

Evaluación preliminar del potencial descontaminante de un óxido de manganeso soportado en mordenita

Perla Rubí Trejo-Bustillos, Gabriela Alejandra Vázquez-Rodríguez*

Área Académica de Química, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo; Mineral de la Reforma, Hidalgo, México; tr454906@uaeh.edu.mx

* Autor de correspondencia: gvazquez@uaeh.edu.mx

Recibido: 24 de agosto de 2021

Aceptado: 7 de septiembre de 2021

Resumen: El tratamiento y reúso del agua denominada gris en los domicilios ayudaría en gran medida a disminuir la demanda de agua a nivel municipal, con lo que se conseguirían beneficios sociales, económicos y ambientales. Los sistemas descentralizados de tratamiento de agua utilizan métodos químicos, físicos y biológicos para descontaminarla, lo que después permite reusarla en riego de jardines, el llenado de inodoros o en limpieza sin contacto primario con los habitantes del hogar, entre otros usos. En varios de estos sistemas (tales como humedales sumergidos o biofiltros), se utilizan materiales filtrantes capaces de retener contaminantes no deseados en el agua. Por ejemplo, las zeolitas y los óxidos de manganeso (MnOx) están reportados en la literatura como excelentes candidatos a ser utilizados en tratamiento de aguas por sus propiedades de adsorción y, en el caso de los segundos, también de oxidación. Por ello, en este trabajo se realizó un recubrimiento con un óxido de manganeso a través de una reacción de precipitación sobre materiales zeolíticos de la región de tipo mordenita, para utilizarlos como material filtrante en los sistemas descentralizados de tratamiento de aguas grises. El material compuesto que se sintetizó fue analizado por la prueba de adsorción de azul de metileno y se realizó un ajuste de los datos experimentales al modelo de la Isoterma de Langmuir. También se estimó el valor del área superficial específica de la zeolita tipo mordenita recubierta con MnOx. Con este análisis se obtuvieron resultados preliminares de la capacidad que tendrá este material para descontaminar aguas grises domiciliarias.

Palabras clave: zeolita; óxido de manganeso; aguas grises; adsorción.

Preliminary evaluation of the decontaminating potential of a manganese oxide supported on mordenite

Abstract: The treatment and in situ reuse of greywater could greatly contribute to reduce the water demand at the municipal level, thereby achieving social, economic, and environmental benefits. Decentralized treatment systems use chemical, physical and biological methods to decontaminate water, which then allows its reuse in garden irrigation, filling toilets or cleaning without primary contact with the inhabitants of the home, among other uses. In several of these systems (such as submerged wetlands or biofilters), filter materials are used. For example, zeolites and manganese oxides (MnOx) are reported in the literature as excellent candidates for use in water treatment due to their adsorption properties and, in the case of the latter, to its oxidation potential. In this work, a coating with a manganese oxide was carried out through a precipitation reaction on mordenite-type zeolitic material, to be used as a filter material in decentralized greywater treatment systems. The synthesized composite material was analyzed by the methylene blue adsorption test and the experimental data was adjusted to the Langmuir Isotherm model. The value of the specific surface area of the MnOx-coated mordenite-type zeolite was also estimated. With this analysis, it was possible to obtain preliminary results about the capacity of this material to decontaminate household greywater, which needs to be confirmed by further research.

Keywords: zeolite; oxide manganese; greywater; adsorption

Introducción

El manganeso se encuentra en la Tabla Periódica en el Grupo VII, Período 4, y tiene la configuración electrónica: $1s22s2p63s2p6d54s2$. Posee distintos estados de oxidación de estabilidad similar, y en estado sólido forma un gran número de compuestos no estequiométricos (Rives y Prieto, 2000). Existen compuestos de manganeso con estados de oxidación desde +1 hasta +7, aunque en sistemas naturales son más frecuentes los estados de oxidación +2 y +4. Las estructuras de óxidos de manganeso (MnOx) se componen por un bloque de construcción básico para la mayoría de los componentes atómicos, que son los octaedros MnO_6 . Estos octaedros pueden estar unidos entre sí compartiendo vértices o aristas en una gran variedad de arreglos estructurales, la mayoría de los cuales caen en uno de dos grupos principales: cadenas o túneles, por un lado, y estructuras en capas o laminares, por el otro.

Debido a la variedad de MnOx, su elevada área superficial, propiedades redox y capacidad para participar en diversas reacciones químicas y biológicas, los óxidos de manganeso se han introducido ampliamente en los sistemas descentralizados para el tratamiento de aguas residuales en los últimos años (Cheng *et al.*, 2021). Las reacciones redox que ocurren entre Mn(II) y Mn(IV) pueden influir en procesos tales como la nitrificación, desnitrificación y degradación de la materia orgánica, al tiempo que aumentan la diversidad de comunidades microbianas, lo que promueve la remoción de nitrógeno y demanda química de oxígeno (DQO), así como fósforo (Cheng *et al.* 2021).

