

Empleo de zeolita LTA recuperada para la degradación fotocatalítica de colorantes representativos

Employ of recovered LTA zeolite for the photocatalytic degradation of representative dyes

Doctorando:

Edward Alexander Peraza García

<https://orcid.org/0009-0006-2272-4220>

Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba, Córdoba, Argentina.

Centro de Investigación y Tecnología Química, Universidad Tecnológica Nacional, CONICET, FRC, Córdoba, Argentina.
eperaza@frc.utn.edu.ar

Directora:

Candelaria Leal Marchena

Codirectora:

Laura Lerici

Resumen

Este trabajo aborda la reutilización de zeolita LTA recuperada de procesos industriales como soporte de hierro para la degradación fotocatalítica de colorantes representativos en aguas residuales. Los materiales fueron preparados mediante intercambio catiónico e impregnación con diferentes porcentajes de hierro, y caracterizados por XRD, S_{BET} , TPR y DRS UV-Vis. La evaluación fotocatalítica se realizó empleando naranja de metilo como contaminante modelo, estableciéndose condiciones óptimas de operación con 200 mg de catalizador, 10 mg/L de colorante y pH natural. El sólido con 6 % de hierro mostró el mejor desempeño, alcanzando degradaciones superiores al 97 % y validando su eficacia frente a otros colorantes como rojo Congo (99,80 %) y azul de metileno (76,65 %). Los resultados confirman el potencial del Fe-LTA 6 % como alternativa sostenible para el tratamiento de aguas contaminadas, aportando valor agregado a un residuo industrial y promoviendo la economía circular.

Palabras clave: fotocatalisis; colorantes representativos; zeolita LTA.

Abstract

This study addresses the reuse of recovered LTA zeolite from industrial processes as an iron support for the photocatalytic degradation of representative dyes in wastewater. The materials were prepared through cation exchange and impregnation with different iron loadings, and characterized by XRD, S_{BET} , TPR, and DRS UV-Vis. The photocatalytic evaluation was performed using methyl orange as a model contaminant, and optimal operating conditions were established at 200 mg of catalyst, 10 mg/L of dye, and natural pH. The solid containing 6 % iron exhibited the best performance, achieving degradation above 97 % and validating its efficiency against other dyes such as Congo red (99.80 %) and methylene blue (76.65 %). These results confirm the potential of Fe-LTA 6 % as a sustainable alternative for wastewater treatment, adding value to an industrial residue and promoting circular economy principles.

Keywords: photocatalysis; representative dyes; zeolite LTA.

Introducción

La contaminación causada por colorantes sintéticos constituye uno de los problemas ambientales más complejos en el tratamiento de aguas residuales, debido a que estos compuestos han sido reportados como potencialmente carcinogénicos y capaces de provocar daños significativos en el ambiente y en la biota acuática (Abhisek et al., 2025). Estos colorantes son empleados ampliamente en la industria textil, de pinturas, entre otras, lo que explica su descarga continua hacia cuerpos de agua y la dificultad de controlar su impacto ambiental. Además, sus propiedades fisicoquímicas le otorgan elevada estabilidad estructural y resistencia a la degradación, lo que los convierten en contaminantes recalcitrantes cuya eliminación requiere métodos más eficientes que los convencionales (Cansado et al., 2026).

Los colorantes sintéticos son sustancias orgánicas pertenecientes a diversas familias que incluyen a los compuestos azoicos, antraquinonas, triarilmetanos, entre otros grupos caracterizados por su persistencia ambiental (Tang et al., 2025). El naranja de metilo es un ejemplo representativo de los colorantes azoicos, con aplicaciones en la industria textil y en la producción de pigmentos, y empleado como contaminante modelo en diferentes estudios debido a su estabilidad química y a la necesidad de evaluar su degradación bajo condiciones controladas (Ayala-Fonseca et al., 2026).

Los métodos convencionales para el tratamiento de efluentes son insuficientes frente a este tipo de compuestos, por lo que es necesario explorar estrategias alternativas que permitan su transformación química y eliminación efectiva. Frente a esto, la fotocatálisis heterogénea se ha consolidado como una de las tecnologías más prometedoras. En este sentido, la fotocatálisis heterogénea es un proceso avanzado de oxidación en el que un material semiconductor como TiO_2 , actúa como catalizador bajo radiación UV-Vis, generando especies reactivas capaces de degradar y mineralizar contaminantes orgánicos hasta dióxido de carbono, agua y sales inorgánicas. Sin embargo, la efectividad de estos procesos depende no solo de la generación de especies reactivas, sino también de las características del material que actúa como catalizador, las cuales determinan en gran medida su desempeño (Morshedy et al., 2024).

