



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
ÁREA ACADÉMICA DE QUÍMICA

TESIS

**TRATAMIENTO DE AGUA DE ESCORRENTÍA URBANA EN
COLUMNAS EMPACADAS CON MORDENITA RECUBIERTA DE
MAGNETITA**

PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRÍA EN QUÍMICA

Presenta

I.Q. Sharon Victoria Corona Lugo

Directora de tesis

Dra. Gabriela Alejandra Vázquez Rodríguez

Comité tutorial

Dra. María Elena Páez Hernández

Dr. José Antonio Rodríguez Ávila

Dr. Israel Samuel Ibarra Ortega

Pachuca de Soto, Hgo., México, junio 2023



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería

School of Engineering and Basic Sciences

Área Académica de Química

Department of Chemistry

Número de control: ICBI-AAQ/1431/2023

Asunto: Autorización de impresión

Mtra. Ojuky del Rocío Islas Maldonado
Directora de Administración Escolar
Presente.

El Comité Tutorial de la **Tesis de Maestría** titulada **“TRATAMIENTO DE AGUA DE ESCORRENTÍA URBANA EN COLUMNAS EMPACADAS CON MORDENITA RECUBIERTA DE MAGNETITA”**, realizado por la sustentante **Sharon Victoria Corona Lugo** con número de cuenta **454905** perteneciente al programa de **Maestría en Química**, una vez que ha revisado, analizado y evaluado el documento recepcional de acuerdo a lo estipulado en el Artículo 110 del Reglamento de Estudios de Posgrado, tiene a bien extender la presente:

AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN

Por lo que la sustentante deberá cumplir los requisitos del Reglamento de Estudios de Posgrado y con lo establecido en el proceso de grado vigente.

Atentamente
“Amor, Orden y Progreso”
Mineral de la Reforma, Hidalgo a 09 de junio de 2023

El Comité Tutorial

Dra. Gabriela Alejandra Vázquez Rodríguez
Directora de Tesis

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO



Dra. María Elena Páez Hernández

Dr. José Antonio Rodríguez Ávila

Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
Dr. Israel Samuel Ibarra Ortega

Área Académica de Química

Ciudad del Conocimiento
Carretera Pachuca-Tulancingo km 4.5 Colonia
Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo,
México. C.P. 42184
Teléfono: +52 (771) 71 720 00 ext. 2200, 2201
Fax 6502
aaq_icbi@uaeh.edu.mx

www.uaeh.edu.mx



Agradecimientos

Le agradezco principalmente a Dios, por haberme dado la vida y guiarme en el camino para llegar a todos mis logros personales y profesionales. A mis padres que siempre me han brindado su apoyo, por inculcar en mí el ejemplo de esfuerzo y valentía para no rendirme ante las dificultades. A mis hermanos por ser parte importante en mi vida y de una u otra forma estar conmigo.

Le agradezco a mi asesora por su paciencia y dedicación, por ayudarme a que todo fuera más fácil y aconsejarme para llegar a la meta. Agradezco a mis compañeros y amigos los cuales me encontré en el camino y a la gente que creyó en mí la cual me brindo una palabra de ánimo.

Agradezco a la Universidad Autónoma de Hidalgo por darme la oportunidad de seguir avanzando de manera profesional y personal, por brindarme las herramientas y la oportunidad de vivir esta experiencia que quedara guardada en mi memoria. Al mismo tiempo gracias a los doctores de mi comité tutorial que de manera profesional me brindaron las bases para seguir teniendo más conocimientos en mi formación académica.

Contenido

Índice de abreviaturas	I
Resumen	II
Abstract	III
1 Introducción	1
2 Marco teórico	2
2.1 El agua de escorrentía urbana como fuente de contaminación difusa	2
2.2 Infraestructura verde y azul (IVA)	3
2.3 Uso de zeolitas en sistemas de tratamiento del agua	5
2.3.1 Estructura química de las zeolitas	5
2.3.2 Zeolitas tipo mordenita	8
2.3.3 Mecanismos de descontaminación realizados por zeolitas.....	9
2.4 Empleo de zeolita modificada con magnetita para el tratamiento del AEU	12
2.4.1 Generalidades de los óxidos de hierro	12
2.4.2 Magnetita.....	14
2.4.3 Mecanismos de descontaminación de zeolitas modificadas con óxidos de hierro	15
2.5 Adsorción en columnas empacadas	19
2.5.1 Transferencia de masa	19
2.5.2 Curvas de ruptura	20
2.5.3 Modelación matemática de curvas de ruptura	21
3 Planteamiento del problema.....	24
4 Justificación e Hipótesis.....	25
4.1 Justificación.....	25
4.2 Hipótesis	25
5 Objetivos.....	26
5.1 Objetivo general.....	26
5.2 Objetivos específicos.....	26
6 Metodología	27
6.1 Síntesis de magnetita y recubrimiento de zeolita	27
6.2 Pruebas en columnas empacadas	27
6.2.1 Determinación del volumen de poro (Vp) de las columnas empacadas.....	28
6.2.2 Preparación del agua de escorrentía urbana sintética	29

6.3 Técnicas analíticas.....	30
6.3.1 Amonio (N-NH ₄ ⁺)	30
6.3.2 Nitratos (N-NO ₃ ⁻)	30
6.3.3 Nitritos (N-NO ₂ ⁻)	31
6.3.4 Fosfatos (PO ₄ ³⁻).....	31
6.3.5 Metales pesados	32
6.4 Análisis de varianza ANOVA	33
6.5 Ajuste de modelos matemáticos a las curvas de ruptura.....	33
6.6 Caracterización de los materiales	34
6.6.1 Cálculo del área superficial mediante adsorción de azul de metileno (AM).....	34
6.6.2 Evaluación cinética de la adsorción de azul de metileno (AM).....	35
6.6.3 Capacidad de intercambio catiónico (CIC).....	36
6.6.4 Análisis por SEM y EDS	37
7 Resultados y discusión.....	39
7.1 Pruebas continuas en columna empacada con mordenita no modificada.....	39
7.1.1 Eficiencias de eliminación de los contaminantes de estudio.....	39
7.1.2 Curva de ruptura de N-NH ₄ ⁺	40
7.1.3 Curva de ruptura de N-NO ₃ ⁻	40
7.1.4 Curva de ruptura de PO ₄ ³⁻	41
7.1.5 Curva de ruptura de Mn ²⁺	42
7.1.6 Curva de ruptura de Pb ²⁺	43
7.2 Pruebas continuas en columna empacada con Fe ₃ O ₄ -mordenita.....	44
7.2.1 Eficiencias de eliminación de los contaminantes de estudio.....	44
7.2.2 Curva de ruptura de N-NH ₄ ⁺	45
7.2.3 Curva de ruptura de N-NO ₃ ⁻	46
7.2.4 Curva de ruptura de PO ₄ ³⁻	47
7.2.5 Curva de ruptura de Mn ²⁺	48
7.2.6 Curva de ruptura de Pb ²⁺	49
7.3 Análisis de varianza ANOVA	50
7.4 Modelado matemático de las curvas de ruptura	51
7.4.1 Implicaciones del modelado por la ecuación de Thomas	53
7.4.2 Implicaciones del modelado por la ecuación de Adams-Bohart.....	54
7.4.3 Implicaciones del modelado por la ecuación de Yoon-Nelson	57

7.5 Caracterización de los materiales	58
7.5.1 Materiales que no estuvieron en contacto con el AEU sintética	58
7.5.2 Materiales que estuvieron en contacto con el AEU sintética	68
8 Conclusiones y perspectivas	72
9 Bibliografía.....	73

Índice de abreviaturas

AEU:	Agua de escorrentía urbana
AM:	Azul de metileno
CAG	Carbón activado granular
CIC:	Capacidad de intercambio catiónico
COV	Compuestos orgánicos volátiles
C_f/C_o	Concentración final / Concentración inicial
IVA:	Infraestructura verde y azul
NT	Nitrógeno total
PT	Fósforo total
Vp:	Volumen de poro
χ^2	Chi cuadrada

Resumen

La urbanización ha aumentado la extensión de las superficies impermeables, que alteran la forma en la que el agua fluye en cuencas hidrográficas, y aumentan el caudal de las escorrentías resultantes. Estas transportan contaminantes tales como metales pesados y nutrientes hacia los cuerpos acuáticos receptores, donde representan un riesgo para los ecosistemas y las poblaciones. El objetivo de este trabajo fue analizar la descontaminación de agua de escorrentía urbana (AEU) sintética mediante el uso de una zeolita natural de tipo mordenita recubierta con magnetita (Fe_3O_4 - mordenita), y contrastarla contra la que ofrece la misma zeolita no modificada.

Se emplearon dos columnas de vidrio que se empacaron con mordenita o con Fe_3O_4 -mordenita, y se pusieron en operación semi-continua. Se condujeron 15 ciclos de alimentación y se midió el pH a la entrada y a la salida de la columna. Se determinaron las concentraciones de los contaminantes problema (N-NH_4^+ , N-NO_3^- , PO_4^{3-} , Mn^{2+} y Pb^{2+}) a la entrada (C_0) y a la salida de la columna (C_f). Se construyeron curvas de ruptura para cada contaminante graficando las relaciones C_f/C_0 frente al caudal alimentado expresado como volumen de poro (V_p). Para describir las curvas de ruptura, se utilizaron tres modelos matemáticos: Thomas, Yoon-Nelson y Adams-Bohart (A-B). Se empleó el análisis de varianza (ANOVA) para evaluar si la descontaminación por la mordenita era significativamente diferente a la alcanzada por la Fe_3O_4 -mordenita. Asimismo, se llevó a cabo el análisis de microscopía electrónica de barrido de (SEM) y análisis elemental (EDS) de Fe_3O_4 -mordenita y mordenita sin modificar después de haber sido empleadas en la columna por 15 ciclos.

Se encontró que el modelo de A-B se ajustaba más a las curvas de ruptura que los modelos de Thomas y Yoon Nelson. De acuerdo con el ANOVA, las remociones de N-NH_4^+ , N-NO_3^- , Mn^{2+} y Pb^{2+} no presentaron diferencias significativas entre tratamientos; sin embargo, El PO_4^{3-} sí se removió con una eficiencia significativamente diferente en ambos materiales. Se concluyó que la mordenita sin modificar y la Fe_3O_4 -mordenita removieron a los contaminantes de estudio en un sistema multicomponente, lo cual hace prometedor su uso para mitigar los efectos de las escorrentías urbanas.

