



**UNIVERSIDAD TÉCNICA PARTICULAR DE LOJA**

*La Universidad Católica de Loja*

**FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y  
NATURALES**

**CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**Síntesis y caracterización de  $ZnTiO_3/TiO_2$  soportado  
en geopolímero para la remoción de azul de metileno en  
sistemas acuosos**

Trabajo de integración curricular previo a la obtención del título de:

**INGENIERO QUÍMICO**

**Autor:** Gaona Sánchez, Sneyder Alexander

**Director:** Jaramillo Fierro, Ximena Verónica

LOJA

2024



*Esta versión digital, ha sido acreditada bajo la licencia Creative Commons 4.0, CC BY-NC-SA: Reconocimiento-No comercial-Compartir igual; la cual permite copiar, distribuir y comunicar públicamente la obra, mientras se reconozca la autoría original, no se utilice con fines comerciales y se permiten obras derivadas, siempre que mantenga la misma licencia al ser divulgada. <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/deed.es>*

2024

## Aprobación del director del trabajo de integración curricular

Loja, 14 de marzo de 2024

Máster en Ciencias y Tecnologías Químicas

Natali Elizabeth Solano Cueva

**Director de la carrera de Ingeniería Química**

Ciudad. –

De mi consideración:

Me permito comunicar que, en calidad de director del presente Trabajo de Integración Curricular denominado: Síntesis y caracterización de  $ZnTiO_3/TiO_2$  soportado en geopolímero para la remoción de azul de metileno en sistemas acuosos, realizado por Sneyder Alexander Gaona Sánchez, ha sido orientado y revisado durante su ejecución, así mismo ha sido verificado a través de la herramienta de similitud académica institucional, y cuenta con un porcentaje de coincidencia aceptable. En virtud de ello, y por considerar que el mismo cumple con todos los parámetros establecidos por la Universidad, doy mi aprobación a fin de continuar con el proceso académico correspondiente.

Particular que comunico para los fines pertinentes.

Atentamente,

Director: Dra. Ximena Verónica Jaramillo Fierro

C.I.: 1103814545

Correo electrónico: [xvjaramillo@utpl.edu.ec](mailto:xvjaramillo@utpl.edu.ec)

### **Declaración de auditoría y cesión de derechos**

Yo, Sneyder Alexander Gaona Sánchez, declaro y acepto en forma expresa lo siguiente:

Ser autor (a) del Trabajo de Integración Curricular denominado: Síntesis y caracterización de ZnTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> soportado en geopolímero para la remoción de azul de metileno en sistemas acuosos, de la carrera de Ingeniería Química, específicamente de los contenidos comprendidos en: Introducción, Capítulo I. Marco Teórico, Capítulo II. Materiales y métodos, Capítulo III. Discusión de resultados, conclusiones y Recomendaciones, siendo Dra. Ximena Verónica Jaramillo Fierro, directora del presente trabajo; también declaro que la presente investigación no vulnera derechos de terceros ni utiliza fraudulentamente obras preexistentes. Además, ratifico que las ideas, criterios, opiniones, procedimientos y resultados vertidos en el presente trabajo investigativo, son de mi exclusiva responsabilidad. Eximo expresamente a la Universidad Técnica Particular de Loja y a sus representantes legales de posibles reclamos o acciones judiciales o administrativas, en relación con la propiedad intelectual de este trabajo.

Que la presente obra, producto de mis actividades académicas y de investigación, forma parte del patrimonio de la Universidad Técnica Particular de Loja, de conformidad con el artículo 20, literal j), de la Ley Orgánica de Educación Superior; y, artículo 91 del Estatuto Orgánico de la UTPL, que establece: "Forman parte del patrimonio de la Universidad la propiedad intelectual de investigaciones, trabajos científicos o técnicos y tesis de grado que se realicen a través, o con el apoyo financiero, académico o institucional (operativo) de la Universidad", en tal virtud, cedo a favor de la Universidad Técnica Particular de Loja la titularidad de los derechos patrimoniales que me corresponden en calidad de autor/a, de forma incondicional, completa, exclusiva y por todo el tiempo de su vigencia.

La Universidad Técnica Particular de Loja queda facultada para ingresar el presente trabajo al Sistema Nacional de Información de la Educación Superior del Ecuador para su difusión pública, en cumplimiento del artículo 144 de la Ley Orgánica de Educación Superior.

.....  
Autor: Sneyder Alexander Gaona Sánchez

C.I.: 1900887025

Correo electrónico: [sagaona1@utpl.edu.ec](mailto:sagaona1@utpl.edu.ec)

### **Dedicatoria**

El presente trabajo de titulación se lo agradezco primeramente a Dios, que me permite culminar una etapa muy importante en mi vida.

A mis padres Nelson Gaona y Martha Sánchez, por brindarme siempre su apoyo incondicional a pesar de las dificultades que he pasado, de la misma mi manera remito todo mi agradecimiento por hacer posible uno de los sueños más grandes que puedo tener, es gracias a mis abuelos Antonio Sánchez y María Elena Quizhpe, quienes han sido mi pilar fundamental y mi ejemplo de vida para seguir adelante.

A mis tíos Dr. Jhodin Sánchez, Mgtr. Elita Jaramillo y Ing. Silvana Gaona por ser un ejemplo para seguir adelante y superarse en la vida.

A mi hermano Daniel Gaona y mi prima Marley Gaona, por tener las mismas ganas de superación en nuestras vidas.

## **Agradecimiento**

Agradezco con una felicidad tan grande.

A Dios por permitirme seguir adelante, dándome la luz del saber y sobre todo salud.

A mis padres que se esforzaron cada día por darme el estudio un estudio superior que hoy estoy culminando, y sobre todo sus enseñanzas y valores, que han servido de mucho.

A mis docentes, quienes me formaron académicamente con los mejores conocimientos que me pudieron brindar.

A mi directora Ximena Jaramillo, persona muy grata que me permitió formarme como un profesional investigador, sabiendo definir nuestros objetivos en la vida académica y profesional, también recalco que es una persona muy importante en mi vida, porque la considero como una amiga, una docente, una hermana, que me ha tenido bastante paciencia sabiéndome guiar en mi camino y saberse ganar las cosas por mi propio esfuerzo y enseñanzas que jamás las olvidaré siempre las llevaré en mi corazón.

“Considero más valiente al que conquista sus deseos, que al que conquista a sus enemigos, ya que la victoria más dura es la victoria sobre uno mismo”

**Aristóteles**

## Índice de contenidos

<b>Carátula .....</b>	<b>I</b>
<b>Aprobación del director del trabajo de integración curricular .....</b>	<b>II</b>
<b>Declaración de auditoría y cesión de derechos .....</b>	<b>III</b>
<b>Dedicatoria.....</b>	<b>V</b>
<b>Agradecimiento.....</b>	<b>VI</b>
<b>Resumen .....</b>	<b>1</b>
<b>Abstract .....</b>	<b>2</b>
<b>Introducción .....</b>	<b>3</b>
<b>Capítulo uno .....</b>	<b>5</b>
<b>Marco teórico .....</b>	<b>5</b>
<b>1.1 Aguas residuales industriales .....</b>	<b>5</b>
<b>1.1.1 Aguas residuales textiles .....</b>	<b>6</b>
<b>1.2 Contaminantes acuosos provenientes de las industrias textiles.....</b>	<b>6</b>
<b>1.2.1 Azul de Metileno (AM).....</b>	<b>7</b>
<b>1.2.1.1 Usos/Aplicaciones. ....</b>	<b>9</b>
<b>1.2.1.2 Toxicidad. ....</b>	<b>9</b>
<b>1.3 Métodos de descontaminación de aguas residuales .....</b>	<b>9</b>
<b>1.3.1 Adsorción.....</b>	<b>10</b>
<b>1.3.2 Fotocatálisis heterogénea.....</b>	<b>11</b>
<b>1.4 Materiales adsorbentes .....</b>	<b>13</b>
<b>1.4.1 Geopolímeros .....</b>	<b>13</b>
<b>1.4.1.1 Clasificación.....</b>	<b>15</b>
<b>1.4.1.2 Propiedades fisicoquímicas. ....</b>	<b>16</b>
<b>1.4.1.3 Síntesis de los geopolímeros. ....</b>	<b>18</b>

1.4.1.4 Métodos de síntesis.....	18
1.4.1.5 Parámetros que intervienen en la síntesis de geopolímeros a partir de caolín.....	19
1.5 Materiales fotocatalíticos.....	20
1.5.1 Óxido de zinc.....	20
1.5.2 Óxido de titanio.....	21
1.5.3 Titanato de zinc.....	22
1.6 Isotermas de adsorción.....	23
1.7 Modelos cinéticos.....	24
Capítulo dos.....	26
Materiales y métodos.....	26
2.1 Preparación de los geopolímeros a partir de materiales adsorbentes.....	26
2.1.1 Materiales adsorbentes a utilizar.....	26
2.1.2 Determinación de dosificación de caolín para la geopolimerización.....	26
2.1.3 Síntesis del semiconductor $ZnTiO_3/TiO_2$ .....	26
2.1.4 Síntesis de $ZnTiO_3/TiO_2/GP$ .....	27
2.2 Caracterización fisicoquímicas del material geopolimerico.....	28
2.2.1 Difracción de rayos X.....	28
2.2.2 Punto de carga cero.....	28
2.2.3 Determinación del área superficial específica por el método BET (un solo punto).....	29
2.3 Evaluación de la capacidad de adsorción de los materiales sintetizados.....	29
2.3.1 Determinación de la concentración de azul de metileno (AM).....	29
2.3.2 Adsorción del azul de metileno en función del pH de la solución.....	30
2.3.3 Adsorción de azul de metileno en función de la concentración.....	30

<b>2.4 Evaluación de la capacidad fotocatalítica de los materiales sintetizados.</b>	<b>31</b>
Capitulo tres.....	33
Resultados y discusión.....	33
3.1 Caracterización fisicoquímica del material geopolimérico.....	33
3.1.1 Difracción de rayos X.....	33
3.1.2 Área superficial específica de los geopolímeros (ase) y ZnTO/TO/GP	
34	
3.1.3 Punto de carga cero.....	34
3.2 Evaluación de la capacidad de adsorción de los materiales sintetizados.	
36	
3.2.1 Adsorción del azul de metileno en función del pH de la solución.....	37
3.2.2 Adsorción de azul de metileno en función de la concentración.....	38
3.3.3 Adsorción de azul de metileno en función del tiempo de los	
materiales sintetizados.....	42
3.4 Evaluación de la capacidad fotocatalítica de los materiales sintetizados.	
44	
Conclusiones .....	47
Recomendaciones .....	48
Referencias.....	¡Error! Marcador no definido.
Apéndice.....	58

### Índice de tablas

Tabla 1 Niveles de porosidad en geopolímeros .....	16
Tabla 2 Determinación del área superficial.....	34
Tabla 3 Parámetros de las isothermas de Langmuir y Freundlich para el GP.....	41
Tabla 4 Parámetros de las isothermas de Langmuir y Freundlich para ZnTO/TO/GP ....	41
Tabla 5 Parámetros estadísticos de los materiales geopoliméricos .....	43

### Índice de figuras

Figura 1 Molécula de azul de metileno .....	7
Figura 2 Molécula AM oxidada y reducida.....	8
Figura 3 Mecanismo de fotocatalisis de semiconductores .....	12
Figura 4 Estructura del geopolímero según Barbosal y Rowels .....	14
Figura 5 Unidades oligómeros de los geopolímeros según Davidovits.....	15
Figura 6 Estructura molecular del caolín.....	18
Figura 7 Estructuras cristalinas del ZnO: (a) sal de roca, (b) blenda de zinc, (c) wurtzita .....	20
Figura 8 Estructuras cristalinas: (a) anatasa, (b) rutilo, (c) brookita .....	22
Figura 9 Formación de pellets geopolímeros.....	26
Figura 10 Diagrama de PZC.....	28
Figura 11 Difractogramas de los materiales sintetizados .....	33
Figura 12 Punto de carga cero del GP a partir de los parámetros óptimos.....	35
Figura 13 Punto de carga cero del ZnTO/TO/GP a partir de los parámetros óptimos ..	35
Figura 14 Efecto pH del Geopolímero en la adsorción de AM .....	37
Figura 15 Efecto pH del ZTO/TO/GP en la adsorción de AM .....	38
Figura 16 Isoterma de Langmuir para el GP .....	39
Figura 17 Isoterma de Freundlich para GP .....	39
Figura 18 Isoterma de Langmuir ZTO/TO/GP.....	40
Figura 19 Isoterma de Freundlich ZTO/TO/GP.....	40
Figura 20 Ajuste a los modelos cinéticos del GP.....	42
Figura 21 Ajuste a los modelos cinéticos ZnTO/TO/GP.....	42

<b>Figura 22 Datos fotocatalíticos de los materiales sintetizados .....</b>	<b>45</b>
<b>Figura 23 Comparación de datos obtenidos de la remocion de AM con diferentes adsorbente.....</b>	<b>46</b>

## Resumen

El presente trabajo de investigación síntesis y caracterización de ZnTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> soportado en geopolímero para la remoción de azul de metileno en sistemas acuosos, tiene como objetivo determinar las condiciones óptimas de síntesis del material compuesto de Titanato de zinc / Anatasa / Geopolímero (ZTO/TO/GP). Por ello, se buscó en bibliografía los parámetros que intervienen en la síntesis de obtención del geopolímero, para analizar los parámetros óptimos en la síntesis tales como la temperatura de calcinación, pH, tiempo de curado, baño de polietilenglicol, así como la incorporación del Titanato de zinc.

Cuando se obtuvo el geopolímero se lo caracterizó por difracción de rayos X, en forma de polvo, para el método BET (un solo punto), se hizo dos muestras en polvo y dos en pellets, con la finalidad de constatar el área superficial del material, pero ventajosamente el ZnTO/TO/GP, presenta un valor de área superficial de 290.19 m<sup>2</sup>/g en polvo en cambio en pellets de 187.67 m<sup>2</sup>/g. Se evaluó la adsorción de azul de metileno (AM) en función del pH, de la concentración, del tiempo, punto de carga cero (PZC), así como la actividad fotocatalítica. Los datos obtenidos se ajustaron a modelos de pseudo primer orden (PPO), pseudo segundo orden (PSO), difusión intraparticular, difusión de película, difusión de partícula y el modelo fotocatalítico de Langmuir-Hinshelwood (L-H).

*Palabras claves:* adsorción, fotocátalisis, geopolímero.

### **Abstract**

The present research work "Synthesis and characterization of ZnTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> supported on geopolymer for the removal of methylene blue in aqueous systems", aims to determine the optimum conditions for the synthesis of the ZTO/TO/GP composite material. Therefore, the parameters involved in the synthesis to obtain the geopolymer were searched in the bibliography, to analyze the optimum parameters in the synthesis such as calcination temperature, pH, curing time, polyethylene glycol bath, as well as the incorporation of zinc titanate.

When the geopolymer was obtained, it was characterized by X-ray diffraction, in powder form, for the BET method (single point), two samples were made in powder and two in pellets, with the purpose of verifying the surface area of the material, but advantageously the ZnTO/TO/GP, presents a value of surface area of 290.19 m<sup>2</sup>/g in powder instead of 187.67 m<sup>2</sup>/g in pellets. The adsorption of methylene blue (MB) was evaluated as a function of pH, concentration, time, point of zero charge (PZC), as well as photocatalytic activity. The data obtained were fitted to pseudo first order (PPO), pseudo second order (PSO), intraparticle diffusion, film diffusion, particle diffusion and the Langmuir-Hinshelwood (L-H) photocatalytic model.

*Keywords:* adsorption, photocatalysis, geopolymer.

## Introducción

El azul de metileno (AM) es uno de los contaminantes más arrojados a los efluentes, por parte de las industrias textiles, papeleas, cosméticas, etc. Es un colorante que llega a formar una solución azul al ser disuelto en agua, consecuentemente cuando esta solución es desechada a los efluentes llega a causar un grave daño a las personas y animales, por ello es importante eliminación del colorante azul de metileno (AM), por varios sistemas de descontaminación, tales como la fotocatalisis, absorción, coagulación, filtración, intercambio iónico y adsorción. *Nota.* Adaptado de Jodeh et al., (2016).

La adsorción es un proceso de transferencia de masa desde un gas o un líquido a una superficie sólida, además es uno de los procesos de descontaminación de agua más económicos y rentables de los mencionados anteriormente. Se han venido utilizando materiales adsorbentes como cenizas volantes, escoria de horno, caolín, etc. *Nota.* Adaptado de Artioli, (2008).

El caolín pertenece a la familia de las arcillas y desventajosamente no es renovable, además es considerado como un silicato de aluminio hidratado, productos de la disgregación de las rocas tipo feldespáticas. Presentado características tales como fácil moldeabilidad, extrusión en pasta, una refractariedad alta, fácil dispersión, alta capacidad de absorción. *Nota.* Adaptado de Venegas, P. N. O., & Cruz, L., (2014).

De esta manera, se ha desarrollado diversos sistemas descontaminantes en los que se requieren materiales con propiedades físicas y químicas que les permiten alcanzar una elevada eficiencia en la remoción de contaminantes y a la vez sean económicos. Por ello, la presente investigación tiene por finalidad sintetizar y caracterizar un material adsorbente a base de caolín e incorporar el compuesto de  $ZnTO_3/TiO_2$  para su aplicación en la remoción del sur de metileno en sistemas acuosos, contribuyendo de esta manera con la reducción de la contaminación. Las fuentes de recaudación de información fue la base de datos de la UTPL,

tales como, Science Direct, Google académico, Springer, Scopus, permitiendo evaluar los factores de incidencia en la síntesis del geopolímero.

Por otra parte, los ensayos experimentales, se debieron tener en cuenta parámetros que intervienen en la síntesis de los geopolímeros. En cambio, en la caracterización del material se utilizó DRX, que se encuentra en laboratorio de Física de la UTPL, permitiendo verificar la variación de los parámetros empleados en la obtención del geopolímero, también se empleó el método BET, que se describe en Brunauer, Emmett y Teller, denominado como método de un solo punto, para determinar el área superficial específica del material sintetizado, con una mezcla del 30% Nitrógeno y 70% Helio.

El siguiente trabajo consta de 3 partes fundamentales para que puedan cumplirse con los objetivos que se ha planteado. En el capítulo 1 formado por el Marco Teórico se detalla toda la información recopilada de las fuentes bibliográficas, para obtener bases de conocimiento sobre lo que conforma el trabajo investigativo; en el capítulo 2 abarca la parte de Materiales y Métodos empleados en el trabajo investigativo; capítulo 3 formado por la Discusión de resultados, esta fase no permite obtener los criterios necesarios para establecer las conclusiones y recomendaciones de la investigación.

