Wang Y., Kokot S. 2009. “Simultaneous kinetic spectrophotometric analysis of five synthetic food colorants with the aid of chemometrics”. Talanta Vol. 78. pp. 432–441.
7. Environmental Protection Agency. (EPA). Consultado el 1 de septiembre de 2017 en: <http://www.epa.gov>
8. Morris C., Mooney S.J. and Young S.D. Sorption and desorption characteristics of the dye tracer, Brilliant Blue FCF, in sandy and clay soils. Geoderma. 146 (2008) 434–438
9. Akgül M. Enhancement of the anionic dye adsorption capacity of clinoptilolite by Fe³⁺-grafting. Journal of Hazardous Materials. 267 (2014) 1– 8
10. Chen Q., Wu P., Dang Z., Zhu N., Li P., Wu J. and Wang X.. Iron pillared vermiculite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst for photocatalytic degradation of azo dye reactive brilliant orange X-GN. Separation and Purification Technology .71 (2010) 315–323
11. Arabpour N. and Alireza Nezamzadeh-Ejhi. Modification of clinoptilolite nano particles with iron oxide: Increased composite catalytic activity for photodegradation of cotrimaxazole in aqueous suspension. Materials Science in Semiconductor Processing. 31 (2015) 684–69
12. V.K. Gupta and Suhas S, Application of low-cost adsorbents for dye removal—a review, J. Environ. Manage. 90 (2009) 2313–2342.
13. Zanin E., Scapinello J., De Oliveira M., Rambo C., Franscescon F., Freitas L. , Muneron de Mello J.M., Fiori M. A., Vladimir de Oliveira J. and Dal Magro J. Adsorption of heavy metals from wastewater graphic industry using clinoptilolite zeolite as adsorbent. Process Safety and Environment Protection <http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2016.11.008>

14. Nezamzadeh-Ejhi A. and Moeinirad S. Heterogeneous photocatalytic degradation of furfural using NiS-clinoptilolite zeolite Desalination. 273 (2011) 248–257
15. Armagan B., Ozdemir O., Turan M. and Celik MS. The removal of reactive azo dyes by natural and modified zeolites. J Chem Technol Biotechnol 78 (2003) 725–732
16. Haji S., Khalaf M., Shukrallah M., Abdullah J. and Ahmed S. A kinetic comparative study of azo dye decolorization by catalytic wet peroxide oxidation using Fe–Y zeolite/ H₂O₂ and photooxidation using UV/H₂O₂. Reac Kinet Mech Cat. 114 (2015) 795–815.
17. Dutta B., Jana S., Bhattacharjee A., Gütllich P., Iijima Sei-Ichiro and Koner S. c-Fe₂O₃ nanoparticle in NaY-zeolite matrix: Preparation, characterization, and heterogeneous catalytic epoxidation of olefins. Inorganica Chimica Acta. 363 (2010) 696–704
18. Shahwan T., Sirriah S. A., Nairat M., Boyacı E., Eroğlu A.E., Scott T.B. and Hallam K.R. Green synthesis of iron nanoparticles and their application as a Fenton-like catalyst for the degradation of aqueous cationic and anionic dyes. Chemical Engineering Journal. 172 (2011) 258–266
19. Legese Hailu S., Unni Nair B., Redi-Abshiro M., Aravindhana R., Diaz I. and Tessema M. Synthesis, characterization and catalytic application of zeolite based heterogeneous catalyst of iron(III), nickel(II) and copper(II) salen complexes for oxidation of organic pollutants. J Porous Mater. 22 (2015) 1363–1373.
20. Radomskii V. S., Astapova E. S. and Radomskii S. M. Structure and Thermal Properties of Zeolites Modified with Fe and Cu Nanopowders. Inorganic Materials, 51 (2015) 999–1007.
21. L. Sun, H. Song, Q. Li, A. Li. Fe/Cu bimetallic catalysis for reductive degradation of nitrobenzene under oxic conditions, Chem. Eng. J. 283 (2016) 366–374.
22. Y. Ren, Y. Yuan, B. Lai, Y. Zhou, J. Wang, Treatment of reverse osmosis (RO) concentrate by the combined Fe/Cu/air and Fenton process (1st Fe/Cu/air- Fenton-2nd Fe/Cu/air), J. Hazard. Mater. 302 (2016) 36–44.
23. Pérez R., Elizalde M.P. and Bentrup U. Preparation and in situ spectroscopic characterization of Cu-clinoptilolite catalysts for the oxidative carbonylation of methanol. Microporous and Mesoporous Materials. 164 (2012) 93–98.
24. Gutiérrez, S. E., Solache-Ríos, M., & Colin, A. Sorption of indigo carmine by a Fe-zeolitic tuff and carbonaceous material from pyrolyzed sewage sludge. Journal of Hazardous Materials, 170 (2009). 1227-1235.
25. Solache-Ríos, M. J., Villalva-Coyote, R., & Díaz-Nava, M. C. Sorption and desorption of remazol yellow by a Fe-zeolitic tuff. Journal of the Mexican Chemical Society, 54, (2010). 58–66.
26. Nairat M., Shahwan T., Eroğlu A. E. and Fuchs H. Incorporation of iron nanoparticles into clinoptilolite and its application for the removal of cationic and anionic dyes. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 21 (2015) 1143–1151.
27. Mumpton, F.A., Clayton, O.W., Morphology of zeolites in sedimentary rocks by scanning electron microscopy. Clays Clay Min. 24, (1976). 1e23.

28. D.W. Breck. 1974. Zeolite Molecular Sieves, John Wiley & Sons, New York.
29. G. Tsitsishvili, T. Andronikashvili, G. Kirov, L.D. Filizova. 1992. Natural Zeolites, Ellis Horwood Limited.
30. Motsa M.M., Mambaa B.B., Thwala J.M. and Msagati T.A.M. 2011. Preparation, characterization, and application of polypropylene–clinoptilolite composites for the selective adsorption of lead from aqueous media. *Journal of Colloid and Interface Science* 359, 210–219
31. Doula, M. Synthesis of a clinoptilolite–Fe system with high Cu sorption capacity. *Chemosphere*, 67, (2007). 731–740.
32. E. Xingu-Contreras G., Garcia-Rosales A., Cabral-Prieto I., Garcia-Sosa. 2016. Degradation of methyl orange using iron boride nanoparticles supported in a natural zeolite. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*. 7, 121–129
33. Trgo, M., & Perić, J. Interaction of the zeolitic tuff with Zn-containing simulated pollutant solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 260, (2003). 166–175.
34. Pinedo-Hernández S., Díaz-Nava C. and Solache-Ríos M. Sorption Behavior of Brilliant Blue FCF by a Fe-Zeolitic Tuff. *Water Air Soil Pollut.* 7, (2007). 4–5.
35. Bahrami M. and Nezamzadeh-Ejhi A. 2014. Effect of supporting and hybridizing of FeO and ZnO semiconductors onto an Iranian clinoptilolite nano-particles and the effect of ZnO/FeO ratio in the solar photodegradation of fish ponds waste water. *Materials Science in Semiconductor Processing* 27, 833–840.
36. Zabihi-Mobarakeh H. and Nezamzadeh-Ejhi A.. Application of supported TiO₂ onto Iranian clinoptilolite nanoparticles in the photodegradation of mixture of aniline and 2, 4-dinitroaniline aqueous solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 26, (2015), 315–321.
37. Gutiérrez-Segura E., Solache-Ríos, M., Colín-Cruz A., Fall C. Adsorption of cadmium by Na and Fe modified zeolitic tuffs and carbonaceous material from pyrolyzed sewage sludge. *Journal of Environmental Management* 97 (2012) 6e13
38. Montes-Luna A. de J., Fuentes-López N. C., Perera-Mercado Y. A., Pérez-Camacho O., Castruita-de León G., García-Rodríguez S. P. y García-Zamora M.. Caracterización de clinoptilolita natural y modificada con Ca²⁺ por distintos métodos físico-químicos para su posible aplicación en procesos de separación de gases. *Superficies y Vacío*. Vol. 28 (2015), 1. pp., 5–11,
39. Jimenez-Cedillo M.J., Olguin M.T. and Fall Ch.. Adsorption kinetic of arsenates as water pollutant on iron, manganese and iron–manganese-modified clinoptilolite-rich tuffs. *Journal of Hazardous Materials* 163 (2009) 939–945
40. Sharafzadeh S. and Nezamzadeh-Ejhi A.. Using of anionic adsorption property of a surfactant modified clinoptilolite nano-particles in modification of carbon paste electrode as effective

ingredient for determination of anionic ascorbic acid species in presence of cationic dopamine species. *Electrochimica Acta* 184 (2015) 371–380

41. Bahrami M. and Nezamzadeh-Ejhi A. 2014. Effect of supporting and hybridizing of FeO and ZnO semiconductors onto an Iranian clinoptilolite nano-particles and the effect of ZnO/FeO ratio in the solar photodegradation of fish ponds waste water. *Materials Science in Semiconductor Processing* 27, 833–840

42. Jafari S. and Nezamzadeh-Ejhi A. 2017. Supporting of coupled silver halides onto clinoptilolite nanoparticles as simple method for increasing their photocatalytic activity in heterogeneous photodegradation of mixture of 4-methoxy aniline and 4-chloro-3-nitro aniline. *Journal of Colloid and Interface Science* 490 (2017) 478–487

43. Zeng Y., Walker H. and Zhu Q. (2016), Reduction of nitrate by NaY zeolite supported Fe, Cu/Fe and Mn/Fe nanoparticles, *J. Hazard. Mater.* 324- B, 605-616

44. Mirzaei N., Hadib M., Gholami M., Fouladi Farid R., and Solaimany Aminabad M. (2015), Sorption of acid dye by surfactant modified natural zeolites, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 000, 1-9.

45. Zanin, Evandro, Scapinello, Jaqueline, de Oliveira, Maickson, Rambo, Cassiano Lazarotto, Francescon, Francini, Freitas, Lucimaira, de Mello, Josiane Maria Muneron, Fiori, Marcio Antonio, de Oliveira, José Vladimir, Dal Magro, Jacir, 2016. Adsorption of heavy metals from wastewater graphic industry using clinoptilolite zeolite as adsorbent. *Process Safety and Environment Protection*. 105, 194-200.

46. Y.S. Ho, Using of pseudo-second-order model in adsorption, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21 (2014) 7234–7235.

47. Ho, Y. S. (2006). Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials*, 136 B, 681–689.

48. Huong Pham-Thi, Lee Byeong-Kyu, Kim J. and Lee Chi-Hyeon .(2016) Nitrophenols removal from aqueous medium using Fe-nano mesoporous zeolite. *Materials and Design* 101, 210–217

49. Panic V. V. and Velickovic S. J. 2014. Removal of model cationic dye by adsorption onto poly(methacrylic acid)/zeolite hydrogel composites: Kinetics, equilibrium study and image analysis. *Separation and Purification Technology* 122 , 384–394.

50. Lin, Lidan, Lin, Yan, Li, Chunjie, Wu, Deyi, Kong, Hainan, Synthesis of zeolite/hydrous metal oxide composites from coal fly ash as efficient adsorbents for removal of methylene blue from water, *International Journal of Mineral Processing* (2016), doi: 10.1016/j.minpro.2016.01.010

51. K. Kalantari et al., Rapid and high capacity adsorption of heavy metals by Fe₃O₄/montmorillonite nanocomposite using response surface methodology: Preparation, characterization, optimization, equilibrium isotherms, and adsorption kinetics study,

Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers(2014),
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2014.10.025>

52. Moamen A. O.A., Ibrahim H.A., Abdelmonem N., and Ismail I.M.. 2016. Thermodynamic analysis for the sorptive removal of cesium and strontium ions onto synthesized magnetic nano zeolite, *Microporous and Mesoporous Materials* 223 ,187e195

53. Trujillo-Reyes J., Solache-Ríos M., Vilchis-Nestor A. R., Sánchez-Mendieta V. and Colín-Cruz A. Fe–Ni Nanostructures and C/Fe–Ni Composites as Adsorbents for the Removal of a Textile Dye from Aqueous Solution. *Water Air Soil Pollut* (2012) 223:1331–1341

54. S.M. Al-Jubouri, S.M. Holmes, Hierarchically Porous Zeolite X Composites for Manganese Ion-exchange and Solidification: Equilibrium Isotherms, Kinetic and Thermodynamic Studies, *Chemical Engineering Journal* (2016), doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.09.081>

55. Huang Y., Wang W., Feng Q. and Dong F. (2017). Preparation of magnetic clinoptilolite/CoFe₂O₄ composites for removal of Sr²⁺ from aqueous solutions: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. *Journal of Saudi Chemical Society* .21-1, 58-66

56. Akhtar M., Hasany S. M., Bhangar M.I., and Iqbal S. (2007). Low cost sorbents for the removal of methyl parathion pesticide from aqueous solutions. *Chemosphere* 66 1829–1838.

57. Z. Cao et al., The cationic dye removal by novel Si-Zn composites prepared from zinc ash, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* (2016), <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2016.12.005>

58. Ghasemi M., Javadian H., Ghasemi N., Agarwal S. and Gupta V. K. 2016. Microporous nanocrystalline NaA zeolite prepared by microwave assisted hydrothermal method and determination of kinetic, isotherm and thermodynamic parameters of the batch sorption of Ni (II). *Journal of Molecular Liquids* .215, 161–169.

59. Fosso-Kankeu E., Mittal H., Waanders F. and Ray S. S. 2017. Thermodynamic properties and adsorption behaviour of hydrogel nanocomposites for cadmium removal from mine effluents. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 48 (2017) 151–161

60. Abdel Moamen O.A. Ibrahim H.A. a, Abdelmonem b N., and Ismail I.M. 2016. Thermodynamic analysis for the sorptive removal of cesium and strontium ions onto synthesized magnetic nano zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials* 223 (2016) 187e195

61. Mao, Y ,Xi Z. , Wang W., Ma C, Yue Q. (2015), Kinetics of Solvent Blue and Reactive Yellow removal using microwave radiation in combination with nanoscale zero-valent iron, *J. Environ. Sci.* XXX – XXX.

62. Legese H. S., Unni N. B., Redi-Abshiro M., Aravindhan R., Diaz I. and Tessema M..2015. Synthesis, characterization and catalytic application of zeolite based heterogeneous catalyst of iron(III), nickel(II) and copper(II) salen complexes for oxidation of organic pollutants. *J Porous Mater* ,22:1363–1373

63. Nezamzadeh-Ejhi A. and Zabihi-Mobarakeh H. 2014. Heterogeneous photodecolorization of mixture of methylene blue and bromophenol blue using CuO-nano-clinoptilolite. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20,1421–1431

64. K. Kalantari et al., Rapid and high capacity adsorption of heavy metals by Fe₃O₄/montmorillonite nanocomposite using response surface methodology: Preparation, characterization, optimization, equilibrium isotherms, and adsorption kinetics study, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* (2014), <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2014.10.025>

Fig 1. Scanning electron microscopy image of a) Zeolite natural (Ze), b) zeolite treated with HCl, c) zeolite (Ze-Fe), d) composite (Ze-Fe (Fe-Cu)), e) (Ze-Fe) after contact brilliant blue dye and f) composite (Ze-Fe (Fe-Cu)) after contact brilliant blue dye ;(g, h, i) TEM of Fe-Cu nanoparticles.

Fig. 2 . IR spectrum of (a) Ze, (b) Ze-HCl, (c) Ze-Fe and (d) Ze-Fe (Fe-Cu)

Fig. 3 XRD pattern of zeolite natural (Ze), Zeolite ferric (Ze-Fe) and Ze-Fe(Fe-Cu) composite. (C=Clinoptilolite, FeO= Maghemite, CuFe=Copper Iron)

Fig. 4. (a) Sorption kinetics of brilliant blue by Ze-Fe and composite (Ze-Fe(Fe-Cu)), (b). Ze-Fe and (c) composite (Ze-Fe(Fe-Cu)) data adjusted to kinetic models.

Fig. 5. Isotherms of brilliant blue adsorption by Ze-Fe and composite (Ze-Fe(Fe-Cu)).

Fig. 6. lnK_c vs. 1/T for the adsorption of brilliant blue by Ze-Fe and Ze-Fe(Fe-Cu).

