



Recubrimiento de mordenita con magnetita para incrementar su capacidad de descontaminación de agua de escorrentía urbana

Anna Karen Gallo-González¹, Gabriela A. Vázquez-Rodríguez^{1*}

¹Área Académica de Química, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carr. Pachuca-Tulancingo Km. 4.5,
Col. Carboneras, 42184 Mineral de la Reforma, Hidalgo, México

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

Recibido 19 de agosto de 2020; aceptado 28 de septiembre de 2020

RESUMEN

Debido al incremento de las superficies urbanizadas, en los últimos años se ha buscado disminuir la contaminación del agua de escorrentía con el uso de materiales económicos y abundantes, como la arena, grava o zeolitas, para su tratamiento. En este proyecto se modificó una zeolita (mordenita) mediante un recubrimiento homogéneo con magnetita (Fe_3O_4) y se evaluó el potencial de descontaminación de esta zeolita modificada (Fe_3O_4 -mordenita), así como el de la mordenita sin modificar y la Fe_3O_4 hacia azul de metileno, N-NH_4^+ , N-NO_3^- , PO_4^{3-} , Pb y Mn. Los tres materiales demostraron diferentes mecanismos de remoción de dichos contaminantes, tales como adsorción, oxidación o adsorción por intercambio iónico para el caso de N-NH_4^+ . Los resultados indicaron que tanto la zeolita sin modificar como la modificada podrían contribuir al control de la contaminación de las escorrentías urbanas.

PALABRAS CLAVE: Tecnologías de bajo impacto, zeolitas, magnetita, nutrientes, metales pesados

ABSTRACT

Due to the increase in urbanized areas, in recent years it has been sought to reduce the contamination of runoff water with the use of cheap and abundant materials, such as sand, gravel or zeolites, for its treatment. In this project, a zeolite (mordenite) was modified through a homogeneous coating with magnetite (Fe_3O_4) and the decontamination potential of this modified zeolite (Fe_3O_4 -mordenite) was evaluated, as well as that of unmodified mordenite and Fe_3O_4 towards blue methylene, N-NH_4^+ , N-NO_2^- , N-NO_3^- , PO_4^{3-} , Pb and Mn. The three materials demonstrated different removal mechanisms for said pollutants, such as adsorption, oxidation or ion exchange adsorption in the case of N-NH_4^+ . The results indicated that both unmodified and modified zeolite could contribute to the control of pollution from urban runoff.

KEY WORDS: Low-impact development, zeolites, magnetite, nutrients, heavy metals

INTRODUCCIÓN

El agua de escorrentía es la fracción de agua de lluvia que circula sobre la superficie terrestre hasta alcanzar un cuerpo de agua receptor. Si la precipitación ocurre en un medio urbano, en donde abundan las áreas impermeables, al escurrimiento resultante se le conoce como agua de escorrentía urbana (AEU) (Breña-Puyol y Jacobo-Villa, 2013). En su trayecto, el AEU incorpora una gran diversidad de contaminantes, como materia orgánica, nutrientes, patógenos, metales pesados, compuestos farmacéuticos, entre otros (Müller et al., 2020). Como una alternativa para mitigar los efectos negativos de la contaminación que representa el AEU, se han implementado los desarrollos de bajo impacto (o LID por las siglas de *Low-Impact Development*), los cuales almacenan y tratan tanto el agua de lluvia como el AEU (Zúñiga-Estrada et al., 2020). Entre los sistemas LID más comunes se encuentran los pavimentos permeables, las azoteas verdes, las zanjas de infiltración y las celdas de biorretención. En algunos casos, como en las celdas de biorretención, se emplean varias capas de materiales de granulometría gruesa que maximicen la infiltración del agua y al mismo tiempo contribuyan a su descontaminación. Algunos materiales

comúnmente utilizados son gravas, arenas y suelos arenosos, aunque en los últimos años se han incorporado diversos materiales con mayor capacidad de descontaminación tales como el carbón activado, el biocarbón o distintas zeolitas (Laurenson et al., 2013).

