

## Evaluación preliminar de las propiedades superficiales de un compuesto mordenita/magnetita con aplicación en el tratamiento del agua

Sharon Victoria Corona-Lugo <sup>1</sup>, Anna Karen Gallo-González <sup>2</sup> y Gabriela Alejandra Vázquez-Rodríguez <sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> Área Académica de Química, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo; Mineral de la Reforma, Hidalgo, México; [co454905@uaeh.edu.mx](mailto:co454905@uaeh.edu.mx)

<sup>2</sup> Parque Científico y Tecnológico, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo; San Agustín Tlaxiaca, Hidalgo, México; [akgg\\_05@hotmail.com](mailto:akgg_05@hotmail.com)

\* Autor de correspondencia: [gvazquez@uaeh.edu.mx](mailto:gvazquez@uaeh.edu.mx)

**Contaminación de agua, suelo y aire** (Procesos fisicoquímicos).

**Resumen:** En este proyecto se modificó una zeolita tipo mordenita mediante un recubrimiento con magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) para incrementar su potencial uso en tratamiento del agua como adsorbente; para ello, se determinó su área superficial mediante el método de adsorción del azul de metileno (AM). La mordenita proviene de los residuos de la mina de Tezoantla, Hgo. Se evaluó la adsorción del AM en la mordenita natural, en la modificada superficialmente con magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -mordenita) y en la  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Se encontró que estos últimos dos materiales tienen capacidades de adsorción del AM mayores que las de la mordenita natural, debido posiblemente a que se forman complejos estables con el AM. La estimación del área superficial arrojó valores discrepantes con respecto a la bibliografía, pero que indican de modo preliminar que el recubrimiento magnético aumentó el área superficial de la zeolita. Estos resultados permiten anticipar que el compuesto mordenita/magnetita tiene un uso potencial en sistemas de tratamiento del agua.

**Palabras clave:** zeolita; área superficial; adsorción; azul de metileno; depuración del agua; magnetita

## Preliminary evaluation of the surface properties of a mordenite/magnetite composite with application to water treatment

**Abstract:** In this project, a mordenite was modified by adding a magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) coating to increase its potential use in water treatment as an adsorbent. For this, its surface area was determined by the methylene blue (MB) adsorption method. Mordenite comes from a quarrying site in Tezoantla, Hgo. MB adsorption on natural mordenite, on mordenite modified with magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -mordenite) and on  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  was evaluated. These last two materials were found to have higher MB adsorption capacities than natural mordenite, possibly due to the formation of stable complexes with MB. The estimation of the surface areas yielded discrepant values with respect to the bibliography, but that indicate preliminarily that the magnetic coating increased the surface area of the zeolite. These results allow to anticipate that the mordenite/magnetite composite has a potential use in water treatment systems.

**Keywords:** zeolite; surface area; adsorption; methylene blue; water depollution; magnetite

### Introducción

Las zeolitas son aluminosilicatos hidratados que forman redes tridimensionales de tetraedros de  $\text{SiO}_4$  y  $\text{AlO}_4$  unidos entre sí por átomos de oxígeno compartidos. Entre sus propiedades se encuentra su microporosidad, buena estabilidad hidrotérmica, gran área superficial, alta acidez y selectividad iónica, debido a lo cual se emplean en catálisis química, enmienda de suelos, alimentación animal, control de olores, y tratamiento de aguas, entre otras aplicaciones (Jia et al., 2019). En lo referente al tratamiento del agua, las zeolitas destacan por su capacidad para remover nitrógeno amoniacal y metales pesados mediante intercambio iónico o adsorción (Ziyath et al., 2011).

Las zeolitas suelen clasificarse como naturales, sintéticas o modificadas. Las zeolitas naturales son minerales ubicuos que se encuentran comúnmente como parte de procesos de sedimentación o en depósitos volcánicos. En cuanto a las zeolitas sintéticas, la mayoría se obtienen por el método hidrotérmico, que consiste en la cristalización de geles o soluciones aluminosilicatadas en un medio alcalino, en presencia de agua y a temperaturas comprendidas entre 60 y 200°C (Valero-Jiménez, 2019). Las zeolitas sintéticas suelen tener mayor capacidad y velocidad de adsorción, aunque a veces a costa de una menor selectividad y un mayor costo. Por último, las zeolitas modificadas suelen ofrecer una mayor capacidad que las zeolitas naturales para ciertos propósitos; por ejemplo, se han reportado varias modificaciones que mejoran su eficacia de remoción de metales pesados del agua (Guarino-Bertholini, 2017). Una modificación prometedora se basa en la preparación de composites zeolita/óxido de hierro magnético ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  o  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), que han resultado con buenas capacidades de adsorción de metaloides y metales tóxicos tales como As(III), As(V) y