Abstract

Urbanization has increased the extension of impervious surfaces, which alter the way water flows in watersheds, and increase the flow of the resulting runoff. Urban runoffs carry pollutants such as heavy metals and nutrients into receiving water bodies, where they pose a risk to ecosystems and populations. The aim of this work was to analyze the decontamination of synthetic urban runoff water (SUR) using a mordenite-type zeolite coated with magnetite (Fe_3O_4 -mordenite), and to contrast it with that provided by the same unmodified zeolite.

Two glass columns were packed with either mordenite or Fe_3O_4 -mordenite and put into semi-continuous operation. Fifteen feeding cycles were conducted, and pH was measured at the inlet and outlet of the column. The concentrations of the problem pollutants (N-NH_4^+ , N-NO_3^- , PO_4^{3-} , Mn^{2+} , and Pb^{2+}) were determined at the inlet (C_0) and at the outlet of the column (C_f). Breakthrough curves were constructed for each pollutant by plotting the C_f/C_0 ratios versus the SUR feeding expressed as pore volume (V_p). Three mathematical models were used to describe the breakthrough curves: Thomas, Yoon-Nelson and Adams-Bohart (A-B). Analysis of variance (ANOVA) was used to assess whether decontamination by mordenite was significantly different from that achieved by Fe_3O_4 -mordenite. Scanning electron microscopy and elemental analysis (EDS) of Fe_3O_4 -mordenite and unmodified mordenite after being used in the column for 15 cycles were also carried out.

The A-B model was found to fit the breakthrough curves better than the Thomas and Yoon Nelson models. According to ANOVA, the removals of N-NH_4^+ , N-NO_3^- , Mn^{2+} and Pb^{2+} did not show significant differences between treatments; however, PO_4^{3-} was removed with significantly different efficiency in both materials. It was concluded that unmodified mordenite and Fe_3O_4 -mordenite removed the study pollutants in a multicomponent system, which makes their use for mitigating the effects of urban runoff promising.

1 Introducción

En los últimos años, la urbanización condujo a un rápido aumento en el área impermeable, lo cual a su vez modificó significativamente los ciclos hidrológicos locales. Debido a estos cambios, ocurren con frecuencia inundaciones en el medio urbano, que también son causadas por eventos extremos asociados al cambio climático global (Bai et al., 2019). De igual manera, la expansión de las superficies impermeables ha incrementado la contaminación debida al agua de escorrentía urbana, la cual es un contribuyente significativo al deterioro de la calidad de las aguas receptoras (Müller et al., 2020). Las aguas de escorrentía urbana (AEU) son las que transitan sobre la superficie urbana después de un evento de precipitación, las cuales contienen una amplia gama de contaminantes, tales como sólidos en suspensión, nutrientes (N y P), metales pesados e hidrocarburos aromáticos policíclicos (Ekanayake et al., 2021).

Los tratamientos de AEU se incluyen en la llamada gestión integral del agua urbana, que a su vez también se conoce como infraestructura verde y azul (IVA), diseño urbano sensible al agua, desarrollo de bajo impacto, ciudades esponja, sistemas de drenaje urbano sostenible, entre otras denominaciones. Si bien los términos son diferentes, sus principios de planificación y diseño son similares, con el mismo objetivo de restaurar la hidrología previa al desarrollo urbano. Para lo anterior, la planeación urbana se enfoca en la retención, almacenamiento, infiltración y tratamiento del AEU, que puede luego ser reutilizada si es necesario (Bai et al., 2019). Este enfoque es cada vez más aceptado por las autoridades y la ciudadanía, y se están compartiendo las mejores prácticas (Zevenbergen et al., 2018).

La infraestructura verde y azul (IVA) comprende dispositivos tales como techos verdes, pavimentos permeables y tanques de biorretención para la gestión de aguas de escorrentía urbana (Gülbaz y Kazezyilmaz-Alhan, 2017). En la IVA se pueden utilizar diversos materiales filtrantes, como la calcita, zeolita y arena, ya sea en combinación o solos. Estos materiales contribuyen a la remoción de los contaminantes típicos en la escorrentía urbana, como nitratos, fosfatos, Cd, Cu, Pb, Cr y Mn (Reddy et al., 2021).

2 Marco teórico

2.1 El agua de escorrentía urbana como fuente de contaminación difusa

El agua de escorrentía urbana (AEU) se define como las aguas que resultan de la lluvia y la nieve vehiculadas por las superficies urbanas, el alcantarillado u otros sistemas de drenaje. Dado que transporta contaminantes depositados sobre las superficies urbanas, participa en el deterioro de la calidad de los cuerpos receptores. Por su carácter indirecto, el AEU representa una importante fuente de contaminación difusa (Müller et al., 2020).

Los estudios de calidad del AEU típicamente se refieren a contaminantes convencionales como los sólidos totales en suspensión (SST), la demanda química o bioquímica de oxígeno (DQO/DBO), metales traza como cadmio, cromo, manganeso, plomo y zinc, y diversas especies de nitrógeno y fósforo (Ekanayake et al., 2021). En la Unión Europea, un seguimiento del Programa Nacional de Escorrentía Urbana dio como resultado una base de datos de calidad de agua de escorrentía, que comprende datos observados en seis usos principales del suelo urbano: comercial, institucional, residencial, industrial, espacios abiertos y autopistas. La Directiva Marco del Agua de la Unión Europea planteó la necesidad de moderar la contaminación difusa en lo concerniente a los contaminantes prioritarios (SST, metales e hidrocarburos aromáticos policíclicos), y contribuyó a desarrollar una lista de sustancias a ser incluidas en los estudios de calidad de las aguas de escorrentía (Müller et al., 2020).

La prevención de la contaminación permite reducir la presencia de contaminantes en el AEU, así como los efectos negativos de estos contaminantes en las masas de agua receptoras. Lo anterior implica conocer las fuentes de contaminación de las AEU, lo cual se complica por las transformaciones de los contaminantes y su almacenamiento temporal durante el transporte (Borris et al., 2016). Las fuentes de contaminación del AEU se han agrupado en fuentes relacionadas con la deposición atmosférica; asociadas a materiales de construcción y superficies estructurales; derivadas de carreteras y superficies pavimentadas; relacionadas con áreas verdes, y por último, resultantes de actividades antropogénicas (Müller et al., 2020).

2.2 Infraestructura verde y azul (IVA)

Debido a la rápida urbanización, ha aumentado la impermeabilidad de los centros urbanos, y esto ha conllevado a alterar significativamente la forma en que el agua fluye a través de las cuencas hidrográficas, así como a incrementar la carga contaminante del AEU y sus efectos en los cuerpos acuáticos receptores.

La infraestructura verde y azul (IVA) es un nuevo enfoque de planeación urbana que busca reducir las superficies impermeables y sus efectos. Su principal objetivo es modificar al mínimo la configuración de los lugares donde se planea construir, y cuando esta modificación es inevitable, causar un menor efecto en los suelos, los ecosistemas y la vegetación (Bai et al., 2019). La IVA se basa en distintas tecnologías, entre las que destacan los tanques de biorretención, las azoteas verdes y los pavimentos permeables. Estas tecnologías recuperan en cierto punto las condiciones hidrológicas que predominan en un sitio antes de ser urbanizado, usan poca energía, implican costos reducidos de construcción y se incluyen fácilmente en el paisaje (Vázquez-Rodríguez e Iturbe, 2014).

Los pavimentos permeables son una opción favorable, ya que a diferencia del concreto y el asfalto tradicional, permiten la infiltración del agua y la recarga de acuíferos. Estos pavimentos reducen la escorrentía y mejoran la calidad de agua que se infiltra en los acuíferos, ante todo en lo que respecta a las concentraciones de microorganismos y metales pesados (Qin, 2020). Eso ocurre debido a que estos contaminantes suelen estar adheridos a partículas grandes que se remueven con facilidad al pasar por el material poroso del que están constituidos los pavimentos permeables, que actúan como filtros convencionales (Vázquez-Rodríguez e Iturbe, 2014).

Los tanques de biorretención (Figura 2.1), también conocidos como jardines de lluvia, ayudan a recobrar la infiltración al suelo y promueven la subsecuente descontaminación del agua, que son procesos disminuidos por las superficies impermeables. Los tanques de biorretención emplean vegetación que contribuye con la evapotranspiración del agua, se rellenan con materiales filtrantes y se construyen en cauces y depresiones del terreno, de modo que estos recuperen su capacidad para retener temporalmente el AEU (Gülbaz y Kazezyılmaz-Alhan, 2017). Además, conducen a que los contaminantes orgánicos puedan degradarse por la acción de los

microorganismos que se adhieren a los materiales filtrantes, y contribuyen a reducir las concentraciones de nutrientes, que actúan como fertilizantes de las plantas incorporadas al sistema. Por este medio se evita que los nutrientes lleguen a los cuerpos acuáticos, donde provocan eutrofización. Asimismo, contaminantes como los metales pesados pueden eliminarse del agua al ser absorbidos por las raíces de las plantas (Qin, 2020).



Figura 2.1 Esquema de una celda de biorretención. Fuente: Morgan M. How Rain Gardens Complement Climate Victory Gardens. <https://dengarden.com/gardening/Rain-Gardens-Complement-Climate-Victory-Gardens>.

Por último, las azoteas verdes minimizan el área impermeable de los tejados tradicionales. Se trata de azoteas en las que se coloca suelo y se siembran plantas, desde pastos hasta árboles. Con estas técnicas se minimizan las escorrentías hasta un 70%, se moderan los efectos de las islas urbanas de calor y se reduce el ruido y también la contaminación atmosférica. Otro beneficio es que se conservan la flora y la fauna y crece la biodiversidad urbana. Incluso se puede captar agua de la lluvia y reutilizarla (Eckart et al., 2017).