Las zeolitas son aluminosilicatos con estructura de armazón tridimensional abierta constituida por TO_4 , donde T puede ser Al o Si (IZA, 2017). Las zeolitas se caracterizan por sus estructuras porosas con diámetros de 3 a 10 Å (Bosh et al., 1988). La mordenita de este estudio es un residuo de la mina de Tezoantla, Hgo., cuya estructura química es $Na_8Al_8Si_{40}O_{96} \cdot 24H_2O$, y con estructura cristalina ortorrómbica. Su capacidad de adsorción fue evaluada con respecto a dos metales pesados, Cr y Pb, para los cuales se determinaron remociones del 97.26% y 90.6%, respectivamente, debido a lo cual su uso en descontaminación del agua es prometedor (Sierra-Trejo et al., 2015). Una manera de incrementar su potencial depurador es mediante su sinergia con otros materiales. Por ejemplo, Hesas et al. (2019) sintetizaron una mordenita y después la recubrieron con magnetita (Fe_3O_4); dicha combinación redujo turbiedad, DBO y DQO en agua residual en 48.78, 80.17 y 74.13%, respectivamente.

Por lo tanto, en este trabajo se buscó evaluar si un recubrimiento de magnetita podía incrementar el potencial de descontaminación de la mordenita de Tezoantla (Fe_3O_4 -mordenita) hacia un conjunto de contaminantes comunes del AEU. Los materiales evaluados fueron la mordenita no modificada, la Fe_3O_4 -mordenita y la Fe_3O_4 . Primeramente, se realizaron ensayos con azul de metileno (AM) como parte de la caracterización de los materiales, a partir de los cuales obtenidos se calculó la Isoterma de Langmuir y Freundlich. Luego, se evaluó el potencial de descontaminación de los tres materiales hacia los siguientes contaminantes: N-NH_4^+ , N-NO_3^- , Mn y Pb; el N-NO_2^- se midió para descartar o poner en evidencia procesos de oxidación/reducción entre los materiales y los contaminantes (N-NH_4^+ y N-NO_3^-).

MATERIALES Y MÉTODOS

La síntesis de la Fe_3O_4 se llevó a cabo agregando 3.6 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a 100 mL de agua; el pH se ajustó a 10 con NaOH 6M. Desde el inicio de la reacción se burbujeó O_2 al medio, con agitación vigorosa y calentando a ebullición. Se obtuvo una coloración negra en la solución y se dejó reaccionar durante 25 minutos, evaluando de modo periódico y mediante un imán la

rapidez con que la magnetita era atraída. Finalmente, la magnetita se lavó dos veces con agua desionizada y se secó a 60°C durante 24 h. Para obtener la Fe_3O_4 -mordenita, primero se sintetizó la magnetita; luego se agregó 1.2 g de mordenita previamente lavada y se mantuvieron las condiciones de reacción durante 30 minutos. Por último, el material se secó a 65°C durante 24 h.

Para evaluar la capacidad de los materiales para adsorber azul de metileno (AM), en los ensayos se usaron 0.1, 0.2, 0.5, 0.75, 1 y 1.2 g de mordenita sin modificar o de Fe_3O_4 -mordenita. Para evaluar la magnetita, se usaron 0.01, 0.02, 0.05, 0.075, 0.1 y 0.12 g del material. Una vez pesados, los materiales se mezclaron con 150 mL de solución de AM (4 mg/L), y se mantuvieron en agitación a 150 rpm durante 24 h. Se tomaron muestras cada hora durante las primeras 12 horas y después a las 24 h de exposición. Se midió la absorbancia a 655 nm en cada muestra para determinar la concentración de AM a partir de una recta de calibración.

Para evaluar el potencial de descontaminación de los materiales hacia contaminantes comunes en el AEU, los ensayos se llevaron a cabo con 1 g de mordenita o Fe_3O_4 -mordenita, o 0.4 g de Fe_3O_4 en 150 mL de agua de

escorrentía urbana sintética (AEUs), en la que se introdujo el contaminante de interés en concentraciones semejantes a las reportadas para AEU real (Ortiz-Hernández et al., 2016). Las concentraciones de contaminantes que se añadieron fueron: 2 mg/L de N-NH₄⁺, 0.4 – 2 mg/L de N-NO₃⁻, 2 mg/L de PO₄³⁻, 1 mg/L de Mn y 10 mg/L de Pb. Se tomaron muestras a las 2, 4, 6, 8, 10, 24 y 48 h de exposición, las cuales se analizaron en función del contaminante evaluado.