Cr(VI); se ha propuesto que lo anterior se debe a los grupos hidroxilo (-OH) que se forman en la superficie del óxido de hierro y que a su vez se complejan con los elementos mencionados (Lin, 2017). Por ejemplo, se modificó una montmorillonita con magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) y polietilenimina, y el composito resultante demostró una capacidad de adsorción de Cr(VI) de 8 mg/g según los datos obtenidos a partir del modelo de Langmuir (Zhang et al., 2011).

La zeolita tipo mordenita consiste en un sistema de microporos con canales elípticos paralelos de diámetros libres cristalográficos mayores y menores de 6.95 y 5.81 Å, respectivamente. La estructura cristalina consta de cadenas de anillos de cuatro y cinco miembros de Si ( $\text{O}/_2$ )<sub>4</sub> y Al ( $\text{O}/_2$ )<sub>4</sub> en los que predominan los anillos de cinco miembros, como se muestra en la Figura 1. El  $\text{O}/_2$  representa el átomo de oxígeno compartido y la celda de la forma sódica de mordenita tiene dimensiones:  $a = 18.13$  Å,  $b = 20.49$  Å y  $c = 7.52$  Å. La fórmula química de la mordenita es  $\text{Na}_8[(\text{Al}_8\text{O}_2)_8(\text{Si}_4\text{O}_2)_{40}]\cdot 24\text{H}_2\text{O}$  (Bajpai, 1986).

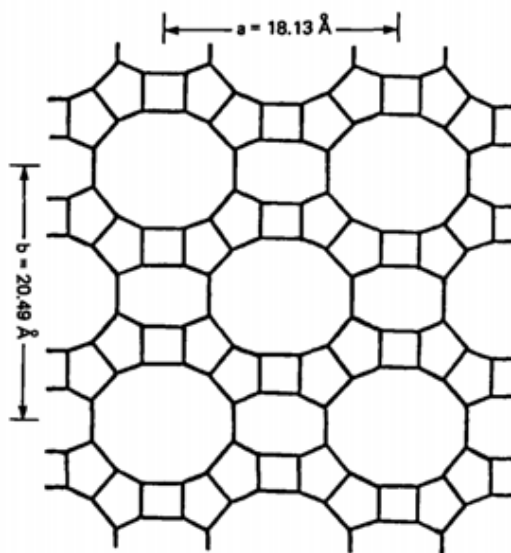


Figura 1. Estructura del marco de la mordenita (Bajpai, 1986)

El área superficial de un material zeolítico que se emplea en tratamiento del agua es una propiedad que es necesario conocer, ya que influye notoriamente en esta capacidad; se ha informado, por ejemplo, que la eliminación de metales pesados se incrementa con el aumento de la superficie específica de zeolita (Ziyath et al., 2011). Esto se debe a la disponibilidad de un mayor número de sitios de adsorción. La superficie específica interna se rige por el tamaño y la distribución de los poros (Ziyath et al., 2011). El método Brunauer-Emmett-Teller (más conocido por sus siglas BET) es el procedimiento más utilizado para evaluar el área superficial de materiales porosos y finamente divididos. No obstante, el área superficial también puede determinarse mediante la evaluación de la capacidad de adsorción del azul de metileno (AM) (Thommes et al., 2015). Este es un compuesto con 373.91 g/mol de peso molecular que tiene forma rectangular (aproximadamente 1.7 nm de largo y 0.76 nm de ancho) y un grosor de 0.325 nm, por lo que una molécula cubre un área de 1.30 nm<sup>2</sup> (Hegyési et al., 2017). El azul de metileno puede interactuar con la superficie de los silicatos a través de fuerzas de van der Waals iónicas, ya que en el agua el AM se disocia en un catión con una carga positiva (AM<sup>+</sup>) y un anión (cloruro), como se muestra en la Figura 2 (Hegyési et al., 2017). Así, si se conoce la capacidad máxima de adsorción del AM de un material, puede estimarse su área superficial.

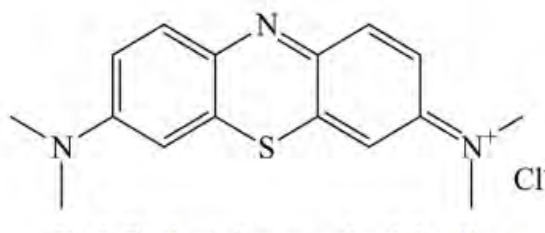


Figura 2. La estructura química del azul de metileno (Hegyési et al., 2017).