2.3 Uso de zeolitas en sistemas de tratamiento del agua

Recientemente, ciertos esfuerzos se han dirigido en usar el AEU como fuente alternativa de abastecimiento debido a que se dispone de grandes volúmenes de este recurso. Sin embargo, el AEU contiene contaminantes perjudiciales, como ya se señaló antes. Una solución de bajo costo serían las zeolitas, ya que este material, comparado con adsorbentes comerciales como el carbón activado, es menos costoso y puede eliminar una serie de contaminantes perjudiciales, incluidos los metales pesados tóxicos (Ziyath et al., 2011; Margeta et al., 2013). Así, existen numerosos estudios en los que se han usado zeolitas naturales, sintéticas o modificadas para la eliminación de cationes tales como metales pesados y amonio, aniones y moléculas como compuestos orgánicos volátiles (COV), que son sustancias químicas orgánicas que se liberan de superficies contaminadas (Delkash et al., 2015).

2.3.1 Estructura química de las zeolitas

Las zeolitas naturales se forman en lava basáltica, en rocas específicas que están sujetas a temperaturas y presiones geológicas moderadas (Reddy et al., 2021). Las zeolitas son aluminosilicatos hidratados que tienen redes tridimensionales de tetraedros de Si-O₄ y Al-O₄ unidos entre sí por átomos de oxígeno compartidos. El marco ordenado confiere a las zeolitas una alta estabilidad térmica y mecánica (Jia et al., 2019). La sustitución de los iones Si⁴⁺ por Al³⁺ genera una carga negativa neta en el armazón, como se muestra en la Figura 2.2; estas cargas se balancean con contraiones de metales como Na⁺, K⁺, Mg²⁺ o Ca²⁺ (Moshoeshoe et al., 2017). Estos iones se localizan en las cavidades de la zeolita, a la que se unen mediante enlaces electrostáticos débiles (Abdelrasoul et al., 2017). La zeolita porosa alberga moléculas de agua e iones de carga positiva, y la capacidad de intercambiarlos es una propiedad importante de este material (Dimirkou y Doula, 2008).

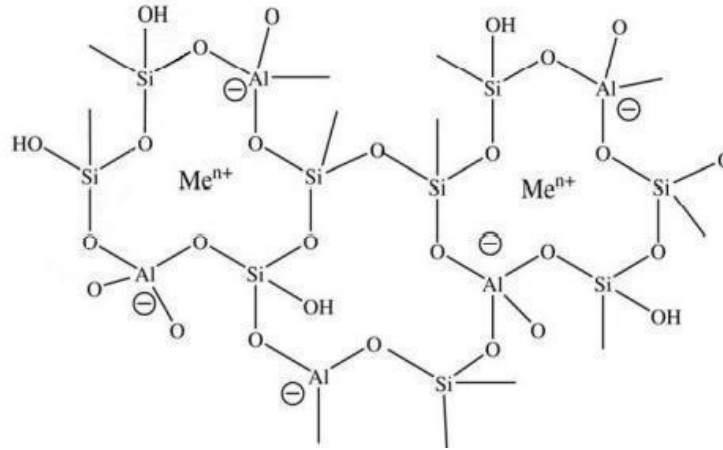




















Figura 2.2 Una representación bidimensional de la estructura del marco de zeolitas. Me^{n+} representa cationes extraestructurales (Moshoeshoe et al., 2017).

Por una parte, para alrededor de 60 zeolitas naturales existen códigos, repertoriados en la base de datos de la Asociación Internacional de Zeolitas. Estos códigos tienen tres letras, y se generaron a partir del nombre del material (por ejemplo, heulandita: HEU, edingtonita: EDI, faujasita: FAU, etcétera) (Bertholini, 2016). Las zeolitas se pueden clasificar según el tamaño de sus poros: microporosas, con abertura de diámetro menor a 2 nm; mesoporosas, con abertura de diámetro de 2 a 50 nm, y macroporosas, con abertura de diámetro mayor a 50 nm (Xu et al., 2007).

Por otra parte, las zeolitas naturales se dividen en siete grupos principales según su estructura cristalina. Su morfología, propiedades físicas, forma en que se unen las unidades secundarias en el marco tridimensional, volumen de poro libre y tipos de cationes intercambiables en cada grupo de zeolitas se muestran en la Tabla 2.1 (Margeta et al., 2013).

Tabla 2.1 Categorización y propiedades estructurales de siete grupos principales de zeolitas naturales (Margeta et al., 2013).

Zeolita		Fórmula celular primaria Estructura Sistema de cristal	Dimensiones del canal	Volumen libre
Grupo 1				
ANALCIMA (ANA)		$\text{Na}_{16} (\text{Al}_{16} \text{Si}_{32} \text{O}_{96}) \bullet 16\text{H}_2\text{O}$  Cubica	0.16 x 0.42	0.18
LAUMONTITA (LAU)		$\text{Ca}_4 (\text{Al}_8 \text{Si}_{16} \text{O}_{48}) \bullet 16\text{H}_2\text{O}$  Mono cíclica	0.40 x 0.53	--
PHILIPSITA (PHI)		$\text{K}_2 (\text{Ca}_{0.5} \text{Na})_4 (\text{Al}_6 \text{Si}_{10} \text{O}_{32}) \bullet 12 \text{H}_2\text{O}$  Mono cíclica	0.38 x 0.38	0.31
Grupo 2				
ERIONITA (ERI)		$\text{NaK}_2 \text{MgCa}_{1.5} (\text{Al}_8 \text{Si}_{28} \text{O}_{72}) \bullet 28 \text{H}_2\text{O}$  Hexagonal	0.36 x 0.52	0.35
Grupo 3				
ZEOLITA TIPO A		$\text{Na}_{12} (\text{AlO}_2)_{12} (\text{SiO}_2)_{12} \bullet 27\text{H}_2\text{O}$	--	0.47
Grupo 4				
CHABAZITA (CHA)		$\text{Ca}_2 (\text{Al}_4 \text{Si}_8 \text{O}_{24}) \bullet 12\text{H}_2\text{O}$  Hexagonal	0.38 x 0.38	0.47
Grupo 5				
NATROLITA (NAT)		$\text{Na}_{16} (\text{AlO}_2)_{16} (\text{SiO}_2)_{24} \bullet 16\text{H}_2\text{O}$  Orto róbica	0.25 x 0.41	0.23
Grupo 6				
MORDENITA (MOR)		$\text{Na}_3 \text{K Ca}_2 (\text{Al}_8 \text{Si}_{40} \text{O}_{96}) \bullet 28\text{H}_2\text{O}$  Orto róbica	0.65 x 0.70	0.28
Grupo 7				
HEULANDITA (HEU)		$(\text{Na K}) \text{Ca}_4 (\text{Si}_{27} \text{Al}_9 \text{O}_{72}) \bullet 24\text{H}_2\text{O}$  Mono cíclica	0.44 x 0.72	0.39
CLINOPTILOLITA (CLI)		$(\text{Na K})_6 (\text{Al}_6 \text{Si}_{30} \text{O}_{72}) \bullet 20\text{H}_2\text{O}$  Mono cíclica	0.44 x 0.72	0.34

Como ya se dijo, las zeolitas presentan capacidad de intercambio catiónico (CIC). La CIC total para distintos tipos de zeolitas se muestra en la Tabla 2.2. Entre los factores que determinan el intercambio catiónico son: (a) la estructura de la zeolita; (b) la fuerza del campo electrostático del marco de la zeolita; (c) la naturaleza del catión y su densidad de carga; (d) la composición de la solución de contacto; y finalmente (e) el pH de la solución de contacto, puesto que el pH es una medida de protones, que también son cationes y son intercambiables (Moshoeshoe et al., 2017).

Tabla 2.2 Capacidad de intercambio catiónico (CIC) de varias zeolitas (Moshoeshoe et al., 2017).

Nombre de la zeolita	Abreviación	Fórmula	Radio Si/Al	Cationes principales	CIC (meq/g)
Analcima	ANA	$\text{Na}_{16} (\text{Al}_{16} \text{Si}_{32}\text{O}_{96}) \bullet 16\text{H}_2\text{O}$	1.5-2.8	Na	3.6-5.3
Chabazita	CHA	$\text{Ca}_2 (\text{Al}_4 \text{Si}_8\text{O}_{24}) \bullet 12\text{H}_2\text{O}$	1.4-4.0	Na, K, Ca	2.5-4.7
Clinoptilolita	HEU	$(\text{Na K})_6 (\text{Al}_6 \text{Si}_{30}\text{O}_{72}) \bullet 20\text{H}_2\text{O}$	4.0-5.7	Na, K, Ca	2.0-2.6
Heulandita	HEU	$(\text{Na K})\text{Ca}_4 (\text{Si}_{27}\text{Al}_9 \text{O}_{72}) \bullet 24\text{H}_2\text{O}$	4.0-6.2	Na, K, Ca, Sr	2.2-2.5
Mordenita	MOR	$\text{Na}_3\text{K Ca}_2(\text{Al}_8 \text{Si}_{40}\text{O}_{96}) \bullet 28\text{H}_2\text{O}$	4.0-5.7	Na, K, Ca	2.0-2.4
Philipsita	PHI	$\text{K}_2(\text{Ca}_{0.5}\text{Na})_4(\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}) \bullet 12 \text{H}_2\text{O}$	1.1-3.3	Na, K, Ca	2.9-5.6
Laumontita	LAU	$\text{Ca}_4 (\text{Al}_8 \text{Si}_{16}\text{O}_{48}) \bullet 16\text{H}_2\text{O}$	1.9-2.4	Na, K, Mg	3.8-4.3
Natrolita	NAT	$\text{Na}_{16} (\text{AlO}_2)_{16} (\text{SiO}_2)_{24} \bullet 16\text{H}_2\text{O}$	1.2-1.7	Na	2.9-3.2
Erionita	ERI	$\text{NaK}_2\text{MgCa}_{1.5}(\text{Al}_8 \text{Si}_{28}\text{O}_{72}) \bullet 28 \text{H}_2\text{O}$	2.6-3.8	Na, K, Ca	2.7-3.4
Faujasita	FAU	$(\text{Na}_2\text{CaMg})_{3.5}(\text{Al}_7\text{Si}_{17}\text{O}_{48}) \bullet 32 \text{H}_2\text{O}$	2.1-2.8	Na, K, Mg	3.0-3.4
Ferrierita	FER	$\text{Na}_2\text{K})_2\text{Mg}(\text{SiAl}_{18}(\text{OH})) \bullet 9 \text{H}_2\text{O}$	4.9-5.7	Ca	2.1-2.3

2.3.2 Zeolitas tipo mordenita

La mordenita es una zeolita que tiene alta cantidad de sílice, y su composición es $\text{Na}_3\text{KCa}_2(\text{Al}_8 \text{Si}_{40}\text{O}_{96})28\text{H}_2\text{O}$ (Margeta et al., 2013). La mordenita tiene dos tipos diferentes de canales de poros; uno está compuesto por un canal de 12 miembros ($6.5 \text{ \AA} \times 7.0 \text{ \AA}$) que pasa a lo largo del eje c, y el otro es un canal de ocho miembros ($2.6 \text{ \AA} \times 5.7 \text{ \AA}$), que pasa a lo largo del eje b en forma de pequeños bolsillos laterales. Los lados laterales de ocho anillos de $3.4 \text{ \AA} \times 4.8 \text{ \AA}$ tienen obstrucciones que esencialmente prohíben la movilidad de las moléculas de un canal principal a

otro (Sakizci y kilinc, 2015). La estructura y las dimensiones de los poros de la zeolita tipo mordenita se muestran en la Figura 2.3 (Narayanan et al., 2021).