## Capítulo uno

### Marco teórico

#### 1.1 Aguas residuales industriales

En nuestro mundo moderno la urbanización e industrialización son de gran importancia. Por ello el desarrollo industrial moderno ha resultado con muchos beneficios, derivados del desarrollo socioeconómico, pero también resultó en contaminación ambiental e impactos adversos en la salud. Estos impactos son especialmente relevantes cuando se consideran en industrias con amplia gama de producción. Los efectos adversos agudos y crónicos sobre la salud de las personas han sido reportados cada vez que exista accidentes industriales. Se debe a la existencia de varios sitios altamente contaminados por una gran variedad de agentes peligrosos, que pueden haber sido liberados de forma rutinaria o accidental. En la evaluación de impactos negativos en la salud es compleja, esto por razones; incluyen un análisis incompleto de la exposición, datos inseguros en emisiones y contaminación. Además, la investigación sobre contaminación industrial es algo escasa y sus políticas de prevención no son sistemáticas. En contraste con esta situación, tiempo atrás se ha venido dando un debate político sobre la rehabilitación de sitios altamente contaminados pero esta rehabilitación se ve alimentada por la indecisión en aspectos como los costos, efectividad y la justicia distributiva, es decir con la mala asignación de recursos en una sociedad. De tal manera que, si comparamos la información de sitios contaminados y de estudios realizados sería de importancia tener un panorama más amplio para entender el problema. Permitiendo así, crear nuevas metodologías, con procedimientos mejor estructurados donde se demuestre un manejo más eficiente de los recursos, para un entendimiento eficaz en las personas, teniendo la probabilidad de una mejor respuesta política. Además, generando beneficios no solo en la salud, sino en todo el ambiente, así como en la contaminación del agua por industrias particularmente las textiles. *Nota.* Adaptado de Mudu, P., Terracini, B., & Martuzzi, M., (2014).

### **1.1.1 Aguas residuales textiles**

Las industrias arrojan grandes cantidades de agua con variedad de productos químicos, y como sabemos esto lo convierte en un problema sumamente complejo alrededor de toda la sociedad. *Nota.* Adaptado de Anandan, S., Ponnusamy, V. K., & Ashokkumar, M., (2020). Casi en todas las industrias utilizan tintes comerciales, que además se produce en una cantidad aproximada de 700.000 toneladas anuales. *Nota.* Adaptado de Salh, D. M., Aziz, B. K., & Kaufhold, S., (2020)., y se arrojan a los efluentes en una cantidad de cerca de 280.000 toneladas (Brillas & Martínez-Huitle, 2015).

La industria donde más uso tienen los tintes es la textil, con un consumo de 10.000 tipos de colorantes diferentes. *Nota.* Adaptado de Salh, D. M., Aziz, B. K., & Kaufhold, S., (2020). El porcentaje de descarga hacia los efluentes es del 2%, siendo el proceso de coloración el que más desperdicios genera. *Nota.* Adaptado de Salh, D. M., Aziz, B. K., & Kaufhold, S., (2020). Las aguas residuales que poseen estos colorantes son perjudiciales generando toxicidad y cáncer. *Nota.* Adaptado de Kang et al., (2020). Gran parte de estos colorantes soportan la biodegradación y procesos bioquímicos convencionales que no los eliminan por completo, afectando principalmente al mundo acuático. *Nota.* Adaptado de Omer et al., (2018). Es por ello por lo que estas aguas necesitan ser tratadas bajo normativas que permitan la degradación de estos tintes, antes de ser desechados a los efluentes.

### **1.2 Contaminantes acuosos provenientes de las industrias textiles.**

Las industrias textiles son aquellas que emplean el mayor uso de tintes, pues son compuestos con moléculas muy complejas con diferentes grupos estructurales. Mayoritariamente uno de los materiales más consumidos en las textilerías es el azul de metileno (AM) utilizado comúnmente para teñir lana, algodón y papel. Por ende, es importante estudiar su remoción en sistemas acuosos, porque así contribuimos a la reducción del impacto ambiental y salud, por la razón que se arrojan grandes cantidades a los efluentes después de cada proceso. *Nota.* Adaptado de Khan et al., (2022).

### 1.2.1 Azul de Metileno (AM)

La molécula de AM es un colorante básico heterocíclico cuya fórmula es  $C_{16}H_{18}N_3^+Cl^-$  con peso molecular 319.85 g/mol. *Nota.* Adaptado de Sahu et al., (2020). Además, es catiónico precedente de la familia de las Fenotiazinas primarias, que tiene una longitud máxima de 623 nm. *Nota.* Adaptado de Khan et al., (2022). Su estado sólido presenta un color verde, es altamente soluble en agua formando una solución de color azul a temperatura ambiente. Por otra parte, el nombre químico, según la IUPAC, es cloruro 3,7-bis(dimetilamino). El AM es un indicador redox y no indicador de pH. La estructura de AM se presenta en la figura 1, fue sintetizado por primera vez por Heinrich Caro en 1800 (Khan et al., 2022).

**Figura 1**

*Molécula de azul de metileno*



*Nota.* Adaptado de Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses,

Toxicity and Photodegradation. Water 2022, Vol. 14, Page 242, 14(2),

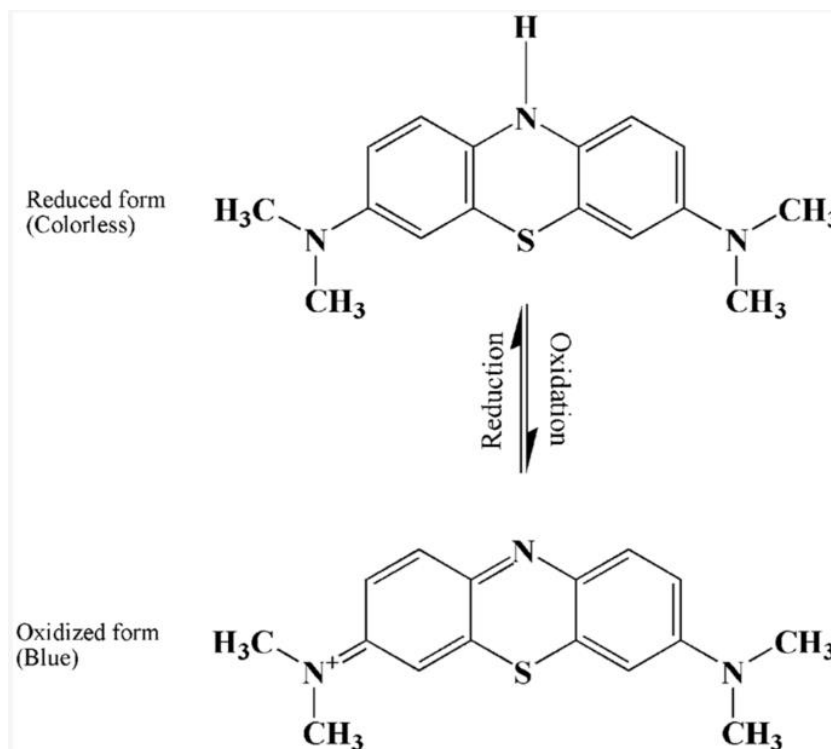
242. (Khan et al., 2022).

El azul de metileno tiene un color intenso en estado de oxidación e incoloro en reducción. La tonalidad de AM es dependiente de los grupos cromóforos y auxocromos. Dentro del grupo cromóforo de AM es conjugado N-S en el heterociclo aromático central, por

otro lado, en el grupo auxocromo tiene pares de electrones libres en el benceno. En la figura 2 se muestran los estados del AM

**Figura 2**

*Molécula AM oxidada y reducida*



*Nota.* Adaptado de Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation. Water 2022, Vol. 14, Page 242, 14(2), 242. Khan et al., 2022Khan et al., 2022).

**1.2.1.1 Usos/Aplicaciones.** El azul de metileno tiene diversas aplicaciones tales como las industrias papeleras, alimentarias, farmacéuticas, y aún más en la industria textil donde es usado para colorear fácilmente algodón, madera y seda, entre otros materiales, presentando una resistencia al agua, jabón y agentes oxidantes. *Nota.* Adaptado de Meza, C. L., Sun Kou, R., & Castro Arroyo, T., (2020). La mayoría de los colorantes, entre ellos el azul de metileno, son arrojados a los efluentes de los ríos y consecuentemente no permiten la penetración de la luz solar, siendo esa la manera de disminuir la acción fotosintética. *Nota.* Adaptado de Meza, C. L., Sun Kou, R., & Castro Arroyo, T., (2020) . Además de los daños ambientales, también se ha demostrado que los efluentes contaminados por colorantes pueden afectar la salud humana

**1.2.1.2 Toxicidad.** El azul de metileno no contiene un alto índice de toxicidad, cuando es liberado al ambiente causa una contaminación sustancial, que pone en riesgo a todos los organismos vivos. *Nota.* Adaptado de Meza, C. L., Sun Kou, R., & Castro Arroyo, T., (2020). Cuando se da inhalación en grandes cantidades puede provocar micción dolorosa, complicaciones respiratorias, por ingestión provoca ardor causando náuseas, vómitos y confusión mental *Nota.* Adaptado de Jaramillo Fierro, X. V., (2022). Por ello se ha ido desarrollando varios tratamientos físicos, químicos, biológicos que permitan disminuir el impacto ambiental, causada principalmente por procesos industriales textiles, los cuales los efluentes no son tratados.

### **1.3 Métodos de descontaminación de aguas residuales**

Los colorantes son contaminantes que tienen un gran impacto ambiental en grandes proporciones ya que incluso son identificados a simple vista. Estas sustancias presentan complejidad en su degradación, por ello se ha implementado procesos fisicoquímicos, químicos y biológicos como técnicas de descontaminación. *Nota.* Adaptado de Qi et al., (2020).

Entre los tratamientos fisicoquímicos se puede mencionar la coagulación, filtración, intercambio iónico y adsorción. *Nota.* Adaptado de Brillas & Martínez-Huitle, (2015). Dentro

de los tratamientos químicos se encuentran ozonación y oxidación. En los tratamientos biológicos tenemos el lodo activado, culturas puras (hongos, bacterias) y culturas mixtas (descomposición anaeróbica y aeróbica). *Nota.* Adaptado de Brillas & Martínez-Huitle, (2015).

A pesar de la existencia de varias técnicas de remediación, aún existe preocupación en el entorno social porque el acceso al agua limpia se está convirtiéndose en un problema cada vez mayor. *Nota.* Adaptado de Ong, C. B., Ng, L. Y., & Mohammad, A. W., (2018). Por tal razón se ha visto en la necesidad de poner en marcha los Procesos de Oxidación Avanzada (POA). *Nota.* Adaptado de Ong, C. B., Ng, L. Y., & Mohammad, A. W., (2018). Además, los POA presentan ventajas sobre los demás tratamientos convencionales como es la transformación de compuestos orgánicos a inorgánicos simples como agua, dióxido de carbono y sales, permitiendo la eliminación de otra etapa de tratamiento, además pueden ser útiles en el pretratamiento para que los contaminantes recalcitrantes (compuestos con una compleja estructura como los hidrocarburos, fármacos) puedan ser tratados biológicamente antes de su descarga al medio ambiente. *Nota.* Adaptado de Kumar, V., & Shah, M. P., (2021). Por otra parte, uno de los tratamientos que tiene mayor uso es la adsorción en el tratamiento de aguas residuales.

### **1.3.1 Adsorción**

A la adsorción la podemos definir como el proceso en que el adsorbato, se traslada desde una fase gaseosa o líquida al sustrato dando lugar a una capa monomolecular superficial. *Nota.* Adaptado de Crawford & Quinn, (2017).

Dentro del proceso de adsorción tenemos dos clases: la adsorción física y la química. La adsorción física o fisisorción, se da por la interacción de las fuerzas intermoleculares denominadas fuerzas de Van der Waals, comúnmente la fisisorción se lleva a temperaturas bajas y la velocidad de reacción es rápida. *Nota.* Adaptado de Hu & Xu, (2019). En la quimisorción o llamada adsorción química, es el proceso que se da bajo la influencia del enlace químico como fuerza con la que se atraen las moléculas adsorbidas y el adsorbente, ocurre a temperaturas altas obteniendo así una monocapa del adsorbato adherida a la

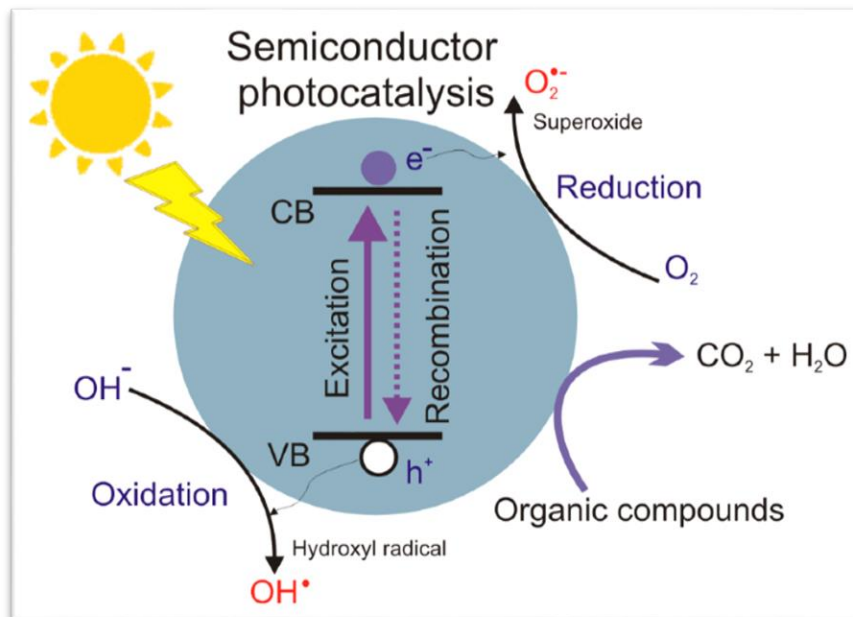
superficie del adsorbente. La quimisorción y la fisisorción se ven afectadas por parámetros como el pH, tiempo de contacto, concentración inicial y temperatura. *Nota.* Adaptado de Adeleke et al., (2018). Por ello no están específicamente alejadas, en varios de los casos ocurren en un mismo proceso. Además, son métodos que en la mayoría de los procesos pueden ser cuantificados. Para determinar la cantidad de materia adherida al adsorbente, se pueden usar los modelos isotérmicos, tales como Isoterma de Langmuir, Isoterma de Freundlich, Isoterma de Temkin, así como sus modelos cinéticos entre ellos pseudo primero orden y pseudo segundo orden. *Nota.* Adaptado de Artioli, Y., (2008).

### **1.3.2 Fotocatálisis heterogénea**

La fotocatálisis heterogénea forma parte de los AOP, se caracteriza principalmente por el uso de la luz UV que mediante los catalizadores semiconductores permiten la transformación de compuestos orgánicos a inorgánicos. Por lo general los semiconductores son  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdS}$  y  $\text{ZnS}$ , su actividad fotocatalítica se ve afectada por factores como la afinidad de absorción, el área de superficies específica, intensidad y distribución espectral de la luz. *Nota.* Adaptado de Saggiaro, E. M., Oliveira, A. S., & Moreira, J. C., (2016). En la Figura 3 se muestra el proceso de fotocatálisis.

**Figura 3**

Mecanismo de fotocatalisis de semiconductores



Nota. Adaptado de Metal oxide-based photocatalytic paper: A green alternative for environmental remediation. In Catalysts (Vol. 11, Issue 4).

(Nunes et al., 2021).

La reacción fotocatalítica comienza cuando el semiconductor se expone a una fuente de luz superior a su banda prohibida ( $\lambda < 388$  nm para  $TiO_2$  y  $\sim 370$  nm para  $ZnO$ ) absorbiendo un fotón de energía adecuada ( $h\nu$ ), impulsando un electrón desde la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC), lo que da como resultado un par de electrones-hueco ( $e^-$ ,  $h^+$ ) y se deja un hueco ( $h^+$ ) en BV. Los pares huecos de electrones pueden combinarse instantáneamente, pero algunos de ellos también pueden moverse a la superficie del catalizador e interactuar por separado con otros materiales como  $H_2O$ ,  $OH^-$ ,  $O_2$ . Los huecos en la VB de los semiconductores pueden oxidar el agua adsorbida o los iones hidroxilo para formar radicales hidroxilos altamente reactivos. Por otro lado, los electrones generados en la BC pueden reaccionar con las moléculas de oxígeno adsorbidas para generar radicales o a través de una serie de reacciones sucesivas. Estos radicales hidroxilos formados tienen una gran capacidad para degradar colorantes orgánicos como el azul de metileno (AM). Además,

puede ocurrir la oxidación directa de pigmentos orgánicos. *Nota.* Adaptado de Saggiaro, E. M., Oliveira, A. S., & Moreira, J. C., (2016).

#### **1.4 Materiales adsorbentes**

Muchos de los investigadores se han interesado en la problemática de la contaminación del agua, y han utilizado métodos de tratamiento (físicos, químicos, biológicos, etc) para limpiar el agua contaminada. En particular en el método de adsorción se emplea materiales adsorbentes, que pueden ser naturales o sintéticos. *Nota.* Adaptado de Yu & Han, (2015). Recientemente, los geopolímeros ha recibido una atención considerable en la eliminación de contaminantes, aunque la mayor parte de aplicaciones están orientadas al campo de la construcción.

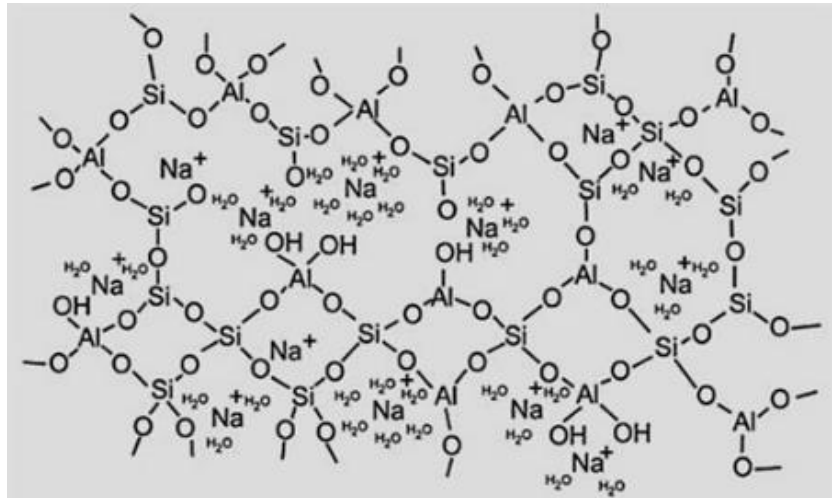
##### **1.4.1 Geopolímeros**

Son polímeros inorgánicos formados por unidades tetraédrica de aluminio y silicio. *Nota.* Adaptado de Weil, M., Dombrowski, K., & Buchwald, A., (2009). Su estructura consiste en un marco polimérico de Si-O-Al, es decir cadenas de  $\text{SiO}_4$  y  $\text{AlO}_4$ , con esquinas que comparten oxígeno formando una red 3D y cationes metálicos comúnmente sodio, potasio, litio o calcio, así como agua estabilizando la estructura. *Nota.* Adaptado de Koleżyński, A., Król, M., & Żychowicz, M., (2018). En particular la estructura de los geopolímeros (GP) es amorfa a temperatura ambiente, consecuentemente deben considerarse como nanocompuestos que presentan complejidad al momento de definir su configuración y morfología. *Nota.* Adaptado de Koleżyński, A., Król, M., & Żychowicz, M., (2018). Por lo tanto, la geopolimerización es una reacción química entre la fuente de aluminosilicatos y la solución alcalina compuesta comúnmente por la de sodio y silicato de sodio. *Nota.* Adaptado de N. B. Singh., (2018). Además, la geopolimerización es un proceso en que pequeñas moléculas que se unen para formar una red 3D amorfa, que es arduo de estimar. *Nota.* Adaptado de Koleżyński, A., Król, M., & Żychowicz, M., (2018).

