



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO**

---

**INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERIA**  
**Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales**

Maestría en Ciencias de los Materiales

Tesis:

**“Caracterización física y química de la zeolita sintética 13X-HP:  
evaluación de su intercambio catiónico por níquel y como soporte  
fotocatalítico.”**

Presenta:

**Ing. Pablo Morales García**

Director de tesis:

**Dr. Edgar Cardoso Legorreta (UAEH)**

Codirector de tesis:

**Dr. José Enrique Samaniego Benítez (CONACYT, IPN, CICATA)**

Mineral de la Reforma, Hgo. a 16 de abril de 2024



Mineral de la Reforma, Hgo., a10 de abril de 2024

Número de control: ICBI-D/448/2024  
 Asunto: Autorización de impresión.

**MTRA. OJUKY DEL ROCIO ISLAS MALDONADO**  
**DIRECTORA DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR DE LA UAEH**

El Comité Tutorial de la tesis titulada **“Caracterización física y química de la zeolita sintentica 13X - HP: evaluación de su intercambio catiónico por níquel y como soporte fotocatalítico”** realizado por el sustentante **Pablo Morales García** con número de cuenta **262940** perteneciente al programa de **la Maestría en Ciencias de los Materiales**, una vez que ha revisado, analizado y evaluado el documento recepcional de acuerdo a lo estipulado en el Artículo 110 del Reglamento de Estudios de Posgrado, tiene a bien extender la presente:

**AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN**

Por lo que el sustentante deberá cumplir los requisitos del Reglamento de Estudios de Posgrado y con lo establecido en el proceso de grado vigente.

Atentamente  
 "Amor, Orden y Progreso"

El Comité Tutorial

Dr. Edgar Cardoso Legorreta  
 Director de tesis

*Enrique Sandoval B.*  
 Dr. José Enrique Samaniego Benitez  
 Codirector

Dr. Felipe Legorreta Garcia  
 Titular

*Miguel Pérez Labra*  
 Dr. Miguel Pérez Labra  
 Suplente

Dr. Otilio Arturo Acevedo Sandoval  
 Director del ICBI



Ciudad del Conocimiento, Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5 Colonia Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México. C.P. 42184  
 Telefono: 771 71 720 00 Ext. 2231 Fax 2109  
 direccion\_icbi@uaeh.edu.mx



# Contenido

1. Introducción.....	6
2. Marco teórico .....	8
2.1 Zeolita X (FAU) .....	9
2.2 Aplicaciones.....	11
2.3 Técnicas de caracterización.....	12
2.4 Ciprofloxacino y fotocatalisis. ....	13
3. Planteamiento del problema.....	15
4. Justificación.....	15
5. Hipótesis .....	15
6. Objetivos .....	16
6.1 Objetivo general.....	16
6.2 Objetivos específicos .....	16
7. Metodología. ....	18
7.1 Zeolita 13X.....	19
7.2 Intercambio por impregnación húmeda. ....	19
7.3 Caracterización física y química.....	22
7.3.1 Difracción de rayos X (DRX). ....	22
7.3.2 Espectroscopía Infrarroja y Raman. ....	22
7.3.3 Microscopía Electrónica de Barrido y Análisis de energía dispersiva por rayos X (MEB-EDS). ....	22
7.3.4 Análisis térmico TGA y DTA.....	23
7.3.5 Espectrometría de Masa con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP). ....	24
7.3.6 Fluorescencia de Rayos X (FRX). ....	25
7.3.7 Propiedades texturales BET.....	25
7.3.8 Espectroscopía UV-Vis. ....	26
7.3.9 Evaluación fotocatalítica.....	26
8. Resultados y Discusión. ....	27
8.1 Fluorescencia de Rayos X de la Zeolita EniSorb 13X-HP (Z13X) .....	27
8.2 Intercambio catiónico e impregnación de la Zeolita EniSorb 13X-HP con iones níquel. 28	
8.3 Estudio cristalográfico de Difracción de rayos X en las muestras Z13X y Z13XNiC. ...	30
8.4 Análisis térmicos .....	32
8.4.1 Análisis Termogravimétrico (TGA) y Análisis Termogravimétrico Diferencial (DTA). 32	

8.5	Análisis de las soluciones utilizadas durante la impregnación húmeda con iones de níquel	32
8.5.1	Zeolita intercambiada en esferas (24 horas)	32
8.5.2	Zeolita intercambiada en polvo (24 horas)	35
8.6	Espectrometría Infrarroja y Raman de las muestras Z13X, Z13XNiS/C y Z13XNiC	37
8.7	MEB-EDS	40
8.7.1	Zeolita EniSorb 13X-HP (Z13X)	40
8.7.2	Zeolita 13X-HP impregnada con iones níquel y calcinada a 400°C (Z13XNiC)	43
8.8	Propiedades texturales BET de las muestras Z13X y Z13XNiC	46
8.9	Estudio por Espectroscopia UV-Vis de las muestras Z13X y Z13XNiC	47
8.10	Degradación fotocatalítica del fármaco “Ciprofloxacino” por óxido de níquel soportado en la zeolita EniSorb 13X-HP	47
9.	Conclusiones	50
10.	Referencias	52

El presente trabajo se llevó a cabo en el Laboratorio de Tecnología de Cerámicos del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales (AACTyM) del Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería (ICBI) de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo (UAEH) bajo la dirección del Dr. Edgar Cardoso Legorreta, el Dr. José Enrique Samaniego Benítez (codirector), el Dr. Felipe Legorreta García (titular) y el Dr. Miguel Pérez Labra (suplente); del mismo modo se contó con el apoyo económico del Consejo Nacional de Humanidad, Ciencias y Tecnología (CONAHCYT) con el número de beca 2021-000001-01NACF-02886 dentro del programa 002622 – Maestría en Ciencias de los Materiales.

# 1. Introducción.

## 1.1. Zeolitas.

Las zeolitas como mineral fueron descubiertas en el siglo XVIII y durante los años venideros han ido añadiendo nuevas estructuras cristalinas de las mismas tanto como aplicaciones. Actualmente existen más de doscientos tipos de zeolitas reportadas, naturales y sintéticas, cada una con propiedades diferentes, por lo que la correcta clasificación de estas es un trabajo complejo, requiriendo varios análisis físicos y químicos que permitan el entendimiento profundo del material y con ello el alcance completo de sus capacidades.

Tamiz molecular, intercambiador iónico, filtros de aire, entre muchos otros, son algunos ejemplos de las aplicaciones más comunes para las zeolitas sintéticas, sin embargo, hoy en día se han propuesto aplicaciones más complejas mediante modificaciones químicas en el mineral, siendo la impregnación húmeda uno de los principales procesos utilizados por los científicos, por su rapidez y eficiencia. Es mediante tratamientos así que podemos transformar una zeolita sintética tipo X, utilizada en la fabricación de detergentes, a un soporte catalítico, fungiendo como una estructura porosa que permite la transformación de diferentes compuestos en nuevas especies. Si bien existe poca literatura al respecto, los resultados, a nivel laboratorio, son prometedores, logrando obtener excelentes resultados en la transformación de CO<sub>2</sub> en metano, o incluso en la degradación de algunos fármacos como la hidroxiclороquina, usada en el tratamiento de la malaria.

## 1.2. Ciprofloxacino

Es así como las zeolitas comienzan a ser un prospecto interesante en la solución de una problemática emergente como lo es el aumento de la concentración de fármacos en agua dulce, requiriendo con ellos materiales que permitan degradar estos medicamentos y evitar así su bioacumulación que ya comienza a manifestar daños a la fauna marina. Entre la gran variedad de especies que están dañando el medio ambiente, la ciprofloxacina ocupa un lugar importante, debido a su amplia sin receta médica y su gran estabilidad en diferentes entornos, bioacumulándose y generando mutaciones en especies con concentraciones elevadas.

## 1.3. Soporte fotocatalítico (Níquel)

Tomando todo esto en cuenta, el siguiente trabajo realizo la adquisición de la zeolita sintética EniSorb 13X-HP, tomando como criterio su baja relación molar Si/Al que permite una gran capacidad de intercambio catiónico y, por lo tanto, una buena retención del metal que fungirá en el proceso de catálisis. En busca de obtener los mejores resultados, se realizó una amplia caracterización fisicoquímica de la zeolita mediante técnicas como DRX, FRX, MEB-EDS, Análisis BET, TGA, DTA, IR, Raman y espectroscopia UV-Vis, que permitieran establecer un primer control de calidad del producto para tomar las mejores decisiones en los procesos consecuentes. Confirmada la estructura Faujasita y un área superficial de 1600 m<sup>2</sup>/g, se obtuvo que el método de impregnación húmeda sería el más adecuado y eficaz para llevar a cabo la transformación del mineral.

Como agente catalizador se optó por el metal níquel siendo este una contraparte más económica a elementos como el platino o el rutenio y mostrando resultados semejantes. Es así como para el proceso de intercambio catiónico e impregnación de iones níquel, se utilizó una solución iónica preparada a partir de nitrato de níquel a 1000 ppm, en la cual se sumergió a la zeolita durante 24 horas, para posteriormente ser calcinada a una temperatura de 400°C fomentando así la formación de nanopartículas de óxido de níquel que fungirán como agentes fotocatalizadores. Las muestras obtenidas fueron evaluadas por DRX y MEB-EDS para corroborar la formación de óxido de níquel y el intercambio iónico en la zeolita.

#### 1.4. Resultados.

Confirmado la correcta impregnación e intercambio iónico por níquel en la zeolita, se procedió a evaluar su rendimiento como soporte catalítico en el proceso de degradación del fármaco Ciprofloxacina. Para ello se agregaron 5mg de la zeolita intercambiada en una solución acuosa a 10 ppm del medicamento y se expuso el coloide a luz visible y ultravioleta, teniendo sus mejores resultados en este último con una mejora del 15% para la zeolita impregnada con níquel durante los primeros 20 minutos de exposición.

## 2. Marco teórico

Las zeolitas sintéticas han sido ampliamente utilizadas en el ramo industrial por su versatilidad de aplicaciones, pudiendo fungir como tamices moleculares, adsorbentes, catalizadores o soportes catalíticos. Es su amplia variedad de propiedades lo que permite que, con variaciones en su estructura o fórmula química, la aplicación primaria cambie.

En sus inicios se utilizó a la zeolita tipo X (Faujasita) como un selector de partículas en los derivados del petróleo, principalmente naftas, haciendo uso de su tamaño de poro y canales internos para seleccionar y captar a aquellas moléculas que contaminaban al producto final, esto debido a que la catálisis producida el desdoblamiento del petróleo, causando que algunos compuestos elongaran sus cadenas de más (Cortés, 2009). Posteriormente sería su homónima estructural, pero con mayor relación Si/Al molar, la que ocuparía su puesto y además fungiría como un catalizador en algunas reacciones del refinamiento de naftas, mediante la integración durante la síntesis de metales preciosos como el paladio. Sin embargo, los procesos de síntesis no son tan eficientes, lo que conlleva a un gran consumo de estos metales preciosos, elevando así los precios de producción. En respuesta a esto, la comunidad científica comenzaría a evaluar y desarrollar procesos que permitieran la producción de zeolitas aptas para procesos de catálisis aprovechando una cualidad presente en todos estos aluminosilicatos; el intercambio catiónico.

Los cationes que balancean la carga electroquímica de los tetraedros serían la clave para eficientizar la creación de zeolitas con metales preciosos, permitiendo controlar de manera más precisa la cantidad y distribución de los nuevos iones. Diferentes métodos lograrían este cometido, sin embargo, el más utilizado actualmente es el de impregnación húmeda, esto por la facilidad de su preparación, en contraste a métodos como el de intercambio por gases. En este proceso la variable más importante a controlar es la concentración en partes por millón del elemento a depositar o intercambiar en la zeolita, permitiendo con esto maximizar uno de los dos, en función de lo necesario. Si bien el método tiene sus limitaciones, es el proceso más rápido para cambiar el uso de una zeolita permitiendo, por ejemplo, que una zeolita comercial como la EniSorb 13X-HP pase de ser un tamiz molecular a un soporte catalítico. Hoy en día los metales preciosos utilizados en procesos catalíticos se han vuelto más escasos y por ende más costosos, elevando así el costo de los procesos que los involucra. Ante esto se han buscado alternativas abundantes y económicas, como el caso del níquel y cobalto, que presentan rendimientos similares por una fracción del precio.

Es así como las propiedades en conjunto de estos materiales mesoporosos abren una ventana de eficiencia en procesos complejos de catálisis, permitiendo con ello mantener los rendimientos y disminuyendo a su vez los costos. Por último, la gran estabilidad química que poseen las zeolitas les permite desenvolverse sin problemas en ambientes agresivos, maximizando aún más el panorama de campos de aplicación como soportes catalíticos.

Finalmente, para evaluar la viabilidad de una zeolita como soporte catalítico y eficientizar el proceso de intercambio catiónico, es necesario llevar a cabo pruebas de control y calidad a las mismas, conociendo a fondo sus propiedades y con ello elegir el camino más adecuado para la aplicación pensada. Es debido a ello por lo que se requiere de una caracterización física y química que brinde la claridad sobre las propiedades que se van a modificar, así como las que se esperan presenten los menores cambios posibles para maximizar el rendimiento de esta.

## 2.1 Zeolita X (FAU)

La Faujasita es un mineral perteneciente al grupo de los tectosilicatos, entre ellos las zeolitas tipo X, cuyo catión intercambiable dominante es el sodio (Na). En la naturaleza se encuentra con otros cationes como lo son el magnesio y el potasio. Fueron nombradas en honor a Barthelemy Faujas de Saint-Fond, quien escribió sobre su origen volcánico en 1778. A mediados de los 50's R. M. Milton y D. W. Breck descubren aplicaciones comerciales para las zeolitas A, X y Y (Clifton, 1987). En 1962 la compañía Mobil Oil introduciría el uso de la zeolita tipo X como un catalizador en el proceso de crackeo. Tan solo unos años después esta zeolita sería desplazada del ramo por el tipo ZSM-5, desarrollada por Mobil Oil (R. T. Yang, 2003).

La clasificación de las zeolitas es un proceso que abarca prácticamente todas las propiedades que presenta, por lo tanto, el nombre presentado comercialmente es únicamente el indicado por la IUPAC en conjunto con IZA, donde únicamente se hace referencia a la estructura presente, sin importar la composición química; existen algunas excepciones donde el nombre anterior a las tres letras que indican la estructura, son referencia a los desarrolladores o empresa que lo patentó.

La zeolita tipo X se identifica con una estructura tipo faujasita, construida a partir de SBU's de 4 y 6 anillos. La celda principal, o alfa, es tipo sodalita (Figura 1) creada a partir de la unión de S4R y S6R, la cual se une creando una D6R (Figura 2), en las caras hexagonales, como puente entre cada celda alfa. La presencia de múltiples de estas celdas abre paso a unidades de construcción compuestas (CBU's), llamadas celdas beta (R. T. Yang, 2003), que se unirán entre sí, compartiendo un átomo de oxígeno. La cantidad de celdas CBU que se unan determinará el tamaño de anillo presente, que se determina contando los oxígenos compartidos para cerrarse. Para el caso presente se reporta un anillo de 12 átomos, que forman un tamaño de poro grande,  $6\text{Å} > d_{\text{poro}} < 9\text{Å}$ , la superposición de estos anillos crea cavidades o canales estructurales que según el modo en que se apilen pueden presentar dos arreglos, interceptados en dos dimensiones o interceptados en tres dimensiones (Fig. 3).

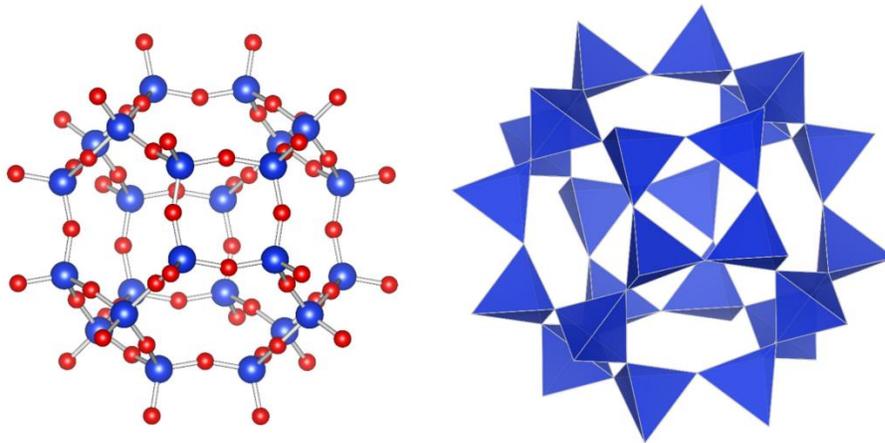


Figura 1. De izquierda a derecha se muestra una CBU (Sodalita) compuesta por átomos (rojos: oxígeno, y azules: T= Si o Al); por tetraedros.

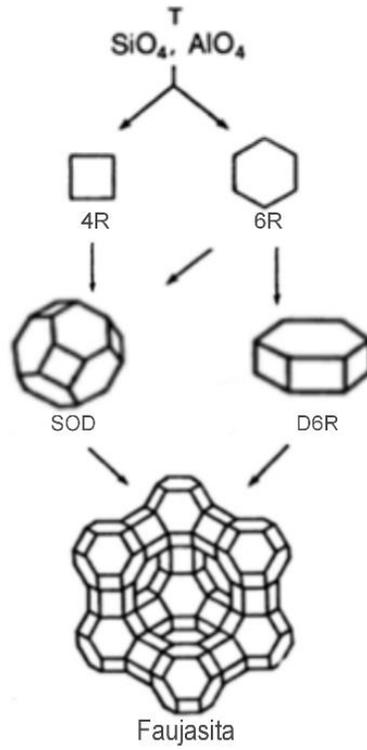


Figura 2. Posible camino seguido para la construcción de la estructura Faujasita (elaboración propia).

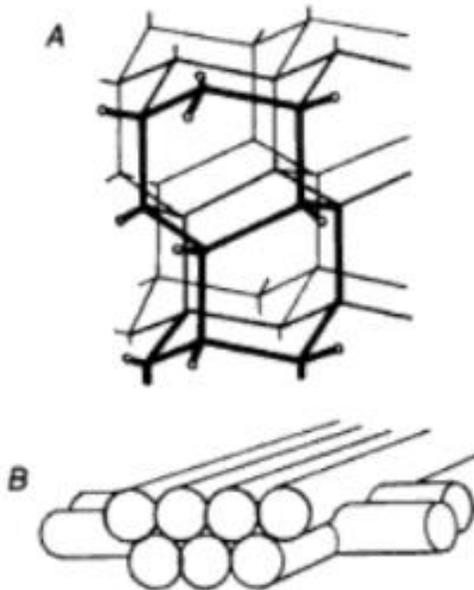


Figura 3. A) Cavidades con intersecciones bidimensionales; B) Cavidades con intersecciones tridimensionales; obtenido de (Clifton, 1987).

## 2.2 Aplicaciones.

Las más de doscientas estructuras reportadas para las zeolitas en conjunto a la complejidad de la clasificación, donde variaciones en alguna de sus propiedades resultan en una zeolita diferente, parece mostrar más desventajas que ventajas, sin embargo, el hecho de que cada separación esté íntimamente ligada permite que las zeolitas puedan fácilmente navegar en otras aplicaciones cuando se aplican procesos que cambian su fórmula química o alteran alguna de sus propiedades físicas. Modificaciones en el tamaño de poro mediante el intercambio del ion presente, crecimiento de nanopartículas en los poros de la zeolita, así como el soporte de semiconductores para usos fotocatalíticos (Wei, Kumar, et al., 2020), son algunos ejemplos de la adaptabilidad de la zeolita para cambiar su campo de aplicación.