Los iones N-NH₄⁺ y N-NO₂⁻ se analizaron por los métodos 4500-NH₃ D y 4500-NO₂⁻ de la APHA (2012). El N-NH₄⁺ se analizó mediante el método del fenato (4500-NH₃ D). A 10 mL de muestra se le agregan 50 µL de MnSO₄ 0.003M, 0.5 mL de NaOCl al 1% y 0.6 mL de reactivo fenato (2.5 g de NaOH y 10 g de fenol en 100 mL de agua destilada), en ese orden. La mezcla se dejó reposar durante 10 minutos para leer la absorbancia a 600 nm. La concentración de N-NH₄⁺, se calculó con una curva de calibración de 0-3 ppm preparada a partir de una solución madre de NH₄Cl de 100 ppm (APHA, 2012). El N-NO₂⁻ se analizó mediante una modificación de la reacción de Griess-Ilosvay (4500-NO₂; APHA, 2012) A 50 mL de muestra filtrada se le agregaron 2 mL de reactivo de color (preparado al disolver 100 mL de

H₃PO₄ al 85 % y 10 g de sulfonilamida en 800 mL de agua desionizada; luego se añadió 1 g de N-(1-naftil)-etilendiamina diclorohidratado y se aforó a 1 L con agua destilada). La absorbancia a 543 nm se midió entre 10 minutos y 2 horas después de la adición. Las soluciones de la recta de calibración se prepararon con concentraciones comprendidas entre 0.05 y 0.5 ppm de N-NO₂⁻.

Los iones nitrato se cuantificaron según la técnica de Mubarak (1977); primero, una alícuota de 10 mL de muestra filtrada se evaporó a sequedad. El residuo se mezcló con 2 mL de ácido difenilsulfónico (preparado a partir de 25 g de fenol blanco en 150 mL de H₂SO₄ concentrado). La mezcla anterior se diluyó con 20 mL de agua destilada y luego se le adicionaron 7 mL de KOH 12N con agitación hasta que se desarrolló la máxima coloración amarilla. Luego, la solución se aforó a 50 mL con agua destilada y se leyó la absorbancia a 410 nm. El Mn y Pb fueron analizados mediante adsorción atómica en un espectrofotómetro Varian SpectrAA-800, Australia. Los ensayos se realizaron por separado para cada contaminante, excepto con Mn y Pb, quienes se introdujeron juntos al AEU en las concentraciones antes señaladas.

RESULTADOS

En las pruebas de adsorción del AM, la mordenita no modificada permitió remover entre 32 y 99.99% en los ensayos que contenían 0.1 y 1.2 g de adsorbente, respectivamente, después de 24 h de contacto. La Fe₃O₄-mordenita removió 92-94% de AM en las muestras que contenían entre 0.5 y 1.2 g de adsorbente al cabo de una hora de exposición, mientras que después de las 24 h se obtuvieron remociones del 99.99% en ambos casos. En cambio, las muestras que contenían 0.1 y 0.2 g de Fe₃O₄-mordenita removieron el 17 y 11% del colorante, respectivamente, tras 24 horas de contacto. La Fe₃O₄ removió el 13.15 y 52.37% de AM en las muestras que contenían 0.001 y 0.12 g después de las 24 h de exposición, como se muestra en la Figura 1.

Los datos obtenidos después de 24 h se ajustaron a la ecuación de Freundlich (Ec. 1). A partir de la linealización de esta ecuación (Ec. 2), se obtuvieron los valores de la constante K_f, el cual es un indicador de la capacidad de adsorción del adsorbato (en mg/g), mientras que el valor n es función de la fuerza de adsorción en el proceso (Tabla 1).