A continuación, en la figura 4, se muestra la estructura de la molécula del geopolímero.

**Figura 4**

*Estructura del geopolímero según Barbosal y Rowels*



*Nota.* Adaptado de Geopolymers and Functionalization Strategies

for the Development of Sustainable Materials in Constructio n Industry

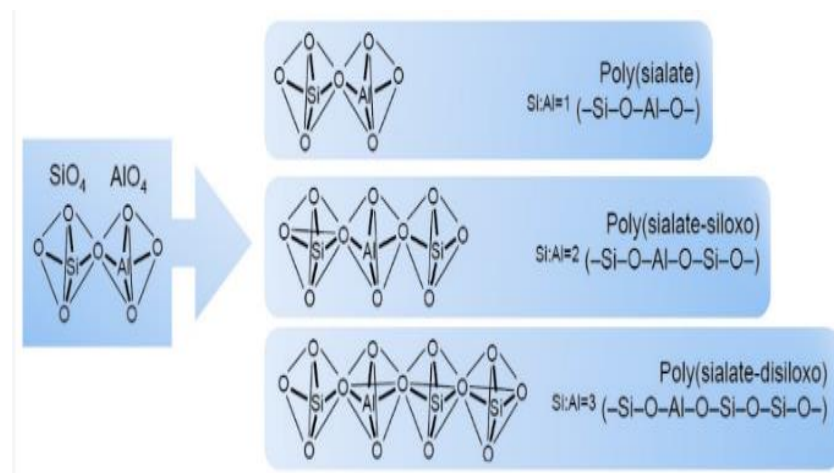
and Cultural Heritage Applications: A Review. In Materials (Vol. 15)

MDPI Giacobello et al., 2022.

Davidovits estableció la nomenclatura 'sialate' para definir estructuras de aluminosilicatos, la cuales posee conexiones Si-O-Al, permitiendo describirse como sialato y Si-O-Si como siloxo, cuya nomenclatura hace posible describir los geopolímeros en función de la relación Si/Al. *Nota.* Adaptado de Giacobello, F., Ielo, I., Belhamdi, H., & Plutino, M. R., (2022). Además, los geopolímeros están constituidos por unidades oligómeras, es decir su estructura que depende de la relación Si/Al, las cuales se muestran en la figura 5.

**Figura 5**

Unidades oligómeros de los geopolímeros según Davidovits



*Nota.* Adaptado de Geopolymers and Functionalization Strategies for the Development of Sustainable Materials in Construction Industry and Cultural Heritage Applications: A Review. In Materials (Vol. 15). MDPI Giacobello et al., 2022.

Además, los geopolímeros presentan propiedades tales como baja emisión de  $\text{CO}_2$  en su producción, alta capacidad de adsorción, alta estabilidad química, buena resistencia a la compresión, alta durabilidad, resistencia mecánica y estabilidad térmica, debido a sus estructuras poliméricas amorfas.

**1.4.1.1 Clasificación.** Generalmente, los geopolímeros utilizados como adsorbentes se clasifican en tres categorías, a saber, geopolímeros convencionales, geopolímeros porosos y geopolímeros permeables. *Nota.* Adaptado de El Alouani et al., (2021).

- *Geopolímeros convencionales*

Son geopolímeros no modificados sintetizados por la alcalinización de un material de aluminio silicato con una solución activadora, seguido de un proceso de trituración y tamizado hasta el tamaño requerido. Las materias primas o aluminosilicatos más comunes utilizados por los investigadores para producir

absorbentes de polímeros convencionales son el meta caolín, cenizas volantes, y la escoria activada por hidróxido de sodio, entre otros.

- Geopolímeros porosos

Son de tipo convencionales pero modificados por agentes porosos ( $H_2O_2$ , CTAB), quitosan, alginato, dodecil sulfato de sodio y polietilenglicol.

- Geopolímeros permeables

Este tipo de polímeros se caracteriza por una mayor porosidad a diferencia de los anteriormente descritos. Su principal aplicación es en el aislamiento acústico, eléctrico y térmico, así como aislamiento sólido-líquido y en la purificación de agua. En el caso de la construcción se utiliza geopolímeros permeables a base de cemento, debido a que son más fáciles de fabricar.

#### 1.4.1.2 Propiedades fisicoquímicas.

- **Porosidad**

En los geopolímeros la porosidad es un parámetro importante en el rendimiento que posee durante la aplicación, igualmente para el tiempo del secado. La cantidad de agua empleada para la síntesis podrían generar alteraciones en la porosidad del geopolímero, dando contracciones durante el proceso secado. *Nota.* Adaptado de Chen et al., (2021).

La porosidad de los geopolímeros se clasifica en diferentes niveles, según se muestra en la Tabla 1

**Tabla 1**

*Niveles de porosidad en geopolímeros*

Nivel	Clase	Descripción
I	Macroporos	Tamaño mayor a 10 $\mu m$ , se desarrollan mediante burbujas.

II	Meso y microporos	Con un tamaño entre 100 nm y 10 $\mu\text{m}$ , con una composición de grietas.
III	Nanoporos	Presentan tamaños entre 2 nm y 100 nm.
IV	Poros moleculares	Su tamaño es menor a 2 nm.

*Nota. Adaptado de Pore structure of geopolymer materials and its correlations to engineering properties: A review. Construction and Building Materials, 328, 127064. Cheng., 2022.*

- **Adsorción**

El proceso de adsorción se da cuando un ión de una sustancia gaseosa o líquida se adhiere a la superficie sólida del adsorbente. *Nota.* Adaptado de Artioli, (2008). Está vinculada principalmente con la porosidad del material, en el caso de los geopolímeros las cargas negativas de Al tienen una función vital en la eliminación de metales pesados y colorantes de los efluentes industriales permitiendo la atracción de cargas catiónicas hacia su área superficial que puede presentar variaciones según la composición del geopolímero, consecuentemente transformándolos y caracterizándolos como materiales adsorbente eficientes, para la remoción de contaminantes. *Nota.* Adaptado de Siyal et al., (2021).

- **Soporte**

Los geopolímeros se utilizan como soportes actuando únicamente como marco físico, presentando varias características beneficiosas como el ser una estructura para soportar la fase activa. Entre estas características podemos mencionar: I) tener una superficie lo suficientemente grande que permita soportar el agente activo; II) mejorar la estabilidad del material catalítico, manteniendo altamente dispersas las partículas del agente activo. Por lo tanto, todos los soportes catalíticos deben contener un área superficial alta, porosidad alta, buena estabilidad química y moldeabilidad. *Nota.* Adaptado de Vieira et al., (2019). Además, debido a la menor aglomeración, el material adsorbe mejor varias sustancias. *Nota.* Adaptado de Visa, M., Andronic, L., & Duta, A., (2015). Los geopolímeros son bastante amigables con el medio ambiente, pueden ser sintetizados a partir de diferentes materias primas y además

pueden incorporar con facilidad materiales fotocatalíticos activos como ZnO, TiO<sub>2</sub>, CuO y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Nota.* Adaptado de Falah & Mackenzie, (2020). De esta manera, los geopolímeros pueden evaluarse como adsorbente y/o fotocatalizadores

**1.4.1.3 Síntesis de los geopolímeros.** Las materias que se emplean en la producción de los geopolímeros independiente de la aplicación deberán contener un alto índice de sílice y alúmina, las cuales conforman aproximadamente el 65% de la corteza terrestre. *Nota.* Adaptado de Tanta, A., (2020). Además, las materias primas basadas en residuos, dificulta la preparación de los geopolímeros en comparación al uso de materiales puros, debido a la presencia de impurezas en los precursores. Existen varios tipos de precursores, tales como ceniza volante, caolín, zeolitas, cáscara de arroz, etc. *Nota.* Adaptado de Freire et al., (2020). De estos, el caolín presenta mayor contenido de silicio y aluminio, por lo que es más adecuado como materia prima para la síntesis de geopolímeros.

**1.4.1.4 Métodos de síntesis.** La obtención de geopolímeros porosos se da mediante cinco métodos principales tales como: I) espumado directo (ED), II) incrustación de rellenos ligeros, III) fabricación aditiva (suspensión – solidificación), IV) incrustación de rellenos porosos combinados con el método de formación de espuma química, V) Incrustación de rellenos porosos combinados con el método de formación de espuma química. *Nota.* Adaptado de Zhang et al., (2021).

Particularmente para sintetizar el geopolímero a base de caolín, en el presente trabajo de investigación se optó por dos métodos, el espumado directo (ED) y la suspensión-solidificación (S-S), porque son flexibles y fáciles de implementar para producir monolitos porosos (geopolímeros). El motivo de combinar los métodos (ED, S-S), se debe que en literatura la mayoría de obtención de geopolímeros están destinados al área de la construcción.

**1.4.1.5 Parámetros que intervienen en la síntesis de geopolímeros a partir de caolín.** En la preparación de geopolímeros debemos tener presentes algunas variables tales como: temperatura de calcinación, adición del espumante y estabilizante, pH, ya que afectan directamente a la formación del geopolímero, es decir las condiciones a las que se da el proceso.

- **Temperatura de calcinación**

Este parámetro es importante en cuanto a la síntesis de geopolímeros, por ello se calcina a una temperatura de 650°C, dando lugar a la deshidratación (eliminación agua) del caolín transformándolo a metacaolín el cual ha demostrado tener una buena reactividad durante el proceso de geopolymerización. Por otra parte, si excedemos los 650°C, se obtiene premullita y si va en aumento la temperatura, se obtiene mullita, siendo un compuesto que se lo utiliza en las industrias del acero y el vidrio. En caso de usar mullita en la síntesis de geopolímeros, se deberá aumentar la cantidad agua y de peróxido de hidrógeno.

- **Efecto del peróxido de hidrógeno y dodecil sulfato de sodio**

Dentro de la síntesis de geopolímeros porosos es importante la presencia de burbujas, por ello se emplea peróxido de hidrogeno que aportara a la formación de poros altamente interconectados. *Nota.* Adaptado de Luukkonen et al., (2019) considerado como espumante químico. Además, se usa un estabilizante químico como el dodecil sulfato de sodio (SDS), que nos permita la estabilización y control de la espuma generada por el agente espumante. *Nota.* Adaptado de Qiao et al., (2021).

- **Baño de polietilenglicol (PEG)**

Según la literatura para poder realizar la formación del geopolímero independiente de la forma que tenga se lo realiza con PEG-600, debido que posee una densidad similar a la pasta del GP, así como sus efectos de tensión superficial, permitiendo la permitir la suspensión y solidificación de los materiales material, a temperaturas que oscilan entre 60° a

80°C aproximadamente, además no posee efectos de toxicidad, y es soluble en agua. *Nota.* Adaptado de Vieira et al., (2019).

## 1.5 Materiales fotocatalíticos

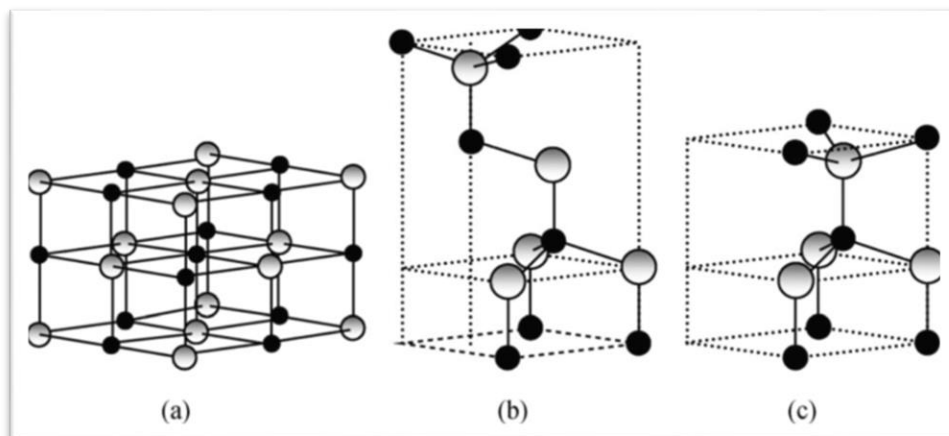
Son materiales que pueden activarse al ser expuesto a la radiación y generar reacciones de oxidación-reducción, permitiendo la descomposición de sustancias perjudiciales para el medio ambiente y la salud. Entre los fotocatalizadores más utilizados tenemos el óxido de titanio, óxido de zinc, titanato de zinc, etc.

### 1.5.1 Óxido de zinc

El óxido de zinc es un compuesto inorgánico con la fórmula  $ZnO$ , en su forma sólida es un polvo blanco insoluble en agua. Debido a sus propiedades anfóteras, reacciona tanto con ácidos como con bases. *Nota.* Adaptado de Wojnarowicz, J., Chudoba, T., & Lojowski, W., (2020), y se forma naturalmente en el mineral zincita, aunque la mayor parte del  $ZnO$  se produce sintéticamente. Este óxido, posee tres estructuras: wurtzita, sal de roca, blenda de zinc. La estructura de wurtzita es cristalina hexagonal a presión y temperatura ambiente con estabilización termodinámica. *Nota.* Adaptado de Matsui & Tabat, (2010). Las estructuras cristalinas de  $ZnO$  se muestran en la Figura 7.

**Figura 7**

*Estructuras cristalinas del  $ZnO$ : (a) sal de roca, (b) blenda de zinc, (c) wurtzita*



*Nota. Adaptado de A review of microwave synthesis of zinc oxide nanomaterials: Reactants, process parameters and morphologies. In Nanomaterials (Vol. 10, Issue 6). MDPI AG. Wojnarowicz, J., Chudoba, T., & Lojkowski, W., 2020.*

ZnO tiene una configuración de enlace tetraédrico y tiene una alta ionicidad en el límite entre la de los semiconductores iónicos y covalentes. Como resultado de su fotoexcitación, el ZnO posee una banda prohibida directa amplia con un valor de 3,37 eV, una alta energía de excitación de enlace (60 meV), así como un color violeta intenso.

El ZnO posee propiedades únicas como un alto coeficiente de acoplamiento químico, mayor absorción de radiación, alta fotoestabilidad, baja toxicidad, biocompatibilidad, mayor conductividad térmica. Además, el ZnO es uno de los materiales que se ha utilizado a gran escala como semiconductor fotocatalítico eficiente, económico y no tóxico para la degradación fotocatalítica de una amplia gama de contaminantes orgánicos. *Nota. Adaptado de Wojnarowicz, J., Chudoba, T., & Lojkowski, W., (2020).*

### **1.5.2 Óxido de titanio**

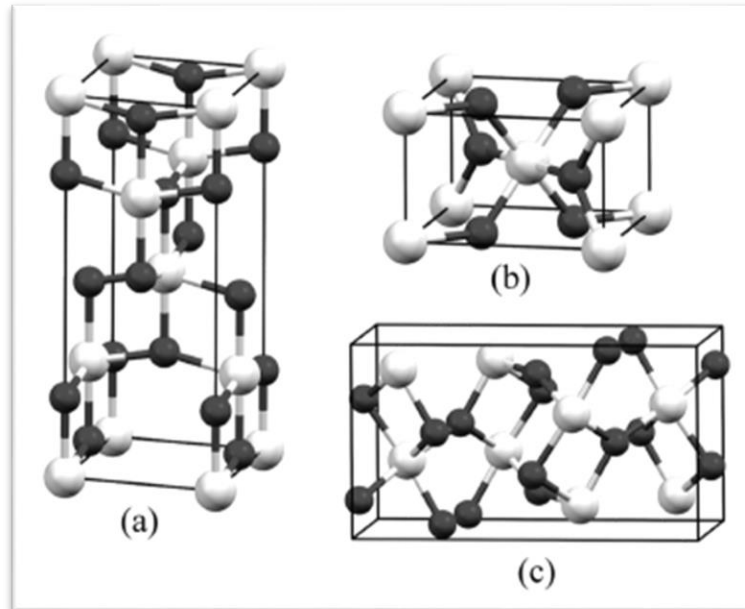
Es un óxido, alotrópico semiconductor que se ha convertido en uno de los más utilizados en la fotocatalisis. Comúnmente sus aplicaciones son ambientales por factores como su estabilidad química, su fotoactividad, bajos costos de operación y un nivel de toxicidad bajo. *Nota. Adaptado de Magalhaes et al., (2017).* Está constituido por fases cristalinas: rutilo, anatasa y brookita. La termodinámica del rutilo es más estable, mientras que la brookita es menos estable y no se la utiliza en la fotocatalisis. La anatasa tiene preferencia por fácil preparación, así como su actividad fotocatalítica. *Nota. Adaptado de Magalhaes et al., (2017).*

También al TiO<sub>2</sub> se denomina anatasa fase que comúnmente se sintetiza mediante el proceso sol-gel, y la brookita se encuentra principalmente como subproducto cuando se produce la precipitación en medio ácido a bajas temperaturas. El rutilo es una estructura estable, mientras que tanto la brookita como la anatasa son metaestables y generalmente

pueden pasar a la fase de rutilo estable cuando se calientan. *Nota.* Adaptado de Neta et al., (2020). En la Figura 8, véase las estructuras cristalinas del  $\text{TiO}_2$ .

**Figura 8**

*Estructuras cristalinas: (a) anatasa, (b) rutilo, (c) brookita*



*Nota.* Adaptado de *Nanostructured titanium dioxide for use in bone implants: A short review. In Ceramica (Vol. 66, Issue 380, pp. 440–450). Associação Brasileira de Cerâmica. Bezerra Neta et al., 2020 Bezerra Neta et al., 2020.*

La anatasa tiene una banda prohibida de 3.2 eV, mientras que el rutilo tiene una banda prohibida de 3.0 eV, pero en muchas de las investigaciones han puesto interés en la anatasa por su alta eficiencia fotocatalítica, no presenta toxicidad y su bajo costo. *Nota.* Adaptado de Ike, I. A., Orbell, J. D., & Duke, M., (2017).