En este trabajo se propone el recubrimiento de una zeolita tipo mordenita con magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) para el tratamiento de agua de escorrentía urbana. El composito remueve eficientemente metales pesados, nitrógeno amoniacal y fosfatos (Gallo González y Vázquez-Rodríguez, 2020), e interesa profundizar en el análisis de sus propiedades superficiales. Por tal motivo, en el presente trabajo se evaluó la capacidad de adsorción del AM en la zeolita natural (mordenita), así como en el composito mordenita/magnetita y la magnetita, para estimar el área superficial de los tres materiales.

## Materiales y Métodos

La zeolita tipo mordenita se extrajo de la localidad de Tezoantla, ubicada en el estado de Hidalgo, de un depósito de cantera. Esta cantera se constituye principalmente por roca volcánica cuyo contenido en sílice es del 52-65%. El depósito de cantera se explota al cielo abierto y sin ningún tipo de planificación; es por ello que sus residuos se encuentran esparcidos entre un banco de extracción y en la zona del bosque de alrededor, lo cual ha traído como consecuencia la erosión del suelo, destrucción del paisaje y el poco aprovechamiento de los recursos (Meneses-Salas, 2018).

La  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  se sintetizó mezclando 3.6 g de sulfato de hierro heptahidratado ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) con 100 mL de agua. Se ajustó el pH a 10 con NaOH 6M. En el inicio de la reacción se burbujeó  $\text{O}_2$  al medio, con agitación vigorosa y con calentamiento hasta ebullición. Se obtuvo un color negro en la solución y se dejó reaccionar por 25 minutos, mientras se evaluaba de modo continuo con un imán la rapidez con el que la magnetita era atraída magnéticamente. Para finalizar, la magnetita se lavó dos veces con agua desionizada y se secó a temperatura de  $60^\circ\text{C}$  por 24 h. Para la obtención del composito  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -mordenita, primero se sintetizó la magnetita como se indicó antes; luego se agregaron 1.2 g de mordenita previamente lavada y se mantuvieron las condiciones de reacción por 30 minutos. Por último, el material se lavó dos veces con agua desionizada y se secó a  $65^\circ\text{C}$  durante 24 horas (Gallo González y Vázquez-Rodríguez, 2020).

Para evaluar la capacidad de adsorción de AM de los materiales, primero se colocaron 0.1, 0.2 0.5, 0.75, 1.0 y 1.2 g de mordenita no modificada o  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -mordenita, y 0.01, 0.02, 0.05, 0.075, 0.1 y 0.12 g de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  en matraces Erlenmeyer que contenían 150 mL de solución 4 mg AM/L ( $1.069 \times 10^{-5}$  M). Estos se mantuvieron en agitación a 150 rpm durante 24 h. Se tomaron muestras al inicio de los experimentos y tras 24 horas de contacto, que se consideró como el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio, y se midió la absorbancia de las muestras a 655 nm en un espectrofotómetro Genesys 10 UV-Visible marca Thermo Spectronic (E.U.A.). Los datos obtenidos se contrastaron contra una recta de calibración para obtener las concentraciones de AM en el equilibrio ( $C_e$ ). Para cada  $C_e$  se calcularon las capacidades de adsorción  $q_e$  a partir de la relación entre los moles de AM adsorbidos por gramo de adsorbente añadido.

La adsorción de azul de metileno por parte de los materiales se describió por la ecuación de Langmuir (Ecuación 1):

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

donde  $q_{max}$  es la capacidad máxima de sorción (en mol/g),  $b$  es la constante de equilibrio de adsorción y  $C_e$  la concentración de AM en el equilibrio (Belova, 2019). Las constantes de la ecuación de Langmuir se obtuvieron mediante linearización (Ecuación 2).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} C_e + \frac{1}{b q_{max}} \quad (2)$$

Para el cálculo del área superficial ( $S$ , en  $\text{m}^2/\text{g}$ ), se utilizó la Ecuación 3:

$$S = q_{max} \cdot N_o \cdot a \quad (3)$$

donde  $q_{max}$  es la cantidad de adsorbato necesaria para formar una monocapa sobre un gramo de adsorbente en mol/g,  $N_o$  es el número de Avogadro ( $6.022 \times 10^{23}$  moléculas/mol) y  $a$  es la superficie cubierta por una molécula adsorbida (para el AM es  $1.3 \times 10^{-18}$   $\text{m}^2$ ) (Bello, 1997).