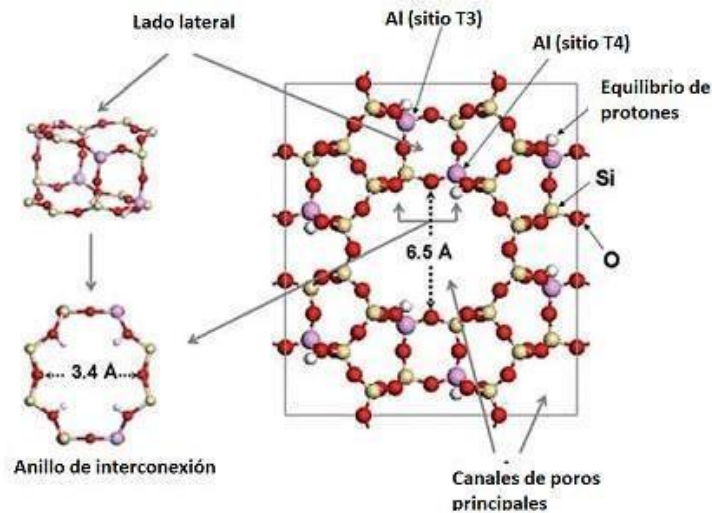


Figura 2.3 Estructura y dimensiones de los poros de una zeolita tipo mordenita (Narayanan et al., 2021).

Debido a la estructura y composición de la mordenita, puede adsorber metales pesados de dos formas: una es el intercambio iónico entre metales pesados y Na^+ , otra es la adsorción física de metales pesados en sus nanoporos (Wang et al., 2019). En particular, la mordenita es bien conocida por eliminar amonio y ciertos metales pesados y amonio mediante un mecanismo de intercambio catiónico (Ekanayake et al., 2021).

2.3.3 Mecanismos de descontaminación realizados por zeolitas

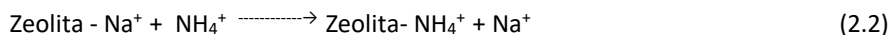
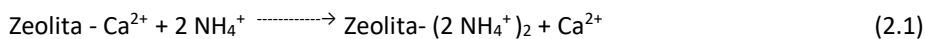
En general, los procesos responsables de la eliminación de metales por zeolitas son el intercambio iónico y la adsorción electrostática de cationes metálicos en los sitios cargados negativamente en las superficies de las partículas de zeolita, y la precipitación (Wang et al., 2017), que se presentaran con mayor detalle a continuación.

2.3.3.1 Intercambio catiónico

En el proceso de intercambio catiónico, la selectividad del desplazamiento está determinada por la concentración de los iones, su grado de hidratación, su valencia, electronegatividad, producto de solubilidad y su radio de hidratación (Nguyen et al., 2015). El orden de adsorción de los metales pesados $\text{Ni} > \text{Cu} > \text{Co} > \text{Cd}$ coincide razonablemente bien con la tendencia de orden inverso

del radio hidratado como Cd (4.26 Å) > Co > (4.23 Å) > Cu (4.19 Å) > Ni (4.04 Å) (Haile y Fuerhacker, 2018). Los metales pesados se pueden removilizar con diferentes intensidades según el metal y el tipo de medio filtrante. Esta removilización de metales pesados es función de varios mecanismos que incluyen el intercambio de cationes, la formación de complejos, las características de los metales y la concentración total de metales en el medio (Haile y Fuerhacker, 2018).

En la Ecuación 2.1 se muestra el mecanismo que podría ocurrir en una zeolita cálcica (Lin et al., 2014). También se ha evaluado la eliminación de iones NH₄⁺ de soluciones acuosas en una zeolita sódica yemení (Alshameri et al., 2014), la cual se representa mediante la reacción de intercambio iónico de la Ecuación 2.2. Se ha concluido que la forma más adecuada de la zeolita para la eliminación de ion amonio es su forma monosódica (Sarioglu, 2005).



La eliminación de amonio de aguas residuales suele propiciarse mediante la nitrificación y la desnitrificación biológicas. No obstante, una alternativa a la nitrificación para la eliminación de amonio es el intercambio iónico utilizando zeolita natural (Sarioglu, 2005).

2.3.3.2 Adsorción

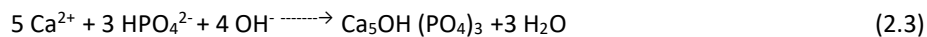
La adsorción y eliminación de metales de las aguas de escorrentía varía significativamente dependiendo de la naturaleza química del metal y del medio filtrante, así como del tiempo de contacto entre la solución y este material (Reddy et al., 2021). La diferencia en las capacidades de adsorción entre metales se explica comúnmente a través de sus distintas energías de hidratación, constantes de hidrólisis, electronegatividades y productos de solubilidad de los hidróxidos de los metales (Nguyen et al., 2015).

Por otra parte, la zeolita, al tener alta capacidad de intercambio iónico y adsorción, también permite una buena adherencia de biopelículas nitrificantes y por consiguiente la oxidación del nitrógeno, lo que aumenta la tasa de remoción del nitrógeno total (NT) (He, 2017). Por ello, se

le recomienda para la eliminación de nutrientes. Para la remoción eficiente de nitratos, en la bibliografía suele recomendarse un medio de filtrado que permita tanto el intercambio iónico como la presencia de partículas donadoras de electrones. Las partículas intercambiadoras de iones sirven para retener el nitrato a cargas elevadas, mientras que un donante de electrones permite la desnitrificación biológica (Reddy et al., 2020).

Los iones H^+ tienen un efecto competitivo sobre la adsorción de iones de metales pesados y, por lo tanto, los metales pesados absorbidos en el medio serán desorbidos o disueltos en condiciones ácidas (Wang et al., 2017). Existen ciertas características de los medios filtrantes, como el pH de la superficie, la cantidad y el tipo de sitios de carga disponibles, y la composición mineralógica, que son factores importantes que considerar cuando se investiga la movilidad de un metal específico (Haile y Fuerhacker, 2018).

Investigaciones previas han observado una eliminación eficaz del P total (PT) mediante biofiltros con zeolita y carbón activado en experimentos a escala de laboratorio (Berretta et al., 2018). Una explicación para la adsorción de PO_4^{3-} es el puente proporcionado por el Ca^{2+} entre la zeolita cargada negativamente y los iones PO_4^{3-} (Zhang et al., 2017). Al mismo tiempo, el Ca^{2+} en la zeolita contribuyó a la eliminación de PO_4^{3-} debido a la formación del precipitado superficial de $Ca_3(PO_4)_2$ (Zhang et al., 2017). El P inorgánico soluble puede estar presente en cuatro compuestos químicos en diferentes formas: H_3PO_4 a $pH < 2$; $H_2PO_4^-$ a $pH 3-6.5$, HPO_4^{2-} a $pH 7.5-12$; PO_4^{3-} a $pH > 12$. El siguiente mecanismo podría ocurrir en el sistema zeolitas- P (Ecuación 2.3) (Lin et al., 2014).



2.3.3.3 Precipitación

Se ha encontrado que la zeolita natural es mucho más eficaz para eliminar cationes de metales pesados que fosfatos. Sin embargo, actúa sobre la eliminación de fosfatos de las aguas de escorrentía reales en alta concentración, a través de la adsorción de amonio en las zeolitas por intercambio iónico, que provoca la liberación de iones de calcio que precipitan con el fosfato (Ordóñez et al., 2020). En la Tabla 2.3 se muestran los posibles mecanismos de remoción de contaminantes en la zeolita tipo mordenita.

Tabla 2.3 Posibles mecanismos de remoción de contaminantes por la mordenita.

Contaminante	Posible mecanismo de remoción	Referencia
NH₄⁺	Intercambio iónico	Sarioglu (2004)
PO₄³⁻	Adsorción y precipitación	Ma et al. (2014)
NO₃⁻	Adsorción	Aly et al. (2014)
Mn⁺²	Intercambio iónico	Stylianou et al. (2015)
Pb⁺²	Intercambio iónico	Hermawan et al. (2018)

2.4 Empleo de zeolita modificada con magnetita para el tratamiento del AEU

Para mejorar la capacidad de adsorción de las zeolitas naturales hacia iones de metales pesados de las aguas de escorrentía, se ha modificado su superficie con óxidos metálicos (Han et al., 2009). Varios metales, como Al, Ca, Ce, Fe, La, Mg, Zn y Zr, se han empleado para sintetizar estos materiales (Bacelo et al., 2020). Por ejemplo, estudios han demostrado que la modificación de la superficie de la zeolita mediante el recubrimiento con hierro puede mejorar la capacidad de adsorción de la zeolita para metales pesados (Nguyen et al., 2015). El recubrimiento externo de materiales con óxido de hierro provoca cambios en la morfología de las superficies, y esto produce nuevos sitios de adsorción gracias los altos niveles de defectos superficiales. Los adsorbentes recubiertos de óxido de hierro eliminan metales, metales oxianiónicos y bacterias (Yildiz y Sizirici, 2019).