### **1.5.3 Titanato de zinc**

Los fotocatalizadores como la familia de los perovskitas y sus derivados juegan un papel muy importante, por sus propiedades fisicoquímicas y diversas aplicaciones en el

campo de la remediación. En la producción de los perovskitas se ha logrado sintetizar  $\text{NaTaO}_3$ ,  $\text{KTaO}_3$ ,  $\text{LaFeO}_3$ , etc. *Nota.* Adaptado de Tavakoli-Azar et al., (2020).

Por ende, el  $\text{ZnTiO}_3$  es un óxido tipo perovskita cuya estructura le permite adaptarse para cambiar la disposición de los sitios A y B ( $\text{Zn} = \text{A}$ ;  $\text{Ti} = \text{B}$ ) así como incorporar una combinación de cationes a estos sitios. De hecho, las propiedades electrónicas de los óxidos de tipo perovskita varían con los cambios en la estequiometría o el dopaje con un catión de un estado de valencia diferente. *Nota.* Adaptado de Wang et al., (2020).

El  $\text{ZnTiO}_3$  se caracteriza por su estabilidad térmica y química, la energía es amplia en su banda prohibida con un valor de 2.9 eV a 3.59 eV, es por ello que permite que sea fotoactivo en presencia de luz UV, permitiendo la alta movilidad de electrones, con respecto a sus costos es muy económico y tiene un impacto ambiental casi insignificante. *Nota.* Adaptado de Mofokeng et al, (2020). Muchas de las investigaciones el  $\text{ZnTiO}_3$  se ha venido aplicando como adsorbente catalítico (desulfuración de gases), agente bacteriano, sensor de gas y fotocatalizador. *Nota.* Adaptado de Singh, S., Perween, S., & Ranjan, A., (2021).

Recientemente el  $\text{ZnTiO}_3$  ha sido objetivo principal para muchos investigadores por sus propiedades de fotocatálisis, el titanato de zinc no forma parte de los semiconductores  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZnO}$ , al contrario, está formado por estos, quienes poseen una banda ancha la cual no puede activarse con luz visible. El  $\text{ZnTiO}_3$  puede mejorar su eficiencia fotocatalítica se mejora dopando con metales o a través de la heterounión con otros semiconductores como  $\text{TiO}_2$  para formar un semiconductor híbrido de tipo  $\text{ZnTiO}_3/\text{TiO}_2$ .

## 1.6 Isotermas de adsorción

Una isoterma de adsorción describe de manera cuantitativa el comportamiento, a temperatura constante, de las moléculas del adsorbato en la superficie del adsorbente cuando alcanzan el equilibrio de adsorción.

Isoterma de Langmuir

Este tipo de isoterma implica que a la adsorción en monocapa sobre una superficie es completamente homogénea con un número finito de sitios idénticos específicos de adsorción, y con una interacción que se puede despreciar entre las moléculas. *Nota.* Adaptado de Ullah et al., (2022). Langmuir esta expresada por la siguiente formula

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (10)$$

Donde la  $C_e$  es la concentración de la solución en el equilibrio ( $mg \cdot L^{-1}$ ),  $K_L$  la constante de equilibrio de Langmuir,  $q_{max}$  la cantidad máxima de soluto adsorbido ( $mg \cdot g^{-1}$ )

#### Isoterma Freundlich

Se la considera como una ecuación empírica que no asume homogeneidad en la energía de los sitios de la superficie y sin límites en la carga máxima de adsorción, mostrando consistencia en la distribución exponencial de centros activos característicos de una superficie heterogénea. *Nota.* Adaptado de Ullah et al., (2022). A continuación, se presenta la expresión de Freundlich.

$$q_e = K_L C_E^{1/n} \quad (11)$$

Donde  $K_L$  es la constante de Freundlich ( $mg \cdot g^{-1}$ ) / ( $mg \cdot L^{-1}$ ),  $C_e$  es la concentración en el equilibrio ( $mg \cdot L^{-1}$ ),  $q_e$  cantidad de soluto adsorbido en el equilibrio ( $mg \cdot g^{-1}$ )

### 1.7 Modelos cinéticos

Los modelos cinéticos muestran información sobre mecanismos de adsorción. El primer paso es la difusión externa. En este paso, el adsorbato se transfiere a través de la película líquida alrededor del adsorbente. La diferencia de concentraciones entre la solución a granel y la superficie del adsorbente es la fuerza impulsora de la difusión externa. El segundo paso es la difusión interna. La difusión interna describe la difusión del adsorbato en los poros del adsorbente. El tercer paso es la adsorción del adsorbato en los sitios activos del adsorbente

- Pseudo primer orden

Modelo propuesto por Lagergren, se supone que cada molécula de adsorbato se puede asignar un sitio de adsorción en la superficie del adsorbente, siendo esta homogénea, viene dada por la siguiente expresión

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - K_1 t \quad (13)$$

Donde  $q_e$  cantidad de soluto adsorbido en el equilibrio ( $mg.g^{-1}$ ),  $q_t$  cantidad de soluto adsorbido en un tiempo ( $mg.g^{-1}$ ),  $K_1$  constante cinética ( $min^{-1}$ )

- Pseudo segundo orden

Propuesto por Ho y Mckay, mediante la suposición de que cada molécula de adsorbato se le asigna más de un sitio de adsorción en la superficie del adsorbente, la cual es homogénea

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (14)$$

Donde  $q_t$  representa la cantidad de soluto adsorbida en un tiempo ( $mg.g^{-1}$ ),  $q_e$  cantidad de soluto adsorbida en el equilibrio ( $mg.g^{-1}$ ),  $k$  constante cinética ( $mg.g^{-1}.min^{-1}$ )

- Difusión intraparticular

El modelado de difusión intraparticular se usa con frecuencia para calcular la velocidad de adsorción, se lo realiza trazando el número de iones adsorbidos por unidad de masa del adsorbente con respecto al tiempo

$$q_t = k_3 t^{1/2} + A$$

Describiendo las variables, donde  $A$  es el espesor de la capa límite ( $mg.g^{-1}$ ) y  $K_3$  el constante de velocidad de difusión intraparticular ( $mg.g^{-1}.min^{-1/2}$ ).

## Capítulo dos

### Materiales y métodos

#### 2.1 Preparación de los geopolímeros a partir de materiales adsorbentes

##### 2.1.1 *Materiales adsorbentes a utilizar*

Para la preparación de los pellets se utilizó como materia prima caolín de marca Acros Organics puro, ya que contiene un alto porcentaje de aluminosilicatos en su composición.

##### 2.1.2 *Determinación de dosificación de caolín para la geopolimerización*

En la dosificación de caolín se optó por realizar ensayos a diferentes proporciones, con el objetivo de obtener una pasta que contenga una contextura moldeable, que permita la extrusión del material. La extrusión se realizó utilizando un extrusor para fondant con boquilla de 2 mm, permitiendo la formación de pellets sobre papel aluminio, los cuales fueron secados (temperatura ambiente) aproximadamente entre 90 a 120 min. A continuación, en la figura 9 se muestra la extrusión de los pellets.

**Figura 9**

*Formación de pellets geopolímeros*



##### 2.1.3 *Síntesis del semiconductor ZnTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>*

El compuesto ZnTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> se sintetizó siguiendo un método sol-gel modificado. .

*Nota.* Adaptado de Jaramillo Fierro, X. V., (2022). Para ello, se disolvió una cantidad de Isopropóxido de titanio (TiIPO) en alcohol isopropílico (iPrOH) (70% v/v) a temperatura ambiente. Se añadió lentamente una solución acuosa de acetato de zinc (Zn(acet)),

formada por Zn(acet)/agua/iPrOH, utilizando ZnO/TiO<sub>2</sub> en relación molar 1:3. La cantidad de agua fue estequiométrica para hidrolizar las moléculas de TiIPO, agregando una solución que contenía un 50% v/v de iPrOH/agua. La síntesis se realizó a temperatura ambiente. El sistema de reacción se agitó adicionalmente durante 30 min. La mezcla se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante otros 30 min después de la formación de un precipitado. El precipitado se secó a 60 °C durante 24 h y se calcinó a 500 °C durante 4 h. Finalmente, los productos se enfriaron a temperatura ambiente

#### **2.1.4 Síntesis de ZnTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/GP**

Con la ayuda de la mufla marca Thermolyne, modelo FD 1535M se calcinó el Caolín a 650°C por 3 horas para que ocurra la deshidratación (deshidroxilación), y de esa manera poder aumentar la actividad de reacción. Luego se preparó el activador alcalino añadiendo 1.67 g de NaOH a 8.83 g de solución de silicato de sodio y 2.76 g de agua destilada. Posteriormente se mezcló el ZnTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> con el metacaolín en un mortero hasta una correcta homogenización, después se añadieron 10 g de la mezcla homogenizada a la solución alcalina, se incorporó manualmente con una espátula, seguidamente se sónico en el quipo marca Branson modelo 3800 por un lapso de 2 minutos para eliminar burbujas presentes. Después se agregó una pequeña cantidad de 0.39 g de dodecil sulfato de sodio y 0.27 g de peróxido de hidrógeno. Se hizo los pellets por medio del extrusor fondant dejándose reposar aproximadamente por 45 a 60 minutos. Finalmente, se aplicó la suspensión de los pellets en medio polietilenglicol, a una temperatura de 85 ± 5°C, de esa manera se pudo obtener los pellets geopoliméricos. Se curaron en condiciones controladas a 45°C y 65% de humedad en la estufa marca Pol-Eko.

## 2.2 Caracterización fisicoquímicas del material geopolimérico

### 2.2.1 Difracción de rayos X

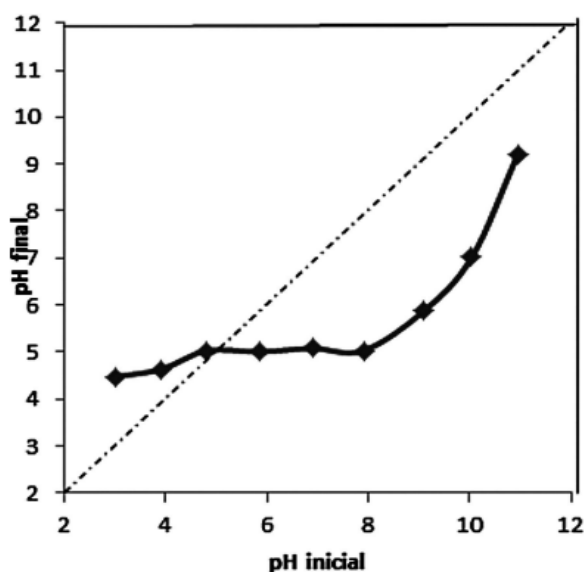
Se ratificó la obtención del geopolímero utilizando un difractómetro de Rayos X marca Burker, modelo D8 Advance Eco que se encuentra en el Laboratorio de Física del Departamento de Química de la UTPL. Para la caracterización se usó una fuente de rayos X de cobre con una  $\lambda = 1.5404 \text{ \AA}$ , y con una amplitud de barrido en el ángulo  $2\theta$  desde  $4^\circ(2\theta)$  hasta  $90^\circ(2\theta)$ . Para la interpretación de resultados se utilizó el Software HighScore Plus. Para la determinación del área superficial específica se utilizó el equipo Micromeritics ChemiSorb 2720 en el cual se aplicó el método BET de un solo punto.

### 2.2.2 Punto de carga cero

El ensayo se realizó utilizando un volumen determinado (50 ml) de soluciones de agua destilada ajustada a una escala de pH entre 3 y 11 unidades adicionando HCl 0,01 M y NaOH 0,01 M. A estas soluciones de agua se les añadió la cantidad de 125 mg de adsorbente y se dejó en agitación durante 24 horas a temperatura ambiente, luego de lo cual se procedió a medir el valor del pH final.

**Figura 10**

*Diagrama de PZC*



*Nota.* Adaptado de Determination of the point of

zero charge and isoelectric point of two agricultural wastes and their application in the removal of colorants.

Villa, F. A. A., & Anaguano, A. H., 2013

### **2.2.3 Determinación del área superficial específica por el método BET (un solo punto)**

Para determinar el área superficial específica, se inició con el pretratamiento de la muestra para eliminar cualquier residuo. Para ello se colocó 100 mg del material en un tubo de vidrio y se lo ajustó en la zona de pretratamiento del equipo ChemiSorb 2720. Se procedió a pasar una corriente de gas nitrógeno ultrapuro durante dos horas, manteniendo la temperatura del tubo a 200 °C con la ayuda de una manta de calefacción. Posteriormente se cambió el tubo al puerto de análisis y se hizo pasar una corriente de gas compuesta por 30% N<sub>2</sub> y 70% He, hasta alcanzar la estabilidad manteniendo la temperatura ambiente. Luego se realizó el proceso de fisorción usando un baño de nitrógeno líquido a -196°C para sumergir el tubo con la muestra sólida mientras se continuaba pasando la mezcla gaseosa. Los datos registrados durante el proceso fueron analizados e interpretados usando el programa Micromeritics, el cual nos permitió obtener la isoterma BET, aplicando el método de un *solo punto*, para así poder establecer el área superficial específica ( $m^2/g$ ) del geopolímero.

## **2.3 Evaluación de la capacidad de adsorción de los materiales sintetizados**

### **2.3.1 Determinación de la concentración de azul de metileno (AM)**

Para la determinación de la concentración se realizó la respectiva curva de calibración. Para ello se utilizó el espectrometro UV- visible modelo Jenway 7350.

Particularmente en la determinación de la concentración del AM se midió la absorbancia con una longitud de 623 nm excitando a la molécula del colorante a diferentes concentraciones obteniendo valores para establecer la curva de calibración. Para cuantificar la absorbancia se aplica la ley de Beer la cual relaciona la absorbancia y la concentración del compuesto, como se muestra a continuación

$$Abs = KC_{AM} \quad (10)$$

Donde A es la absorbancia, K la pendiente de la gráfica entre absorbancia y concentración,  $C_{AM}$  concentración de azul de metileno

En lo que respecta a la concentración de azul de metileno, se usa la ecuación

$$C_{AM} = \frac{ABS}{K} \quad (11)$$

Porcentaje de azul de metileno aplicación de la ecuación

$$\% \text{ remoción colorante} = \frac{(C_{oAM} - C_{fAM})}{C_{oAM}} \times 100 \quad (12)$$

Dado que  $C_{oAM}$  Concentración inicial de azul metileno y  $C_{fAM}$  concentración final de azul de metileno

Absorción de azul de metileno

$$Q_E = \frac{(C_{oAM} - C_{fAM})}{m} \times V \quad (13)$$

Por lo tanto,  $Q_e$  cantidad de absorción de azul de metileno, m es la masa del adsorbente y V volumen de solución

### **2.3.2 Adsorción del azul de metileno en función del pH de la solución**

Sirve para determinar cómo se adsorbe el colorante en función del pH, por lo tanto al final se mide la concentración de AM, permitiendo comparar con la concentración inicial

Por ello se preparó una solución de 50 ml de azul de metileno a una concentración de 20 ppm y con diferentes valores de pH entre 3 y 11 que fueron ajustados con ayuda de las soluciones de NaOH a 0,1 M y HCl a 0,1 M. A cada una de estas soluciones se añadió 125 mg de catalizador y se dejó en agitación durante 24 horas en el agitador rotatorio Heidolph Reax y a temperatura ambiente.

### **2.3.3 Adsorción de azul de metileno en función de la concentración**

Permite comprobar la adsorción del material (GP) a concentraciones altas y bajas de AM. En qué consiste el ensayo. Para ello, se utilizó un sistema Batch, donde se trabajó con

las siguientes concentraciones de azul de metileno 50, 40, 30, 20, 10, 7.5, 5, 2.5 ppm, para ello se preparó 150 ml de solución del colorante las concentraciones ya mencionadas, y se incorporó 125 mg del material adsorbente, se dejó en agitación por 5 horas en el agitador rotatorio Heidolph Reax, tomando alícuota de 2 ml por cada tiempo (30 minutos), luego se diluyó con 2 ml de agua permitiendo medir la absorbancia en el espectrofotómetro UV-VISIBLE modelo Jenway serie 7350. a una longitud de 623 nm, para luego calcular la concentración en base a la curva de calibración.

Los valores registrados de disminución de la concentración de azul de metileno en la solución fueron ajustados a los modelos de Isotermas de Langmuir y Freundlich para explicar cómo ocurre el proceso de adsorción.

#### **2.3.4 Adsorción de azul de metileno en función del tiempo**

Se trabajó a una concentración y volumen constante, donde se varió el tiempo. Por ello se preparó 150 ml de solución a una concentración de 20 ppm de azul de metileno, una vez que se preparó la solución, se adicionó 125 mg de material adsorbente en 50 ml de solución, se tomó alícuotas de 2 ml en los tiempos de 0, 15, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 270, 300 minutos luego se diluyó con 2 ml de agua permitiendo medir la absorbancia mediante espectrofotómetro a una longitud de 623 nm, siendo la manera de calcular la concentración, hasta verificar que la remoción llegue al punto de equilibrio, luego los datos registrados se ajustaron a los modelos cinéticos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden, Elovich.

#### **2.4 Evaluación de la capacidad fotocatalítica de los materiales sintetizados.**

Se prepara 150 ml de solución a una concentración de 20 ppm de azul de metileno, una vez preparada la solución, debido a que se va a trabajar con 2 muestras por cada tiempo, para ello se procede adicionar 125 mg en 50 ml de solución.

Para la determinación de la cinética de degradación fotocatalítica, los datos fueron ajustados al modelo de Langmuir-Hinshelwood (L-H).

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{kK} \left( \frac{1}{C_t} \right) + \frac{1}{k} \quad (15)$$

Donde  $k$  es constante cinética de reacción ( $mg \cdot L^{-1} \cdot min^{-1}$ ),  $K$  constante de adsorción ( $L^{-1} \cdot mg$ ),  $C_t$  concentración de la solución en el tiempo ( $mg \cdot L^{-1}$ ).