Se ha mencionado anteriormente el desplazamiento de la zeolita 13X en el ramo petrolero por la ZSM-5, donde las zeolitas debían poseer un tamaño de poro grande, que permitía la entrada a cadenas de carbono y, fungiendo como catalizador, retenga aquellas cuyo crecimiento sobrepasaba al deseado, cationes metálicos o de tierras raras que mejoraban la producción, aun así actualmente hay procesos que permiten a esta misma desenvolverse como catalizador y selector de partículas (purificación) en el proceso de obtención de hidrocarburos específicos (gasolina, diésel, gas), con recubrimientos superficiales (Benkli et al., 2005; Liu et al., 2004; Majid et al., 2019) o sustitución del catión intercambiable (Zhu et al., 2019).

Si bien la industria petrolera es uno de los principales consumidores de estos materiales, la agricultura y el tratamiento de agua no se quedan atrás y consume una cantidad considerable de las mismas mediante modificaciones que mejoran el rendimiento, por ejemplo, la implementación de zeolitas naturales saturadas de cationes amonio ( $\text{NH}_4^+$ ) para nutrir la planta y eliminar iones sodio del agua de riego (Majid et al., 2019; Zavareh et al., 2018), o bien en procesos de purificación del aire reteniendo la mayoría de contaminantes que se transportan a través de las chimeneas industriales, utilizando zeolitas sintéticas con cationes que modifiquen la permeabilidad de los canales, según los componente activos a retener (Chen et al., 2014).

Otro campo que ha explotado las propiedades de área superficial e intercambio de iones ha sido el tratamiento de aguas residuales (agua negra y desechos industriales), logrando sustraer metales pesados y tintes de éstas, además de estabilizar el pH debido a la liberación de hidróxido de sodio, resultado del intercambio catiónico (Jamil et al., 2010; Koshy & Singh, 2016). Finalmente, se han explorado usos catalíticos para las zeolitas intercambiadas, especialmente con níquel, mostrando grandes resultados en la metanización del  $\text{CO}_2$  (Czuma et al., 2020), esto frente a la creciente preocupación de la Unión Europea por controlar las emisiones producto de la generación de electricidad y emisiones piro industriales; un campo emergente y que está tomando importancia ha sido el de la degradación de distintos fármacos, principalmente bioacumulables, que aumentan su concentración en los cuerpos de agua dulce de manera alarmante, si bien existen pocos trabajos al respecto, se ha evaluado la viabilidad de zeolitas naturales y sintéticas en la degradación fotocatalítica de estos compuestos; ejemplo de ello son el trabajo realizado en 2019 donde se impregnó una zeolita natural tipo clinoptilolita con óxido de Zinc para eliminar al compuesto hidroxiclороquina, alcanzando una eficiencia del 98% en la degradación, y las investigaciones hechas en 2023 con zeolitas sintéticas muestran una eliminación del 97.51% del fármaco ranitidina mediante la impregnando una zeolita tipo Y con óxido de plata, así como los resultados obtenidos con la serie H-MOR, H-Beta y H-ZSM-5 para la degradación del compuesto tetraciclina, siendo la zeolita H-MOR la que mejor eficiencia mostrase

(Al-Jubouri et al., 2023; da Silva et al., 2021; John et al., 2023). Este tipo de investigaciones demuestran la viabilidad en el uso de estas estructuras como soporte fotocatalítico mediante procesos de impregnación húmeda con un semiconductor.

Ejemplos como estos hay tantos como zeolitas existentes (Undy, 1998; G. Yang et al., 2008), por lo que, centrándonos en la zeolita 13X, nos hemos confinado a las mencionadas debido a que serán las que desarrollaremos más el tema de su estructura, sin embargo, esta es una muestra de cómo un rasgo que podría parecer debilidad se convierte en su mayor fortaleza, otorgándole una amplia gama de aplicaciones mediante el conocimiento de sus propiedades y cómo pueden ser modificadas.

## 2.3 Técnicas de caracterización

Existe un amplio número de técnicas que nos permiten conocer las propiedades físicas y químicas de los materiales que existen o estamos desarrollando. Estas propiedades nos ayudan a diferenciarlos y clasificarlos, sin embargo, en algunos casos las similitudes son muchas y esta división requiere de un análisis más profundo de las cualidades presentes, las zeolitas son uno de esos materiales.

Las zeolitas naturales fueron descubiertas en 1756 por Axel F. Cronsted quien las comenzó a diferenciar por su particularidad de liberar agua al ser calentadas (Auerbach et al., 2003). El interés científico posaría sus ojos en estos materiales y comenzaría a descubrir más minerales con esta particularidad, y otras propiedades que tendrían incluso aplicaciones industriales, sin embargo, la naturaleza también proveía de impurezas a estas zeolitas reduciendo enormemente su desempeño para usos más avanzados. Con esto en mente en 1856 se reportaría la primera síntesis de zeolitas que, a falta de técnicas de caracterización avanzadas, quedaría olvidada por tener como único sustento cálculos teóricos de las reacciones que habían sucedido.

Cambiando de siglo con grandes aportaciones al campo de la física como el descubrimiento del electrón por Thompson, las técnicas de caracterización tendrían un auge enorme y con ello la exploración avanzada de la composición en los materiales y cómo estas le brindaban sus propiedades. Para los 30's técnicas como difracción de rayos X, Microscopía electrónica de transmisión, espectroscopia Infrarroja y Raman, eran ampliamente utilizadas para soportar los descubrimientos de la comunidad científica (Faraldos, 2011).

Con un creciente número de técnicas a la mano, el campo de las zeolitas comenzaría a salir de su letargo. Sería en 1930 cuando Taylor y Pauling determinarían la primera estructura de las zeolitas mediante el uso de rayos X y en 1932 McBain establece el término de "tamiz molecular" para materiales sólidos porosos (R. T. Yang, 2003). Con estos precedentes Barrer sería el pionero en la síntesis sustentable de las zeolitas mediante la utilización de difracción de rayos como control de calidad. Así las zeolitas tipo A, X y Y conocerían el mundo y comenzaría una revolución en el campo que se desarrollaría mediante la aplicación de nuevas técnicas de caracterización. (Auerbach et al., 2003; Clifton, 1987; Van Koningsveld, 2007). Con estos precedentes hay técnicas de caracterización que son indispensables en la síntesis de zeolitas para corroborar la obtención de estos materiales.

Difracción de rayos es el método principal de control en la obtención de zeolitas, pues además de proporcionar información detallada sobre la estructura, fue la técnica que permitió al proceso comenzar a subdividir las clasificaciones. Actualmente es un método utilizado en toda la contribución a las zeolitas como referencia en la pureza y fases presentes. (Asghari et al., 2018; Chen et al., 2014; Garshasbi et al., 2017; Ma et al., 2014; Wajima & Ikegami, 2009). Hoy en día hay equipos que permiten aprovechar el principio de funcionamiento de DRX para reconocer los elementos presentes en la estructura. Una de las técnicas más abordada es Fluorescencia de Rayos X que, acorde al equipo a disposición, puede efectuarse al mismo tiempo y con ello conocer la estructura y composición química elemental (Díaz-Guzmán et al., 2020; Gómes, 2001; Henao, Juan; Ríos, Alberto & Montes, 2001).

Microscopía electrónica de barrido presenta un papel igual de importante en la actualidad, pues permite conocer el tamaño de poro presente, la morfología de la zeolita, estos datos son principalmente útiles cuando las aplicaciones se orientan a tamices moleculares, en cambio, en el siglo pasado, antes de la inclusión de DRX, significaba el punto de inflexión en la clasificación de las zeolitas, separándolas por la morfología de los cristales presentes en los minerales, sin embargo, este proceso presentaba grandes fallos, pues en la naturaleza la zeolita se encontraba contaminada por otros agentes que no permitían conocer la pureza de la fase ni una certeza de las propiedades. (Díaz-Guzmán et al., 2020; Henao, Juan; Ríos, Alberto & Montes, 2001; Newsam et al., 1988; Pérez-González et al., 2020; Torralba, 2010)

Las necesidades en aplicaciones catalíticas requirieron estudios diferentes a los usuales para clasificar a las zeolitas y mediante el avance de la tecnología nuevas técnicas permitieron comprender cómo era el interior de los túneles en las zeolitas y la interacción que tenían en procesos de catálisis. Para esto técnicas como Espectroscopia infrarroja y Raman, son utilizadas con regularidad en la bibliografía para identificar los grupos reactivos Al-O e H-O; siguiendo la ruta de conocer los centros reactivos o de desbalance de carga, pero esta vez a lo largo de las cavidades presentes, se recurre a técnicas que saturan los túneles con un gas inerte y efectúan mediciones de la adsorción del mismo, ejemplo de ello son la prueba BET (Brunauer, Emmett y Teller) y Desorción a temperatura programada (TPD). (Cortés, 2009; De Arriba Mateos & Valencia Valencia, 2017; Lakhera et al., 2015; Pergher et al., 2003; Saux et al., 2012).

## 2.4 Ciprofloxacino y fotocátalisis.

El ciprofloxacino es un fármaco perteneciente a la familia de las fluoroquinolonas; desde su descubrimiento en 1981 por la farmacéutica Alemana Bayern, han sido uno de los fármacos más utilizados para el tratamiento de infecciones por bacterias, en humanos como en animales. Su eficacia radica en la capacidad para inhibir los mecanismos de replicación de ADN, inhibiendo así la proliferación de bacterias (Dalhoff, 2012); al igual que la mayoría de los antibióticos actualmente su venta es estrictamente bajo receta médica, sin embargo, esto no fue así en México hasta 2010.

Siendo uno de los fármacos más utilizados a nivel mundial ha surgido la pregunta y la preocupación sobre su aportación a los problemas de resistencia bacteriana, que continúan creciendo. Estudios realizados por diferentes países han encontrado un alarmante incremento en la concentración de medicamentos, entre ellos el ciprofloxacino, en mantos de agua dulce, evidenciando así la ineficiencia de las plantas de tratamiento actuales en la retención de los

llamados “Contaminantes emergentes” (Andrango Narváez & Daquilema Balarezo, 2020; Castro-Pastrana et al., 2021; Redgrave et al., 2014).

El ciprofloxacino es un compuesto altamente resistente al ambiente es por ello por lo que se han buscado diferentes procesos que permitan degradarlo y evitar su bioacumulación; entre las principales investigaciones se han implementado el proceso de fotocátalisis usando diferentes semiconductores, ya sea de interacción directa o soportados en materiales porosos.

Metales como el rutenio, platino, paladio son los principales metales utilizados en procesos de fotocátalisis, sin embargo, no son los únicos. Existe una amplia variedad de otros elementos que son capaces de realizar una tarea similar por una fracción del precio, ejemplo de esto son el cobalto, níquel, plata o titanio, que en su fase de óxido (semiconductores) cumplen la función catalítica.

El níquel, que es el metal a estudio en este trabajo, presenta excelente comportamiento fotocatalítico debido a diversos factores electroquímicos, principalmente a su facilidad para utilizar luz visible en lugar de UV en el proceso de catálisis. Sin embargo, para lograr estas eficiencias es necesario que el metal se encuentre en su fase de óxido, siendo el óxido de níquel I (NiO) el que presenta mejor comportamiento. Esto debido a la facilidad con la que su band gap cede electrones, permitiendo que las especies químicas en interacción se reduzcan y aquellas en interacción directa con el catalizador se oxiden. El bajo costo y la eficiencia bajo luz visible vuelven al metal un excelente candidato para procesos de remoción de contaminantes.

### 3. Planteamiento del problema

La producción de zeolitas sintéticas hoy en día es un proceso casi exclusivo de países de primer mundo, si bien esto no presenta un problema, sí significa una falta de entendimiento en el enorme potencial que tienen estos minerales para diferentes industrias. Para países como México, la adquisición de este material es exclusivamente por terceros, los cuales difícilmente brindan una tabla de especificaciones adecuada para el completo conocimiento del producto y por consecuencia para conocer los parámetros adecuados al momento de querer intercambiarla. Debido a que un intercambio catiónico eficiente requiere de un conocimiento profundo del material, es necesaria una caracterización fisicoquímica de la Zeolita EniSorb 13X-HP si se busca cambiar su aplicación original. Hoy en día trabajos como los de L. Chen 2014 o W. Gac 2021, muestran como una zeolita puede fungir de soporte para catalizadores después de ser intercambia, por lo que abre un nuevo mundo de aplicaciones. Si bien metales como el rutenio o el platino son los más utilizados en ese campo, estos mismos trabajos prueban con metales más económicos, y menos escasos, como el níquel, mostrando incluso resultados comparables a los primeros. Aunque esto pueda parecer solo un uso interesante de las Zeolitas, en realidad podrían presentar una solución a un problema en crecimiento; la bioacumulación de fármacos en los cuerpos de agua dulce. Actualmente se han reportado incrementos en la concentración de fármacos en agua dulce; compuestos como el ciprofloxacino han mostrado una alta resistencia en el medio, causando mutaciones o problemas biológicos en la fauna marina (Hughes et al., 2013). Una posible solución al problema sería la renovación de las plantas de tratamiento de aguas residuales, sin embargo, es también necesario que este proceso sea uno accesible para la mayoría de las economías y que además presente altos porcentajes de degradación.

### 4. Justificación

La baja relación molar Si/Al en la zeolita tipo "X", la vuelve candidata ideal para llevar a cabo el proceso de intercambio utilizando el método de impregnación húmeda que muestra una alta eficiencia y minimiza la cantidad de residuos. Si bien existen diversos elementos referidos como catalizadores, se optó por el níquel debido a su bajo costo en comparación a metales raros como el platino o el rutenio; esta consideración económica, en el proceso total, vuelve viable el proceso de creación de catalizadores de zeolita mediante el intercambio catiónico de los iones sodio (Na) por cationes níquel (Ni). en este trabajo presenta una posible solución mediante la degradación fotocatalítica del fármaco ciprofloxacino al ser expuesto a nanopartículas de níquel soportadas en la estructura porosa de la Zeolita 13X-HP.

### 5. Hipótesis

Los parámetros físicos y químicos de la zeolita tipo X, como lo son el tamaño de poro y relación molar Si/Al, facilitan su capacidad para intercambio catiónico, permitiendo que los iones sodio sean intercambiados por cationes níquel de manera rápida y efectiva. Debido a su gran área

superficial, la generación de nanopartículas en sus canales y superficie no afectará de manera considerable su desempeño como soporte catalítico. Finalmente, al exponer a la zeolita intercambiada con níquel al ciprofloxacino se espera una degradación mayor al 50%, esto por la alta concentración de nanopartículas de níquel en los poros de la zeolita.

## 6. Objetivos

### 6.1 Objetivo general

- Intercambiar el catión sodio de la estructura por cationes de níquel en los canales de la estructura, para cuantificar y cualificar las propiedades físicas y químicas de las zeolitas comerciales 13X-HP, antes y después, como estructura cristalina, fórmula elemental, composición química, relación molar Si-Al, tamaño de poro, área específica, morfología y topografía de las partículas, mediante diferentes técnicas de caracterización para conocer la efectividad del intercambio y su viabilidad como soporte catalítico para la degradación fotocatalítica del fármaco ciprofloxacino en una solución acuosa.

### 6.2 Objetivos específicos

- Analizar la estructura cristalina de la zeolita sintética EniSorb 13X-HP(Z13X) mediante difracción de rayos X (DRX) para comprobar la existencia del arreglo tipo Faujasita, correspondiente con la clasificación X.
- Determinar la composición química y fórmula general de la zeolita EniSorb 13X-HP(Z13X) por análisis de fluorescencia de rayos X y espectroscopia de dispersión de energía de rayos X, para conocer la cantidad de sodio disponible para intercambio.
- Evaluar las isotermas, área superficial, volumen y tamaño de poro de la Zeolita Enisorb 13X-HP(Z13X) mediante el análisis de propiedades texturales BET, conociendo así su viabilidad como soporte fotocatalítico.
- Determinar las bandas de absorbancia en la zeolita Z13X, mediante Espectroscopía Infrarroja y Raman para evaluar la aparición de nuevas bandas de absorción después del proceso de impregnación húmeda.
- Identificar las bandas de absorbancia en el espectro electromagnético UV-visible mediante espectroscopía UV-Vis, para evaluar la aparición de nuevas bandas de absorción después del proceso de impregnación húmeda.
- Conocer la morfología y tamaño de las partículas de la zeolita Z13X mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), para establecer una imagen y distribución previa al proceso de impregnación húmeda.
- Determinar las capacidades de absorción de la zeolita Z13X, mediante TGA y DTA para conocer su porcentaje de hidratación.
- Intercambiar los cationes en la estructura de la zeolita Z13X, por el método de impregnación húmeda para obtener una zeolita con iones níquel en su fórmula general y partículas de níquel en su área superficial.
- Evaluar la eficacia del intercambio catiónico mediante el análisis, de las soluciones usadas durante la impregnación húmeda, por ICP.

- Fomentar la formación de nanopartículas de óxido de níquel en la superficie de la zeolita mediante la calcinación a 400°C de la zeolita intercambiada para obtener un semiconductor capaz de realizar la fotocatalisis.
- Repetir las técnicas de caracterización realizadas a la muestra Z13X para comparar los nuevos datos obtenidos, evaluando así la eficacia del proceso de impregnación húmeda y creación de nanopartículas de óxido de níquel.
- Exponer la zeolita 13X-HP impregnada con nanopartículas de níquel a una solución con ciprofloxacina para evaluar su viabilidad como soporte fotocatalítico en la degradación del fármaco mediante el análisis de las soluciones, a diferentes tiempos, por técnica UV-Vis.

## 7. Metodología.

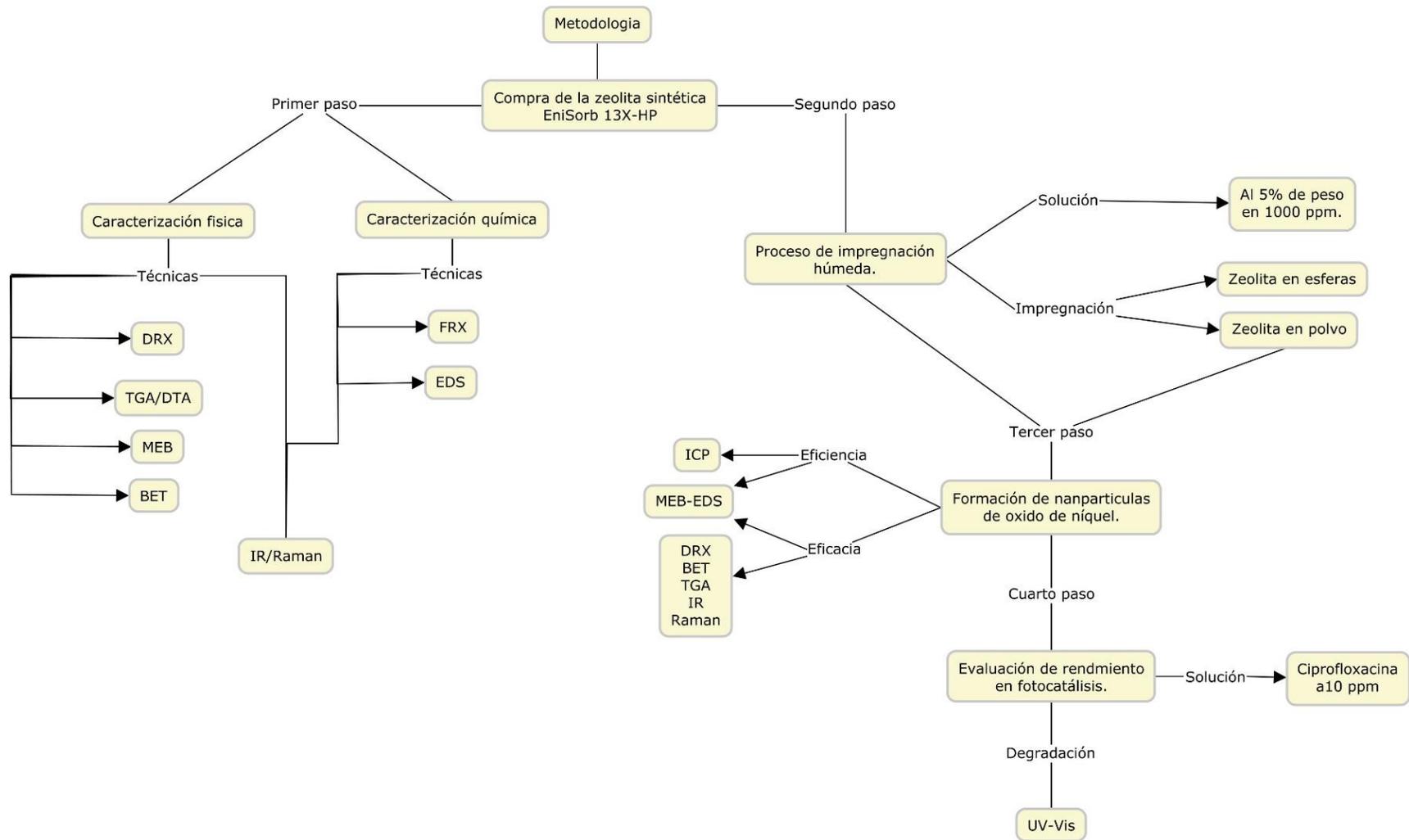


Figura 4. Diagrama de flujo del proceso realizados.