Fig 7. pH effect on the adsorption of brilliant blue by Ze-Fe and Ze-Fe (Fe-Cu)

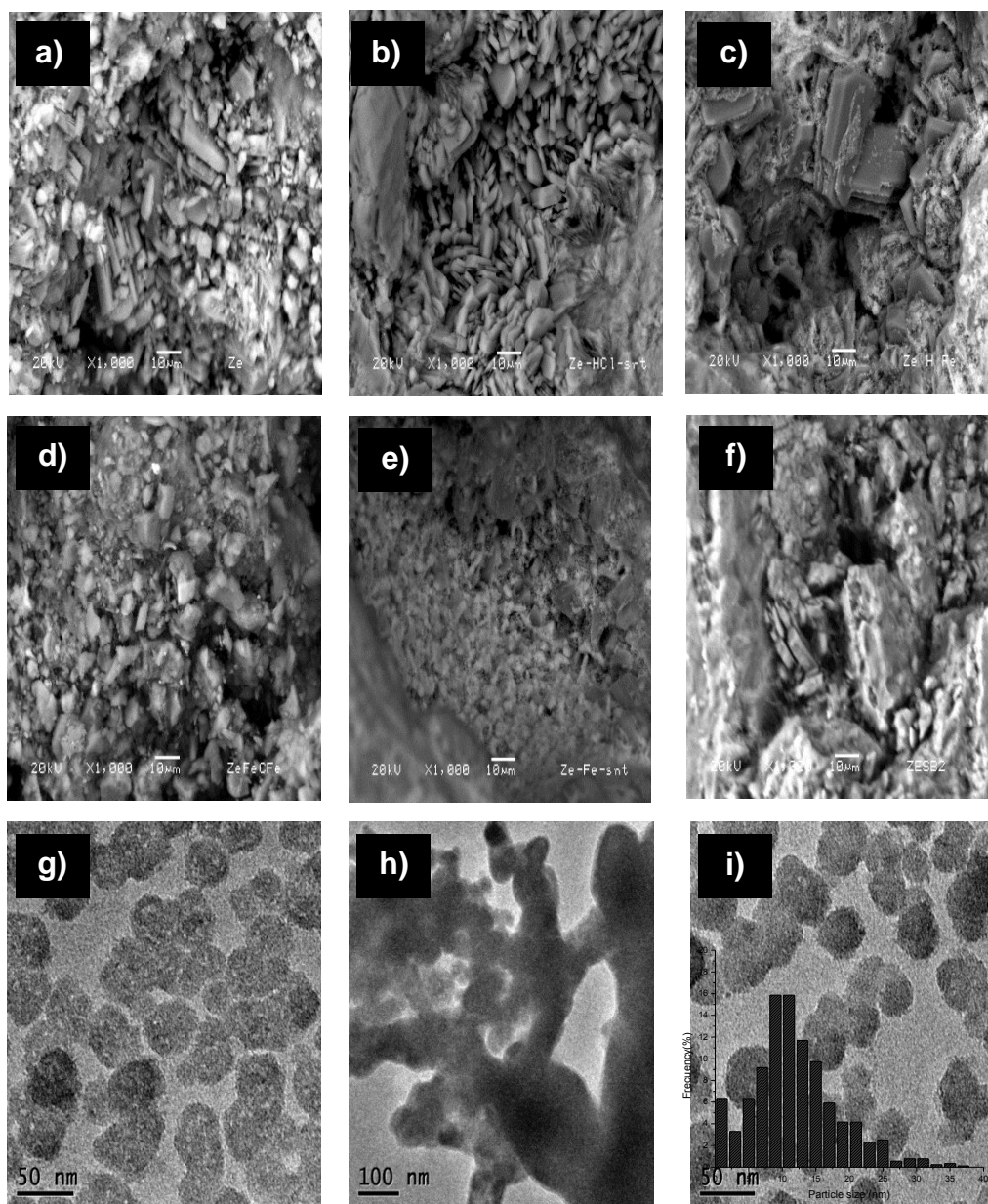


Fig 1.

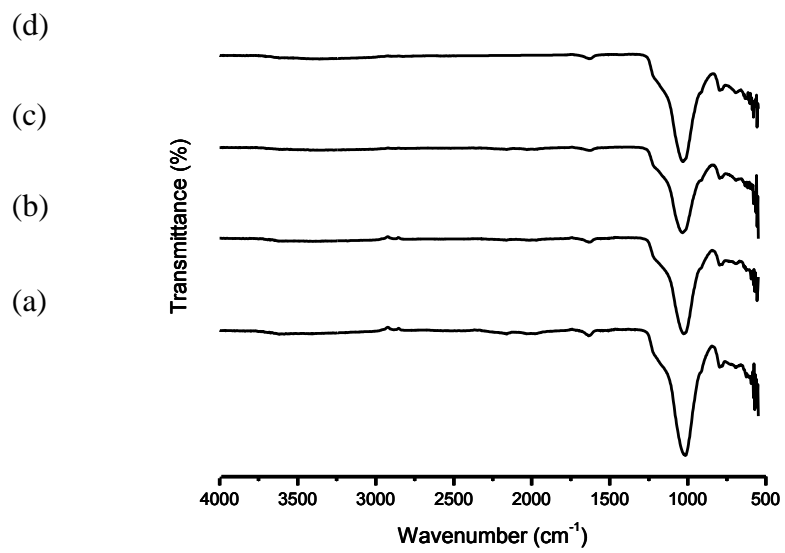


Fig. 2 .

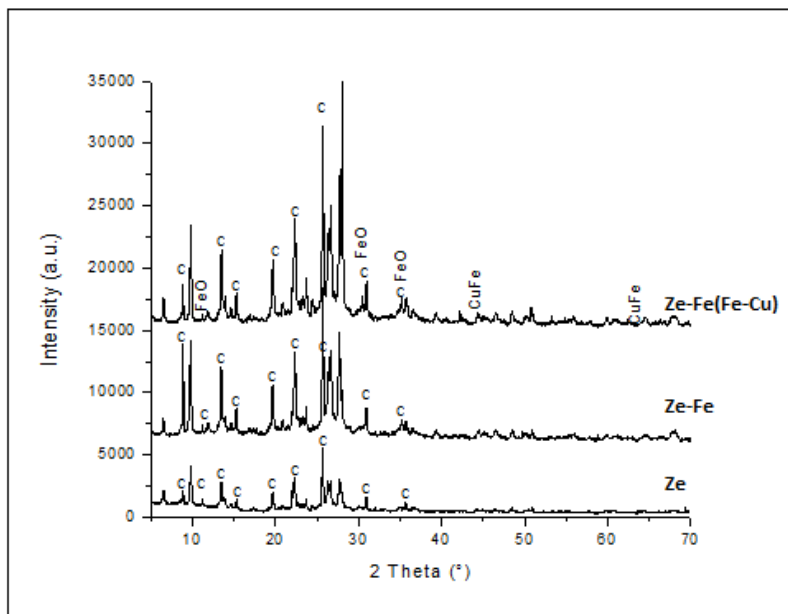


Fig. 3

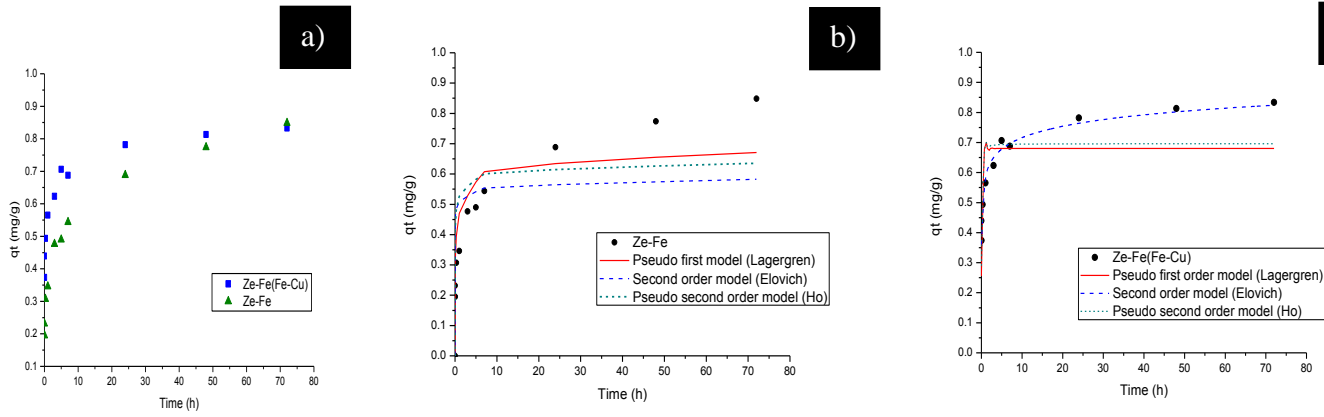


Fig. 4.

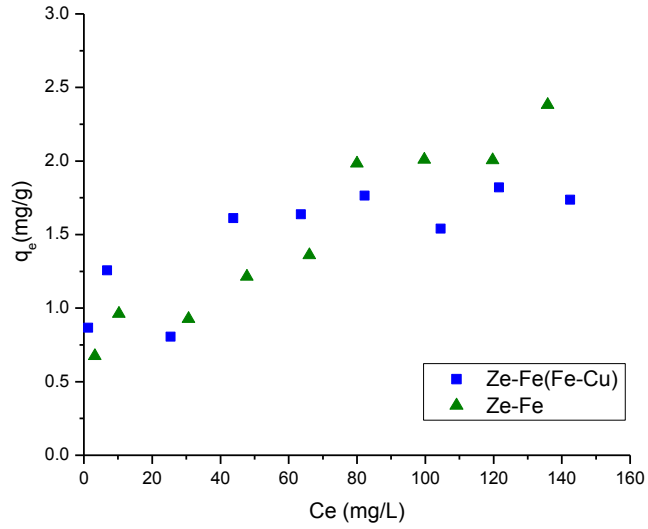


Fig. 5.

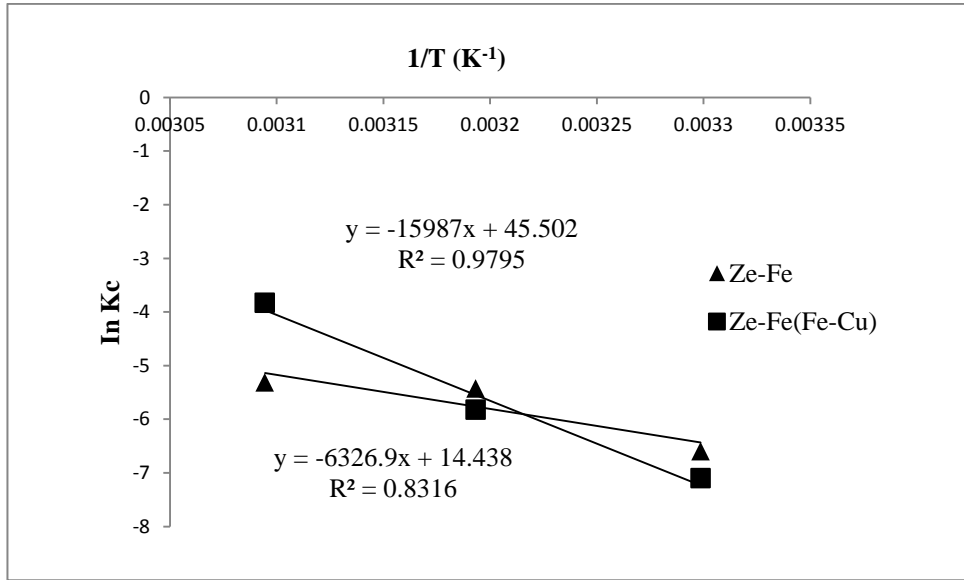


Fig. 6.

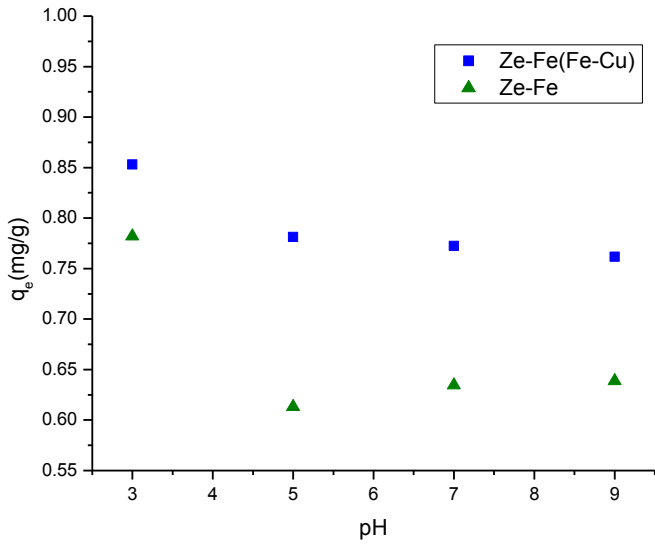


Table 1. Elemental composition of the zeolitic materials obtained by SEM

Element	% Ze	% Ze-HCl	% Ze-Fe	% Ze-Fe-Sat	% Ze-Fe(Fe-Cu)	% Ze-Fe(Fe-Cu)-Sat
O	47.42±1.92	47.34±2.27	41.50±2.97	37.74±2.35	34.74±3.99	36.34±4.18
C	-----	-----	-----	9.67±1.14	12.59±0.75	26.37±7.65
Na	2.79±0.21	1.49±0.18	0.63±0.13	0.31±0.05	0.54±0.07	0.76±0.22
Mg	0.15±0.07	-----	0.04±0.06	-----	-----	0.07±0.07
Al	6.74±0.19	7.10±0.21	5.00±0.54	3.64±0.45	3.32±0.36	4.07±0.2
Si	38.95±1.52	40.30±1.82	30.32±2.21	21.99±3.13	20.74±1.97	23.37±4.38
K	2.05±0.23	2.18±0.48	0.76±0.11	0.86±0.20	0.71±0.10	0.82±0.20
Ca	0.66±0.05	0.74±0.16	0.17±0.05	0.26±0.07	0.32±0.05	0.40±0.09
Cl	-----	-----	1.50±0.33	1.45±0.35	1.93±0.35	0.36±0.24
Fe	1.24±0.48	0.86±0.31	20.08±4.74	24.07±4.64	18.91±5.37	7.19±4.31
Cu	-----	-----	-----	-----	0.20±0.14	0.26±0.19
N	-----	-----	-----	6.00±0.29	-----	-----

Table 2. Kinetic parameters of the blue brilliant adsorption by Ze-Fe and composite (Ze-Fe(Fe-Cu))

Material	Kinetic models								
	Pseudo-first order			Second order			Pseudo-second order		
	q_e (mg/g)	K_L (h ⁻¹)	R^2	a (mg/g [*] h)	b (g/mg)	R^2	q_e (mg/g)	K (g/mg [*] h)	R^2
Ze-Fe	0.72	0.36	0.67	14.57	12.34	0.94	0.74	1.17	0.77
Ze-Fe(Fe-Cu)	0.68	31.38	0.20	2648.78	18.28	0.94	0.69	68.14	0.42

Table 3. Langmuir, Freundlich and Langmuir-Freundlich parameters for by Ze-Fe and composite (Ze-Fe(Fe-Cu))

Material	Sorption isotherms									
	Langmuir			Freundlich			Langmuir-Freundlich			
	q_0 (mg/g)	b (L/mg)	R^2	K_F (mg/L)	n	R^2	KLF (L/g)	a_{LF} (mg/L)	n	R^2
Ze-Fe	3.44	0.01	0.77	0.25	2.23	0.89	Was not adjusted			
Ze-Fe(Fe-Cu)	1.65	0.70	0.77	0.90	73.34	0.89	1.23	0.44	3.73	0.87

Table 4. Thermodynamic parameters

Material	T (K)	Kd (ml/g)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol.K)
Ze-Fe	303.15	0.0009	16.62	52.60	0.12
	313.15	0.0040	14.14		
	323.15	0.0050	14.28		
Ze-Fe(Fe-Cu)	303.15	0.0007	18.15	126.29	0.3563
	313.15	0.0030	15.16		
	323.15	0.0217	10.29		

4.2 Artículo enviado



Applied Clay Sciences <eesserver@eesmail.elsevier.com>

Para: eegutierrez@uaemex.mx

CC: samantha_pinedo@yahoo.com.mx, vsanchezm@uaemex.mx, marcos.solache@inin.gob.mx



8 jul. a las 22:21 ★

Dear Dr. Gutierrez-Segura,

Your submission entitled "Heterogeneous Fenton and UV-Fenton Processes for Degradation of Brilliant Blue" has been assigned the following manuscript number: CLAY13570.

Your paper will be considered as belonging to the category Research Paper. Please contact us if this is not correct.

Note that the status of your submission, while your paper is under review, is not shown online. We will contact you to inform you of the Editor's decision when this has been received.

Thank you for submitting your work to this journal.

Kind regards,

Administrative Support Agent, Administrative Support Agent [30-Mar-11]
Applied Clay Science

Heterogeneous Fenton and UV-Fenton Processes for Degradation of Brilliant Blue

S. Pinedo-Hernández^a, V. Sánchez-Mendieta^{b,c}, E. Gutiérrez-Segura^{b,*}, M. Solache-Ríos^d

^a Doctorado en Ciencia de Materiales de la Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Paseo Colón y Tollocan s/n., Toluca, Estado de México, México. C.P. 50180.

^b Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Paseo Colón y Tollocan s/n., Toluca, Estado de México, México. C.P. 50180.

^c Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, Carretera Toluca-Ixtlahuaca Km. 14.5, Tlalachoya, Toluca, Estado de México. México.

^d Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Departamento de Química. Carretera México-Toluca S/N La Marquesa, Ocoyoacac, México C. P. 52750.