En varios artículos de investigación (Ait Himi *et al.*, 2020; Chen *et al.*, 2011; Mažeikienė *et al.*, 2021; Post, 1999; Wu *et al.*, 2019), se ha reportado que los MnOx pueden remover distintos compuestos de aguas residuales, ya sea orgánicos, inorgánicos y microorganismos patógenos. En el caso de Wu *et al.* (2019), quienes fabricaron un óxido bimetalico de aluminio-manganeso modificado orgánicamente, se obtuvieron resultados favorables en la adsorción de nitratos y fosfatos. Además, los MnOx presentan una buena capacidad para adsorber metales del agua; sin embargo, cuando la oxidación del Mn(II) ocurre, existe también la posibilidad de que otros metales sean removidos por adsorción a las superficies frescas recién formadas (Fierro-Márquez y Ramírez-Gaitán, 2016).

El proceso de adsorción suele suceder en materiales porosos, que se pueden fabricar a partir de materiales naturales y artificiales; algunos de los más comunes son los tamices moleculares de tipo zeolítico, la alúmina activada, el gel de sílice, los adsorbentes poliméricos, las arcillas, el carbón activado, entre otros (Trujillo, 2019). Su capacidad de adsorción depende de su superficie específica y el volumen de sus poros; esta última propiedad se refiere al volumen de adsorbato que un adsorbente puede retener por unidad de masa (Romero, 2012). La IUPAC distingue los materiales micro, meso y macroporosos, lo cual depende del tamaño de los poros presentes. Estos se clasifican en microporos ($\varphi < 2$ nm), mesoporos ($\varphi 2$ nm < 50 nm) y macroporos ($\varphi > 50$ nm) (Rouquerol *et al.*, 1994). El tamaño de los poros privilegia un cierto tipo de adsorción; por ejemplo, en el caso de los microporos existe una interacción de adsorción muy favorecida entre adsorbato y adsorbente, mientras que en los mesoporos ocurre condensación capilar y en los macroporos, condensación de vapores (Romero, 2012). Otra propiedad importante de un material poroso es la superficie específica, que se define como la superficie de la estructura porosa del material sumada con la superficie externa de las partículas de adsorbente, por unidad de masa del mismo. Ambos parámetros están relacionados con el tamaño de poro que posea el material (Murphy *et al.*, 2002). En un material, también son relevantes propiedades tales como su selectividad hacia determinados adsorbatos, la cinética de adsorción, facilidad de regeneración, sus propiedades mecánicas y el costo de su producción (Rouquerol *et al.*, 1994).

Las zeolitas son aluminosilicatos pertenecientes a la familia de los tectosilicatos, que se componen principalmente por aluminio, silicio, hidrógeno y oxígeno, y por otros elementos de los grupos I y II como cationes. La unidad básica estructural de la zeolita consiste en tetraedros de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ y $[\text{AlO}_4]^{5-}$ conectados el uno al otro en las esquinas por medio de átomos de oxígeno. Las zeolitas se consideran uno de los grupos de minerales más abundantes sobre la Tierra. Estos minerales son materiales cristalinos complejos, que química y estructuralmente comprenden el mayor grupo de estructuras de los silicatos. La estructura ordenada de este mineral, junto con su elevada área superficial interna disponible para la adsorción selectiva de moléculas, convierte a estos materiales en unos eficientes adsorbentes moleculares. Además, existen en abundancia y solo se necesitan sistemas de bajo costo y poco sofisticados para emplearlas (Fierro-Márquez y Ramírez-Gaitán, 2016; Widiastuti *et al.*, 2008). La capacidad de adsorción de las zeolitas se debe a que su volumen está constituido por el 50% de espacios porosos, lo que concede una capacidad de almacenamiento significativo. Esta estructura también da como resultado la alta capacidad de adsorción y desorción de agua por las zeolitas naturales, de hasta un 30% en peso (Kaboosi *et al.*, 2020). Las propiedades físicas y químicas de las zeolitas están dadas principalmente por el tamaño y naturaleza de los poros, puesto que en ellos es donde se encuentran mayormente los sitios activos.

Las zeolitas naturales son excelentes adsorbentes con variadas aplicaciones en el tratamiento de aguas residuales, por ejemplo, en sistemas de filtración, ya que con frecuencia ofrecen un efecto superior de adsorción de contaminantes al de la arena o al de filtros de carbón activado (Fierro-Márquez y Ramírez-Gaitán, 2016), lo que resulta en agua de mejor calidad sin necesidad de un mantenimiento excesivo. Asimismo, ofrecen la posibilidad de eliminar contaminantes en aguas grises, tales como cationes y aniones inorgánicos, así como microorganismos. Gracias a las cargas negativas en los poros de las zeolitas, sus cationes pueden intercambiarse fácilmente con cationes como el NH_4^+ presentes en aguas grises. El proceso de intercambio iónico está determinado por la naturaleza y concentración en solución de las especies catiónicas, la temperatura, las especies aniónicas asociadas al catión en solución, el tipo de solvente y a las

características estructurales de la zeolita (Fierro-Márquez y Ramírez-Gaitán, 2016). Además, las zeolitas son capaces de remover coliformes fecales, DBO, y DQO presentes en las aguas grises (Widiastuti *et al.*, 2008).

