



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA

**“Remoción del colorante carmín índigo en soluciones acuosas
por medio de nanopartículas de hierro soportadas en tierra de
diatomeas optimizadas”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

BIÓLOGO

PRESENTA:

ERICK JUSTO CABRERA

DIRECTOR DE TESIS:

Dra. Luz de María Bretón Deval

ASESOR INTERNO:

Dr. Jorge Antonio Valdivia Anistro



Ciudad de México, Marzo de 2020.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



Versión Nacional
AVILA DE
MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES

"ZARAGOZA"

DIRECCIÓN

**JEFE DE LA UNIDAD DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
P R E S E N T E.**

Comunico a usted que el alumno **JUSTO CABRERA ERICK**, con número de cuenta **414040546**, de la carrera de Biología, se le ha fijado el día **24 de Marzo de 2020** a las **13:00 hrs.**, para presentar examen profesional, el cual tendrá lugar en esta Facultad con el siguiente jurado:

PRESIDENTE	BIOL. MARICELA ARTEAGA MEJÍA	
VOCAL	Dra. LUZ DE MARÍA BRETÓN DEVAL*	
SECRETARIO	Dr. JORGE ANTONIO VALDIVIA ANISTRO	
SUPLENTE	Dra. IDALIA LETICIA FLORES GÓMEZ	
SUPLENTE	Dra. HORTENSIA ROSAS ACEVEDO	

El título de la tesis que presenta es: **Remoción del colorante carmin indigo en soluciones acuosas por medio de nanopartículas de hierro soportadas en tierra de diatomeas optimizadas.**

Opción de titulación: Tesis

Agradeceré por anticipado su aceptación y hago propia la ocasión para saludarle.

ATENTAMENTE
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
Ciudad de México, a 17 de Febrero de 2020

DR. VICENTE JESUS HERNÁNDEZ ABAD
DIRECTOR



RECIBI
OFICINA DE EXÁMENES
PROFESIONALES Y DE GRADO

VO. BO.
M. en C. BÁRBARA SUSANA LUNA ROSALES
JEFA DE CARRERA

El presente trabajo experimental fue desarrollado en el Laboratorio de Electroquímica del Departamento de Química, en el Laboratorio de Biotecnología Ambiental del Departamento de Biotecnología Bioingeniería ambos localizados en el Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional (CINVESTAV-IPN) y en el Instituto de Biotecnología de la Universidad Nacional Autónoma de México (IBt-UNAM), bajo la dirección de la Dra. Luz de María Bretón Deval. El resultado de este trabajo fue sometido para publicación y actualmente se encuentra como preprint que puede ser consultado en bioRxiv bajo el título de [“Using nano zero valent iron supported on diatomite to remove acid blue dye: synthesis, characterization and toxicology test”](#).

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México especialmente a la Facultad de Estudios Superiores Zaragoza, en la cual pude llevar a cabo mis estudios superiores y por brindarme la formación profesional. También por ofrecerme la oportunidad de conocer a grandes profesores.

A mi directora de tesis la **Doctora Luz de María Bretón Deval**, mi más amplio agradecimiento por aceptarme para la realización de este trabajo, por brindarme su paciencia, su tiempo, sus conocimientos, su dirección y su total apoyo en la elaboración de esta tesis. Pero sobre todo por ser excelente persona y estar siempre dispuesta a ayudarme ante cualquier duda.

Al **Doctor Antonio Valdivia Anistro** por cada una de sus observaciones y contribuciones a lo largo de este trabajo, que sin duda enriqueció el trabajo.

Al **Doctor Héctor Mario Poggi Varaldo** del Departamento de Biotecnología y Bioingeniería del CINVESTAV, por abrirme las puertas de su laboratorio, gracias por compartir sus conocimientos por exigirme y por instruirme disciplina y dedicarme tiempo en las observaciones del trabajo. Así como a cada uno de los integrantes de su grupo de investigación GBAER, **Alfredo, Giovanni, Amaury, Alejandra, Sara, José, Diego, Lety** y **Catherine** por proveerme de sus enseñanzas y de las herramientas necesarias durante la realización de este trabajo, así como por los gratos momentos de convivencia.

Al **Doctor Ernesto Flores Rojas** por haberme proporcionado los medios necesarios para llevar a cabo las actividades propuestas durante el desarrollo de esta tesis. Además de su paciencia y disponibilidad por compartir su experiencia y amplio conocimiento sobre la síntesis del material obtenido en esta tesis, y su apoyo en el manejo e interpretación de datos.

Le agradezco al **Doctor Omar Solorza Feria** del Departamento de Química del CINVESTAV, por permitirme realizar una parte experimental en su laboratorio, durante las cuales conté con todo el soporte profesional y logístico. Muchas

gracias por permitirme vivir una experiencia tan importante para mi formación. Así como a los auxiliares, técnicos y estudiantes de su laboratorio por proporcionarme las herramientas adecuadas durante mi estancia en su laboratorio.

Al Laboratorio Avanzado de Nanoscopía Electrónica (LANE) del CINVESTAV por la obtención de las micrografías de los nanomateriales, y a Miriam Tellez por su ayuda en la caracterización por DRX de los materiales en estudio.

A cada uno de mis sinodales a la **Dra. Luz de María Bretón Deval**, al **Dr. Jorge Antonio Valdivia Anistro**, a la **Bióloga Maricela Arteaga Mejía**, a la **Dra. Idalia Leticia Flores Gómez** y a la **Dra. Hortensia Rosas Acevedo** por las contribuciones, aportaciones en favor de mejorar a este trabajo. Así como cada una de las clases que me impartieron las cuales me motivaron a involucrarme más en esta área y ver la biología desde diferentes puntos de vista y enfoques.

A mis amigos de la universidad **Beatriz** por apoyarme durante la carrera las veces que necesitaba, a **Gris** por ayudarme durante la última etapa de la universidad y a **Diana Tanairí** gracias infinita por tu ayuda durante la universidad y durante el desarrollo de esta tesis, por tu apoyo de manera desinteresada y de buena voluntad por tu fotos y documentación de los equipos e instrumentos que utilice y por la revisión del manuscrito.

A mi novia **Elisa Cruz**, porque siempre estás ahí conmigo en las buenas y en las malas dándome todo tu amor y tu apoyo, regalándome sonrisas y tu amor, no puedo terminar de agradecer todo lo que haces por mí.

Dedicatorias

A mi madre **Yolanda Cabrera Piñón** y a mi padre **Héctor Santiago Justo Hernández** quienes a pesar de la distancia me han proporcionado su amor, paciencia y esfuerzo que me ha permitido llegar a cumplir un logro más, por haberme otorgado lo más valioso que es una educación. Por la formación, la disciplina y por todos los valores que me han brindado, ha permitido forjarme como la persona que soy. No hay manera de devolver tanto de lo que me han brindado y siempre estaré agradecido con ustedes. Mis logros se los debo a ustedes, entre los que se incluye este. Los amo mucho.

A mis hermanos **Héctor Justo** y **Andrea Justo** por estar siempre presente y por el apoyo moral en cada etapa de mi vida como deportiva, cultural y académica ayudando a mi formación tanto personal como profesional. Gracias por todo.

Finalmente, a mis compañeros de cuarto, **Carlos Barranco**, **Gabriel Galindo** y **Andrea Justo** por su valiosa amistad, todas las convivencias, experiencias y momentos divertidos que vivimos durante nuestra etapa universitaria. Por esas largas noches de desvelo que teníamos para hacer la tarea que se convirtió en momentos de retroalimentación en la que nos enriquecíamos al compartir nuestros conocimientos.

“Ninguna cantidad de experimentos puede probar definitivamente que tenga razón, un solo experimento puede probar que estoy equivocado”.

Albert Einstein.

“Lo que sabemos es una gota de agua, lo que ignoramos es el océano”.

Issac Newton

“La inteligencia no es una capacidad, es una actitud”.

Pere Estupinyá.

CONTENIDO

RESUMEN.....	1
INTRODUCCIÓN	2
CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO	6
1.1 Colorantes	6
1.1.1 Clasificación de los colorantes	7
1.2 Impacto de los colorantes en el ambiente	8
1.3 Carmín índigo	8
1.3.1 Efectos en la salud provocados por el carmín índigo	10
1.3.2 Tratamiento de efluentes contaminados con carmín índigo	10
1.3.3 Mecanismo de degradación.....	10
1.4 Nanotecnología	11
1.5 Nanopartículas de hierro valencia cero	11
1.5.1 Estabilización de nZVI	13
1.5.2 Métodos de síntesis de nZVI	14
1.5.3 Estabilización de nZVI sobre soportes.....	14
1.6 Tierra de diatomea o diatomita.....	17
1.7 Técnicas de caracterización física	19
1.7.1 Difracción de Rayos X	19
1.7.2 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)	21
1.7.3 Espectroscopía Dispersa por Rayos X (EDX)	22
1.7.4 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)	23
CAPÍTULO II. JUSTIFICACIÓN, HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	26
2.1 Justificación	26
2.2. Hipótesis.....	26
2.3 Objetivos	26
2.3.1 Objetivo General.....	26
2.3.2 Objetivos Específicos	26
CAPÍTULO III. MATERIALES Y MÉTODOS	28
3.1 Reactivos	28
3.2 Plan de trabajo	28
3.3 Actividad 1. Preparación y caracterización de la tierra de diatomea.....	29
3.3.1 Propósito	29
3.3.2 Programa de Monitoreo	29

3.3.3 Procedimiento	29
3.4 Actividad 2. Síntesis y caracterización de nanopartículas de valencia cero soportadas en tierra de diatomea (nZVI-DE) y nanopartículas de hierro de valencia cero (nZVI).....	30
3.4.1 Propósito	30
3.4.2 Programa de monitoreo	30
3.4.3 Técnicas y procedimientos.....	30
3.5 Actividad 3. Ensayo de remoción del colorante carmín índigo empleando nZVI-DE	36
3.5.1 Propósito	36
3.5.2 Diseño experimental.....	36
3.5.3 Programa de monitoreo	37
3.5.4 Procedimiento	37
CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	41
4.1 Acondicionamiento de la DE, síntesis de nZVI-DE y síntesis de nZVI	41
4.2 Caracterización física.....	43
4.2.1 Microscopía Electrónica de Barrido aplicada a un mapeo químico composicional elemental (EDX-MEB)	43
4.2.2 Difracción de Rayos X (DRX).....	52
4.2.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)	55
4.3 Ensayos de remoción del colorante carmín índigo usando nZVI-DE.....	57
CONCLUSIONES.....	62
PERSPECTIVAS.....	63
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	64

Lista de Tablas

Tabla 1	Clasificación de los colorantes según su uso.	7
Tabla 2	Propiedades fisicoquímicas del Carmín Índigo.	9
Tabla 3	Estudios sobre la estabilización de las nZVI usando soportes para la eliminación de contaminantes.	15
Tabla 4	Parámetros empleados en la síntesis.	32
Tabla 5	Diseño experimental factorial de cribado 2 ² de la actividad 3.	36
Tabla 6	Diseño experimental uno factorial de la actividad 3.	37
Tabla 7	Análisis semi-cuantitativo de los principales elementos presentes en la tierra de diatomeas, realizado por EDX-MEB.	44
Tabla 8	Análisis semi-cuantitativo elemental de nZVI, realizado por EDX-MEB.	45
Tabla 9	Análisis semi-cuantitativo elemental de nZVI-DE-1, realizado por EDX-MEB.	46
Tabla 10	Comparación del porcentaje de Fe ⁰ en el material nZVI-DE-1	46
Tabla 11	Análisis semi-cuantitativo elemental de nZVI-DE-2, realizado por EDX-MEB.	49
Tabla 12	Comparación del porcentaje de Fe ⁰ en el material nZVI-DE-2.	50
Tabla 13	Contenido de sodio y hierro presente en cada uno de los tres materiales sintetizados.	51
Tabla 14	Eficiencia y cantidad de Cl eliminada usando diferentes materiales.	59
Tabla 15	Variación en el pH de los diferentes materiales.	61

Lista de Figuras

Figura 1	Componentes hidroxí-4 azobenceno.	6
Figura 2	Estructura química del carmín índigo.	9
Figura 3	Representación esquemática de las técnicas de estabilización.	13
Figura 4	Espectro electromagnético.	20
Figura 5	Representación esquemática de la Ley de Bragg que muestra la dispersión de un haz de rayos X sobre un plano.	21
Figura 6	Esquema de las partes principales que componen un Microscopio Electrónico de Barrido.	22
Figura 7	Esquema de un Microscopio Electrónico de Transmisión.	23
Figura 8	Diagrama de Difracción de Electrones.	24
Figura 9	Diagrama de bloques de la fase experimental.	28
Figura 10	Equipos utilizados para llevar a cabo la caracterización física.	29
Figura 11	Esquema representativo de síntesis de nanopartículas de Fe ⁰ soportadas en diatomita.	31
Figura 12	Esquema del montaje empleado para la síntesis de nanopartículas.	32
Figura 13	Difractómetro de Rayos X empleado para el análisis de rayos X.	33
Figura 14	Microscopio Electrónico de Barrido marca HRSEM-AURIGA Zeiss.	34
Figura 15	Microscopio Electrónico de Transmisión marca JEM-ARM200F.	35
Figura 16	Espectrofotómetro UV-Vis BioSpectrometer.	38
Figura 17	Tierra de diatomea acondicionada.	41
Figura 18	Nanopartículas sintetizadas.	42
Figura 19	Nanopartículas en polvo.	42
Figura 20	Espectro EDX-MEB de la DE.	43
Figura 21	Espectro EDX-MEB de nZVI.	45
Figura 22	Micrografías Mapeo-MEB de nZVI-DE-1.	47
Figura 23	Análisis EDX-MEB de nZVI-DE-1.	48
Figura 24	Micrografías Mapeo-MEB de nZVI-DE-2.	50
Figura 25	Análisis EDX-MEB de nZVI-DE-2.	51
Figura 26	Difractograma de rayos X realizada a los diferentes materiales.	54
Figura 27	Micrografía obtenida por MET de los materiales.	56
Figura 28	Eficiencia de remoción de Cl.	58
Figura 29	Concentración final de Cl.	58
Figura 30	Espectro de absorción del colorante Cl.	60

Notación

CI	Carmín índigo
DE	Tierra de diatomea o diatomita
DRX	Difracción de Rayos X
EDX	Energía Dispersa por Rayos X
Fe	Hierro
Fe ⁰	Hierro valencia cero
MEB	Microscopía Electrónica de Barrido
MET	Microscopía Electrónica de Transición
nZVI	Nanopartículas de hierro de valencia cero
nZVI-DE	Nanopartículas de hierro de valencia cero soportada en tierra de diatomea
UV-Vis	Ultravioleta visible

RESUMEN

El presente trabajo tuvo como objetivo la obtención de nanopartículas de hierro de valencia cero soportadas sobre tierra de diatomea (nZVI-DE) para evaluar la eficiencia de remoción del contaminante modelo colorante carmín índigo (CI) de una solución acuosa, a 1000 mg.L^{-1} de concentración y a un pH inicial de 7.4. El proceso de obtención de nZVI-DE, se llevó a cabo mediante el método de reducción química del cloruro ferroso tetrahidratado ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) en presencia de la tierra de diatomea, usando borohidruro de sodio (NaBH_4) como agente reductor.

Se analizó la estructura y composición de las nZVI-DE mediante diferentes técnicas de caracterización física. Por medio de Difracción de Rayos X (DRX), se obtuvieron las distintas fases presentes en las nanopartículas y sus planos cristalográficos correspondientes. Se observaron partículas esféricas de nZVI agrupadas en forma de cadena, mientras en las nZVI-DE se produjo una disminución de la agregación de las nanopartículas de hierro por la presencia de diatomita de acuerdo a los resultados obtenidos por Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) y por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). El análisis por Energía Dispersa por Rayos X (EDX) se utilizó para determinar la composición elemental.

Finalmente, los resultados muestran que, utilizando nZVI-DE-1 y nZVI-DE-2, se eliminó el 89% y 98% de CI respectivamente, mientras que solo el 39% cuando se usó nZVI después de reaccionar durante 10 minutos. Además, el espectro Ultravioleta visible (UV-Vis) demostró que el pico de absorción de CI se había degradado. El resultado de este estudio demuestra que la nZVI-DE utilizado para eliminar el colorante CI, tiene capacidad para una aplicación potencial en la remediación ambiental. Además de tener como características bajo costo, operación simple y un alto grado de seguridad.

INTRODUCCIÓN

Tomando de perspectiva el agua como un recurso sumamente importante para todos los seres vivos, ésta ha llamado la atención últimamente debido a que presenta un alto índice de contaminación por efluentes industriales, debido al crecimiento de la población, la urbanización y la industrialización, afectando la calidad del agua de los ecosistemas acuáticos (Bulgariu *et al.*, 2019). El carmín índigo (CI) es un colorante azul usado principalmente en la industria textil para teñir diferentes tipos de telas como fibra, seda, algodón, polipropileno, poliéster y mezclilla, de igual forma es utilizado en la industria alimenticia para dar color a ciertos alimentos, en la industria cosmética, y en diagnóstico médico (Hashemian *et al.*, 2015).

La problemática ambiental que ocasiona se debe que incluso en bajas concentraciones afecta la vida acuática y la red trófica (Attia *et al.*, 2006). La presencia de CI en el ambiente también puede contaminar aguas superficiales y entrar en contacto con los componentes ambientales de la zona como los peces que ahí habitan y animales terrestres que frecuenten en ésta. Dicha exposición ocasiona daños en la salud sobre estos organismos, además que pequeñas cantidades de este colorante es visible e indeseable ocasionando contaminación visual y deterioro estético (Hashemian *et al.*, 2015). Respecto a la salud, el CI es un colorante altamente tóxico que ocasiona dermatitis, irritación en los ojos y muestra cierta citotoxicidad (Ramesh *et al.*, 2017), también produce daños en el desarrollo mental y cáncer en los humanos, por lo que su presencia en el agua representa un gran riesgo para las personas.

Bajo este contexto, se han tomado medidas de remediación de este recurso mediante el uso de técnicas sostenibles como la biorremediación y, actualmente, la nanorremediación, usando nanopartículas de hierro de valencia cero (nZVI) (Kim y Carraway, 2000). La aplicabilidad de las nZVI se fundamenta en su alta actividad catalítica capaz de llevar a cabo proceso de degradación de varios compuestos orgánicos (Sohrabi *et al.*, 2016) y ha sido aplicada en la remediación de aguas contaminadas (O'Carroll *et al.*, 2013). Los contaminantes que se han degradado mediante el uso de las nZVI, son el pentaclorofenol, metales pesados, organoclorados, compuestos orgánicos e inorgánicos tóxicos, pesticidas y diferentes tipos de colorantes (Ling *et al.*, 2012). Sin embargo, un problema que enfrentan las nZVI es su tendencia por aglomerarse, una forma de reducir este

problema es mediante el uso de materiales de soporte. En este trabajo se optó utilizar como material de soporte a la tierra de diatomea, entre las cualidades de este material se encuentra su escala micrométrica, estructura porosa y bajo costo (Crane y Sapsford, 2018; Sun *et al.*, 2013). La estructura porosa le confiere una alta conductividad hidráulica favoreciendo la conducción del efluente hacia las zonas reactivas, sirviendo de catalizador e incrementando la tasa de degradación en sistemas acuosos (Dror *et al.*, 2012). Asimismo, la tierra de diatomea tiene una alta capacidad de adsorción, alta área superficial y es estable química y mecánicamente (Ediz *et al.*, 2010). Al utilizar la tierra de diatomea como soporte para la nZVI se pretende obtener un efecto benéfico en el ambiente, ocasionando un menor o un nulo impacto ambiental. Además, tiene la cualidad de comportarse como un coloide debido al tamaño que posee de micras, dando la oportunidad de utilizarse versátilmente en la tecnología ambiental. Por ejemplo, Crane y Scott (2012) sugieren que la aplicación de las nanopartículas de hierro de valencia cero soportadas en tierra de diatomea podría ser inyectado directamente en medios porosos para aplicaciones de remediación o emplearse en filtros.

Este trabajo consta de cuatro capítulos. En el Capítulo I se abordan los conceptos básicos y los fundamentos sobre el interés del estudio, la problemática ambiental de los colorantes, las nanopartículas de hierro de valencia cero, las características de las nanopartículas de hierro de valencia cero, los métodos de obtención, su principio de funcionamiento y las ventajas y desventajas de estos. También se hace una breve descripción los métodos de caracterización usados.

En el Capítulo II se presentan la justificación, la hipótesis y los objetivos comprendidos para este trabajo.

En el Capítulo III se detalla la metodología experimental utilizada para la síntesis de las nanopartículas y el tratamiento realizado sobre la diatomita utilizada como material de soporte. Así como las técnicas de caracterización física que permitieron revelar las características estructurales de los materiales.

El Capítulo VI se presentan los resultados de los productos obtenidos en la síntesis, así como los resultados de la caracterización física. Se muestran los mapeos químicos junto con los espectros realizados por análisis EDX-MEB, los difractogramas de DRX y las imágenes de Microscopia Electrónica de

Transmisión (MET). Además, se evalúa la eficiencia de remoción del CI usando los diferentes materiales y se comparan la tasa de remoción de las nZVI y de las nZVI-DE, siendo este último análisis la parte fundamental de la investigación desarrollada.

Para finalizar se cuenta con una sección de conclusiones generales que abarcan desde la síntesis de los materiales, hasta los resultados obtenidos de la caracterización física y los ensayos de remoción del colorante CI. Así como las perspectivas futuras para estos materiales.



CAPÍTULO I.

MARCO TEÓRICO

1.1 Colorantes

Los colorantes, también llamados tintes se definen como un aditivo al color que imparten color a diversos productos sobre los que se aplica, estos son compuestos sumamente importantes dentro de las actividades industriales haciéndolos llamativos, atractivos, apetecible y vistoso (Pereira y Alves, 2012). Por su origen pueden ser divididos en dos tipos: sintéticos y naturales, los primeros se obtienen a partir de la industria petroquímica y el segundo se produce de extractos vegetales y animales (Singh y Barati, 2014).

En los colorantes, el anillo aromático es el responsable de la absorción electromagnética en la región ultravioleta visible (UV-Vis), esta absorción de radiación provoca la excitación de electrones de un nivel más alto a un nivel más bajo (Gürses *et al.*, 2016).