Abstract

Iron modified zeolitic tuff (Ze-Fe) and a composite (Ze-Fe(Fe-Cu)) in the presence of H₂O₂ and with and without UV light were investigated for the removal of brilliant blue. The composite was synthesized using the ferric modified zeolitic tuff and *in-situ* reduction of Fe and Cu salts via

sodium borohydride. The parameters considered in this study were pH, dose of H₂O₂, contact time and initial concentration of brilliant blue. The results show that the degradation of the dye was similar from 97 to 99% at a pH of 3 for the materials, it is important to mention that acidity is a crucial factor for Fenton oxidation processes. The kinetic data were best adjusted to the second order model for both materials under Fenton and photo-Fenton processes. There were slight differences in the dye elimination efficiencies between the two materials: 98.8% of degradation for (Ze-Fe) and 95.94% for Ze-Fe(Fe-Cu) composite. However, the Ze-Fe(Fe-Cu) composite shows a higher degradation rate, since, the equilibrium was reached in about 20 hours and for zeolite (Ze-Fe) in around 50 hours. Both materials exhibit similar adsorption at equilibrium 0.99 and 0.96 mg/g for Ze-Fe and Ze-Fe(Fe-Cu), respectively. Therefore, the heterogeneous activation of H₂O₂ was the main responsible for the dye degradation process. According to the parameters obtained from the different isotherms models, the best model that fits the adsorption of brilliant blue by the materials was the Freundlich model, which indicates that the adsorption is carried out on heterogeneous surfaces.

Keywords: Brilliant blue; Zeolites; Metal nanoparticles; Fenton process.

1. Introduction

Water pollution is a major challenge due to the unregulated water discharges in aquatic environments containing synthetic chemicals such as dyes, causing problems to humans and animals. Conventional physicochemical and biological treatment technologies are ineffective, therefore additional post-treatments are required to avoid secondary problems of contamination since there is not any adequate color removal and mineralization of organic compounds (Thiam et al., 2015; Karthikeyan et al., 2016). Azo dyes, which are approximately 70% of synthetic chemical dyes, are characterized by the presence of one or more azo bonds (-N = N-) associated with aromatic rings and auxochrome groups (eg, -OH and -SO₃). Due to the relatively stable azo

structure, wastewater containing azo dyes has been an environmental concern in recent years (Cai et al., 2017).

The adsorption process has been widely used in the removal of dyes; it is important to use materials that are readily available, therefore, the adsorbents are usually modified to improve their adsorption properties (Almazán-Sánchez et al., 2016). There is a wide range of adsorbent materials that have been studied for the elimination of organic and inorganic contaminants from wastewater, such as zeolites (Gutiérrez-Segura et al., 2009; Akgül, 2014; Humelnicu et al., 2017), nanomaterials (Cao et al., 2017) and composites (Lara-Vásquez et al., 2016; Ahmed et al., 2017; Dinu et al., 2017). Some studies have reported the adsorption and degradation of organic pollutants in aqueous solutions by using iron modified aluminosilicates and hydrogen peroxide to improve their adsorptive properties (Torres-Pérez et al., 2007). The modifying processes include acid and basic treatments, surfactant impregnations (Díaz-Nava et al., 2009), or ion exchange using salts such as FeCl_3 (Jiménez-Cedillo et al., 2009; Gutiérrez-Segura et al., 2012). Several authors have described the oxidation of organic matter by using sunlight and advanced oxidation processes (AOP) such as catalytic wet oxidation, heterogeneous Fenton and photocatalysis by using TiO_2 (Flores et al., 2016). Fenton reagents are particularly potent for the degradation of contaminants (Luo et al., 2014).

Advanced oxidation processes (AOPs) are used as alternatives for the elimination of toxic and non-biodegradable compounds from water. These AOPs operate at room temperature and pressure and can produce strongly oxidizing radical species such as $\bullet\text{OH}$ for the complete decomposition of organic contaminants in non-toxic products such as CO_2 , H_2O and inorganic salts. The homogeneous Fenton process, which generates $\bullet\text{OH}$ radicals from Fe^{2+} and H_2O_2 , is one of the most common systems proposed for the treatment of organic pollutants (Hassan et al., 2016). However, the main disadvantage of the homogeneous reaction of Fenton is the production of large amounts of sludge that occur in the effluents and the narrow pH range (pH 2-3) is another limitation for its

application. In order to solve these problems, heterogeneous Fenton catalysts have been developed and used as an alternative to these treatments (Wang et al., 2015, 2017). The Fenton heterogeneous reaction can oxidize aqueous contaminants at a wider pH range and reduces the release of iron in the water after treatment. When iron oxide and H_2O_2 are used, the efficiency to oxidize the organic matter is low due to the low reactivity of the iron oxide to produce $\bullet\text{OH}$ radicals (Hassan et al., 2016). Nano-sized iron particles have advantages over the micro size due to their large specific surface area and high reactivity. Iron nanoparticles are good electron donors and dye molecules are excellent electron acceptors. The iron nanoparticles in the aqueous medium and the hydroxyl, hydrogen ions generated during the reduction process, react with the dye molecules to induce the breakdown of the chromophore bond. The iron nanoparticles also have to break the auxochrome bond in order to discolor the dye molecules and the resulting intermediate organic compounds mineralize in CO_2 , H_2O and inorganic ions to achieve a complete degradation (Raman and Kanmani, 2016). Most of these catalysts show a lower catalytic activity than Fe^{2+} and they need the help of ultrasound or UV/Visible light irradiation (Wang et al., 2015).

Recently, nanometric materials have been considered as adsorbents given their high potential in environmental remediation. One of the outstanding applications in this regard is the elimination of organic and inorganic contaminants from aqueous solutions. It has been observed that the bimetal particles of Fe-Cu are being used since they can reduce the pollutants rate degradation due to the high potential difference that they present (0.78V) between Cu and Fe. The bimetallic iron-copper catalyst system has attracted increasing attention as a catalyst in Fenton processes to treat wastewater (Ren et al., 2016).

Fe-Cu and Fe-Ni nanoparticles were used to remove remazol yellow dye from water (Trujillo-Reyes et al., 2012). In addition it has also been reported that Fe-Cu nanoparticles were supported on carbon for the removal of phenol from wastewater (Pinedo-Hernández et al., 2017). H_2O_2 and

Fenton reagents with UV have been used and this system is one of the most common homogeneous systems proposed for the treatment of textile wastewater. The use of heterogeneous solid Fenton catalysts, such as iron modified zeolite can be an alternative, the iron salts are adsorbed on the surface of a zeolite and it can react with H_2O_2 or with UV radiation, allowing iron ions to participate in the Fenton catalytic cycle (Tekbaş et al., 2008). Nanoscale iron particles represent a new generation of environmental remediation that could provide low cost and effective solutions for one of the most difficult environmental cleanup problems. Adsorption is a promising technique that is applied in the removal of organic and inorganic contaminants from water, and if it is coupled with the use of nanoparticles, the removal capacity increases to eliminate contaminants and solve environmental problems.

The aim of this research was to study and compare the adsorption and oxidation behavior of brilliant blue 1 dye by Fenton process in presence and absence of UV light by using ferric zeolite (Ze-Fe) and the composite (Ze(Fe-Cu)).

2. Material and methods

2.1 Materials

The zeolitic material was obtained from Villa de Reyes, San Luis Potosí, Mexico, it was milled and sieved. The grain size used was between 0.8 and 1.0 mm. The zeolitic (Ze) material was treated with a hydrochloric acid solution and shaken for 4 h (50 g of material with 500 ml of 0.5 M HCl solution). Afterwards, the zeolitic material was washed with distilled water until no presence of chloride ions, tested with silver nitrate, was observed in the washing solution. The acid-treated zeolitic tuff (Ze-HCl) was then dried at room temperature. Fe-zeolitic tuff (Ze-Fe) was prepared by following the method reported elsewhere (Gutiérrez-Segura et al., 2009); 47.5 g of zeolitic tuff (Ze-HCl) were refluxed with 500 ml of 0.1 M $FeCl_3$ solution and left for 5 hours, this procedure was

carried out twice with fresh solution. The weight of the zeolitic material decreased after each conditioning; this behavior could be attributed to the removal of fine particles during the processes.

2.2 Preparation of Ze-Fe(Fe-Cu) composites

Iron modified zeolitic tuff (Ze-Fe) was prepared as follows: 47.5 g of zeolitic tuff (Ze-HCl) was added to 500 mL of 0.1 M FeCl_3 solution, and this mixture was refluxed for 5 h, this procedure was performed twice, then the zeolitic tuff was separated and dried. Composites of iron and copper nanoparticles supported on clinoptilolite, Ze-Fe(Fe-Cu) (70/30% wt% ratio) were prepared using the reduction method (Nairat et al., 2015). 5.34 g of $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ were dissolved in 25.0 mL of ethanol/water (4:1) and mixed with 10 mL of a 0.2 M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ solution. Subsequently, 1.5 g of Fe-zeolitic tuff (Ze-Fe) were added to the solution and mixed with a magnetic stirrer for 15 min. NaBH_4 solution was prepared separately by dissolving 2.5 g in 70.0 mL deionized water, then, it was added to the mixture under continuous stirring at a constant addition rate of 0.5 mL/s. After borohydride addition, the solution was kept under continuous stirring for another 15 min then filtered and washed three times with absolute ethanol. Finally, the material was dried in the oven at 90 °C for 6 h.

2.3 Characterization

2.3.1 Scanning electron microscopy

The materials were mounted directly on the holders and then observed at 10 and 20 kV in a JEOL JSM-5900-LD electron microscope. The microanalysis was performed with an energy X-ray dispersive spectroscopy (EDS) system.

2.3.2 Raman spectroscopy

Raman spectra were obtained using a confocal microprobe Raman system (HORIBA JBIN YVON, Lab RAM HR).

2.3.4 X-ray diffraction (XRD)

Powder diffractograms of the materials were obtained with a Bruker D8 Advance diffractometer coupled to a copper anode X-ray tube, operated with an accelerating voltage of 30 kV, with Bragg–Bretano chamber, and current emission of 25 mA. The conventional diffractograms were compared with the Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS).

2.4 H₂O₂ dose effect

In order to determine the amount of H₂O₂ to be used in the processes, and to evaluate the influence of the dose on the Fenton process, a 10% (v/v) solution of H₂O₂ (Merck) was prepared from a 30% (v/v) reagent solution of H₂O₂ (Merck). Then, 1, 2, 3, 4 and 5 mL of this solution were put in contact with 9, 8, 7, 6 and 5 mL of a 10 mg/L blue brilliant solution, and then with 100 mg of Ze-Fe for 72 h at 25 °C. These experiments were done in duplicate.

2.5 Effect of pH

The pH of the solution of brilliant blue was modified to 3, 4 and 5 by adding HCl or NaOH, accordingly, considering the results of the H₂O₂ dose, 2 mL of this reagent together with 8 mL of blue brilliant solutions at different pH were added to 100 mg of Ze-Fe and left for 72 h with constant stirring.

2.6 Adsorption kinetics

Samples of 100 mg of each adsorbent (Ze-Fe and Ze(Fe-Cu) composite), 2 mL of 10% H₂O₂ and 8 mL aliquots of a 10 mg/L solution (pH 5) were placed in centrifuge tubes and shaken for different time intervals (5, 15, and 30 min, and 1, 3, 5, 7, 24, 48 and 72 h) at 120 rpm and 25°C. Then, the samples were centrifuged and decanted; the experiments were carried out in duplicate. The brilliant blue concentrations in the solutions were determined by using a UV-Vis Genesis 10S

spectrophotometer analyzer, with $\lambda = 630$ nm. In addition, these series of experiments were replicated with UV light (354 nm) using a 6 W lamp.

Equilibrium adsorption capacity was calculated using Eq. (1):

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{M} \quad (1)$$

where q_e (mg/g) is the equilibrium adsorption capacity, C_0 and C_e are the initial and equilibrium concentrations (mg/L) of brilliant blue, respectively, V (L) is the volume, and M (g) is the mass of the adsorbent.

The percent removal (%) of dye was calculated using the following equation:

$$Removal (\%) = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

2.7 Adsorption isotherms

Samples of 100 mg of each adsorbent (Ze-Fe and Ze-Fe(Fe-Cu) composite) were put in contact with 2 mL of 10% H₂O₂ and 8 mL aliquots solutions (pH 5) of different concentrations of brilliant blue (10, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, and 180 mg/L) for 48 h at room temperature, and the samples were centrifuged and decanted. Dye concentrations were determined in the liquid phases as described above, and the pH was measured in each solution. The experiments were performed in duplicate. Also, these series of experiments were replicated with UV light using a 6 W lamp. The brilliant blue dye concentrations in the solutions were determined by using a UV/Vis Genesis 10S spectrophotometer analyzer, with $\lambda=630$ nm. The pH of each solution was measured before and after the treatments.

3. Results and discussion

3.1 Characterization of natural and modified materials

The materials Ze, Ze-HCl, Ze-Fe and Ze(Fe-Cu) composite were already characterized by scanning electron microscopy, X-ray diffraction, specific surface areas and the points of zero charge were determined and the results were reported elsewhere (Pinedo-Hernández et al., 2019).

3.2 Scanning electron microscopy

SEM analyses were carried out to determine the morphology of the adsorbents before and after dye removal (Figure 1). Micrograph of the natural zeolite (Ze) shows the typical morphology of a sedimentary zeolite (Figure 1a), no changes were observed in the morphology of the zeolite treated with HCl and FeCl₃ (Figure 1b and 1c), the results are similar to a previous work (Pinedo-Hernández et al., 2019). Zeolitic tuff and the material treated with Fe show smooth surfaces (Figure 1d-1h). Micrographs of the zeolite after contact with brilliant blue dye (Ze-Fe)PF, (Ze-Fe)PF-UV, composite (Ze(Fe-Cu))PF and composite (Ze-Fe(Fe-Cu))PF-UV show smooth and extended surfaces, probably due to the presence of the dye (Figure 1e-1h).

The TEM image of Fe-Cu nanoparticles (Figure 1i) indicated that the nanoparticles were mostly spherical and formed aggregates, also the Fe-Cu nanoparticles show a normal distribution and the average particle diameter was 13.7 ± 2.93 nm. These measurements were in agreement with those found in the literature. Some studies reported the synthesis of Fe-Cu particles with a diameter between 5 and 50 nm (Lara-Vásquez et al., 2016). Previous works (Pinedo-Hernández et al., 2019) reported mainly spherical particles between 11.70 and 15.85 nm.

Table 1 shows the elemental composition determined by EDS of the materials after Fenton or UV light processes treatments. The elemental composition of the materials is similar considering the standard deviations.

3.3 Raman spectroscopy

Raman spectroscopy is a reliable technique and has been applied to identify the nanomaterials synthesized onto zeolites. The Raman spectra of Ze-Fe(Fe-Cu) composite (Figure 2) shows bands

around 336, 502, and 677 cm^{-1} corresponding to $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Soler and Qu, 2012) and a broad band at 1100 cm^{-1} corresponding to CuO (Colomban and Schreiber, 2005).

3.4 X-Ray diffraction

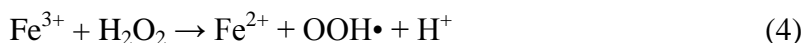
The samples after the Fenton process and treated with UV light (FP, FP-UV) were analyzed by XRD. The diffractograms obtained were compared with the standards of the Committee of Powder Diffraction Policies (JCPDS), the samples showed diffraction peaks corresponding to clinoptilolite (JCPDS 71-1425), mordenite (JCPDS 11-0155), quartz (JCPDS 01-0649) and iron oxide hydrate (JCPDS 01-0662). The differences found among the samples were the intensities of the diffraction peaks, the results show that there were not any changes in their structures after Fenton and UV light processes.

3.5 H_2O_2 dose effect

Different volumes of H_2O_2 solution were employed in the degradation of blue brilliant by Ze-Fe to optimize the amount of H_2O_2 to be used in the Fenton process. The results show that the degradation of the dye by the materials is similar from 97 to 99 % in this concentration range. Besides this, several studies have reported that the degradation of dyes increases as the concentration of H_2O_2 increases; however, at high concentrations the degradation may decrease, the chemical species formed are responsible for this behavior (Cai et al., 2017). Taking into account previous studies performed, 2 mL of H_2O_2 were used for the experiments.

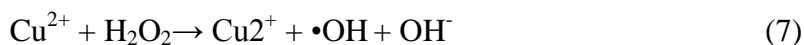
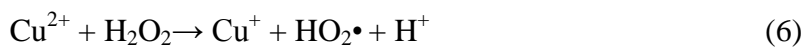
Chemical oxidation of organic compounds is a powerful method used for the degradation of pollutants in water. The oxidation process is based on the hydroxyl radical ($\text{OH}\cdot$) action, which is generated in aqueous solution by the well-known Fenton reagent, a combination of Fe^{2+} and H_2O_2 .

In a classical Fenton system, the hydroxyl-radical formation cycle can be depicted as:



Equations (3) and (4) show that the reaction is started by the ferrous ions, which leads to the production of hydroxyl radicals. These radicals react with the organic pollutant molecules and these last compounds are degraded. The iron oxides, the iron oxo-hydroxide and the zero-valence iron can be employed as sources of ferrous ions in a similar process to the Fenton one. These materials have been used to catalyze the degradation of pollutants such as organic dyes and other organic contaminants.