En esta investigación, se exploró la posibilidad de emplear una zeolita recubierta con un MnOx para descontaminar aguas grises. Debido a las propiedades características de cada material por separado, se espera que el material sintetizado sea un buen adsorbente, lo cual debería traducirse en un área superficial adecuada. Por tal motivo, se evaluó la capacidad de adsorción del azul de metileno, a través de la cual se estimó de modo preliminar el área específica del material.

Materiales y Métodos

Descripción de la zeolita y pretratamiento

Para realizar este trabajo, se utilizó una zeolita de tipo mordenita (Figura 1), la cual es un mineral de la clase de los tectosilicatos y su fórmula química es $[(Na_2CaK_2)Al_2Si_{10}O_{24}]$. La mordenita se obtuvo de la localidad de Tezoantla, que se encuentra ubicada en el municipio de Mineral de Monte, Hidalgo, y que pertenece al sistema montañoso de la Sierra de Pachuca. La mordenita presenta una estructura que está conformada por anillos de doce y ocho miembros, que pueden formar dos sistemas de poros principales (Meneses-Salas, 2018).

Se llevó a cabo un pretratamiento a la zeolita natural. A 500 mL de una solución de NaCl 1M se agregaron 30 g de zeolita natural previamente lavada (una vez) con agua desionizada y filtrada. La zeolita se dejó impregnar en la solución por 24 horas. Posteriormente, se lavó y filtró tres veces con agua desionizada y se llevó a la estufa para secarla a 60°C por 24 horas. A esta zeolita se le denominó zeolita-Na⁺.

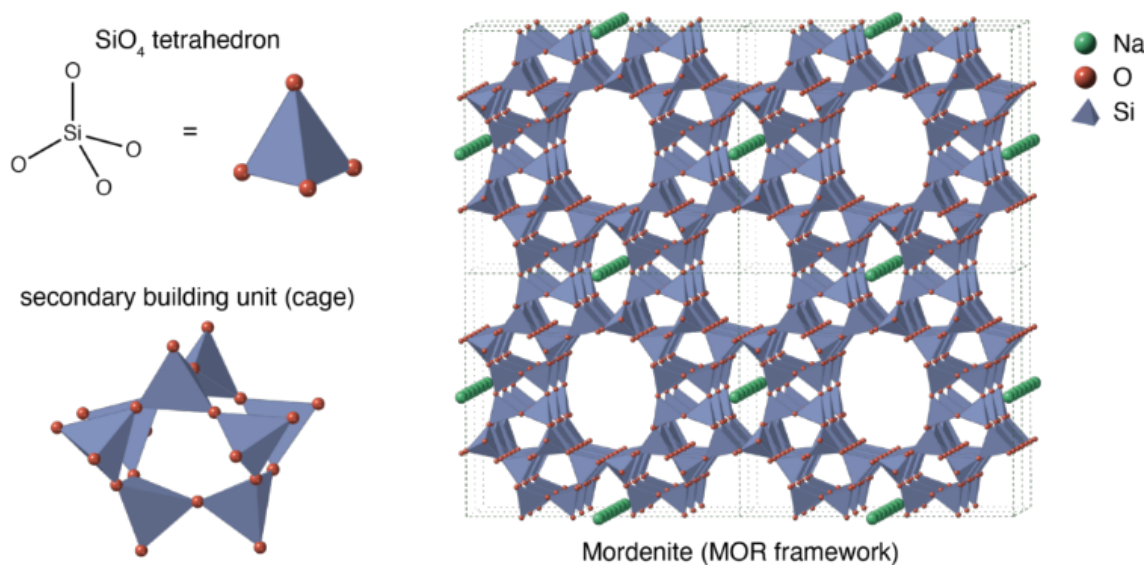


Figura 1. Representación de la estructura de la zeolita tipo mordenita. Imagen de François-Xavier Coudert tomada de: https://en.wikipedia.org/wiki/File:Zeolite_structure_as_an_assembly_of_tetrahedra.png, con licencia Creative Commons Attribution 4.0 International.

Recubrimiento de la mordenita con el óxido de Mn

El óxido de manganeso se precipitó en solución acuosa sobre la zeolita (Figura 2). Para ello, se pesaron 50 g de zeolita-Na⁺, que se agregaron a una solución de 10.27 g de KMnO₄ en 500 mL de agua desionizada, la cual debe alcanzar una temperatura de 90°C. Cuando la solución alcanzó esta temperatura, se adicionaron de 45 mL de HCl 6M a una velocidad de 0.5 mL/min y con agitación a 1200 rpm. El color de la solución debe cambiar a color café oscuro, lo que indica la precipitación del MnOx. Al término de la reacción se dejó reposar por 15 minutos. Posteriormente se filtró la MnOx-mordenita, y se lavó y filtró cinco veces con agua desionizada. El óxido de manganeso sobrante se recuperó en un vaso de precipitado y se le retiró el sobrenadante. Cabe mencionar que el sobrenadante debe quedar transparente y todo

el óxido de manganeso debe precipitar, lo que indica que todo el KMnO_4 reaccionó. Para finalizar, la MnOx -mordenita y el MnOx se secaron a 60°C por 24 horas. Los materiales se almacenaron para su posterior uso (Taffarel y Rubio, 2010; Wang *et al.*, 2016).