Diversos materiales pueden desempeñar el papel de fotocatalizadores activos, mientras que otros se emplean principalmente como soportes heterogéneos para la incorporación y estabilización de especies catalíticas fotoactivas. Entre los materiales de soporte, las zeolitas reciben particular atención debido a su estructura microporosa definida y una elevada capacidad de intercambio iónico (Sánchez-López et al., 2021). Particularmente, la zeolita Linde Type A (LTA) ha sido utilizada como soporte de especies metálicas fotoactivas, lo que evidencia su potencial (Hegazy et al., 2020).

En este contexto, el presente trabajo tiene por objetivo evaluar la degradación fotocatalítica de colorantes sintéticos mediante hierro soportado sobre zeolita LTA, la cual proviene de un proceso industrial, como estrategia para la eliminación de estos contaminantes. Esta zeolita es utilizada en torres de intercambio para la deshidratación de bioetanol y posterior obtención de etanol de alta pureza. Una vez agotada su capacidad de adsorción, el material es descartado como residuo. Frente a esto, se plantea su reutilización como soporte de especies fotoactivas. Además, el aprovechamiento de esta zeolita como soporte catalítico se plantea como una alternativa para el tratamiento de aguas contaminadas, lo que aporta valor agregado a materiales provenientes de residuos industriales y enfatiza la importancia de la economía circular y la sostenibilidad en procesos de remediación ambiental.

Desarrollo

La zeolita LTA empleada fue proporcionada por la empresa PORTA HNOS. S.A. El material fue homogeneizado físicamente, tratado térmicamente bajo calcinación en atmósfera de aire a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 6 h, y sometido a intercambio catiónico con cloruro de amonio 1 M durante 40 h con el fin de obtener la forma $\text{NH}_4\text{-LTA}$. La incorporación de hierro se realizó mediante impregnación húmeda con 3, 6 y 10 % p/p, empleando $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ como precursor. Los materiales fueron caracterizados mediante difracción de rayos X (XRD), área superficial específica por adsorción-desorción de nitrógeno (S_{BET}), reducción a temperatura programada (TPR) y espectroscopía de reflectancia difusa UV-visible (DRS UV-Vis).

La actividad fotocatalítica se evaluó mediante la degradación de soluciones acuosas de colorantes sintéticos representativos, empleando naranja de metilo como contaminante modelo para la optimización de las condiciones de reacción. Los ensayos se realizaron en un reactor batch de vidrio Pyrex con camisa de refrigeración por circulación de agua, irradiado con una lámpara de mercurio de alta presión de 125 W ubicada dentro de la camisa e inmersa en la solución. Previo a cada

ensayo, la suspensión catalítica se agitó en oscuridad durante 30 min para alcanzar el equilibrio de adsorción-desorción. Las muestras tomadas periódicamente fueron filtradas y analizadas en un espectrofotómetro UV-Vis Persee T7DS a la longitud de onda de máxima absorción del colorante. Se evaluó el efecto del porcentaje de hierro en el soporte, la cantidad de catalizador, la concentración del contaminante y el pH del medio, lo que permitió establecer las condiciones óptimas de operación. Bajo estas condiciones se realizaron ensayos adicionales de degradación con los colorantes rojo Congo y azul de metileno, a fin de validar la eficacia del sistema catalítico frente a diferentes contaminantes.

Resultados

Los patrones de XRD (Figura 1a) confirman que la muestra Na-LTA tiene la estructura cristalina característica de la zeolita LTA. Luego del intercambio catiónico, la forma $\text{NH}_4\text{-LTA}$ conservó esta estructura, aunque con una ligera disminución de su cristalinidad relativa. Sin embargo, las muestras modificadas con hierro presentaron una disminución significativa su estructura cristalina, con desaparición de la mayoría de los picos característicos y reducción en la intensidad. Además, en las muestras modificadas con hierro, en las composiciones con 3 y 6 % no se identifican señales atribuibles a fases de hierro, lo que sugiere especies metálicas ampliamente dispersas o en microdominios por debajo del límite de detección de la técnica (Zvereva et al., 2025). Sin embargo, la muestra correspondiente a 10 % de hierro muestra reflexiones adicionales asociadas a Fe_2O_3 , lo que evidencia la formación de fases secundarias de este óxido.