Recently, the synergistic effect of the $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ and Cu^{2+} ions has been observed in the Fenton processes degradation of some aromatic contaminants. The presence of small amounts of Cu^{2+} ion as a cocatalyst promotes a faster mineralization attributed to the contribution of the $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^+$ pair to the production of $\bullet\text{OH}$. For this, first Cu^{2+} is reduced to Cu^+ on the reaction surface (5) or with H_2O_2 giving rise to the weakest oxidative hydroperoxyl radical ($\text{HO}_2\bullet$) reaction (6). From then on, the Cu^+ behaves like a catalyst type "Fenton" and the " $\bullet\text{OH}$ " can be generated through the reaction (7). In addition, Cu^+ can contribute to the regeneration of Fe^{2+} reaction (8) (Garcia-Segura et al., 2016).



3.6 pH effect

The pH of a solution is an important parameter during an adsorption or degradation process. The degradation of the dye by Ze-Fe was almost 100% at a pH of 3 (Figure not shown). It is important to mention that acidity is a crucial factor for Fenton oxidation processes. In an acid solution, the iron oxide/oxo-hydroxide surface is corroded yielding ferrous ions, which generate $\bullet\text{OH}$ radicals.

These radicals can react with dye's molecules that are in solution or attached to the catalyst surface; for the azo type dyes, the scission of the azo moiety in the chromophore leads to the solution discoloration (Shahwan et al., 2011). Thus, it is expected that the dye could be degraded in high acidity medium. This phenomenon was also observed previously where the degradation of Orange G reached almost 100% in about 30 min (Cai et al., 2017). Some studies suggest that at higher acidity the hydroxyl moieties in this dye can be protonated, and then, the repulsion force among these substituents and the positive charges in the catalyst surface, preclude the dye's molecules from reaching the catalyst surface places, where the hydroxyl radicals are formed; therefore, degradation of the dye diminishes (Bahrami and Nezamzadeh-Ejehieh, 2014). According with these results, the experiments were carried out at pH of 5.

3.7 Adsorption kinetics

Experimental data were fitted to the pseudo-first-order (Zanin et al., 2017), second-order (Jiménez-Cedillo et al., 2009), and pseudo-second order (Ho, 2006) models to evaluate the interaction mechanism between the adsorbent-adsorbate and to determine the kinetics parameters of the adsorption process. The experimental results are shown in Figure 4, the fitting of data was performed by non-linear regression using the program Origin 8.0 and the kinetic parameters obtained are shown in Table 2:

The equations of the models are the following:

Pseudo-first order model (Langergren):

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (9)$$

Second order model (Elovich):

$$q_{t=\frac{1}{t} \ln(1+abt)} \quad (10)$$

Pseudo-second order (Ho):

$$q_t = \frac{q_e^2 kt}{1 + q_e kt} \quad (11)$$

where k_l (h^{-1}) is the pseudo first order rate constant, q_e (mg/g) and q_t (mg/g) are the adsorption capacities at the equilibrium and time t (h), respectively, a and b are the adsorption and the desorption constant, k (g/mg·h) relates to the constant of pseudo-second order adsorption. The kinetic parameters and the coefficients of determination for each model are shown in Table 2. It is evident that data were best fitted to the second order model for both materials under Fenton process because it shows the highest correlation. Table 2 shows the adsorption a (mg/g·h) and desorption b (g/mg) constants, and R^2 obtained by applying the Elovich model to the experimental data. Similarly, data were best fitted to second order model for the photo-Fenton process in both materials.

There were slight differences in the dye elimination efficiencies between the two materials; 98.88% of degradation was observed for (Ze-Fe)FP and 95.94% for Ze-Fe(Fe-Cu)FP composite. However, the Ze-Fe(Fe-Cu)FP composite shows a higher degradation rate, the equilibrium was reached in about 20 hours and for zeolite (Ze-Fe)FP in about 50 hours. Both materials exhibit similar adsorption at equilibrium 0.99 mg/g for (Ze-Fe)FP and 0.96 mg/g for (Ze-Fe(Fe-Cu))FP composite. Therefore, it can be said that the heterogeneous activation of H_2O_2 , throughout superficial reactions, was the main responsible for the dye degradation process.

The use of iron salts precursors in presence of H_2O_2 generates hydroxyl radicals under acidic conditions, and this will degraded the original dye molecules. Nonetheless, as the hydroxyl radical has a very short lifetime, the rate of reaction control capacity is limited using those salts. Thus, the nanoparticles will bring a constant rate of reaction throughout the time until the use of H_2O_2 or the reaction conditions change (i.e. pH changes) (Truskewycz et al., 2016). The removal behavior of brilliant blue in the presence and absence of UV light is similar as shown in Figure 4, 5 and Table 2.

3.8 Adsorption isotherms

The adsorption isotherm models of Langmuir, Freundlich, and Sips were used to treat the adsorption data of brilliant blue by a nonlinear regression analysis using ORIGIN Pro 8.0 (for Windows). The parameters obtained by the different models are shown in Table 3.

Langmuir isotherm model (Gao et al., 2016; Dinu et al., 2017) is represented by Eq. (12):

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (12)$$

The Freundlich model (Gutiérrez-Segura et al., 2009; Gao et al., 2016) is expressed by Eq. (13):

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (13)$$

The Sips isotherm (Langmuir-Freundlich model) (Corral-Capulin et al., 2019) is represented by Eq. (14):

$$q_e = \frac{q_m (K_a C_e)^{1/n}}{1 + (K_a C_e)^{1/n}} \quad (14)$$

where q_e is the adsorption capacity at equilibrium (mg/g), C_e is the dye concentration at equilibrium (mg/L), K_L is the Langmuir constant (L/mg), K_F is the Freundlich adsorption constant ((mg/g)(L/g)), n is the adsorption equilibrium constant whose reciprocal is indicative of the heterogeneity of surface adsorbent, K_a is the affinity constant for the adsorption (L/mg)^{1/n}.

According to the parameters obtained from the different isotherms models, and R^2 , the model that best fits the process of adsorption of brilliant blue by the composite in both processes (FP, FP-UV) is the Freundlich model (Figures 6-7 and Table 3) which indicates that the adsorption is carried out on heterogeneous surfaces.

The Freundlich constant (K_F), which is proportional to the adsorption capacity is higher for composite in the presence of UV light. The value of the constant $1/n$, is lower than 1 for both materials, which indicates that the adsorption is favorable.

According to Hernández-Hernández et al., (2013) the removal of brilliant blue FCF from aqueous solutions by using iron modified bentonite, they found that the adsorption was higher for the iron modified material than the unmodified bentonite. The adsorption capacity was 14.22 mg/g for the iron modified clay, this value is similar to the capacity found in this work for composite in the presence of H₂O₂ and UV light and the times to reach the equilibrium were longer for the clay materials than the materials used in this work. It is important to note that it is easier to separate the aqueous and solid phases using zeolitic materials than clays.

In a previous work (Pinedo-Hernández et al., 2019) the adsorption capacities of these materials (Ze-Fe and Ze(Fe-Cu) composite) were determined and they were lower than 2.5 mg/g, then both H₂O₂ and UV light improve the removal efficiencies of the systems.

4. Conclusions

Iron modified zeolitic tuff (Ze-Fe) and a composite (Ze(Fe-Cu)) were prepared and characterized. The materials were used for the removal of a dye by the Fenton process with and without UV light. In the experimental conditions, the concentration of H₂O₂ is not an important parameter in the process, since the degradation was similar using different concentrations of hydrogen peroxide and the adsorption was the highest at pH 3. The kinetic data showed a chemisorption mechanism, the data were best adjusted to the second order model for both materials under Fenton and photo-Fenton processes, the degradation rate was faster to the composite than to the iron modified zeolitic material. The isotherms showed that the adsorbents are heterogeneous since the experimental data were best fitted to the Freundlich model. The results show that these low-cost, ease to prepare, adsorbents are efficient for the removal of dyes from aqueous solutions.

Declaration of interest

The authors declare that they have no conflict of interest.

Acknowledgements

The authors are grateful to CONACYT for the financial support of this research, project 254665 and scholarship grant 554061, for S. Pinedo-Hernández.

References

- Ahmed, M.B., Zhou, J.L., Ngo, H.H., Guo, W., Johir, M.A.H., Sornalingam, K., 2017. Single and competitive sorption properties and mechanism of functionalized biochar for removing sulfonamide antibiotics from water. *Chem. Eng. J.* 311, 348–358. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.11.106>
- Akgül, M., 2014. Enhancement of the anionic dye adsorption capacity of clinoptilolite by Fe³⁺-grafting. *J. Hazard. Mater.* 267, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.12.040>
- Almazán-Sánchez, P.T., Linares-Hernández, I., Solache-Río, M.J., Martínez-Miranda, V., 2016. Textile wastewater treatment using iron-modified clay and copper-modified carbon in batch and column systems. *Water. Air. Soil Pollut.* 227, 1–14. <https://doi.org/10.1007/s11270-016-2801-7>
- Bahrami, M., Nezamzadeh-Ejhieh, A., 2014. Effect of supporting and hybridizing of FeO and ZnO semiconductors onto an Iranian clinoptilolite nano-particles and the effect of ZnO/FeO ratio in the solar photodegradation of fish ponds waste water. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 27, 833–840. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2014.08.030>
- Cai, M.Q., Zhu, Y.Z., Wei, Z.S., Hu, J.Q., Pan, S.D., Xiao, R.Y., Dong, C.Y., Jin, M.C., 2017. Rapid decolorization of dye Orange G by microwave enhanced Fenton-like reaction with delafossite-type CuFeO₂. *Sci. Total Environ.* 580, 966–973. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.12.047>
- Cao, Z., Yue, Y., Zhong, H., Qiu, P., Chen, P., Wen, X., Wang, S., Liu, G., 2017. The cationic dye

- removal by novel Si—Zn composites prepared from zinc ash. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 71, 464–473. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.12.005>
- Colomban, P., Schreiber, H.D., 2005. Raman signature modification induced by copper nanoparticles in silicate glass. *J. Raman Spectrosc.* 36, 884–890. <https://doi.org/10.1002/jrs.1379>
- Corral-Capulin, N.G., Vilchis-Nestor, A.R., Gutiérrez-Segura, E., Solache-Ríos, M., 2019. Comparison of the removal behavior of fluoride by Fe³⁺ modified geomaterials from water. *Appl. Clay Sci.* 173, 19–28. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.03.003>
- Díaz-Nava, C., Olguín, M.T., Solache-Ríos, M., Alarcón-Herrera, M.T., Aguilar-Elguezabal, A., 2009. Phenol sorption on surfactant-modified Mexican zeolitic-rich tuff in batch and continuous systems. *J. Hazard. Mater.* 167, 1063–1069. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.01.138>
- Dinu, M.V., Lazar, M.M., Dragan, E.S., 2017. Dual ionic cross-linked alginate/clinoptilolite composite microbeads with improved stability and enhanced sorption properties for methylene blue. *React. Funct. Polym.* 116, 31–40. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2017.05.001>
- Flores, N., Sirés, I., Garrido, J.A., Centellas, F., Rodríguez, R.M., Cabot, P.L., Brillas, E., 2016. Degradation of trans-ferulic acid in acidic aqueous medium by anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton. *J. Hazard. Mater.* 319, 3–12. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.11.040>
- Gao, Y., Guo, Y., Zhang, H., 2016. Iron modified bentonite: Enhanced adsorption performance for organic pollutant and its regeneration by heterogeneous visible

- light photo-Fenton process at circumneutral pH. *J. Hazard. Mater.* 302, 105–113.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.09.036>
- Garcia-Segura, S., Brillas, E., Cornejo-Ponce, L., Salazar, R., 2016. Effect of the Fe³⁺/Cu²⁺ ratio on the removal of the recalcitrant oxalic and oxamic acids by electro-Fenton and solar photoelectro-Fenton. *Sol. Energy* 124, 242–253.
<https://doi.org/10.1016/j.solener.2015.11.033>
- Gutiérrez-Segura, E., Solache-Ríos, M., Colín-Cruz, A., 2009. Sorption of indigo carmine by a Fe-zeolitic tuff and carbonaceous material from pyrolyzed sewage sludge. *J. Hazard. Mater.* 170, 1227–1235.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.102>
- Gutiérrez-Segura, E., Solache-Ríos, M., Fall, C., Colín-Cruz, A., 2012. Influence of the pH on distribution of denim blue in water Fe-Zeolitic tuff system. *Sep. Sci. Technol.* 47, 723–728. <https://doi.org/10.1080/01496395.2011.620581>
- Hassan, M.E., Chen, Y., Liu, G., Zhu, D., Cai, J., 2016. Journal of Water Process Engineering Heterogeneous photo-Fenton degradation of methyl orange by Fe₂O₃ / TiO₂ nanoparticles under visible light. *J. Water Process Eng.* 12, 52–57.
<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2016.05.014>
- Hernández-Hernández, K.A., Solache-Ríos, M., Díaz-Nava, M.C., 2013. Removal of brilliant blue FCF from aqueous solutions using an unmodified and iron-modified bentonite and the thermodynamic parameters of the process. *Water. Air. Soil Pollut.* 224, 1–11. <https://doi.org/10.1007/s11270-013-1562-9>

- Ho, Y.S., 2006. Second-order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: A comparison of linear and non-linear methods. *Water Res.* 40, 119–125. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.10.040>
- Humelnicu, I., Băiceanu, A., Ignat, M.E., Dulman, V., 2017. The removal of Basic Blue 41 textile dye from aqueous solution by adsorption onto natural zeolitic tuff: Kinetics and thermodynamics. *Process Saf. Environ. Prot.* 105, 274–287. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.11.016>
- Jiménez-Cedillo, M.J., Olgún, M.T., Fall, C., 2009. Adsorption kinetic of arsenates as water pollutant on iron, manganese and iron-manganese-modified clinoptilolite-rich tuffs. *J. Hazard. Mater.* 163, 939–945. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.07.049>
- Karthikeyan, S., Pachamuthu, M.P., Isaacs, M.A., Kumar, S., Lee, A.F., Sekaran, G., 2016. Cu and Fe oxides dispersed on SBA-15: A Fenton type bimetallic catalyst for N,N-diethyl-p-phenyl diamine degradation. *Appl. Catal. B Environ.* 199, 323–330. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.06.040>
- Lara-Vásquez, E.J., Solache-Riós, M., Gutiérrez-Segura, E., 2016. Malachite green dye behaviors in the presence of biosorbents from maize (*Zea mays* L.), their Fe-Cu nanoparticles composites and Fe-Cu nanoparticles. *J. Environ. Chem. Eng.* 4, 1594–1603. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.02.008>
- Luo, M., Yuan, S., Tong, M., Liao, P., Xie, W., Xu, X., 2014. An integrated catalyst of Pd supported on magnetic Fe₃O₄ nanoparticles: Simultaneous production of

- H₂O₂ and Fe²⁺ for efficient electro-Fenton degradation of organic contaminants. *Water Res.* 48, 190–199.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.09.029>
- Nairat, M., Shahwan, T., Eroğlu, A.E., Fuchs, H., 2015. Incorporation of iron nanoparticles into clinoptilolite and its application for the removal of cationic and anionic dyes. *J. Ind. Eng. Chem.* 21, 1143–1151.
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.05.027>
- Pinedo-Hernández, S., Gutiérrez-Segura, E., Solache-Ríos, M., Colín-Cruz, A., 2017. Properties of carbonaceous materials from sewage sludge to remove organic matter. Phenol as a particular case. *Desalin. Water Treat.* 72, 126–135.
<https://doi.org/10.5004/dwt.2017.20633>
- Pinedo-Hernández, S., Sánchez-Mendieta, V., Gutiérrez-Segura, E., Solache-Ríos, M., 2019. Efficient removal of brilliant blue by clinoptilolite tuff modified with Fe³⁺ and Fe–Cu nanoparticles. *Desalin. Water Treat.* 144.
<https://doi.org/10.5004/dwt.2019.23623>
- Raman, C.D., Kanmani, S., 2016. Textile dye degradation using nano zero valent iron: A review. *J. Environ. Manage.* 177, 341–355.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.04.034>
- Ren, Y., Yuan, Y., Lai, B., Zhou, Y., Wang, J., 2016. Treatment of reverse osmosis (RO) concentrate by the combined Fe/Cu/air and Fenton process (1stFe/Cu/air-Fenton-2ndFe/Cu/air). *J. Hazard. Mater.* 302, 36–44.