Figura 2. Esquema general del proceso de síntesis para la zeolita recubierta con MnOx .

Pruebas de adsorción de azul de metileno sobre MnOx -mordenita

Se evaluó la capacidad de adsorción de azul de metileno (AM) de la MnOx -mordenita. Primeramente, se preparó una solución de azul de metileno 0.01 mM . Posteriormente, en seis matraces Erlenmeyer se agregaron 0.1 , 0.2 , 0.5 , 0.75 , 1.0 y 1.2 gramos de MnOx -mordenita, y 150 mL de la solución de AM en cada uno de ellos (Figura 3). Los matraces se colocaron en agitación constante de 150 rpm por 48 horas a temperatura ambiente. Se midió la absorbancia a 655 nm de la solución al inicio de las pruebas; posteriormente cada hora por ocho horas consecutivas, después a las 24 horas y, por último, a las 48 horas. Los datos experimentales obtenidos tras 48 horas de contacto se consideraron los representativos del equilibrio. Para las mediciones de absorbancia se utilizó un espectrofotómetro Genesys 10 UV-Visible marca ThermoSpectronic (E.U.A.).

Se realizó una curva de calibración para el AM, a partir de una solución patrón a 0.026 mM de este compuesto. Con la solución patrón se prepararon otras seis soluciones con concentraciones conocidas de AM ($0.001 - 0.016\text{ mM}$). Esta curva de calibración se utilizó para estimar la concentración de AM presente en las muestras obtenidas a partir de las mediciones de absorbancia. Una vez conocidas las concentraciones iniciales y en el equilibrio de AM en solución, se

calculó la capacidad de adsorción (q , en mg/g), que representa la masa de AM adsorbido por cantidad de adsorbente añadida.

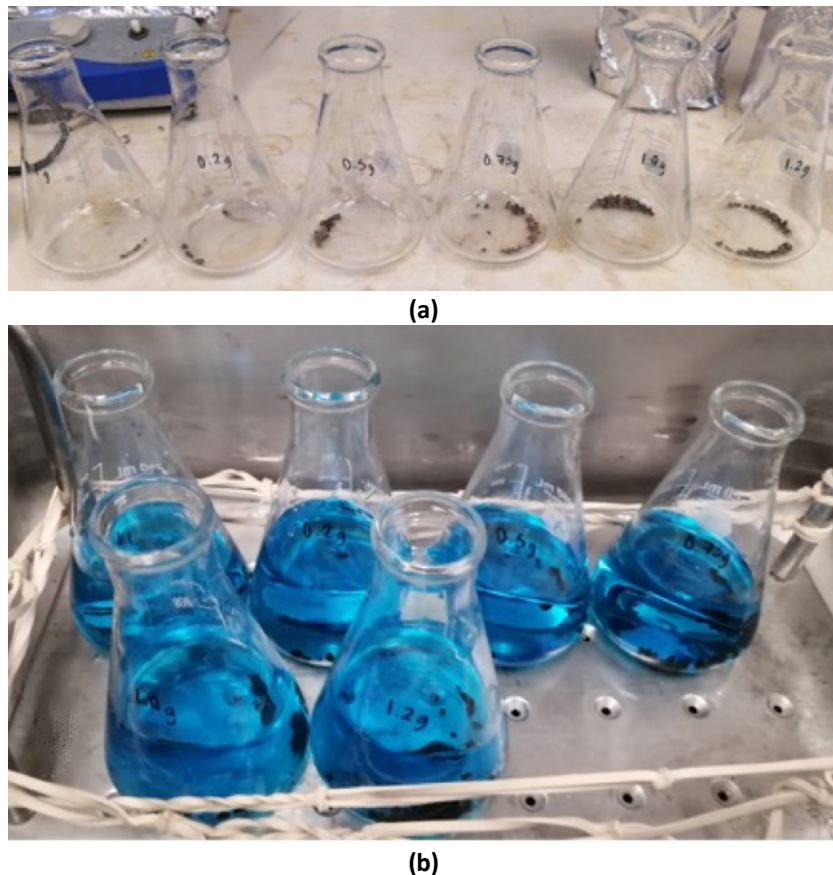


Figura 3. Matracos Erlenmeyer con (a) Zeolita recubierta con MnOx y (b) zeolita recubierta y la solución de azul de metileno a 0.01 mM.