## Capítulo tres

### Resultados y discusión

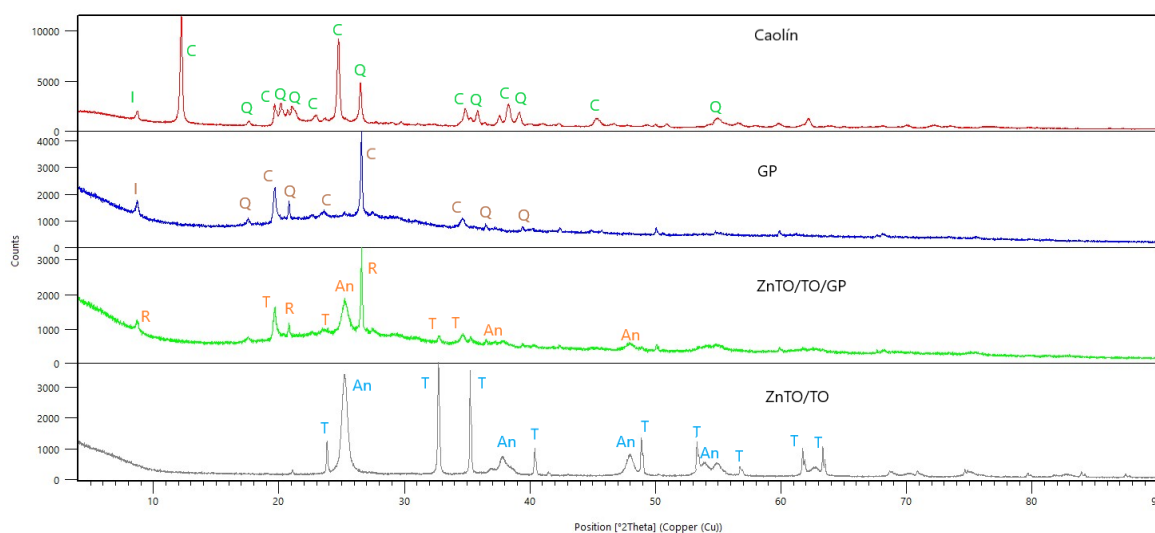
#### 3.1 Caracterización fisicoquímica del material geopolimérico

##### 3.1.1 Difracción de rayos X

En la figura 11, se puede muestra la difracción de rayos X del caolín,  $\text{ZnTiO}_3/\text{TiO}_2$ , GP,  $\text{ZnTO}/\text{TO}/\text{GP}$ .

**Figura 11**

*Difractogramas de los materiales sintetizados*



*Nota.* DRX de los materiales sintetizados. C: Caolín, Q: Cuarzo, I: Illita, R: Rutilo, An:Anatasa, T: Titanio.

En la figura 11 se compara la presencia de caolín en el GP, así como la incorporación del  $\text{ZnTO}/\text{TO}/\text{GP}$ . Si observamos el caso del caolín su presencia en el GP es bastante buena debido que los geopolimeros son sintetizados a partir de caolín, deduciendo de manera cualitativa el GP cuenta con la mayoría de picos de C (caolín). Ahora si observamos los picos del  $\text{ZnTO}/\text{TO}$  podemos constatar que, si existe presencia de del fotocatalizador en el GP, pero consecuentemente no se observa mucho Titanato, debido al ruido, que puede enmascarar los picos del Titanato, pero aún los convierte en un material multifuncional. Por ello el efecto fotocatalítico se debe a la presencia del compuesto  $\text{ZnTO}/\text{TO}/\text{GP}$ .

### 3.1.2 Área superficial específica de los geopolímeros (ase) y ZnTO/TO/GP

A continuación, en la tabla 2 se muestran el área del geopolímero y ZnTO/TO/GP en forma física de polvo y pellets, respectivamente

**Tabla 2**

*Determinación del área superficial*

Área superficial específica		
Material	Polvo (m <sup>2</sup> /g)	Pellets (m <sup>2</sup> /g)
Geopolímero	151.1758	97.7685
ZnTiO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> /G	290.1902	187.6719

*Nota.* Se muestran los datos obtenidos del área superficial específica para los materiales sintetizados en conformado y polvo

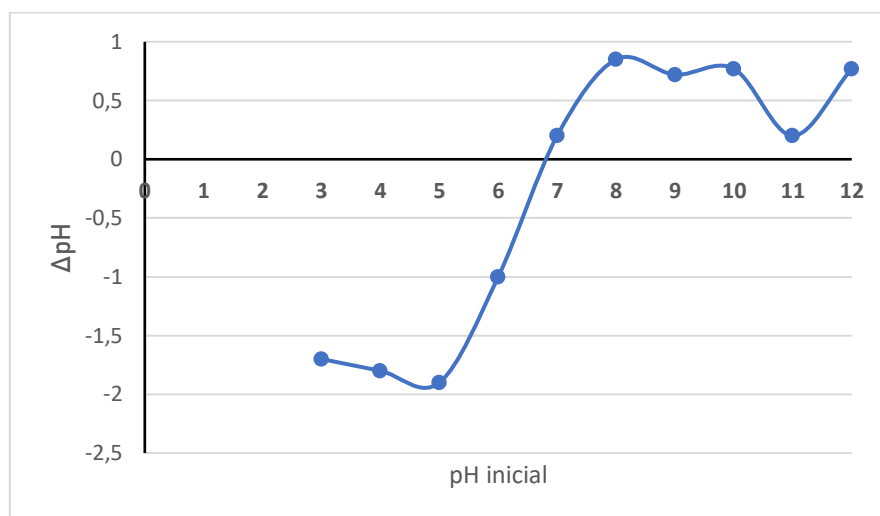
Los datos presentados en la tabla 2 muestran los datos obtenidos del área superficial mediante el ChemiSorb. Para el geopolímero en su forma física de polvo cuenta con 151.1758 m<sup>2</sup>/g, en cambio en conformado (pellets), el área disminuye a 97.7685 m<sup>2</sup>/g. De igual manera, pasa en el geopolímero modificado cuya área en polvo es 290.1902 m<sup>2</sup>/g y en su conformado de 187.6719 m<sup>2</sup>/g. Para el análisis se empleó la isoterma BET, aplicando el método de un solo punto, así como una corriente de gas compuesta de N<sub>2</sub> y He a una relación 30% / 70%, respectivamente. El área superficial específica total es una característica importante en los procesos de adsorción, dependiendo del tamaño de las partículas, al igual que su estructura, porosidad e incorporación de agentes funcionales en el geomaterial. *Nota.* Adaptado de Šljivić-Ivanović & Smičiklas, (2020).

### 3.1.3 Punto de carga cero

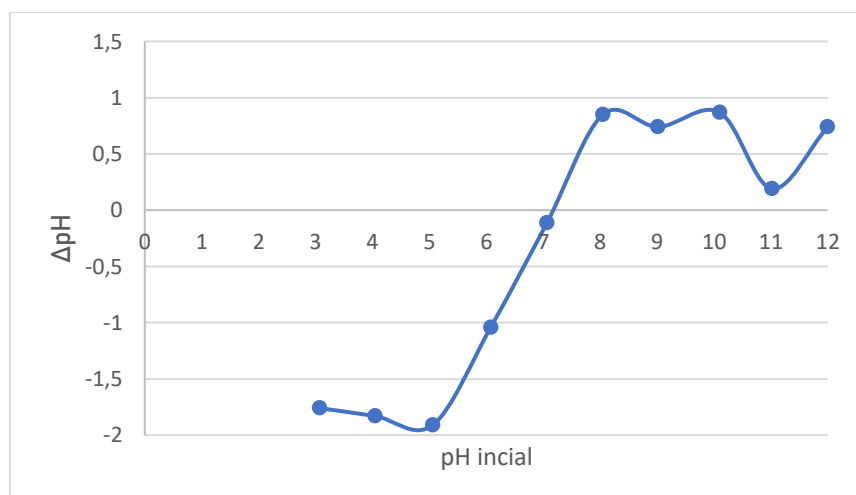
La figura 3.2 y 3.3 muestran gráficamente la variación de pH vs el pH inicial obteniendo el punto de carga cero del material geopolímero y ZnTO/TO/GP, respectivamente. En este tipo de ensayo se trabajó a una escala de pH de 3 a 11 unidades

**Figura 12**

*Punto de carga cero del GP a partir de los parámetros óptimos*

**Figura 13**

*Punto de carga cero del ZnTO/TO/GP a partir de los parámetros óptimos*



La figura 12 muestra el punto de carga cero del geopolímero, encontrándose en un valor de 7.2, en cambio la figura 13 presenta un punto de carga cero de 7.1 para la modificación del geopolímero con titanato de zinc, valores comparables con lo reportado por Hermann et al., 2021, con un valor de 7.5 para el caso del geopolímero. En bibliografía no se ha encontrado información de punto de carga cero del compuesto ZnTO/TO/GP soportado en geopolímero. El punto de carga cero es un parámetro fundamental para la adsorción de un sustrato en la superficie del adsorbente. Si bien una solución que posee un pH mayor al

$pH_{pzc}$ , los geopolímeros se encuentra con cargas negativas lo que hace efectivo la adsorción de la molécula catiónica de AM.

En consecuencia, si la adsorción se encuentra en un pH por debajo del  $pH_{pzc}$  se verá desfavorecida debido a que la superficie del adsorbente se va a encontrar cargada positivamente, y además porque estamos trabajando con un colorante catiónico, lo que no va a permitir la remover el colorante en soluciones acuosas a pH bajos. *Nota.* Adaptado de Ebrahimian Pirbazari et al., (2014). Para la parte experimental se optó por pH neutros mostrados en la figura 3.3 y 3.4, a razón que las descargas de las aguas residuales de las industriales textiles poseen un pH alrededor de la neutralidad. *Nota.* Adaptado de Álavares et al., (2019)., permitiendo de esta manera un proceso a condiciones más reales.

### **3.2 Evaluación de la capacidad de adsorción de los materiales sintetizados.**

Para el estudio de adsorción del colorante azul de metileno se evaluó el efecto de variables como pH de la solución, concentración del colorante y tiempo de reacción en la capacidad de adsorción del geopolímero y ZTO/TO/GP.

#### **3.2.1 Curva de calibración**

Para la obtención de la curva de calibración fue necesario concentraciones tales como 0.5, 1,2,4,6,8,10 mg/L, la cuales fueron preparadas a partir de una solución madre de 500 mg/l de AM. Por cada dilución preparada se hizo cuatro mediciones de absorbancia con por medio del espectrofotómetro a una longitud de 623 nm, permitiendo obtener datos, de los cuales se obtuvo un  $R^2$  de 0.999, así como su ecuación.

La relación de absorbancia y concentración permitió constatar la concentración de las soluciones en cada ensayo, así como se muestra en la ecuación 3.1

Donde;  $y$  es la absorbancia y  $x$  la concentración de AM mg/L

$$y = 0.1067x + 0.0048 \quad (3.1)$$

Es decir

$$\text{Absorbancia} = 0.1067 * C_{AM} + 0.0048 \quad (3.2)$$

Despejando

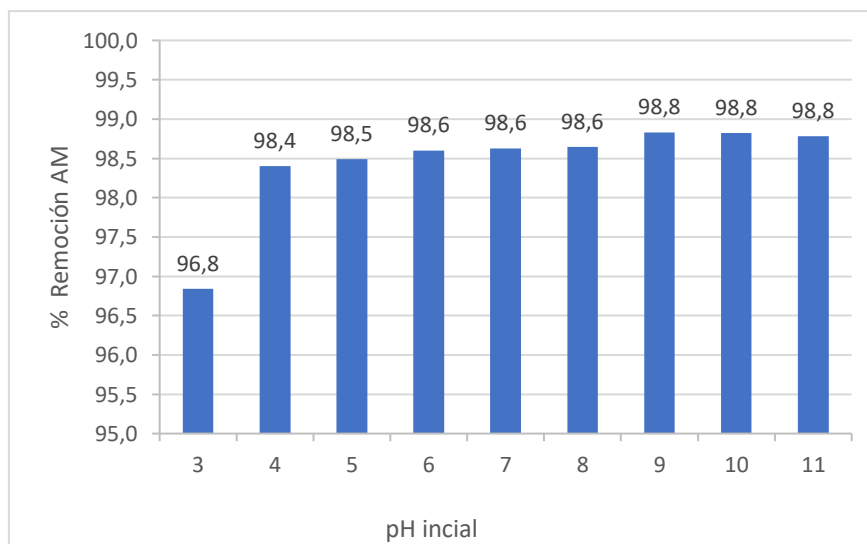
$$C_{AM} = \frac{ABS-0.0048}{0.1067} \quad (3.3)$$

### 3.2.1 Adsorción del azul de metileno en función del pH de la solución

La figura 14 y figura 15 muestra gráficamente el efecto del pH en la capacidad de adsorción del azul de metileno del material geopolimérico y el ZTO/TO/GP, respectivamente.

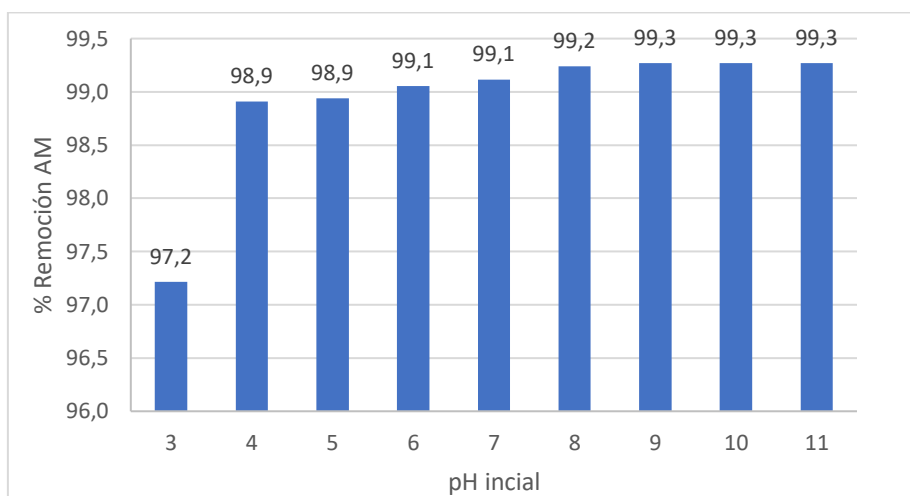
**Figura 12**

*Efecto pH del Geopolímero en la adsorción de AM*



**Figura 13**

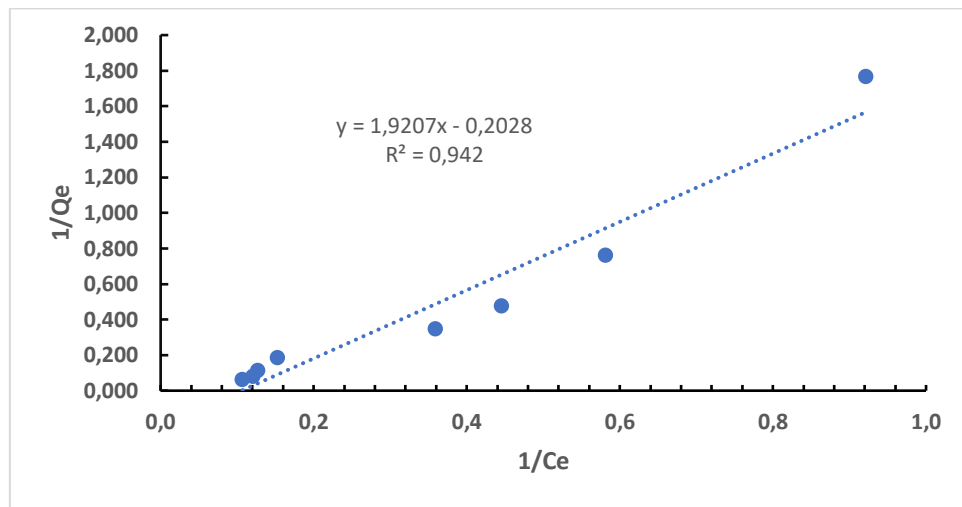
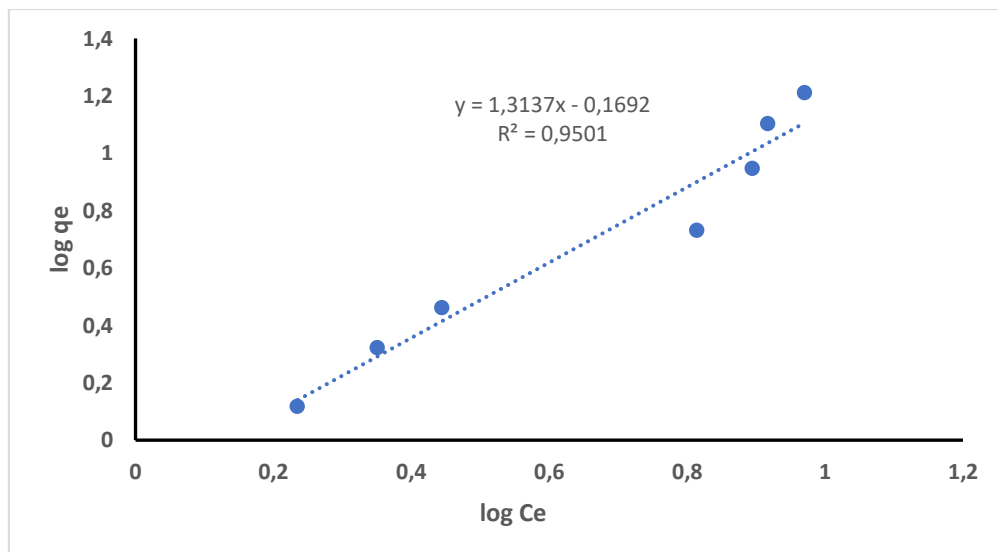
*Efecto pH del ZTO/TO/GP en la adsorción de AM*

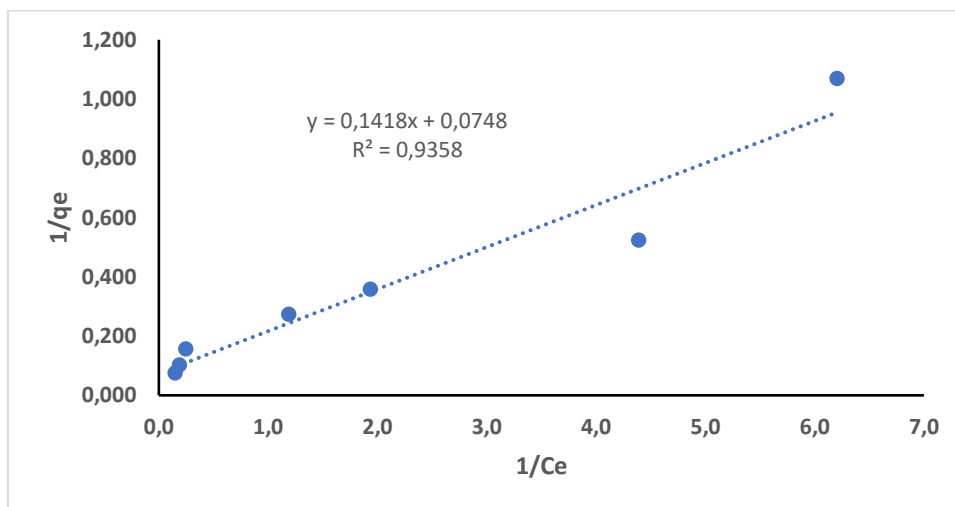
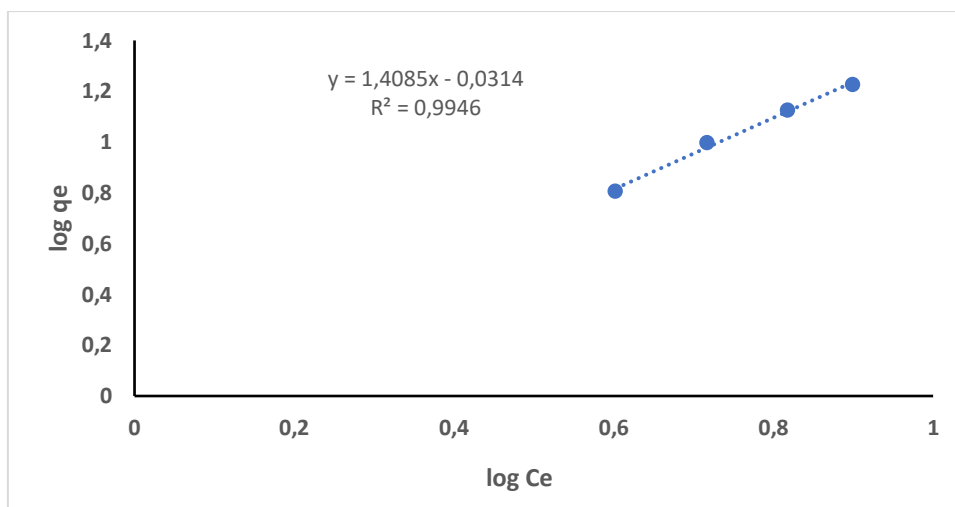


En la figura 14 y 15 se muestra el % remoción de AM con respecto al pH, tanto para GP como ZTO/TO/GP. Por otra parte, si observamos las dos figuras la remoción es bastante favorecida a pH mayores en solución, porque debemos tener en cuenta que si vamos a remover un colorante catiónico (AM) el  $pH > pH_{pzc}$ , debido que la superficie del adsorbente se encuentra cargada positivamente con lo cual dicha condición se cumple para este caso. Dentro de los % de remoción tenemos para GP con un valor de 98.8, en cambio para ZTO/TO/GP de 99.3.