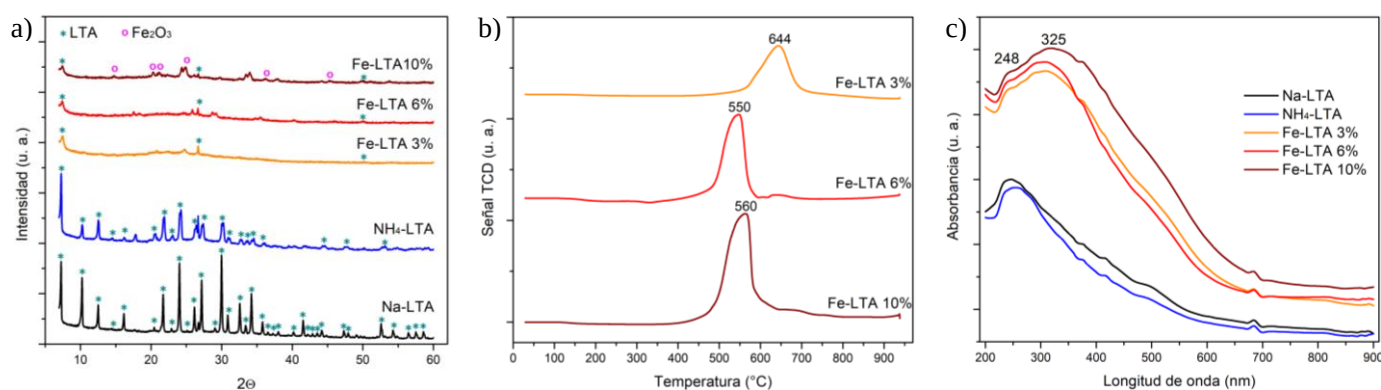


Figura 1. Caracterización de la zeolita LTA en sus formas sódica, amónica y con hierro incorporado (3%, 6% y 10%). a) Patrones de XRD, b) Perfiles $\text{H}_2\text{-TPR}$, y c) Espectros DRS UV-Vis de los materiales.

El valor de S_{BET} para la muestra Na-LTA fue de $95,95\text{m}^2/\text{g}$, mientras que para las muestras $\text{NH}_4\text{-LTA}$, Fe-LTA 3%, Fe-LTA 6% y Fe-LTA 10% fue de 23,06; 16,45; 14,24 y $20,52\text{m}^2/\text{g}$, respectivamente. Esto indica que el tratamiento de intercambio con amonio reduce drásticamente el área superficial específica de estos materiales, mientras que la incorporación de hierro produce una disminución adicional de este valor. La reducción sugiere, además de la pérdida de cristalinidad, el bloqueo de microporos por la incorporación de especies externas (Lee et al., 2026).

En los perfiles de $\text{H}_2\text{-TPR}$ (Figura 1b) se observa que la muestra Fe-LTA 3% presenta un pico de reducción a 644°C , asociado a especies de hierro fuertemente estabilizadas en la red zeolítica. En Fe-LTA 6% el pico aparece a 550°C , lo que refleja especies menos estabilizadas y más susceptibles a la reducción. La muestra Fe-LTA 10% muestra su pico en 560°C , ligeramente por encima del de Fe-LTA 6%, lo que indica hierro segregado superficialmente, aunque la diferencia sugiere la coexistencia de fracciones aún estabilizadas en la red. En todos los casos, las temperaturas de reducción son mayores que las reportadas para óxidos de hierro libres ($\sim 320\text{-}420^\circ\text{C}$) (Zhang et al., 2020), atribuible al efecto de estabilización de la matriz zeolítica. Además, con el aumento de la carga de hierro, la intensidad de la señal se incrementa y la temperatura de reducción tiende a disminuir, lo que refleja una menor interacción de las especies de óxidos de hierro con el soporte (Wang et al., 2019).