Los resultados experimentales se ajustaron al modelo de Langmuir; este modelo se desarrolló originalmente para describir y cuantificar la adsorción de un adsorbato en un conjunto de sitios de adsorción y se ha utilizado para describir la adsorción tanto física como química. Cuando la adsorción obedece al modelo de Langmuir, ocurre una relación teórica entre el volumen del adsorbente y el volumen adherido a la superficie del adsorbente en condiciones de equilibrio; la concentración adsorbida también se puede describir como se muestra en la Ecuación 1:

$$q = \frac{Kq_m C_e}{1 + KC_e} \quad (1)$$

donde q y K son la capacidad de adsorción y la constante de equilibrio de adsorción, respectivamente, y q_m y C_e son la capacidad máxima de adsorción y la concentración del adsorbato en el equilibrio, respectivamente. La Ecuación 1 se puede reorganizar en una forma lineal, como se muestra en la Ecuación 2, para estimar los valores de las constantes K y q_m .

$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{Kq_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (2)$$

Cálculo del área superficial

Se estimó el área superficial específica de la MnOx-mordenita utilizando la Ecuación 3 (Bhushan y Ostwald, 2010).

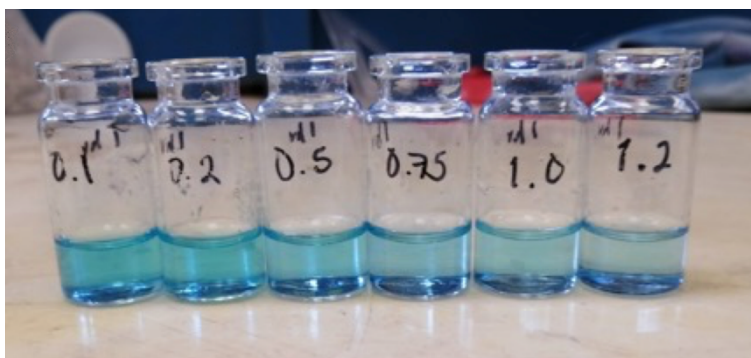
$$\text{Área superficial específica} = X_m * N * A \quad (3)$$

donde X_m es la capacidad máxima de sorción de adsorbente en moles/gramo; N es el número de Avogadro (6.023×10^{23} moléculas/mol) y A es el área por molécula en la superficie. El área adsorbida por molécula de azul de metileno está reportada con un valor de 130 \AA (Bhushan y Ostwald, 2010), que corresponde a la molécula que se encuentra plana sobre la superficie del adsorbente. El valor de X_m se obtuvo a partir de q_m .

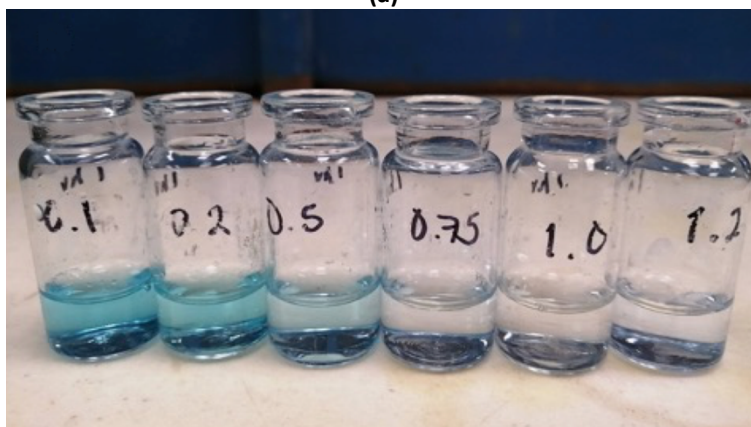
Resultados y Discusión

Pruebas de adsorción de azul de metileno en MnOx-mordenita: análisis en el equilibrio

Al realizar las pruebas de adsorción se observó que aproximadamente después de cuatro horas de contacto entre la MnOx-mordenita se presentaron cambios visibles en la solución (Figura 4a). Al término de las pruebas, es decir, tras 48 horas de contacto, las soluciones que contenían 1.2, 1.0 y 0.75 g se observaron transparentes, como se muestra en la Figura 4b.



(a)



(b)

Figura 4. Coloración de (a) Soluciones de azul de metileno después de cuatro horas en contacto con la zeolita recubierta de MnOx y (b) soluciones de azul de metileno después de 48 horas en contacto con la zeolita recubierta de MnOx.

En general, la isoterma de adsorción describe cómo los adsorbentes interactúan con los adsorbatos y, por lo tanto, es fundamental para optimizar el uso de estos materiales. La isoterma de adsorción de Langmuir asume que la adsorción tiene lugar en sitios homogéneos específicos dentro del adsorbente, lo que conduce a una adsorción en monocapa. A partir de la Ecuación de la línea recta representada en la Figura 5, se obtuvo una q_m de 2.0185 mg/g como cantidad máxima de azul de metileno que se puede absorber con la mordenita recubierta con MnOx.

De acuerdo con Gallo (2021), el valor de q_m para adsorción de AM sobre zeolita tipo mordenita es de 0.0036 mg/g; cabe señalar que este valor se obtuvo prácticamente bajo las mismas condiciones experimentales. Así, con el recubrimiento de MnOx se incrementa notablemente la cantidad máxima de adsorción de AM con respecto a la zeolita natural. Torres (2005) reporta valores de q_m de 1.7142 y 1.0501 mg/g para adsorción máxima de colorantes R-40 (Rojo arulla) y A-5 (Amarillo 5), respectivamente, para una zeolita natural de tipo clinoptilolita modificada con el surfactante bromuro de hexadecil – trimetil – trimetil- amonio (HDTMA-Br).