Los cromóforos y los auxocromos (ayudantes del color) son los dos principales componentes clave que integra a un colorante, los primeros están compuestos de un grupo covalente insaturado ($C=C$, $C\equiv C$, $C=O$, $C\equiv N$, $N=N$) que absorbe radiación electromagnética en la región UV-Vis y son los responsables de producir el color; mientras los segundos lo componen diferentes grupos funcionales como: ácidos carboxílicos, hidróxido, grupos sulfónicos, aminos, carbonilos, entre otros, otorgando afinidad hacia un sustrato magnificando el color (Gupta y Sushas, 2009; Kumar 2013). La **Figura 1** muestra los dos componentes que otorgan el color para el colorante hidroxí-4 azobenceno o amarillo solvente 7.

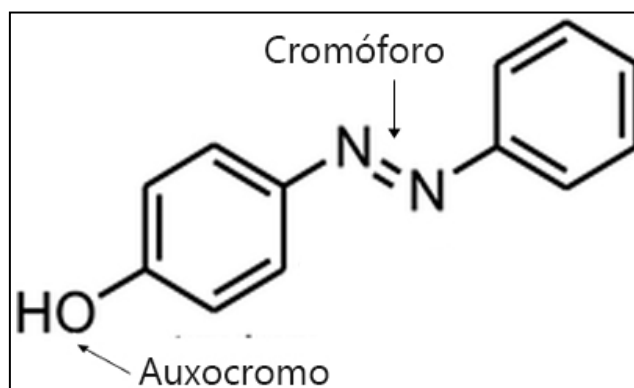


Figura 1. Componentes hidroxí-4 azobenceno. Fuente: Gürses *et al.*, 2016.

1.1.1 Clasificación de los colorantes

Los colorantes pueden clasificarse siguiendo diversos criterios, por ejemplo, en base a sus usos (Gupta y Sushas, 2009). La **Tabla 1** resume la clasificación de colorantes siguiendo este criterio.

Tabla 1. Clasificación de los colorantes de acuerdo a su uso.

Clase	Usos y enfoque	Estructura química
Colorantes ácidos	Nylon, lana, papeles, alimentos, cosméticos y piel	Azo, atraquinona, trifenilmetano, nitro y nitroso
Catiónicos (básicos)	Papel, nylon, poliéster y medicina	Diazahemicina, triarilmetano, cianina, hemicianina, oxiacina y acridina
Dispersos	Acrílico, plástico, poliéster	Azo, antroquinona, nitro, estiril y grupos benzodifuranona
Directos	Algodón, papel, nylon, piel	Poliazos, estilbeno, ftalocianina, y oxazina
Reactivos	Algodón, derivados de celulosa, lana, seda	Antroquinona, azo, triarilmetano, formazano y oxazina
Solventes	Gasolina, aceites, ceras, plásticos	Azo, antroquinona, ftalocianina, y triarilmetano
Sulfurosos	Madera, algodón, piel, papel, poliamida	Estructuras intermedias
Tina	Algodón, lana, derivados de celulosa	Antraquinona, e indigoides

Fuente: Elaboración Propia. Tomado de: Gupta y Sushas, 2009.

1.2 Impacto de los colorantes en el ambiente

Actualmente se estima que la producción de colorantes es de 100,000 toneladas, esto es igual a 7×10^6 toneladas anualmente y una gran cantidad de estos colorantes se descargan al ambiente (Bulgariu *et al.*, 2019), ocasionando contaminación visual. Las industrias textiles, alimenticias, cosméticos, plásticos, farmacéuticos, pintura y papel se ubican entre los principales productores y consumidores de colorantes (Zarezadeh y Badiei, 2014). La presencia de colorantes en sistemas acuáticos ocasiona un impacto ambiental negativo, al bloquear la entrada de la luz solar, interfiriendo en el proceso de fotosíntesis provocando una alteración en las comunidades acuáticas (Nidheesh *et al.*, 2018), adicionalmente los colorantes tienden a secuestrar metales ocasionando microtoxicidad en peces y otros organismos (Gupta y Sushas, 2009). Por lo tanto, la descarga de colorantes en el agua es considerada una fuente de contaminación estética y de eutrofización (Sharma *et al.*, 2013).

Debido a que la mayoría de colorantes sintetizados y utilizados en la industria son químicamente muy estable, su permanencia en el ambiente llega a ser de largos periodos de tiempo debido a la estructura química de anillos aromáticos (Bulgariu *et al.*, 2019). Además, la presencia de colorantes en el agua por mucho tiempo conduce a la acumulación de estos en peces. Bajo este contexto la eliminación de los colorantes de grandes volúmenes de efluentes es una preocupación ambiental importante.

1.3 Carmín índigo

El carmín índigo (CI) o azul ácido 74 es un colorante sintético azul en forma de polvo cristalino, aniónico, perteneciente a la clase de colorante indigoide con el código E132, sumamente tóxico, recalcitrante, no inflamable. Es utilizado como colorante sintético por la industria textil y alimenticia, el colorante CI fue uno de los primeros que comenzó a utilizarse por lo que es de los más antiguos, más importante y también es altamente tóxico (Hu *et al.*, 2016). Sin un tratamiento adecuado, el CI es químicamente estable, llegando a persistir en el ambiente durante largos periodos de tiempo, logrando resistir la acción de agentes químicos, luz solar, calor, presión, generando subproductos tóxicos (Vasco y Betancur, 2014). Debido al mal manejo que ha tenido por parte de

industrias como cosméticos, plásticos, papeles, textiles entre otras, ha ocasionado grandes problemas de contaminación en el ambiente, llegando a alcanzar aguas superficiales por medio de esorrentías, contaminando y afectando la calidad de estos cuerpos de agua (Attia *et al.*, 2006). La contaminación de estos cuerpos de agua por la presencia de Cl ocasiona daños en la flora y fauna acuática, provocando eutrofización y su deterioro en cuestión de calidad y estética (Hernández *et al.*, 2016). La **Figura 2** muestra la estructura química del carmín índigo y la **Tabla 2** muestra sus propiedades fisicoquímicas.

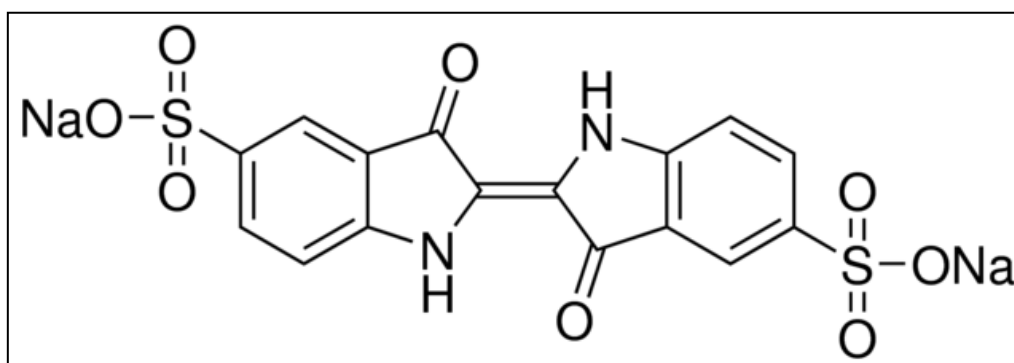


Figura 2. Estructura química del carmín índigo. Fuente: sigma aldrich, catálogo Indigo carmine. CAS: 860-22-0

Tabla 2. Propiedades fisicoquímicas del carmín índigo.

Formula química	C ₁₆ H ₈ N ₂ Na ₂ O ₈ S ₂
Peso molecular	466.37
Estado físico	Sólido
Olor	Inodoro
Color	Azul
Densidad (29° C)	0.71g/mL
Coefficiente de partición	-3.7
Presión de vapor (20° C)	N/A
Punto de ebullición (760 mm Hg)	N/A
Punto de fusión	> 340° C
Solubilidad en agua (a 20° C)	1g/100mL
Densidad de vapor (Aire= 1)	N/A
Temperatura de descomposición	N/A
pH	7.0 (10g/L, H ₂ O, 20°C)

Fuente: MerckMillipore. Hoja de datos de seguridad. La hoja de seguridad completa puede consultarse en: http://www.merckmillipore.com/Web-MX-Site/es_ES/-/MXN/ProcessMSDS-Start?PlainSKU=MDA_CHEM-104724&Origin=PDP.

1.3.1 Efectos en la salud provocados por el carmín índigo

El CI ocasiona irritaciones en la piel, daña las córneas de los órganos visuales y además es cancerígeno (Khelifi *et al.*, 2008), ocasiona tumores en el sitio de contacto y puede ser mortal si se consume (Othman *et al.*, 2007), inhalar CI produce mareos y problemas en las vías respiratorias (Hashemian *et al.*, 2015). La exposición al CI produce toxicidad reproductiva y complicaciones en el desarrollo neurológico del feto, también puede ocasionar irritación gastrointestinal acompañado de vómito y diarrea (Othman *et al.*, 2007), además ocasiona hipertensión y problemas cardiovasculares.

1.3.2 Tratamiento de efluentes contaminados con carmín índigo

Los tratamientos físicos y químicos son comúnmente empleados para remediación de efluentes, dentro de estos tratamientos los métodos más utilizados son: filtración, dispersión, oxidación química por reacción Fenton, electroquímicos (Zaied *et al.*, 2011), adsorción y absorción, evaporación, coagulación, floculación (Guibal y Roussy, 2007), dilución, precipitación y ozonación (Muthukumar y Selvakumar, 2004). No obstante, la aplicación de estos tratamientos no llega a ser muy viable, debido a sus elevados costos, poca eficiencia de remoción y la generación de impactos ambientales negativos (Frost *et al.*, 2010). Por esta razón se ha implementado la utilización de materiales catalíticos para llevar a cabo las reacciones de degradación de contaminantes a productos finales inofensivos hacia el ambiente y hacia la salud (Frost *et al.*, 2010). La utilización de nZVI como material catalítico para el tratamiento de zonas contaminadas con compuestos clorados, metales pesados, bifenilos policlorados, y colorantes (Ling *et al.*, 2012). De las ventajas que proporciona la aplicación de nZVI es su facilidad de uso y la recuperación de estas del sitio después de su uso por magnetismo para su reutilización (Fan *et al.*, 2009).

1.3.3 Mecanismo de degradación

Al ocurrir una química entre el colorante y las nanopartículas (donador de electrones) se contribuye a la reducción del enlace C=C o grupo cromóforo, aunque en todos los casos la tasa limitante de degradación es la transferencia de electrones el procedimiento es acelerada por mediadores redox.

1.4 Nanotecnología

La nanotecnología es la ciencia y tecnología de manipular materiales a escala nanométrica (1-100 nm), las aplicaciones de los materiales nanométricos son muy variadas, utilizándose en disciplinas como la medicina, informática, ingeniería, química y como una tecnología ambiental en la nanorremediación (Carrillo y González, 2009).

La nanorremediación es definida como el empleo de nanopartículas o nanomateriales para la remediación, transformación y degradación de uno o varios contaminantes presentes en el ambiente. De acuerdo con Karn *et al.*, (2009), la aplicación de la nanorremediación trae consigo una serie de beneficios como la reducción del tiempo de tratamiento, reducción de costos, disminución en el tiempo de exposición, una completa reducción de los contaminantes a productos no tóxicos y su aplicación *in-situ*.

La nanotecnología enfocada en la resolución de problemas de contaminación ambiental hablese atmosférica, acuática o de suelo, es una realidad actualmente, dado que se han logrado remover contaminantes tales como bacterias, virus, metales pesados y pesticidas, mediante el uso de nanopartículas sintéticas (Yean, 2008). Tal es el caso de las nanopartículas de hierro de valencia cero (nZVI) que permiten su aplicación en la eliminación de diversos contaminantes orgánicos e inorgánicos (Li *et al.*, 2011).

1.5 Nanopartículas de hierro valencia cero

Se sabe que las nanopartículas de hierro de valencia cero (nZVI) son una buena herramienta para su potencial aplicación en la remediación de sitios contaminados, tanto en agua como en suelo (Zhao *et al.*, 2016). Debido al tamaño de partícula que poseen, dimensiones que oscilan entre 1-100 nm, las nZVI tienen una gran área de contacto hacia el contaminante elevando la reactividad en la superficie hasta 30 veces más en comparación con las partículas tamaño microescala (Ponder, 2000). Generalmente las nZVI poseen una estructura núcleo-coraza, donde el núcleo está compuesto de Fe^0 y la coraza de óxidos o hidróxido de hierro, esta configuración también contribuye a que tenga una gran eficiencia de eliminación del contaminante, ya que el Fe^0 del núcleo lleva a cabo la reducción del contaminante y la capa de FeO y/o FeOOH

es el responsable del proceso de pasivación en la superficie, facilitando la absorción del contaminante, confiriéndole una gran actividad catalítica (Yan *et al.*, 2010).

La utilización de nZVI es efectivo en la estabilización y destrucción de una gran cantidad de contaminantes, al ser un agente reductor moderadamente fuerte (Zhang y Elliott, 2006). Además, pueden ser transportadas eficazmente por un flujo de agua, permitiendo ser inyectadas bajo presión o por gravedad y permanecer en suspensión durante largos periodos de tiempo (Zhang, 2003). Esto disminuye la liberación de productos tóxicos intermedios y se genera un producto final no tóxico (Hartland, 2013). Por otra parte, la utilización de las nanopartículas de hierro para estos casos se reconoce como económica, eficiente y ambientalmente sostenible (Suwannee-Junyapoon, 2005). La eliminación de diferentes contaminantes en medio acuoso, mediante el uso de nZVI han sido: bifenilos policlorados (He *et al.*, 2010), nitroaminas (Naja *et al.*, 2018), disolventes clorados (Lin *et al.*, 2018), pesticidas (Lee *et al.*, 2011), colorantes azoicos (Fan *et al.*, 2009), organofosfatos (Ambashta *et al.*, 2011), metales pesados (Karabelli *et al.*, 2008), entre otros.

Sin embargo, un problema intrínseco que presenta el uso de nZVI para el tratamiento de contaminantes en medio acuoso, es su fuerte tendencia a aglomerarse y en consecuencia a sedimentarse produciéndose partículas más grandes, afectando el área superficial de contacto, disminuyendo la reactividad y su actividad catalítica, reduciendo el rendimiento del catalizador (Chen *et al.*, 2011). La aglomeración es debido a la fuerza de atracción magnética que poseen y a las fuerzas de Van der Waals que existe entre ellas (He y Zhao, 2007). La aglomeración afecta la superficie de contacto efectiva (lugar donde ocurre la reacción), su movilidad, la capacidad de comportarse como un coloide y el rendimiento (Noubactep *et al.*, 2012; Crane y Scott, 2014a). Para solucionar este inconveniente se han investigado varias técnicas de estabilización que permite mejorar la dispersión y estabilidad de las nZVI.

1.5.1 Estabilización de nZVI

La **Figura 3** muestra un esquema representativo para llevar a cabo la estabilización de nZVI, las cuales son: 1) modificación de la superficie de la nZVI y 2) formación de una red que separa a las nanopartículas (Zhao *et al.*, 2016).

En la estabilización por modificación de la superficie, las moléculas estabilizadoras se unen a la superficie de la nZVI formando o incrementando las fuerzas de repulsión como la electrostática, la repulsión osmótica y la repulsión electrostérica (Figura 3a). Mientras que en la estabilización por red puede haber una unión de los estabilizadores a la superficie de nZVI agrupándolo dentro de una estructura o bien los estabilizadores no adsorbentes forman una red alrededor de nZVI a modo de una barrera física que mantiene separadas a las nZVI entre sí (Figura 3b) (Zhao *et al.*, 2016). La estabilización de las partículas se lleva a cabo de dos maneras: 1) preaglomeración en la cual se estabiliza antes de la formación de agregados y 2) postaglomeración donde la estabilización se realiza posterior a la formación de agregados, esto al dispersar los agregados de nZVI ya formados. La estabilización antes de la aglomeración es un procedimiento termodinámicamente más favorable y produce partículas más pequeñas en comparación con la estabilización después de la aglomeración (Zhao *et al.*, 2016).

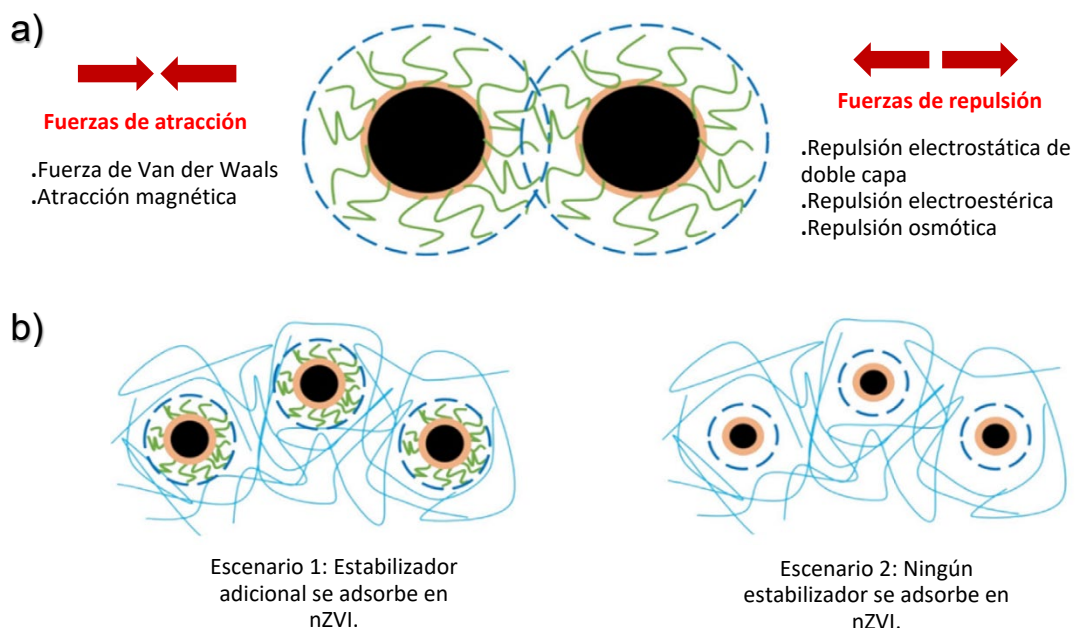


Figura 3. Representación esquemática de las técnicas de estabilización. a) modificación de la superficie y b) formación de una red estabilizadora. Fuente: Zhao *et al.*, (2016).

Popescu *et al.* (2013) y Bhattacharjee *et al.* (2016) con la finalidad de disminuir la agregación de nanopartículas metálicas utilizaron surfactantes para incrementar las fuerzas de repulsión entre las nanopartículas, teniendo aplicaciones en diversas escalas incluyendo *in-situ*. También la estabilización usando de materiales de soportes evita la agregación de las nZVI, al actuar como matrices sólidas (Petala *et al.*, 2013).

1.5.2 Métodos de síntesis de nZVI

Los diferentes métodos de síntesis de nZVI que existen actualmente pueden agruparse en dos métodos: 1) métodos “top-down” o de arriba-hacia abajo y 2) métodos “bottom-up” o de abajo-hacia arriba. En los primeros se incluye la molienda, que lleva los materiales de hierro de tamaño micro o milimétrico a materiales de hierro de tamaño nanométrico, mientras que el segundo método incluye la nucleación, precipitación y más frecuentemente la reducción química de iones férricos (Fe^{3+}) o ferrosos (Fe^{2+}) en fase acuosa (Hwang *et al.*, 2011). El método de reducción de Fe^{3+} o Fe^{2+} usando borohidruro de sodio (NaBH_4) como agente reductor en soluciones acuosas, es el procedimiento de síntesis de nZVI que mayormente se emplea bajo condiciones inertes, puesto que por su simplicidad puede llevarse a cabo en cualquier laboratorio sin mucho equipo especial, además las partículas elaboradas por este método proporcionan una mayor reactividad y actividad catalítica (Fu y Dionysiou, 2014).

1.5.3 Estabilización de nZVI sobre soportes

El enfoque alterno para eliminar o reducir la agregación de las nZVI es la utilización de un material de soporte, dependiendo que clase de soporte se utilice, este le permite a las nZVI permanecer ancladas o inmóviles sobre ellas utilizando el grupo funcional del soporte como sitio quelante (Yan *et al.*, 2013). Otra de las ventajas que proporciona el uso de un material de soporte, además de evitar la aglomeración de las nZVI, es disminuir la fuga de las nZVI hacia el ambiente (Zhang, 2003), favoreciendo la manipulación y operación del material mixto (nZVI-soporte) durante el tratamiento, mientras se mantiene la actividad catalítica de las nZVI (Xi *et al.*, 2014).

Los soportes que se han investigado para nZVI incluyen la bentonita (Xi *et al.*, 2011), sílice porosa (Oh *et al.*, 2007; Qiu *et al.*, 2011), zeolita (Lee *et al.*, 2007), caolinita (Üzüm *et al.*, 2009), organo-montmorillonite (Li *et al.*, 2010), perlas de alginato (Kim *et al.*, 2010), palygorskita (Frost *et al.*, 2010), organobentonita (Li *et al.*, 2013), diatomita (Sun *et al.*, 2013), carbono poroso (Crane y Scott, 2014b), entre otros. La composición mineralógica de la mayoría de los materiales de soporte está compuesta de sílice (SiO₂) y alúmina (Al₂O₃), aunque también dependiendo del área geográfica de origen, un material de soporte puede tener propiedades fisicoquímicas distintas que un mismo material de soporte localizado en otra región geográfica (Ezzatahmadi *et al.*, 2017). La **Tabla 3** presenta un resumen de diversos estudios sobre los diferentes soportes utilizados en nZVI para la eliminación de contaminantes.

Tabla 3. Estudios sobre la estabilización de las nZVI usando soportes para la eliminación de contaminantes.