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{Ecuación 1})$$

$$\text{Log } q_e = \text{log } K_f + \frac{1}{n} \text{log } C_e \quad (\text{Ecuación 2})$$

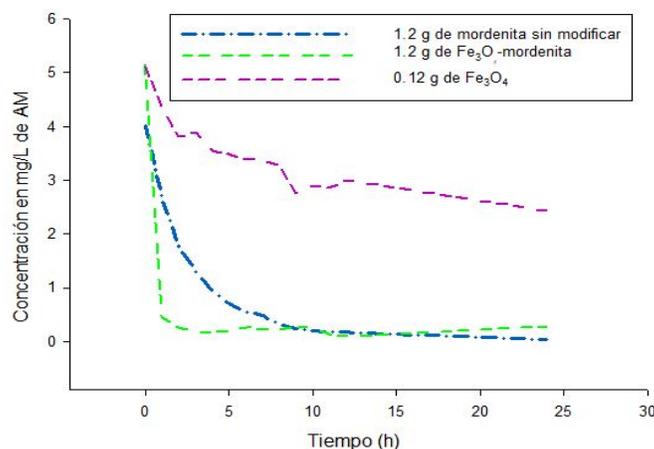


Figura 1. Cinéticas de adsorción de azul de metileno por mordenita, Fe₃O₄-mordenita y Fe₃O₄.

Tabla 1. Constantes de la ecuación de Freundlich para la adsorción de azul de metileno por mordenita, Fe₃O₄-mordenita y Fe₃O₄.

Material/Parámetro	K _f (mg/g)	n	r ²
Mordenita	63.24	3.77	0.947
Fe ₃ O ₄ -mordenita	8.68	2.06	0.965
Fe ₃ O ₄	5.60	1.37	0.860

Los valores de n obtenidos para los tres materiales, todos superiores a 1, indican que la adsorción del AM es cooperativa (Dada *et al.*, 2012). Para la mordenita no modificada se midió la mayor constante K_f, lo que señala su mayor capacidad para adsorber al AM. El AM fue utilizado como adsorbato en pruebas con una mordenita sintética, la cual presentó valores de K_f muy superiores a la encontrada en este estudio, puesto que se determinaron

los valores de 118.90 mg/g y 13.88 para Kf y n, respectivamente, lo cual indica que la mordenita sintética adsorbe el AM en mayor cantidad y con mucha mayor fuerza que la mordenita de este proyecto (Sohrabnezhad y Pourahmad, 2010). Los valores calculados para Kf y n para la Fe₃O₄-mordenita indican una menor capacidad para adsorber este colorante. A partir de las constantes de la ecuación de Freundlich se concluye que la adsorción del AM en la mordenita se ve afectada negativamente por el recubrimiento de magnetita.

Con respecto a la eliminación de N-NH₄⁺, en los ensayos con mordenita se observó una disminución de la concentración del ion del 61.6% tras 48 h de exposición (Figura 2a). Igualmente, se observó la formación de N-NO₃⁻ a las 24 h de exposición en un 14%. Este resultado se puede comparar con el obtenido con una clinoptilolita de Croacia, que removió dicho contaminante de agua en un 61.1% mediante un proceso de intercambio iónico ocurrido en la superficie del aluminosilicato (Rožić et al., 2000). A pesar de que se detectó la presencia de N-NO₃⁻ en el ensayo, la remoción de N-NH₄⁺ por parte de la mordenita no modificada muy probablemente ocurrió también por

intercambio iónico. En los ensayos con Fe₃O₄-mordenita se observó una disminución del 32.94% de N-NH₄⁺ (Figura 2b), mientras que en los realizados con Fe₃O₄ la concentración de N-NH₄⁺ disminuyó en 15.77% (Figura 2c). Se observó la formación de N-NO₃⁻ en 36.5 y 13.2% para la Fe₃O₄-mordenita y la Fe₃O₄ respectivamente, que en el caso de estos materiales sí podría atribuirse a una cierta capacidad para oxidar iones N-NH₄⁺, como se muestra en las figuras 3b y 3c.