### **3.2.2 Adsorción de azul de metileno en función de la concentración**

A continuación, en la figura 3.6 y 3.7 se presenta el ajuste de los datos experimentales a las isothermas de Langmuir y Freundlich para el geopolímero. Por otra parte, en la figura 10 y 11 se muestra el ajuste de los datos experimentales a las isothermas de Langmuir y Freundlich para el compuesto ZTO/TO/GP.

**Figura 14***Isoterma de Langmuir para el GP***Figura 15***Isoterma de Freundlich para GP*

**Figura 16***Isoterma de Langmuir ZTO/TO/GP***Figura 17***Isoterma de Freundlich ZTO/TO/GP*

Las figuras 16 y 17 muestran que el mejor coeficiente de regresión lineal ( $R^2$ ) es para la isoterma de Freundlich con 0.95 a diferencia de Langmuir que obtuvo un  $R^2$  de 0.94. En las figuras 18 y 19 el compuesto ZTO/TO/GP obtuvo un valor de regresión lineal de 0.99 ajustándose mejor a Freundlich en comparación a Langmuir cuyo valor fue de 0.94. Estas isotermas contienen en su formulación  $k$ , que es la constante cinética de sorción, relacionándose como la fuerza y energía de adsorción. Además, en la expresión de la isoterma de Freundlich, se presenta la constante  $n$  que indica cuán favorable es la adsorción,

tal que si  $1 < n < 10$ , el sistema de adsorción es favorable en el sistema. *Nota.* Adaptado de Darmayanti et al., (2019). En la tabla 3 se muestra los valores del ajuste de las isothermas para geopolímero y el  $ZnTiO_3/TiO_2/G$ .

**Tabla 3**

*Parámetros de las isothermas de Langmuir y Freundlich para el GP*

<b>Geopolímeros</b>		
<b>Modelo</b>	<b>Parámetros</b>	<b>R2</b>
Langmuir	$q_{max} = 4.474$ $k = 0.114$	0.94
Freundlich	$q_{max} = 0.796$ $n = 0.900$	0.95

*Nota.* Se tabulan los datos obtenidos experimentalmente para el GP.

**Tabla 4**

*Parámetros de las isothermas de Langmuir y Freundlich para ZnTO/TO/GP*

<b>ZnTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/G</b>		
<b>Modelo</b>	<b>Parámetros</b>	<b>R2</b>
Langmuir	$q_{max} = 13.360$ $k = 0.528$	0.94
Freundlich	$q_{max} = 1.787$ $n = 1.602$	0.99

*Nota.* Se tabulan los datos obtenidos experimentalmente para el ZnTO/TO/GP.

Los coeficientes  $n$  reportados en la tabla 3 y 4 presentan valores de 0.900 y 1.602, para geopolímero y ZnTO/TO/GP respectivamente. El valor  $n = 0.900$  no cumple con la condición establecida para la adsorción favorable. *Nota.* Adaptado de Hammed et al., (2016). En el caso del compuesto ZnTO/TO/GP que presenta un  $n = 1.602$ , similar al dato reportado por Maingi et al 2017, con el valor de  $n = 1.61$  considerando que la adsorción se ve favorecida por el sistema. En esta investigación, los resultados experimentales de ambos materiales se ajustan al modelo de Freundlich por lo que se supone que la adsorción se da en superficies heterogéneas, conteniendo sitios activos que permiten la formación de multicapas mediante enlaces fuertes de la molécula, consecuentemente una vez que se ocupan todos los sitios la

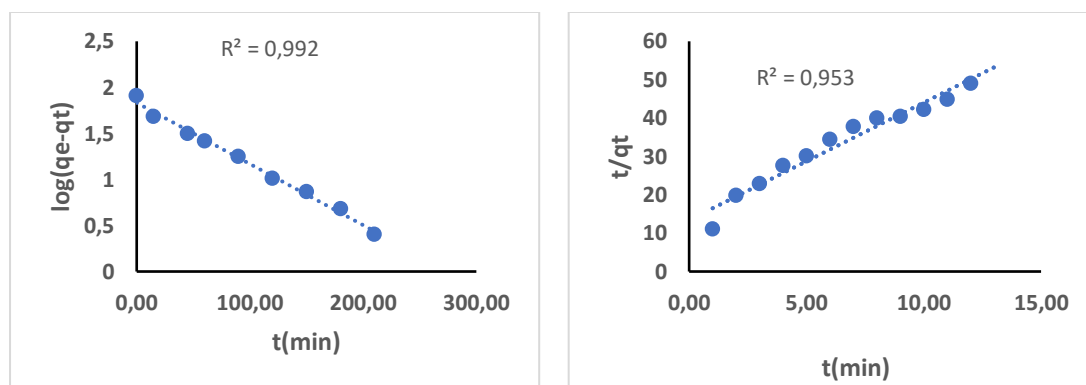
fuerza de enlaces va a ir decreciendo, considerando como una adsorción no uniforme. *Nota.* Adaptado de Robles-Melchor et al., (2021).

### 3.3.3 Adsorción de azul de metileno en función del tiempo de los materiales sintetizados

En la figura 20 y 21 se muestra el ajuste a los modelos de pseudo primer orden y pseudo segundo orden para el GP y ZnTO/TO/GP en la adsorción de AM.

**Figura 20**

*Ajuste a los modelos cinéticos del GP*

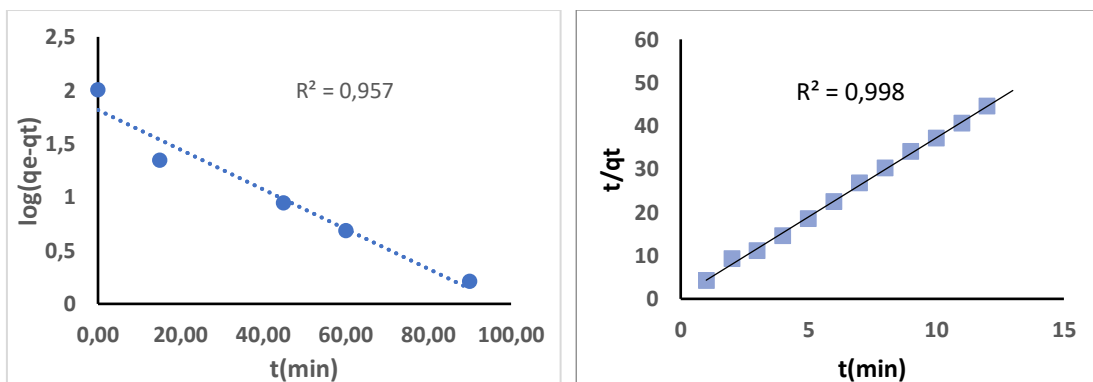


a)

b)

*Nota.* a) GP PPO, b) GP PSO

**Figura 21** *Ajuste a los modelos cinéticos ZnTO/TO/GP*



a)

b)

*Nota.* a) ZnTO/TO/GP PPO, b) ZnTO/TO/GP PSO

En las figuras mostradas se puede apreciar, que para el caso del GP presenta un  $R^2$  de 0.992, en el modelo de PPO. Resultado similar a lo reportado por Darmayanti et al., 2018. Además, se presenta un mejor coeficiente de regresión lineal se ajusta a PSO para el compuesto ZnTO/TO/GP con un valor de 0.998 presentando su comportamiento casi lineal durante el proceso. Resultados similares a lo reportado por Darmayanti et al., 2018. Por lo tanto, el comportamiento de la adsorción en el modelo PSO, según Hu & Xu, (2019b)., se encuentra manipulado por la sorción química donde existe intercambio iónico entre la molécula catiónica AM y la carga superficial del adsorbente, la cual llega a afectar la velocidad de reacción. Por otra parte, posee la ventaja de predecir el comportamiento de la velocidad de adsorción, el tiempo que dure el proceso. Dentro de este modelo el porcentaje de adsorción va a hacer dependiente de la capacidad de adsorción, no más de la concentración del material adsorbente. *Nota.* Adaptado de Broche-Galindo et al., (2022). En la tabla 3.2 se muestran los datos obtenidos de los modelos cinéticos.

**Tabla 5**

*Parámetros estadísticos de los materiales geopoliméricos*

<b>Modelo</b>		<b>Geopolímero</b>	<b>Geopolímero modificado</b>
Pseudo Primer Orden	K	0.007	0.018
	R2	0.9532	0.9848
	Qe	6.74	7.42
Pseudo Segundo Orden	k	0.001	0.003
	R2	0.993	0.998
	Qe	6.74	7.42
Difusión intraparticular	K1	0.19	0.14
	R2	0.961	0.983
	K2	0.36	1,49
	R2	0.998	0.993
Difusión de película	Df	4.03E-13	4.96E-13
	R2	0.899	0.874
Difusión particular	Dp	6.0E-18	6.1E-18
	R2	0.847	0.854

*Nota.* Esta tabla representa los ajustes a los modelos cinéticos para GP y ZnTO/TO/GP.

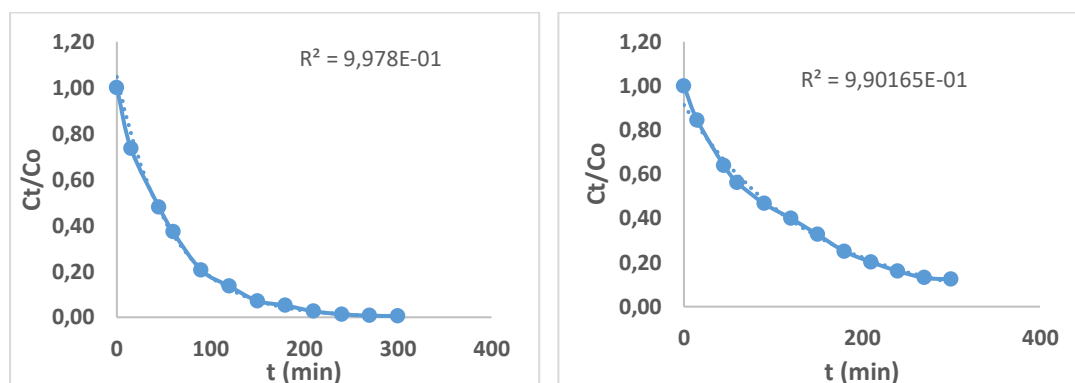
Por otra parte, el modelo de difusión intraparticular permite interpretar el proceso de adsorción en los diferentes tipos de geopolímeros. Para el geopolímero modificado la adsorción se da en dos momentos, razón por la que se demuestran dos constantes de velocidad, en el primer momento posee una constante de velocidad de  $K_1 = 0.19 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{1/2}$ , fase en que la adsorción se da más rápido, pero en la segunda fase su constante aumenta a  $0.36 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{1/2}$ . Por otra parte, en el geopolímero modificado presenta una constante inicial de  $0.14 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{1/2}$ , y en la segunda  $1.49 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{1/2}$ . Se debe que la adsorción de azul de metileno se da en la superficie externa como en los poros, permitiendo constatar la porosidad del material. *Nota.* Adaptado de Singhal et al., (2017), es decir que la adsorción se rápidamente en la superficie del adsorbente llegando al punto de saturar, por ello la segunda constante es mucho menor que la primera, además por la baja concentración de azul de metileno en sistema. La difusión de película presenta valores de  $4.03\text{E}-13$ ,  $4.96\text{E}-13$  para el GP y ZnTO/TO/GP, respectivamente. Los cuales son mucho mayores comparados con difusión de partícula, se debe a la presencia de la molécula de azul de metileno, consecuentemente es muy grande, razón por la que no puede ingresar al centro del adsorbente, dándose la adsorción sobre la superficie externa del material.

### **3.4 Evaluación de la capacidad fotocatalítica de los materiales sintetizados.**

En la Figura 3.12 se muestra gráficamente los resultados obtenidos durante el ensayo fotocatalítico del AM.

**Figura 22**

*Datos fotocatalíticos de los materiales sintetizados*



**a)**

**b)**

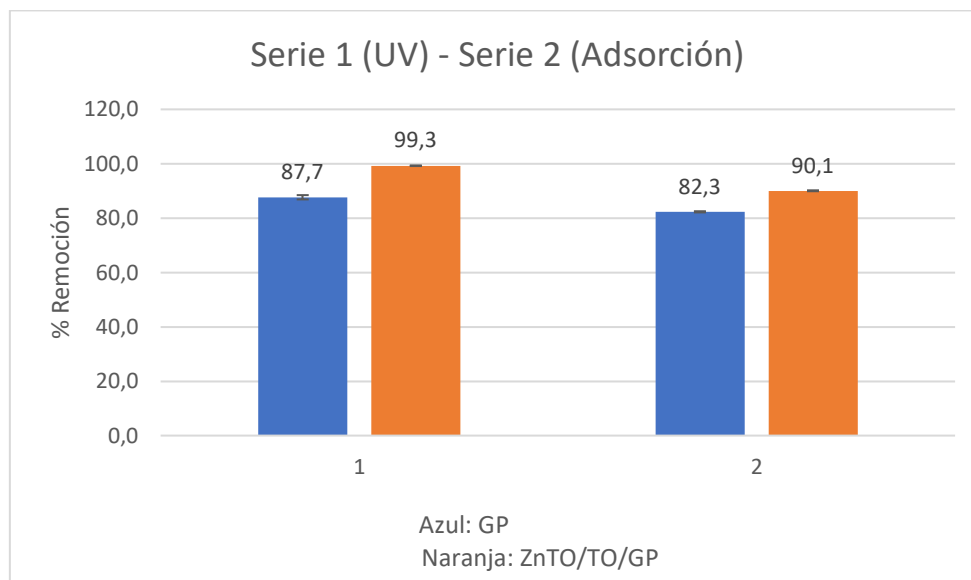
Nota. Fotocatálisis de azul de metileno (AM) de los geomateriales, a) fotocatalisis del GP, b) fotocatalisis de ZnTO/TO/GP.

En el literal “a” se presenta graficamente los valores del compuesto ZnTO/TO/GP, podemos ver la disminuci3n de la fotodegradaci3n de AM en el sistema, esto se debe a la presencia del  $ZnTiO_3/TiO_2$  impregnado en el GP, raz3n por la cual es multifuncional, en presencia de luz UV, con lo cual presenta una funci3n adicional al GP.

Finalmente, la Figura 3.13 muestra la comparaci3n de los resultados obtenidos respecto al porcentaje de remoci3n mediante adsorci3n y fotodegradaci3n del azul de metileno, tanto para el geopol3mero como para el compuesto ZnTO/TO/GP.

**Figura 28**

Comparación de datos obtenidos de la remoción de AM con diferentes adsorbente como el geopolímero y ZnTO/TO/GP



Si comparamos los datos de la figura 23 se puede demostrar que el geopolímero modificado posee mayor remoción de azul de metileno con UV cuyo valor es 99.3%, esto se debe que el geopolímero es multifuncional, es decir actúa como adsorbente y en presencia de luz como un fotocatalizador gracias a la incorporación del ZnTO/TO/GP (Titanato de zinc) con propiedades fotocatalíticas, además es un compuesto que se puede activar de manera rápida con UV y aumenta la eficiencia de foto degradar colorantes en sistemas acuosos.

## Conclusiones

A partir de métodos de síntesis de ED y S-S, se sintetizaron con éxito el geopolímero y el compuesto ZnTO/TO/GP sintetizadas a partir de caolín y  $\text{ZnTiO}_3/\text{TiO}_2$ . Mostrando buenas características textuales y morfológicas adecuadas para los procesos de adsorción de Azul de metileno.

Loa geopolímeros se combinaron con el óxido mixto de Zn y  $\text{TiO}_2$  para preparar extruidos que se aplicaron con éxito como adsorbente en ensayos a escala de laboratorio para la eliminación de azul de metileno en sistemas acuosos, permitiendo determinar la capacidad de adsorción, así como el modelo cinético de eliminación de AM de los dos materiales sintetizados. Las isothermas experimentales se ajustaron al modelo de Freundlich que describe la adsorción en superficies heterogéneas. Modelos que se correlacionan con los modelos cinéticos de pseudo primer orden y segundo orden que indican un proceso de quimisorción en los adsorbente. En este caso, se ajustó al pseudo segundo orden, debido que el material sintetizado tiene la presencia de óxidos en la superficie dándole características que influyen en la adsorción.

Particularmente, se constató que los geopolímeros modificados con  $\text{ZnTiO}_3/\text{TiO}_2$ , mostraron un mayor rendimiento del 99.3% con UV en el proceso de eliminación de AM en sistemas acuosos. A razón de la alta capacidad de adsorción determinada por el modelo de Freundlich, así como también al área superficial que cuenta con  $187.6719 \text{ m}^2/\text{g}$ .