Material de Soporte	Contaminante	Concentración inicial (mg/L)	Dosis de nZVI-soporte	pH	Eficiencia de eliminación	Refs.
Biochar	Sulfametazina	10	1.2g/L	3	74.04%	Deng <i>et al.</i> , 2018
Caolín	Pb ²⁺	500	10g/L	5.1	96% en 30 min.	Zhang <i>et al.</i> , 2011
Bentonita	Naranja II	100	4g/L	9.9	95.7% 300 min.	Xi <i>et al.</i> , 2011.
Pillared clay	Nitrato	50	0.5g/L	7	100% en 120 min.	Zhang <i>et al.</i> , 2011
Zeolita	Pb ²⁺	100	1g/L	4	99.2% en 140 min.	Kim <i>et al.</i> , 2013
Carbono mesoporoso ordenado	Nitrobenceno	80	0.5g/L	5.8	92% en 24 h	Ling <i>et al.</i> , 2012
Diatomita	Cu ²⁺	40	12g/L	7	>99% en 60 min.	Crane y Sapsford, 2018

Fuente: Elaboración propia.

Estos materiales de soporte juegan múltiples roles para llevar a cabo los procesos de descontaminación, al evitar la aglomeración de las nZVI, al actuar como “vehículos” mejorando la entrega de las nZVI en medios porosos (Cheng *et al.*, 2018), incluso por su propia capacidad de adsorción atrae al contaminante a su superficie mejorando la eficiencia catalítica de las nZVI, aumentando la tasa

de degradación y remoción. Por ejemplo en el artículo científico "*Removal of Pb(II) from water using synthesized kaolin supported nanoescale zero-valent iron*" de Zhang *et al.*, (2010) indican que usando caolín como soporte para las nZVI (k-nZVI) obtienen un porcentaje de eliminación de Pb(II) del 97%, a partir de una solución acuosa de Pb(II) a una concentración de 50 mg/L y cuando usaban una concentración de Pb(II) a 500mg/L obtenían una eliminación del 96.7%, también reportaron que el caolín solo tuvo un porcentaje de remoción del 8.6%, esto debido a su capacidad natural de adsorber contaminantes, ambos en un tiempo de 150 minutos. También Petala *et al.*, (2013) en su artículo científico "*Nanoescale zero-valent iron supported on mesoporous sílica: Characterization and reactivity for Cr(VI) removal from aqueous solution*" indica que obtuvo una eficiencia de eliminación de Cr(VI) del 95% en 3 h, a partir de una solución acuosa de Cr(VI) a una concentración de 6 mg/L, utilizando nZVI@MCM-41 a una dosis de 180 mg/L y a un pH de 3. De igual manera otro estudio señala que usando bentonita como soporte para las nZVI (B-nZVI) se obtiene una eficiencia de eliminación del 79.46% sobre el contaminante naranja de metilo un tipo de colorante azoico en 10 minutos a una concentración de 100 mg/L y un pH de 6.5 y una tasa de eliminación del 90.75 % en 60 minutos utilizando aguas residuales reales (Chen *et al.*, 2011).

Para llevar a cabo la síntesis de nZVI estabilizadas en un material de soporte, comúnmente se realiza por el método de reducción química de iones Fe^{3+} o Fe^{2+} en fase acuosa, usando borohidruro de sodio ($NaBH_4$) como agente reductor en presencia del material de soporte (Luo *et al.*, 2013), ya que se ha reportado que sí la reducción de la sal de hierro (sal precursora) se realiza junto con el material de soporte disminuye significativamente la aglomeración de las nZVI, al alojarse estas en el material de soporte (Ponder *et al.*, 2009). Además, el $NaBH_4$ debe encontrarse en exceso para asegurar que todos los iones de Fe se reduzcan a su estado metálico, y de igual manera debe realizarse bajo condiciones atmosféricas inertes y en presencia de etanol o metanol para evitar la oxidación de Fe (Üzüm *et al.*, 2009).

1.6 Tierra de diatomea o diatomita

La tierra de diatomea (DE) o diatomita, es una roca silíceas sedimentaria de origen biogénico, que se forma por la acumulación sedimentaria de los frústulos fosilizados de diatomeas (Szczepocka, y Rakowska, 2015). Los depósitos de diatomita de origen marino indican que comenzaron a formarse en el Cretácico hace 120 millones de años, mientras que las de origen continental comenzaron a formarse en el Terciario hace 60 millones de años (Audesirk y Byers, 2008).

La DE está formada en su mayor parte por sílice ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) amorfa un 85% el resto está constituido de “impurezas” las cuales constan de: macroelementos como (Ca, P, Na, K, Mg) y microelementos (Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Zn), contaminantes (Al, Ba, Sr, Ti) y tóxicos (As, Pb, Cd, Hg, Cr, Sn) (Bhardwaj y Mirliss, 2001). Sin embargo, la presencia de estas impurezas en gran cantidad representa un problema, ya que, al estar esparcidas sobre la superficie de la diatomita, disminuyen la porosidad al bloquear los poros, la tasa de filtración y su función de soporte catalítico (Franca *et al.*, 2003). Por esta razón se continúan investigando y evaluando diferentes tratamientos para mejorar las propiedades de la diatomita eliminando las impurezas que pudieran estar presente.

La composición química de la DE junto con su estructura le confiere a este material una serie de propiedades y características como una alta porosidad (80-90%), alta permeabilidad, tamaño de partícula pequeño, área superficial alta, baja conductividad térmica e inercia química (Bailey *et al.*, 1999); y debido a esto puede emplearse como medio de filtración de diversos productos como: refrescos, sustancias farmacéuticas, aguas residuales, entre otros (Advanced Minerals, 2008). También es utilizado como adsorbentes y soportes catalíticos (Akhtar *et al.*, 2010). Las propiedades de la diatomita como solubilidad, hidrofobia, carga, acidez, intercambio de iones y capacidad de adsorción, son controladas por la presencia de agua (Hossam, 2010). El primer filtro hecho a partir de tierra de diatomeas fue implementado por el ejército de los Estados Unidos durante la segunda guerra mundial, y utilizaba estas propiedades para eliminar las partículas del agua para beber (Bhardway y Mirliss, 2001). La DE puede ser modificada químicamente mediante la introducción en su estructura de grupos funcionales para dirigirse a un contaminante en particular, y actualmente se continúa evaluando la capacidad de eliminar las impurezas de

aguas residuales (Danil de Namor, 2012). Al ser un material de origen natural la diatomita posee un atributo altamente benéfico al hacerlo ambientalmente compatible para la remediación de sitios contaminados.

En México el yacimiento más importante se ubica en la región minera “El Barqueño” en el estado de Jalisco, seguido de Tlaxcala, Estado de México y Michoacán. En 2011 México obtuvo a nivel mundial el 4.4% de la producción total de este de mineral (Secretaría de Economía, 2013).

Características de la tierra de diatomea

Propiedades físicas:

- Aspecto macroscópico: Roca purulenta, fina y porosa con aspecto margoso.
- Color por lo regular blanco brillante (en el caso de alta pureza)
 - Pueden estar coloreadas
 - Blanco (calcinado con fundente)
 - Rosa (calcinado)
 - Gris (sin calcinar)
- Alta porosidad
- Volumen de muy baja densidad
- Muy alta capacidad para absorber líquidos (absorbe hasta 150% de su peso en agua)
- Capacidad abrasiva suave
- Conductividad térmica y eléctrica muy baja
- Alta resistencia a la temperatura
- Punto de fusión entre 1,400° a 1,750°C
- Dureza (Mohs) 4.5 a 5 (la calcinación la incrementa de 5.5 a 6)
- Químicamente inerte
- pH 7.0

(Secretaría de Economía, 2013).

1.7 Técnicas de caracterización física

A continuación, se describe de manera breve el fundamento teórico de las diferentes técnicas de caracterización empleadas en cada uno de los materiales del estudio. Las técnicas usadas en este proyecto fueron Difracción de Rayos X, Microscopia Electrónica de Barrido, Espectroscopía Dispersa por Rayos X, Microscopia Electrónica de Transmisión las cuales están clasificadas como se muestra a continuación:

- **Caracterización estructural:** Difracción de rayos X (DRX)
- **Caracterización morfológica y química:** Microscopia electrónica barrido (MEB), microscopia electrónica de transmisión (MET) y energía dispersa de rayos X (EDX).

Estas técnicas de caracterización nos permiten conocer las propiedades físicas, químicas y estructurales de cada uno de nuestros materiales, por ejemplo, la forma y el tamaño de partícula, su composición química, morfología, distribución, entre otras. Una vez conocidas estas características es posible revelar la naturaleza y las propiedades para sus posibles aplicaciones.

1.7.1 Difracción de Rayos X

Los rayos X fueron descubiertos en 1895 por el físico Roentgen y fueron llamados así porque su naturaleza era desconocida en ese momento. Los rayos X es un tipo de radiación perteneciente al espectro electromagnético con longitudes de ondas cortas y de alta frecuencia. Su unidad de medida es el ángstrom (Å), igual a 10^{-8} cm (**Figura 4**), los rayos X usados en difracción tienen longitudes de onda en el rango 0.5-2.5 Å (Cullity, 1978).

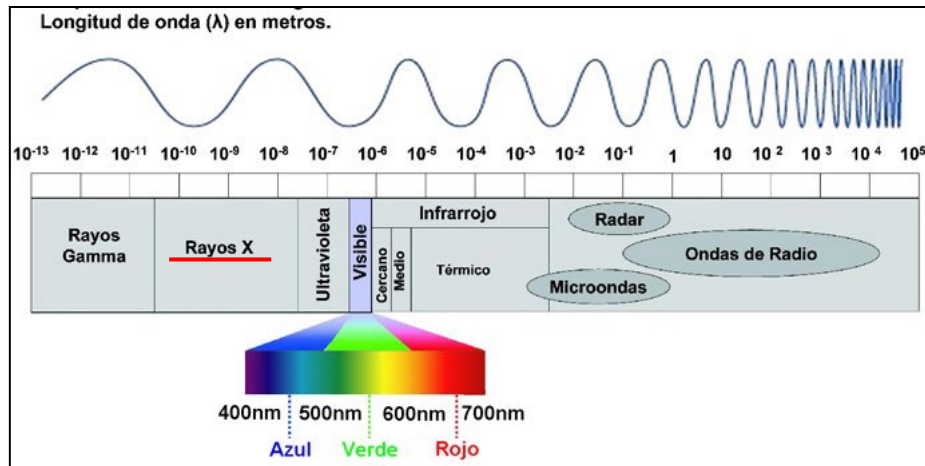


Figura 4. Espectro electromagnético.

Esta técnica se basa en el hecho que cada material refleja un patrón de difracción característico al colocar una fuente emisora de rayos X a un lado del material a analizar y hacer pasar un haz de rayos X se obtiene una difractoграмма (Cullity, 1978). La interacción de los rayos X con el material ocasiona que la nube de electrones de éste vibre proporcionando una dispersión de la radiación electromagnética, esta radiación dispersa sufre un fenómeno de interferencias que, debido a la simetría del cristal, son únicamente constructivas en direcciones muy estrictas y bien definidas dando lugar al patrón de difracción del cristal (Troitzsch, 2005). Cuando un haz de rayos X incide sobre un objeto esta forma un ángulo θ con los planos el rayo reflejado también forma un ángulo θ con los planos y por tanto el ángulo entre los rayos incidente y reflejado es 2θ (**Figura 5**). Dando lugar un patrón de difracción único con determinada información cualitativa como cuantitativa de las fases cristalinas presentes en el material, el cual se interpreta mediante la Ley de Bragg (ecuación 1):

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad \text{ec [1]}$$

Donde:

n = orden de difracción

θ = ángulo de incidencia del haz de rayos X

λ = longitud de ondas de rayos X

d = distancia interplanar

(Skoog et al., 1992).

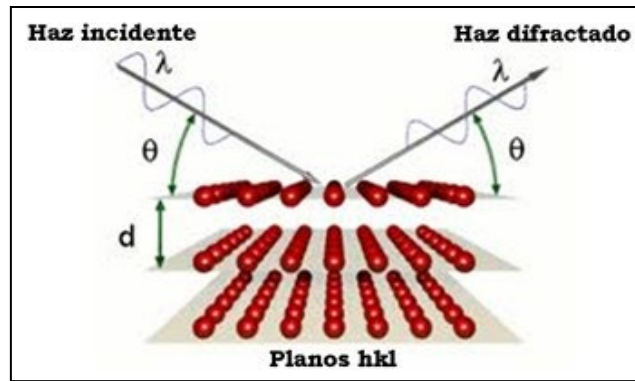


Figura 5. Representación esquemática de la Ley de Bragg que muestra la dispersión de un haz de rayos X sobre un plano. Fuente: Cullity, 1977.

Para efectos de este trabajo las muestras que se analizaron por rayos X, primero, se trituraron hasta obtener un polvo fino, de manera que permanecieran numerosos cristales pequeños orientados en todas las direcciones posibles, para cuando al incidir el haz de rayos X sobre la muestra, se cumpla la condición de Bragg de difracción para todos los espacios interplanares posibles.

1.7.2 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

En el microscopio electrónico de barrido se emite un haz de electrones por medio de un filamento caliente de tungsteno, este haz incide sobre la muestra a analizar originando una serie de señales como electrones secundarios y electrones retrodispersados, de tal manera que un detector determina la cantidad e intensidad de la interacción que son convertidas en señales electrónicas, el cual a su vez es barrido sobre la muestra, emergiendo así una imagen tridimensional de mejor resolución, de la superficie de esta (Faraldos, 2002). Además, el microscopio electrónico de barrido tiene acoplado un equipo para realizar un análisis semi-cuantitativo por medio de energía dispersa por rayos X (EDX) (**Figura 6**) el cual se describe en el siguiente apartado.

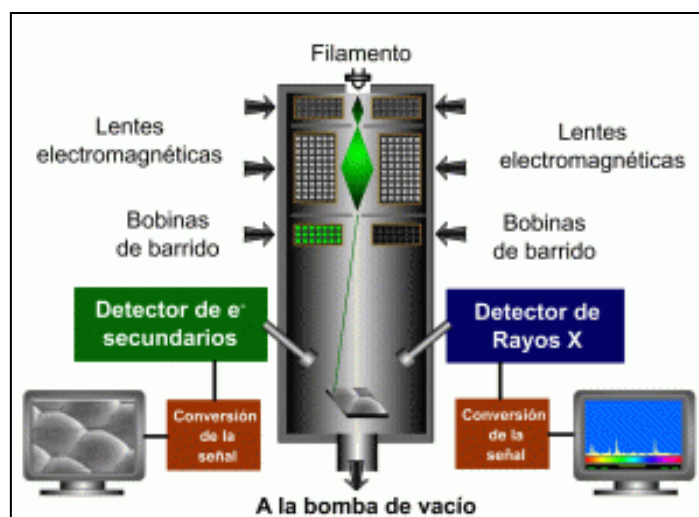


Figura 6. Esquema de las partes principales que componen un Microscopio Electrónico de Barrido. Fuente: <https://100cia.site/index.php/quimica/item/17022-los-componentes-clave-de-un-microscopio-electronico-de-barrido>

1.7.3 Espectroscopía Dispersa por Rayos X (EDX)

Este análisis se realiza usando un analizador de energía de dispersión de rayos X el cual viene integrado a un microscopio electrónico de barrido. El analizador detecta el número y la energía de los rayos X que son emitidos por una muestra que ha sido bombardeada con un haz de electrones, el haz de electrones que incide sobre la muestra excita un electrón de un orbital interior del átomo, ocasionando que este cambie de posición a una capa superior, generando un “espacio libre” que puede ser ocupado por otro electrón de una capa externa, emitiendo energía en forma de rayos X (Goldstein et al., 1992). Dado que la energía de estos rayos X viene dada de la diferencia de energía entre las dos capas y de la estructura atómica del elemento del que ha sido emitida, el análisis de la energía emitida por estos rayos X permite determinar la composición elemental de la muestra, ya que cada elemento tiene una longitud de onda característica que puede ser identificado (Goodhew y Humphreys, 1988). El análisis EDX también puede llevar a cabo un mapeo químico que permite identificar la distribución de los elementos en la superficie de una muestra mediante colores, donde a cada elemento le corresponde un color diferente.

1.7.4 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

El análisis MET consiste en hacer pasar un haz de electrones sobre la muestra a analizar, una parte de los electrones son dispersados, otra parte interacciona con la muestra y otra parte de los electrones lo atraviesan que forma una imagen de alta resolución y aumentada de la muestra. La fuente de iluminación proviene de un cañón de electrones generados por un filamento. Se utiliza un potencial negativo (100kV-1000kV) para acelerar electrones y dirigirlos, mediante el uso de lentes sobre una película delgada de la muestra a analizar (García-Contreras, 2007). Los electrones que atraviesan el objeto se plasman sobre una superficie fluorescente que tiene la propiedad de emitir luz. Esta imagen final es la que se analiza mediante una cámara que permite capturar fotografías del objeto amplificado (García-Contreras, 2007). El procedimiento se realiza en condiciones de vacío para el buen flujo del haz de electrones, ya que los electrones pueden ser desviados por moléculas de aire (**Figura 7**).

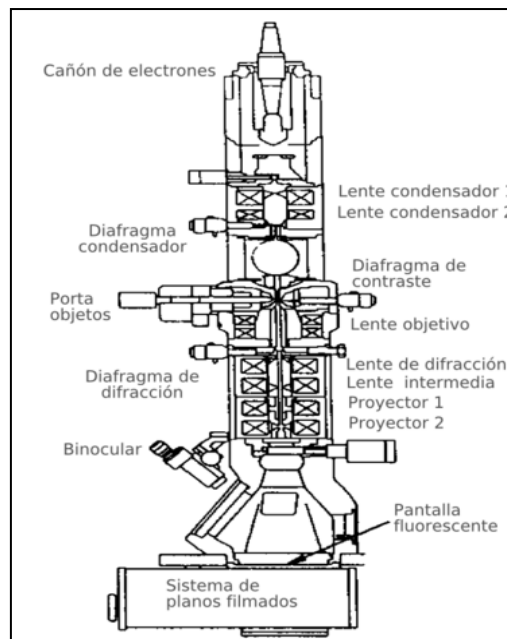


Figura 7. Esquema de un Microscopio Electrónico de Transmisión. Fuente: Wikipedia- Microscopio electrónico de transmisión [online]

Con el uso del microscopio electrónico de transmisión también se puede hacer cumplir la Ley de Bragg (**Figura 8**), permitiendo obtener información de la estructura cristalina de un material, al hacer pasar un haz de electrones sobre una muestra haciendo que este se difracte (Murr, 1991). De igual manera estar

acoplado a un analizador de EDX y conocer su composición elemental, por medio de analizar la energía de emisión de los rayos X.

La muestra necesita tener un espesor muy delgado de un grosor inferior a 100 nm para que el haz de electrones pueda transmitirse y atravesar fácilmente la muestra, obteniendo imágenes de alta resolución equivalente a unos 5 nm.

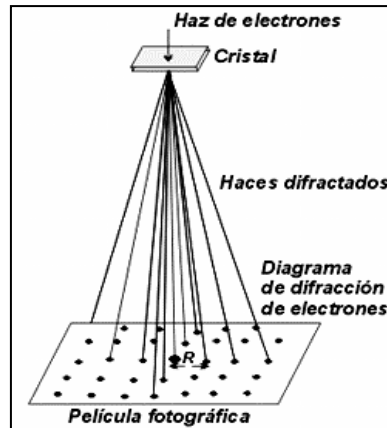


Figura 8. Diagrama de Difracción de Electrones.



**CAPÍTULO II.
JUSTIFICACIÓN,
HIPÓTESIS Y OBJETIVOS**

F E S
ZARAGOZA



CAPÍTULO II. JUSTIFICACIÓN, HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

2.1 Justificación

Se seleccionó como contaminante modelo al colorante carmín índigo (CI) debido a que, se estima que alrededor del 30% se descargan en efluentes principalmente por la industria textil y alimenticia. Además, a lo largo de su ciclo genera daños a la salud y ocasiona impactos ambientales por ser tóxico, acumulativo y poco degradable. (Gabino-Alanuza, 2016). Se propuso utilizar nZVI soportadas en una matriz de tierra de diatomeas (DE) que en conjunto se identificó "nZVI-DE", como catalizador en la remoción del CI en fase acuosa.

2.2. Hipótesis

Las nanopartículas de hierro soportadas en tierra de diatomea serán más pequeñas y su área superficial mayor generando mayor remoción del colorante CI en fase acuosa en comparación con las nanopartículas de hierro no soportadas.

2.3 Objetivos

2.3.1 Objetivo General

Sintetizar y caracterizar nanopartículas de hierro valencia cero soportadas en una matriz de diatomita, para su uso en la remoción del colorante CI en fase acuosa.

2.3.2 Objetivos Específicos

- a) Caracterizar las nZVI, nZVI-DE y DE mediante DRX, MEB y MET para obtener el mapeo químico, el porcentaje elemental, el tamaño de partícula y porcentaje de hierro.
- b) Determinar el porcentaje de remoción total del colorante CI.
- c) Determinar la remoción neta debida a adsorción de la DE, la remoción neta debida a las nZVI y la remoción neta debida a las nZVI-DE.



CAPÍTULO III.
MATERIALES Y MÉTODOS

Cinvestav

3.1 Reactivos

Cloruro ferroso tetrahidratado ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \geq 99\%$), borohidruro de sodio ($\text{NaBH}_4 > 98\%$) se obtuvieron de Sigma-Aldrich. El colorante Cl ($\geq 80\%$) se adquirió de MerckMillipore. El etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} > 99.5\%$) y el ácido clorhídrico (HCl 36.5-38%) se consiguieron de J.T.Baker. La tierra de diatomea fue de grado comercial y se adquirió de la empresa DIA-FIX ZEOLITECH.

3.2 Plan de trabajo

La **Figura 9** representa el desarrollo experimental que se llevó a cabo, presentado en un diagrama de bloques.