## Resultados y Discusión

A partir de los datos experimentales de la adsorción de AM, se obtuvieron las isothermas correspondientes a cada material. Mediante la ecuación linealizada (Ecuación 2), se obtuvieron las constantes de la ecuación de Langmuir. Estas se presentan en la Tabla 1, al lado de los coeficientes de correlación de Pearson. Como indican estos coeficientes, la ecuación de Langmuir se ajusta moderadamente bien a la adsorción del AM en la mordenita no modificada, mientras que el ajuste es mediocre a la adsorción del AM sobre la  $Fe_3O_4$ -mordenita y prácticamente nulo sobre la  $Fe_3O_4$ . Esto, a su vez, puede deberse a irregularidades en la superficie de estos dos materiales que impiden la adsorción del AM en una monocapa (Gallo González y Vázquez-Rodríguez, 2020).

Tabla 1. Valores de las constantes  $b$  y  $q_{max}$ , de la ecuación de Langmuir para los materiales analizados.

Material	$b$ [L/mol]	$q_{max}$ [mol/g]	$r^2$
Mordenita no modificada	$2.91 \cdot 10^{11}$	$4.83 \cdot 10^{-06}$	0.8112
$Fe_3O_4$ -mordenita	$1.45 \cdot 10^{10}$	$1.58 \cdot 10^{-05}$	0.6443
$Fe_3O_4$	$2.3 \cdot 10^{08}$	$8.0 \cdot 10^{-05}$	0.0663

Los valores determinados para  $q_{max}$  indican que los materiales magnéticos (la  $Fe_3O_4$ -mordenita y la  $Fe_3O_4$ ) tienen una mayor capacidad para adsorber AM que la zeolita no modificada. Esto fue analizado en un trabajo reciente en el que se estudió la adsorción de AM sobre un compuesto de nanopartículas de magnetita depositadas sobre una zeolita sintética. Ahí, se detectó la formación de complejos tales como  $FeCl_4^-$ ,  $\equiv FeOH$  y  $\equiv FeO^-$ , que a su vez se debían a la interacción electrostática entre los iones  $Fe^{3+}$  localizados en la superficie de la ferrita y los cloruros de la molécula de AM (Figura 2), así como con los iones  $OH^-$  generados por las condiciones alcalinas de los ensayos (Tran et al., 2021). De este modo, la zeolita recubierta con magnetita y la misma magnetita representarían un adsorbente especialmente adecuado para la remoción de AM (Gallo-González, 2021).

A partir de los valores de  $q_{max}$ , se obtuvieron los valores del área superficial en la mordenita no modificada, la  $Fe_3O_4$ -mordenita y la  $Fe_3O_4$ , los cuales fueron 3.78, 12.36 y 62.63  $m^2/g$ , respectivamente. Los últimos dos valores deben tomarse con reserva, puesto que el ajuste a la ecuación de Langmuir indicó que la formación de una monocapa de azul de metileno sobre la  $Fe_3O_4$ -mordenita y la  $Fe_3O_4$  era improbable. El valor medido para la mordenita no modificada (3.78  $m^2/g$ ) es ligeramente inferior al de la superficie específica que se ha reportado para una mordenita modificada con un tensioactivo (5  $m^2/g$ ) (Margeta et al., 2013). El área superficial determinada para la  $Fe_3O_4$ -mordenita por el método del AM (12.36  $m^2/g$ ) es ligeramente inferior al valor mínimo del rango reportado para las zeolitas naturales (15-40  $m^2/g$ ; Hesas et al., 2019) y muy semejante al área superficial determinada para el mismo compuesto  $Fe_3O_4$ -mordenita pero por el método BET (12.21  $m^2/g$ ; Gallo-González, 2021). Con respecto al valor medido para la magnetita (62.63  $m^2/g$ ), este fue similar al reportado para una zeolita sintética NaY modificada con magnetita (66  $m^2/g$ ; Oliveira et al., 2004). Por lo tanto, una perspectiva de este trabajo es confirmar el área superficial de los materiales a través de una técnica estándar como la BET, y ajustar la isoterma de adsorción a otros modelos que permitan un mejor ajuste.