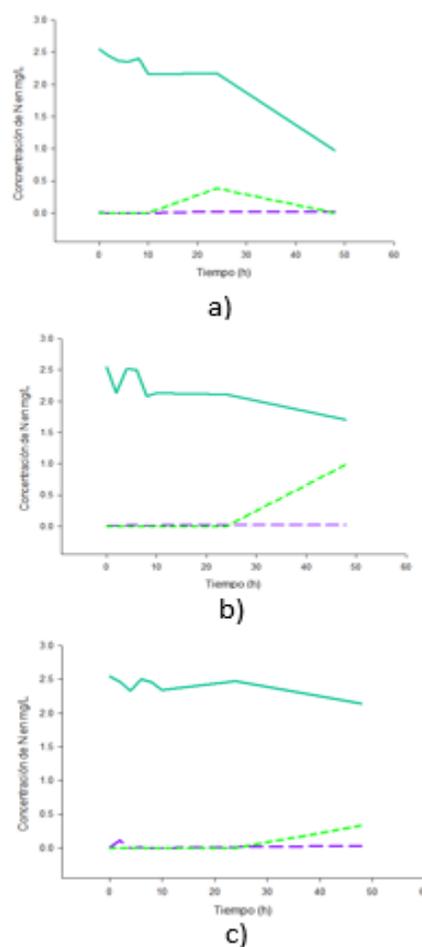


Figura 2. Cinéticas de eliminación de N-NH₄⁺ por a) mordenita, b) Fe₃O₄-mordenita y c) Fe₃O₄; la línea azul representa la concentración de N-NH₄⁺; las líneas

morada y verde representan las concentraciones de N-

NO_2^- y N-NO_3^- , respectivamente.

Al evaluar la remoción de N-NO_3^- después de 48 h de exposición, la mordenita sin modificar eliminó el 35.14 % de este ion, mientras que la Fe_3O_4 -mordenita eliminó 76.13% de este ion y la Fe_3O_4 , el 56.83%. En ninguno de los casos se observó formación de N-NO_2^- , como se muestra en la Figura 3.

Asimismo, se realizó una prueba de eliminación de PO_4^{3-} en el AEU. Después de 48 h de exposición la mordenita sin modificar removió el 67.58%, la Fe_3O_4 -mordenita el 45.22 % y la Fe_3O_4 el 25.04%, como se muestra en la Figura 4. La remoción de este contaminante por los materiales ocurrió mediante un mecanismo de adsorción.

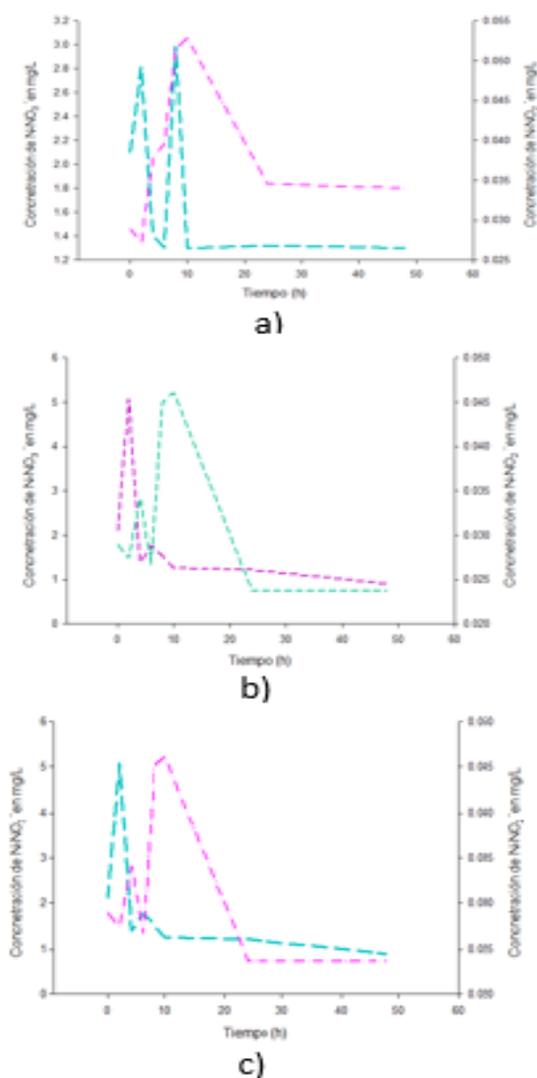


Figura 3. Cinéticas de eliminación de N-NO_3^- por a) mordenita, b) Fe_3O_4 -mordenita y c) Fe_3O_4 ; las líneas azul y morada representan las concentraciones de N-NO_2^- y N-NO_3^- , respectivamente.