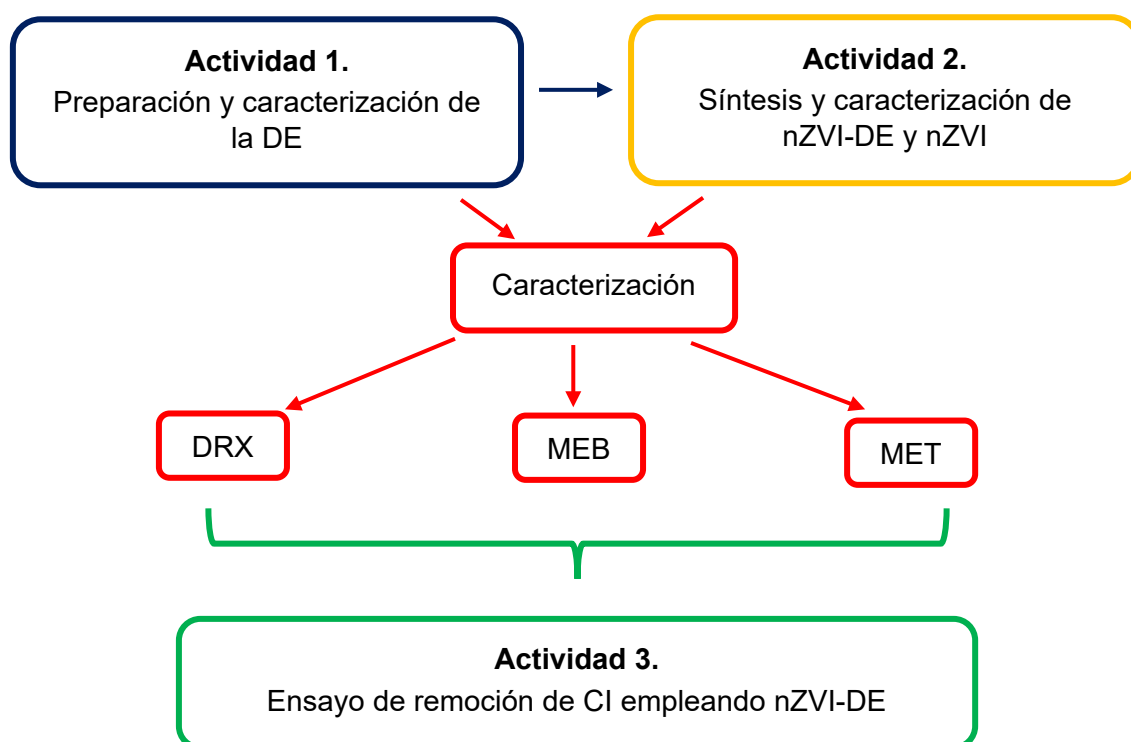


Figura 9. Diagrama de bloques de la fase experimental. Nomenclatura, DE: tierra de diatomeas, nZVI: nanopartículas de hierro de valencia cero, nZVI-DE: nanopartículas de hierro soportadas en tierra de diatomeas, DRX: difracción de rayos X, MEB: microscopía electrónica de barrido y MET: microscopía electrónica de transmisión.

3.3 Actividad 1. Preparación y caracterización de la tierra de diatomea

3.3.1 Propósito

Se acondicionó la DE, efectuando un tratamiento químico con la finalidad de eliminar algunas impurezas que pudieran tener como arenas, arcillas y minerales. De tal manera que pudo ser usado como material de soporte para las nanopartículas de hierro.

3.3.2 Programa de Monitoreo

Se caracterizó y evaluó cristalinidad, tamaño de partícula, morfología, distribución y composición elemental de la DE, usando técnicas como DRX, MEB y MET (Figura 10).

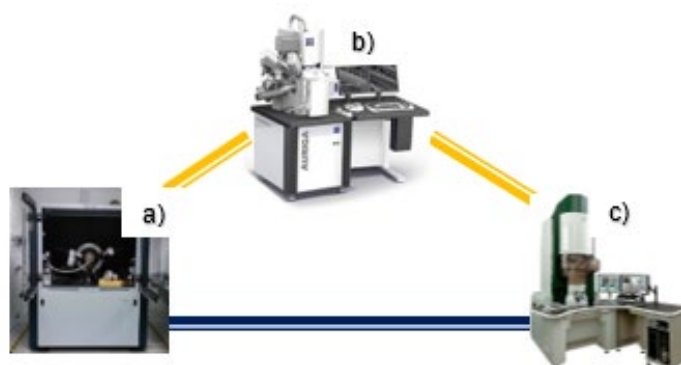


Figura 10. Equipos utilizados para llevar a cabo la caracterización física. a) Difractómetro de Rayos X; b) Microscopio Electrónico de Barrido y c) Microscopio Electrónico de Transmisión.

3.3.3 Procedimiento

- Lavar la tierra de diatomea con HCl a 1 M en una proporción S-L (1:10) durante 2 h con agitación constante (150 rpm).
- Centrifugar a 4000 rpm durante 4 minutos y decantar.
- Agregar agua Milli-Q ($>18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$) a la tierra de diatomea en una proporción S-L (1:10) y agitar.
- Centrifugar a 4000 rpm durante 4 minutos y decantar.
- Repetir este proceso dos veces más.
- Secar al horno a 100°C durante 48 h.
- Pulverizar en un mortero de ágata hasta obtener un polvo fino.

3.4 Actividad 2. Síntesis y caracterización de nanopartículas de valencia cero soportadas en tierra de diatomea (nZVI-DE) y nanopartículas de hierro de valencia cero (nZVI)

3.4.1 Propósito

Se realizó la síntesis de nanopartículas de hierro de valencia cero soportadas sobre la tierra de diatomeas.

3.4.2 Programa de monitoreo

Se caracterizó y evaluó la cristalinidad, morfología, distribución de partícula y composición elemental de las nZVI-DE, usando técnicas como DRX, MEB, EDX y MET.

3.4.3 Técnicas y procedimientos

3.4.3.1 Procedimiento 1

Síntesis de nanopartículas de hierro de valencia cero soportadas en tierra de diatomea (nZVI-DE)

El procedimiento de síntesis empleado está basado en el trabajo descrito por (Üzüm *et al.*, 2009), con una serie de modificaciones adecuadas para las condiciones de laboratorio. El procedimiento se detalla a continuación:

- Previamente des-gasificar 50 mL de Etanol absoluto mediante burbujeo de nitrógeno y agitación magnética a 150 rpm durante 30 minutos, esto con la finalidad de reducir la presencia de oxígeno disuelto en el Etanol.
- Agregar $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y DE al matraz con el Etanol des-gasificado y agitar a 400 rpm durante 30 minutos, esta se denota como la solución A.
- Agregar XM de NaBH_4 en 100 mL de agua Milli-Q ($>18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$), y esta se denota como la solución B.
- Transcurrido los 30 minutos, ir agregando la solución B gota a gota con ayuda de un embudo de separación a la solución A y elevar la velocidad de agitación a 700 rpm.
- Una vez agregada toda la solución B dejar en agitación a 700 rpm durante 1 hora.
- Separar mediante centrifugación a 3000 rpm durante 4 minutos.
- Realizar 10 ciclos de lavados con etanol, un ciclo de lavado consiste sonicación por un minuto, agitación en el vórtex a máxima velocidad por

tres minutos y centrifugación a 3000 rpm por 4 minutos (se debe decantar el metanol residuo entre lavado y lavado).

- Las nanopartículas se ponen a secar en un horno a aproximadamente 40-50 °C manteniendo un flujo constante de argón.
- Una vez secas se pulverizan con un mortero de ágata.
- Almacenar bajo el nombre correspondiente en un frasco ámbar sellada con parafilm dentro de un desecador.

La cantidad de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y de la DE agregada, fue acorde a los factores correspondiente a cada corrida presentada en la tabla 3 de la actividad 3.

Se preparó una solución XM de NaBH_4 en 100 mL de agua Milli-Q ($>18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$), ofreciendo siempre una proporción total de $\text{BH}_4^-/\text{Fe}^{2+}$ de 3, proporcionando una concentración de borohidruro en exceso para asegurar la reducción de iones de Fe^{2+} .

Para comparación, se sintetizó nZVI siguiendo el procedimiento anterior, sin adición de la DE (material de soporte) y se identificó con el nombre correspondiente.

La **Figura 11** representa un diagrama esquemático de las nanopartículas de Fe^0 depositadas sobre la DE.

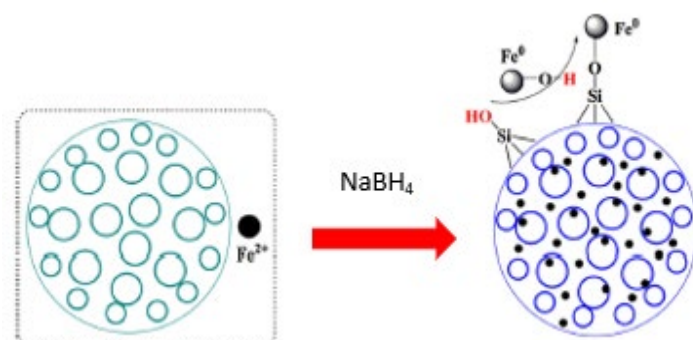


Figura 11. Esquema representativo de síntesis de nanopartículas de Fe^0 soportadas en diatomita. Fuente: Sun *et al.*, (2013).

Es importante mencionar que el uso de etanol en los lavados evita la oxidación de las nZVI al estabilizarlas, y el secado en horno bajo una atmósfera tiene un efecto de pasivación (Frost *et al.*, 2010). La **Tabla 4** muestra los parámetros de síntesis seguidos para la obtención de las nZVI y nZVI-DE.

La **Figura 12** presenta un esquema del sistema de montaje utilizado para la síntesis de nZVI-DE como de nZVI.

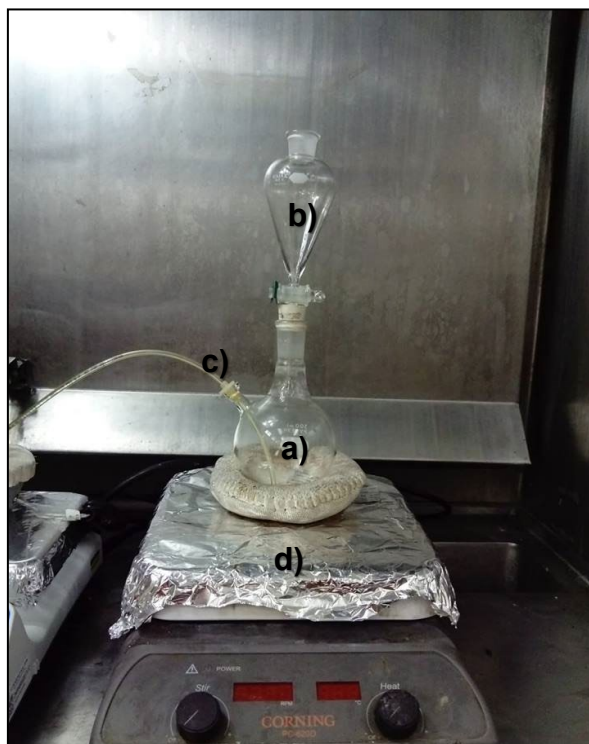


Figura 12. Esquema del montaje empleado para la síntesis de nanopartículas. a) Matraz balón de dos cuellos, b) Embudo de separación, c) Ingreso de nitrógeno y d) Plancha de agitación y calentamiento (Marca Corning, modelo PC-620D). Fuente: Elaboración propia.

Tabla 4. Parámetros empleados en la síntesis

Muestras	Medio de síntesis	Tiempo agitación (min)	Tiempo reacción (h)	Velocidad agitación (rpm)	Atmósfera de reacción	Número de lavados	Secado
nZVI	Etanol	30	1	700	N ₂	10	Horno
nZVI-DE	Etanol	30	1	700	N ₂	10	Horno

Fuente: Elaboración propia.

3.4.3.2 Procedimiento 2

Caracterización física

Difracción de Rayos X (DRX)

Para este análisis se empleó un equipo de difracción de rayos X, marca Bruker D8 Advance Eco acoplado a una fuente de cobre sin monocromador (**Figura 13**), el equipo se encuentra ubicado en CINVESTAV Zacatenco. Las muestras se pulverizaron con ayuda de un mortero de ágata y colocarlas en un porta muestras con un rango 2 theta desde 5 a 130. El análisis cuantitativo de las fases de todos los materiales efectuó mediante el software Match.



Figura 13. Difractómetro de Rayos X marca Bruker D8 Advance Eco, empleado para el análisis de rayos X.

Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Se implementó un análisis para determinar la morfología de los materiales mediante microscopía electrónica de barrido. Esto nos permitió la caracterización superficial de los materiales, proporcionándonos información sobre la morfología, distribución, agregación entre las partículas y el material de soporte, cuantificación elemental y mapeo composicional. El análisis químico elemental y la microscopía electrónica de barrido de los materiales, se realizó con el equipo HRSEM-AURIGA Zeiss, modelo 3916 (**Figura 14**), integrado con un analizador de Energía Dispersa por Rayos X (EDX) marca Bruker EDAX, operado con un potencial entre 1-10 keV en alto vacío a 25° C. Para su análisis se requiere que

la muestra esté en polvo seco y depositarla en un soporte para su análisis (cinta de grafito, soportadas sobre discos metálicos).



Figura 14. Microscopio Electrónico de Barrido marca HRSEM-AURIGA Zeiss, usado para obtener las microscopías MEB y el análisis elemental por EDX. Fuente: lanecinvestav, las especificaciones del equipo pueden consultarse en: <https://lane.cinvestav.mx/Infraestructura/AURIGA-SEM>

Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

El microscopio electrónico de transmisión (MET), nos permitió una observación directa de la forma y dispersión de las nanopartículas. La microscopía electrónica de transmisión se realizó con el equipo JEM-ARM200F (**Figura 15a**). Para su análisis la muestra se suspendió en etanol a una muy baja concentración, y se dispersó con ayuda de un baño de ultrasónico durante 30 minutos y, posteriormente se agitó con vórtex a máxima velocidad por 10 minutos previo a la deposición de la muestra (10 μ l) en el soporte para el análisis (rejilla de cobre para TEM 300 mesh con película Lacey/Carbon) (**Figura 15b**). La muestra se dejó secar durante 24 horas en un desecador, para eliminar todo el solvente presente.

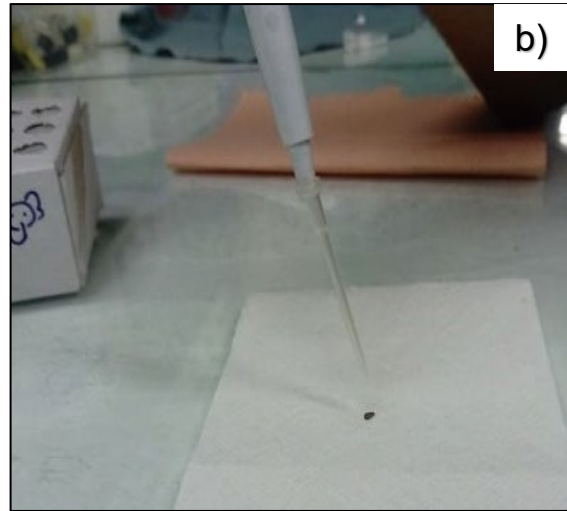
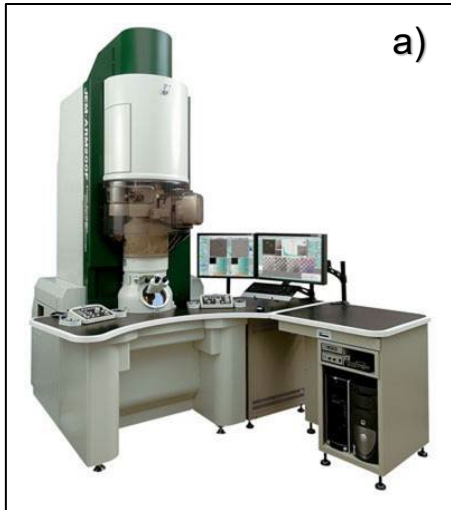


Figura 15. a) Microscopio Electrónico de Transmisión marca JEM-ARM200F, usado para obtener micrografías MET e información elemental mediante EDX y b) Colocación de la tinta sobre la rejilla de cobre previo al análisis. Fuente: lanecinvestav, las especificaciones del equipo pueden consultarse en <https://lane.cinvestav.mx/Infraestructura/JEM-ARM200F>.

3.5 Actividad 3. Ensayo de remoción del colorante carmín índigo empleando nZVI-DE

3.5.1 Propósito

Se analizó la remoción del colorante CI tomando en cuenta dos de los factores clave en la eficiencia de remoción del colorante por parte de las nanopartículas: concentración de la sal de hierro (sal precursora) y la relación de esta con la cantidad de diatomita.

3.5.2 Diseño experimental

Se empleó un diseño factorial, los factores son la cantidad de hierro presente en la nanopartícula. Los factores fueron la concentración de la sal de hierro a dos niveles (0.3 y 0.2 M) y la relación $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}/\text{DE}$ fue de 40/60 y 50/50. La variable respuesta analizada fue la remoción total del colorante CI a una concentración inicial de $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, como se muestra en la **Tabla 5**. La dosis de nZVI-DE fue constante respecto a la cantidad de hierro presente en cada tratamiento (61.6 mg de Fe^0) por reactor (los reactores fueron tubos de centrifuga de 15 mL de capacidad), como se muestra en la **Tabla 6**.

Tabla 5. Diseño experimental factorial de cribado 2^2 de la actividad 3

Corridas	Factores		Variable de respuesta
	Concentración de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Relación $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}/\text{DE}$	Remoción de CI (mg/L)
1	0.30 M	40/60	
2	0.20 M	50/50	

Las nanopartículas obtenidas por la corrida 1 y la corrida 2 se identificaron como nZVI-DE-1 y nZVI-DE-2 respectivamente.

Tabla 6. Diseño experimental uno factorial de la actividad 3

Unidades experimentales	Concentración de Cl [mg.L ⁻¹]	Cantidad por reactor (mg)	Cantidad de Fe ⁰ (mg) ^a	pH inicial	Número de repeticiones
nZVI-DE-1 (T1)	1000	328.0	61.6	7.41	2
nZVI-DE-2 (T2)	1000	263.5	61.6	7.41	2
nZVI (C1)	1000	61.6	61.6	7.41	2
DE-1 (C2)	1000	266.3	0	7.41	2
DE-2 (C3)	1000	201.8	0	7.41	2
Cl (C4)	1000	0	0	7.41	2

^aLa cantidad de hierro fue calculado acorde a los resultados obtenidos de EDX combinado con el valor de hierro nominal.

La concentración de nZVI fue equivalente al contenido de Fe⁰ que se estabilizó en las nZVI-DE, lo que significa que para los ensayos de remoción por lotes, la dosis fue de 32.8 g.L⁻¹ para nZVI-DE-1, 26.3 g.L⁻¹ para nZVI-DE-2 y 6.16 g.L⁻¹ para nZVI (que contienen 61.6 mg de nZVI) y 266.3 mg de DE que es la cantidad correspondiente para nZVI-DE-1, junto con 201.8 mg de DE correspondiente para nZVI-DE-2 en cada reactor.

3.5.3 Programa de monitoreo

En cada reactor se muestreó, analizó y se determinó la concentración del colorante Cl por espectroscopía UV-Vis.

De igual manera se realizó el mismo programa de análisis a los controles Serie C1, Serie C2, Serie C3 y Serie C4 con el colorante Cl a una concentración de 1 g.L⁻¹ por duplicado, para asegurar que la remoción no fuera por adsorción, evaporación o hidrólisis.

3.5.4 Procedimiento

- Colocar 328 mg de nZVI-DE-1 en cada reactor y agregar 10 mL de una solución de Cl a una concentración de 1 g.L⁻¹
- Rotarlas manualmente.
- Separar mediante centrifugación
- Retirar 500 µL del sobrenadante y agregarlo dentro de la celda
- Evaluar la remoción por espectroscopía UV-Vis

Se repitieron los pasos anteriores, usando los controles experimentales (C1, C2, C3 y C4), con única diferencia en la cantidad agregada por cada

material que es acorde a la cantidad de Fe^0 presente en nZVI y a la cantidad de DE, presentada en la tabla 3.

Todos los ensayos se realizaron a temperatura ambiente (25°C) y al pH natural del colorante de 7.4 (medido con un potenciómetro de pH METTLER TOLEDO, SevenCompact).

Selección de longitud de onda para el colorante carmín índigo

Se realizó un barrido de longitudes de onda para identificar el λ máximo de absorción. Una vez se obtuvo el λ de mayor absorción para el colorante CI, se procedió a medir a esa longitud de onda los diferentes tratamientos y grupos control.

Métodos analíticos

Se utilizó un espectrofotómetro UV-Vis BioSpectrometer® para determinar la concentración del colorante (**Figura 16**), operado a una intensidad de absorbancia de $\lambda=526$ nm para carmín índigo.



Figura 16. Espectrofotómetro UV-Vis BioSpectrometer, utilizado para la determinación de remoción del colorante carmín índigo.

Cálculos para determinar la eficiencia de remoción de Cl

Se determinó la eficiencia de remoción de Cl del tratamiento 1, tratamiento 2, control 1, control 2, control 3 y control 4. La ecuación 2 muestra como se calculó la eficiencia de remoción del colorante Cl en porcentaje.

$$\text{Eta } \eta_{\text{Cl}} (\%) = \{[\text{Cl}_i] - [\text{Cl}_f]\} / [\text{Cl}_i] * 100 \quad \text{ec [2]}$$

Donde:

Eta η_{Cl} (%) = es la eficiencia de remoción de Cl en porcentaje

[Cl_i] = es la concentración de Cl inicial en mg/L

[Cl_f] = es la concentración de Cl final en mg/L

Se reportarán también las eficiencias de remoción netas.

Eta Cl solo (C4) = remoción de Cl abiótica basal


Eta Cl + DE (C2 y C3): remoción de Cl abiótica basal por adsorción de la diatomita, la ecuación 3 muestra como se calculó.

$$(\text{Eta } \eta_{\text{Cl}} + \text{DE neta}) = \text{eta}_{\text{Cl} + \text{DE}} - \text{eta}_{\text{Cl solo}}; (\text{C2-C4}) \quad \text{ec [3]}$$

Eta Cl + nZVI-DE (T1): remoción de Cl por reducción de las nZVI soportadas en la diatomita.

$$(\text{Eta } \eta_{\text{Cl}} + \text{nZVI-DE neta}) = [\text{eta}_{\text{Cl} + \text{nZVI-DE}}] - [\text{eta}_{\text{Cl} + \text{DE}}] - [\text{eta}_{\text{Cl solo}}]; (\text{T1} - \text{C2} - \text{C4})$$

ec [4]



CAPÍTULO IV.
RESULTADOS Y ANÁLISIS
DE RESULTADOS

CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

En el presente apartado se muestra en primera instancia a la DE acondicionada con HCl, y una descripción de las nZVI-DE comparadas con las nZVI.