Los iones H⁺ tienen un efecto competitivo sobre la adsorción de iones de metales pesados y, por lo tanto, los metales pesados absorbidos en el medio serán desorbidos o disueltos en condiciones ácidas (Wang et al., 2017). Existen características de los medios filtrantes, como el pH, la cantidad y tipo de sitios de carga disponibles y la composición mineralógica, que son factores importantes a considerar cuando se investiga la movilidad del metal (Haile y Fuerhacker, 2018).

2.4.1 Generalidades de los óxidos de hierro

Los óxidos hidratados de hierro exhiben comportamientos de adsorción anfóteros alrededor del pH neutro, es decir, pueden unirse selectivamente tanto a los cationes de metales de transición

como a los ligandos de aniones a través de interacciones electrostáticas y ácido-base de Lewis (es decir, metal-ligando) (Pan et al., 2010). Las partículas de óxido metálico representan el resultado de reacciones protolíticas que involucran a los iones metálicos superficiales; la naturaleza anfótera de las partículas de óxido deriva de dos equilibrios sucesivos. La descripción estándar de los fenómenos químicos involucrados en los equilibrios de adsorción de aniones y protones viene dada por las Ecuaciones 2.4–2.6:



El símbolo \equiv representa el conjunto de enlaces que unen al ion superficial M con la estructura sólida; por lo general, no se conoce la disposición coordinada exacta alrededor de M. La más simple es la suposición de que la quimisorción de agua proporciona el número necesario de ligandos para lograr una coordinación completa alrededor de M. Los dos equilibrios de acidez representados en las Ecuaciones 2.4 y 2.5 pueden implicar dos reacciones protolíticas de moléculas de agua unidas al mismo ion M superficial, o reacciones en dos sitios diferentes. El guión único en el primer caso indica agua unida a un solo ion metálico (Blesa et al., 2000).

En medio acuoso, los óxidos de hierro pueden sufrir la protonación o desprotonación de los grupos $-\text{OH}$ de la siguiente manera (Ecuaciones 2.7 -2.9):



La carga superficial en la interfase óxido de hierro/ H_2O depende del pH de la solución. La adsorción específica de un catión metálico divalente (Me^{2+}), como el manganeso, en la interfase óxido de hierro/ H_2O se describió como complejación de iones metálicos con liberación de un protón (Ecuaciones 2.10 – 2.11) (Zach-Maor et al., 2011).



Se ha confirmado que la presencia de óxidos de hierro en la superficie de la zeolita habría aumentado aún más la adsorción de metales pesados por complejación interna debido a los abundantes sitios Fe-OH en los óxidos de hierro (Nguyen et al., 2015). Por otra parte, en lo que respecta a la adsorción de fosfatos, dada la complejidad de la composición y estructura de la superficie del adsorbente, es probable que ocurran muchas interacciones, incluida la adsorción física (intercambio de iones, por fuerzas electrostática), la adsorción química (complejación de la superficie relacionada con el intercambio de ligandos) y la precipitación (Ma et al., 2011).

2.4.2 Magnetita

La magnetita (Fe_3O_4 ; Figura 2.4) difiere de otros óxidos de hierro porque contiene hierro divalente y trivalente. El Fe_3O_4 consta de una configuración espinal inversa cúbica que tiene una disposición compacta cúbica de iones de óxido, en la que los iones Fe^{2+} residen en la mitad de los sitios octaédricos y el Fe^{3+} se divide uniformemente entre los sitios octaédricos sobrantes y los sitios tetraédricos (Bhateria y Singh, 2019). La magnetita, que contiene especies de hierro ferroso (reducido) y férrico (oxidado), a menudo se describe como óxido de hierro III (Blaney, 2007). Se encontró que los óxidos magnéticos son de color negro y los no magnéticos de color marrón oscuro (White y Athanasiou, 2000).

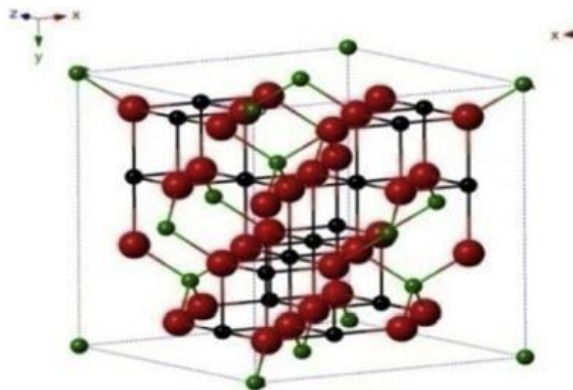


Figura 2.4 Estructura cristalina y datos cristalográficos de magnetita (las esferas negras son Fe^{2+} ; las verdes, Fe^{3+} y las rojas son O^{2-}) (Bhateria y Singh, 2019).

2.4.3 Mecanismos de descontaminación de zeolitas modificadas con óxidos de hierro

El enfoque de complejación superficial describe la quimisorción de aniones en óxidos metálicos como un proceso de sustitución mediante el cual el anión entrante sustituye a las moléculas de agua (o sus productos de protólisis) en la primera esfera de coordinación de los iones metálicos superficiales. En el modelo de triple capa, la adsorción también puede tener lugar mediante la formación de pares iónicos en la esfera exterior (Blesa et al., 2000). En el caso de la magnetita, se ha concluido que inicialmente los metales pesados son absorbidos por los sitios activos en la superficie de la magnetita y se difunden en los poros interiores del óxido. Se demostró que este último era el paso determinante de la velocidad del proceso (Zach-Maor et al., 2012). La adsorción de aniones (HX^-) se ha descrito como una reacción de intercambio de ligandos. La elección de aniones sirve para enfatizar que la fuerte quimisorción se asocia más a menudo con múltiples aniones cargados derivados de ácidos débiles de Brønstead (Blesa et al., 2000).

2.4.3.1 Eliminación de nitratos

La eliminación de nitratos se ha mejorado a través de la modificación de la superficie del adsorbente, lo cual incluye métodos químicos y físicos. El método físico se ocupa del tratamiento térmico del adsorbente, lo que aumenta su área de superficie y su porosidad. La Figura 2.5 muestra los métodos químicos, que implican la protonación o la impregnación con metales u óxidos metálicos (Loganathan et al., 2013).

La protonación superficial es un método para mejorar la adsorción de nitrato al tratar los adsorbentes con ácidos para provocar la protonación de la superficie del adsorbente, aumentando así la densidad de carga superficial positiva. El elevado número de cargas positivas adsorberá más aniones de nitrato cargados negativamente a través de la atracción electrostática (Loganathan et al., 2013). Por otra parte, la impregnación de metales u óxidos metálicos tiene un efecto similar al de la protonación superficial.

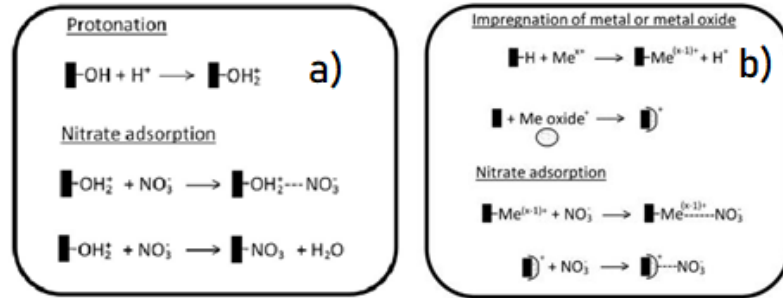


Figura 2.5 Ilustración esquemática de la modificación superficial de adsorbentes para la eliminación de nitrato (a) protonación superficial, (b) impregnación superficial de metal u óxido metálico (Loganathan et al., 2013).

2.4.3.2 Eliminación de fosfatos por adsorción

Los adsorbentes basados en óxidos/hidróxidos de metales han sido los más exitosos para la captación de diferentes oxianiones del agua (Bacelo et al., 2020). Entre los elementos con alta afinidad por el fosfato se han preferido el lantano y el cerio en comparación con otros. Los posibles mecanismos de adsorción de fosfato en (oxi) hidróxidos metálicos se ilustran en la Figura 2.6 e involucran: (1) la atracción electrostática entre el oxianión y los grupos hidroxilo protonados y (2–4) el intercambio de ligandos que forman enlaces covalentes entre el fosfato y el catión metálico (complejación de la superficie de la esfera interna), que puede fortalecerse mediante enlaces de hidrógeno entre el H y el O del fosfato y los óxidos metálicos (Bacelo et al., 2020).

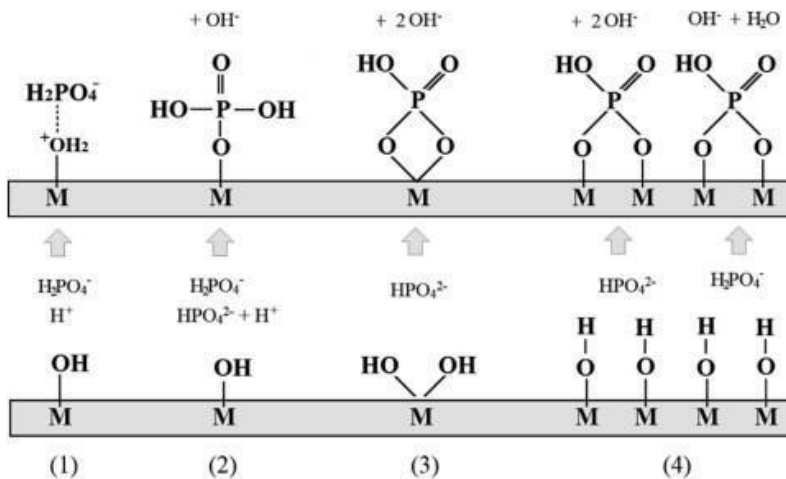
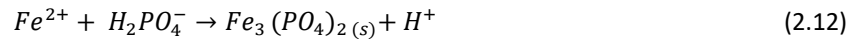


Figura 2.6 Posible mecanismo de adsorción de fosfatos: (1) atracción electrostática y complejación de la esfera interna (2) complejo monodentado mononuclear, (3) complejo bidentado mononuclear y (4) complejo bidentado binuclear (Bacelo et al., 2020).