## Conclusiones

Se confirmó la capacidad de adsorción del AM por parte de los tres materiales analizados. Los materiales magnéticos (la  $Fe_3O_4$ -mordenita y la  $Fe_3O_4$ ) tienen una mayor capacidad para adsorber AM que la zeolita no modificada, lo cual podría deberse a la formación de complejos estables en las superficies de estos materiales. La estimación del área superficial arrojó valores discrepantes con respecto a la bibliografía, pero que indican de modo preliminar que el recubrimiento magnético aumentó el área superficial de la zeolita. Aunque lo anterior debería ser confirmado por análisis de tipo BET, los resultados preliminares aquí mostrados permiten anticipar que el compuesto mordenita/magnetita tiene un uso potencial en sistemas de tratamiento del agua.

Se deberá en el futuro corroborar si el recubrimiento magnético aumentó el área superficial de la zeolita, y si esto podría deberse a la formación de complejos estables en las superficies de estos materiales, como se plantea.

**Bibliografía**

- Bajpai, P. K. (1986). Synthesis of mordenite type zeolite. *Zeolites*, 6(1), 2-8.
- Belova, T. P. (2019). Adsorption of heavy metal ions ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{2+}$ ) from aqueous solutions by natural zeolite. *Heliyon*, 5(9), e02320.
- Bello, J. A. P. (1997). Superficie específica de una bentonita mediante la adsorción de azul de metileno. *Revista Colombiana de Química*, 26(1), 1-14.
- Gallo-González, A. K. (2021). Modificación de mordenita para incrementar su capacidad de descontaminación de aguas de escorrentía urbana. Tesis de Maestría en Química. *Mineral de la Reforma: Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo*.
- Gallo-González, A. K., Vázquez-Rodríguez, G. A. (2020). Recubrimiento de mordenita con magnetita para incrementar su capacidad de descontaminación de agua de escorrentía urbana. *RINDERESU*, 5(2), 878-888.
- Guarino-Bertholini, M. (2016). *Innovative applications of natural zeolites*. Doctoral dissertation. *Queensland University of Technology*.
- Hegyesi, N., Vad, R. T., Pukánszky, B. (2017). Determination of the specific surface area of layered silicates by methylene blue adsorption: The role of structure, pH and layer charge. *Applied Clay Science*, 146, 50-55.
- Hesas, R. H., Baei, M. S., Rostami, H., Gardy, J., Hassanpour, A. (2019). An investigation on the capability of magnetically separable  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /mordenite zeolite for refinery oily wastewater purification. *Journal of Environmental Management*, 241, 525-534.
- Jia, X., Khan, W., Wu, Z., Choi, J., Yip, A. C. (2019). Modern synthesis strategies for hierarchical zeolites: Bottom-up versus top-down strategies. *Advanced Powder Technology*, 30(3), 467-484.
- Lin, S., Lian, C., Xu, M., Zhang, W., Liu, L., Lin, K. (2017). Study on competitive adsorption mechanism among oxyacid-type heavy metals in co-existing system: removal of aqueous As (V), Cr (III) and As (III) using magnetic iron oxide nanoparticles (MIONPs) as adsorbents. *Applied Surface Science*, 422, 675-681.
- Margeta, K., Logar, N. Z., Šiljeg, M., Farkaš, A. (2013). Natural zeolites in water treatment—how effective is their use. *Water Treatment*, 5, 81-112.
- 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*.
- Oliveira, L. C., Petkowicz, D. I., Smaniotto, A., Pergher, S. B. (2004). Magnetic zeolites: a new adsorbent for removal of metallic contaminants from water. *Water Research*, 38(17), 3699-3704.
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K. S. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9-10), 1051-1069.
- Tran, N. B. T., Duong, N. B., Le, N. L. (2021). Synthesis and Characterization of Magnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /Zeolite NaA Nanocomposite for the Adsorption Removal of Methylene Blue Potential in Wastewater Treatment. *Journal of Chemistry*, 2021.
- Valero-Jiménez, J. (2019). *Síntesis de zeolitas puramente silíceas con bajo contenido en agente orgánico director de estructura*. Tesis de Máster Universitario en Química Sostenible. *Valencia: Universitat Politècnica de València*.
- Zhang, Y., Xu, S., Luo, Y., Pan, S., Ding, H., Li, G. (2011). Synthesis of mesoporous carbon capsules encapsulated with magnetite nanoparticles and their application in wastewater treatment. *Journal of Materials Chemistry*, 21(11), 3664-3671.
- Ziyath, A.M., Mahbub, P., Goonetilleke, A., Adebajo, M.O., Kokot, S., Oloyede, A. (2011). Influence of Physical and Chemical Parameters on the Treatment of Heavy Metals in Polluted Stormwater Using Zeolite—A Review. *Journal of Water Resource and Protection*, 3(10), 758-767.