Además, se exponen los resultados de las distintas técnicas de caracterización física efectuadas (DRX, MEB, MET), a la DE acondicionada y a los materiales sintetizados nZVI-DE y nZVI, con la finalidad de comparar las propiedades que existe entre ellos.

En el caso particular se presentan las evaluaciones de remoción del colorante Cl mediante el uso de los materiales sintetizados, para determinar si las nanopartículas sintetizadas pueden ser usadas como nanomateriales de remediación hacia este contaminante.

4.1 Acondicionamiento de la DE, síntesis de nZVI-DE y síntesis de nZVI

La **Figura 17** presenta la DE una vez terminado el proceso de acondicionamiento y después de ser pulverizada con ayuda de un mortero de ágata, en esta figura se aprecia un material sólido en forma de polvo. Este fue el material utilizado como material de soporte para las nanopartículas de hierro y durante los ensayos de remoción del colorante Cl, esto último como se explica en la tabla 6 de la actividad 3.



Figura 17. Tierra de diatomea acondicionada.

En la **Figura 18** se muestra la formación de nanopartículas de hierro de valencia cero de los diferentes nanomateriales. En las nZVI, nZVI-DE-1 y nZVI-DE-2 se puede apreciar visualmente como la solución posee un color negro característico del Fe^0 , debido a la reducción de los iones de hierro a su estado de hierro metálico (Figura 18a-c respectivamente).

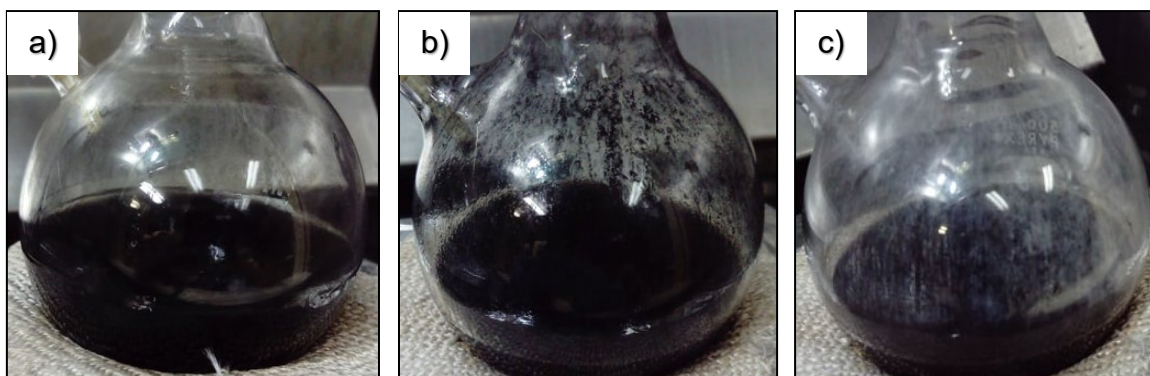


Figura 18. Nanopartículas sintetizadas. a) nZVI, b) nZVI-DE-1 y c) nZVI-DE-2.

Una vez secos y pulverizados los materiales de hierro se obtienen nanopartículas de hierro en forma de polvo (**Figura 19**). De igual manera tanto las nZVI, nZVI-DE-1 y nZVI-DE-2 presentan un color negro, debido a la presencia de hierro metálico (Figura 19a-c).

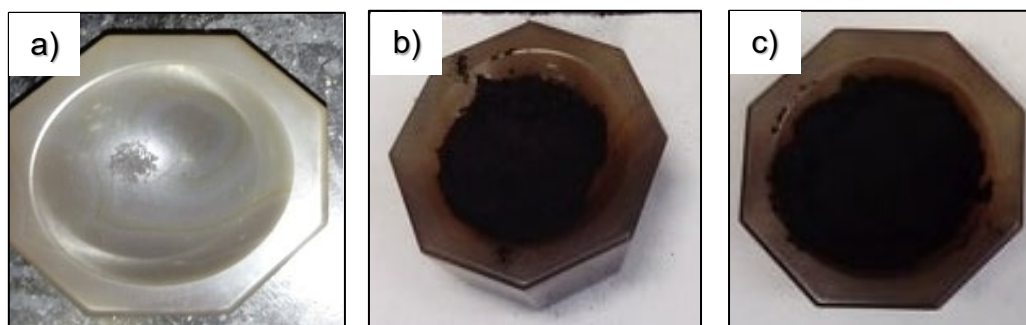


Figura 19. Nanopartículas en polvo. a) nZVI, b) nZVI-DE-1 y c) nZVI-DE-2.

4.2 Caracterización física

4.2.1 Microscopía Electrónica de Barrido aplicada a un mapeo químico composicional elemental (EDX-MEB)

4.2.1.1 Análisis EDX-MEB de la tierra de diatomea acondicionada

Este análisis nos permitió obtener información elemental por medio de Energía Dispersa por Rayos X (EDX). Para verificar la remoción de las impurezas, se determinó la composición elemental de la DE (material de soporte) acondicionada con HCl. El análisis EDX indicó que los porcentajes en peso elementales promedio son 52.1% O, 36.7% Si, 8.7% Al, 0.9% S y 0.5% K, mostrado en la **Tabla 7**. En la **Figura 20** se muestra el espectro de difracción con los elementos presentes de la DE acondicionada.

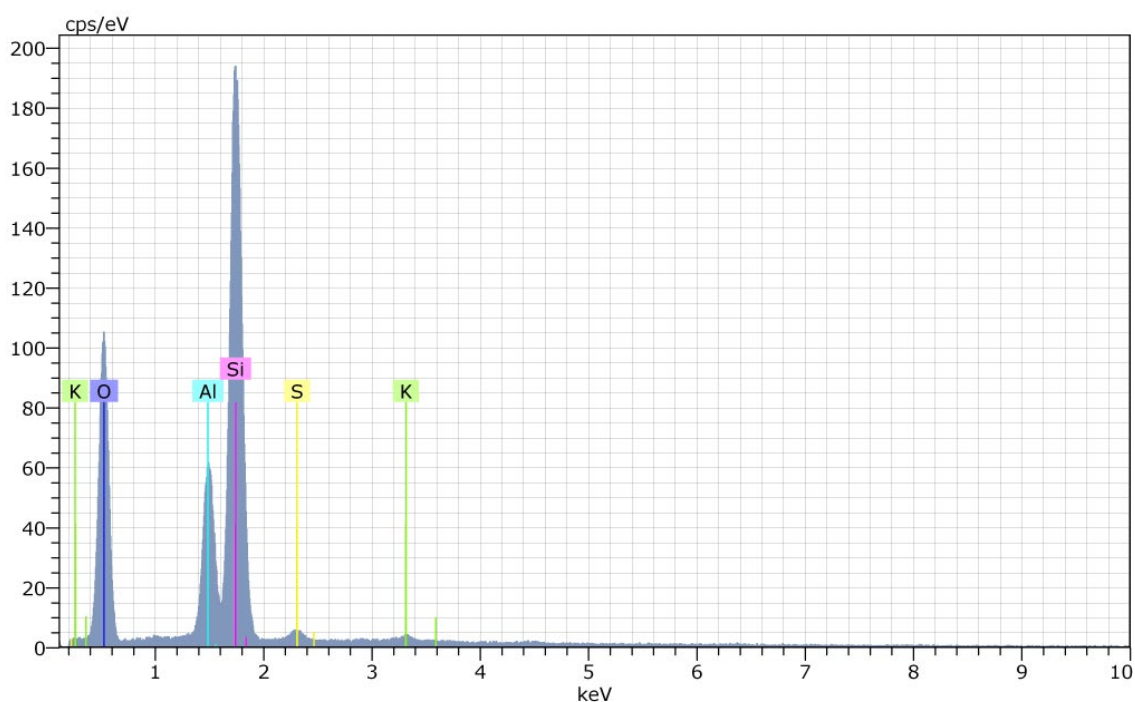


Figura 20. Espectro EDX-MEB de la DE, que muestra los elementos presentes en la tierra de diatomea.

Tabla 7. Análisis semi-cuantitativo de los principales elementos presentes en la DE, realizado por EDX-MEB

Elemento	Diatomita acondicionada
	% peso Promedio $\pm\delta$
O	52.1 \pm 0.1
Si	36.7 \pm 1.1
Al	8.6 \pm 1.5
S	0.9 \pm 0.1
K	0.5 \pm 0.1

Los datos se correlacionan con el mapa EDX mostrado en la figura 20.

El análisis EDX-MEB de la DE acondicionada no reflejó presencia de hierro, esto sugiere que la aplicación de un tratamiento con HCl antes de usarse como material de soporte (como se menciona en la actividad 1), elimina eficazmente las impurezas como óxidos de metales alcalinos, alcalinotérreos y óxidos de hierro en la DE natural, con la bondad de seguir conservando silicio mayormente como elemento principal en la superficie, como se puede percibir en la figura 20 y en la tabla 7. Lo anterior está de acuerdo con lo reportado por Zhang *et al.*, (2013), que reportan una composición química similar. En la literatura científica también se menciona que el silicio forma grupo silanol en su superficie y a la vez este es un grupo funcional que puede reaccionar con diferentes compuestos orgánicos polares y varios grupos funcionales (Al-Ghouti *et al.*, 2003).

4.2.1.2 Análisis EDX-MEB de nZVI

El espectro de difracción EDX-MEB de las nZVI muestra como elementos principales al hierro y al oxígeno (**Figura 21**). El mayor porcentaje le pertenece al Fe, el porcentaje promedio en peso es de 80.7% en caso del hierro y 19.3% en caso del oxígeno como se muestra en la **Tabla 8**. Se sugiere que el oxígeno presente corresponde a la formación de una capa de óxidos o hidróxidos de hierro, responsable de la pasivación en la superficie de las nanopartículas (Petala *et al.*, 2013).

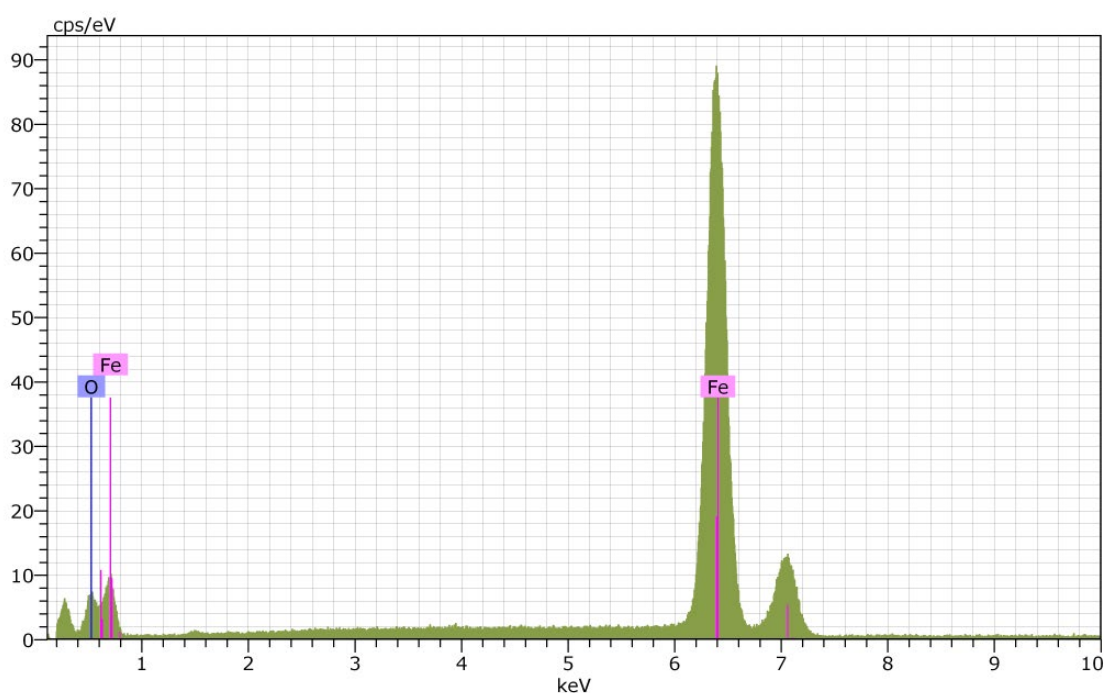


Figura 21. Espectro EDX-MEB de nZVI y elementos presentes.

Tabla 8. Análisis semi-cuantitativo elemental de nZVI, realizado por EDX-MEB

Elementos	Porcentaje Elemental
	% peso Promedio $\pm\delta$
Fe	80.7 \pm 0
O	19.3 \pm 0

Los datos se correlacionan con el mapa EDX mostrado en la figura 21.

4.2.1.3 Análisis EDX-MEB de nZVI-DE-1

La **Tabla 9** muestra los porcentajes promedios en peso de los elementos presentes en el material nZVI-DE-1, los cuales se describen a continuación en orden decreciente: 43.2% O, 23.9% Si, 21,9% Fe, 8.4% Al, 1.3% S, 0.9% Na y 0.7% K. El mayor porcentaje elemental como se puede apreciar pertenece al O, ya que el material que está actuando como soporte para las nanopartículas (DE), está conformada mayormente por óxidos, como el óxido de silicio, el óxido de aluminio, seguido en óxido de azufre y potasio (véase tabla 7).

Tabla 9. Análisis semi-cuantitativo elemental de nZVI-DE-1, realizado por EDX-MEB

Elemento	Porcentaje Elemental	
	% peso Promedio±δ	
O	43.2±2.2	
Si	23.9±2.9	
Al	8.4±0.2	
Na	0.9±0.1	
S	1.3±0.5	
K	0.7±0.3	
Fe ^a	21.9±5.3	

^aContenido de hierro puntual porcentual soportado en la tierra de diatomea y es el elemento de interés, ya que se especula es el elemento que lleva acabo la reacción de reducción del contaminante.

La **Tabla 10** compara el contenido de hierro nominal y el reflejado por el análisis EDX para el material nZVI-DE-1. Tales comparaciones muestran poca discrepancia respecto a la relación en peso que mantiene el hierro, esto puede explicarse debido a que el EDX es un análisis semicuantitativo superficial y que su valor depende del número de mapeos que se realicen.

Tabla 10. Comparación del porcentaje de Fe⁰ en el material nZVI-DE-1

Material	Porcentaje de Fe elemental	
	Nominal	EDX (% peso) Promedio±δ
nZVI-DE-1	15.7%	21.9 ± 5.3

En la **Figura 22** se muestra el mapeo químico realizado al material nZVI-DE-1, donde se observa la distribución elemental visualizado por puntos de diversos colores (Figura 22a). Se aprecia la región de hierro, esto coincide con el elemento que se procuraba sintetizar (Figura 22b) de igual manera, se observó una superposición de la región del aluminio indicando la presencia de las nZVI adsorbidas sobre la diatomita (Figura 22c) y de igual manera la región de silicio no muestra una superposición con el hierro, lo que podría sugerir que en este material las nZVI están poco depositadas sobre la DE (Figura 22d).

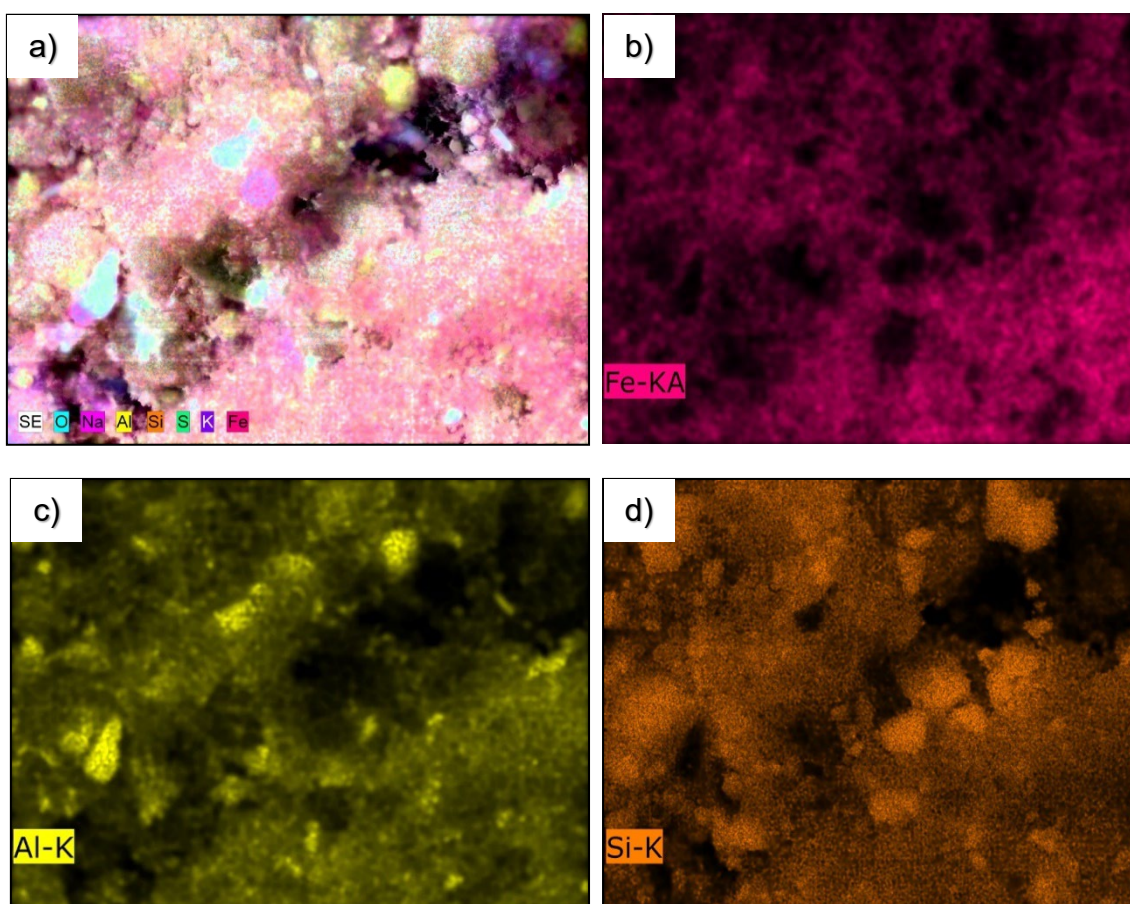


Figura 22. Micrografías Mapeo-MEB de nZVI-DE-1. a) Mapeo químico elemental de nZVI-DE-1, b) hierro, c) aluminio y d) silicio

En la **Figura 23** se muestra el análisis EDX-MEB realizado al material nZVI-DE-1, donde se indica el espectro de difracción de los elementos presentes (Figura 23a) y como estos se correlacionan con los elementos presentados en la tabla 9, junto con el área de mapeo (Figura 23b).

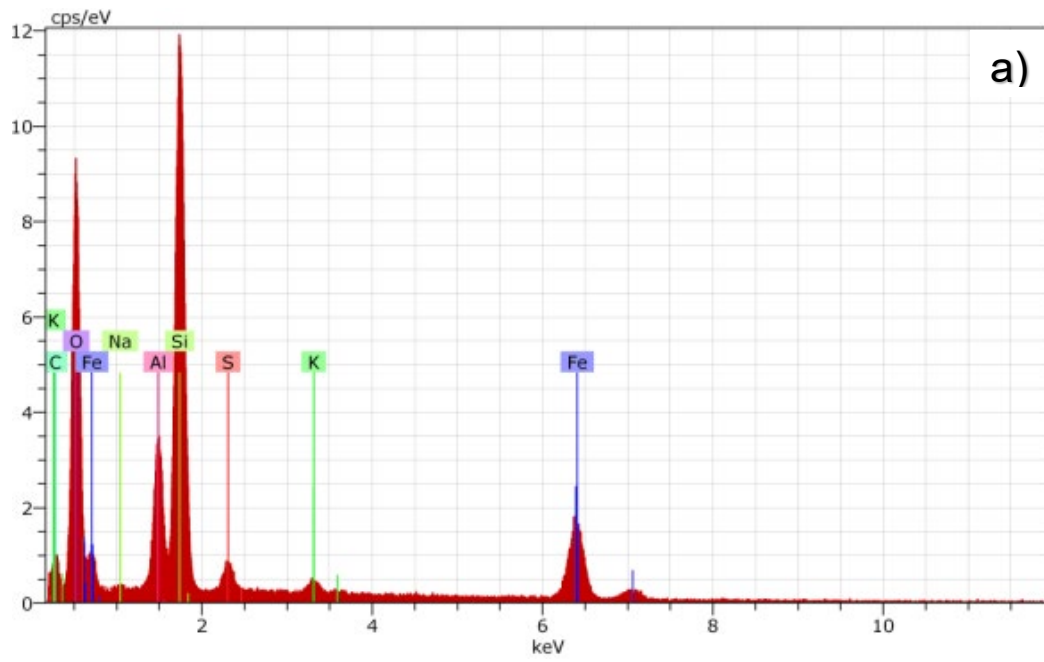


Figura 23. Análisis EDX-MEB de nZVI-DE-1. a) Espectro de difracción de energía dispersa por rayos X y elementos presentes en la muestra del material nZVI-DE-1 y b) Micrografía del área de análisis del material nZVI-DE-1, realizado por MEB.

4.2.1.4 Análisis EDX-MEB de nZVI-DE-2

La **Tabla 11** presenta la composición química promedio obtenida mediante el análisis EDX, los cuales se describen a continuación en orden decreciente: 42.1% O, 24.9% Fe, 23.3% Si, 7.0% Al, 1.2% S, 0.7% Na y 0.7% K. El mayor porcentaje composicional pertenece al oxígeno, ya que el material que está actuando como soporte para las nanopartículas (DE), está conformada mayormente por óxidos, como el óxido de silicio, el óxido de aluminio, seguido en óxido de azufre y potasio (véase tabla 7).

Tabla 11. Análisis semi-cuantitativo elemental de nZVI-DE-2, realizado por EDX-MEB

Elemento	Porcentaje Elemental
	% peso Promedio $\pm\delta$
O	42.1 \pm 0.3
Si	23.3 \pm 0.6
Al	7.0 \pm 0.3
Na	0.7 \pm 0.3
S	1.2 \pm 0.3
K	0.7 \pm 0.2
Fe ^a	24.9 \pm 0.5

^aContenido de hierro puntual porcentual soportado en la tierra de diatomea y es el elemento de interés, ya que se especula es el elemento que lleva acabo la reacción de reducción del contaminante.