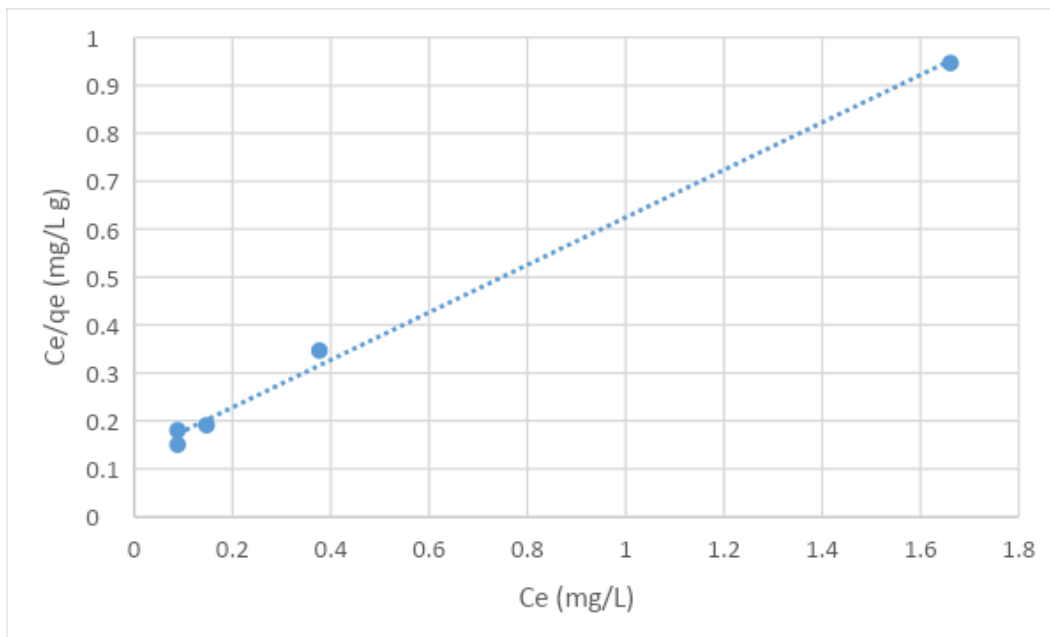


Figura 5. Ajuste lineal de los datos experimentales al modelo de Langmuir.

La Figura 6 muestra los datos experimentales y su ajuste al modelo de Langmuir, lo cual se consiguió mediante linearización (Ecuación 2) y el cálculo de los valores de las constantes $q_m = 2.0185 \text{ mg/g}$ y $K = 3.8358 \text{ mg/g}$. El coeficiente de correlación de los datos a una línea recta es 0.99, lo que evidencia el buen ajuste al modelo de Langmuir y por lo tanto que el proceso de adsorción estuvo dominado por interacciones de monocapa.

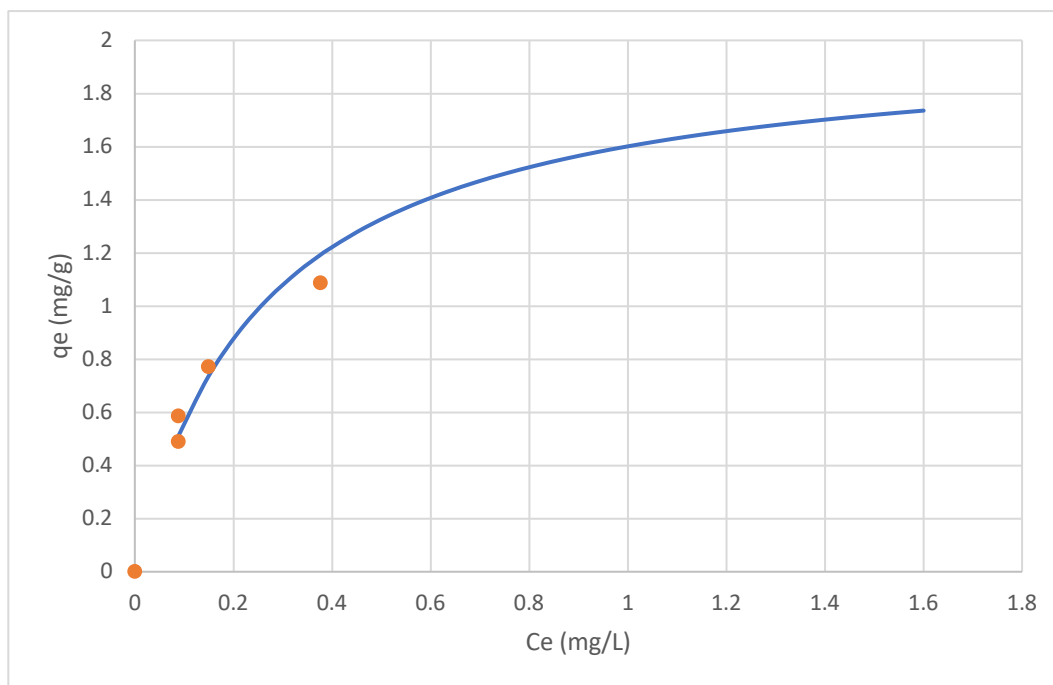


Figura 6. Ajuste de la Isotherma de Langmuir de la adsorción de azul de metileno con zeolita recubierta de MnOx. Los puntos naranjas representan los datos experimentales y la línea azul representa los datos teóricos.