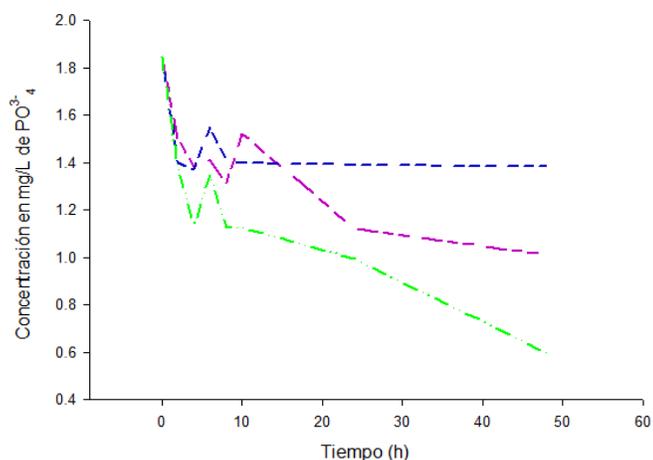


Figura 4. Cinéticas de eliminación de PO_4^{3-} . La línea verde representa los datos obtenidos con la mordenita sin modificar; las líneas morada y azul, con la Fe_3O_4 -mordenita y Fe_3O_4 , respectivamente.

Por último, se realizó la prueba de eliminación de los materiales hacia Mn y Pb. Después de 24 h de exposición, la concentración de Mn disminuyó en 98.36, 89.52 y 98.72% con la mordenita sin modificar, Fe_3O_4 -mordenita y Fe_3O_4 respectivamente (Figura 5a); mientras que la concentración del Pb disminuyó después de 24 h en 57.92, 59.65 y 82.05% con la mordenita sin modificar, Fe_3O_4 -mordenita y Fe_3O_4 , respectivamente, como se muestra en la Figura 5b. En un estudio anterior la mordenita no modificada fue capaz de remover en un 95% al Pb y 97% al Cr. Dichas remociones se llevaron a cabo con las siguientes condiciones: las concentraciones de adsorbato fueron 30 mg/L, el pH se ajustó a 6.3 y se mantuvo en agitación a

180 rpm durante 30 minutos (Sierra-Trejo *et al.*, 2015). Aunque aún deben realizarse más pruebas confirmatorias, puede anticiparse que el recubrimiento con magnetita mejora, o por lo menos no afecta, el potencial de descontaminación de metales de la mordenita.

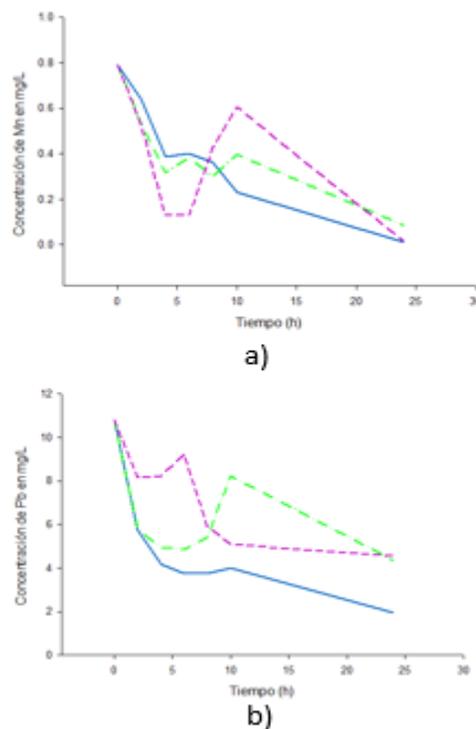


Figura 5. Cinéticas de eliminación de a) manganeso, b) plomo; la línea morada representa los datos obtenidos con la mordenita sin modificar; las líneas azul y verde, con la Fe_3O_4 -mordenita y Fe_3O_4 , respectivamente.