Las interacciones con las partículas de limaduras de hierro promueven la formación de precipitados de fosfato tales como el fosfato de hierro (II) y el fosfato de hierro (III), como se muestra en las Ecuaciones 2.12 y 2.13. Además, el hierro ayuda en la reducción de nitrato a ion amonio cuando entra en contacto con partículas de arcilla, como se muestra en la Ecuación 2.14 (Ordóñez et al., 2020).



2.4.3.3 Eliminación de plomo y manganeso

La adsorción de iones de metales pesados en los óxidos de hierro hidratados se debe principalmente a la formación de complejos monodentados y bidentados entre los cationes de metales pesados y las especies de óxidos de hierro hidratados cargadas negativamente (Pan et al., 2010). La retención de metales por limaduras de hierro está asociada a la deposición electroquímica de aquellos sobre las partículas de hierro y a la adsorción sobre el óxido de hierro que se forma en contacto con el oxígeno y el agua (Reddy et al., 2020). En un trabajo previo, se estudió arena rica en óxido de hierro, que contiene diferentes grupos funcionales (–OH, Fe – O, Al – O, Si – O, Ti – O), y diferentes óxidos (Fe₂O₃, TiO₂, SiO₂), por lo que los posibles mecanismos de remoción de metales pesados son las interacciones entre funciones de enlace de hidrógeno (OH–) y metales como Cu (II), Cr (II), Pb (II), por interacción electrostática y procesos de complejación y precipitación (Haouti et al., 2018).

El pH es un factor clave en la adsorción de metales. En primer lugar, a pH bajos, la adsorción es reducida porque presenta menos cargas negativas en la superficie para absorber los cationes de metales pesados cargados positivamente (M²⁺) por las fuerzas de Coulomb. En segundo lugar, los abundantes protones (H⁺) abundantes compiten con los cationes metálicos por la adsorción. En tercer lugar, a medida que aumenta el pH, las concentraciones de los complejos de hidroxilo metálicos (MOH⁺), que tienen mayor afinidad por las superficies de los óxidos e hidróxidos

metálicos, se vuelven significativas, y esto provoca un aumento brusco de la adsorción del metal (Sountharajah et al., 2015).

Otro factor relevante en la remoción de metales es el radio iónico. Los iones con un radio iónico hidratado más pequeño pueden acercarse a la superficie del adsorbente y entrar fácilmente en sus canales para una adsorción preferencial. Los iones con bajas energías de hidratación pueden deshidratarse fácilmente y reducir su tamaño para una mayor adsorción. Sobre esta base, el Pb, con el radio y la energía de hidratación más bajos, ha producido el grado más alto de adsorción, seguido por Cd, Cu, Zn y Ni, en ese orden (Sountharajah et al., 2015).

Se ha señalado que el proceso de recubrimiento con óxido de metal para una zeolita tipo bentonita de Unye (Turquía) mejoró significativamente la adsorción de Pb (II). Esto puede explicarse considerando los entornos coordinativos de los iones de plomo y los grupos hidroxilos superficiales en las superficies hidratadas. Los hidroxilos superficiales pueden estar presentes como grupos puente y terminales, y los centros metálicos pueden estar coordinados con dos o más hidroxilos (Eren, 2009). En un estudio con zeolita recubierta de óxido de manganeso, se encontró que todo el manganeso se oxida efectivamente de Mn^{2+} a Mn^{3+} y Mn^{4+} . En los sistemas acuosos, los óxidos metálicos tienen grupos hidroxilos superficiales que tienen características ácidas y básicas. Este tipo de reacción interfacial se puede tratar de manera similar al equilibrio acuoso. En las Ecuaciones 2.15 y 2.16 se expresan las reacciones de ionización e hidrólisis ocurridas en la zeolita recubierta con Mn (Taffarel y Rubio, 2010).



En la Tabla 2.4 se muestran los posibles mecanismos de remoción de contaminantes que pueden ocurrir en una mordenita recubierta con Fe_3O_4 (Fe_3O_4 -mordenita) hacia contaminantes típicos del AEU.

Tabla 2.4 Posibles mecanismos de remoción de los contaminantes por Fe₃O₄-mordenita.

Contaminante	Posible mecanismo de remoción	Referencia
NH₄⁺	Adsorción por intercambio iónico	Ekanayake et al. (2021)
PO₄³⁻	Precipitación	Bacelo et al. (2020)
NO₃⁻	Adsorción	Loganathan et al. (2013)
Mn⁺²	Adsorción	Taffarel y Rubio (2010)
Pb⁺²	Adsorción	Eren (2009)

2.5 Adsorción en columnas empacadas

La adsorción es un fenómeno en el cual una sustancia se transfiere de la fase líquida a la superficie de un sólido; esta interacción se da por fuerzas de atracción físicas o químicas. La sustancia que se adsorbe se denomina adsorbato y la superficie de adsorción se llama adsorbente (Geankoplis, 2006). La adsorción en columna empacada es muy utilizada por su alto rendimiento y su escalamiento relativamente sencillo. En los procesos de adsorción, uno o más componentes de una corriente líquida se adsorben en la superficie de un sólido y se realiza una separación. La adsorción se lleva a cabo en filtros o lechos empacados con sólidos, colocados en forma ordenada o desordenada, y cuyo funcionamiento depende de la longitud del filtro, su radio, material y porosidad (Naja y Volesky, 2014). Es un sistema rentable debido a su dependencia de fuerzas gravitacionales para transferir la solución acuosa al lecho empacado (Park et al., 2010). En la columna empacada las concentraciones del soluto en la fase fluida y en la fase adsorbente sólida cambian con el tiempo y también con la posición en el lecho fijo conforme prosigue la adsorción. Al principio del proceso, en la entrada del lecho, se supone que el sólido no tiene soluto; a medida que el fluido entra en contacto con la entrada del lecho, se realiza la mayor parte de la transferencia de masa y de la adsorción. Cuando el fluido pasa a través del lecho su concentración va disminuyendo muy rápidamente con la distancia hasta llegar a cero mucho antes del final del lecho (Geankoplis, 2006).

2.5.1 Transferencia de masa

En la adsorción, el mecanismo general de transferencia de masa implica: transferencia del

contaminante desde la solución a la superficie externa del adsorbente; transferencia de masa interna, desde la superficie externa a los poros internos del adsorbente; y finalmente la adsorción de partículas de adsorbato en los poros activos del adsorbente (Fulazzaky, 2011). Otros autores señalan que el proceso consiste en cuatro pasos básicos: transferencia de masa desde el interior de la solución hacia la capa límite del adsorbente, a través de convección y difusión molecular; difusión de interfaz entre la fase líquida y la superficie exterior del adsorbente, es decir difusión de película; transferencia de masa desde la superficie externa del adsorbente hacia sus sitios activos, que implica difusión porosa, difusión de Knudsen y difusión superficial; y conexión entre iones y grupos funcionales en los sitios activos del adsorbente, es decir reacción de adsorción-desorción (Xu et al., 2013).

2.5.2 Curvas de ruptura

Las curvas de ruptura muestran el comportamiento de una columna de lecho fijo desde el punto de vista de la cantidad de contaminante que es posible retener, y se representa con la concentración normalizada en función del tiempo. La concentración normalizada se define como las concentraciones de contaminante en el líquido a la salida y a la entrada de la columna (C_f/C_0). La curva de ruptura se representa por medio de un esquema donde la mayor parte de la adsorción ocurre por medio de transferencia de masa. Lo antes mencionado sucede cuando la solución fluye a través del tiempo (t); esta zona de transferencia de masa se representa en forma de S, la cual va bajando por la columna. La concentración de salida empieza a elevarse y se genera un punto de ruptura cuando el material está agotado y no retiene más contaminante (Figura 2.7).

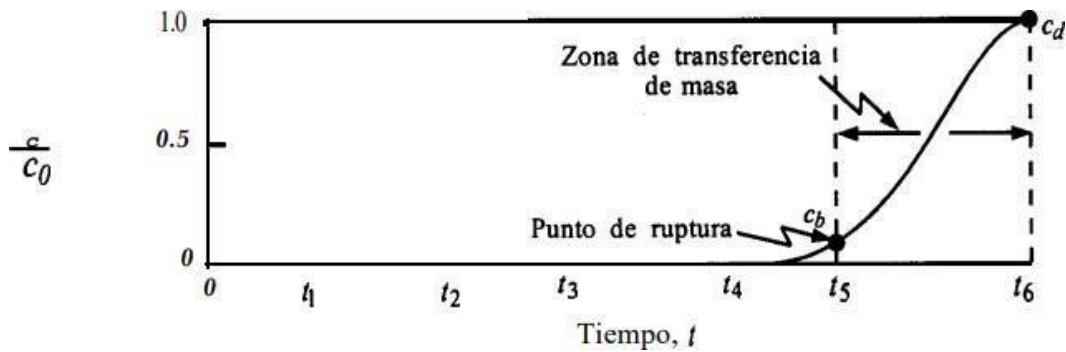


Figura 2.7 Esquema general de una curva de ruptura (Geankoplis, 2006).

El área bajo la curva indica la cantidad total de adsorbato retenido (capacidad máxima de la columna). Después de que se alcanza el punto de ruptura, la concentración se eleva muy rápidamente hasta el punto donde el lecho pierde su efectividad (Geankoplis, 2006). La adsorción se detiene cuando la columna se satura por completo; en este punto, la relación de C_f/C_o es 1 (Naja y Volesky, 2014). El ancho y la forma de la zona de transferencia de masa dependen de la isoterma de adsorción, de la tasa de flujo de la tasa de transferencia de masa hacia las partículas y de la difusión en los poros (Geankoplis, 2006).

2.5.3 Modelación matemática de curvas de ruptura

Los modelos matemáticos se pueden definir como una formulación o una expresión que logra describir el comportamiento de un sistema físico o de un proceso. Los modelos matemáticos se utilizan a menudo para describir el análisis de los estudios de adsorción en columna dinámica a escala de laboratorio. La ley básica de la adsorción dinámica de los materiales de adsorción podría obtenerse a través de la experimentación en la columna, y luego podría establecerse y simularse un modelo de adsorción dinámica apropiado de acuerdo con los resultados experimentales específicos. Los parámetros del modelo calculados podrían servir de guía para la aplicación a gran escala de la ingeniería de adsorción y el diseño de aplicaciones prácticas de lecho fijo (An et al., 2021).