Estimación del área superficial

Utilizando la Ecuación 3 y con los datos obtenidos a partir del ajuste al modelo de Langmuir (q_m), se estimó el área superficial específica de la MnOx-mordenita en $4.9412 \text{ m}^2/\text{g}$. En una investigación realizada con una clinoptilolita

chilena natural, se reportó que los experimentos realizados con AM también se ajustaron correctamente a la Ecuación de Langmuir, y que con los datos obtenidos se calculó una superficie específica de 55 m²/g (Englert y Rubio, 2005). Sin embargo, las condiciones en las que se midió el área superficial fueron distintas a las empleadas en nuestro estudio, en particular con relación a la concentración inicial de AM inicial (de 100 mg/L; Englert y Rubio, 2005).

Análisis cinético

En la Figura 7, se muestran la adsorción del AM sobre la MnOx-mordenita respecto al tiempo y a la cantidad de adsorbato añadida. En las primeras horas la capacidad de adsorción aumentó, hasta que llega a su punto máximo, lo cual sucedió después de 24 horas. Cabe señalar que esta capacidad de adsorción máxima depende de la cantidad de adsorbato añadida, razón por la cual la cinética realizada con la menor cantidad de adsorbato (0.25 g de MnOx-mordenita) alcanza los mayores niveles de q_e .

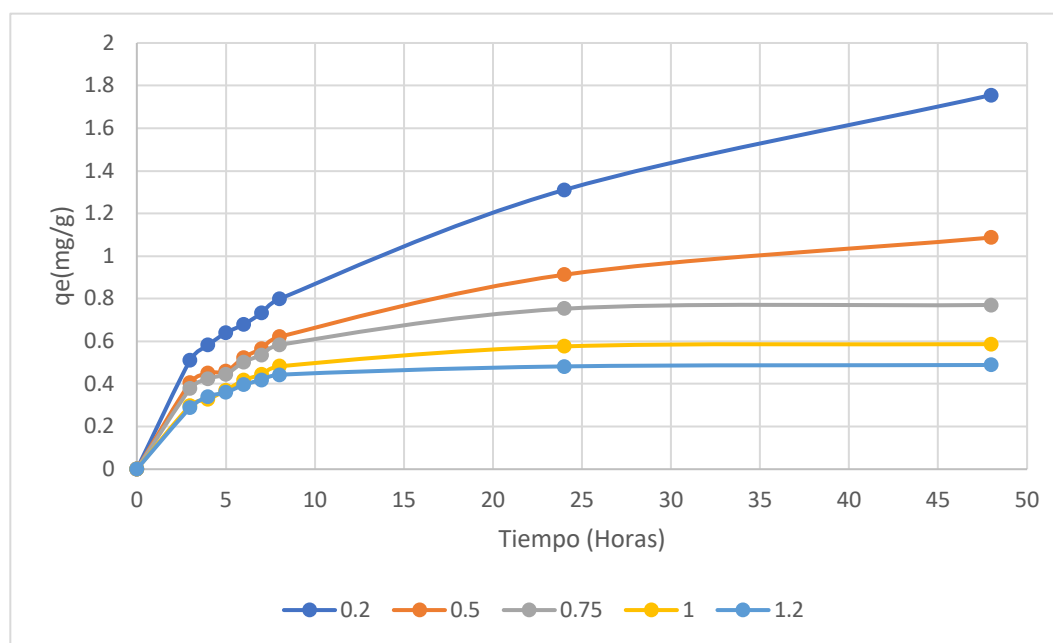


Figura 7. Gráfico de la capacidad de adsorción de azul de metileno respecto al tiempo, con las distintas cantidades de MnOx-mordenita que se añadieron (en gramos).

Conclusiones

Al analizar la bibliografía acerca de las principales propiedades de los óxidos de manganeso y de la zeolita, se propuso y se logró sintetizar un material compuesto de zeolita tipo mordenita recubierta con MnOx. Se analizó este material realizando una prueba de adsorción de azul de metileno, en donde se analizaron los datos de absorbancia de la solución de azul de metileno a distintos tiempos, la cual estuvo en contacto con el material compuesto. Los datos experimentales se ajustaron al modelo de Langmuir, y se realizó una estimación del área superficial específica que presenta la zeolita recubierta con MnOx. El valor obtenido es más elevado que el de la zeolita natural, por lo que probablemente se podría utilizar como material filtrante en un sistema descentralizado de tratamiento de aguas domiciliarias grises; sin embargo, se necesita realizar más experimentación con este material compuesto. De igual manera, el análisis de las propiedades superficiales de la mordenita-MnOx deberá proseguir por medio de MEB-EDS, método BET, potencial Z y XPS.