Se adquirió la zeolita tipo X de Asia, específicamente de la empresa China “Pingxiang Gophin Chemical Co., Ltd” que la proporcionó en un bulto de 25kg bajo el nombre “EniSorb 13X-HP Tamiz molecular”. Este producto es utilizado en concentradores de oxígeno y el catión intercambiable presente es sodio.

Para el método de intercambio, la revisión bibliográfica llevó a optar por impregnación húmeda, en el cual se sumerge a la zeolita en una solución iónica del catión a intercambiar. La elección de este método fue debido a la facilidad en la preparación de una solución iónica, la rápida adquisición de los reactivos necesarios y una generación mínima de desechos, siendo estos mayormente agua.

Finalmente, la caracterización física y química se realizó en zeolita sin proceso, después de haber sido intercambiada, y calcinada, para establecer la relación causal de los datos obtenidos. Las técnicas utilizadas fueron: Microscopía Electrónica de Barrido con espectrometría de rayos X por energía dispersiva (MEB-EDS), Difracción de rayos X (DRX), Fluorescencia de Rayos X (FRX), Espectroscopía de absorción infrarroja (IR), Espectroscopía Raman, Análisis BET, Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP), Análisis termogravimétrico (TGA), Análisis térmico diferencia (DTA) y Absorción electromagnética UV-Vis.

## 7.1 Zeolita 13X.

En primera instancia se manipuló la zeolita en su presentación original, esferas de 500 $\mu$ m (+/-10  $\mu$ m), posteriormente, para el análisis con diversas técnicas, se molió en un mortero de ágata hasta obtener un tamizado de 100 hasta 400 mallas; el polvo obtenido se deshidrató durante dos horas a 200°C y fue utilizado para todas las técnicas y métodos siguientes.

Como última adición al desarrollo de los experimentos se deshidrató la zeolita en una termobalanza marca Ohaus modelo mb90, la cual utiliza charolas de aluminio como soporte, a una temperatura de 200°C en tiempos de 1, 2 y 3 horas. También se deshidrató la zeolita en vacío para realizar una comparativa de la masa perdida, y con ello se descartó el uso de vacío para ahorrar tiempo debido a que no presentó una diferencia significativa.

## 7.2 Intercambio por impregnación húmeda.

El método de impregnación húmeda se realizó introduciendo a la zeolita deshidratada en una solución iónica de níquel a temperatura ambiente. La solución iónica se preparó con agua desionizada y nitrato de níquel hexahidratado ( $\text{Ni}\{\text{NO}_3\}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) de la marca J. T. Baker, con un 99% de pureza, y peso molecular de 290.7936 uma (g/mol). La concentración fue de 5% en masa de níquel con respecto a la zeolita, acorde a la bibliografía (Wei, Haije, et al., 2020; Wei, Kumar, et al., 2020). En la ecuación 1, 2 y 3 se muestran los pasos seguidos para determinar los valores de masa de níquel y agua desionizada para preparar la solución iónica a 1000ppm. Adicionalmente al proceso, se hizo una simulación en el software Hydra Medusa y se obtuvo un diagrama de equilibrio para el nitrato de níquel, el cual arrojó que los iones  $\text{Ni}^{2+}$  son estables en pH inferior a 6.5, superando este valor se encuentran partículas de hidróxido de níquel ( $\text{NiOH}$ ),

por lo que se preparó una solución 1M de ácido nítrico para controlar el pH; la selección de este ácido fue con el fin de no interferir con los iones de la solución.

*Ecuación 1*

$$5g \text{ Zeolita} = 100\% \text{ masa} \therefore \text{masa Ni} = \frac{15g \times 5\% \text{ masa Ni}}{100\%} \quad \text{Masa Ni} = .75g = 750mg \text{ Ni}$$

*Ecuación 2*

$$750 \text{ mg Ni} \times \frac{1L}{1000mg} = .75 L = 750 \text{ ml}$$

*Ecuación 3*

$$.75g \text{ Ni} \times \frac{1Mol \text{ Ni}}{58.6934g \text{ Ni}} \times \frac{290.7936g \text{ Ni(NO}_3)_2 * 6H_2O}{1Mol \text{ Ni(NO}_3)_2 * 6H_2O} = 3.715839g \text{ Ni(NO}_3)_2 * 6H_2O$$

Para este proceso se utilizó la zeolita en su estado original de empaque, esferas de 0.5mm de diámetro, reunidas en una malla de nylon con apertura de 100 micras, sumergiendo totalmente la zeolita; la solución se mantuvo en agitación magnética constante durante 24 horas a una velocidad de agitación suficiente para que líquido se moviera, como se muestra en la figura 5A. El pH de la solución vario de 4.5 a 7.5 en cuanto se introdujo la zeolita, por lo que fue controlado a un valor de 4 agregando ácido nítrico 1M.

Al mismo tiempo se hizo un intercambio utilizando zeolita en polvo que se obtuvo a partir de la pulverización de las esferas con un mortero de ágata hasta que pasara por la malla 400, apertura de 37 micrómetros. Este polvo fue agregado directamente en la solución iónica creando un coloide que se mantuvo en agitación para evitar que las partículas precipitaran, el sistema se muestra en la figura 5B. De igual manera el pH fue controlado agregando 100ml de ácido nítrico 1M.

Ambos intercambios se realizaron con una cantidad de 15 gramos de zeolita en 750 ml de solución iónica de níquel a 1000 ppm; las muestras tomadas fueron cada hora, durante las 24 horas que duró el experimento, iniciando en la hora 0 que sería la solución iónica inicial.

Finalizadas las 24 horas la zeolita se colocó en un sistema ensamblado de filtrado por vacío con papel microporo de .45µm, como lo muestra la figura 6. Una vez terminado el proceso, se colocó un matraz Erlen Meyer limpio para lavar la zeolita, agregando 50 ml de agua desionizada y midiendo con un conductímetro TDS-3, el agua filtrada; en total se requirieron 3 lavados para lograr la concentración inicial del agua desionizada (~9ppm). El papel microporo donde se depositó la zeolita se ingresó en la termobalanza Ohaus mb90, a 90°C durante 2 horas para secar la zeolita; finalmente se pesaron dos gramos de esa zeolita y se calcinaron a 400°C durante dos horas para promover la formación de partículas de óxido de níquel.

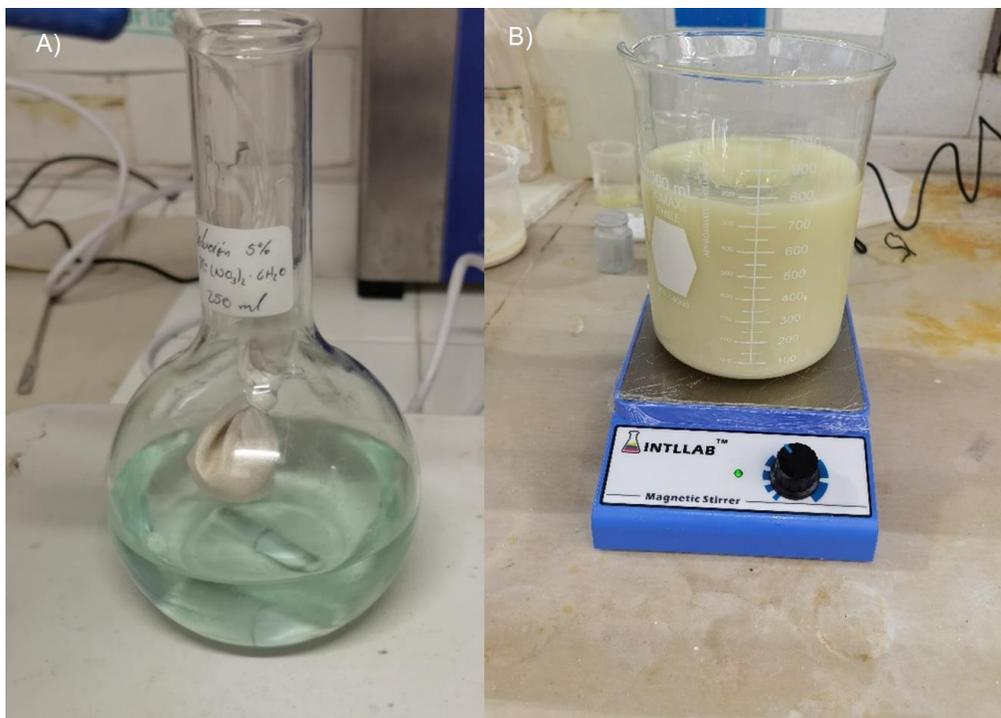


Figura 5. A) Intercambio de zeolita 13X en esferas; B) Intercambio de zeolita 13X en polvo.



Figura 6. Ensamble para recuperación de la zeolita 13X intercambiada, utilizando vacío y papel microporo.

### 7.3 Caracterización física y química.

Las muestras evaluadas fueron en presentación de polvo, para esto las esferas se disminuyeron en un mortero de ágata y posteriormente tamizadas hasta un tamaño de -400 mallas ( $<35 \mu\text{m}$ ). La zeolita sin proceso se secó a  $200^\circ\text{C}$  durante dos horas, la zeolita impregnada con níquel refirió dos procesos, una muestra se trató en secado a  $90^\circ\text{C}$  para evitar la formación de óxidos, otra fue calcinada hasta  $400^\circ\text{C}$  para promover la formación del óxido de níquel. Para los tres procesos los polvos fueron almacenadas en bolsas plásticas herméticas para evitar la absorción de agua.

A partir de estos procesos las muestras fueron catalogadas de la siguiente manera, Zeolita EniSorb 13X-HP secada a  $200^\circ\text{C}$  como Z13X, Zeolita 13X impregnada y secada a  $90^\circ\text{C}$  como Z13XNiS/C y Zeolita 13X impregnada y calcinada a  $400^\circ\text{C}$  como Z13XNiC.

#### 7.3.1 Difracción de rayos X (DRX).

Se utilizó un difractómetro marca INEL modelo Equinox 2000 en condiciones de: 20 mA de corriente, 30 kV de voltaje, distancia entre los canales de  $0,03 2\theta$  y una fuente de irradiación de cobalto con longitud de onda  $\lambda = 1.789010 \text{ \AA}$ , el tiempo de exposición fue de 1 hora en la muestra Z13X y de 30 min para las muestras Z13XNiC. Ambas muestras fueron analizadas en presentación de polvo agregando la cantidad necesaria para cubrir el portamuestras. Los espectros de las muestras obtenidos fueron analizados con el programa Match 8.

#### 7.3.2 Espectroscopía Infrarroja y Raman.

Las mediciones de absorbancia en el espectro infrarrojo se hicieron un espectrofotómetro frontier marca PerkinElmer por ATR y los espectros de absorbancia Raman se recolectaron en un equipo PerkinElmer Spectrym GX NIR FT-Raman, a una potencia de 40 mW. Las muestras Z13X, Z13XNiS/C y Z13XNiC, fueron evaluadas en polvo.

Para ambas mediciones las zeolitas llevaron un proceso de secado a  $90^\circ\text{C}$  y sellado hermético para evitar la hidratación de las muestras y que los espectros obtenidos se vieran afectados por moléculas de agua.

#### 7.3.3 Microscopía Electrónica de Barrido y Análisis de energía dispersiva por rayos X (MEB-EDS).

El equipo utilizado fue un microscopio de la marca JEOL modelo IT 300 con un detector EDS marca X-MAX de la casa Oxford Instruments a un voltaje de 20keV. Las muestras fueron montadas en un barril de cobre con dimensiones de 1cm de diámetro x 1 cm de alto, el cual fue cubierto en una de sus bases con cinta de grafito de doble cara para impregnar la muestra, como se muestra en la figura 7. La muestra fue recubierta con oro durante 3 min, a excepción de la

muestra del intercambio dos la cual fue cubierta con grafito, para mejorar la conductividad y obtener mejores imágenes.

La primera muestra analizada fue la zeolita “Eni-Sorb 13X-HP” sin proceso de intercambio, de la cual se montaron 3 muestras diferentes, las esferas quebradas parcialmente con un mortero de ágata, y el polvo tamizado en -100 y -400 mallas. Las siguientes muestras analizadas fueron la zeolita intercambiada 24 horas en esferas y polvo del segundo intercambio, secadas a 90°C, y finalmente la zeolita calcinada a 400°C por dos horas.

La zeolita en polvo montada sobre la cinta de grafito fue sopleteada con aire comprimido durante 1 minuto para desprender las partículas que no estuvieran bien adheridas, esto porque el microscopio es de alto vacío y una partícula liberada en la cámara sellada podría ocasionar desperfecto en el mismo.

Finalmente, para el análisis por EDS se seleccionan cristales al azar que fueran homogéneos y aquellos cuya morfología era diferente, en un total de 7 microanálisis por muestra además de un mapeo de toda la muestra para visualizar la distribución de los átomos.



*Figura 7. Barra de cobre cubierta en la cara superior por cinta de grafito (modelo de montaje para todas las muestras).*

#### 7.3.4 Análisis térmico TGA y DTA

Los crisoles utilizados fueron de alúmina de alta pureza y 75 microlitros de volumen. Antes del primer procedimiento se sumergieron en solución piraña (ácido sulfúrico más peróxido de

hidrogeno en relación 4:1) durante 120 horas a temperatura ambiente; para los siguientes procesos solo de dejaron sumergidos durante 24 horas.

Las muestras Z13X, Z13XNiS/C y Z13XNiC fueron expuestas al ambiente durante 24 horas antes del experimento para evaluar la capacidad de absorción de agua antes y después del proceso de impregnación húmeda. Para las evaluaciones se utilizaron 5mg de muestra en polvo en atmosfera inerte de argón y con una rampa de calentamiento de 5°C por minuto, comenzando en 25°C y terminando en 900°C; finalmente, la obtención de la derivada de los datos crudos se hizo con el software Origin 9, mismo que fue utilizado para las gráficas.

### 7.3.5 Espectrometría de Masa con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP).

El equipo utilizado fue un "Optima 8300" de la marca PerkinElmer. Las muestras evaluadas fueron preparadas al momento del intercambio reduciendo la concentración inicial a 25ppm en matraces de 25 ml, siguiendo la ecuación 4, aforados con agua destilada; este valor se mantuvo para todas las muestras del primer intercambio, y se reajusta cambiando los valores de ppm, para los siguientes intercambios. Cada muestra fue guardada en viales de cristal de 10 ml, previamente esterilizados sumergiéndolos en ácido clorhídrico 1M durante 24 horas y lavados con agua y jabón, para después ser enjuagados con agua destilada y secados.

La curva de calibración utilizada fue de 5 puntos, 5ppm, 15ppm, 25ppm, 35ppm y 45ppm, para los elementos Silicio (Si), Aluminio (Al), Sodio (Na) y Níquel (Ni), utilizando un estándar de 1000ppm. El método consistió en preparar una solución de 50mL a 45 ppm, en la ecuación 5 se muestran los mililitros necesarios de cada estándar para preparar dicha solución; obtenida esta solución en las ecuaciones 6 a 9 se calcula la cantidad en mililitros a tomar del matraz a 45ppm para obtener cada punto de la curva. La curva de calibración se reservó en viales de cristal lavados del mismo modo que los de las muestras.

*Ecuación 4*

$$\frac{25mg}{1L} \times \frac{1L}{1000mg} \times .025L = 625 \times 10^{-6}L \times \frac{1000mL}{1L} = .625ml \times \frac{1000\mu L}{1mL} = 625\mu L$$

*Ecuación 5*

$$\frac{45mg}{1L} \times \frac{1L}{1000mg} \times .05L = .0045L \times \frac{1000mL}{1L} = 2.25mL$$

*Ecuación 6*

$$\frac{35mg}{1L} \times \frac{1L}{45mg} \times .025L = .0194L \times \frac{1000mL}{1L} = 19.44mL$$

Ecuación 7

$$\frac{25mg}{1L} \times \frac{1L}{45mg} \times .025L = .01388L \times \frac{1000mL}{1L} = 13.89mL$$

Ecuación 8

$$\frac{15mg}{1L} \times \frac{1L}{45mg} \times .025L = .00833L \times \frac{1000mL}{1L} = 8.34mL$$

Ecuación 9

$$\frac{5mg}{1L} \times \frac{1L}{45mg} \times .025L = .002778L \times \frac{1000mL}{1L} = 2.78mL$$

### 7.3.6 Fluorescencia de Rayos X (FRX).

Esta técnica se utilizó para establecer la relación Si/Al de la zeolita sintética y para calcular la fórmula general, para ello se envió una muestra en polvo tamizado a malla -400 (<34µm), como lo pedían las especificaciones previas, de la zeolita sintética “EniSorb 13X-HP” sin proceso al Laboratorio Nacional de Geoquímica y Mineralogía en la Universidad Nacional Autónoma de México, y caracterizadas en el Laboratorio de Fluorescencia de Rayos X, por análisis cuantitativo de elementos mayoritarios en muestra fundida utilizando un equipo RIGAKU.

El análisis de elementos mayoritarios se realizó en muestras fundidas con una dilución al 10%, empleando como fundente una mezcla de TBL:MBL 1:1, como agente liberante se adicionaron 50µL de una solución de Lil formada con 250g/L. La obtención de pérdida por calcinación se hizo calentando 1g de zeolita sintética “EniSorb 13X-HP” en base seca a 950°C por 1 hora, midiendo posteriormente la pérdida de masa en porciento.

### 7.3.7 Propiedades texturales BET.

Se analizó la zeolita sintética “EniSorb 13X-HP” sin proceso, secada a 200°C, para medir área superficial, volumen y tamaño de poro mediante la absorción de nitrógeno líquido. Se repitió el mismo estudio para la zeolita sintética “EniSorb 13X-HP” intercambiada con iones níquel y calcinada a 400°C. Para ambas muestras se utilizó un equipo NOVA 4200e de la marca Quantachrome, ubicado en el Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada perteneciente al Instituto Politécnico Nacional; el tiempo de evaluación fue de 16 horas.

Las muestras enviadas fueron previamente secadas a 90°C durante dos horas y selladas herméticamente.

### 7.3.8 Espectroscopía UV-Vis.

Se analizaron muestras de zeolita sintética “EniSorb 13X-HP” sin proceso y calcinada a 400°C que fueron enviadas al Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada del Instituto Politécnico Nacional, en presentación de polvos tamizados en malla -400. Las mediciones fueron hechas con un equipo Cary 100 de la marca Shimadzu.