Las especies metálicas fueron analizadas mediante espectroscopía DRS UV-Vis (Figura 1c). El espectro de la zeolita LTA en sus formas sódica y amónica muestra una absorción intensa en torno a 248 nm , atribuida a transiciones $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ (Murrieta-Rico et al., 2023). En las muestras modificadas con hierro, esta señal se intensifica y refleja la superposición con la transferencia $\text{O}(2p) \rightarrow \text{Fe}(3d)$ de iones Fe^{3+} altamente dispersos. Además, se observa una absorción alrededor de 325 nm asociada a nanoclústeres de óxidos de hierro, y otra a longitudes de onda $>450\text{ nm}$ vinculada a partículas más grandes de Fe_2O_3 o agregados de Fe^{3+} de baja interacción con el soporte (Fischer et al., 2024). Además, se evidencia que el aumento de

la carga de hierro conlleva al incremento de la intensidad de las señales debido a una mayor proporción de especies menos dispersas, en concordancia con los resultados obtenidos por TPR.

Los experimentos fotocatalíticos se llevaron a cabo empleando un volumen de 400 mL de solución del contaminante modelo con una concentración 10 mg/L y 200 mg de catalizador. Previo a los experimentos, se realizó el ensayo de fotólisis, obteniéndose apenas 0,92 % de degradación tras 5h. Luego, se probaron los catalizadores con diferentes porcentajes de hierro y se compararon con el material sin modificar. Los resultados muestran que la forma $\text{NH}_4\text{-LTA}$ prácticamente no presentó actividad, mientras que los sólidos Fe-LTA mostraron una mejora clara en la degradación del naranja de metilo (Figura 2a). Pese a que el material con 10 % de Fe mostró mayor velocidad de reacción, se seleccionó el material con 6 % para los estudios posteriores, ya que combina alta eficiencia con buena dispersión de las especies activas.

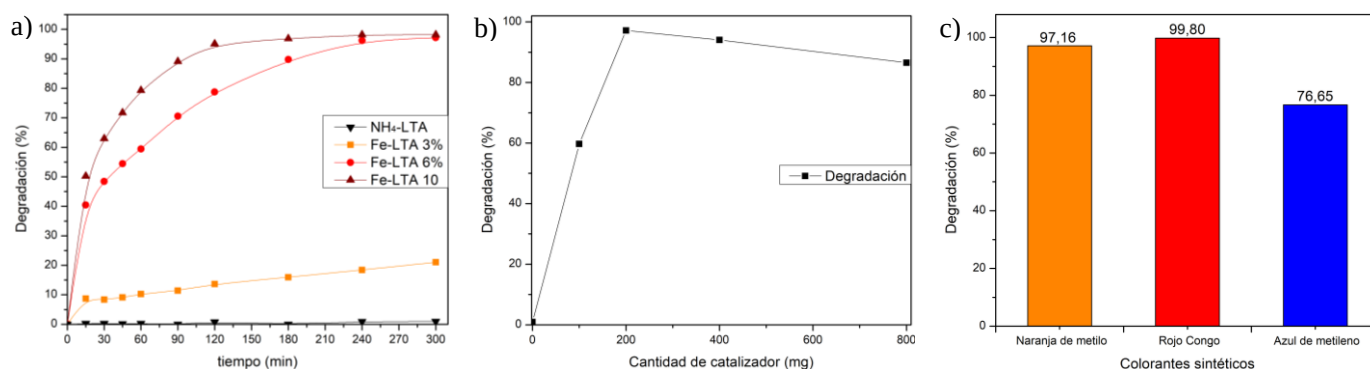


Figura 2. Evaluación fotocatalítica del sistema Fe-LTA bajo distintas condiciones. a) Influencia del porcentaje de hierro incorporado, b) Efecto de la cantidad de catalizador empleada, y c) Desempeño frente a diferentes colorantes sintéticos.

Se evaluó el efecto de la cantidad de material (Figura 2b), y se observó que, con 100 mg su eficiencia fue cercana a 60 %, mientras que con 200 mg se este valor estuvo por encima de 97%. El incremento por encima de 200 mg no aportó mejoras al proceso y, en exceso, se evidenció una reducción de la actividad. Esto evidencia que la eficiencia del proceso aumenta con la dosis de catalizador hasta un punto óptimo, por la mayor disponibilidad de sitios activos y absorción de luz, pero un exceso provoca aglomeración y opacidad en la suspensión, lo que reduce la penetración de radiación y la actividad fotocatalítica (Lerici et al., 2022).

Luego, se procedió a evaluar la influencia de la concentración inicial del contaminante en la eficiencia del sistema. Para 5 mg/L y 10 mg/L se alcanzaron degradaciones finales muy similares, 97,44 % y 97,16 %, respectivamente, evidenciándose que la respuesta catalítica se mantiene elevada y estable en concentraciones bajas y medias. Sin embargo, al aumentar la concentración a 20 mg/L la degradación descendió significativamente a 23,73 %, lo que refleja la pérdida de capacidad del sistema frente a cargas contaminantes elevadas. Este comportamiento es atribuido a la saturación de los sitios activos y a la absorción competitiva de radiación por el propio colorante, factores que limitan la generación de especies oxidantes.