La **Tabla 12** compara el contenido de hierro nominal y el reflejado por el análisis EDX para el material nZVI-DE-2. Tales comparaciones muestran poca discrepancia respecto a la relación en peso que mantiene el hierro, esto puede explicarse debido a que el EDX es un análisis semicuantitativo superficial y que su valor depende del número de mapeos que se realicen. También se sugiere que no todo el hierro proveniente de la sal precursora se redujo a hierro metálico, o a que no todo el hierro logro adherirse a la superficie de la tierra de diatomea o que hubo perdida de hierro en los lavados del material sintetizado.

Tabla 12. Comparación del porcentaje de Fe⁰ en el material nZVI-DE-2

Material	Porcentaje de Fe elemental	
	Nominal	EDX (% peso) Promedio±δ
nZVI-DE-2	21.9	24.9±0.4

La **Figura 24** muestra el mapeo químico realizado al material nZVI-DE-2, donde se observa la distribución elemental visualizado por puntos de diversos colores (Figura 24a). Se aprecia la región del Fe, esto coincide con el elemento que se procuraba sintetizar (Figura 24b), y como este presenta buena dispersión sobre la superficie de la DE. También se observa la distribución de Si y Al (Figura 24c y d), ya que son los componentes principales que conforma a la DE en forma de óxidos de silicio y aluminio.

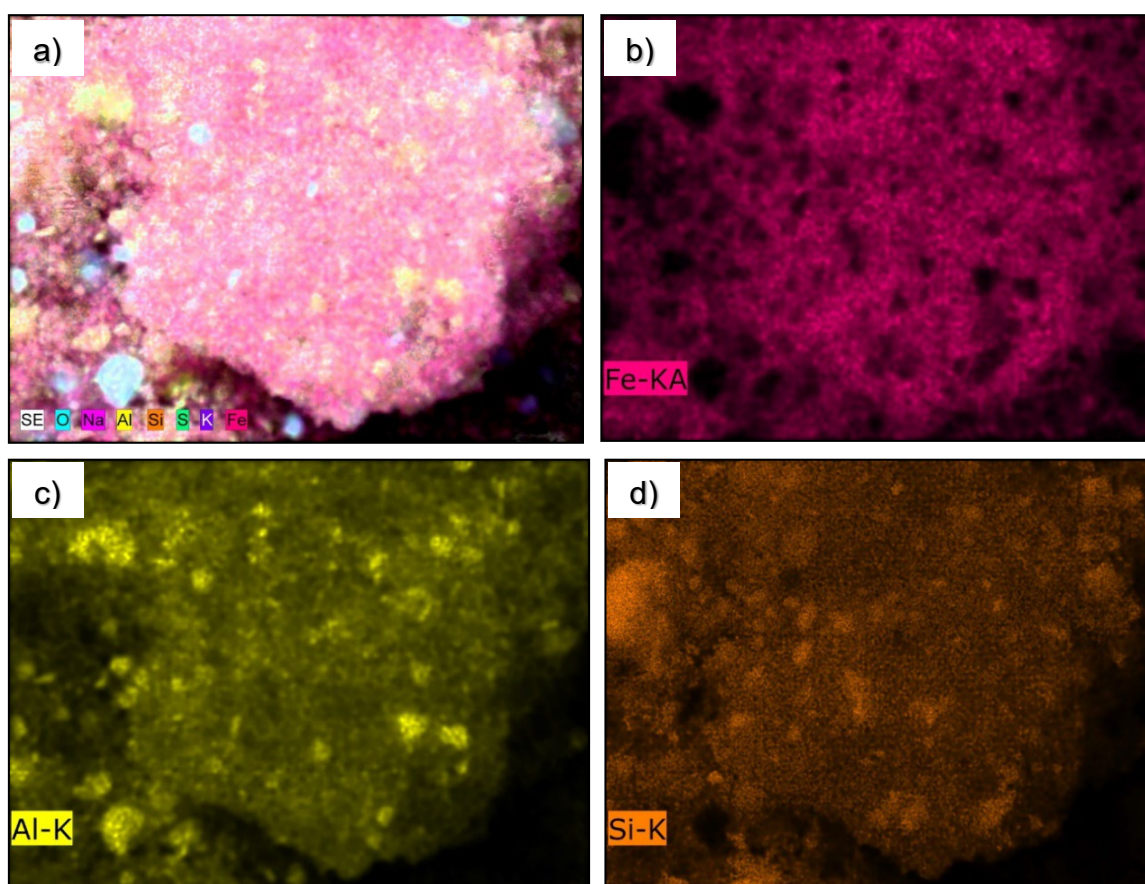


Figura 24. Micrografías Mapeo-MEB de nZVI-DE-2. a) Mapeo químico elemental de nZVI-DE-2, b) región de hierro, c) región de aluminio y d) región de silicio.

En la **Figura 25** se muestra el espectro de difracción de los elementos presentes en el material nZVI-DE-2. De acuerdo a esta imagen y a la tabla 11 se observa una correlación correspondiente con los elementos presentes para este material.

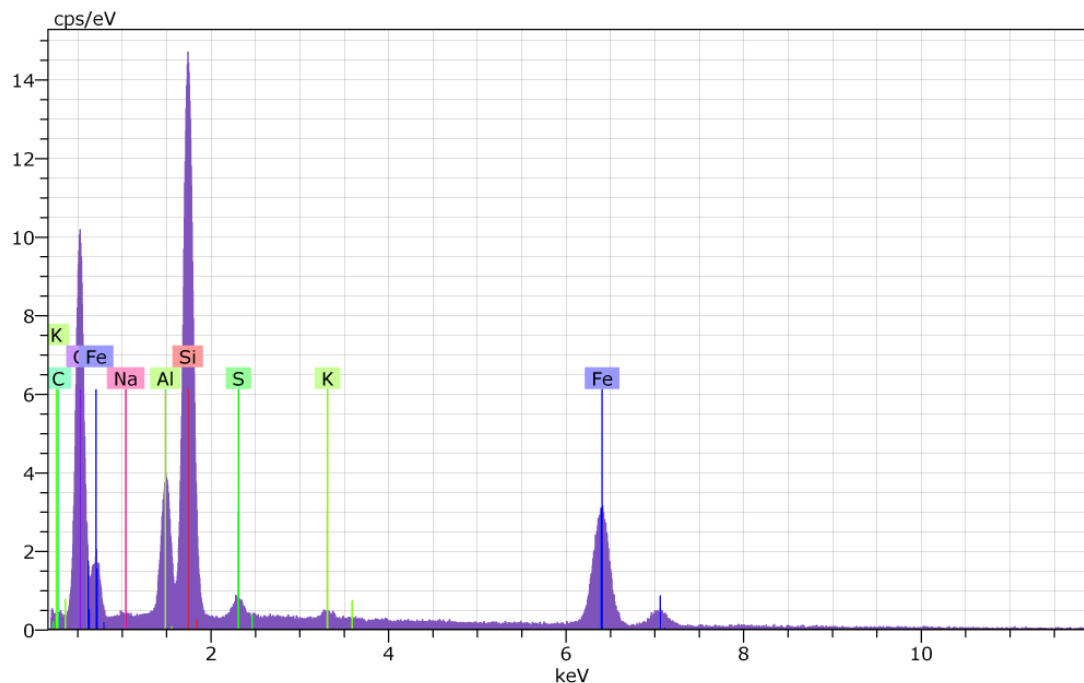


Figura 25. Análisis EDX-MEB de nZVI-DE-2.

El material nZVI-DE-2 presenta mayor cantidad de Fe comparado con el porcentaje de Fe hallado en el material nZVI-DE-1, como se muestra en la **Tabla 13**, debido a los factores de síntesis de cada material (véase tabla 5).

Tabla 13. Contenido de sodio y hierro presente en cada uno de los tres materiales sintetizados

Materiales	Porcentaje elemental % peso	
	Promedio±δ	
	Na	Fe
nZVI	-	80.7±0
nZVI-DE-1	0.9±0.1	21.9±5.3
nZVI-DE-2	0.7±0.3	24.9±0.5

La presencia de Na se sugiere que corresponde al Na residual proveniente del NaBH_4 utilizado durante la síntesis de nanopartículas de hierro.

De los datos obtenidos por EDX-MEB se obtuvo para el contenido de Fe^0 en nZVI-DE-1 y nZVI-DE-2 un porcentaje igual a 21.9 y 24.9% respectivamente, este porcentaje combinado con los datos obtenidos del valor nominal de Fe^0 sugiere que el contenido de Fe^0 total en peso de nZVI en los materiales nZVI-DE-1 y nZVI-DE-2 es de 18.8 y 23.4% respectivamente (véase tabla 10 y tabla 12). Por lo tanto, para obtener el mismo contenido de hierro, en los ensayos de remoción del colorante Cl la cantidad agregada es fue de 328 mg de nZVI-DE-1, 263.5 mg de nZVI-DE-2 y 61.6 mg de nZVI.

4.2.2 Difracción de Rayos X (DRX)

Los patrones de DRX de los materiales se muestran en la **Figura 26**. Prácticamente no se observó ninguna fase amorfa, pero si se observó una gran cantidad de fases cristalinas en la DE. Las principales fases cristalinas son cristobalita, seguido de cuarzo, tridimita, caolinita, berlinita y alunita conformadas principalmente por silicio en forma de óxido de silicio y silanol (Figura 26a), esta fase cristalina concuerda con la fase cristalina reportada por Ediz *et al.*, (2010). Por otro lado en un estudio realizado por Şan *et al.*, (2009) usando un tratamiento de lixiviación con HCl a 5 M reportan un reemplazamiento de fases cristalinas a fases amorfas a excepción del cuarzo. También se observa que las fases encontradas corresponden con los elementos observados en el análisis EDX-MEB.

La Figura 26b revela un pico a 2θ de 44.9° característico del hierro valencia cero (Petala *et al.*, 2013; Shao *et al.*, 2018; Shi *et al.*, 2011; Üzümlü *et al.*, 2009), basado en esto se sugirió que el Fe^0 está predominante en las nZVI. Además, por la distribución del difractograma, se indica que se tratan de partículas de tamaño nanométrico concordando con lo reportado por Li *et al.*, (2011).

En la Figura 26c se proporcionan los patrones de difracción de los materiales soportados en la DE (nZVI-DE-1 y nZVI-DE-2), como es evidente el patrón de difracción de estos dos materiales refleja picos típicos de las mismas fases cristalinas encontradas en la DE (véase figura 26a). Además de un pico característico en el ángulo 2θ de 44.9° característico del hierro de valencia cero.

Este resultado indica la formación de nanopartículas de hierro de valencia cero y que estas se encuentran ancladas a la tierra de diatomea en estos últimos dos materiales, además no se detectaron picos de óxidos de hierro.

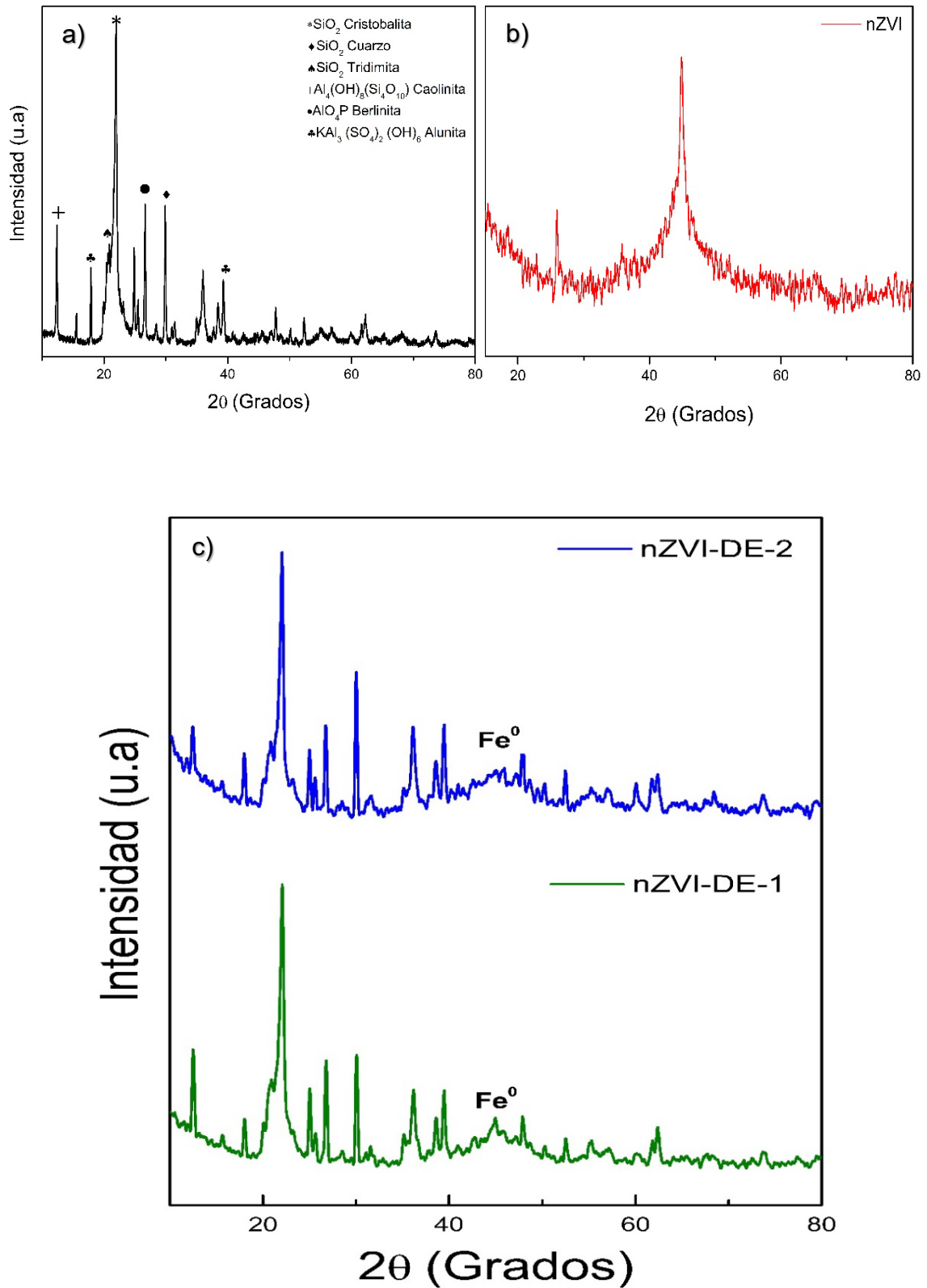


Figura 26. Difractograma de rayos X realizada a los diferentes materiales. a) DE, b) nZVI y c) nZVI-DE.

4.2.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

La morfología y tamaño de las nZVI y nZVI-DE se evaluó por MET las cuales se presentan en la **Figura 27**. Las nZVI presentan una estructura de cadena, compuesta cada una de manera individual por partículas con forma esférica y estructura núcleo-coraza, donde la envoltura está formada por óxidos e hidróxidos de hierro y esta envuelve el núcleo de Fe^0 (Figura 27a y b). Siendo una observación similar a lo reportado en algunos estudios (Kim *et al.*, 2013; Shao *et al.*, 2018; Sun *et al.*, 2013). Además, poseían un tamaño aproximado de 30-40 nm de diámetro por lo que resulta ser más pequeñas con lo observado y reportado por Üzümlü *et al.*, (2009) y Petala *et al.*, (2013) quienes habían reportado partículas de 80 nm, también se observó una aglomeración entre las nZVI debido a sus propiedades magnéticas (He y Zhao, 2007).

Para el material nZVI-DE-1 sintetizado se observan nanopartículas de hierro poco dispersas sobre la superficie de la DE, con una porción que refleja una morfología tipo cadena indicando que hay una fuerza de interacción (magnética y/o Van der Waals) entre las nanopartículas, además de poseer una forma circular poco definida y un tamaño heterogéneo (Figura 27c). En el material nZVI-DE-2 se aprecia un mayor contenido de nanopartículas en el borde que en la superficie del material de soporte (Figura 27d y e). Además, hay porciones donde se aprecia una morfología tipo cadena debido a una agregación sufrida por las nZVI en algún momento de la síntesis, esta observación indica que hay una interacción magnética o por fuerzas de Van der Waal entre las nanopartículas de hierro. También, presentan una forma circular poco definida, con una superficie lisa y un tamaño heterogéneo (Figura 27c y d). En comparación con las nZVI, las nZVI-DE presentan una mejor distribución entre ellas alrededor de la superficie de la DE. Considerando los resultados aquí expuestos junto con los resultados obtenidos por DRX (véase figura 26), se sugiere la deposición de nZVI sobre la superficie de la DE, formando un soporte funcional para las nZVI.

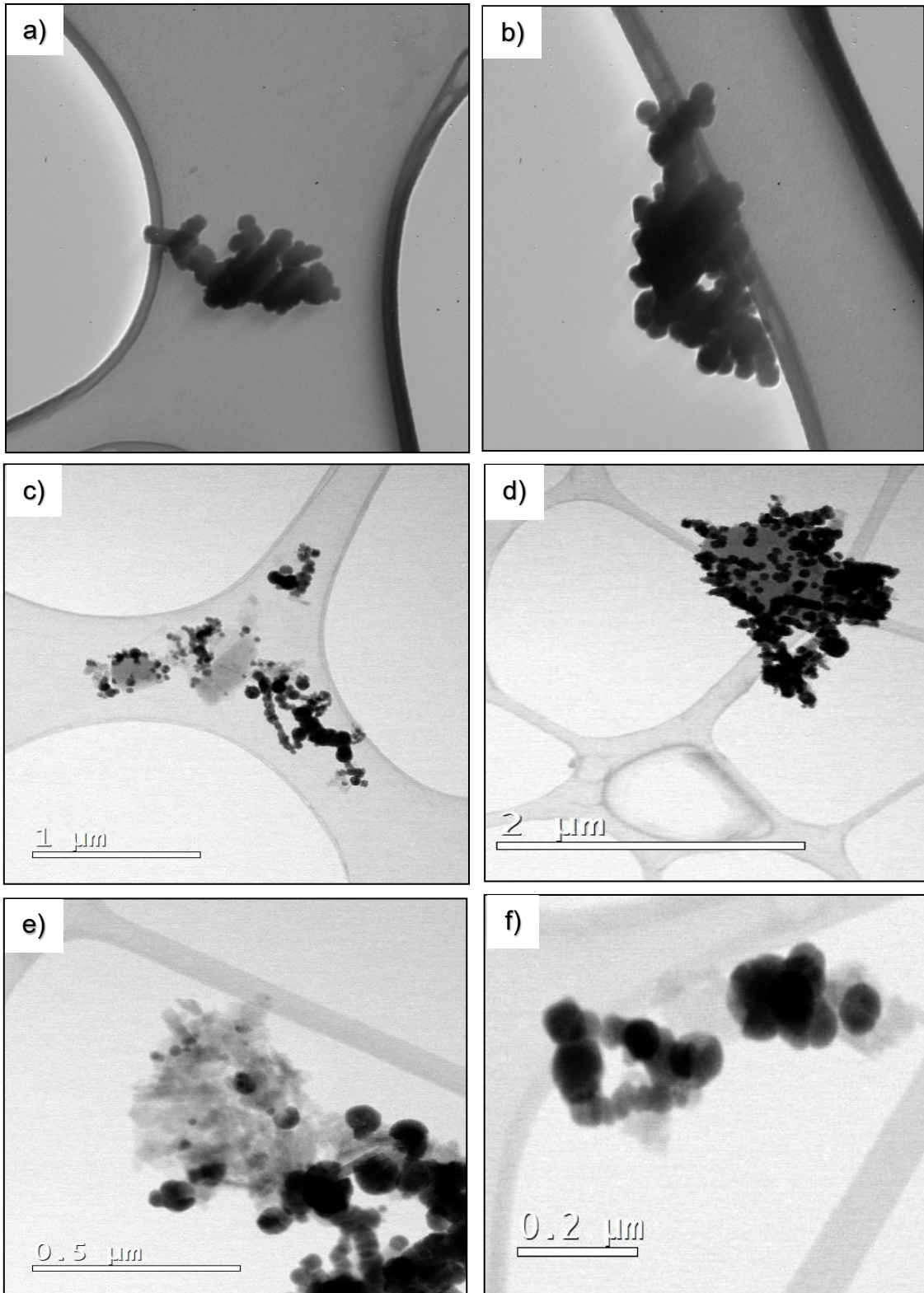


Figura 27. Micrografía obtenida por MET de los materiales. a y b) nZVI, c) nZVI-DE-1, d-f) nZVI-DE-2.

4.3 Ensayos de remoción del colorante carmín índigo usando nZVI-DE

Se realizaron ensayos por lotes para determinar el potencial de remoción del colorante CI a una concentración de 1000 mg.L⁻¹. La **Figura 28** presenta el porcentaje de remoción de los ensayos realizados a un tiempo de contacto final de 10 minutos utilizando los nanomateriales sintetizados y los respectivos grupos controles. Como puede observarse en esta figura alrededor del 98% se removió en reacción con la nZVI-DE-2, mientras que con la nZVI-DE-1 y nZVI el porcentaje de remoción fue del 89% y 39% respectivamente. La comparación de estos resultados con la tasa y eficiencia de remoción respecto al estudio realizado por (Lin *et al.*, 2014) es esclarecedora. Aunque la cantidad de Fe⁰ suministrado en los ensayos de remoción por lote fue la misma en nZVI-DE-1 y nZVI-DE- 2, parece ser que la distribución de las partículas nZVI sobre la superficie de la DE en diferentes proporciones de masa podría influir en el proceso de remoción (Dong *et al.*, 2017). Para comparación se realizaron los ensayos de remoción usando el grupo control 2 y 3 (DE sola), los resultados reflejan una eficiencia de remoción del 47% y 24% para DE-1 y DE-2 respectivamente, se sugiere que el proceso de remoción del colorante se lleva a cabo mediante sorción en la superficie de la DE, puesto que se han reportado resultados similares por Jian *et al.*; (2013), pero usando el colorante azul de metileno como contaminante modelo. Mientras que en el control 4, la concentración de CI se mantuvo constante y la cantidad de CI adsorbida en el tubo y en la punta de micropipeta fue despreciable. La **Figura 29** muestra la concentración del colorante CI residual usando los diferentes materiales, esta figura corresponde con los resultados mostrados en la figura 28. En esta figura 29 se puede observar que, si se considera la desviación estándar, las nZVI presenta mayor remoción del colorante en comparación con la DE-1 y estos valores quedan comprendidos dentro del error. La tasa de remoción de las nZVI-DE fue mayor que incluso la suma de sus dos componentes en forma individual.