De este modo, la utilidad de un recurso natural como el caolín y su transformación en productos de mayor valor añadido como geopolímeros. Se demostró la capacidad de adsorción y la eficiencia de estos materiales combinados con  $\text{ZnTiO}_3/\text{TiO}_2$  en el proceso de eliminación de MB de soluciones acuosas, lo que deja una puerta abierta a la potencial generación de tecnologías limpias a escala industrial a partir de los recursos naturales disponibles.

### **Recomendaciones**

La morfología de los geopolímeros fue importante en la adsorción de azul de metileno en sistemas acuosos, por lo que se recomienda trabajar en un sistema Batch, debido que el material sintetizado no obstruye posteriormente después de 72 horas.

La calcinación del caolín deberá ser de 650°C, independiente de la cantidad de material que se vaya a sintetizar, esta temperatura es con fines de descontaminación de aguas, debido que el caolín a mayores temperaturas se lo emplea en aplicaciones del vidrio, aditivo, etc.

Realizar ensayos con otros tipos de colorantes, permitiendo así la comparación de datos de adsorción frente a los ensayos realizados para la solución de AM.

El material sintetizado en el laboratorio, sería excelente poderlo aplicar en efluentes de las industrias textiles, de papel, cosmética, entre otras. De esa manera, se podría verificar las interferencias o la complejidad de adsorción de nuestro adsorbente, de tal manera que permita mejorar.

## Referencias

- Adeleke, O. A., Latiff, A. A. A., Saphira, M. R., Daud, Z., Ismail, N., Ahsan, A., Ab Aziz, N. A., Al-Gheethi, A., Kumar, V., Fadilat, A., & Apandi, N. (2018). 1 -Principles and Mechanism of Adsorption for the Effective Treatment of Palm Oil Mill Effluent for Water Reuse. In *Nanotechnology in Water and Wastewater Treatment: Theory and Applications* (pp. 1–33). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813902-8.00001-0>
- Anandan, S., Kumar Ponnusamy, V., & Ashokkumar, M. (2020). A review on hybrid techniques for the degradation of organic pollutants in aqueous environment. *Ultrasonics Sonochemistry*, 67, 105130. <https://doi.org/10.1016/J.ULTSONCH.2020.105130>
- Anderson, J., & Tanta, S. (n.d.). *Tesis para optar el Título de Ingeniero Civil*.
- Artioli, Y. (n.d.-a). *Adsorption Introduction The Chemistry of Adsorption Equations for Adsorption Adsorption in Ecology Further Reading*.
- Artioli, Y. (n.d.-b). *Adsorption Introduction The Chemistry of Adsorption Equations for Adsorption Adsorption in Ecology Further Reading*.
- Artioli, Y. (2008). Adsorption. *Encyclopedia of Ecology, Five-Volume Set*, 60–65. <https://doi.org/10.1016/B978-008045405-4.00252-4>
- Bezerra Neta, I. A., Mota, M. F., Lira, H. L., Neves, G. A., & Menezes, R. R. (2020). Nanostructured titanium dioxide for use in bone implants: A short review. In *Ceramica* (Vol. 66, Issue 380, pp. 440–450). Associação Brasileira de Cerâmica. <https://doi.org/10.1590/0366-69132020663802905>
- Brillas, E., & Martínez-Huitle, C. A. (2015). Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 166–167, 603–643. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2014.11.016>

- Broche-Galindo, M. H., Leandro Rodríguez-Rico, I., María Pérez-Villar, M., & Prieto-García, J. O. (n.d.). *Equilibrio y modelos cinéticos en la adsorción de azul de metileno sobre residuos agroindustriales Equilibrium and kinetic models in the adsorption of methylene blue on agro-industrial wastes*. <http://orcid/0000-0001-6380-8750><http://orcid/0000-0003-1295-5368><http://orcid/0000-0002-3907-7449><http://orcid/0000-0002-9279-4412>
- Chen, S.-K., Wu, C.-L., Yan, D.-M., Ao, Y., Ruan, S.-Q., Zheng, W.-B., Sun, X.-L., & Lin, H. (2021). Relation between drying shrinkage behavior and the microstructure of metakaolin-based geopolymer \*. *J Zhejiang Univ-Sci A (Appl Phys & Eng)* 2021, 22(10), 819–834. <https://doi.org/10.1631/jzus.A2000513>
- Crawford, C. B., & Quinn, B. (2017). The interactions of microplastics and chemical pollutants. In *Microplastic Pollutants* (pp. 131–157). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-809406-8.00006-2>
- Darmayanti, L., Notodarmojo, S., Damanhuri, E., Kadja, G. T. M., & Mukti, R. R. (n.d.). *Preparation of alkali-activated fly ash-based geopolymer and their application in the adsorption of copper (II) and zinc (II) ions*. <https://doi.org/10.1051/mateconf/20192760>
- Ebrahimian Pirbazari, A., Saberikhah, E., Badrouh, M., & Emami, M. S. (2014). Alkali treated Foumanat tea waste as an efficient adsorbent for methylene blue adsorption from aqueous solution. *Water Resources and Industry*, 6, 64–80. <https://doi.org/10.1016/j.wri.2014.07.003>
- el Alouani, M., Saufi, H., Moutaoukil, G., Alehyen, S., Nematollahi, B., Belmaghraoui, W., & Taibi, M. (2021). Application of geopolymers for treatment of water contaminated with organic and inorganic pollutants: State-of-the-art review. In *Journal of Environmental Chemical Engineering* (Vol. 9, Issue 2). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105095>

- Falah, M., & Mackenzie, K. J. D. (2020). Photocatalytic nanocomposite materials based on inorganic polymers (Geopolymers): A review. *Catalysts*, 10(10), 1–20. <https://doi.org/10.3390/CATAL10101158>
- Freire, A. L., Moura-Nickel, C. D., Scaratti, G., de Rossi, A., Araújo, M. H., de Noni Júnior, A., Rodrigues, A. E., Castellón, E. R., & de Fátima Peralta Muniz Moreira, R. (2020). Geopolymers produced with fly ash and rice husk ash applied to CO<sub>2</sub> capture. *Journal of Cleaner Production*, 273. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122917>
- Giacobello, F., Ielo, I., Belhamdi, H., & Plutino, M. R. (2022). Geopolymers and Functionalization Strategies for the Development of Sustainable Materials in Construction Industry and Cultural Heritage Applications: A Review. In *Materials* (Vol. 15, Issue 5). MDPI. <https://doi.org/10.3390/ma15051725>
- Hammed, A. K., Dewayanto, N., Du, D., Ab Rahim, M. H., & Nordin, M. R. (2016). Novel modified ZSM-5 as an efficient adsorbent for methylene blue removal. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(3), 2607–2616. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.05.008>
- Hermann, D. T., Sylvain, T., Tchuigwa, J. T., Janiak, C., Etoh, M. A., Dina, D., Hermann, D. T., Tome, S., Shikuku, V. O., & Spieß, A. (n.d.). *Enhanced Performance of Hydrogen Peroxide Modified Pozzolan-based Geopolymer for Abatement of Methylene blue from Aqueous Medium* *Enhanced performance of hydrogen peroxide modified pozzolan-based geopolymer for abatement of methylene blue from aqueous medium*. <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-511676/v1>
- Hu, H., & Xu, K. (2019a). Physicochemical technologies for HRP and risk control. *High-Risk Pollutants in Wastewater*, 169–207. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816448-8.00008-3>

- Hu, H., & Xu, K. (2019b). Physicochemical technologies for HRP and risk control. In *High-Risk Pollutants in Wastewater* (pp. 169–207). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816448-8.00008-3>
- Ike, I. A., Orbell, J. D., & Duke, M. (2017). Nanoparticle Incorporation into Desalination and Water Treatment Membranes-Potential Advantages and Challenges. In *Desalination Sustainability: A Technical, Socioeconomic, and Environmental Approach* (pp. 261–303). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809791-5.00007-9>
- Jodeh, S., Radi, S., Hamed, O. A., Jodeh, S., Amarah, J., Radi, S., Hamed, O., Warad, I., Salghi, R., Chetouni, A., Samhan, S., & Alkowni, R. (2016). *Removal of methylene blue from industrial wastewater in Palestine using polysiloxane surface modified with bipyrazolic tripodal receptor Crystal structure of biological compounds View project Study of green organic corrosion inhibitor. View project Removal of methylene blue from industrial wastewater in Palestine using polysiloxane surface modified with bipyrazolic tripodal receptor* (Vol. 4). <https://www.researchgate.net/publication/291336397>
- Kang, S., Qin, L., Zhao, Y., Wang, W., Zhang, T., Yang, L., Rao, F., & Song, S. (2020). Enhanced removal of methyl orange on exfoliated montmorillonite/chitosan gel in presence of methylene blue. *Chemosphere*, 238, 124693. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2019.124693>
- Khan, I., Saeed, K., Zekker, I., Zhang, B., Hendi, A. H., Ahmad, A., Ahmad, S., Zada, N., Ahmad, H., Shah, L. A., Shah, T., & Khan, I. (2022). Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation. *Water* 2022, Vol. 14, Page 242, 14(2), 242. <https://doi.org/10.3390/W14020242>
- Koleżyński, A., Król, M., & Żychowicz, M. (2018). The structure of geopolymers – Theoretical studies. *Journal of Molecular Structure*, 1163, 465–471. <https://doi.org/10.1016/J.MOLSTRUC.2018.03.033>

- Kumar, V., & Shah, M. P. (2021). Advanced oxidation processes for complex wastewater treatment. In *Advanced Oxidation Processes for Effluent Treatment Plants* (pp. 1–31). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-821011-6.00001-3>
- Magalhães, P., Andrade, L., Nunes, O. C., & Mendes, A. (2017). *TITANIUM DIOXIDE PHOTOCATALYSIS: FUNDAMENTALS AND APPLICATION ON PHOTOINACTIVATION*.
- Maingi, F. M., Mbuvi, H. M., Ng'ang', M. M., & Mwangi, H. (2017). Adsorption Kinetics and Isotherms of Methylene Blue by Geopolymers Derived from Common Clay and Rice Husk Ash. *Physical Chemistry*, 7(4), 87–97. <https://doi.org/10.5923/j.pc.20170704.02>
- Matsui, H., & Tabat, H. (2010). Lateral Surface Nanowires and Quantum Structures Based on ZnO. In *Nanowires*. InTech. <https://doi.org/10.5772/39508>
- Meza, C. L., Sun Kou, R., Castro Arroyo, T., Meza, C. L., Sun Kou, R., & Castro Arroyo, T. (2020). Biosorción del colorante azul de metileno usando los cladodios de la tuna (*Opuntia ficus indica*). *Revista de La Sociedad Química Del Perú*, 86(3), 231–245. <https://doi.org/10.37761/RSQP.V86I3.297>
- Mofokeng, S. J., Noto, L. L., Kroon, R. E., Ntwaeaborwa, O. M., & Dhlamini, M. S. (2020). Up-conversion luminescence and energy transfer mechanism in ZnTiO<sub>3</sub>: Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> phosphor. *Journal of Luminescence*, 223. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117192>
- Mudu, P., Terracini, B., & Martuzzi, M. (n.d.). *EDITED BY Human Health in Areas with Industrial Contamination*.
- Nunes, D., Pimentel, A., Branquinho, R., Fortunato, E., & Martins, R. (2021). Metal oxide-based photocatalytic paper: A green alternative for environmental remediation. In *Catalysts* (Vol. 11, Issue 4). MDPI. <https://doi.org/10.3390/catal11040504>
- Ong, C. B., Ng, L. Y., & Mohammad, A. W. (2018). A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications. In *Renewable and Sustainable*

*Energy Reviews* (Vol. 81, pp. 536–551). Elsevier Ltd.  
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.08.020>

Patrocinante, P., Vidal, D. G., En, C., de Cuarzo, P., Matias, J., & Ravanal, R. (n.d.).  
*UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN "ESTUDIO DEL EFECTO DE LA ARCILLA  
CAOLINITA EN LA VELOCIDAD DE SEDIMENTACIÓN Y YIELD STRESS  
EMPLEANDO FLOCULANTE ANIONICO Y.*

Pourhakkak, P., Taghizadeh, M., Taghizadeh, A., & Ghaedi, M. (2021). Adsorbent. *Interface  
Science and Technology*, 33, 71–210. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818805-7.00009-6>

Qi, J., Hou, Y., Hu, J., Ruan, W., Xiang, Y., & Wei, X. (2020). Decontamination of methylene  
Blue from simulated wastewater by the mesoporous rGO/Fe/Co nanohybrids: Artificial  
intelligence modeling and optimization. *Materials Today Communications*, 24.  
<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2019.100709>

Robles-Melchor, L., Cornejo-Mazón, M., Hernández-Martínez, D. M., Gutiérrez-López, G. F.,  
García-Pinilla, S., López-Villegas, E. O., & Téllez-Medina, D. I. (2021). Removal of  
Methylene Blue from Aqueous Solutions by Using Nance (*Byrsonima crassifolia*) Seeds  
and Peels as Natural Biosorbents. *Journal of Chemistry*, 2021.  
<https://doi.org/10.1155/2021/5556940>

S, A. T. (n.d.). *EFLUENTE TEXTIL MEDIANTE COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN QUÍMICA  
Y ELECTROCOAGULACIÓN.*

Saggiaro, E. M., Oliveira, A. S., & Moreira, J. C. (2016). Heterogeneous Photocatalysis  
Remediation of Wastewater Polluted by Indigoid Dyes. In *Textile Wastewater Treatment*.  
InTech. <https://doi.org/10.5772/63790>

Sahu, S., Pahi, S., Sahu, J. K., Sahu, U. K., & Patel, R. K. (2020). Kendu (*Diospyros  
melanoxylon Roxb*) fruit peel activated carbon—an efficient bioadsorbent for methylene

- blue dye: equilibrium, kinetic, and thermodynamic study. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(18), 22579–22592. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-08561-2>
- Sakin Omer, O., Hussein, M. A., Hussein, B. H. M., & Mgaidi, A. (2018). Adsorption thermodynamics of cationic dyes (methylene blue and crystal violet) to a natural clay mineral from aqueous solution between 293.15 and 323.15 K. *Arabian Journal of Chemistry*, 11(5), 615–623. <https://doi.org/10.1016/J.ARABJC.2017.10.007>
- Salh, D. M., Aziz, B. K., & Kaufhold, & S. (n.d.). *High Adsorption Efficiency of Topkhana Natural Clay for Methylene Blue from Medical Laboratory Wastewater: a Linear and Nonlinear Regression*. <https://doi.org/10.1007/s12633-019-00100-0/Published>
- Singh, N. B. (2018). Fly ash-based geopolymer binder: A future construction material. In *Minerals* (Vol. 8, Issue 7). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/min8070299>
- Singh, S., Perween, S., & Ranjan, A. (2021). Enhancing the visible light induced photocatalytic activity in sol-electrospun zinc titanate nanopowders by nitrogen doping. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 158. <https://doi.org/10.1016/j.jpccs.2021.110221>
- Siyal, A. A., Shamsuddin, M. R., Khahro, S. H., Low, A., & Ayoub, M. (2021). Optimization of synthesis of geopolymer adsorbent for the effective removal of anionic surfactant from aqueous solution. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(1). <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2020.104949>
- Tavakoli-Azar, T., Mahjoub, A. R., Sadjadi, M. S., Farhadyar, N., & Sadr, M. H. (2020). Improving the photocatalytic performance of a perovskite ZnTiO<sub>3</sub> through ZnTiO<sub>3</sub>@S nanocomposites for degradation of Crystal violet and Rhodamine B pollutants under sunlight. *Inorganic Chemistry Communications*, 119. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.108091>
- Ullah, A., Zahoor, M., Din, W. U., Muhammad, M., Khan, F. A., Sohail, A., Ullah, R., Ali, E. A., & Murthy, H. C. A. (2022). Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution Using

- Black Tea Wastes: Used as Efficient Adsorbent. In *Adsorption Science and Technology* (Vol. 2022). Hindawi Limited. <https://doi.org/10.1155/2022/5713077>
- Verónica, X., & Fierro, J. (n.d.). *Synthesis, characterization and theoretical calculations of ZnTiO<sub>3</sub> for the adsorption and photocatalytic removal of Methylene Blue dye.*
- Vieira, L., Maschio, L. J., Péres De Araújo, E., Maria Da Silva, A., & Vieira, R. (2019). Development of Geopolymers for Catalyst Support Applications. *Materials Research*, 22(6), 20180770. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2018-0770>
- Visa, M., Andronic, L., & Duta, A. (2015). Fly ash-TiO<sub>2</sub> nanocomposite material for multi-pollutants wastewater treatment. *Journal of Environmental Management*, 150, 336–343. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.10.026>
- Wang, G., Li, G., Huan, Y., Hao, C., & Chen, W. (2020). Acrylic acid functionalized graphene oxide: High-efficient removal of cationic dyes from wastewater and exploration on adsorption mechanism. *Chemosphere*, 261. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127736>
- Weil, M., Dombrowski, K., & Buchwald, A. (2009). Life-cycle analysis of geopolymers. In *Geopolymers: Structures, Processing, Properties and Industrial Applications*. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1533/9781845696382.2.194>
- Wojnarowicz, J., Chudoba, T., & Lojkowski, W. (2020). A review of microwave synthesis of zinc oxide nanomaterials: Reactants, process parameters and morphologies. In *Nanomaterials* (Vol. 10, Issue 6). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/nano10061086>
- Yu, C., & Han, X. (2015). *Adsorbent Material Used In Water Treatment-A Review.*
- Zhang, J., Zhang, P., & Cheng, F. (2022). Effect of Unhydrated Aminopropyl Triethoxysilane Modification on the Properties of Calcined Kaolin. *Minerals*, 12(6). <https://doi.org/10.3390/min12060705>

Zhang, X., Bai, C., Qiao, Y., Wang, X., Jia, D., Li, H., & Colombo, P. (2021). Porous geopolymer composites: A review. In *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* (Vol. 150). Elsevier Ltd.  
<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2021.106629>