### 7.3.9 Evaluación fotocatalítica

Para los análisis de degradación fotocatalítica se utilizó el medicamento ciprofloxacina de marca genérica; se prepararon 100 ml de solución a 10ppm de ciprofloxacina y se agregaron 5 miligramos de la muestra Z13X y Z13XNiC. Los ensayos en luz ultravioleta se realizaron con una lampara tipo pluma de la marca “Pen” con potencia de 4.4 mW/cm<sup>2</sup>; para el análisis en luz visible se montó una lampara comercial de luz led con potencia de 3000 lúmenes. Durante el experimento se mantuvo la solución en agitación constante y en atmosfera de aire.

Se determinaron los porcentajes de degradación tomando como base los resultados obtenidos por UV-Vis y graficándolos acorde a la ecuación 10 (Ramírez-Aparicio et al., 2016).

*Ecuación 10.*

$$\% \text{ Degradación} = \frac{A_0 - A_f}{A_0} \times 100\%$$

## 8. Resultados y Discusión.

### 8.1 Fluorescencia de Rayos X de la Zeolita EniSorb 13X-HP (Z13X)

Se evaluó la muestra Z13X por fluorescencia de rayos x para determinar su composición química, los datos obtenidos se presentan en la tabla 1. La pérdida por calcinación se atribuye a moléculas de agua que corresponden de un 16-18% acorde a TGA y el 5% restante puede ser el aditivo orgánico utilizado como ligante para el proceso de peletización de la empresa fabricante. Con esto en cuenta se recalcularon los porcentajes para cada óxido quedando como lo muestra la tabla 2.

Tabla 1. Porcentajes de masa para la muestra Z13X obtenidos por FRX para elementos mayoritarios.

Componente	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PXC	Total
Masa (%)	38.09	25.07	13.63	0.07	0.44	0.007	1.32	0.62	0.1	0.09	20.54	100

Recalculando los valores de %masa para considerar únicamente la masa de la zeolita (sin agua ni ligante) se utilizó la ecuación 11 para obtener los valores en mol de los cationes presentes y así calcular la relación molar Si/Al y los moles disponibles para intercambio por cada gramo de zeolita.

Ecuación 11.

$$\left( \frac{\text{Masa del compuesto (g)} * \text{Peso molecular del elemento (g/mol)}}{\text{Peso molecular del compuesto (g/mol)}} \right) * \text{número de átomos del elemento} = \text{Masa del } \frac{\text{elemento}}{\text{cación}} \text{ (g)}$$

$$\frac{\text{Masa del elemento/cación (g)}}{\text{Peso molecular del elemento/cación (g/mol)}} = \text{cación (mol)}$$

Tabla 2. Porcentaje de masa para cada compuesto recalculado a 100% por FRX.

79.091≈100%				
Compuesto	% Masa	Masa del compuesto (g)	Masa elemento	miliMol del cación
SiO <sub>2</sub>	47.941	0.479	0.224	7.979
TiO <sub>2</sub>	0.092	0.001	0.001	0.012
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31.554	0.316	0.167	6.189
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.555	0.006	0.002	0.035
Mno	0.009	0.000	0.000	0.001
MgO	1.661	0.017	0.010	0.412
CaO	0.783	0.008	0.006	0.140
Na <sub>2</sub> O	17.158	0.172	0.127	5.537
K <sub>2</sub> O	0.136	0.001	0.001	0.014
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.111	0.001	0.000	0.008

En la tabla 1 se observa que existen otros cationes en la estructura, como manganeso, magnesio, calcio, potasio y hierro lo cual explica los pequeños corrimientos obtenidos por DRX.

Los valores porcentuales de masa indicados para los elementos manganeso, magnesio, calcio, potasio, fósforo, titanio y hierro se sumaron al sodio para considerarlo como único catión intercambiable y poder calcular los valores de níquel necesarios para las soluciones utilizadas en el proceso de impregnación húmeda.

A partir de los valores en mol del silicio y aluminio, se calculó la relación Si/Al que fue de 1.2891, lo cual concuerda con lo establecido por IZA data base para una zeolita tipo X;  $1 > \text{Si/Al} < 1.5$ . Tomando como punto de partida la relación silicio aluminio y una base de 384 oxígenos (IZA, 2022), se calculó la fórmula general de la zeolita EniSorb 13X-HP mediante iteraciones, hasta el cuarto dígito de la relación Si/Al, para formar tetraedros estables, obteniendo un valor de 108.12 átomos de silicio y 83.87 átomos de aluminio, terminando así la fórmula general como  $\text{Na}_{83.7}\text{Al}_{83.7}\text{Si}_{108.12}\text{O}_{384}$ . Observar que se despreciaron el resto de los cationes que presenta FRX esto para considerar una zeolita 100% pura y trabajar sobre ello para los cálculos de ICP, sin embargo, la diferencia que estos harían en la fórmula general no sobrepasa los 7 átomos menos de sodio. Es decir, un ERP < 8%.

La tabla 3 muestra los valores, en mol y gramos, esperados para el intercambio catiónico de 15 gramos de zeolita, considerando que se agregara el 5% en masa de níquel a la solución iónica utilizada en el proceso de impregnación húmeda. Debido a que el ion níquel trabaja con una valencia +2 se espera que se liberen 2 átomos de sodio por cada ion níquel intercambiado, es decir, el doble de moles sodio. La obtención de estos valores para el sodio indicaría que no hubo impregnación, en su lugar, todos los átomos de níquel fueron intercambiados en la estructura.

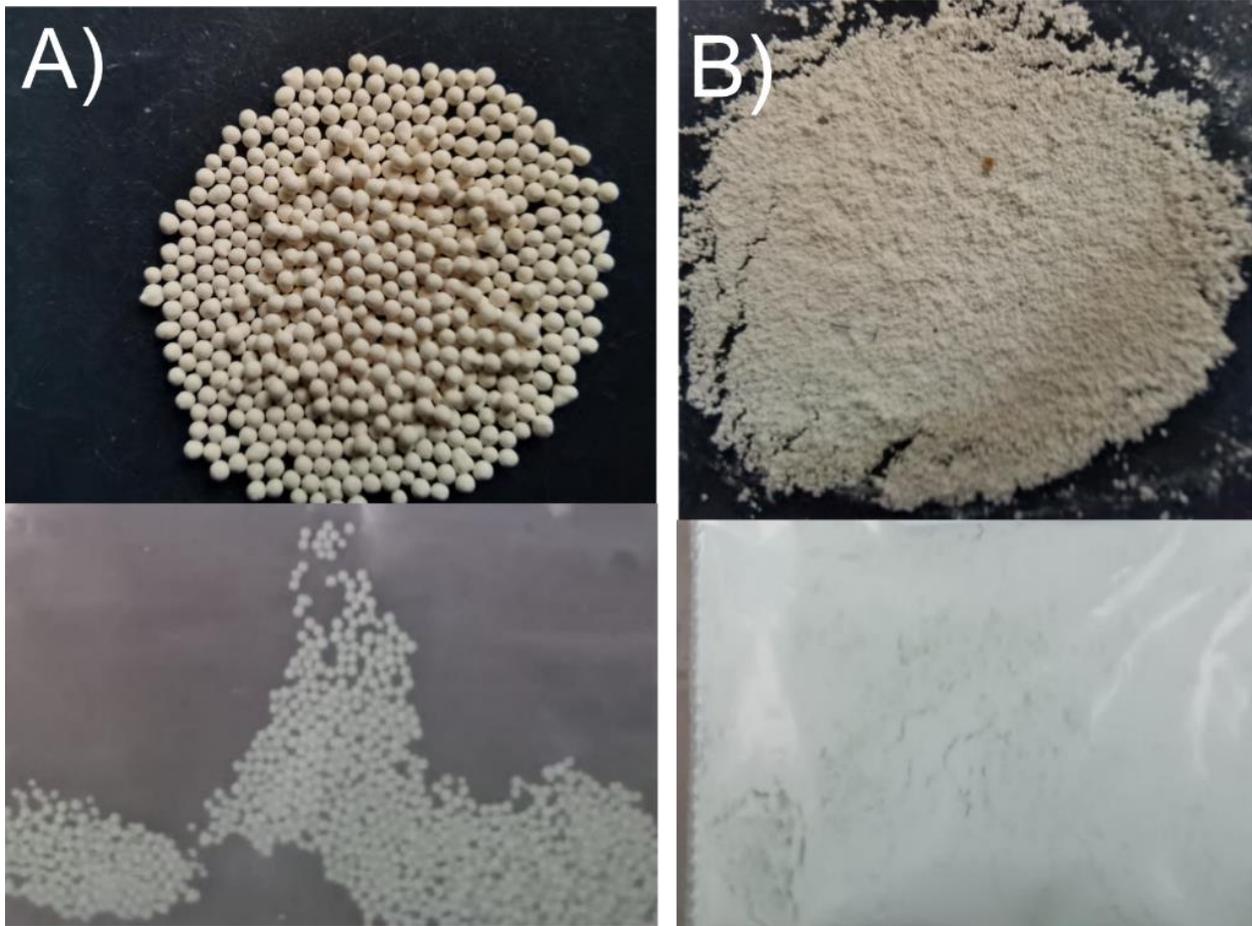
Tabla 3. Cálculo teórico de cantidad de moles de sodio esperados para un intercambio del 100% de moles de níquel disponibles en la solución iónica de impregnación húmeda.

<b>15 g Zeolita</b>			
<b>Elemento</b>	<b>Valencia</b>	<b>miligramos</b>	<b>miliMol</b>
<b>Ni</b>	<b>+2</b>	750.0000	12.7783
<b>Na</b>	<b>+1</b>	587.7527	25.5565
<b>Relación Si/Al</b>		1.2891	

## 8.2 Intercambio catiónico e impregnación de la Zeolita EniSorb 13X-HP con iones níquel.

En la figura 8A) se observa una comparativa entre la zeolita EniSorb 13X-HP en esferas, antes y después de ser impregnada e intercambiada, mostrando una clara coloración azul/turquesa en las esferas, siendo este el único cambio visible. Para el caso de la zeolita 13X en polvo, la figura 8B) muestra que la coloración es similar, notándose un azul/turquesa menos intenso, esto se

atribuye al tamaño de partícula (malla -400), igual que en su homónima, no existen otros cambios visibles.



*Figura 8. A) Zeolita 13X en esferas; B) Zeolita 13X en polvo.*

Finalmente, en la figura 9 se muestra ambas zeolitas, en esferas (A) y polvo (B), después de ser intercambiadas y calcinadas a 400°C, donde nuevamente se percibe en ambas un cambio en la coloración. Para el caso de la zeolita en esferas, algunas son de un tono marrón más oscuro que otras, esto se debe a una posible distribución heterogénea de los iones níquel por la superficie; a la par, la zeolita en polvo muestra un tono café más claro y homogéneo, nuevamente atribuido al tamaño de partícula. En ambos casos la coloración es debida al níquel, siendo azul en su estado como sal e hidróxido y café durante la fase de óxido (Dharmaraj et al., 2006a).

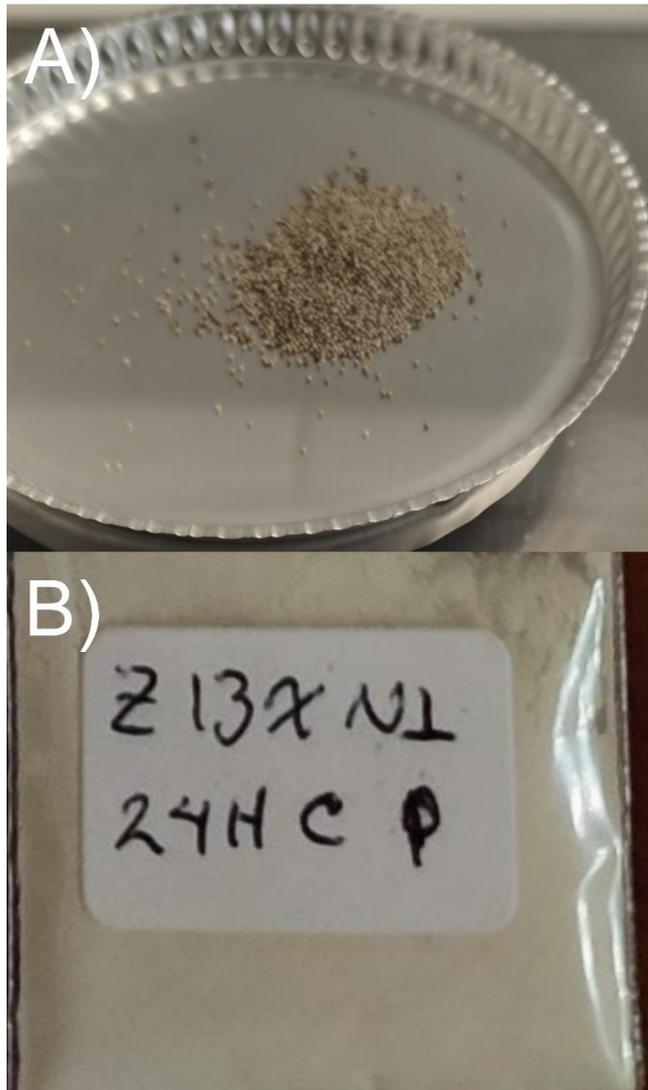


Figura 9. A) Z13XNiC en esferas, B) Z13XNiC en polvo.

### 8.3 Estudio cristalográfico de Difracción de rayos X en las muestras Z13X y Z13XNiC.

En la figura 10 se grafican los difractogramas trabajados en el software MATCH versión 8, se utilizó la base de datos de cerámicos. Para la muestra Z13X (Negro) se encontró una coincidencia con el archivo PDF 96-150-7215 (Faujasite  $Al_{71}Na_{71}Si_{121}$ ), en el cual se muestran los planos cristalinos correspondientes a los picos más intensos en el difractograma. Podemos notar un ligero corrimiento en los primeros dos picos, y reafirma el supuesto de que el porcentaje cristalino de la zeolita EniSorb 13X-HP no es del 100%; este desfase no presenta un problema para los

finos de este trabajo, debido a que la variación en la pureza, que es mínima, no afecta de forma significativa los valores de área superficial.

La muestra Z13XNiC (rojo), lo cual sugiere una posible deformación de la celda cristalina de la zeolita debido al intercambio de níquel y posterior calcinación. De igual manera se observa la presencia de 3 picos los cuales pueden corresponder a la fase de óxido de níquel, si bien estos prácticamente se traslapan con algunos picos de la zeolita, se puede apreciar su presencia en el desplazamiento que causan con respecto al difractograma de la muestra Z13X; los picos correspondientes se hayan a  $38^\circ$ ,  $44^\circ$  y  $64^\circ$  en  $2\theta$  (Dharmaraj et al., 2006b).

En comparativa, podemos notar que después de la impregnación los picos característicos de la estructura Faujasita se mantienen, pero con ciertos cambios en su posición e intensidad, y al mismo tiempo es evidente la formación del semiconductor óxido de níquel, obteniendo así un resultado satisfactorio del proceso de impregnación.

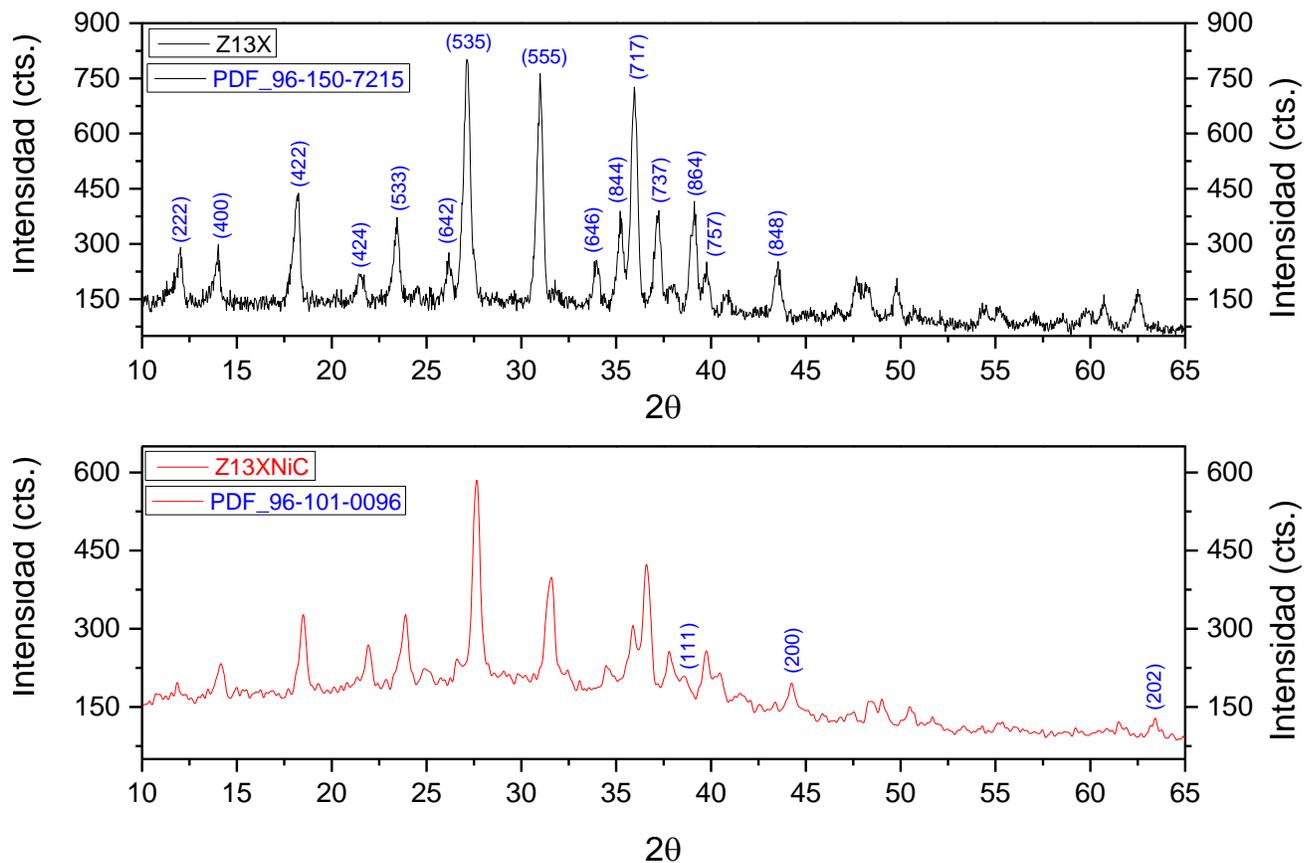


Figura 10. Difractogramas de las muestras Z13X y Z13XNiC con los picos de Bragg obtenidos por Match.

## 8.4 Análisis térmicos

### 8.4.1 Análisis Termogravimétrico (TGA) y Análisis Termogravimétrico Diferencial (DTA).

En la figura 11 se muestran los termogramas obtenidos para las muestras Z13X (negro), Z13XNiS/C (magenta) y Z13XNiC (rojo) y su respectiva derivada (línea azul). Para la muestra Z13X hubo una pérdida de 29.55% en masa, restando el 70.45%; la muestra Z13XNiS/C tiene valores similares perdiendo 29.21% en masa, quedando en 70.79% la muestra. Para ambos casos se atribuyen de un 18-20% de la pérdida a moléculas de agua absorbida, un 5% por ciento a materia orgánica proveniente del ligante orgánico utilizado al momento de dar forma esférica a la zeolita y el 4% restante a masa liberada por el colapso de la estructura cristalina a 800°C; esto de acuerdo con los valores de desorción obtenidos al realizar el proceso de secado a 200°C con la termobalanza Ohaus, así como lo indicado por los valores obtenidos en FRX y lo reportado por (Ma et al., 2014). Por otra parte, la muestra Z13XNiC tiene una pérdida total de 18.46% en masa, restando un 81.54%; este valor es congruente con lo obtenido en análisis BET, donde el volumen de poro se ve reducido, por lo que su capacidad de absorción de agua es menor, igualmente al haber sido calcinada a 400°C la materia orgánica del ligante se habría eliminado en el proceso; finalmente se atribuye el mismo 4% que en las otras muestras a los átomos de oxígeno liberados al momento de colapsar la estructura.