El proceso de adsorción en sistemas continuos es un proceso dinámico, ya que la concentración del adsorbato varía con el tiempo, así como a lo largo de la columna. Este comportamiento dinámico particular de una columna empacada con un adsorbente se describe mediante su curva de ruptura. Dicha curva puede obtenerse de dos formas diferentes: a través de la experimentación, o la aplicación de modelos matemáticos teóricos (Xu et al., 2013).

Modelo de Thomas

El modelo de Thomas es uno de los más aplicados cuando se quiere describir el proceso de adsorción o transferencia de materia en una columna de lecho fijo a diferentes alturas de este, caudales de entrada y concentraciones en el influente (Nguyen-Phuoc et al., 2021). Este modelo se basa en la suposición de que el flujo de la solución de entrada en el lecho de la columna sigue

el comportamiento del flujo pistón y que la adsorción se realiza a través de la transferencia de masa en la interfase (Mosai y Tutu, 2021). La idoneidad del modelo de Thomas puede probarse mediante los supuestos básicos de este modelo: las difusiones externas e internas no son el paso limitante; se supone una cinética de segundo orden en forma de una reacción reversible junto con la isoterma de Langmuir. Y no hay dispersión axial presente durante la adsorción (Yusuf et al., 2020). Aunque la adsorción generalmente no está limitada por la cinética de la reacción química, a menudo está controlada por la transferencia de masa entre fases y el efecto de la dispersión axial puede ser importante, especialmente a velocidades de flujo más bajas (Singha y Sarkar, 2015). La Ecuación 2.17 muestra el modelo de Thomas para una columna de adsorción.

$$\frac{Ct}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{K_{TH} q_0 m}{Q} - K_{TH} C_0 t\right)} \quad (2.17)$$

Donde Q= caudal (mL/min), K_{TH} = constante de Thomas (mL/min·g), q_0 = concentración máxima de soluto en la fase sólida (mg/g), m = masa (g) y t = tiempo (min).

Modelo de Adams- Bohart

Otro modelo es el de Adams-Bohart, el cual considera la teoría de la reacción superficial que a su vez asume que el equilibrio no es instantáneo (Obiri-Nyarko et al., 2020). Se utiliza para la descripción de la parte inicial de la curva de avance ($C_f / C_0 < 0.15$) (Han et al., 2009). Se basa en la suposición de que la velocidad de la reacción de adsorción es proporcional a los sitios activos residuales del adsorbente y la concentración de adsorbato. Este modelo es adecuado para sistemas de adsorción con comportamiento de equilibrio de alta afinidad (o isoterma irreversible) (Dotto et al., 2017). El modelo de Adams- Bohart se muestra en la Ecuación 2.18.

$$\frac{Ct}{C_0} = \exp\left(K_{AB} C_0 t - K_{AB} N_0 \frac{z}{v}\right) \quad (2.18)$$

Donde K_{AB} = Constante cinética (L/mg·min), N_0 = Capacidad de sorción volumétrica máxima (mg/L), C_0 = Concentración de soluto en la fase líquida (mg/L), v = velocidad de flujo lineal (cm/min), z = altura del lecho columna (cm) (Han et al., 2009).

Modelo de Yoon-Nelson

Por otra parte, el modelo de Yoon-Nelson se ha empleado ampliamente en sistemas de un único adsorbato debido a la simplicidad de su expresión (Obiri-Nyarko et al., 2020). Además, no requiere datos detallados sobre las características del adsorbato, el tipo de adsorbente y las propiedades físicas del adsorbente. Predice el tiempo requerido para que el 50 % del adsorbente alcance el punto de penetración (Nguyen-Phuoc et al., 2020). El modelo de Yoon-Nelson se expresa en la Ecuación 2.19.

$$\frac{Ct}{C_0} = \frac{\exp (K_{YN} t - T K_{YN})}{1 + \exp (K_{YN} t - T K_{YN})} \quad (2.19)$$

Donde K_{YN} = Constante de velocidad de Yoon-Nelson (min^{-1}), t = tiempo de operación (min), T = tiempo requerido para que el adsorbente al 50 % penetre (min).

3 Planteamiento del problema

En el medio urbano, numerosas fuentes contribuyen a la contaminación de las aguas de escorrentía. En los últimos años se ha identificado que el transporte vehicular y la deposición atmosférica son las principales causas de su contaminación. Entre los contaminantes más usuales de estas aguas se encuentran los SST, metales pesados, nutrientes e hidrocarburos aromáticos policíclicos (Müller *et al.*, 2020).

Existen numerosas tecnologías de la IVA que se han propuesto para eliminar los contaminantes del AEU y evitar su llegada a los cuerpos acuáticos receptores. Varias de estas tecnologías se basan en la intensificación de la infiltración a nivel local; entre estas tecnologías se destacan las celdas de biorretención, las zanjas de infiltración y los pavimentos permeables. En los dos primeros ejemplos se aprovechan las depresiones en el terreno para rellenarlas con materiales filtrantes que, por una parte, retienen las escorrentías y propician su posterior infiltración y, por la otra, les proveen una cierta descontaminación.

Numerosos esfuerzos de investigación se han dirigido a la descontaminación del agua que puede alcanzarse con materiales de bajo costo como turbas, arcillas y zeolitas. El empleo de zeolitas en dispositivos de la IVA (por ejemplo, en celdas de biorretención) puede contribuir a la eliminación de metales pesados y nutrientes de aguas de escorrentía urbana, y además facilitar el reúso de este recurso (Ziyath *et al.*, 2011).

4 Justificación e Hipótesis

4.1 Justificación

Aunque suele asociarse principalmente a la contaminación atmosférica, la urbanización afecta profundamente el ciclo hidrológico y la calidad del agua a nivel local. La contaminación del AEU puede reducirse mediante la implementación de tecnologías tales como las celdas de biorretención o las zanjas de infiltración, más aún si se emplean materiales modificados que aumenten su potencial de descontaminación. Por ello, parece importante explorar la posibilidad de usar recursos accesibles, tales como la mordenita de Tezoantla, Hgo., que es una zeolita abundante en la región, y modificarla mediante un recubrimiento de magnetita para incrementar su potencial descontaminante hacia nutrientes y metales pesados. Aunque esta posibilidad ya fue explorada (Gallo-González, 2021), en ese estudio los ensayos se realizaron principalmente en sistemas por lote y en el equilibrio. En el presente proyecto se buscará determinar la eficiencia de columnas empacadas con este material bajo alimentación continua, en las que prevalecen condiciones alejadas del equilibrio pero que se asemejan más al funcionamiento de los sistemas reales de control de escorrentías propuestos por la IVA.

4.2 Hipótesis

La modificación de una zeolita tipo mordenita mediante el recubrimiento con magnetita permite remover contaminantes del agua de escorrentía urbana con mayor eficacia que la zeolita sin modificar en condiciones similares a las que prevalecen en sistemas IVA basados en la infiltración.

5 Objetivos

5.1 Objetivo general

Contrastar la eficiencia de descontaminación de AEU sintética en una columna empacada con mordenita modificada con magnetita (Fe_3O_4 -mordenita) contra la eficiencia alcanzada por la misma mordenita sin modificar en ensayos en columnas empacadas.

5.2 Objetivos específicos

- Operar separadamente dos columnas empacadas con mordenita sin modificar y con Fe_3O_4 -mordenita por 15 ciclos discontinuos de tratamiento de AEU sintética a flujo constante.
- Obtener las curvas de ruptura para los contaminantes incluidos en el AEU sintética (N-NH_4^+ , N-NO_3^- , PO_4^{3-} , Mn^{+2} y Pb^{+2}).
- Mediante un análisis de varianza, identificar diferencias significativas entre las eficiencias de remoción de los contaminantes del AEU alcanzadas por la Fe_3O_4 -mordenita y la mordenita no modificada.
- Modelar las curvas de ruptura obtenidas previamente para cada contaminante incluido en el AEU sintética (N-NH_4^+ , N-NO_3^- , PO_4^{3-} , Mn^{2+} y Pb^{2+}).
- Caracterizar la mordenita sin modificar y la Fe_3O_4 - mordenita antes y después de haber sido empleadas en el tratamiento del AEU sintética.

6 Metodología

6.1 Síntesis de magnetita y recubrimiento de zeolita

Se llevó a cabo la síntesis de magnetita, para lo cual se mezclaron 3.6 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ con 100 mL de agua. El pH se ajustó a 10 con NaOH 6M. La mezcla se llevó a ebullición, con agitación constante y burbujeo de aire (Figura 6.1). Se logró una solución de coloración negra y se dejó reaccionar durante 30 minutos, evaluando de modo constante y por medio de un imán la rapidez con que la magnetita era atraída. Por último, 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 agregaron 1.2 g de mordenita (relación 1:1) previamente lavada y se mantuvieron las condiciones de reacción durante 30 minutos. Por último, el material se lavó dos veces con agua desionizada y se secó a 65°C durante 24 h (Gallo-González, 2021).

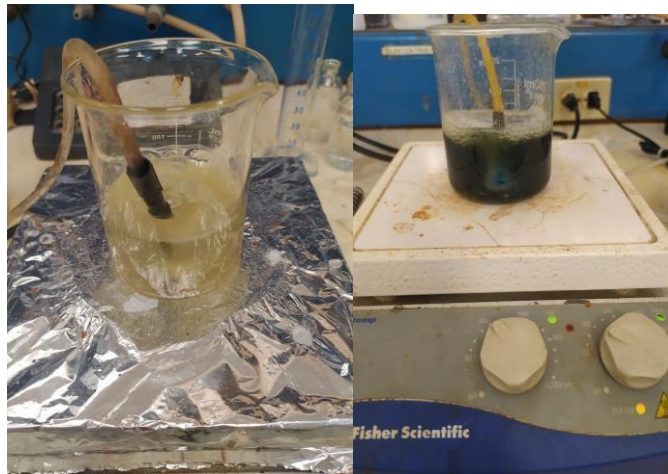


Figura 6.1 Síntesis de Fe_3O_4

6.2 Pruebas en columnas empacadas

Se emplearon dos columnas de vidrio que se empacaron con mordenita o con Fe_3O_4 -mordenita, y se pusieron en operación semicontinua o cíclica. Las columnas de vidrio tenían 4 cm de diámetro interno y 24 cm de longitud, y se rellenaron con el mismo volumen del lecho (125.66 cm^3) de mordenita o Fe_3O_4 -mordenita, como se muestra en la Figura 6.2. Mediante una bomba peristáltica Masterflex, por ciclo, se bombeó hacia ellas agua de escorrentía urbana (AEU)

sintética, con un caudal de 4.76 mL/min durante 210 min. Se condujeron 15 ciclos; en cada uno de ellos se tomaron muestras de agua a la entrada y a la salida de la columna para determinar por triplicado la concentración de cada contaminante de estudio (C_o y C_f , respectivamente). Asimismo, se midió el pH a la entrada y a la salida de la columna con un potenciómetro Hanna Instruments (HI 2211). Se construyeron curvas de ruptura graficando el volumen de poro alimentado contra C_f/C_o .