También se analizó la influencia del pH del medio de reacción. A pH 2 la degradación alcanzada fue de 99,48 %, mientras que en condiciones naturales el valor fue de 97,16 %. En cambio, a pH 7 la degradación cayó a 6,67 %, mientras que para pH 10 redujo aún más, hasta 3,74 %. Estos resultados evidencian que la actividad fotocatalítica se ve favorecida en condiciones ácidas. Esto se debe a que el medio ácido favorece la generación de radicales oxidantes y la interacción del colorante en los sitios activos, mientras que en condiciones neutras y básicas aumenta la recombinación electrón-hueco y disminuye la formación de especies reactivas, lo que reduce la interacción con la superficie catalítica (Mohamed et al., 2022).

Una vez establecidas las condiciones óptimas con el naranja de metilo, se procedió con la evaluación fotocatalítica de otros colorantes representativos (rojo Congo y azul de metileno) (Figura 2c). En condiciones similares, la eficiencia del proceso alcanzó 99,80% para el caso del rojo Congo y 76,65% para el azul de metileno. Este comportamiento refleja una alta eficiencia del sistema fotocatalítico, así como su relación con la naturaleza química de los compuestos estudiados. El naranja de metilo, un colorante monoazoico, alcanzó una elevada degradación gracias a la facilidad de ruptura de su único enlace $\text{N}=\text{N}$. El rojo Congo, perteneciente a la misma familia química, pero con dos enlaces azo y con grupos sulfonato, mostró una eficacia aún mayor, favorecida por su solubilidad y por la interacción electrostática con los sitios activos del catalizador.

En contraste, el azul de metileno, perteneciente a las tiazinas, presentó una degradación menor debido a la estabilidad de su estructura heterocíclica. Estos resultados confirman la alta eficiencia del Fe-LTA 6 %, pudiéndose validar la versatilidad del catalizador frente a la naturaleza química de los contaminantes en la evaluación de sistemas fotocatalíticos.

Conclusiones

En el presente trabajo se evidenció que la zeolita LTA recuperada puede reutilizarse como soporte de hierro para la degradación fotocatalítica de colorantes sintéticos, lo que aporta valor agregado a un residuo industrial y promueve la economía circular. De la caracterización de los materiales se observó la disminución de cristalinidad y área superficial, junto con la presencia de especies metálicas altamente dispersas, lo que se correlaciona directamente con el desempeño fotocatalítico observado. Pese a que el material con 10 % de Fe mostró mayor velocidad de reacción, se seleccionó el sólido con 6 % por combinar alta eficiencia con buena dispersión de especies activas, alcanzando degradaciones superiores al 97 % bajo condiciones óptimas. De acuerdo con estos resultados, se estableció que la cantidad óptima de catalizador es 200 mg, mientras que una concentración inicial de 10 mg/L y el mantenimiento del pH natural se consideraron condiciones de referencia, ya que permiten conservar una elevada eficacia sin necesidad de ajustes adicionales. La validación frente a distintos colorantes confirma la versatilidad del sistema, por lo que el material Fe-LTA 6 % constituye una alternativa sostenible y eficiente para el tratamiento de aguas contaminadas con colorantes sintéticos, con perspectivas de optimización frente a cargas contaminantes más elevadas y condiciones de reacción diversas.