La derivada aplicada a cada termograma muestra los puntos de pérdida de masa máximos, siendo para todas las muestras de 2. Para el caso de la Z13X se obtienen en valores de 54°C y 136°C que significarían la liberación de agua absorbida y adsorbida respectivamente. En la muestra Z13XNiS/C estos valores aumentan hasta 61°C y 171°C, concordando con la disminución del tamaño de poro de la zeolita, así como la obstrucción de los canales por moléculas de hidróxido de níquel, requiriendo con ello mayor temperatura para lograr el proceso de desorción. Por último, en la muestra Z13XNiC no existe un máximo marcado entre los 50-60°C indica la disminución en la capacidad de absorción de la zeolita, mientras que el valor hallado a 141°C, 9°C mayor que la muestra Z13X, se debe a moléculas de agua adsorbida y el aumento en el valor es congruente por la obstrucción parcial de los canales y la disminución del volumen de poro.

## 8.5 Análisis de las soluciones utilizadas durante la impregnación húmeda con iones de níquel

### 8.5.1 Zeolita intercambiada en esferas (24 horas).

En la figura 16 se muestra la gráfica de intercambio perteneciente a la zeolita en esferas de la concentración de níquel en porcentaje y su equivalente en mol. Se observa que la solución presenta un equilibrio en la molaridad de los iones sodio y níquel a las 9 horas con 15 min y a una concentración de .00253 mol. Al momento de finalizado el experimento, la concentración de níquel disminuyó en un 94.6986% y la cantidad de sodio aumentó un 32.4965%. Al momento de

terminado el intercambio la curva no se ha estabilizado, indicando que el intercambio puede seguir después de 24 horas.

Un punto que analizar es que los átomos de níquel tienen una valencia de 2+ por lo que un intercambio completamente efectivo, de los iones níquel, mostraría un incremento del 200% en los iones sodio, sin embargo, el valor máximo de sodio en la solución indicaría que solo el 16% de los iones níquel fueron intercambiados en centros reactivos y el 78% restante están depositados en la superficie de la zeolita.

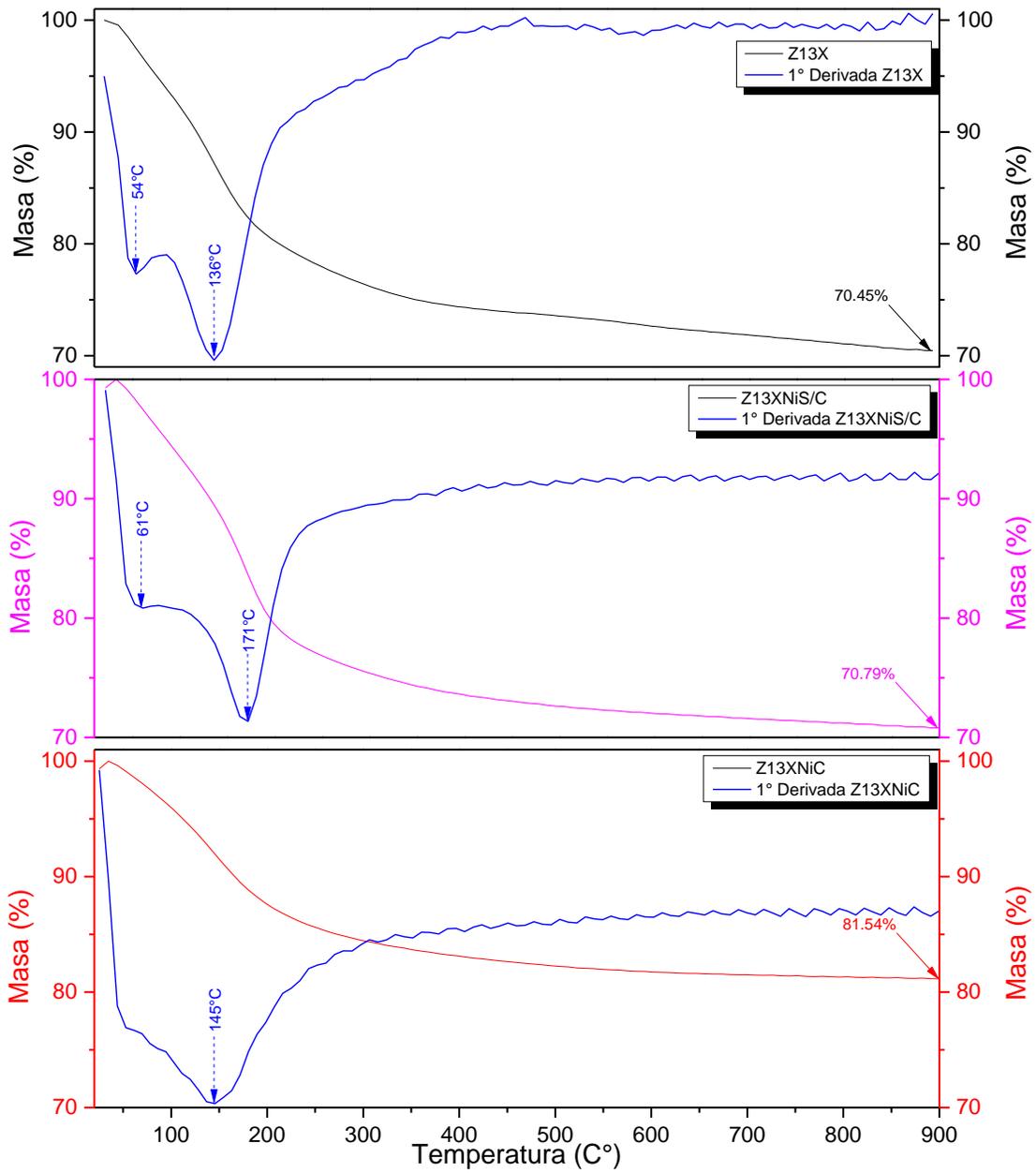


Figura 11. Termograma y su primera derivada obtenidos para las muestras Z13X, Z13xNiS/C y Z13XNiC

## Zeolita intercambiada en Esferas

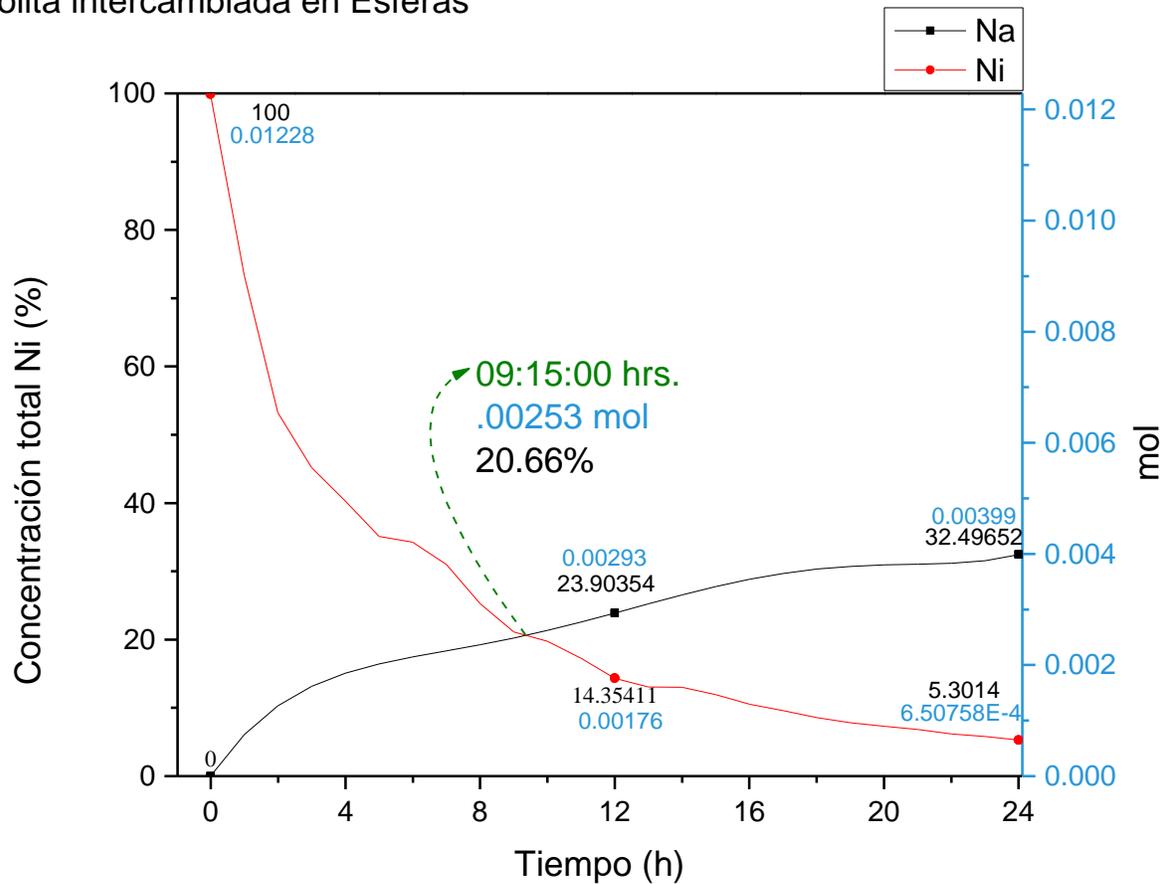


Figura 12. Gráfico de los resultados obtenidos por ICP en el intercambio catiónico por iones níquel en la zeolita EniSorb 13X-HP, en presentación de esferas.

### 8.5.2 Zeolita intercambiada en polvo (24 horas).

En la figura 17 se muestra la gráfica de intercambio de iones sodio por cationes níquel en la zeolita 13X en porcentaje y mol contra el tiempo. Lo primero a destacar con respecto a la zeolita en esferas es que el tiempo necesario para el equilibrio molar de la solución es mucho menor siendo de 44 minutos y 59 segundos, a una concentración de .00335 mol. Una vez finalizado el experimento, el níquel disminuyó en un 98.6948% su concentración inicial y el sodio aumentó en 41.1105% su concentración, un 4% y 9% más, respectivamente, que con la zeolita en esferas. El comportamiento en la curva de níquel indica que ya no hay cambios en su concentración, mientras que la de sodio podría presentar aún ligeras modificaciones más allá de las 24 horas.

## Zeolita intercambiada en polvo

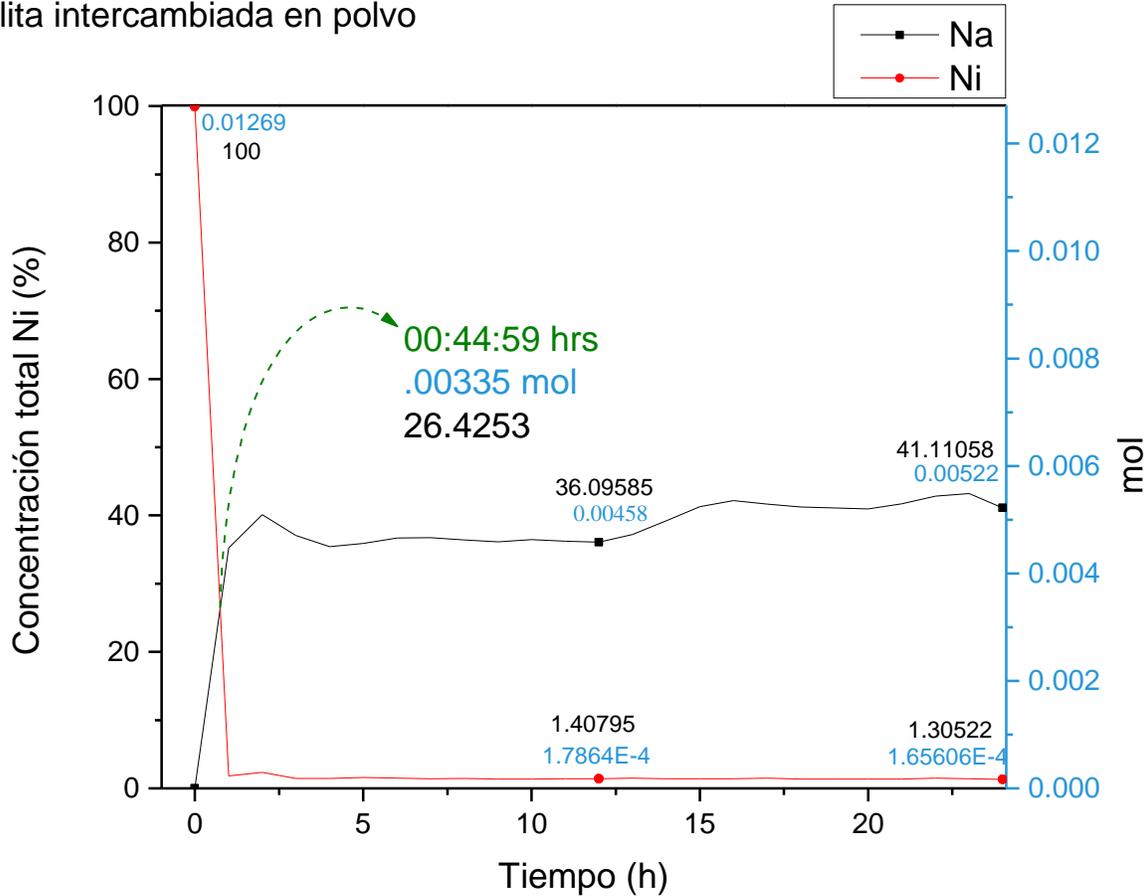


Figura 13 Gráfico de los resultados obtenidos por ICP en el intercambio catiónico por iones níquel en la zeolita EniSorb 13X-HP, en presentación de polvo.

Finalmente, en la figura 27 A) se muestra la cantidad total de intercambio catiónico efectivo en la zeolita en polvo y en esferas, siendo de 21.67% y 16.46% respectivamente, esto indica que más del 70% de los iones níquel se impregnan en la superficie y poros de la zeolita. En la figura 27 B) se muestra la cantidad total dispuesta de níquel y la obtenida de sodio, para un intercambio 100% efectivo acorde a los resultados obtenidos por FRX; cuando se agregó un 26.453% de los moles de níquel necesarios, se obtuvo un intercambio del 4.368% de los moles sodio disponibles para la zeolita en esferas, para la zeolita en polvo se agregaron 27.471% de los moles necesarios de níquel y se obtuvieron 5.664% moles de sodio.

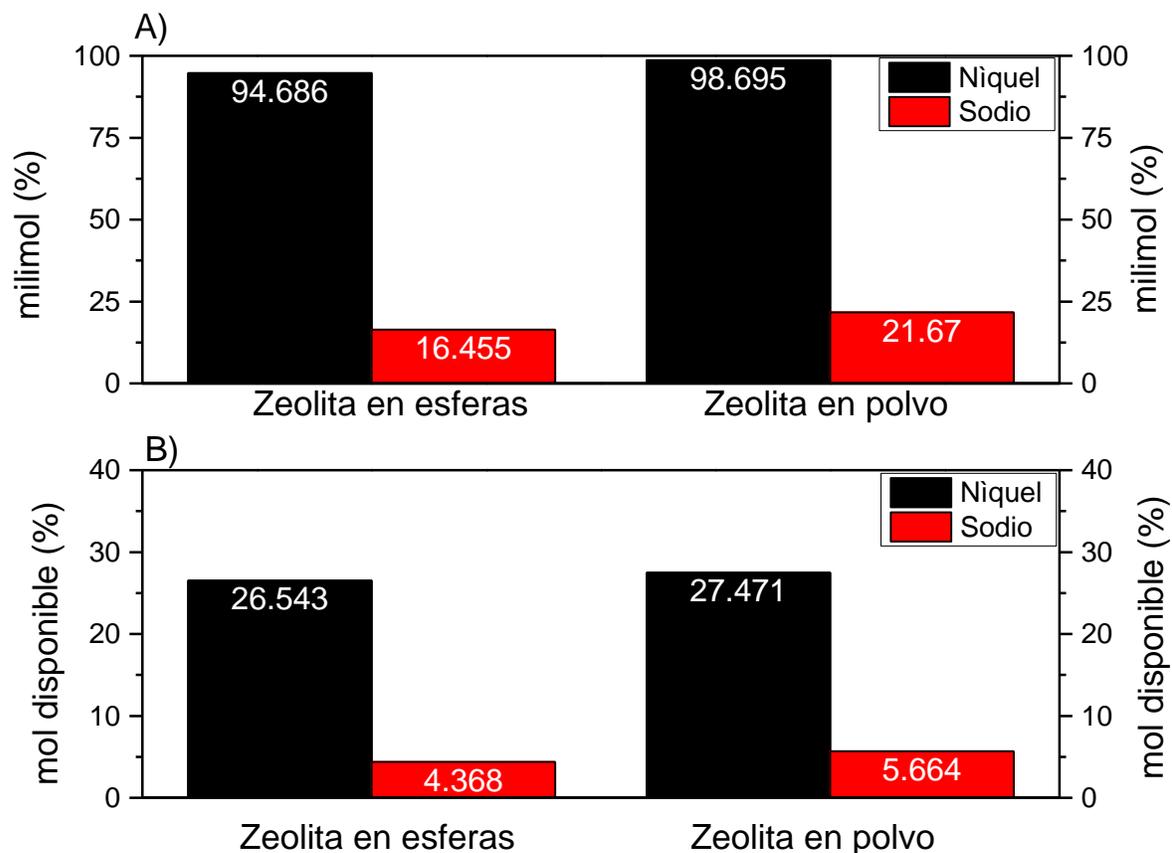


Figura 14. A). Porcentaje en milimol de la obtención de sodio en comparación de los iones níquel disponibles. B) Porcentaje en milimol de los iones obtenidos de sodio para un intercambio del 100% en comparación de los cationes níquel disponibles.

## 8.6 Espectrometría Infrarroja y Raman de las muestras Z13X, Z13XNiS/C y Z13XNiC

En la figura 18 podemos observar los patrones superpuestos para la zeolita 13X hidratada (negro) y la muestra Z13X (negro). Lo primero que se aprecia es que los picos continúan correspondiéndose en cuanto a longitud de onda, sin embargo, el porcentaje de transmitancia se ve afectado por las moléculas de agua absorbidas por esta. Se distinguen 5 bandas de absorbancia en el rango 400-1000  $\text{cm}^{-1}$ , y dos bandas más, visibles solo en la zeolita seca, en 1648 y 1746  $\text{cm}^{-1}$  que pertenecen a enlaces T-O-H, y la pequeña elevación visible cerca de 3500  $\text{cm}^{-1}$  pertenece a enlaces H-O (Lakhera et al., 2015). Las bandas presentes en ambos espectros se corresponden del siguiente modo: 1) Vibración del enlace T-O (donde T= Si o Al) en 451 $\text{cm}^{-1}$ ; 2) Vibración del anillo doble de la zeolita (DR6 para la zeolita 13X) en 567  $\text{cm}^{-1}$ ; 3) Extensiones

simétricas de la estructura interna del tetraedro ( $\leftarrow\text{O-T-O}\rightarrow$ ) en  $666\text{ cm}^{-1}$  y externas del tetraedro en  $755\text{ cm}^{-1}$ ; finalmente, 4) Extensión asimétrica entre tetraedros en  $962\text{ cm}^{-1}$ .

La figura 19 muestra una comparativa de los espectros obtenidos para las muestras Z13X, Z13XNiS/C y Z13XNiC. No hay aparición de bandas de absorción nuevas, a excepción del espectro de la zeolita intercambiada y secada a  $90^\circ\text{C}$  donde se puede apreciar la pequeña aparición de un pico menos intenso en  $900\text{ cm}^{-1}$ , atribuido a un cambio en la polarización de las vibraciones Si-O-Si por la introducción de iones níquel (Chen et al., 2016a), y una elevación más pronunciada en  $3500\text{ cm}^{-1}$  debido al aumento de vibraciones O-H por las moléculas de hidróxido de níquel. No se hayan bandas de absorbancia pertenecientes al níquel debido a que estas se presentan en el espectro lejano ( $300\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ ), por lo cual se buscaron en espectroscopía Raman.