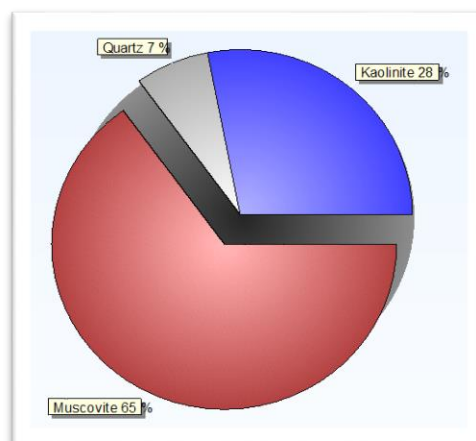
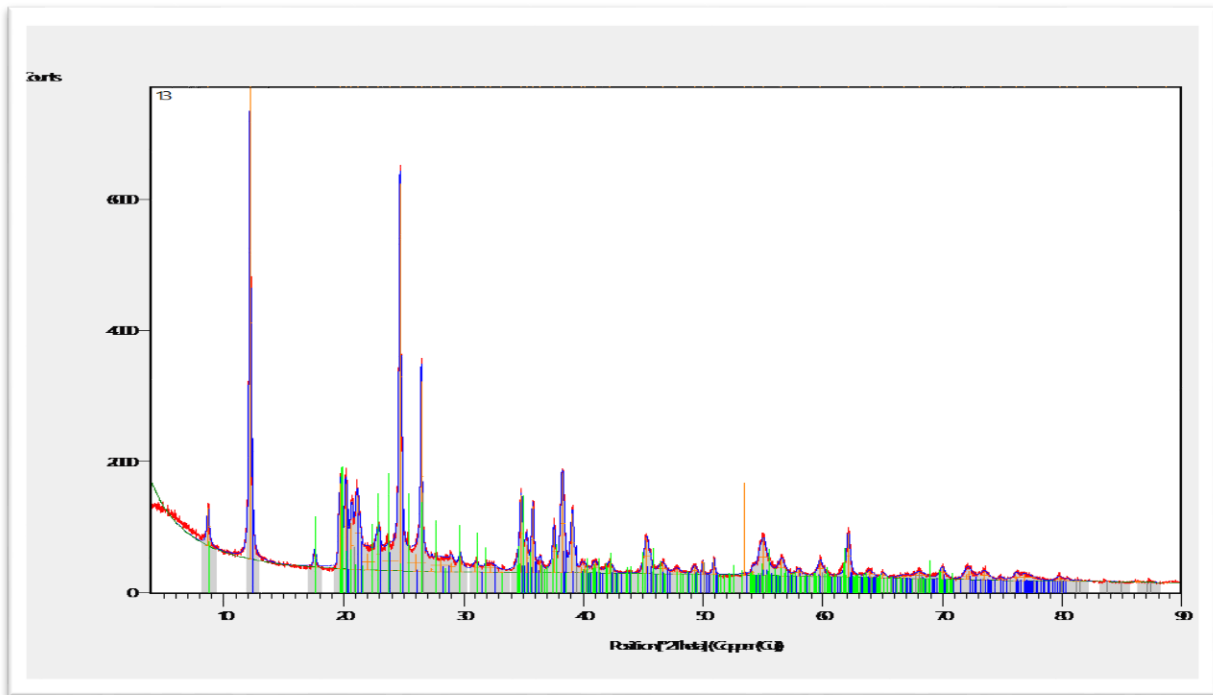
## Apéndice

### Reporte del software HighScore Plus para el Caolín

#### Measurement Conditions

File name	CAOLÍN
Comment	Scan Mode: Continuous scan mode Scan Type: Locked Coupled Goniometer Stage: Standard stage Goniometer Control: Diffractometer Controller only Sample Changer: Unknown Sample Changer Measurement Flag: Already measured Sync. Axis: Unknown Sync Axis Beam Optics: Unknown Beam Optics Flag Monochromator: Unknown Monochromator Analyzer: Unknown Analyzer
Measurement Date / Time	23/12/2021 17:04:45
Raw Data Origin	BRUKER-binary V4 (.RAW)
Scan Axis	Gonio
Start Position [°2Th.]	4,0001
End Position [°2Th.]	90,0301
Step Size [°2Th.]	0,0100
Scan Step Time [s]	80,0000
Scan Type	Pre-set time
Offset [°2Th.]	0,0000
Divergence Slit Type	Fixed
Divergence Slit Size [°]	10,5000
Specimen Length [mm]	10,00
Receiving Slit Size [mm]	0,1000
Measurement Temperature [°C]	25,00
Anode Material	Cu
K-Alpha1 [Å]	1,54060
Generator Settings	25 mA, 40 kV
Diffractometer Type	Theta/Theta
Diffractometer Number	0
Goniometer Radius [mm]	240,00
Dist. Focus-Diverg. Slit [mm]	91,00
Incident Beam Monochromator	No
Spinning	No

#### Main Graphics, Analyzer View



### Peak List

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
8,6883	585,20	0,2676	10,16938	8,10
12,2092	7221,16	0,1960	7,24347	100,00
17,5952	275,10	0,2294	5,03646	3,81
19,7093	1308,71	0,2544	4,50073	18,12
20,1992	1301,41	0,3828	4,39269	18,02
20,6720	708,85	0,2501	4,29326	9,82
21,1445	1103,01	0,5380	4,19837	15,27
22,0210	254,98	1,1884	4,03321	3,53
22,8861	485,42	0,4177	3,88268	6,72
23,8558	286,28	1,4465	3,72700	3,96
24,7247	5911,68	0,2094	3,59796	81,87
26,0210	268,89	1,6875	3,42158	3,72
26,4845	2894,12	0,1565	3,36274	40,08
27,3412	47,52	0,1421	3,25929	0,66

28,0771	197,71	1,7664	3,17551	2,74
28,9978	139,97	0,5212	3,07674	1,94
29,7525	232,64	0,3801	3,00040	3,22
31,0234	133,93	0,5464	2,88032	1,85
31,8600	34,87	0,1489	2,80657	0,48
32,2456	123,67	1,1552	2,77388	1,71
33,1377	3,84	0,0164	2,70122	0,05
34,8268	1180,97	0,3465	2,57398	16,35
35,2793	426,32	0,2277	2,54199	5,90
35,7942	1016,68	0,2766	2,50660	14,08
36,3997	191,37	0,3422	2,46628	2,65
37,5460	662,28	0,3003	2,39357	9,17
38,2632	1523,29	0,3567	2,35034	21,09
39,1024	912,32	0,3545	2,30181	12,63
39,8647	99,56	0,3070	2,25954	1,38
40,1478	111,88	0,4001	2,24425	1,55
41,0008	174,54	0,6639	2,19951	2,42
42,1951	170,29	0,6165	2,13997	2,36
45,3186	564,95	0,5740	1,99948	7,82
46,5855	172,33	0,7143	1,94801	2,39
47,7924	84,22	0,8121	1,90159	1,17
49,3024	127,53	0,5099	1,84683	1,77
49,9798	202,99	0,1672	1,82337	2,81
50,8833	243,00	0,2354	1,79310	3,37
53,4235	1420,59	0,0010	1,71367	19,67
54,1657	78,16	0,2380	1,69193	1,08
55,0069	576,21	0,8253	1,66803	7,98
56,5541	246,55	0,6964	1,62601	3,41
57,9843	100,01	0,5183	1,58926	1,39
59,7959	246,36	0,5689	1,54537	3,41
62,1243	674,24	0,3478	1,49292	9,34
63,8816	107,52	0,6800	1,45602	1,49
65,0442	75,18	0,3273	1,43278	1,04
66,7251	37,90	1,2392	1,40071	0,52
68,0549	105,03	1,0220	1,37654	1,45
69,9718	173,09	0,6142	1,34345	2,40

### Pattern List

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	96-900-9235	61	Kaolinite	0,000	0,239	Al2.00 Si2.00 O9.00 H4.00
*	96-900-1059	49	Muscovite	0,000	0,203	K4.00 Al11.63 Si12.37 O40.00
*	96-900-9667	44	Quartz	0,000	0,157	Si3.00 O6.00

### Reporte del software HighScore Plus para el GP

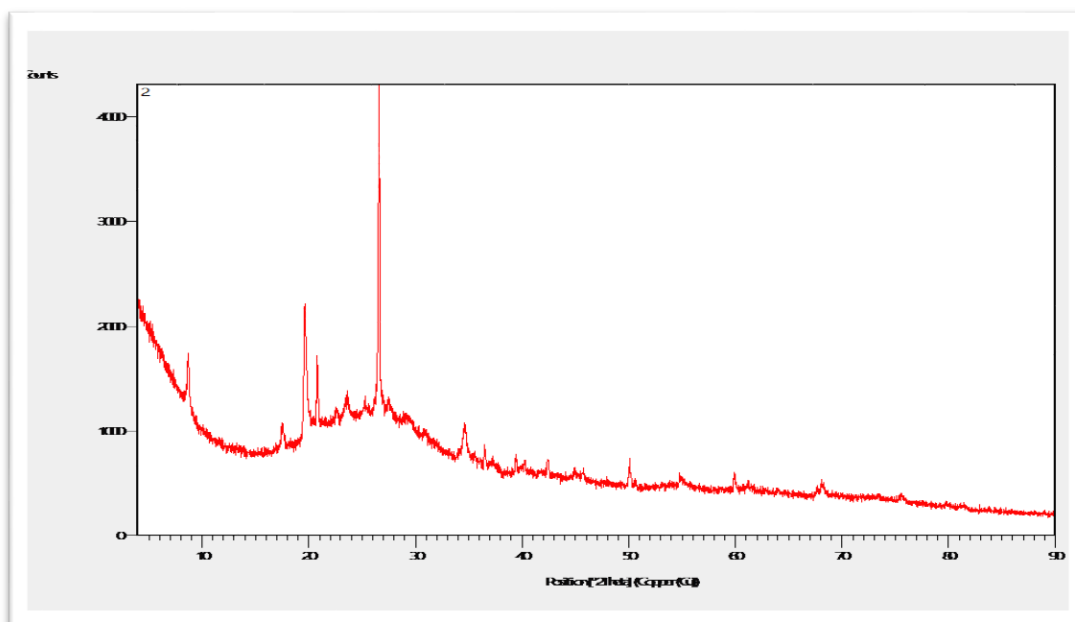
#### Measurement Conditions

File name GP  
 Comment Scan Mode: Continuous scan mode

Scan Type: Locked Coupled  
 Goniometer Stage: Standard stage  
 Goniometer Control: Diffractometer Controller only  
 Sample Changer: Unknown Sample Changer  
 Measurement Flag: Already measured  
 Sync. Axis: Unknown Sync Axis  
 Beam Optics: Unknown Beam Optics Flag  
 Monochromator: Unknown Monochromator  
 Analyzer: Unknown Analyzer

Measurement Date / Time	22/9/2022 15:56:10
Raw Data Origin	BRUKER-binary V4 (.RAW)
Scan Axis	Gonio
Start Position [°2Th.]	4,0001
End Position [°2Th.]	90,0201
Step Size [°2Th.]	0,0100
Scan Step Time [s]	80,0000
Scan Type	Pre-set time
Offset [°2Th.]	0,0000
Divergence Slit Type	Fixed
Divergence Slit Size [°]	10,5000
Specimen Length [mm]	10,00
Receiving Slit Size [mm]	0,1000
Measurement Temperature [°C]	25,00
Anode Material	Cu
K-Alpha1 [Å]	1,54060
K-Alpha2 [Å]	1,54443
K-Beta [Å]	1,39225
K-A2 / K-A1 Ratio	0,50000
Generator Settings	25 mA, 40 kV
Diffractometer Type	Theta/Theta
Diffractometer Number	0
Goniometer Radius [mm]	240,00
Dist. Focus-Diverg. Slit [mm]	91,00
Incident Beam Monochromator	No
Spinning	No

**Main Graphics, Analyze View**



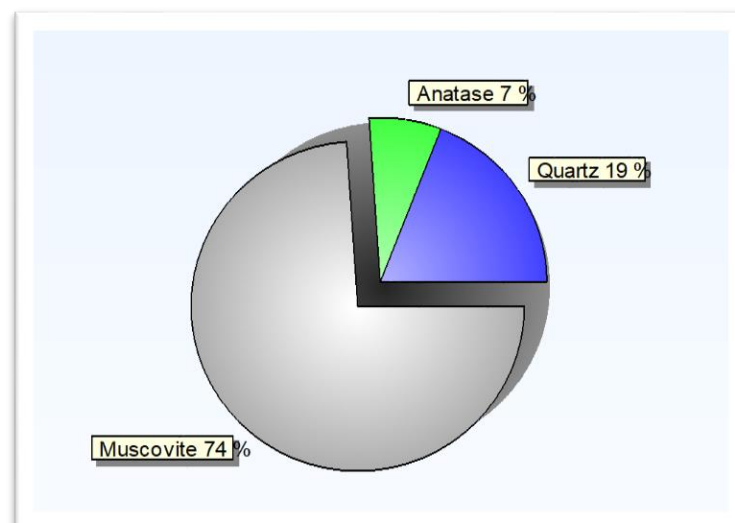
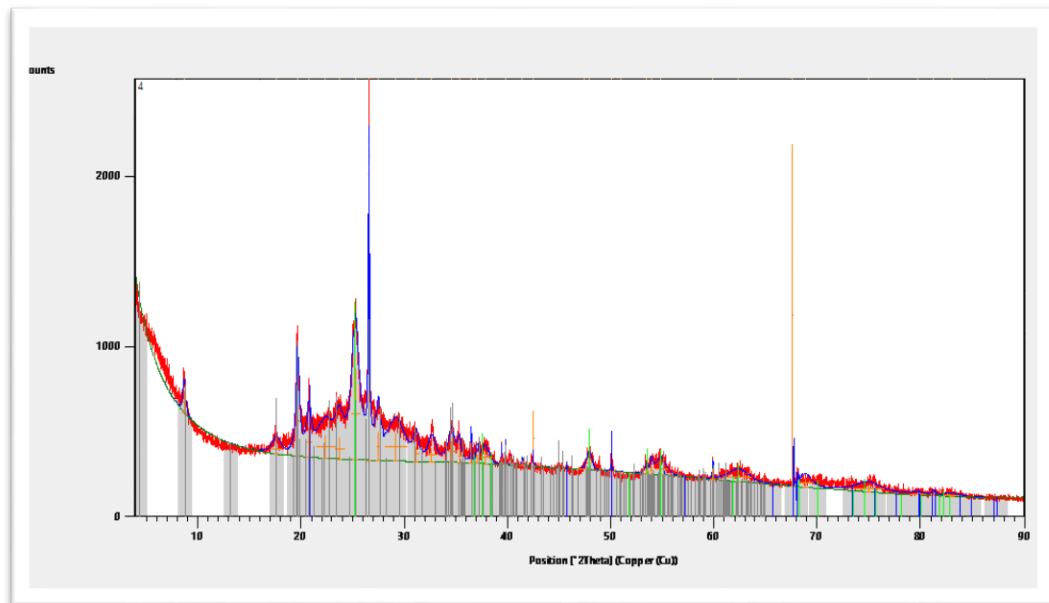
### Reporte del software HighScore Plus para el ZnTO/TO/GP

#### Measurement Conditions

File name	ZnTO/TO/GP
Comment	Scan Mode: Continuous scan mode Scan Type: Locked Coupled Goniometer Stage: Standard stage Goniometer Control: Diffractometer Controller only Sample Changer: Unknown Sample Changer Measurement Flag: Already measured Sync. Axis: Unknown Sync Axis Beam Optics: Unknown Beam Optics Flag Monochromator: Unknown Monochromator Analyzer: Unknown Analyzer
Measurement Date / Time	23/9/2022 9:07:32
Raw Data Origin	BRUKER-binary V4 (.RAW)
Scan Axis	Gonio
Start Position [°2Th.]	4,0001
End Position [°2Th.]	90,0201
Step Size [°2Th.]	0,0100
Scan Step Time [s]	80,0000
Scan Type	Pre-set time
Offset [°2Th.]	0,0000
Divergence Slit Type	Fixed
Divergence Slit Size [°]	10,5000
Specimen Length [mm]	10,00
Receiving Slit Size [mm]	0,1000
Measurement Temperature [°C]	25,00
Anode Material	Cu
K-Alpha1 [Å]	1,54060
Generator Settings	25 mA, 40 kV
Diffractometer Type	Theta/Theta

Diffractometer Number	0
Goniometer Radius [mm]	240,00
Dist. Focus-Diverg. Slit [mm]	91,00
Incident Beam Monochromator	No
Spinning	No

### Main Graphics, Analyze View



## Peak List

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
8,689(6)	134(8)	0,33(2)	10,16880	6,66
17,61(4)	60(30)	1(1)	5,03168	2,99
19,677(3)	418(116)	0,36(3)	4,50806	20,79
20,77(1)	179(186)	0,5(1)	4,27289	8,92
22,37(9)	136(47)	2(1)	3,97161	6,76
23,70(8)	128(131)	0,9(4)	3,75059	6,39
25,26(4)	536(13)	0,94(8)	3,52286	26,67
26,5681(8)	1206(130)	0,14(1)	3,35235	60,04
27,47(1)	169(156)	0,5(1)	3,24417	8,41
29,18(3)	165(19)	2(1)	3,05755	8,23
31,14(2)	84(105)	0,6(3)	2,86958	4,18
32,68(1)	86(69)	0,8(1)	2,73779	4,30
34,61(4)	130(32)	0,8(1)	2,58988	6,46
35,358(8)	79(24)	0,4(2)	2,53652	3,91
36,489(4)	129(85)	0,09(4)	2,46042	6,43
37,06(4)	60(39)	0,2(1)	2,42374	2,98
37,8(1)	75(11)	0,9(5)	2,37717	3,73
39,843(4)	100(155)	0,03(6)	2,26071	4,99
41,41(1)	35(57)	0,13(1)	2,17882	1,73
42,481(2)	326(18394)	0,00(2)	2,12624	16,23
47(13663596322)	0(94)	1(167207375043)	1,91511	0,00
47,9(2)	72(46)	0,6(4)	1,89660	3,56
50,07(1)	32(45)	0,1(5)	1,82043	1,60
51,1(3)	0(685)	0(892784740496)	1,78742	0,00
53,46(4)	33(55)	0,3(2)	1,71261	1,66
53,95(8)	49(59)	0,3(1)	1,69805	2,43
54,9(2)	69(4)	1(1)	1,67232	3,46
59,898(7)	67(11)	0,13(2)	1,54298	3,36
62(1)	49(12)	2(1)	1,48714	2,45
67,6271(4)	2008(1531)	0,0032(6)	1,38420	100,00
68,86(4)	52(7)	1,35(6)	1,36244	2,60
74,94(3)	40(11)	3,1(1)	1,26621	1,98
79,7(4)	9(13)	1,6(2)	1,20209	0,45
81(1)	16(27)	0,5(2)	1,18321	0,82
83,0(4)	13(5)	1,79(7)	1,16294	0,65

## Pattern List

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	96-900-9667	6	Quartz	0,000	0,567	Si3.00 O6.00
*	96-900-8216	1	Anatase	0,000	0,361	Ti4.00 O8.00
*	96-901-2887	4	Muscovite	0,000	0,322	K1.55 Na0.36 Ca0.02 Al5.45 Fe0.06 Mg0.04 Si6.30 Ti0.04 O22.00