En las nZVI-DE-1 y nZVI-DE-2 se atribuye que las partículas de nZVI fueron el principal responsable de la remoción del colorante mediante procesos de reducción, adsorción y floculación (Deng *et al.*, 2018; Fan *et al.*, 2009), mientras que la DE jugó un papel protector para el catalizador nZVI (reduciendo la aglomeración) y contribuyó en la adsorción de colorante CI. La eficiencia de remoción y la concentración final se muestra en la **Tabla 14**.

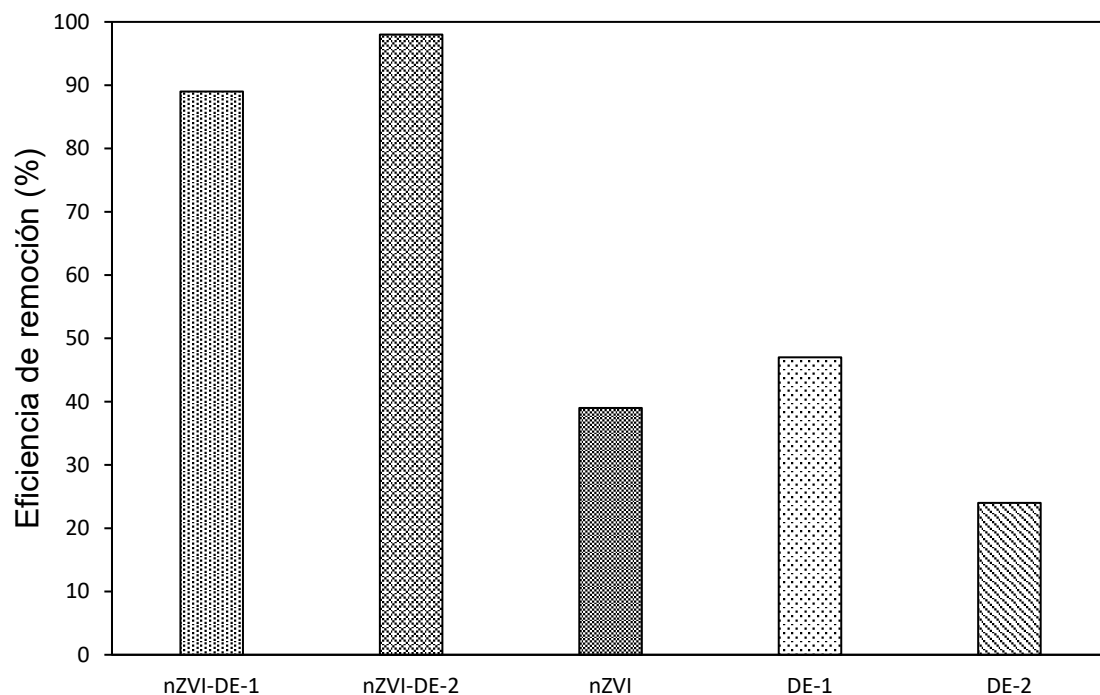


Figura 28. Eficiencia de remoción del colorante CI, usando diferentes materiales a un tiempo determinado de 10 minutos. (concentración inicial de CI 1000mg.L^{-1} ; dosis de nZVI-DE-1= 32.8g.L^{-1} , nZVI-DE-2= 26.3g.L^{-1} , nZVI= 6.16g.L^{-1} , DE-1= 26.63g.L^{-1} y DE-2= 20.18g.L^{-1} ; pH inicial 7.4; temperatura= 25°C).

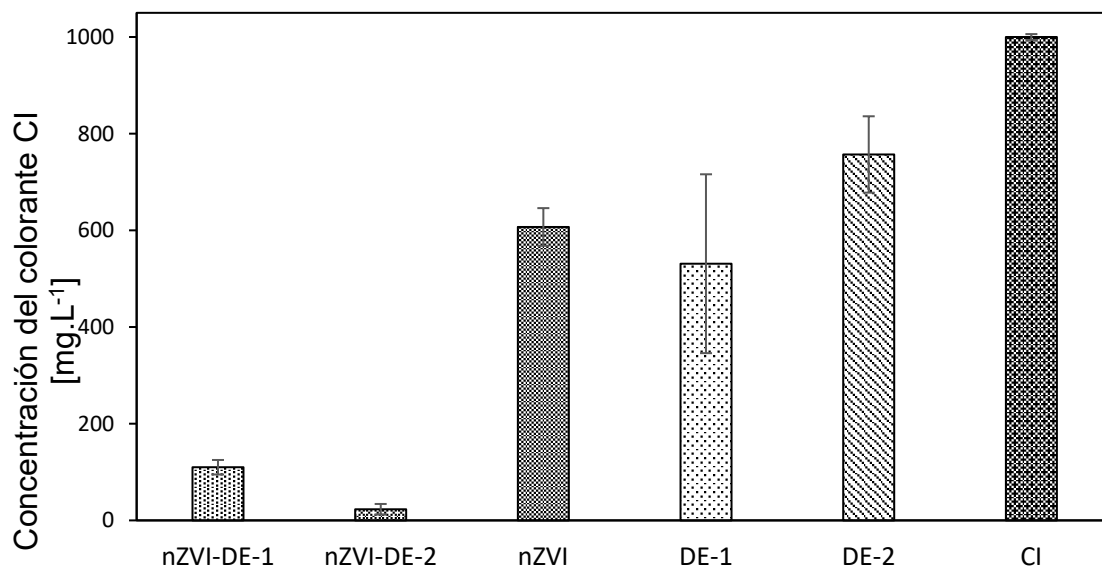


Figura 29. Concentración final del colorante CI, usando diferentes materiales a un tiempo determinado de 10 minutos. (concentración inicial de CI 1000mg.L^{-1} ; dosis de nZVI-DE-1= 32.8g.L^{-1} , nZVI-DE-2= 26.3g.L^{-1} , nZVI= 6.16g.L^{-1} , DE-1= 26.63g.L^{-1} y DE-2= 20.18g.L^{-1} ; pH inicial 7.4; temperatura= 25°C).

Tabla 14. Eficiencia y cantidad de CI removida usando los diferentes materiales

Unidades experimentales	Dosis (g.L ⁻¹)	Eficiencia de remoción (%)	Concentración final (mg.L ⁻¹)	Eliminado (mg.L ⁻¹)
nZVI-DE-1	32.8	89	110	890
nZVI-DE-2	26.3	98	23	977
nZVI	6.16	39	607	393
DE-1	26.63	47	531	469
DE-2	20.18	24	757	243

Se obtuvo el espectro de absorción UV-Vis del colorante con el propósito de obtener información que permitiera confirmar la remoción del colorante empleando las nZVI-DE (**Figura 30**). Durante el tratamiento con nZVI-DE-1, el colorante CI presentó un gran cambio en el espectro de absorción disminuyendo por casi completo el pico de absorción a 526 nm (línea roja de la figura 30). De igual manera durante el tratamiento con nZVI-DE-2, el colorante CI presentó un cambio radical con la desaparición completa del pico en el espectro de absorción (línea azul de la figura 30).

Los resultados descritos evidencia que las nZVI presentes en las nZVI-DE al estar en contacto con el contaminante en solución acuosa desempeñan un papel de mediador de electrones y además se generan átomos de H, esto ocasiona la ruptura del doble enlace (-C=C-) eliminando el grupo cromóforo (Chen *et al.*, 2011), destruyendo uno de los componentes clave del colorante y por consiguiente desapareció el pico de absorción visible a 526 nm (véase figura 30). A la par, en que el Fe⁰ va donando electrones se van formando subproductos de oxidación del Fe⁰ (FeO₂, FeO₃, FeOH) estos subproductos tienen la capacidad de adsorber moléculas del colorante a través del funcional sulfónico con carga eléctrica negativa reduciendo la concentración del colorante en la solución acuosa a través de la formación de un complejo bidentado (Fan *et al.*, 2009; Mielczarski *et al.*, 2005; Xi *et al.*, 2011), estos subproductos también desempeñan un rol como mediador de electrones favoreciendo en la degradación del colorante. La producción de productos de corrosión de hierro en presencia de agua con contaminantes orgánicos es, de hecho, una parte muy importante de los procesos de degradación (Chen *et al.*, 2018; Mielczarski *et al.*, 2005).

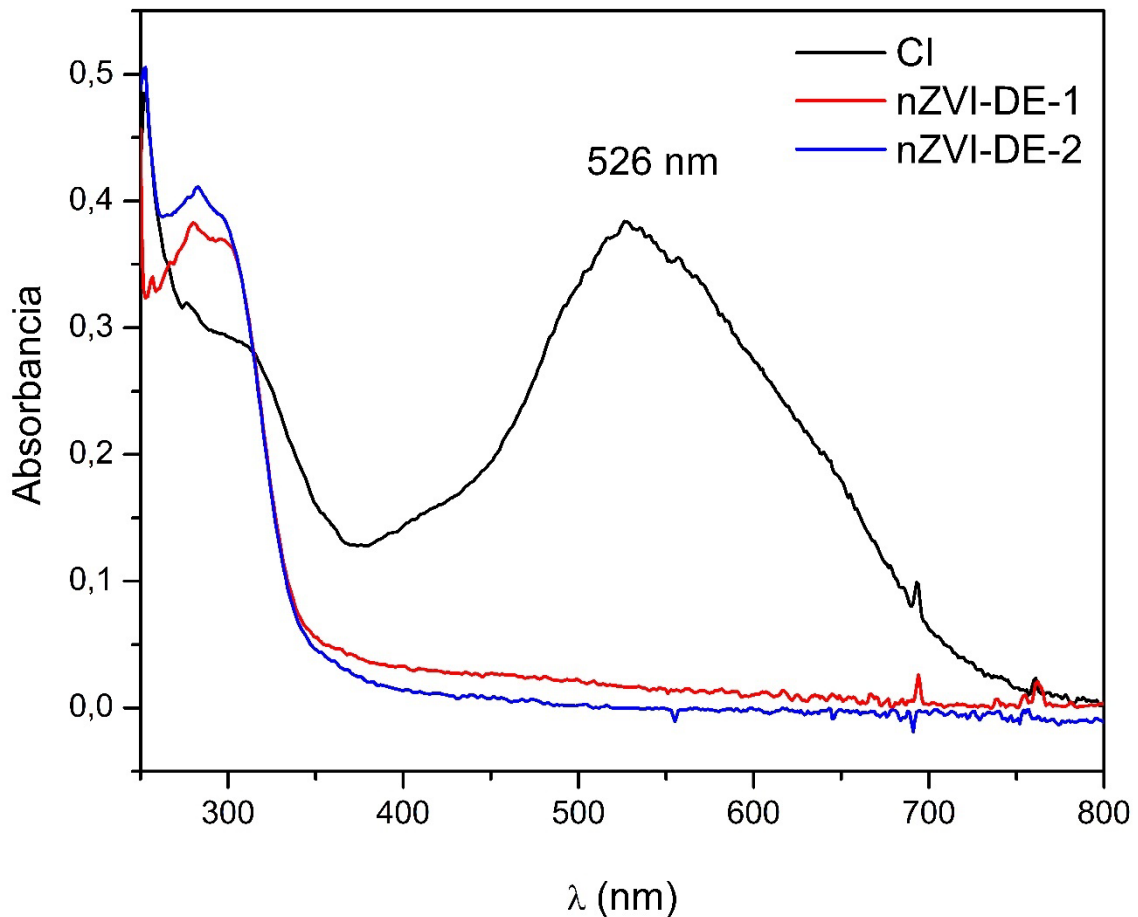


Figura 30. Espectro de absorción UV-Vis del colorante CI durante el proceso de remoción a un tiempo determinado de 10 minutos. (concentración inicial de CI 1000mg/L; dosis de nZVI-DE-1= 32.8g/L, nZVI-DE-2= 26.35g/L; pH inicial 7.4; temperatura 25°C).

El pH de la solución del colorante tiene un papel importante en todo el proceso de adsorción y en la capacidad de adsorción, influyendo en las cargas de las nZVI-DE y DE, el grado de ionización y disociación de los grupos funcionales en los sitios activos de los materiales adsorbentes.

Se detectó un cambio en el pH durante los ensayos de remoción como puede apreciarse en la **Tabla 15**, de un pH inicial 7.4 a 8.9, 8.7 y 7.7 en nZVI-DE-1, nZVI-DE-2 y nZVI respectivamente, estos resultados concuerdan de acuerdo con lo reportado por Shu *et al.*, (2007). Esto puede deberse a que durante el tiempo de contacto de las nZVI, nZVI-DE-1 y nZVI-2 va formándose subproductos intermedios a partir de la corrosión del Fe^0 como Fe^{2+} , Fe^{3+} , $Fe(OH)_3$ y $Fe(OH)_2$ disminuyendo la cantidad de H^+ y aumentando el pH (Sohn *et al.*, 2006; Fan *et al.*, 2009; Gutiérrez *et al.*, 2009). En cambio, cuando se usó

la DE (DE-1 y DE-2) el pH de la solución disminuyó a niveles ácidos. Esto puede deberse a la liberación de Al^{3+} a la solución reaccionando para formar $Al(OH)^{2+}$ y $Al(OH)_2^+$, liberando H^+ . Cada ion de Al^{3+} puede formar iones $3H^+$.

Tabla 15. Variación en el pH de los diferentes materiales

Muestras	pH inicial	pH final
nZVI-DE-1	7.4	8.9
nZVI-DE-2	7.4	8.7
nZVI	7.4	7.7
DE-1	7.4	4.0
DE-2	7.4	4.6
Cl	7.4	7.4

CONCLUSIONES

Se logró sintetizar nZVI-DE con un tamaño de partícula que oscila los 30-40 nm mediante un procedimiento simple de reducción química del $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ utilizando NaBH_4 como agente reductor.

Los resultados de MET indican una forma esférica junto con una distribución relativamente uniforme de nZVI sobre la superficie de la DE, mientras que con DRX y EDX confirman la formación de Fe^0 y la deposición de esta sobre la superficie de la DE. Además, se confirmó mediante el análisis MEB la estructura porosa de la diatomita.

El uso de nanopartículas de hierro soportadas sobre la tierra de diatomeas aumentó en gran medida la remoción del colorante Cl en los reactores usados durante los ensayos de remoción, viéndose especialmente favorecida en la nZVI-DE-2, obteniendo una remoción del 98% del colorante. Destacando el efecto que juega la diatomita hacia las nanopartículas, favoreciendo la dispersión transportabilidad y reduciendo tanto la aglomeración como la oxidación de las nanopartículas de hierro en suspensión acuosa. En contraste se sugiere que la remoción que presentó la diatomita sola contribuye a una remoción por adsorción de la solución a su superficie y no necesariamente una remoción por degradación del colorante.

En general los resultados de este estudio demuestran las propiedades de las nZVI-DE, y confirma que estas pueden ser utilizadas de manera efectiva como reductor en las reacciones de decoloración del colorante carmín índigo en sistemas acuosos.

PERSPECTIVAS

Para enriquecer la línea de investigación, se propone complementar los análisis realizados, a continuación, se mencionan algunos:

- Un trabajo adicional para evaluar la capacidad de reciclaje de las nZVI y lograr determinar el número de veces que puede volver a utilizarse de forma eficiente y sustentable.
- Realizar más investigaciones para controlar el nivel de corrosión de nZVI en condiciones atmosféricas.
- Determinar los enfoques de aplicación del agua tratada.
- Analizar la formación y el tipo de metabolitos producidos en el proceso de degradación del colorante Cl.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Advanced Minerals, 2008. Diatomite filter aid in CGMP pharmaceutical processing. Advanced Minerals Corporation, Technical Note: AMC03.
- Akhtar, F., Rehman, Y. y Bergström, L. 2010. A study of the sintering of diatomaceous earth to produce porous ceramic monoliths with bimodal porosity and high strength. *Powder Technol.* Vol. 201(3): 253-257. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2010.04.004>.
- Al-Ghouti, M.A., Khraisheh, M.A., Allen, S.J. y Ahmad, M.N. 2003. The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth. *Journal of Environmental Management.* Vol. 69 (3): 229- 238. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2003.09.005>.
- Ambashta, R., Repo, E., y Sillanpää, M. 2011. Degradation of Tributyl Phosphate Using Nanopowders of Iron and Iron–Nickel under the Influence of a Static Magnetic Field. *Industrial and Engineering Chemistry Research.* Vol. 50 (21):11771-117777. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie102121e>.
- Attia, A.A., Rashwan, W.E. y Khedr, S.A. 2006. Capacity of activated carbon in the removal of acid dyes subsequent to its thermal treatment. *Dyes and Pigments.* Vol. 69 (3): 128-136. DOI: [10.1016/j.dyepig.2004.07.009](https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2004.07.009).
- Audesirk, T., Audesirk, G. y Byers, B. 2008. *Biología la vida en la Tierra.* Ed. Pearson, 8º edición. México, D.F. pp 393-394.
- Bailey, S.E., Olin, T.J., Bricka, R.M. y Adrian, D.D. 1999. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Res.* Vol. 33(11): 2469-2479.
- Bhardwaj, V. y Mirliss MJ. 2001. Diatomaceous Earth Filtration for Drinking Water. A National Drinking Water Clearinghouse Fact Sheet. pp 1-4.
- Bhattacharjee, S., Basnet, M., Tufenkji, N. y Ghoshal, S. 2016. Effects of rhamnolipid and carboxymethylcellulose coatings on reactivity of palladium-doped nanoscale zerovalent iron particles. *Environ. Sci. Technol.* Vol. 50 (4): 1812-1820. DOI: [10.1021/acs.est.5b05074](https://doi.org/10.1021/acs.est.5b05074).
- Bulgariu, L., Escudero, L.B., Solomon, B., Iqbal, M., Nisar, J., Adesina, K., Alakharas, F., Kornaros, M. y Anastopoulos, I. 2019. The utilization of leaf-based adsorbents for dyes removal: A review. *Journal of Molecular Liquids.* Vol. 276, 728-747. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.12.001>.
- Carrillo, R. y González, M del C. 2009. La nanotecnología en la agricultura y rehabilitación de suelos contaminados. *Mundo Nano. Estado de México- Texcoco.* Vol. 2(2): pp 1-5.
- Chen, S., Bedia, J., Li, H., Ren, L.Y., Naluswata, F. y Belver, C. 2018. Nanoscale zero-valent iron@mesoporous hydrated silica core-shell particles with enhanced dispersibility, transportability and degradation of chlorinated aliphatic hydrocarbons. *Chemical Engineering Journal.* Vol. 343. 619-628. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.03.011>.
- Chen, Z.X., Jin, X.Y., Chen, Z., Megharaj, M. y Naidu, R. 2011. Removal of methyl orange from aqueous solution using bentonite -supported nanoscale zero-valent iron. *Journal of Colloid and Interface Science.* Vol 363(2):601-607. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.07.057>.
- Crane, R. A., y Sapsford, D. J. 2018. Towards “Precision Mining” of wastewater: Selective recovery of Cu from acid mine drainage onto diatomite supported nanoscale zerovalent iron particles. *Chemosphere.* Vol. 202, 339-348. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.03.042>.
- Crane, R.A. y Scott, T.B. 2012. Nanoscale zero-valent iron: future prospects for an emerging water treatment technology. *Journal Hazardous Materials.* Vol. 211-212: 112-125. DOI: [10.1016/j.jhazmat.2011.11.073](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.11.073)
- Crane, R.A. y Scott, T.B. 2014a. The removal of uranium onto nanoscale zero-valent iron in anoxic batch systems. *Journal of Nanomaterials.* Vol. 2014(6): 1-9. DOI: <https://doi.org/10.1155/2014/956360>
- Crane, R.A. y Scott, T.B. 2014b. The removal of uranium onto carbon-supported nanoscale zero-valent iron particles. *Journal of Nanoparticle Research.* Vol. 16(2813): 1-13. DOI: [10.1007/s11051-014-2813-4](https://doi.org/10.1007/s11051-014-2813-4).
- Cullity, B.D. 1977. *X-Ray Diffraction.* Ed. Addison-Wesley Publishing Company, 2º edición. USA. Pp-3.
- Daniil de Namor., A.F, El Gamouz, A., Frangie, S., Martinez, V., Valiente, L. y Webb, O.A. 2012. Turning the volume down on heavy metals using tuned diatomite. A review of diatomite and modified diatomite for the extraction of heavy metals from water. *J Hazard Mater.* Vol. 241-242:14-31. DOI: [10.1016/j.jhazmat.2012.09.030](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.09.030).
- Deng, J., Dong, H., Zhang, C., Jiang, Z., Cheng, Y., Hou, K., Zhang, L. y Fan, C. 2018. Nanoscale