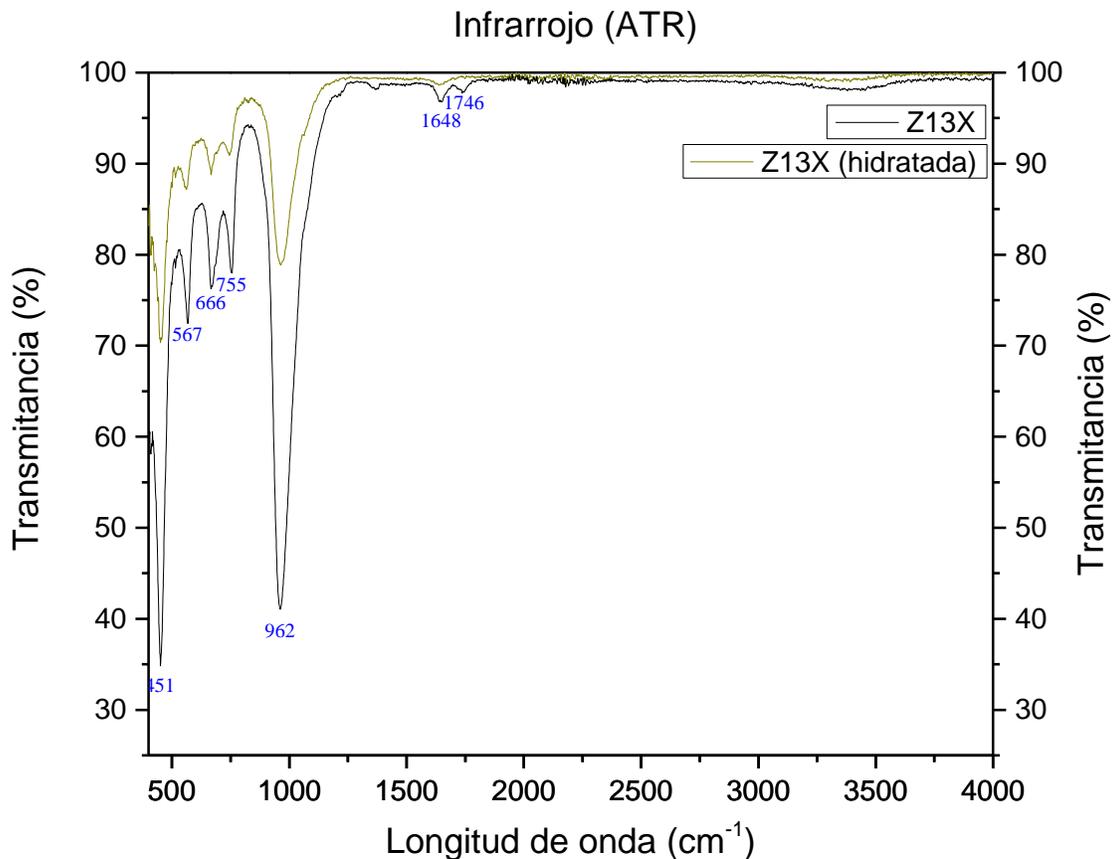


Figura 15. Espectro de absorbancia infrarroja de la muestra Z13X y secada a  $200^\circ\text{C}$ .

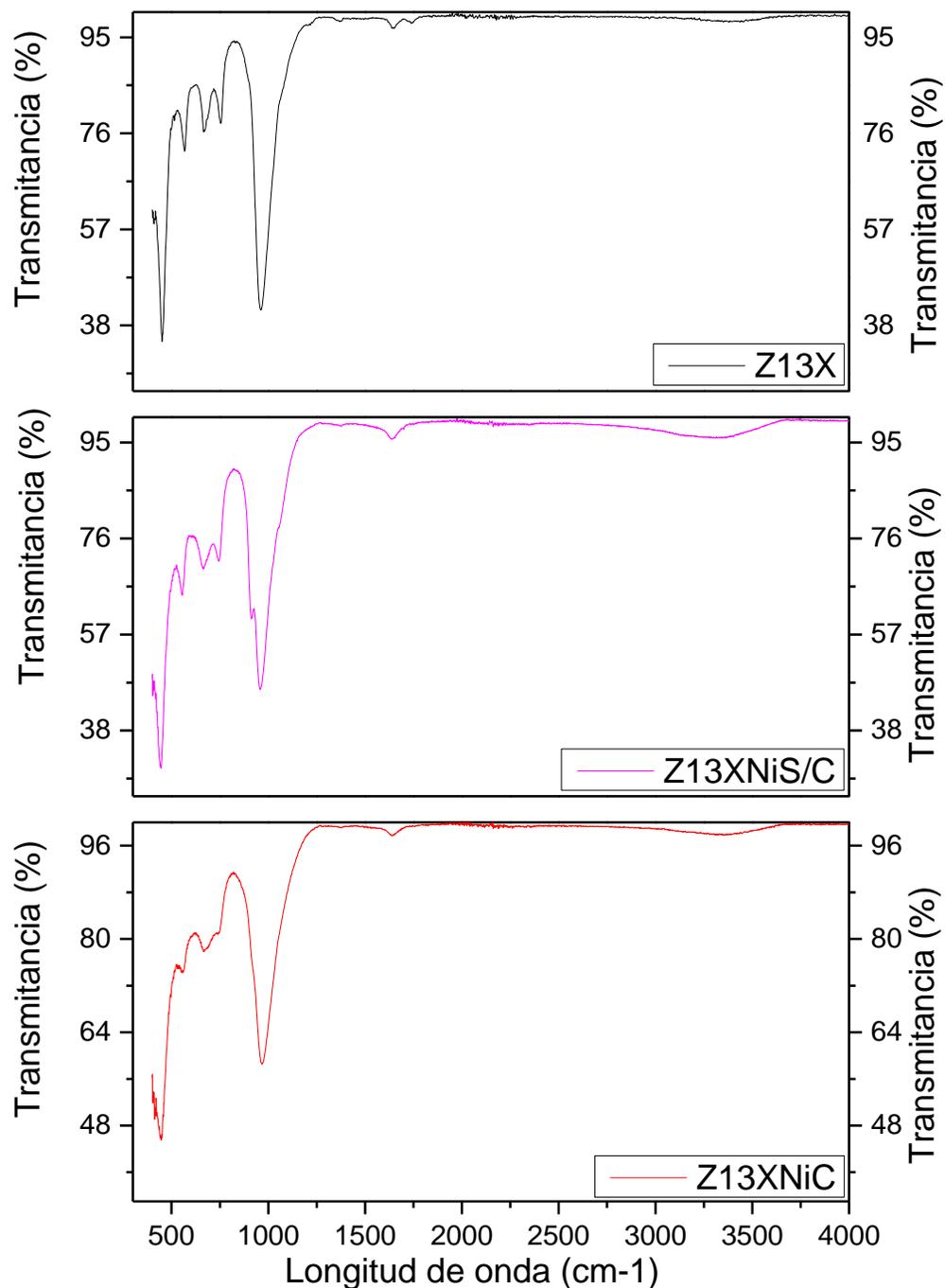


Figura 16. Espectro de absorbanza infrarrojo de las muestras de zeolita EniSorb 13X-HP en todos los procesos.

La figura 20 muestra las bandas de absorbanza obtenidas por espectroscopía Raman. Las bandas obtenidas a 202 cm<sup>-1</sup>, 209 cm<sup>-1</sup> y 219 cm<sup>-1</sup> corresponden a las vibraciones D6R (Rubim & Sala, 1980), y las bandas en 310 cm<sup>-1</sup>, 430 cm<sup>-1</sup>, 384 cm<sup>-1</sup> y 368 cm<sup>-1</sup> se atribuyen a las vibraciones T-O-T, donde T= Si o Al (Mojović et al., 2012). Finalmente, las bandas en la muestra Z13XNiC

encontradas entre  $490\text{ cm}^{-1}$  y  $550\text{ cm}^{-1}$  son de los modos de vibración Ni-O del óxido de níquel (Dharmaraj et al., 2006a).

Comparando los espectros obtenidos por FTIR y Raman observamos que no hay un cambio sustancial en los picos característicos de la zeolita tipo X con estructura Faujasita, lo cual nos permite inferir que el proceso de impregnación no repercute en la estructura dealuminizándola como se ha reportado en otros trabajos (Yan et al., 2003).

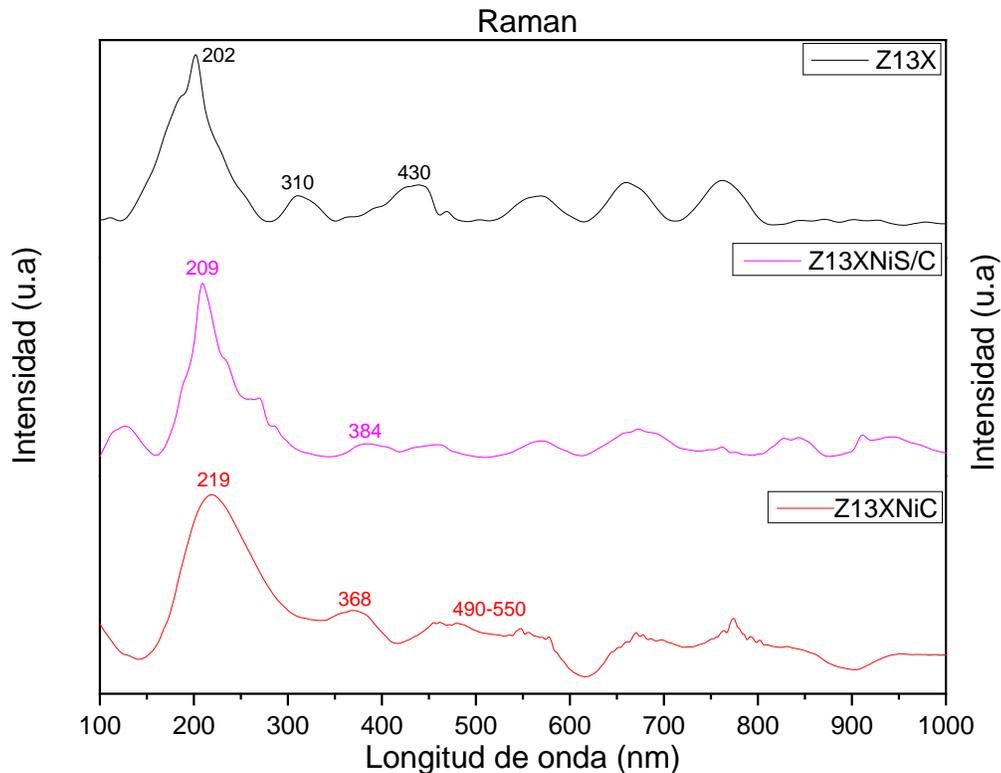


Figura 17. Espectro de absorbanza infrarrojo por Raman para la zeolita EniSorb 13X-HP en todos los procesos.

## 8.7 MEB-EDS

### 8.7.1 Zeolita EniSorb 13X-HP (Z13X).

En la figura 22 se presenta una imagen obtenida por electrones secundarios a 25kV, con una distancia de trabajo de 14.9 mm y 1300 aumentos. La morfología de la zeolita es semi esférica debido a los bordes afilados que presenta, lo cual se corresponde con la bibliografía y la forma de celda que emula circunferencias a partir de hexágonos (sodalita). Las partículas homogéneas son de un diámetro de 2.5-4 micrómetros, sin embargo, también se observan algunas partículas heterogéneas que alcanzan los 8-12 micrómetros.

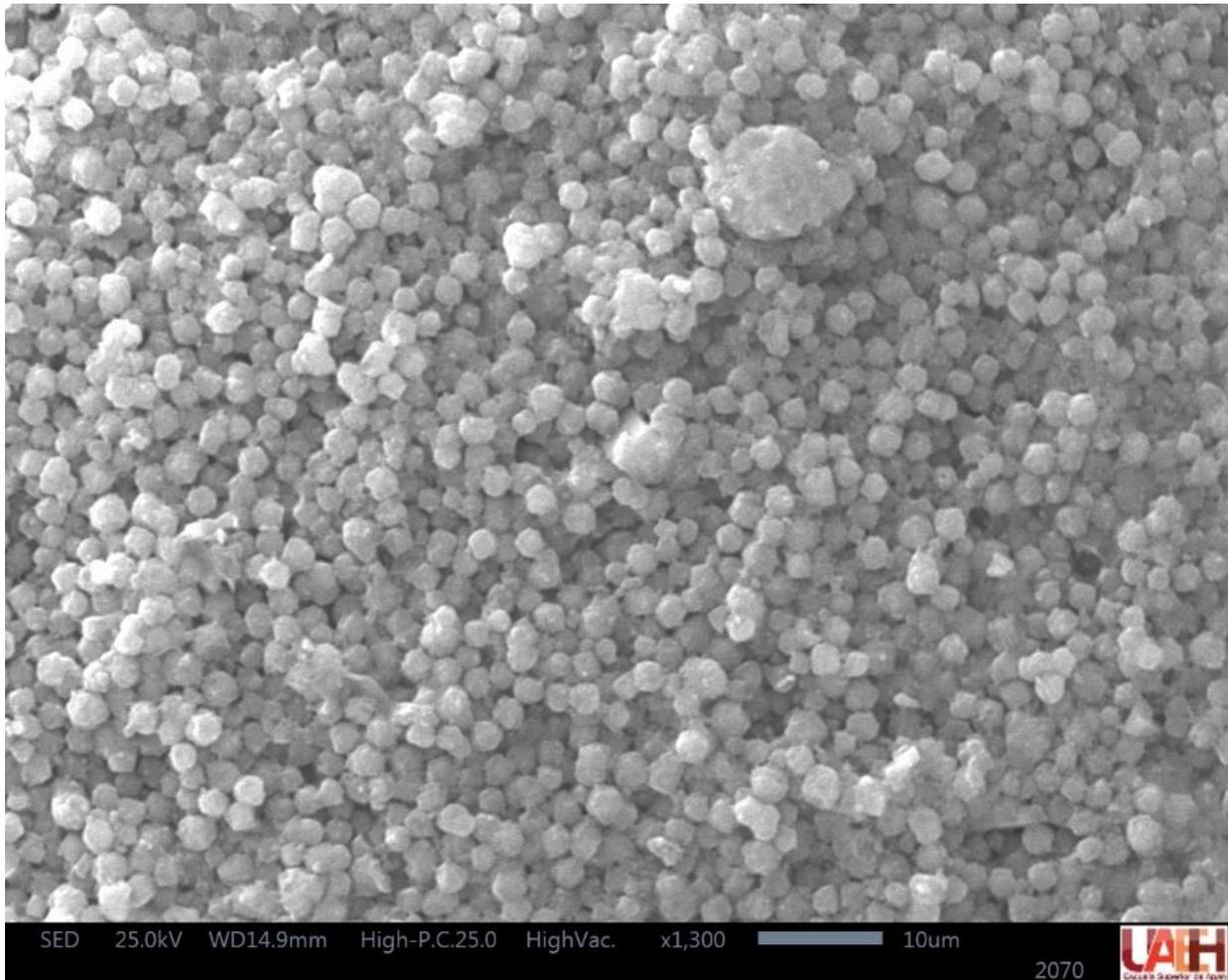


Figura 18. Morfología por MEB de la muestra Z13X a 1300X.

La figura 23 presenta una imagen con las mismas condiciones con la diferencia en los aumentos que son 4000, haciendo un acercamiento a la partícula de mayor tamaño. En esta captura se observa que las partículas son independientes al resto y la de mayor tamaño presenta cierta adherencia de otras partículas, lo cual explicaría su tamaño como un cúmulo de partículas más pequeñas o bien como centros de nucleación durante la síntesis de la zeolita. Con estos aumentos se notan algunas partículas de menor tamaño (1.5-2 micrómetros) y es en estas, así como la partícula de mayor longitud, donde se hizo análisis EDS.

Los resultados del análisis por EDS se presentan en la tabla 4 donde se indica las zonas elegidas y los valores obtenidos para cada elemento de señales K $\alpha$ . No se hallaron contaminantes en las partículas, siendo los únicos elementos presentes el sodio, silicio, aluminio y oxígeno; con esto se descarta un crecimiento anormal por contaminación, siendo estos la unión de partículas de menor tamaño debido a zonas de mayor temperatura durante la síntesis; a partir de los datos en porcentaje de masa se obtuvo un valor para la relación molar Si/Al promedio de 1.07.

Finalmente, el mapeo elemental de toda la muestra de zeolita EniSorb 13X-HP que se analizó, se muestra en la figura 24 donde siguen sin apreciarse la presencia de elementos contaminantes, o cationes normalmente presentes como el magnesio, calcio o potasio.

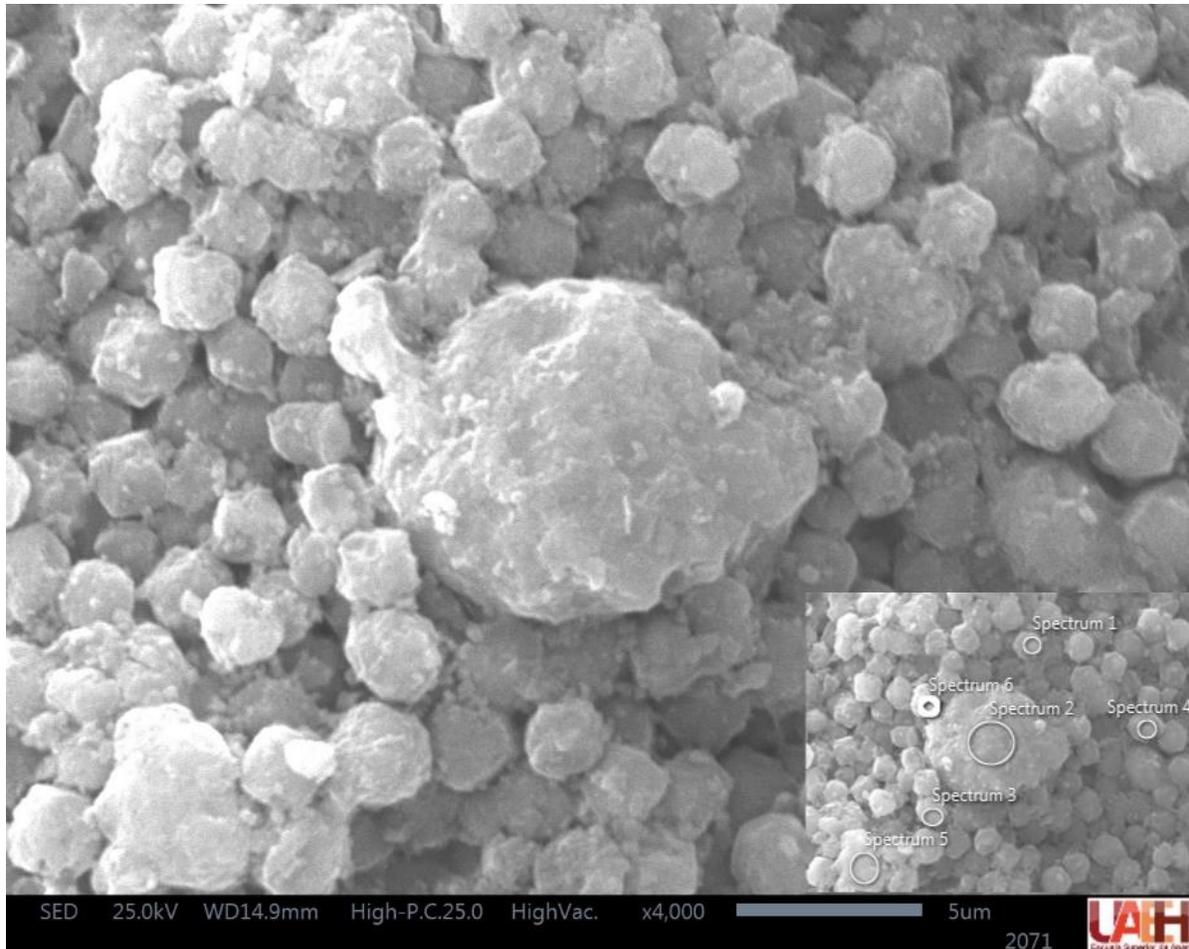


Figura 19. Morfología por MEB de la muestra Z13X a 4000X (en la esquina inferior izquierda se muestran las zonas de muestreo para EDS).