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.09.025>

Shahwan, T., Abu Sirriah, S., Nairat, M., Boyaci, E., Eroğlu, A.E., Scott, T.B., Hallam, K.R., 2011. Green synthesis of iron nanoparticles and their application as a Fenton-like catalyst for the degradation of aqueous cationic and anionic dyes. *Chem. Eng. J.* 172, 258–266. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.103>

Soler, M.A.G., Qu, F., 2012. Raman Spectroscopy of Iron Oxide Nanoparticles. In: Challa S.S. R. Kumar. (Ed.), *Raman Spectroscopy for Nanomaterials Characterization*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, pp. 379-416. (Chapter 14). <https://doi.org/10.1007/978-3-642-20620-7>

Tekbaş, M., Yatmaz, H.C., Bektaş, N., 2008. Heterogeneous photo-Fenton oxidation of reactive azo dye solutions using iron exchanged zeolite as a catalyst. *Microporous Mesoporous Mater.* 115, 594–602. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.03.001>

Thiam, A., Sirés, I., Brillas, E., 2015. Treatment of a mixture of food color additives (E122, E124 and E129) in different water matrices by UVA and solar photoelectro-Fenton. *Water Res.* 81, 178–187. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.05.057>

Torres-Pérez, J., Solache-Ríos, M., Olguín, M.T., 2007. Sorption of azo dyes onto a Mexican surfactant-modified clinoptilolite-rich tuff. *Sep. Sci. Technol.* 42, 299–318. <https://doi.org/10.1080/01496390601069879>

Trujillo-Reyes, J., Sánchez-Mendieta, V., José Solache-Ros, M., Colín-Cruz, A.,

2012. Removal of remazol yellow from aqueous solution using Fe-Cu and Fe-Ni nanoscale oxides and their carbonaceous composites. *Environ. Technol.* 33, 545–554. <https://doi.org/10.1080/09593330.2011.584571>
- Truskewycz, A., Shukla, R., Ball, A.S., 2016. Iron nanoparticles synthesized using green tea extracts for the fenton-like degradation of concentrated dye mixtures at elevated temperatures. *J. Environ. Chem. Eng.* 4, 4409–4417. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.10.008>
- Wang, Y., Lin, X., Shao, Z., Shan, D., Li, G., Irini, A., 2017. Comparison of Fenton, UV-Fenton and nano-Fe₃O₄ catalyzed UV-Fenton in degradation of phloroglucinol under neutral and alkaline conditions: Role of complexation of Fe³⁺ with hydroxyl group in phloroglucinol. *Chem. Eng. J.* 313, 938–945. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.10.133>
- Wang, Y., Zhao, H., Zhao, G., 2015. Iron-copper bimetallic nanoparticles embedded within ordered mesoporous carbon as effective and stable heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of organic contaminants. *Appl. Catal. B Environ.* 164, 396–406. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.09.047>
- Zanin, E., Scapinello, J., de Oliveira, M., Rambo, C.L., Franscescon, F., Freitas, L., de Mello, J.M.M., Fiori, M.A., Oliveira, J.V., Dal Magro, J., 2017. Adsorption of heavy metals from wastewater graphic industry using clinoptilolite zeolite as adsorbent. *Process Saf. Environ. Prot.* 105, 194–200. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.11.008>

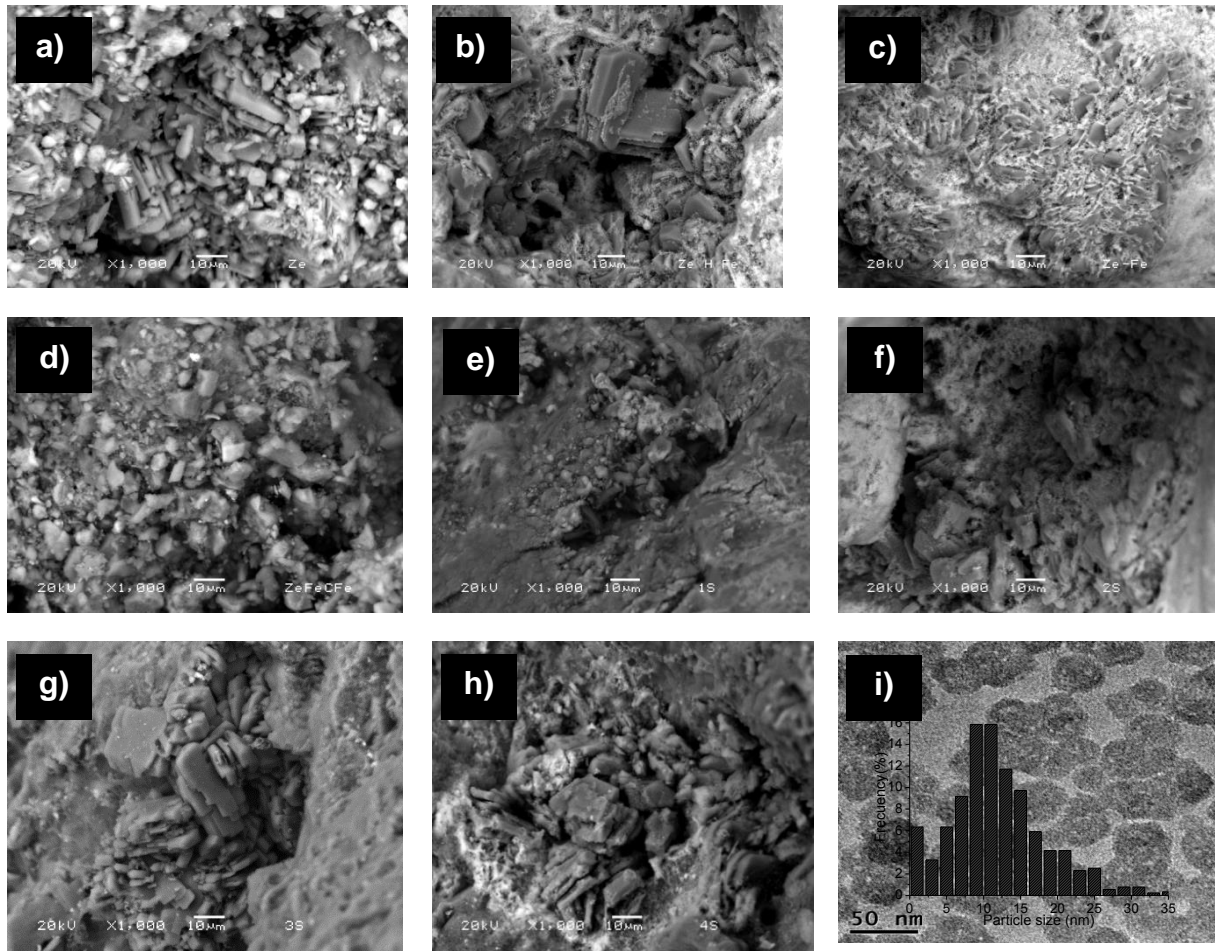


Figure 1.

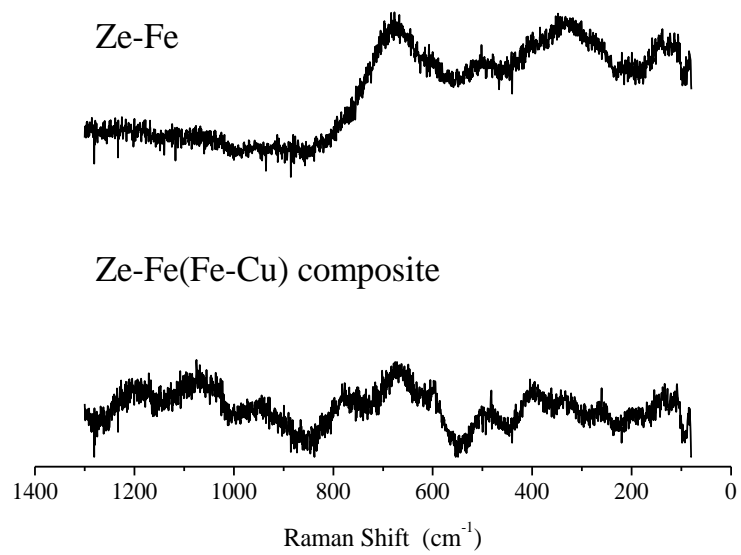


Figure 2.

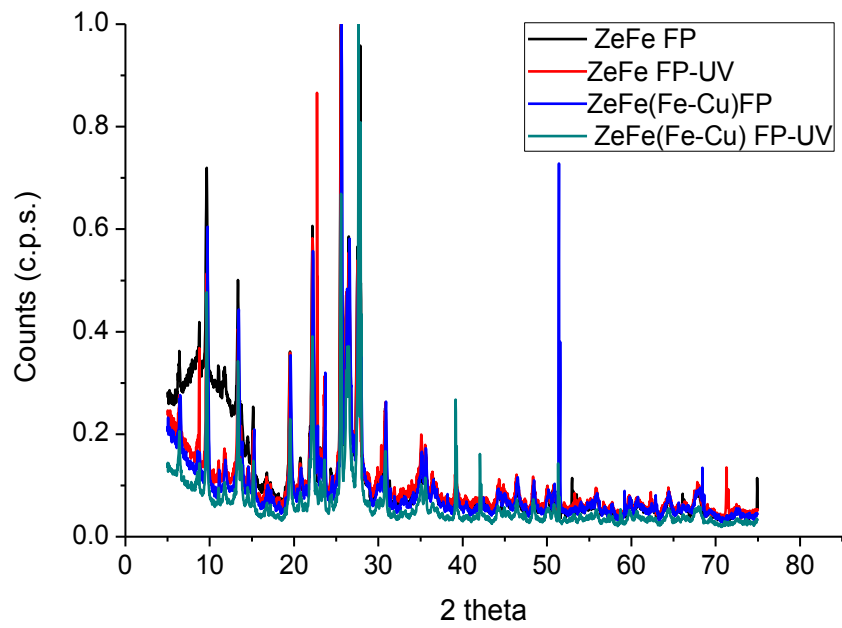


Figure 3.

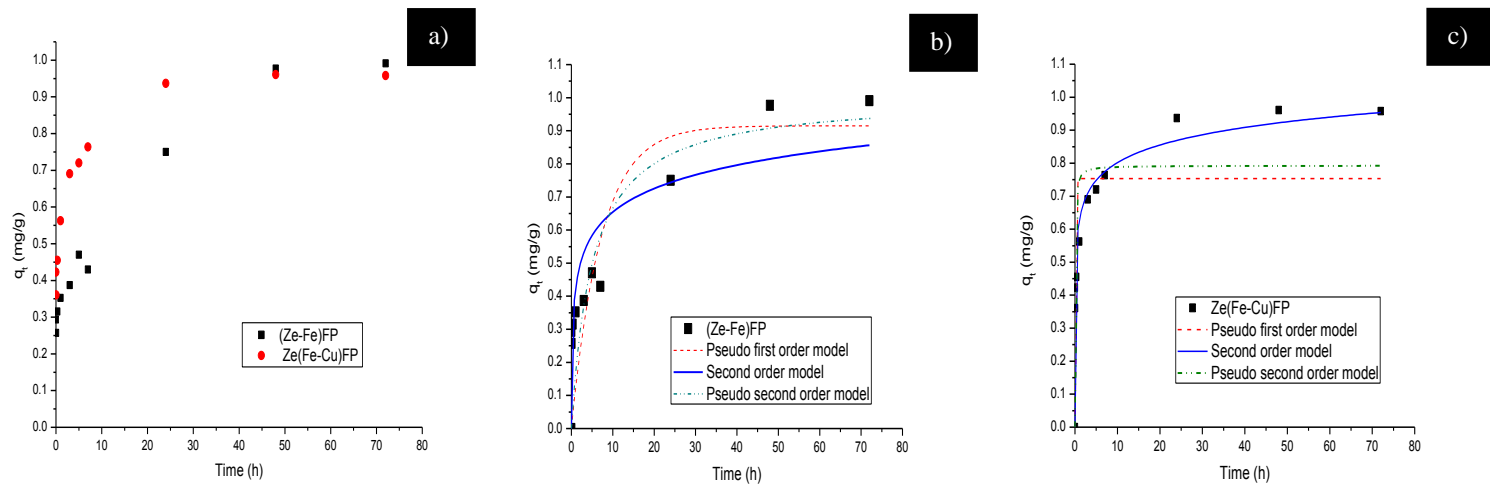


Figure 4.

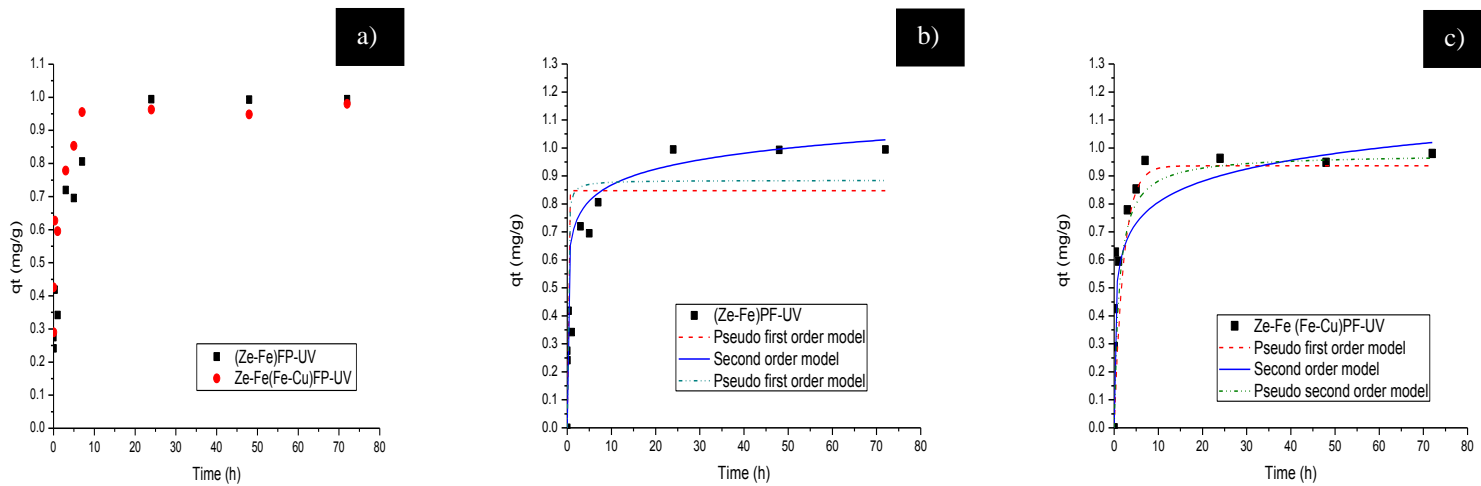


Figure 5.

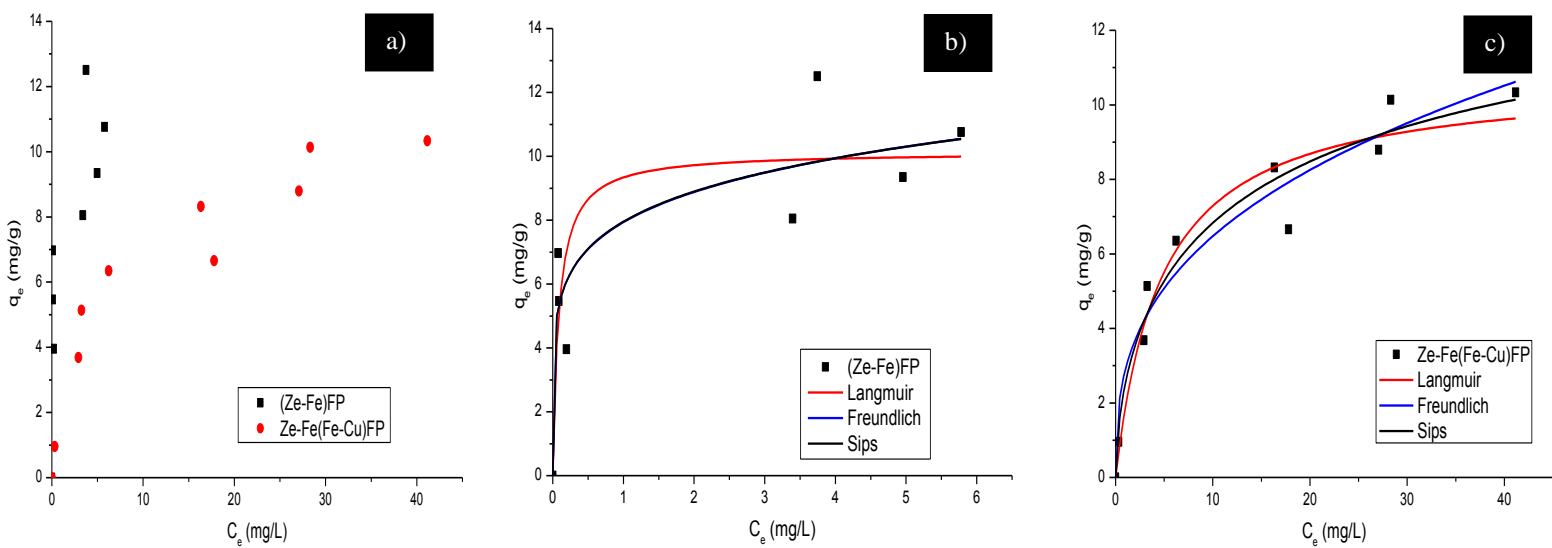


Figure 6.