CONCLUSIONES

Las capacidades de descontaminación de la mordenita no modificada y la Fe_3O_4 -mordenita varían según el contaminante considerado y el mecanismo de remoción (adsorción, oxidación o intercambio iónico). El tipo de

adsorción entre los materiales y el AM es cooperativo, y se encontró que con la mordenita sin modificar la fuerza de adsorción de este colorante era la más grande. La Fe₃O₄-mordenita removió más eficientemente al Pb y más rápidamente al AM; en cambio, la mordenita sin modificar fue más eficiente en la remoción de N-NH₄⁺, fosfatos y Mn mediante mecanismos de intercambio iónico y adsorción. Los tres materiales tienen capacidades significativas de descontaminación (superior al 50%) hacia metales pesados, en este caso Mn y Pb. Por lo tanto, la mordenita, modificada con Fe₃O₄ o tal cual se produce en la mina de Tezoantla, podrían emplearse satisfactoriamente como materiales filtrantes en tecnologías LID, puesto que contribuirían a reducir la contaminación del AEU.

BIBLIOGRAFÍA

- APHA (2012) *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 22nd ed. Washington D. C.: American Public Health Association/American Water Works.
- Bosh, P., Schifter, I. (1988) *La zeolita, una piedra que hierve*. Ciudad de México: Fondo de Cultura Económica.
- Breña-Puyol, A., Jacobo-Villa, M. (2013) *Principios y Fundamentos de la Hidrología Superficial*. Ciudad de México: Universidad Autónoma Metropolitana.
- Dada, A. O., Olalekan, A. P., Olatunya, A. M., Dada, O. J. (2012) Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn²⁺ unto phosphoric acid modified rice husk. *IOSR Journal of Applied Chemistry*, 3(1), 38-45.
- Hessas, R. H., Baei, M.S., Rostami, H., Gardy, J., Hassanpour, A. (2019) An investigation on the capability of magnetically separable Fe₃O₄/mordenite zeolite for refinery oily wastewater purification. *Journal of Enviromental Management*, 241, 525-534.
- IZA (2017) *Zeolite Database*. International Zeolite Association.
- Laurenson, G., Laurenson, S., Bolan, N., Beecham, S., Clark, I. (2013) The role of bioretention systems in the treatment of stormwater. *Advances in Agronomy*, 120, 223-274.
- Mubarak, A., Howald, R. A., Woodruff, R. (1977) Elimination of chloride interferences with

- mercuric ions in the determination of nitrates by the phenoldisulfonic acid method. *Analytical Chemistry*, 49(6), 857–860.
- Müller, A., Österlund, H., Marsalek, J., Viklander, M. (2020) The pollution conveyed by urban runoff: A review of sources. *Science of the Total Environment*, 709, 136125.
- Ortiz-Hernández, J., Lucho-Constantino, C., Lizárraga-Mendiola, L., Beltrán-Hernández, R. I., Coronel-Olivares, C., Vázquez-Rodríguez, G. A. (2016) Quality of urban runoff in wet and dry seasons: a case study in a semi-arid zone. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(24), 25156-25168.
- Rožić, M., Cerjan-Stefanović, Š., Kurajica, S., Vančina, V., Hodžić, E., (2010) Ammoniacal nitrogen removal from water by treatment with clays and zeolites. *Water Research*, 34(14), 3675-3681.
- Sierra-Trejo, P., Flores-Castro, K., Ramírez-Cardona, M., Marmolejo-Santillán, Y., Pérez-Moreno, F., Prieto-García, F. (2015) High efficiency of tuff quarrying residuals and their associated mordenite for adsorbing chromium and lead from aqueous solutions. *Journal of Materials Environmental Science*, 6(2), 465-472.
- Sohrabnezhad S., Pourahmad A. (2010) Comparison absorption of new methylene blue dye in zeolite and nanocrystal zeolite. *Desalination*, 256(1-3), 84-89.
- Zúñiga-Estrada, M. A., Vázquez-Rodríguez, G. A., Ramírez-Cardona, M., Lizárraga-Mendiola, L. (2020) Mineralogical evidence of unfavorable geochemical interactions between urban runoff pollutants and filter materials in low-impact systems. *Journal of Hazardous Materials*, 390, 122136.