Tabla 4. Análisis elemental por MEB-EDS y porcentajes de masa para los elementos en la muestra Z13X.

Elemento	Espectro 1	Espectro 2	Espectro 3	Espectro 4	Espectro 5	Espectro 6
	Masa (%)					
<b>O</b>	63.57	61.36	57.73	59.27	53.36	64
<b>Na</b>	10.55	10.25	11.25	11.46	14.3	10.36
<b>Al</b>	12.67	13.94	13.84	12.99	14.82	13.01
<b>Si</b>	13.2	14.44	17.17	16.28	17.52	12.64

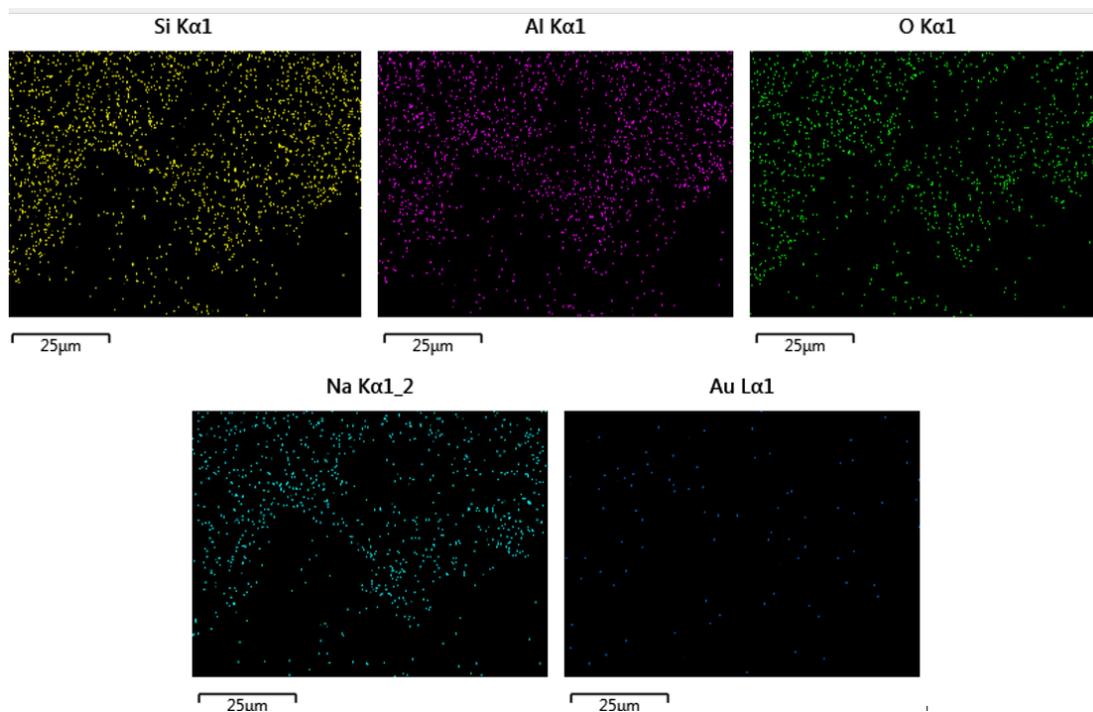


Figura 20. Mapeo elemental por MEB-EDS de la muestra Z13X.

### 8.7.2 Zeolita 13X-HP impregnada con iones níquel y calcinada a 400°C (Z13XNiC).

La figura 25 muestra una imagen obtenida por electrones secundarios con una corriente de 10kV, a una distancia de trabajo de 9.8mm y 1000 aumentos. Se puede apreciar que las partículas no cambiaron su morfología, siendo estas mayormente esféricas. El tamaño se mantiene de 2-4 μm y aumenta el número de partículas de 12 μm. A diferencia de la imagen 18, las partículas se extienden por la cinta de grafito sin encimarse unas sobre otras.

En la figura 26 la imagen se obtuvo con las mismas condiciones de trabajo, pero a 10,000 aumentos. Se observa de mejor manera la morfología mayormente esférica, así como la aparición de pequeñas partículas más brillantes de aproximadamente 0.35 μm, así como algunas fibras en la parte inferior derecha, que corresponden a la formación de óxido de níquel (Dharmaraj et al., 2006) sobre la superficie de la zeolita EniSorb 13X-HP.

En la tabla 5 se muestra un mapeo por MEB-EDS donde se indican los porcentajes en masa obtenidos para cada elemento. Lo primero a destacar es la ausencia de contaminantes, el mapeo solo muestra los elementos esperados (Oxígeno, Silicio, Aluminio, Sodio y Níquel). Los porcentajes para níquel muestran una relación de más del 50% en peso, sin embargo, la mayoría de este se encuentra depositado sobre la zeolita o en los canales de esta; tomando los valores de la tabla y ajustándolos al peso molecular de cada elemento se obtiene una relación Si/Al de 1.49, lo cual sigue en los márgenes normales de una zeolita tipo X, sin señales de dealuminización por el proceso de intercambio y calcinación.

Finalmente, la figura 27 muestra la distribución de los átomos mediante un mapeo elemental por EDS, donde no hay presencia de elementos ajenos a los esperados. La aparición del oro es debido a que fue el metal utilizado para aumentar la conductividad de la muestra.

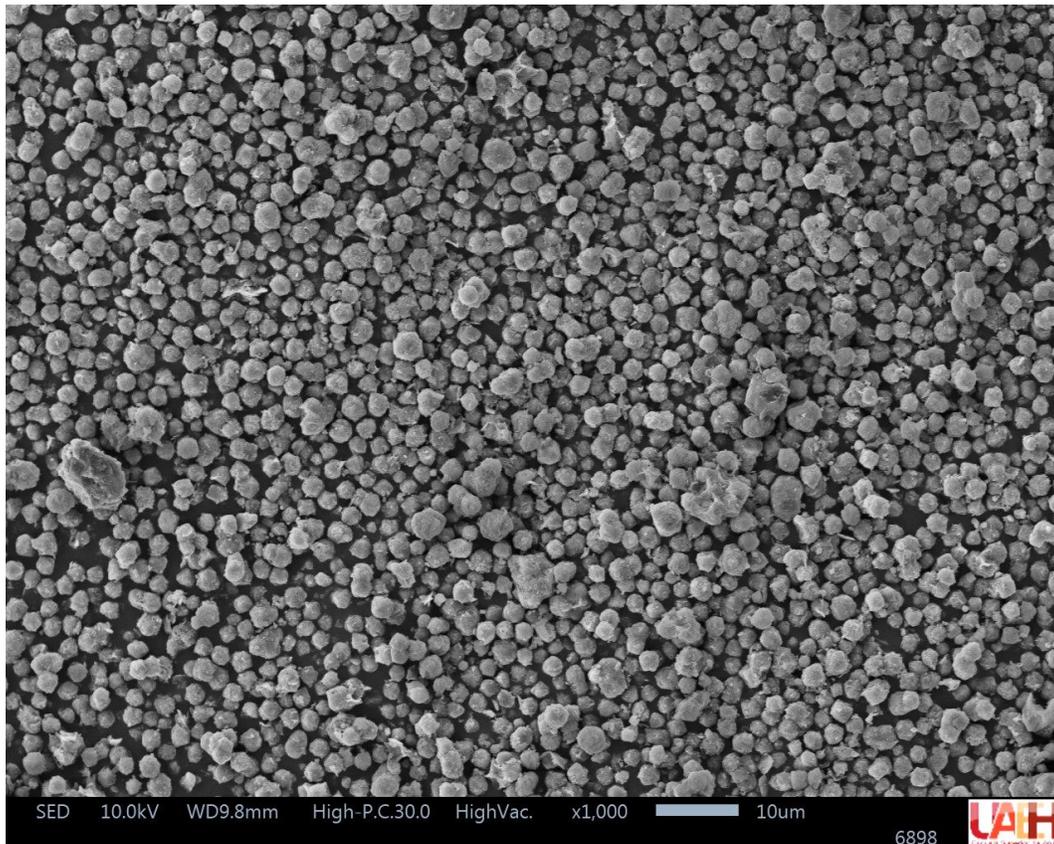


Figura 21. Morfología por MEB de la muestra Z13XNiC a 1000X.

Tabla 5. Mapeo elemental por MEB-EDS de la muestra Z13NiC.

Element	O	Na	Al	Si	Ni
Wt%	51.37	7.49	14.27	22.24	4.63

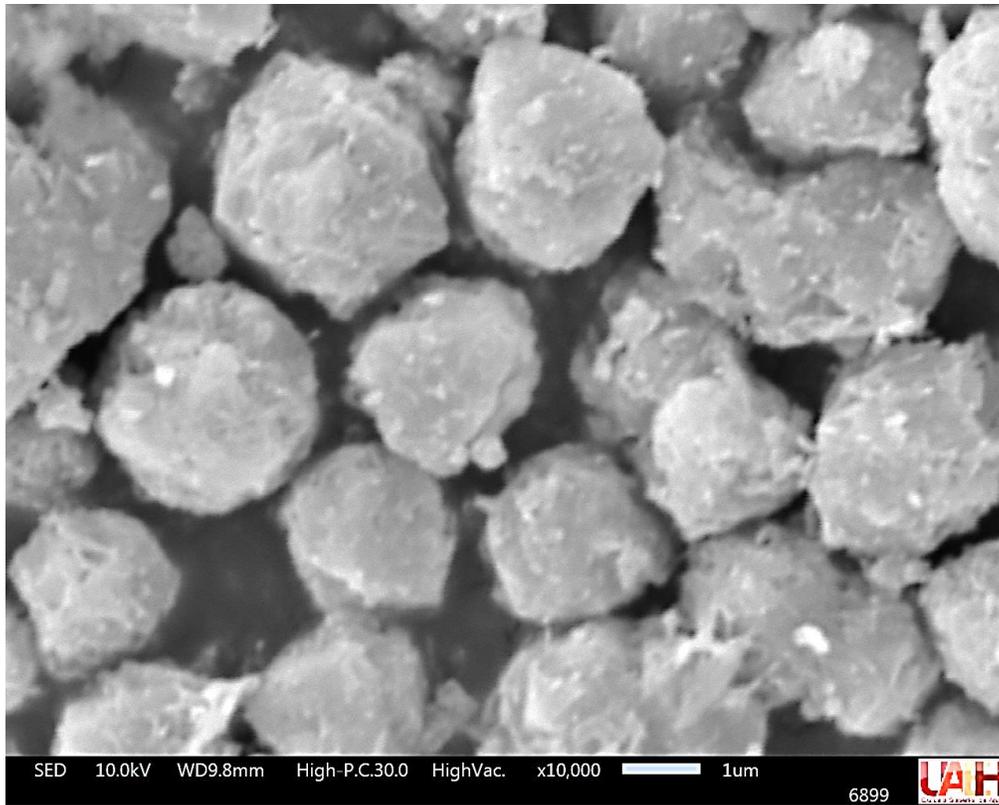


Figura 22. Morfología por MEB de la muestra Z13XNiC a 10,000X.

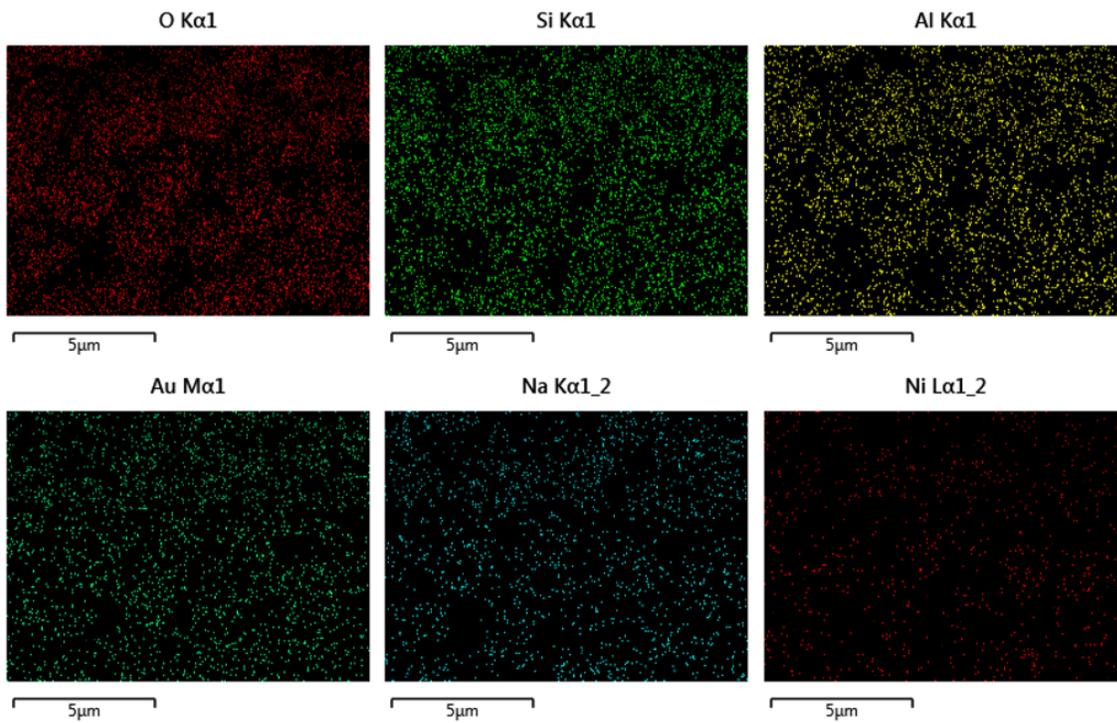


Figura 23. Mapeo elemental por EDS de la muestra Z13XNiC.

## 8.8 Propiedades texturales BET de las muestras Z13X y Z13XNiC

En la figura 28 podemos ver las isothermas correspondientes para las muestras Z13X (negro) y Z13XNiC (rojo). Se aprecia que ambas isothermas son de tipo IV con un ciclo de histéresis H3, ambos indicativos de estructuras mesoporosas (2-50 nm) (Lopez, 2002); esto indicaría una morfología de canales con paredes paralelas, lo cual concuerda con la morfología de cristales (celdas hexagonales interconectadas) mostrados en la figura 2. Para el caso de la muestra Z13NiC se nota un aumento en la pendiente, esto se relaciona con la disminución del volumen y tamaño de poro debido a que se depositaron partículas de óxido de níquel sobre los canales, causando el inicio de llenado por monocapa más rápido durante la adsorción e, inversamente, un retardo en la desorción, requiriendo una mayor fuerza de vacío para romper la estabilidad del menisco formado por la condensación capilar en los canales. Así mismo se nota una disminución de 34 cm<sup>3</sup>/g después del intercambio y calcinación.

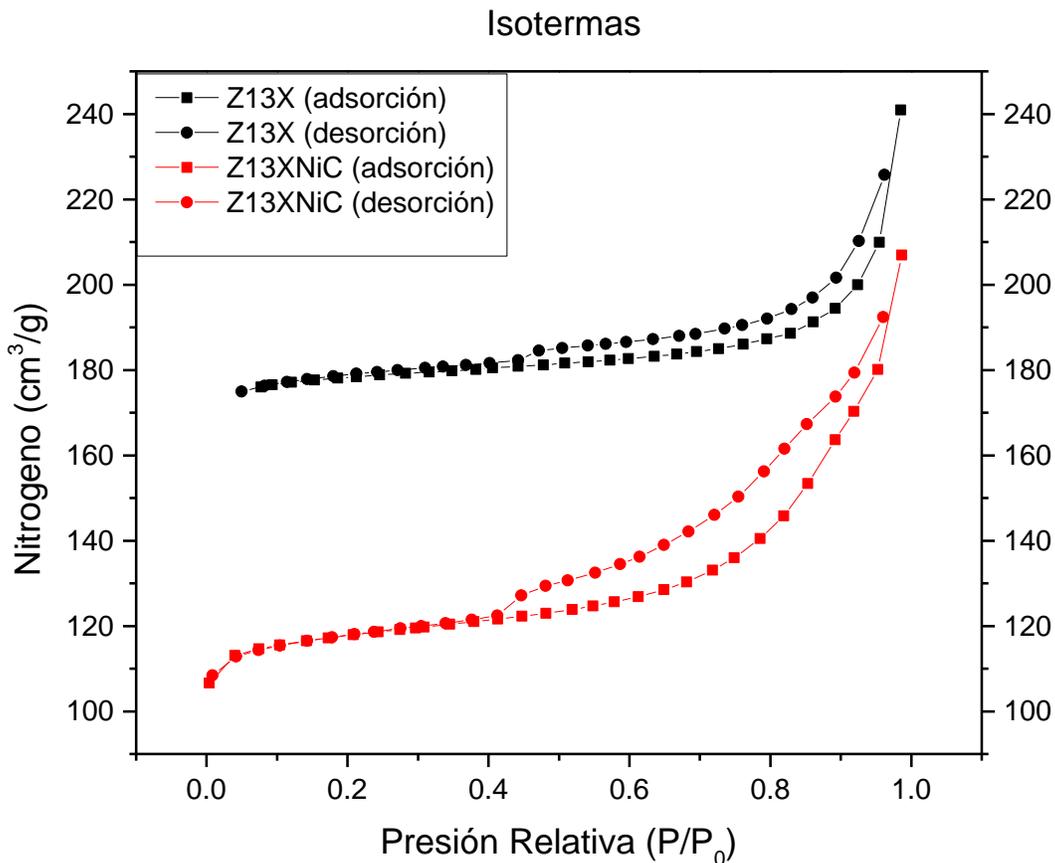


Figura 24. Isothermas BET obtenidos para las muestras Z13X y Z13XNiC.

La tabla 6 muestra las diferentes propiedades texturales obtenidas por BET, centrándonos en método T y BJH por ser los más utilizados para materiales mesoporosos. Resalta una pérdida del 55% en el área superficial total por gramo, esto se debe a un llenado de los poros con partículas de óxido de níquel durante el intercambio y calcinado de la zeolita 13X; en este punto se dividen dos secciones, mientras que el valor disminuye para los canales de la zeolita, aumenta en el valor superficial debido a la creación de óxido de níquel en la superficie de las partículas. Finalmente, el volumen de poro disminuye con los procesos de intercambio realizados a la zeolita 13X y la distribución de tamaños de poro cambia a 1.6 nm.

Tabla 1. Propiedades texturales de las muestras Z13X y Z13XNiC.

Muestra	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)				Volumen de poro (cm <sup>3</sup> /g)	Radio de poro (nm)
	S <sub>BET</sub>	S (Método T microporo)	S (Método T, externo)	S (BJH, externo)	V <sub>BJH</sub>	dV
<b>Z13X</b>	1600.663	468.4	49.4	27.675	0.255	1.83
Z13XNiC	729.635	291.7	63.41	88.075	0.1587	1.69

## 8.9 Estudio por Espectroscopia UV-Vis de las muestras Z13X y Z13XNiC.

La figura 28 muestra las bandas de absorbancia para Z13X y Z13XNiC. Se aprecia una banda de absorción característica de la zeolita en 265 nm (Li et al., 2014), la cual se mueve a 290nm después de los procesos. He aquí donde la banda de absorción del Óxido de níquel aparece en 429 nm (Chen et al., 2016b).

## 8.10 Degradación fotocatalítica del fármaco “Ciprofloxacino” por oxido de níquel soportado en la zeolita EniSorb 13X-HP.