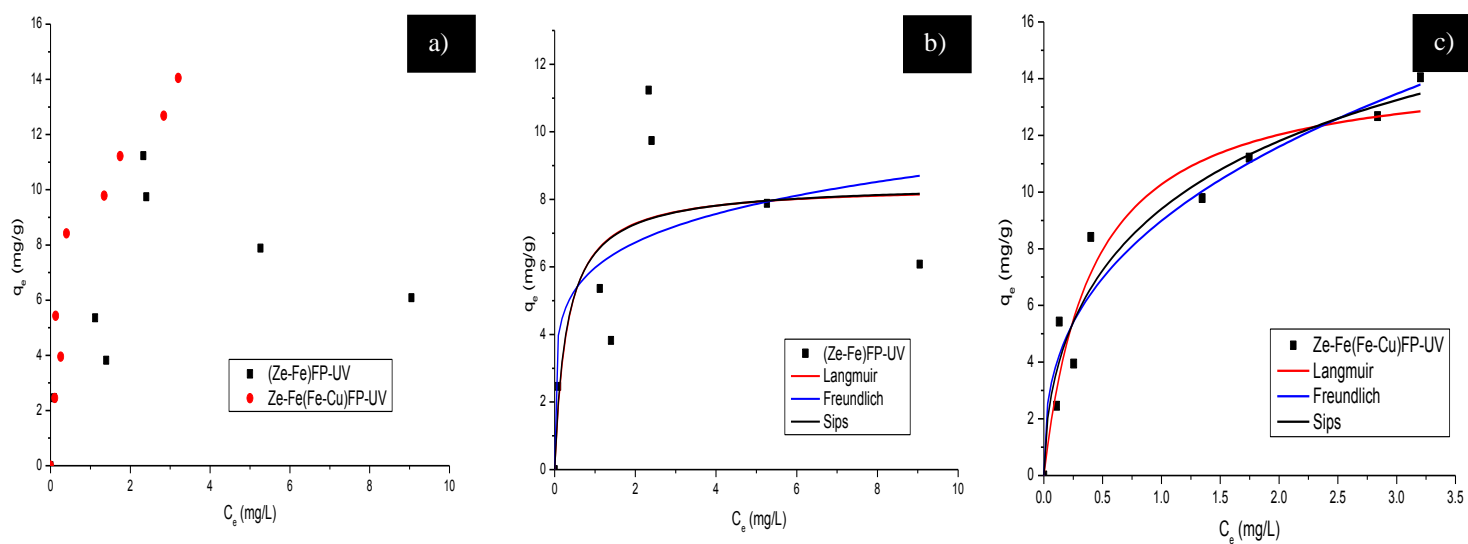


Figure 7.

Table 1.

Element	Materials			
	(Ze-Fe)FP	(Ze-Fe)FP-UV	Ze-Fe(Fe-Cu)FP	Ze-Fe(Fe-Cu)FP-UV
O	38.73±3.94	37.75±2.03	37.49±3.47	37.95±2.06
C	13.09±5.43	9.76±2.62	15.67±1.93	13.89±1.49
Na	0.17±0.20	0.28±0.05	0.84±0.41	0.61±0.11
Al	3.08±0.81	3.82±0.43	3.85±1.31	3.27±0.52
Si	20.52±2.87	22.58±3.71	20.97±4.85	18.18±3.14
K	0.64±0.11	0.77±0.21	0.60±0.14	0.51±0.11
Ca	0.14±0.13	0.30±0.08	0.31±0.13	0.29±0.09
Cl	1.44 ± 0.42	1.46±0.16	0.80±0.39	1.25±0.23
Fe	22.21±7.33	23.29±4.51	19.48±8.64	24.04±3.08

Table 2.

Material	Kinetic models								
	Pseudo-first order			Second order			Pseudo-second order		
	q_e	K_L	R^2	a	b	R^2	q_e	K	R^2
	mg/g	h^{-1}		g/g·h	g/mg		mg/g	g/mg·h	
(Ze-Fe)FP $q_{exp}=0.99$	0.91	0.14	0.61	6.09	9.77	0.78	1.00	0.20	0.67
Ze-Fe(Fe-Cu)FP $q_{exp}=0.96$	0.75	20.91	0.60	254.99	12.98	0.96	0.79	22.41	0.70
(Ze-Fe)FP-UV $q_{exp}=0.99$	0.94	0.47	0.77	18.77	9.25	0.93	0.98	0.93	0.83
Ze-Fe(Fe-Cu)FP-UV $q_{exp}=0.98$	0.85	9.90	0.74	330.51	12.23	0.94	0.88	13.57	0.82

Table 3.

Material	Sorption isotherms									
	Langmuir			Freundlich			Sips			
	q_0	K_L	R^2	K_F	$1/n$	R^2	q	K_a	$1/n$	R^2
	mg/g	L/mg		mg/L			mg/g	$(L/mg)^{1/n}$		
(Ze-Fe)FP	10.13	11.63	0.7343	7.93	0.16	0.8088	154.49	3.87E-8	5.88	0.7700
Ze-Fe(Fe-Cu) FP	10.74	0.21	0.9451	2.89	0.35	0.9477	15.85	0.06	1.66	0.9483
(Ze-Fe)FP-UV	8.42	3.19	0.5822	5.97	0.17	0.4963	8.49	3.22	1.04	0.4989
Ze-Fe(Fe-Cu)FP-UV	14.49	2.43	0.9291	8.98	0.36	0.9373	25.57	0.37	1.79	0.9300

Figure Captions

Figure 1. Scanning electron microscopy image of (a) natural zeolite (Ze), (b) zeolite treated with HCl (Ze-HCl), (c) zeolite (Ze-Fe), (d) composite (Ze(Fe-Cu)), (e) (Ze-Fe)FP after Fenton process, (f) (Ze-Fe)FP-UV after Fenton process and UV light, (g) composite (Ze(Fe-Cu))FP after Fenton process, (h) composite (Ze(Fe-Cu))FP-UV after Fenton process and UV light, (i) TEM image of Fe-Cu nanoparticles.

Figure 2. Raman spectra of Ze-Fe and Ze(Fe-Cu) composite.

Figure 3. XRD pattern of zeolite (Ze-Fe)FP, zeolite (Ze-Fe)FP-UV, Ze(Fe-Cu)FP composite and Ze(Fe-Cu)FP-UV composite.

Figure 4. (a) Kinetic adsorption of brilliant blue by Ze-Fe and Ze-Fe(Fe-Cu) composite in the presence of H₂O₂, (b) Experimental data of zeolite (Ze-Fe)FP adjusted to models and c) Experimental data of Ze-Fe(Fe-Cu)FP-UV composite adjusted to models.

Figure 5. (a) Kinetic adsorption of brilliant blue by (Ze-Fe) and Ze-Fe(Fe-Cu) composite in the presence of H₂O₂ and UV light, (b) Experimental data of zeolite (Ze-Fe)FP-UV adjusted to models and c) Experimental data of Ze-Fe(Fe-Cu)FP-UV composite adjusted to models.

Figure 6. (a) Adsorption of brilliant blue by Ze-Fe and Ze(Fe-Cu) composite in the presence of H₂O₂, (b) Experimental data of zeolite (Ze-Fe)FP adjusted to models and c) Experimental data of Ze-Fe(Fe-Cu)FP composite adjusted to models.

Figure 7. (a) Adsorption of brilliant blue by (Ze-Fe) and Ze-Fe(Fe-Cu) composite in the presence of H₂O₂ and UV light, (b) Experimental data of zeolite (Ze-Fe)FP-UV adjusted to models and c) Experimental data of Ze-Fe(Fe-Cu)FP-UV composite adjusted to models.

Table Captions

Table 1. Elemental composition (wt%) of (Ze-Fe)FP, (Ze-Fe)FP UV, Ze(Fe-Cu)FP and Ze(Fe-Cu)FP-UV after adsorption of brilliant blue dye.

Table 2. Kinetic parameters of the blue brilliant adsorption by Ze-Fe and composite (Ze(Fe-Cu)) by Fenton and Fenton-UV Light.

Table 3. Langmuir, Freundlich and Sips parameters of the blue brilliant adsorption by Ze-Fe and composite (Ze-Fe(Fe-Cu)) by Fenton and Fenton-UV Light.

4.3 Discusión General

El objetivo del presente proyecto fue obtener y caracterizar el compuesto (Ze-Fe(Fe-Cu)) y llevar a cabo su evaluación en la remoción de azul 1 de soluciones acuosas. Para ello, se preparó un compuesto en dos etapas, la primera fue la obtención del material zeolítico acondicionado con FeCl_3 , en condiciones de reflujo y la segunda fue la obtención del compuesto de la clinoptilolita con nanopartículas de Fe-Cu, mediante la técnica de reducción *in situ* de sales metálicas en presencia del material zeolítico

El material zeolítico se trituró y se tamizó, se seleccionó un diámetro de partícula entre 0.8 mm (malla No. 20) y 1.0 mm (malla No.16). Se tomaron dos muestras de zeolita natural, una fue tratada con HCl en agitación durante 24 h, la otra se puso en contacto con NaCl en condiciones de reflujo durante 10 h. Posteriormente ambas muestras se acondicionaron con FeCl_3 , en condiciones de reflujo por un total de 10 h, finalmente se lavó y se dejó secar la zeolita a temperatura ambiente.

Se realizó la caracterización fisicoquímica, se analizó la morfología de las muestras obtenidas con microscopía electrónica de barrido (SEM), se pudo apreciar la presencia de los cristales típicos de la clinoptilolita, cristales delgados de forma tabular, cúbica y poliédrica o en forma de “ataúd”, esta morfología coincide con lo reportado en la literatura; en la zeolita acondicionada con cloruro férrico se observó la formación de una ligera capa que recubre la superficie de la roca zeolítica, no hubo cambios en la estructura de los cristales propios de la roca zeolítica. El análisis de composición química elemental realizado por espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS); se observó en ambas muestras el aumento del hierro después de ser acondicionadas, (1.24 % w para ZeNat, 23.1015 % w para Ze-Na y 20.07 % w para Ze-HCl).

Los resultados de TEM confirman que las dimensiones de las partículas de Fe-Cu se encuentran en el régimen nano, la distribución del tamaño muestra partículas que varían entre 11.70 y 15.85 nm y la imagen TEM revela partículas esféricas como la morfología principal. La presencia de óxido de hierro y óxido de cobre se confirma a partir de las mediciones de difracción indican que las partículas de óxido de hierro se depositaron sobre la superficie de la matriz de zeolita

Los materiales preparados fueron evaluados para la remoción del colorante azul 1 de soluciones acuosas, se llevaron a cabo la cinética con cada uno de los materiales. En base a los resultados

obtenidos, se seleccionó el tipo de acondicionamiento con HCl y posteriormente con FeCl₃. Se preparó un composito de material zeolítico, mediante la técnica de reducción de sales metálicas.

Se determinó el área específica de los materiales (Ze, Ze-HCl y Ze-Fe), estas fueron más altas que las reportadas en la literatura para este tipo de materiales, para la zeolita natural fue de 37.61 m²/g, la zeolita ácida de 190.15 m²/g y para la zeolita férrica de 220.34 m²/g. El tamaño de partícula para este material es de 0.84 mm.

Además se evaluó la capacidad de remoción del azul 1 mediante las cinéticas e isotermas de adsorción, realizando experimentos por lotes con cada material adsorbente zeolita natural (Ze), la zeolita ácida (Ze-HCl) y la zeolita férrica (Ze-Fe) y se estudió el efecto del pH para evaluar la capacidad de remoción.

En la cinética de adsorción para el composito se observó que la velocidad de sorción es alta, desde los 5 minutos hasta las 72h, mostrándose una sorción rápida en los primeros tiempos de contacto. Se lograron porcentajes de remoción desde 38.91% hasta 87.02 %, desde 5 min hasta 72 h, respectivamente; el equilibrio de la adsorción se alcanzó a las 72 h.

La cinética fue ajustada con los modelos de cinética de pseudo primer orden (Lagergren), segundo orden (Elovich) y pseudo segundo orden (Ho). Los datos se ajustaron mejor al modelo de Elovich, lo cual indica que la quimisorción podría ser el principal mecanismo de adsorción que prevalece en el composito.

El composito mostró una mayor adsorción del colorante azul 1 a valores de pH ácido. El efecto del pH sobre la remoción de azul 1, mostró una mayor adsorción del azul 1a valores de pH ácido (3) tanto para la zeolita natural (Ze), la zeolita ácida (Ze-HCl) y la zeolita férrica (Ze-Fe). La estructura de los diferentes materiales adsorbentes (Ze, Ze-HCl y Ze-Fe) no fue afectada por la inserción de las nanopartículas, ni durante la adsorción del azul 1.

Se comprobó también que la estructura del composito no fue afectada por la inserción de las nanopartículas, ni durante la adsorción del azul 1.

Se evaluó la capacidad de remoción del azul brillante 1 mediante las cinética e isotermas de adsorción con el composito (Ze-Fe (Fe-Cu)) y la zeolita férrica (Ze-Fe), además se estudió el efecto de la temperatura y del pH.

El punto de equilibrio de azul brillante 1 se alcanzó en 72 h, el porcentaje de remoción en equilibrio fue de 75.29 y 87.02% para Ze-Fe y Ze-Fe (Fe-Cu) respectivamente.

La cinética fue ajustada con los modelos de pseudo primer orden (Lagergren), segundo orden (Elovich) y pseudo segundo orden (Ho). Los datos se ajustaron para ambos materiales mejor al modelo de Elovich, lo cual indica que la quimisorción podría ser el principal mecanismo de adsorción que prevalece en el compuesto.

De acuerdo con los parámetros obtenidos de los diferentes modelos de isothermas, y R^2 , el modelo que mejor se adapta al proceso de adsorción de azul brillante 1 por ambos adsorbentes es el modelo de Freundlich que indica que la adsorción se lleva a cabo en superficies heterogéneas.

Ze-Fe y Ze-Fe(Fe-Cu) mostraron una mayor adsorción del colorante azul brillante 1 a valores de pH ácido. Se comprobó también que la estructura del compuesto no fue afectada por la inserción de las nanopartículas, ni durante la adsorción del azul brillante 1.

Se investigó el efecto de la temperatura sobre la capacidad de adsorción de los materiales; los experimentos de adsorción se realizaron a 30, 40, 50 °C, en general, la eliminación del color se incrementó al aumentar la temperatura, indicando la naturaleza endotérmica del proceso de adsorción y la adsorción favorable a temperatura más alta.

Se evaluó la capacidad de remoción del azul brillante 1 mediante las cinéticas e isothermas de adsorción con el compuesto (Ze-Fe (Fe-Cu)) y la zeolita férrica (Ze-Fe) en presencia de H_2O_2 y luz UV. Se determinó la cantidad de H_2O_2 y el pH óptimos para llevar a cabo las reacciones Fenton. Se observó que las mejores condiciones fueron 2 mL de H_2O_2 a pH 5, teniendo un 98.57% de remoción bajo estas condiciones.

El punto de equilibrio de azul brillante 1 se alcanzó en 48 h, el porcentaje de remoción en equilibrio fue de 98.88 y 95.94% para Ze-Fe.PF y Ze-Fe (Fe-Cu).PF respectivamente; y de 99.93 y 96.16% para Ze-Fe.PF-UV y Ze-Fe (Fe-Cu).PF-UV respectivamente con presencia de luz UV.

Mediante los estudios cinéticos se encontró que ambos materiales Ze-Fe.PF y el compuesto Ze-Fe (Fe-Cu).PF tienen buena capacidad de adsorción para el azul brillante 1 y los resultados fueron similares Ze-Fe(Fe-Cu).PF ($q_e = 0.99$ mg/g), seguido del Ze-Fe.PF ($q_e = 0.96$ mg/g). Se

observó que con el composito se tienen velocidades de sorción más rápida en los primeros tiempos en comparación con la zeolita férrica.

Los resultados mostraron que las capacidades de adsorción en presencia de H_2O_2 y luz UV fueron más altas que en las otras condiciones experimentales y las capacidades para Ze-Fe.PF-UV ($q_e= 0.99$ mg/g) y para Ze-Fe(Fe-Cu).PF-UV ($q_e= 0.98$ mg/g) fueron similares.

La cinéticas fueron ajustadas a los modelos de pseudo primer orden (Lagergren), segundo orden (Elovich) y pseudo segundo orden (Ho). Los datos se ajustaron para ambos materiales, al modelo de Elovich, lo cual indica que la quimisorción podría ser el principal mecanismo de adsorción que prevalece en ambos materiales

5

Conclusiones

El material compuesto de clinoptilolita-férrica y nanopartículas de Fe-Cu ((Ze-Fe(Fe-Cu)) se sintetizó a través de un método de reducción in situ, en presencia del material zeolítico, con borohidruro de sodio.