Bibliografía

- Ait Himi, M., El Ghachtouli, S., Amarray, A., Zaroual, Z., Bonnaille, P., Azzi, M. (2020). Nanostructured manganese oxide as an efficient eco-friendly catalyst for removing azo dye Calcon from water. *Materials Today: Proceedings*. 37, 3905-3912.
- Bhushan, B., Ostwald, C. (2010). Use of basic methylene blue dye for specific surface area measurement of metal hexacyanoferrate (II) complexes.

Revista de la Sociedad Química del Perú, 76(4), 330-335.

- Chen, H., Chu, P. K., He, J., Hu, T., Yang, M. (2011). Porous magnetic manganese oxide nanostructures: Synthesis and their application in water treatment. *Journal of Colloid and Interface Science*, 359(1), 68–74.
- Cheng, S., Qin, C., Xie, H., Wang, W., Zhang, J., Hu, Z., Liang, S. (2021). Comprehensive evaluation of manganese oxides and iron oxides as metal substrate materials for constructed wetlands from the perspective of water quality and greenhouse effect. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 221, 112451.
- Englert, A. H., Rubio, J. (2005). Characterization and environmental application of a Chilean natural zeolite. *International Journal of Mineral Processing*, 75(1-2), 21-29.
- Fierro-Márquez, V., Ramírez-Gaitán, S. (2016). Evaluación del proceso de remoción de hierro por medio de la zeolita clinoptilolita en el tratamiento de aguas residuales industriales (Tesis de pregrado). Bogotá: Fundación Universidad de América - Facultad de Ingenierías, Programa de Ingeniería Química.
- Gallo, A. (2021) Modificación de mordenita para incrementar su capacidad de descontaminación de aguas de escorrentía urbana (Tesis de posgrado). *Mineral de la Reforma: Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo*.
- Kaboosi, K., Kaboosi, F., Fadavi, M. (2020). Investigation of greywater and zeolite usage in different cement contents on concrete compressive strength and their interactions. *Ain Shams Engineering Journal*, 11(1), 201–211.
- Mažeikienė, A., Vaiškūnaitė, R., Šarko, J. (2021). Sand from groundwater treatment coated with iron and manganese used for phosphorus removal from wastewater. *Science of the Total Environment*, 764, 142915.
- Meneses-Salas, K. Y. (2018). Evaluación de toba de Tezoantla Hidalgo, como material adsorbente de manganeso en solución acuosa (Tesis de pregrado). *Mineral de la Reforma: Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo*.
- Murphy, M. C., Patel, S., Phillips, G. J., Davies, J. G., Lloyd, A. W., Gun'ko, V.M., Mikhalovsky, S. V. (2002). Adsorption of inflammatory cytokines and endotoxin by mesoporous polymers and activated carbons. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 144, 515-520.
- Post, J. E. (1999). Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 96(7), 3447–3454.
- Rives, O., Prieto, V. (2000). Preparación y caracterización de óxidos de manganeso no estequiométricos. *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 39(3), 233–238.
- Romero, M. (2012). Efecto de la composición de los gases de combustión en la captura de CO₂ por nanotubos de carbono: un estudio de simulación (Tesis de posgrado). Sevilla: Universidad de Sevilla.
- Rouquerol, J., Avnir, D., Fairbridge, C. W., Everett, D. H., Haynes, J. H., Pernicone, N., Ramsay, J. D., Sing, K. S., Unger, K. K. (1994). Recommendations for the Characterization of Porous Solids. *International Union of Pure and Applied Chemistry*.
- Taffarel, S. R., Rubio, J. (2010). Removal of Mn²⁺ from aqueous solution by manganese oxide coated zeolite. *Minerals Engineering*, 23(14), 1131-1138.
- Torres, J. (2005). Evaluación de las propiedades adsorbentes de una roca zeolítica modificada para la remoción de colorantes azoicos como contaminantes del agua (Tesis de grado). Toluca: Universidad Autónoma del Estado de México.
- Trujillo, M. (2019). Adsorción de superficies sólidas, apuntes de Calor y Transferencia de Masa (Capítulo 2). Trujillo: Universidad Nacional de La Libertad (UNT).
- Wang, Q., Liao, X., Xu, W., Ren, Y., Livi, K J., Zhu, M. (2016). Synthesis of birnessite in the presence of phosphate, silicate, or sulfate. *Inorganic Chemistry*, 55(20), 10248-10258.
- Widiastuti, N., Wu, H., Ang, M., Zhang, D. (2008). The potential application of natural zeolite for greywater treatment. *Desalination*, 218(1–3), 271–280.
- Wu, K., Li, Y., Liu, T., Huang, Q., Yang, S., Wang, W., Jin, P. (2019). The simultaneous adsorption of nitrate and phosphate by an organic-modified aluminum-manganese bimetal oxide: Adsorption properties and mechanisms. *Applied Surface Science*, 478(13), 539–551.