En la figura 29 se muestran los rendimientos obtenidos en el proceso de fotocatalisis para la degradación del medicamento ciprofloxacina. La degradación máxima se presenta en la muestra Z13XNiC alcanzando 82.81% en luz ultravioleta y 76.95% en luz visible, en un tiempo de 60 min. Esto representa un 12% menos de degradación acorde a lo reportado por (Prakash et al., 2023) quien obtuvo un máximo de 94% con un compuesto ternario de Oxido de Tritio/Oxido de Níquel anclado con oxido de grafeno (GO/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiO), así mismo se encuentra un 4% superior a lo reportado por (Naga Lakshmi et al., 2024), quien obtuvo un máximo de 82.1% con un compuesto basado en el Óxido de níquel dopado con nanopartículas de óxido de hierro II (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y nitruro de carbono grafítico (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>); ambos experimentos fueron llevados a cabo bajo luz solar directa.

Estos valores colocan en excelente posición al material debido a que solo se ha conseguido eliminar un 100% del fármaco utilizando electrocatalisis (Hosseini et al., 2020). Con todo esto en

mente se considera que la zeolita intercambiada tuvo un desempeño altamente favorable bajo las condiciones especificadas.

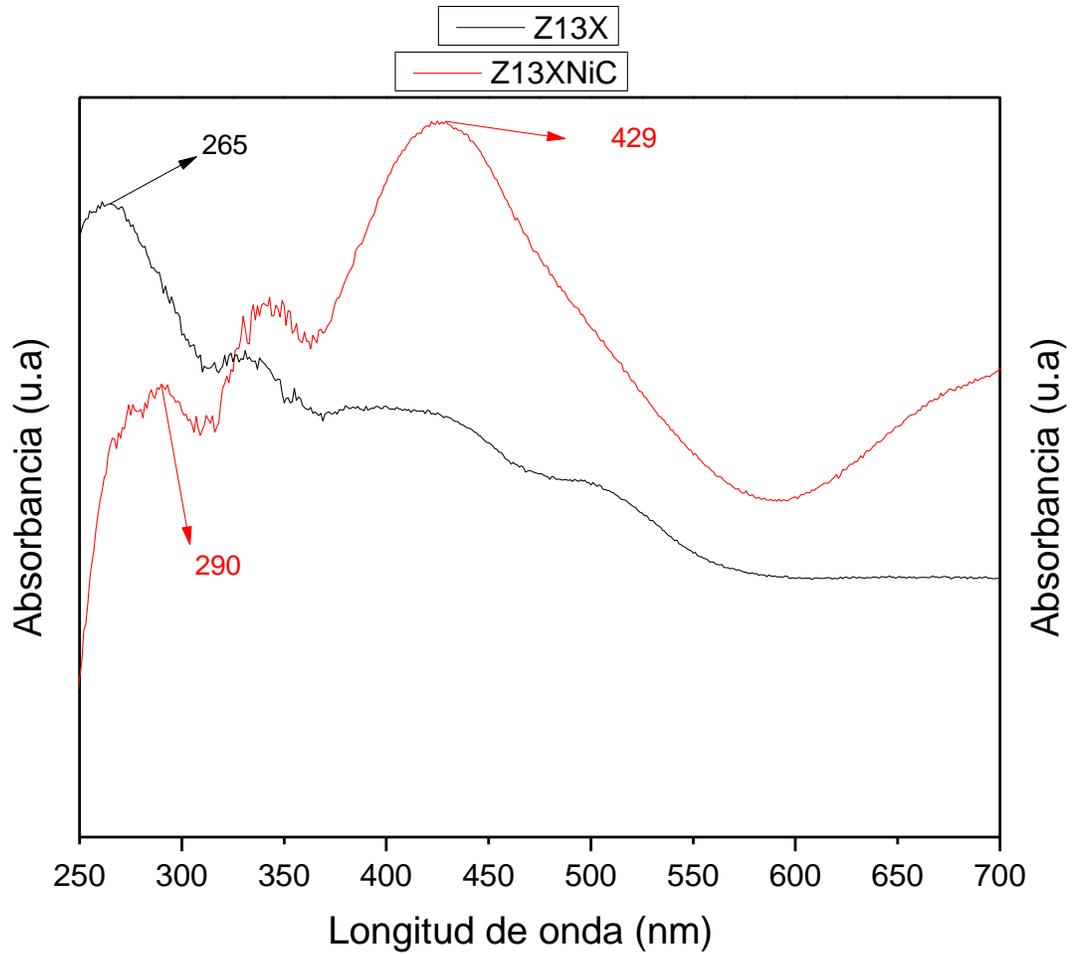


Figura 25. UV-Vis de las muestras Z13X y Z13XNiC.

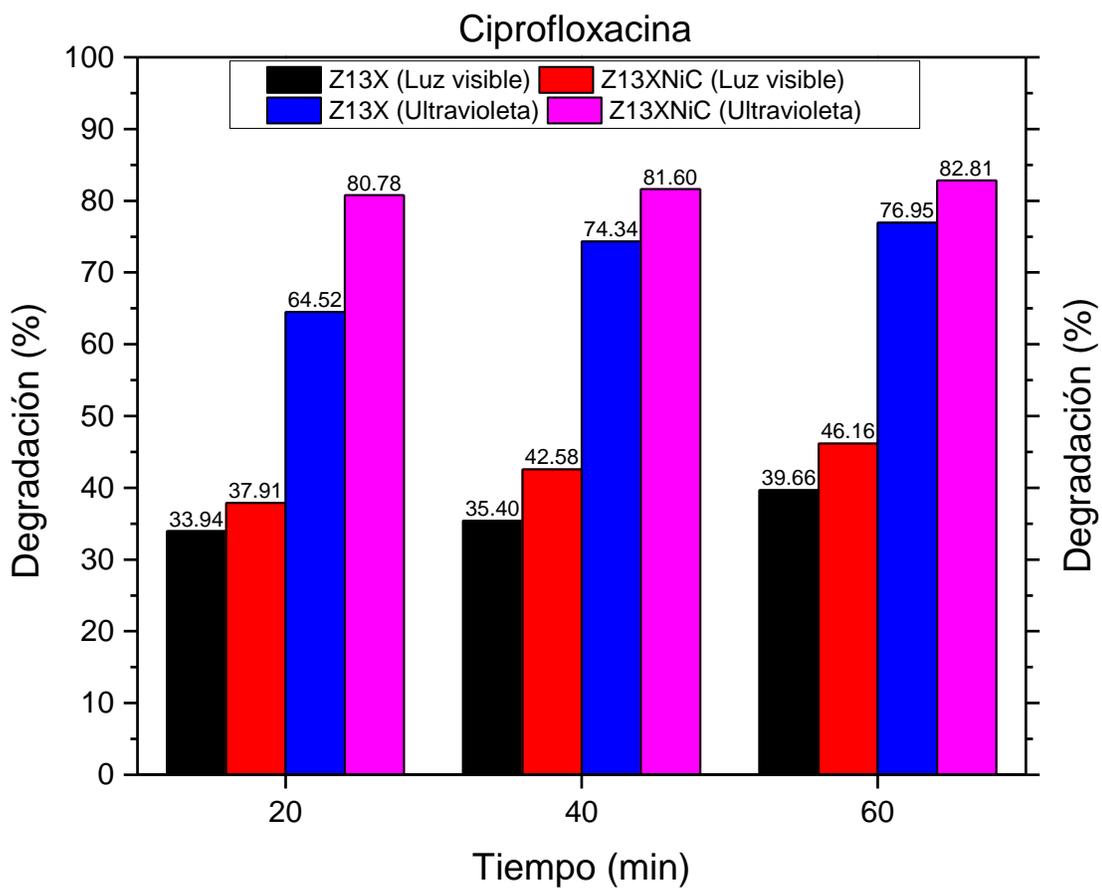


Figura 26. Grafica de barras del porcentaje de degradación del compuesto ciprofloxacina por fotocatalisis durante una hora.

## 9. Conclusiones.

La zeolita sintética EniSorb 13X-HP de la empresa China “Pingxiang Gophin Chemical Co., Ltd” es de una gran pureza cristalina presentando todos los picos característicos de una Zeolita 13X, así como una concordancia casi exacta en los planos cristalinos de la estructura faujasita. Físicamente presenta la morfología típica de una zeolita tipo Faujasita, siendo partículas mayormente esféricas; igualmente la isoterma tipo IV y el ciclo de histéresis modo H3 se corresponden con lo publicado en la bibliografía, por último, las propiedades texturales de la zeolita se encuentran en los intervalos correctos para la clasificación tipo X. Los termograma obtenidos muestran una desorción de agua del 16% en masa y un 14% adicional cuando la estructura colapsa a 800°C.

Químicamente presenta una relación Si/Al de 1.2891 molar, con más del 90% de presencia de iones sodio, siendo el resto en su mayoría cationes magnesio y calcio; por lo cual esta correctamente catalogada como 13X, siendo el 13 un indicativo del catión Na. Los espectros de absorbancia obtenidos por espectroscopia infrarroja y Raman ubican los modos de vibración pertenecientes a las SBU's D6R y T-O-T (T= Si o Al), en los intervalos indicados por la bibliografía. Tomando en cuenta todos estos datos se presenta una fórmula química para la Zeolita EniSorb 13X de forma  $Mg_{5.4}Ca_{1.8}Na_{76.5}Al_{83.7}Si_{108.12}O_{384}$ .

Confirmada la alta pureza cristalina y química de la zeolita, los resultados ICP para la evaluación del intercambio catiónico por iones níquel mediante el método de impregnación húmeda demuestran que un tamaño de partícula menor (-400 mallas) influye mayormente en el tiempo necesario para que la Zeolita EniSorb intercambie y se impregne con los iones níquel, reduciendo en 8 horas y 30 minutos la obtención del producto final. Por lo que en términos de eficiencia y eficacia se contempla que la zeolita en polvo es mejor opción para el proceso, dado que con tamaños de partícula de 2-6  $\mu m$  se mejoró en un 4% la impregnación y en un 5% el intercambio catiónico. Durante el análisis individual de las soluciones iónicas utilizadas para el intercambio catiónico, la zeolita EniSorb 13X-HP mostró una capacidad para estabilizar el pH de una solución cuando se encuentra en polvo. Esto se debe a una interacción de los radicales libres hidroxilo (O-H), presentes en la superficie de la zeolita, remanente de la síntesis de la misma (Zones & Yuen, 2016).

La zeolita EniSorb 13X-HP no sufre alteraciones graves en su estructura después de ser intercambiada e impregnada con partículas de níquel. Los difractogramas muestran los picos característicos del óxido de níquel en la muestra Z13XNiC, conservando las señales de la zeolita original. Acorde a los termogramas hay una disminución del 2% en la capacidad de absorción de la zeolita, además de que el ligante orgánico utilizado para la peletización se pierde durante el proceso de calcinación a 400°C, causando una disminución del 10% en la pérdida de masa total. El espectro infrarrojo, Raman y UV-Vis arrojaron la aparición de bandas de absorbancia características del óxido de níquel, siendo posteriormente comprobadas por MEB-EDS, donde las imágenes arrojaron el crecimiento de nanopartículas de óxido de níquel en la superficie de la zeolita EniSorb 13X-HP, y el mapeo elemental mostró la presencia de iones níquel en la muestra.

Las propiedades texturales de la muestra Z13X se vieron afectadas de manera considerable, reduciendo en un 50% el área superficial total de la zeolita, el volumen de poro igualmente disminuye en un 40% después de ser intercambiada y calcinada la muestra. Ambos valores son coherentes con lo esperado, debido a una saturación en los canales de partículas de óxido de

níquel. La isoterma no presenta cambios en el tipo (IV) ni en el ciclo de histéresis (H3), habiendo únicamente una disminución en la cantidad de nitrógeno adsorbido de 25 cm<sup>3</sup>/g.

Finalmente, la zeolita EniSorb 13X-HP es apta para ser utilizada como soporte en el proceso de degradación por fotocatalisis del medicamento ciprofloxacino. Los resultados óptimos fueron obtenidos en luz ultravioleta y con la muestra Z13XNiC, logrando descomponer al compuesto en un 82.8% en un lapso de una hora; sin embargo, se puede notar que a los 20 minutos ya se consigue un 80% de degradación, por lo que la diferencia del 2% no justificaría una prolongación de la exposición en un proceso estandarizado.

## 10. Referencias

- Asghari, M., & Mosadegh, M. &. (2018). Supported PEBA-zeolite 13X nanocomposite membranes for gas separation: preparation, characterization and molecular dynamics simulation. En *Chemical Engineering Science* (págs. 67-78). Obtenido de <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250918302811?via%3Dihub>
- Auerbach, S. M., Carrado, K., & Dutta, P. (Edits.). (2003). *Handbook of Zeolite Science and Technology*. Estados Unidos de America: Marcel Dekker, Inc.
- Baerlocher, & McCusker, O. &. (2007). *Atlas of zeolite frameworks types* (sexta ed.). Reino Unido: ELSEIVER.
- Barrer, R. M. (1981). Zeolites and their synthesis. *Zeolites*, 130-140.
- Barthomeuf, D. (2006). Basic Zeolites: Characterization and Uses in adsorption Catalysis. *Catalysis reviews*, 521-612.
- Benkli, Y. E., Can, M. F., Turan, M., & Celik, M. S. (2005). Modification of organo-zeolite surface for the removal of reactive azo dyes in fixed-bed reactors. *Water Research*, 487-493.
- Calleja, A. (2009). La importancia de las zeolitas. *CT 1*, 211-227.
- Chen, C., & Park, D.-W. &.-S. (2014). CO<sub>2</sub> capture using zeolite 13X prepared from bentonite. *Applied Surface Science*, 63-67.
- Chester, A., & Derouane, E. (Edits.). (2009). *Zeolite Characterization and Catalysis*. Londres: Springer Science.
- Clifton, R. (1987). *Natural and Synthetic Zeolites*. Estados Unidos de America: U.S Department of the Interior.
- Cortés, F. (2009). *Adsorción de agua en materiales compuestos y en zeolita (tesis de doctorado)*. Universidad Nacional de Colombia, Colombia.
- Cundy, C. S. (2004). Microwave techniques in the synthesis and modification of zeolite catalyst. *Applied catalysis A: General*, 225-228.
- Diaz, D., Legorreta, F., Perez, N., Flores, M., & Vargas, M. &. (2020). Breve crónica y aplicación de dos criterios de apoyo para la identificación de una clinoptilolita. *Padi Boletín Científico de Ciencias Básicas e Ingeniería del ICBI*, 33-40.
- Garshasbi, V., & Jahangiri, M. &. (2017). Equilibrium CO<sub>2</sub> adsorption on zeolite 13X prepared from natural clays. *Applied Surface Science*, 225-233.
- Gómez, J. (2001). *Síntesis, caracterización y aplicaciones catalíticas de zeolitas básicas (tesis de doctorado)*. Universidad Complutense de Madrid, España.
- Henao, J., & Rios, A. &. (2001). Síntesi y caracterización de las zeolitas ZSM-5 y BETA con galio. *Departamento de Ingeniería Química*.
- Jentys, A. &. (2001). Techniques of zeolite characterization. *Studies in Surface Science and Catalysis 137*, 345-386.

- Khan, G., Arafat, S., Reza, M., & Razzaque, S. &. (2010). Linde Type-A zeolite synthesis and effect of crystallization on its surface acidity. *Indian Journal of Chemical Technology*, 303-308.
- Koningsveld, H. V. (2007). *Compendium of zeolite frameworks types*. Reino unido: ELSEIVER.
- Kugbe, J., & Matsue, N. &. (2009). Synthesis of Linde type A zeolite-goethite nanocomposite as an adsorbent for cationic and anionic pollutants. *Journal of Hazardous Materials*, 929-935.
- Lakher, S., & SreeHarsha, A. &. (2015). Synthesis and Characterization of 13X Zeolite/ Activated carbon composite. *International Journal of ChemTech Research*, 1364-1368.
- Liu, C., Gao, X., Zhang, Z., Zhang, H., Sun, S., & Deng, Y. (2004). Surface modification of zeolite Y and mechanism for reducing naphtha olefin formation in catalytic cracking reaction. *Applied Catalysis A: General*, 225-228.
- Ma, Y., Yan, C., Alshameri, A., Qiu, X., & Zhou, C. &. (2013). Synthesis and Characterization of 13X zeolite from low-grade natural kaolin. *Advanced Powder Technology*.
- Majid, Z., AbdulRazak, A. A., & Hadi Noori, W. A. (2019). Modification of Zeolite by Magnetic Nanoparticles for Organic Dye Removal. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 5457-5474.
- Mateos, A. d. (2017). *Síntesis y caracterización de zeolita SSZ-74 sometida a trataminetos hidrotermales (tesis de maestría)*. Universidad Politécnica de Valéncia, España.
- Mintova, S., & Barrier, N. (Edits.). (2016). *Verified Syntheses of Zeolitic Materials* (tercera ed.).
- Mondragon, F., Rincon, F., Sierra, L., Escobar, J., & Ramirez, J. &. (1989). *New perspectives for coal ash utilization: synthesis of zeolitic materials*. University of Antoquia, Chemistry, Colombia.
- Newsam, J., & Treacy, M. &. (1988). Structural Characterization of zeolita beta. *The royal society A*, 375-405.
- Perez, N., Legorreta, F., Diaz, D., Vargas, M., & Reyez, V. &. (2020). Determinación de las Características Físico-Químicas de una Zeolita Natural. *Padi Boletín Científico de Ciencias Básicas e Ingeniería del ICBI*, 14-18.
- Pergher, S., & Corma, A. &. (2003). Preparación y caracterización de la zeolita MCM-22 y de su precursor laminar. *Química Nova*, 795-802.
- Quintero, M., Perez, M., Meléndez, H., & Rondon, J. &. (2012). Síntesis y caracterización de la zeolita Beta. *Avances en Química*, 223-226.
- Sandoval, L., & Gónzales, J. &. (2015). Genral aspects of zeolite acidity characterization. *Microporous and Mesoporous Materials*, 229-243.
- Saux, C., Renzini, M., Bercoff, P., & Bertorello, H. &. (2012). Síntesis, caracterización y aplicaciones de zeolita Co-ZSM-5. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 21-31.
- Storch, G., Reichenauer, G., & Scheffler, F. &. (2008). Hydrothermal stability of pelletized zeolite 13X for energy storage applications. *Adsorption*, 275-281.

- Torralba, A. (2010). *Síntesis y caracterización de zeolita Y intercambiada con platino para su aplicación a la combustión catalítica de compuestos orgánicos volátiles (tesis de licenciatura)*. Escuela Universitaria Ingeniería Técnica Industrial Zaragoza, España.
- Vizcaino, B. (1998). *Identificación y caracterización de la zeolita natural tipo clinoptilolita (tesis de maestría)*. Universidad Autónoma de Nuevo León, México.
- Wajima, T. &. (2009). Synthesis of crystalline zeolite-13X from waste porcelain using alkali fusion. *Ceramics International*, 2983-2986.
- Wangs, L. (2016). *Crystal-chemical studies of cation-exchanged zeolite A (disertación de doctorado)*. University Bremen, Alemania.
- Yang, G., He, J., Zhang, Y., Yoneyama, Y., Tan, Y., Han, Y., . . . Tsubaki, N. (2008). Design and modification of Zeolite capsule catalyst, a confined reaction field, and its application in one-step isoparaffin synthesis from syngas. *Energy & Fuels*, 1463-1468.
- Yang, R. T. (2003). Zeolites and molecular sieves. En *Adsorbents: Fundamentals and Applications* (págs. 157-190).
- Zavareh, S., Farrokhzad, Z., & Darvishi, F. (2018). Modification of zeolite 4A for use as an adsorbent for glyphosate and as an antibacterial agent for water. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 1-8.
- Zhu, L., Lv, X., Tong, S., Zhang, T., Song, Y., Wang, Y., . . . Xia, D. (2019). Modification of zeolite by metal and adsorption desulfurization of organic sulfide in natural gas. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 102941.