Los materiales fueron caracterizados por SEM, TEM, XRD e IR. La caracterización de ambos materiales por DRX revela la presencia de clinoptilolita y la cristalinidad del material después de los diferentes tratamientos. El área específica del material zeolítico aumenta de 37.67 a 220.24 m²/g después de los tratamientos. La microscopía electrónica de transmisión (TEM) confirmó que las nanopartículas de Fe-Cu, con tamaños entre 11.70-15.85 nm, se depositaron con éxito y se dispersaron de manera eficiente en la zeolita, generando así el compuesto Ze-Fe(Fe-Cu).

La adsorción de azul brillante por Ze-Fe(Fe-Cu) y zeolita modificada férrica se investigó en un sistema por lotes. La adsorción fue más rápida utilizando compuesto de Ze-Fe(Fe-Cu) que Ze-Fe. La eliminación del azul brillante fue de $75.29 \pm 0.90\%$ y $87.02 \pm 2.40\%$ para Ze-Fe y Ze-Fe (Fe-Cu), respectivamente.

Las isothermas de adsorción de azul brillante por el compuesto Ze-Fe(Fe-Cu) y Ze-Fe mostraron que el compuesto Ze-Fe(Fe-Cu) tiene una capacidad mayor que la Ze-Fe para la adsorción del colorante en solución acuosa. Se observó que estos materiales son particularmente efectivos para eliminar el colorante, y que la eliminación del este aumenta cuando el pH disminuye. Los valores positivos de ΔH° para ambos materiales adsorbentes indicaron que los procesos de adsorción son endotérmicos.

Los materiales se utilizaron también para la eliminación del colorante mediante el proceso de Fenton con y sin luz UV. En las condiciones experimentales, la concentración de H₂O₂ no es un parámetro importante en el proceso, ya que la degradación fue similar al usar diferentes concentraciones de peróxido de hidrógeno y la adsorción fue la más alta a pH 3.

Los datos cinéticos mostraron un mecanismo de quimisorción, los datos se ajustaron mejor al modelo de segundo orden para ambos materiales bajo procesos Fenton y foto-Fenton, la tasa de degradación fue más rápida en el compuesto que en el material zeolítico modificado con hierro.

Las isothermas mostraron que los adsorbentes son heterogéneos, ya que los datos experimentales se ajustaron mejor al modelo de Freundlich.

Los resultados muestran que estos adsorbentes, de bajo costo y fáciles de preparar, son eficientes para la eliminación de colorantes de soluciones acuosas. Los resultados proporcionan conocimiento para el desarrollo de nuevas tecnologías que utilizan materiales compuestos bimetálicos nanoestructurados para tratar aguas residuales.

Anexos

Anexo 1. Gráfica de barrido del colorante azul 1

En la gráfica se muestra la cuantificación del colorante azul 1 en solución acuosa, el cual se realizó un barrido en un espectrofotómetro UV-Vis, se utilizó una concentración de 10mg/L y el pico máximo se encuentra a una longitud de onda de 630 nm.

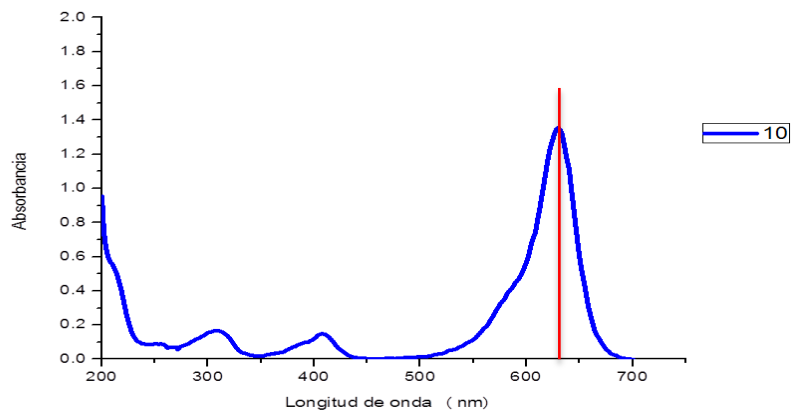


Figura 1.3. Barrido del colorante azul 1

Anexo 2. Curva de calibración

La figura 1.4 muestra la curva de calibración de azul brillante utilizando concentraciones de 0.1 hasta 20 mg/L. Se obtuvo también la ecuación de la recta, con cuyos datos fue posible determinar las concentraciones de las soluciones de azul brillante a lo largo de la parte experimental.

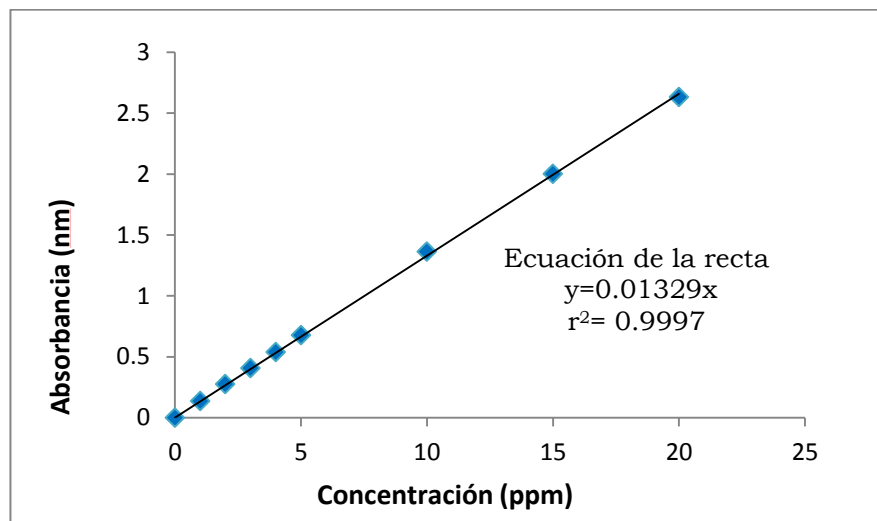


Figura 1.4. Curva de calibración de azul 1

Anexo 3. Tabla de propiedades de azul 1

Tabla 1.3 Propiedades del colorante azul 1

Peso molecular	792.85
Clasificación química	Trifenilmetano
Nombre común	Azul brillante FCF, Azul 1 FD&C, Food blue No. 1, Erioglaucina, E133 (dye), C.I. Acid blue 9, CI Food blue 2
Color Índice (C.I.)	42090
Número CAS	3844-45-9
Descripción física	Polvo cristalino de color azul rojizo
Solubilidad acuosa	200 kg/m ³ a 25 °C
Adsorción máxima	630 nm
pK _a	5.83, 6.58

Anexo 4. Análisis termogravimétrico (TGA)

En las figuras 1.5 y 1.6 se muestran los patrones de degradación termica de la zeolita natural y al zeolita ferrica. En el caso de la zeolita natural se observa perdidas de masa entre 89.68° C y 469.81° C (estos datos se obtuvieron de la primera derivada de la curva de la pérdida de masa), la cual se debe al agua que se encuentra debilmente ligada a la estructura zeolitica. El porcentaje obtenido en todos los casos es de 9.14% y 0.77%.

Bajo condiciones normales, las moléculas de agua se encuentran en los espacios de los canales y cavidades de la estructura de la roca zeolitica (Tsitsishvilli et al., 1992). Se ha discutido en algunas referencias bibliográficas sobre las pérdidas en peso de esta zeolita, mencionan que las pérdidas entre 25 a 600 °C es debido a las pérdidas de agua retenidas en la superficie higroscópica de la zeolita, las cuales se encuentran enlazadas mediante diferentes interacciones de puentes de hidrógeno, con los grupos funcionales y los iones metálicos, entre los canales de la misma, por lo que el agua se evapora a temperaturas superiores a los 100 °C.

De tal forma que las pérdidas entre 100° C y 400° C corresponden a agua enlazada al Na⁺ y Ca⁺⁺, y por encima de los 400°C puede ser de agua que interacciona mediante puentes de hidrógeno con los grupos OH de la zeolita (Montes-Luna A. de J. et al., 2008).

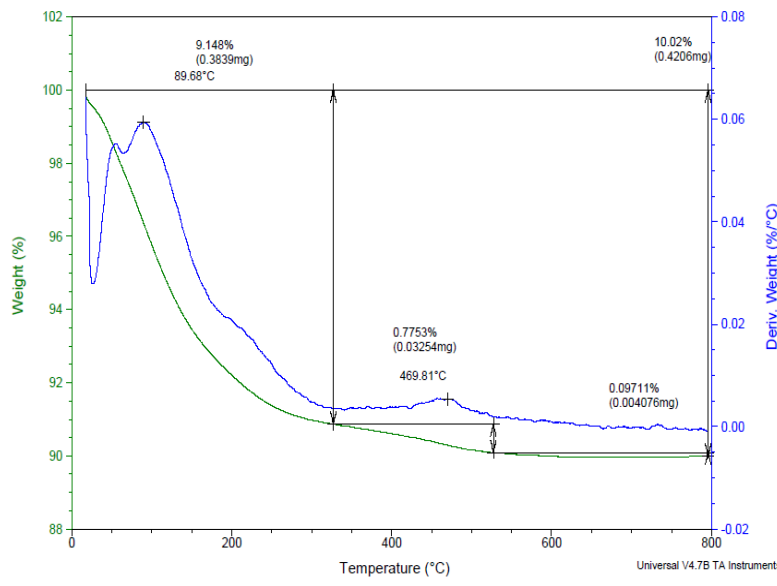


Figura 1.5 Análisis termo gravimétrico de la zeolita natural

La zeolita férrica fue analizada también por TGA. En la Figura 1.6 se puede observar el termograma en el cual muestra una pérdida de peso de 9.99% a 60.62 °C y otra pérdida de 1.73 % a una temperatura de 470.62° C , esto es debido a la humedad presente en el material; por tanto ninguno de los acondicionamientos realizados al material modifican el patrón de degradación térmica de los mismos.

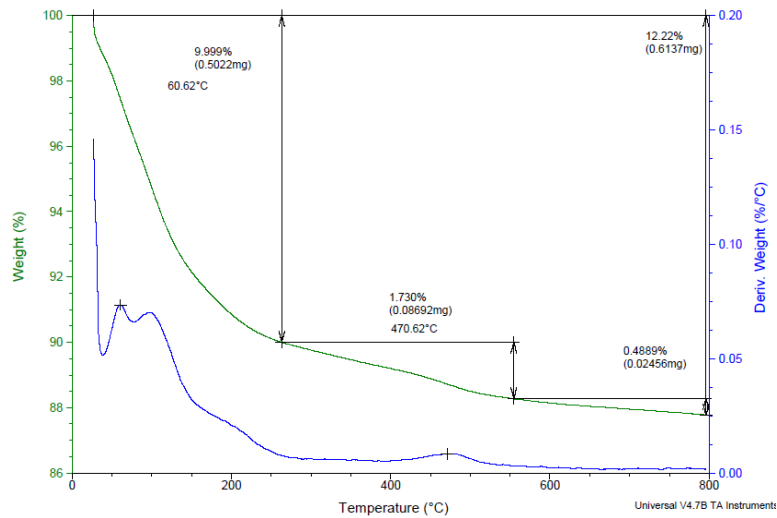


Figura 1.6 Análisis termo gravimétrico de la zeolita férrica (Ze-Fe)

Anexo 5. Análisis por activación neutrónica

Las irradiaciones se realizaron en un reactor nuclear MARCA TRIGA III. Se usaron las referencias de la IAEA para calcular las concentraciones elementales, y los datos nucleares de los isótopos identificados en los espectros.

Las irradiaciones se realizaron en un reactor nuclear TRIGA MARK III a un flujo de neutrones de $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Se irradiaron muestras de 200 mg de CM durante 2 h. Se dejaron decaer durante 2, 13,40 y 60 días y los espectros de rayos γ se registraron durante 2 h. En la Tabla 1.4 se muestran los datos nucleares de los isótopos identificados en los espectros de rayos; algunos elementos no se determinaron debido a la vida media de los isótopos que se forman y a la interferencia con otros elementos.

Tabla 1.4 Análisis por activación neutrónica de la zeolita modificada con hierro (Ze-Fe) y del composito (Ze-Fe (Fe-Cu)).

Elemento	Ze-Fe (mg/Kg)	Ze-Fe (Fe-Cu) (mg/Kg)
Samario	4.513	4.344
Lantano	25.350	25.380
Neodimio	29.225	22.730
Cerio	55.360	53.720
Europio	0.520	0.690
Hafnio	4.300	3.700
Terbio	0.740	0.500
Yterbio	4.313	1.900
Sodio	2.020	0.780
Potasio	1.120	1.240
Bromo	2.030	0.520
Arsénico	2.730	3.000
Antimonio	1.960	0.733
Cromo	24.050	14.812
Cesio	5.000	5.000
Rubidio	78.000	70.000
Escandio	3.082	2.270
Zinc	62.553	41.400
Cobalto	3.370	1.300
Hierro	4.000	3.240
Torio	7.500	7.500
Bario		550.000
Selenio		1.080
Estroncio		176.410

Referencias

Referencias

Abdala, M., Fábregas, O., Lamas, G., Fantini, A., Craievich, F., y Walsöe de Reca, E. 2011 Materiales nanoestructurados. Síntesis, caracterización y aplicaciones, Asociación Argentina de Materiales, 8: 5-17.

Akgül M. 2014. Enhancement of the anionic dye adsorption capacity of clinoptilolite by Fe³⁺-grafting. Journal of Hazardous Materials. 267:1– 8.

Asociacion Venezolana de Químicos y Técnicos Textiles (AVQTT). Consultada el 20 de Octubre de 2009 en: [http://www.avqtt.org/Articulos/Latinturatextil-Loscolorantes\(11\).pdf](http://www.avqtt.org/Articulos/Latinturatextil-Loscolorantes(11).pdf)

Ayodele O.B, Lim J.K., Hameed B.H. 2012. Degradation of phenol in photo-Fenton process by phosphoric acid modified kaolin supported ferric-oxalate catalyst: Optimization and kinetic modeling. Chemical Engineering Journal. 197: 181–192.

Babuponnusami A. and Muthukumar K. 2012. Removal of phenol by heterogenous photo electro Fenton-like process using nano-zero valent iron. Separation and Purification Technology. 98:130–135

Bokare, AD. and Choi-W. 2014 Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes Journal of Hazardous Materials. 275:121–135.

Bosch Pedro y Schifter, I. 1995. La zeolita: Una piedra que hierve. Fondo de Cultura Económica, 4^a Reimpresión, México

Breck D.W., 1974. Zeolite Molecular Sieves. Editorial Wiley Interscience. New York. U.S.A.

Bullent A., Turan M., Ozdemir, and Celik M.S. 2004. Color Removal of Reactive Dyes from Water by Clinoptilolite. Journal of Environmental Science and Health. 5:1251–1261.

Camilo García J., Castellanos M. P., Uscátegui Á., Fernández J., Pedroza A. M. y Daza C. E. 2012. Remoción de colorantes sintéticos mediante el proceso Fenton heterogéneo usando

Fe₂O₃ soportado en carbón activado obtenido a partir de residuos de rosas. *Universitas Scientiarum*. 17: 303-314.

Choi K. y Lee W. 2012. Enhanced degradation of trichloroethylene in nano-scale zero-valent iron Fenton system with Cu(II). *Journal of Hazardous Materials*. 211– 212: 146– 153.

Colour Index Internacional C.I. Consultada el 10 de septiembre de 2009 en: <http://www.colour-index.org/fingerprint>

Conesa V. F. 2003. *Guía Metodológica para la Evaluación del Impacto Ambiental*. 3ra. ed. Ed. Mundi- Prensa.

Corral-Capulin, N.G., Vilchis-Nestor, A.R., Gutiérrez-Segura, E., Solache-Ríos, M., 2019. 401 Comparison of the removal behavior of fluoride by Fe 3+ modified geomaterials from 402 water. *Appl. Clay Sci.* 173, 19–28. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.03.003>

Cortés, M.R, Martínez, M. V, Solache, R.M. 2004. Evaluation of natural and surfactant modified zeolites in the removal of cadmium from aqueous solutions. *Separation Science and Technology*. 39: 2711-2730.

Cubero N., Monferrer A. y Villalta J. 2002. *Aditivos alimentarios*. Editorial Grupo Mundi Prensa, España. Consultada el 20 de Octubre de 2009, en: <http://books.google.com.mx/books>

Curi A, Granda W. J. V., Lima H. M. y Sousa T. W. 2006. Las Zeolitas y su Aplicación en la Descontaminación de Efluentes Mineros .*Scientific Electronic Library Online*. 17:111-118.

Curkovic L., and Cerjan, S.S. 1997. Metal ion exchange by natural and modified zeolites. *Water Research*. 31:1379-1382.

Dehghani M., Nasser S. and Karamimanesh M. 2014. Removal of 2, 4-Dichlorophenolxyacetic acid (2, 4-D) herbicide in the aqueous phase using modified granular activated carbon .*Journal of Environmental Health Science and Engineering*.12:28.

Díaz Nava María del Carmen. 2006. Organo-minerales mexicanos (zeolítico y arcillosos) como adsorbentes de fenol, contaminante del agua. Tesis de Doctorado en Ciencia y Tecnología Ambiental. Centro de Investigaciones en materiales avanzados, S.C.