Referencias

- Abhisek, K., Vhatkar, S. S., Mathew, H. T., Singh, P., & Oraon, R. (2025). A critical review on the challenges and techno-economic assessment of dyes removal technologies from waste water. *Discover Chemistry*, 2(41). <https://doi.org/10.1007/s44371-025-00111-4>
- Ayala-Fonseca, A., Oliva, J., Martinez-Sanchez, C., Salas, P., Aldeco-Perez, E., & Rodríguez-González, C. (2026). Rapid electro-Fenton and photocatalytic degradation of methyl orange dye using graphene oxide nanoparticles supported on carbon felt. *Journal of the Indian Chemical Society*, 103(8), 102862. <https://doi.org/10.1016/j.jics.2026.102862>
- Cansado, I. P. d. P., Mourão, P. A. M., Castanheiro, J. E. F., Geraldo, P. F., Suhas, Suero, S. R., & Cano, B. L. (2026). Review on Treatment Pathways and Adsorptive Approaches for Dye-Contaminated Wastewater. *Processes*, 14(6), 898. <https://doi.org/10.3390/pr14060898>
- Fischer, J. W. A., Buttignol, F., Brenig, A., Klose, D., Ferri, D., Sushkevich, V., van Bokhoven, J. A., & Jeschke, G. (2024). Design principles of operando ultraviolet-visible and electron paramagnetic resonance spectroscopy setups for active site characterization in ion-exchanged zeolites. *Catalysis Today*, 429, 114503. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2023.114503>
- Hegazy, E. Z., Abd El Maksod, I. H., Kosa, S. A., & El Zahrani, H. K. (2021). Evaluation of TiO₂/LTA zeolite incorporated composite for mutual removal of organic and inorganic pollutants: Simulation study for prediction of removal beyond equilibrium. *Silicon*, 13, 1485–1498. <https://doi.org/10.1007/s12633-020-00542-x>
- Lee, H., Lee, J., Choi, H., Lee, H., & Kim, Y. (2026). Effects of Zeolite LTA Type and Humidity on Photocatalytic Ammonia Removal over TiO₂-Coated Supports. *Catalysts*, 16(5), 457. <https://doi.org/10.3390/catal16050457>
- Lerici, L. C., Leal Marchena, C., Torres, C. C., Campos, C. H., & Pierella, L. B. (2022). Fe-doped Al₂O₃ nanoplateforms as efficient and recyclable photocatalyst for the dyes remediation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 426, 113733. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2021.113733>
- Mohamed, F., Hassaballa, S., Shaban, M., & Ahmed, A. M. (2022). Highly efficient photocatalyst fabricated from the chemical recycling of iron waste and natural zeolite for super dye degradation. *Nanomaterials*, 12(2), 235. <https://doi.org/10.3390/nano12020235>

Morshedy, A. S., El-Fawal, E. M., Zaki, T., El-Zahhar, A. A., Alghamdi, M. M., & El Naggar, A. M. A. (2024). A review on heterogeneous photocatalytic materials: Mechanism, perspectives, and environmental and energy sustainability applications. *Inorganic Chemistry Communications*, 163, 112307.

<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2024.112307>

Murrieta-Rico, F. N., Antúnez-García, J., Yocupicio-Gaxiola, R. I., Reyes Serrato, A., Petranovskii, V., Xiao, M., Sergiyenko, O., Flores-Fuentes, W., & Rodríguez-Quinonez, J. C. (2023). Frequency Response Analysis of FAU, LTA and MFI Zeolites Using UV-Vis and Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Optics*, 4(3), 459-472.

<https://doi.org/10.3390/opt4030033>

Sánchez-López, P., Kotolevich, Y., Yocupicio-Gaxiola, R. I., Antúnez-García, J., Chowdari, R. K., Petranovskii, V., & Fuentes-Moyado, S. (2021). Recent advances in catalysis based on transition metals supported on zeolites.

Frontiers in Chemistry, 9, 716745. <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.716745>

Tang, Z., Xu, C., Shen, C., Meng, X., Xu, H., & Li, F. (2025). Exploring the progressive change in transformation and toxicity of polycyclic dyes during aerobic biodegradation. *Journal of Hazardous Materials*, 488, 137465.

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2025.137465>

Wang, X., Hu, H., Zhang, X., Su, X., & Yang, X. (2019). Effect of iron loading on the performance and structure of Fe/ZSM-5 catalyst for the selective catalytic reduction of NO with NH₃. *Environmental Science and Pollution Research*, 26, 1706–1715.

<https://doi.org/10.1007/s11356-018-3513-x>

Zhang, L., Wang, H., Yang, C., Li, X., Sun, J., Wang, H., Gao, P., & Sun, Y. (2020). The rare earth elements modified FeK/Al₂O₃ catalysts for direct CO₂ hydrogenation to liquid hydrocarbons. *Catalysis Today*, 356, 613–621.

<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.11.006>

Zvereva, I. A., Samadov, A., Kurnosenko, S. A., Kirichenko, S. O., Shelyapina, M. G., & Petranovskii, V. (2025). Effect of mesoporosity on structural, textural, and optical characteristics of Fe(III) ion-exchanged ZSM-5 zeolites.

Molecules, 31(1), 23. <https://doi.org/10.3390/molecules31010023>