- zero-valent iron/biochar composite as an activator for Fenton-like removal of sulfamethazine. *Separation and Purification Technology*. Vol. 202, 130-137. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.03.048>.
- Dong, H., Deng, J., Xie, Y., Zhang, C., Jiang, Z., Cheng, Y., Hou, K. y Zeng, G. 2017. Stabilization of nanoscale zero-valent iron (nZVI) with modified biochar for Cr (VI) removal from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 332, 79-86. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.03.002>.
- Dror, I., Jacov, O.M., Cortis, A. y Berkowitz, B. 2012. Catalytic transformation of persistent contaminants using a new composite material based on nanosized zero-valent iron. *ACS Applied Materials and Interfaces*. Vol. 4(7): 3416-3423.
- Ediz, N., Bentli, I. y Tatar, I. 2010. Improvement in filtration characteristics of diatomite by calcination. *International Journal of Mineral Processing*. Vol. 94 (3-4): 129-134. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2010.02.004>.
- Ezzatahmadi, N., Ayoko, G.A., Millar, G.J., Speight, R., Yan, C., Li, J., Li, S., Zhu, J. y Xi, Y. 2017. Clay-supported nanoscale zero-valent iron composite materials for the remediation of contaminated aqueous solutions: A review. *Chemical Engineering Journal*. Vol. 312, 336-350. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.11.154>.
- Fan, J., Guo, Y., Wang, J. y Fan M. 2009. Rapid decolorization of azo dye methyl orange in aqueous solution by nanoscale zerovalent iron particles. *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 166 (2-3): 904-910. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.11.091>.
- Faraldos, M. y Goberna, C. (Eds). 2011. *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2º edición. España, Madrid. Pp- 555-557.
- Franca, S., Millqvist, M., Luz, A., 2003. Beneficiation of Brazilian diatomite for the filtration application industry. *Minerals and Metallurgical Processing*. Vol. 20 (1): 42-47. DOI: [10.1007/BF03403114](https://doi.org/10.1007/BF03403114).
- Frost, R.L., Xi, Y. y He, H. 2010. Synthesis, characterization of palygorskite supported zero-valent iron and its application for methylene blue adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*. Vol. 341 (1): 153-161. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.09.027>.
- Fu, F., y Dionysiou, D.D. 2014. The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: a review. *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 267, 194-205. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.12.062>.
- Gabino, J.M. 2016. Tesis: Síntesis, caracterización y evaluación de un material carbonoso con nanopartículas de Fe-Cu para la adsorción de índigo carmín son solución. Universidad Autónoma del Estado de México, Facultad de Química. Toluca, Estado de México.
- Goldstein, J.I., Newbury, D.E., Echlin, P., Joy, D.C., Roming Jr., A.D., Lyman, C.E., Fiori, C. and Lifshin, E. 1992. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis: A Text for Biologist, Materials Scientists and Geologist*. Ed. Plenum Press, 2º edición. USA, New York. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4613-0491-3>.
- Guibal, E. y Roussy, J. 2007. Coagulation and flocculation of dye-containing solutions using a biopolymer (Chitosan). *Reactive and Functional Polymers*. Vol. 67 (1): 33-42. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2006.08.008>.
- Gupta, V.K y Sushas. 2009. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. *Journal of Environmental Management*. Vol. 90 (8): 2313-2342. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.11.017>.
- Gürses, A., Açıkyıldız, M., Güneş K. y Gürses, M.S. 2016. Dyes and Pigments: Their Structure and Properties. In: *Dyes and Pigments*. Ed. SpringerBriefs in Molecular Science. Green Chemistry for Sustainability. Turkia. pp. 17. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-319-33892-7_2.
- Hartland, A., Lead, J. R., Slaveykova, V. I., O'Carroll, D. y Valsami-Jones, E. 2013. The Environmental Significance of Natural Nanoparticles. *Nature Education Knowledge*. Vol.4(8):7.
- Hashemian, S., Sadeghi, B. y Mangeli, M. 2015. Hydrothermal synthesis of nano cavities of Al-MCF for adsorption of indigo carmine from aqueous solution. *Journal Of Industry And Engineering Chemistry*. Vol. 25, 423- 427. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.02.055>.
- He, F., Zhao, D., y Paul, C. 2010. Field assessment of carboxymethyl cellulose stabilized iron nanoparticles for in situ destruction of chlorinated solvents in source zones. *Water research*. Vol. 44 (7): 2360-2370. DOI: [10.1016/j.watres.2009.12.041](https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.12.041).
- He, F y Zhao D. 2007. Manipulating the Size and Dispersibility of Zero Valent Iron Nanoparticles by Use of Carboxymethyl Cellulose Stabilizers. *Environmental Science Technologic*. Vol, 41(17): 6216-6221.

- Hernández, A., Rodríguez, V., Oros, S. y Gómez, R. 2016. Photodegradation of Indigo Carmine dye by CdS nanostructures under blue-light irradiation emitted by LEDs. *Catalysis Today*. Vol. 266, 27-35. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.09.001>.
- Hossam, M. 2010. Diatomite: Its characterization, modifications and applications. Department of chemistry, Faculty of science, Suez Canal University, Ismailia, Egipto. p.125.
- Hu, Y., Chen, X., Liu, Z., Wang, G. y Liao, S. 2016. Activated carbon doped with biogenic manganese oxides for the removal of indigo carmine. *Journal of Environmental Management*. Vol. 166, 512-518. DOI: [10.1016/j.jenvman.2015.10.043](https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.10.043).
- Hwang, Y.H., Kim, D.G. y Shin, H.S. Effects of synthesis conditions on the characteristics and reactivity of nano scale zero valent iron. *Applied Catalysis B: Environmental*. Vol. 105 (1-2):144-150. DOI: [10.1016/j.apcatb.2011.04.005](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.04.005).
- Jian, Z. Qingwei, P., Meihong, N, Haiqiang, S. y Na, L. 2013. Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption on diatomite treated with sodium hydroxide. *Applied Clay Science*. Vol. 83-84, 12-16. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.08.008>.
- Karabelli, D., Çağrı, Ü., Shahwan, T., Eroğlu, A. E., Scott, T. B., Hallam, K. R., y Lieberwirth, I. 2008. Batch removal of aqueous Cu²⁺ ions using nanoparticles of zero-valent iron: A study of the capacity and mechanism of uptake. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. Vol. 47(14): 4758–4764. DOI: 10.1021/ie800081s.
- Karn, B., Kuiken, T. y Otto, M. 2009. Nanotechnology and in Situ Remediation: A Review of the Benefits and Potential Risks. *Environ Health Perspectives*. Vol. 117(12): 1823-1831. DOI:10.1289/ehp.0900793.
- Khelifi, E., Gannoun, H., Touhami, Y., Bouallagui, H. y Hamdi, M. 2008. Aerobic decolourization of the indigo dye-containing textile wastewater using continuous combined bioreactors. *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 152 (2): 683-689. DOI: [10.1016/j.jhazmat.2007.07.059](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.059).
- Kim, H., Hong, H., Jung, J., Kim, S. y Yang, J. 2010. Degradation of trichloroethylene (TCE) by nanoscale zero-valent iron (nZVI) immobilized in alginate bead. *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 176 (1-3): 1038-1043. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.11.145>.
- Kim, S.A., Kamala-Kannan, S., Lee, K., Park, Y., Shea, P.J., Lee, W., Kim, H., y Oh, B. 2013. Removal of Pb (II) from aqueous solution by a zeolite-nanoscale zero-valent iron composite. *Chemical Engineering Journal*. Vo. 217, 54-60. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.11.097>.
- Kim, Y.H. y Carraway, E.R. 2000. Dechlorination of Pentachlorophenol by Zero Valent Iron and Modified Zero Valent Irons *Environmental, Science and Technology*. Vol, 34 (10): 2104-2107. DOI: 10.1021/es991129f.
- Kumar, A. 2013. Tesis de maestría: Adsorptive removal of Rhodamine B (dye) using low cost adsorbents. National Institute of Technology. Rourkela, India. pp. 24.
- Lee, J. H., Chun, J. C. y Shin, K. M. 2011. Impacts of zerovalent iron application on the adsorption behavior of alachlor and metalaxyl in water and soil systems. *Environmental Earth Sciences* Vol. 64: 2295-2302.
- Lee, S., Lee, K., Rhee, S., Park, J. 2007. Development of a new zero-valent iron zeolite material to reduce nitrate without ammonium release. *Journal of Environmental Engineering*. Vol.133(1): 6-2.
- Li, S., Wu, P., Li, H., Zhu, N., Li, P., Wu, J., Wang, X. y Dang Z. 2010. Synthesis and characterization of organo-montmorillonite supported iron nanoparticles. *Applied Clay Science*. Vol. 5 (3): 330-336. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.08.021>
- Li, Y., Li, T. y Jin, Z. 2011. Stabilization of Fe⁰ nanoparticles with silica fume for enhanced transport and remediation of hexavalent chromium in water and soil. *Journal of Environmental Sciences*. Vol. 23 (7): 1211-1218. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(10\)60534-7](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(10)60534-7).
- Li, Y., Zhang, Y., Li, J., Shen, G. y Zheng X. 2013. Enhanced reduction of chlorophenols by nanoscale zerovalent iron supported on organobentonite. *Chemosphere*. Vol. 92 (4): 368-374. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.01.030>.
- Li, Z., Jean, J.S., Jiang, W.T., Chang, P.H., Chen, C.J. y Liao, L. 2011. Removal of arsenic from water using Fe-exchanged natural zeolite. *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 187(1-3): 318-323.
- Lin, K.S., Mdllovu, N.V., Chen, C.Y., Chiang, C.L. y Dehvari, K. 2018. Degradation of TCE, PCE, and 1,2-DCE DNAPLs in contaminated groundwater using polyethylenimine-modified zero-valent iron nanoparticles. *Journal of Cleaner Production*. Vol. 175, 456–466. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.12.074>.

- Lin, Y., Chen, Z., Chen, Z., Megharaj, M. y Naidu, R. 2014. Decoloration of acid violet red B by bentonite-supported nanoscale zero-valent iron: Reactivity, characterization, kinetics and reaction pathway. *Applied Clay Science*. Vol. 93-94, 56-61. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.02.020>.
- Ling, X., Li, J., Zhu, W., Zhu, Y., Sun, X., Shen, J., Han, W. y Wang, L. 2012. Synthesis of nanoscale zero-valent iron/ordered mesoporous carbon for adsorption and synergistic reduction of nitrobenzene. *Chemosphere*. Vol. 87 (6): 655-660. DOI: [10.1016/j.chemosphere.2012.02.002](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.02.002).
- Luo, S., Quin, P., Shao, J., Peng, L., Zeng, Q. y Gu, J.D. 2013. Synthesis of reactive nanoscale zero valent iron using rectorite supports and its application for Orange II removal. *Chemical Engineering Journal*. Vol. 223, 1-7. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.10.088>.
- Mielczarski, J.A., Montes, G. y Mielczarski, E. 2005. Role of iron surface oxidation layers in decomposition of azo-dye water pollutants in weak acidic solutions. *Applied Catalysis B: Environmental*. Vol. 56 (4): <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.09.017>.
- Miguel Ángel García Contreras. 2007. Tesis Electrocatalizadores a base de Platino, Cobalto y Níquel preparado por aleado mecánico y CVD para la Reacción de Reducción de Oxígeno. IPN ESQIE. México, D.F.
- Murr, L. E. 1991. *Electron and Ion Microscopy and Microanalysis Principles and Applications*. Marcel Dekker. USA, New York. DOI: 10.1080/09500349314551281.
- Muthukumar, M. y Selvakumar, N. 2004. Studies on the effect of inorganic salts on decolouration of acid dye effluents by ozonation. *Dyes and Pigments*. Vol. 63 (3): 221-228. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2003.11.002>.
- Naja, G.M., Halasz, A., Thiboutot, S., Ampleman, G. y Hawari, J. 2008. Degradation of hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX) using zerovalent iron nanoparticles. *Environmental Science and Technology*. Vol. 42 (12): 4364-4370. DOI: 10.1021/es7028153.
- Nidheesh, P.V., Zhou, M. y Oturan, M.A. 2018. An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes. *Chemosphere*. Vol. 197, 210-227. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.12.195>.
- Noubactep, C., Caré, S. y Crane, R.A. 2012. Nanoscale metallic iron for environmental remediation: prospects and limitations. *Water Air Soil Pollut.* Vol. 223(3): 1363-1382. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11270-011-0951-1>.
- O'Carroll, D., Sleep, B., Krol, M., Boparai, H. y Kocur C. 2013. Nanoscale zero valent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation. *Adv. Water. Resour*, 51: 104-122. DOI: 10.1016/j.advwatres.2012.02.005.
- Oh, Y.J., Song, H., Shin, W.S., Choi, S.J. y Kim, Y.H. 2007. Effect of amorphous silica and silica sand on removal of chromium (VI) by zero-valent iron. *Chemosphere*. Vol. 66 (5): 858-865.
- Othman, I. Mohamed, R.M. y Ibrahim, F.M. 2007. Study of photocatalytic oxidation of indigo carmine dye on Mn-supported TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. Vol. 189 (1): 80-85. DOI: [10.1016/j.jphotochem.2007.01.010](https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2007.01.010).
- Pereira, L., Alves, M. 2012. Dyes-Environmental Impact and Remediation. In: Malik, A. y Grohmann, E. (eds). *Environmental Protection Strategies for Sustainable Development*. Ed. Strategies for Sustainability. Springer. New, York, USA. pp. 112-113. DOI: https://doi.org/10.1007/978-94-007-1591-2_4.
- Petala, E., Dimos, K., Douvalis, A.P., Bakas, T., Tuček, J., Zbořil, R., y Karakassides, M.A. 2013. Nanoscale zero-valent iron supported on mesoporous silica: characterization and reactivity for Cr(VI) removal from aqueous solution. *Journal of Hazardous of Materials*. 261, 295-306. DOI: [10.1016/j.jhazmat.2013.07.046](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.07.046).
- Ponder, S.M., Darab, J.G. y Mallouk, T.M. 2000. Remediation of Cr (VI) and Pb (II) Aqueous Solutions Using Supported, Nanoscale Zero-valent Iron *Environmental Science and Technology*. Vol. 34(12): 2564-2569. DOI: 10.1021/es9911420.
- Popescu, I.C., Filip, P., Humelnicu, D., Humelnicu, I., Scott, T.B. y Crane, R.A. 2013. Removal of uranium (VI) from aqueous systems by nanoscale zero-valent iron particles suspended in carboxy-methyl cellulose. *Journal of Nuclear Materials*. Vol. 443(1-3): 250-255.
- Qiu, X., Fang, Z., Liang, B., Gu, F. y Xu, Z. 2011. Degradation of decabromodiphenyl ether by nano zero-valent iron immobilized in mesoporous silica microspheres, *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 193: 70-81. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.07.024>.
- Ramesh, T.N., Kirana, D.V., Ashwini, A. y Manasa, T.R. 2017. Calcium hydroxide as low cost adsorbent for the effective removal of indigo carmine dye in water. *Journal of Saudi Chemical Society*. Vol. 21 (2): 165-171. DOI: 10.1016/j.jscs.2015.03.001.

- Şan, O., Gören, R. y Özgür, C. 2009. Purification of diatomite powder by acid leaching for use in fabrication of porous ceramics. *International Journal of Mineral Processing*. Vol. 93 (1): 6-10. DOI: [10.1016/j.minpro.2009.04.007](https://doi.org/10.1016/j.minpro.2009.04.007).
- Secretaría de Economía. 2013. Perfil de mercado de la diatomita. Coordinación General de Minería, Dirección General de Desarrollo Minero. pp 1-2.
- Shao, Y., Zhao, P., Yue, Q., Wu, Y., Gao, B. y Kong, W. 2018. Preparation of wheat straw-supported Nanoscale Zero-Valent Iron and its removal performance on ciprofloxacin. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. Vol. 158, 100-107. DOI: [10.1016/j.ecoenv.2018.04.020](https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.04.020).
- Sharma, S., Bhunia, H. y Bajpai, P.K. 2013. TiO₂-assisted Photocatalytic Degradation of Diazo Dye Reactive Red 120: Decolorization Kinetics and Mineralization Investigations. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*. Vol. 16 (2): 306-313. DOI: <https://doi.org/10.1515/jaots-2013-0213>.
- Shi, L.N., Zhang, X. y Chen, Z.L. 2011. Removal of chromium (VI) from wastewater using bentonite-supported nanoscale zero-valent iron. *Water Research*. Vol. 45 (2): 886-892. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.09.025>.
- Shu, H.Y., Chang, M.C, Yu, H.H. y Chen, W.H. 2007. Reduction of an azo dye Acid Black 24 solution using synthesized nanoscale zerovalent iron particles. *Journal of Colloid and Interface Science*. Vol. 314 (1): 89-97. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.04.071>.
- Singh, H.B. y Bharati, K.A. 2014. *Handbook of natural dyes and pigments*. Ed. Woodhead Publishing. India, Nueva Delhi. Pp 1-3. DOI: <https://doi.org/10.1016/C2014-0-02803-1>.
- Skoog, D.A., Holler, F.J., Crouch, S.R. 2008 Ed. Cengage Learning, 6^o edición. México, D.F. pp 303-305.
- Sohn, K., Kang, S.W., Ahn, S., Woo, M. y Yang, S.K. 2006. Fe (0) nanoparticles for nitrate reduction: stability, reactivity, and transformation. *Environmental Science and Technology*. Vol. 40 (17): 5514-5519. DOI: [10.1021/es0525758](https://doi.org/10.1021/es0525758).
- Sohrabi M.R., Moghri, M., Masoumi, H.R.F., Amiri, S. y Moosavi, N. 2016. Optimization of Reactive Blue 21 removal by Nanoscale Zero-Valent Iron using response surface methodology. *Arabian Journal of Chemistry*. Vol. 9 (4): 518-525. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.11.060>.
- Sun, Z., Zheng, S., Ayoko, G.A., Frost, R.L., y Xi, Y. 2013. Degradation of simazine from aqueous solutions by diatomite-supported nanosized zero-valent iron composite materials. *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 263 (2): 768-777. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.10.045>
- Suwannee. 2005. Use of zero-valent iron for wastewater treatment. *KMITL Science and Technology Journal*. Vol. 5(3): 587-595.
- Szczepocka, E. y Rakowska, B. 2015. Diatoms in the biological assessment of the ecological state of waters using the Czarna Staszowska River as an example. *Oceanol Hydrobiol Stud*. Vol. 44(2). DOI: <https://doi.org/10.1515/ohs-2015-0024>
- Troitzsch, U., Christy, A.G y Ellis, D.J. 2005. The crystal structure of disordered (Zr,Ti)O₂ solid solution including srilankite: Evolution towards tetragonal ZrO₂ with increasing Zr. *Physics and Chemistry of Minerals – Physics and Chemistry of Minerals* 32: 504-514. DOI: [10.1007/s00269-005-0027-0](https://doi.org/10.1007/s00269-005-0027-0).
- Üzüm, Ç., Shahwan, T., Eroğlu, A.E., Hallam, K.R., Scott, T.B. y Lieberwirth, I. 2009. Synthesis and characterization of kaolinite-supported zero-valent iron nanoparticles and their application for the removal of aqueous Cu²⁺ and Co²⁺ ions. *Applied Clay Science*. Vol. 43 (2): 172-181. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.07.030>.
- Vasco, A. y Betancur, M. 2014. Estudio de la cinética de adsorción de índigo carmín en piezas abrasivas. *Revista Investigaciones Aplicadas*. Vol. 8 (2): 131-139.
- 201Xi, Y., Megharaj, M., Naidu, R. 2011. Dispersion of zerovalent iron nanoparticles onto bentonites and use of these catalysts for orange II decolourisation. *Appl. Clay Sci*. Vol. 53(4): 716-722.
- Xi, Y., Megharaj, M. y Naidu, R. 2011. Dispersion of zero valent iron nanoparticles onto bentonites and the decolourization of orange II. *Applied Clay Science*. Vol. 53(4): 716-722. DOI: [10.1016/j.clay.2011.06.010](https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.06.010).
- Xi, Y., Sun, Z., Hreid, T., Ayoko, Godwin A.A. y Frost, R.L. 2014. Bisphenol A degradation enhanced by air bubbles via advanced oxidation using in situ generated ferrous ions from nano zero-valent iron/palygorskite composite materials. *Chemical Engineering Journal*. Vol. 247(1): 66-74. DOI: [10.1016/j.cej.2014.02.077](https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.02.077).

- Yan, W., Herzing, A.A., Kiely, C.J., y Zhang, W. 2010. Nanoscale zero-valent iron (nZVI): aspects of the core-shell structure and reactions with inorganic species in water. *Journal of contaminant hydrology*. Vol. 118 (3-4): 96-104. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2010.09.003>.
- Yan, W., Lien, H.L., Koel, B.E. y Zhang, W.X. 2013. Iron nanoparticles for environmental clean-up: recent developments and future outlook. *Environmental Science Processes and Impacts*. Vol.15 (1): 63-77.
- Yean, S. J. 2008. Arsenic removal using iron oxides: Application of magnetite nanoparticles and iron salts. PhD diss., Rice University. <http://hdl.handle.net/1911/22252>.
- Zaied, M., Chutet, E., Peulon, S., Bellakhal, N., Desmazières, B. Dachraoui, M. y Chaussé, A. 2011. Spontaneous oxidative degradation of indigo carmine by thin films of birnessite electrodeposited onto SnO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*. Vol. 107 (1-2): 42-51. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.06.035>.
- Zarezadeh, M. y Badieli, A. 2014. Highly efficient removal of basic blue 41 with nanoporous silica. *Water Resources and Industry*. Vol. 5, 49-57. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.wri.2014.04.002>.
- Zhang, G., Cai, D., Wang, M., Zhang, C., Zhang, J. y Wu, Z. 2013. Microstructural modification of diatomite by acid treatment, high-speed shear, and ultrasound. *Microporous and Mesoporous Materials*. Vol. 165. 106-112. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.08.005>.
- Zhang, W. X. 2003. Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview. *Journal of Nanoparticle Research*. Vol. 5(3-4): 323-332. DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1025520116015>.
- Zhang, W. y Elliot, D. W. 2006. Applications of iron nanoparticles for groundwater remediation. *Remediation Journal*. Vol. 16(2): 7-21. DOI: <https://doi.org/10.1002/rem.20078>.
- Zhang, X., Lin, S., Chen, Z., Megharaj, M. y Naidu, R. 2011. Kaolinite-supported nanoscale zero-valent iron for removal of Pb²⁺ from aqueous solution: Reactivity, characterization and mechanism. *Water Research*. Vol. 45(11): 3481-3488. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.04.010>
- Zhang, X., Lin, S., Lu, X. y Chen, Z. 2010. Removal of Pb (II) from water using synthesized kaolin supported nanoscale zero-valent iron. *Chemical Engineering Journal*. Vol. 163 (3): 243-248. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.07.056>.
- Zhao, X., Liu, W., Cai, Z., Han, B., Qian, T. y Zhao, D. 2016. An overview of preparation and applications of stabilized zero-valent iron nanoparticles for soil and groundwater remediation. *Water research*. Vol. 100, 245-266. DOI: [10.1016/j.watres.2016.05.019](https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.05.019).