Directiva 2008/128/CE de la Comisión. Criterios específicos de pureza en relación con los colorantes utilizados en los productos alimenticios. Diario Oficial de la Unión Europea

ElShafei G.M.S., Yehia F.Z., Dimitry O.I.H., Badawi A.M. and Eshaq Gh. 2014. Ultrasonic assisted-Fenton-like degradation of nitrobenzene at neutral pH using nanosized oxides of Fe and Cu. *Ultrasonics Sonochemistry*. 21:1358–1365.

Environmental Protection Agency. (EPA). Consultado el 1 de septiembre de 2009 en: <http://www.epa.gov>

E. Xingu-Contreras, G. García-Rosales, A. Cabral-Prieto, I. García-Sosa. 2016. Degradation of methyl orange using iron boride nanoparticles supported in a natural zeolite. *Environ. Nanotechnol. Monit. Manage.* 7; 121-129.

Fan C., Horng C.-Y. and Li S.-J. 2013. Structural characterization of natural organic matter and its impact on methomyl removal efficiency in Fenton process. *Chemosphere*. 30:20-30.

F. Oluwakemi Kehinde, H. Abdul Aziz. 2015. Classical optimization of process variables in the treatment of real textile wastewater using clinoptilolite, *J. Environ. Chem. Eng.* 30

Garrido E.G., Theng B.K.G y Mora M.L. .2010. Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions-A review. *Applied Clay Science* 47:182–192

Georgi A., Gonzalez R., Köhler R., and Kopinke F. 2010. Fe-Zeolites as Catalysts for Wet Peroxide Oxidation of Organic Groundwater Contaminants: Mechanistic Studies and Applicability Tests. *Separation Science and Technology*. 45:1579–1586.

Ghasemi M., Javadian H., Ghasemi N., Agarwal S. and Gupta V.K. . 2016. Microporous nanocrystalline NaA zeolite prepared by microwave assisted hydrothermal method and determination of kinetic, isotherm and thermodynamic parameters of the batch sorption of Ni (II). *Journal of Molecular Liquids* 215; 161–169

Giannetto P. Giuseppe. 1990. Zeolitas: características, propiedades y aplicaciones industriales. 2da ed. Ed. Innovación Tecnológica. Caracas, Venezuela.

Gupta V. K. and Suhas. 2009. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. *Journal of Environmental Management*. 90:2313–2342.

Gutierrez S .E. Solache R. M. and Colin C. A. 2009. Sorption of indigo carmine by a Fe-zeolitic tuff and carbonaceous material from pyrolyzed sewage sludge. *Journal of Hazardous Materials*.170:1277-1235.

Gutiérrez, E. 2011. Remoción de azul índigo y cadmio presentes en soluciones acuosas empleando un material zeolítico y un material carbonoso activado. Tesis doctoral. Facultad de Química. UAEM, Toluca, México.

Gutiérrez, E., Solache-Ríos, M., Colín-Cruz, A ,Fall C. 2012. Adsorption of cadmium by Na and Fe modified zeolitic tuffs and carbonaceous material from pyrolyzed sewage sludge. *Journal of Environmental Management*. 97: 6-13.

Kar Yan Hor, Jasmine Mun Cheng Chee, Meng Nan Chong, Bo Jin, Christopher Saint, Phaik Eong Poh, Rupak Aryal.2016.Evaluation of physicochemical methods in enhancing the adsorption performance of natural zeolite as low-cost adsorbent of methylene blue dye from wastewater, *Journal of Cleaner Production* 30:1-13

Huang Y.-H., Huang Y.-J., Tsai H.-C. and Chen H.-T.2010. Degradation of phenol using low concentration of ferric ions by the photo-Fenton process. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 41: 699–704.

Iurascu B., Siminiceanu I.,Vione D., Vicente M.A. and Gil A.2009.Phenol degradation in water through a heterogeneous photo-Fenton process catalyzed by Fe-treated laponite. *Water Research*.43:1313-1322.

Jafari S. and Nezamzadeh-Ejhieh A. 2017. Supporting of coupled silver halides onto clinoptilolite nanoparticles as simple method for increasing their photocatalytic activity in

heterogeneous photodegradation of mixture of 4-methoxy aniline and 4-chloro-3-nitro aniline. *Journal of Colloid and Interface Science* 490; 478–487

Kerkez D. V, Tomas̃evic´ D. D., Kozma G., Bec̃elic´-Tomin M. R., Prica M. Dj., Ronc̃evic´ S. D., Kukovecz A., Dalmacija B. D. and Ko´ nya Z. 2014. Three different clay-supported nanoscale zero-valent iron materials for industrial azo dye degradation: A comparative study *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 30.

Kalantari K, Ahmad MB, Masoumi HR, Shameli K, Basri M, Khandanlou R..2014. Rapid and high capacity adsorption of heavy metals by Fe₃O₄/montmorillonite nanocomposite using response surfacemethodology: Preparation, characterization, optimization, equilibrium isotherms, and adsorption kinetics study. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 2014), <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.10.025>

Kim S., Seralathan K-K, Lee K-J., Park Y-J, Shea P., Lee W-H, Kim H-M and Oh B-T .2013. Removal of Pb(II) from aqueous solution by a zeolite–nanoscale zero-valent iron composite. *Chemical Engineering Journal*. 217: 54–60.

Klamerth N., Malato S., Agüera A. and Fernández A. 2013 . Photo-Fenton and modified photo-Fenton at neutral pH for the treatment of emerging contaminants in wastewater treatment plant effluents: A comparison. *Water Research*.47: 833-840.

Kilinc A. S., Özbayrak Ö. and Alpat S. 2008. The adsorption kinetics and removal of cationic dye, Toluidine Blue O, from aqueous solution with Turkish zeolite. *Journal of Hazardous Materials*.151:213-220.

Kirk-Othmer. 2001. *Enciclopedia Tecnológica Química*.3ª edición. Ed Limusa. México. pp. 117-184, 131-133, 293, 337-355, 468-473.

Kong X., Han Z., Zhang W., Song L. and Li H. (2016) Synthesis of zeolite-supported microscale zero-valent iron for the removal of Cr⁶⁺ and Cd²⁺ from aqueous solution. *Journal of Environmental Management* 169; 84 – 90.

Kušić H., Koprivanac N., Božić A. L and Selanec I.2006. Photo-assisted Fenton type processes for the degradation of phenol: A kinetic study. *Journal of Hazardous Materials*.136:632–644.

Legese H. S., Unni N. B., Redi-Abshiro² M., Aravindhana R., Diaz I. and Tessema M. 2015. Synthesis, characterization and catalytic application of zeolite based heterogeneous catalyst of iron(III), nickel(II) and copper(II) salen complexes for oxidation of organic pollutants. *J Porous Mater* 22:1363–1373

Li B. and Zhu J. 2014. Removal of p-chloronitrobenzene from groundwater: Effectiveness and degradation mechanism of a heterogeneous nanoparticulate zero-valent iron (NZVI)-induced Fenton process. *Chemical Engineering Journal*. 255: 225–232.

Ma, M; Ding, G; Gao, Y; Zhou, F; Xu, Y. y Liu, J. 2004. Discoloration of methylene blue and wastewater from a plant by a Fe/Cu bimetallic system, *Chemosphere*. 55:1207 – 1212.

Manahan S. E. 2007. *Introducción a la Química Ambiental*. Ed. Reverté.

Margeta K., Stefanović Š. C., Kaučič V. and Logar N. Z. 2015. The potential of clinoptilolite-rich tuffs from Croatia and Serbia for the reduction of toxic concentrations of cations and anions in aqueous solutions. *Applied Clay Science* 116–117; 111–119.

Mittal A. 2006. Use of hen feathers as potential adsorbent for the removal of a hazardous dye, Brilliant Blue FCF, from wastewater. *Journal of Hazardous Materials*. 128:233–239.

Montes-Luna A. de J., Fuentes-López N. C., Perera-Mercado Y. A., Pérez-Camacho O., Castruita-de León G., García-Rodríguez S. P., García-Zamora M. 2015. Caracterización de clinoptilolita natural y modificada con Ca²⁺ por distintos métodos físico-químicos para su posible aplicación en procesos de separación de gases. *Superficies y Vacío* 28(1) 5-11

Moon B.-H., Park Y.-B. and Park K.-H. 2011. Fenton oxidation of Orange II by pre-reduction using nanoscale zero-valent iron. *Desalination* .268: 249–252.

Nairat M., Shahwan T., Eroglu A. and Fuchs H. 2015. 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.

Narges A., Nezamzadeh-Ejeh A. 2015. Modification of clinoptilolite nano-particles with iron oxide: Increased composite catalytic activity for photodegradation of cotrimaxazole in aqueous suspension. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 31; 684–692.

Nezamzadeh-Ejeh A. and Karimi-Shamsabadi M. 2013. Decolorization of a binary azo dyes mixture using CuO incorporated nanozeolite-X as a heterogeneous catalyst and solar irradiation. *Chemical Engineering Journal* 228; 631–641.

Nezamzadeh-Ejeh y Banan .2012. Sunlight assisted photodecolorization of crystal violet catalyzed by CdS nanoparticles embedded on zeolite A. *Desalination* .284: 157–166.

Nidheesh P.V. and Gandhimathi R. 2012. Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: An overview. *Desalination*. 299:1–15.

Nezam Mirzaei, Mahdi Hadi, Maryam Gholami, Reza Fouladi Fard and Mehri Solaimany Aminabad. 2015. Sorption of acid dye by surfactant modified natural zeolites, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2015.07.010>

Nogueira P., Oliveira M., y Paterlini W. 2005. Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate. *Talanta*. 66:86-91.

Ni Y., Wang Y., Kokot S. 2009. Simultaneous kinetic spectrophotometric analysis of five synthetic food colorants with the aid of chemometrics. *Talanta*. 78:432–441.

Panreac Química S.A.U.C. Consultado 6 de Diciembre de 2008. en: <http://www.panreac.com/new/esp/empresa/empresa.html>.

Peng S. y Lemley A. 2011. p-Nitrophenol degradation by a heterogeneous Fenton-like reaction on nano-magnetite: Process optimization, kinetics, and degradation pathways. *Journal of Molecular Catalysis*. 349: 71–79.

Peralta J. R., Zhao L., Lopez M. L., De la Rosa G., Hong J. and Gardea J. L. 2011. Nanomaterials and the environment: A review for the biennium 2008–2010. *Journal of Hazardous Materials*. 186:1–15.

Pérez R., González M. and Bentrup U. 2012. Preparation and in situ spectroscopic characterization of Cu-clinoptilolite catalysts for the oxidative carbonylation of methanol. *Microporous and Mesoporous Materials*. 164: 93–98.

Pham-Thi H. , Byeong-Kyu L., Jitae K. and Chi-Hyeon L. 2016. Nitrophenols removal from aqueous medium using Fe-nano mesoporous zeolite. *Materials and Design* 101; 210–217.

Pinedo S. 2010. Remoción del colorante azul 1 de soluciones acuosas utilizando zeolita férrica, Tesis de Ingeniería Química, Instituto Tecnológico de Toluca, México.

Ramalho R. 2003 Tratamiento de Aguas Residuales. Ed. Reverte. México.

Rahim P.S., Abdul Raman A. A. and Wan Daud W. M. A. 2014. Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions. *Journal of Cleaner Production*. 64: 24-35.

Rajeshwar K. y Ibañez J. 1997. Environmental electrochemistry. Ed. Academic Press. pp. 776.

Ríos M. 2005. Contaminación la tierra agredida. Ed. Equipo Sirius. pp. 12-15.

Rivera H. M. L. y Piña S. M. 2008. Tratamiento de agua para remoción de arsénico mediante adsorción sobre zeolita natural acondicionada. Instituto Mexicano de Tecnología del Agua. 1-11.

Rozenberg B.A. and Tenne R. 2008. Polymer-assisted fabrication of nanoparticles and nanocomposites. *Progress in Polymer Science*. 33:40–112.

Rusevova K., Kopinke F. y Georgi A. 2012. Nano-sized magnetic iron oxides as catalysts for heterogeneous Fenton-like reactions—Influence of Fe(II)/Fe(III) ratio on catalytic performance. *Journal of Hazardous Materials*. 241–242: 433–440.

Shahwana T., Abu S., Nairata M., Boyacıb E., Eroğlub, A.E., Scottc, T.B., Hallamc K.R. 2011. Green synthesis of iron nanoparticles and their application as a Fenton-like catalyst for the degradation of aqueous cationic and anionic dyes. *Chemical Engineering Journal* .172: 258–266

Shimizu, A., Tokumura M., Nakajima K. and Kawase Y. 2012. Phenol removal using zero-valent iron powder in the presence of dissolved oxygen: Roles of decomposition by the Fenton reaction and adsorption/precipitation *Journal of Hazardous Materials*. 201– 202: 60– 67.

Sigma-Aldrich Colorante Azul Brillante. Consultada el 6 de junio de 2009 en: <http://www.sigmaaldrich.com/mexico.html>.

Srivastava M., Singh J., Mishra R. K. and Ojha A. K. 2013. Electro-optical and magnetic properties of monodispersed colloidal Cu₂O nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*. 555:123–130.

Sun S-P, Zeng X., Lemley A. T. 2013. Nano-magnetite catalyzed heterogeneous Fenton-like degradation of emerging contaminants carbamazepine and ibuprofen in aqueous suspensions and montmorillonite clay slurries at neutral pH. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 371: 94–103.

Torres P.J., Solache R. M. and Olguín M. T. 2007. Sorption of Azo Dyes onto a Mexican Surfactant-Modified Clinoptilolite-Rich Tuff. *Separation Science and Technology*. 42: 299-318.

Trujillo, J. 2012 Remoción de colorantes de soluciones acuosas utilizando sistemas nanoestructurados de Fe-Cu y de Fe-Ni soportados en un material carbonoso proveniente de lodos residuales. Tesis doctoral. Facultad de Química. UAEM, Toluca, México.

Trujillo, J., Solache-Ríos, M., Vilchis, A., Sánchez, V., and Colín-Cruz, A. 2012. Removal of remazol yellow from aqueous solution using Fe–Cu and Fe–Ni nanoscale oxides and their carbonaceous composites . *Environmental Technology* .33:545–554.

Trujillo, J., Solache-Ríos, M., Vilchis, A., Sánchez, V., and Colín-Cruz, A. 2012. Fe–Ni nanostructures and C/Fe–Ni composites as adsorbents for the removal of a textile dye from aqueous solution. *Water Air Soil Pollut*, DOI 10.1007/s11270-011-0948-9.

Tsitsishvili G. V., Andronikashvili T. G., Kirov G N, Filizova L. D.1992. *Natural Zeolites*. Ed. Ellis Horwood.

Villalva Coyote Rafael. 2009. Sorción y desorción del colorante anaranjado remazol de una zeolita modificada con hierro. Tesis de Licenciatura. Instituto Tecnológico de Toluca.

Vinita M., Dorathi R., Palanivelu K. 2010. Degradation of 2,4,6-trichlorophenol by photo Fenton's like method using nano heterogeneous catalytic ferric ion. *Solar Energy*. 84: 1613–1618.

Wang S., Boyjoo Y., Choueib A. and Zhu Z.H. 2005. Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud. *Water Research*.39: 129-138.

Wang S. and Ariyanto E. 2007. Competitive adsorption of malachite green and Pb ions on natural zeolite. *Journal of Colloid and Interface Science*. 314: 25-31.

Wang, X., Huang L., Chen Z., Megharaj M. and Naidub, R.2013.Synthesis of iron-based nanoparticles by green tea extract and their degradation of malachite. *Industrial Crops and Products*. 51: 342– 347.

Wang W., Liu Y., Li T. and Zhou M. 2014. Heterogeneous Fenton catalytic degradation of phenol based on controlled release of magnetic nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*. 242:1–9.

Weber, W.J. Jr. y Smith E.H. 1987. Simulation and Design models for adsorption processes. *Environmental Science and Technology* .21:1040-1050.

White, R., Luque, R., Budarin, L., Clark, J., and Macquarrie, D. 2009 Supported metal nanoparticles on porous materials. *Methods and applications*. *Chem. Soc. Rev*, 38: 481–494.

EvandroZanin,JaquelineScapinello,Maicksonde Oliveira,Cassiano Lazarotto Rambo, Francini Franscescon, Lucimaira Freitas,Josiane Maria Muneronde Mello, Marcio Antonio Fiori,J.VladimirOliveira and JacirDal Magro. 2016. Adsorption of heavy metals from wastewater graphic industry using clinoptilolite zeolite as adsorbent.*Process Safety and Environment Protection* <http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2016.11.008>

Zelmanov G. and Semiat R. 2008. Phenol oxidation kinetics in water solution using iron(3)-oxide-based nano-catalysts .*Water Research*. 4 2: 3848 – 3856.

Zeng X., Hanna K. and Lemley A. T. 2011. Cathodic Fenton degradation of 4, 6-dinitro-o-cresol with nano-magnetite .Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 339:1–7.