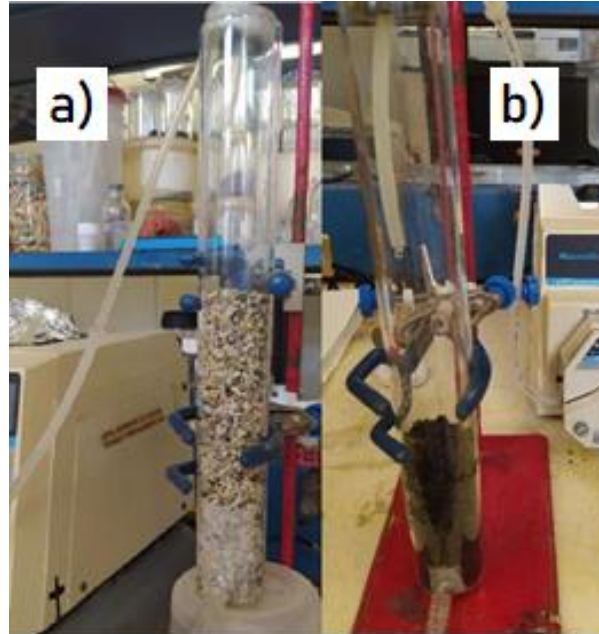


Figura 6.2. Columnas empacadas con a) mordenita sin modificar y b) Fe₃O₄-mordenita.

6.2.1 Determinación del volumen de poro (V_p) de las columnas empacadas

El volumen de poro (V_p) del lecho de las columnas empacadas se determinó para expresar, en forma de múltiplos de este número, el volumen de AEU introducido en los ciclos sucesivos de alimentación. Esta determinación se realizó para las columnas empacadas como se describió en la sección previa, tanto con la mordenita natural como con la Fe₃O₄-mordenita.

Primero se determinó la porosidad, que es la fracción del volumen ocupado por los poros del material con respecto a su volumen total (Goldmann, 2018). Para ello se colocaron en dos probetas el mismo volumen de agua desionizada, por un lado, y de mordenita o Fe₃O₄-mordenita, por el otro. Se unió el contenido de ambas probetas para verificar el volumen de agua sobre la

mordenita o sobre Fe₃O₄-mordenita. La porosidad se determinó mediante la Ecuación 6.1, y luego se calculó el Vp a partir de la Ecuación 6.2 (Goldmann, 2018).

$$\text{Porosidad} = \frac{\text{volumen total de agua} - \text{volumen de agua sobre la zeolita}}{\text{volumen total de la zeolita}} \quad (6.1)$$

$$\text{Volumen de poro} = \text{volumen de lecho} * \text{porosidad} \quad (6.2)$$

Donde el volumen de lecho es el volumen de las columnas empacadas con mordenita no modificada o Fe₃O₄-mordenita (125.66 cm³).

6.2.2 Preparación del agua de escorrentía urbana sintética

El AEU sintética se formuló a partir de la composición reportada para AEU real generada en Mineral de la Reforma, Hidalgo, en época de estiaje (Ortiz-Hernández et al., 2016). Las concentraciones de los contaminantes de estudio en el AEU sintética se presentan en la Tabla 6.1. El AEU se preparó disolviendo en 1 L de agua destilada volúmenes específicos de soluciones madre que contenían cada uno de los contaminantes de estudio. Previamente, las soluciones madre se habían preparado con reactivos de grado analítico.

Tabla 6.1. Concentraciones de los contaminantes para preparar el agua de escorrentía urbana sintética

Contaminante	Sustancia añadida	Concentración en el AEU sintética del contaminante(mg/L)
N-NH ₄ ⁺	(NH ₄) ₂ SO ₄	2
N-NO ₃ ⁻	KNO ₃ ⁻	4
PO ₄ ³⁻	KH ₂ PO ₄	4
Mn ²⁺	MnSO ₄	1
Pb ²⁺	PbSO ₄	1

6.3 Técnicas analíticas

6.3.1 Amonio (N-NH_4^+)

El nitrógeno amoniacal se midió con el método del fenato (4500-NH₃ D; APHA, 2012). A 10 mL de muestra se le agregaron 50 μL de MnSO_4 0.003M, 0.5 mL de NaOCl al 1% y 0.6 mL de reactivo de fenato (preparado disolviendo 1.25 g de NaOH y 5 g de fenol en 50 mL de agua destilada), en ese orden. La mezcla se dejó reposar por 10 minutos y se midió la absorbancia a 600 nm. La concentración de N-NH_4^+ se calculó mediante una curva de calibración de 0-3 mg $\text{N-NH}_4^+/\text{L}$ (Figura 6.3).



Figura 6.3. Curva de calibración correspondiente a la medición de N-NH_4^+

6.3.2 Nitratos (N-NO_3^-)

Los nitratos reaccionan con el ácido difenilsulfónico para producir un compuesto nitro derivado, que a pH básico forma una sal de diazonio de color amarillo (Figura 6.4) y cuya absorbancia puede medirse a 410 nm (Mubarak et al., 1977). Primeramente, una alícuota de 10 mL de muestra se evaporó a sequedad. El residuo se mezcló con 2 mL de ácido difenilsulfónico (25 g de fenol disuelto en 150 mL de H_2SO_4 concentrado). La mezcla anterior se diluyó con 20 mL de agua destilada, y se le adicionaron 7 mL de KOH 12N con agitación hasta que se desarrolló la máxima coloración amarilla (en un tiempo de 10 min). Luego, la solución se aforó a 50 mL con agua destilada y se leyó la absorbancia a 410 nm la cual se contrastó contra una curva de calibración de 0 a 2 mg/L.

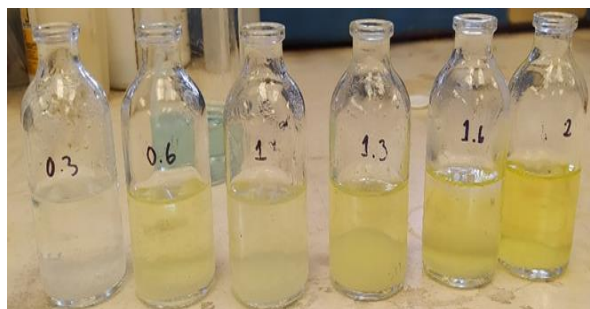


Figura 6.4. Curva de calibración correspondiente a la medición de $N\text{-NO}_3^-$

6.3.3 Nitritos ($N\text{-NO}_2^-$)

La técnica para la cuantificación de los $N\text{-NO}_2^-$ (Figura 6.5) viene de una modificación de la reacción de Griess-Ilosvay (4500-NO_2^- , APHA, 2012). A 50 mL de muestra se agregaron 2 mL de reactivo de color (preparado disolviendo 25 mL de H_3PO_4 al 85% y 2.5 g de sulfonilamida en 200 mL de agua destilada, a la que se agregan 0.25 g de N-(1-naftil)-etilendiamina diclorohidratada para aforar a 250 mL con agua destilada). Se midió la absorbancia a 543 nm. Las soluciones de la recta de calibración se prepararon en concentraciones comprendidas entre 0.02 y 0.5 mg $N\text{-NO}_2^-/\text{L}$.



Figura 6.5. Curva de calibración correspondiente a la medición de $N\text{-NO}_2^-$

6.3.4 Fosfatos (PO_4^{3-})

Esta medición se llevó a cabo por el método del ácido ascórbico (4500-PE ; APHA, 2012). Previamente, el material utilizado, incluyendo todos los contenedores de agua destilada, se lavó de la siguiente manera: 1) lavado con jabón libre de fosfatos; 2) enjuague con agua desionizada caliente; 3) enjuague con ácido sulfúrico concentrado; 4) enjuague final con agua desionizada caliente libre de fosfatos hasta eliminar todo residuo de ácido.

Se tomaron 25 mL de la muestra y se le adicionaron 0.5 mL de H_2SO_4 concentrado, 2.5 mL de solución de tartrato doble de sodio y potasio (preparada disolviendo 0.232 de la sal en 125 mL de agua), 2.5 mL de solución de molibdato de amonio (que se preparó por disolución de 10.0 g de la sal en 250 mL de agua) y 0.5 mL de solución de ácido ascórbico (preparada disolviendo 0.88 g de ácido ascórbico en 50 mL de agua). Posteriormente se dejó reaccionar la mezcla por una hora y se midió su absorbancia a 690 nm (Figura 6.6).

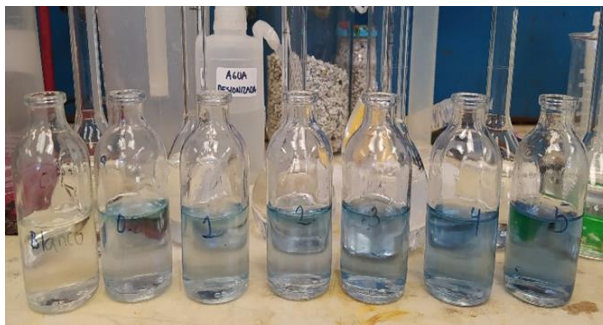


Figura 6.6. Curva de calibración correspondiente a la medición de PO_4^{3-}

6.3.5 Metales pesados

Para la medición de Mn^{2+} se realizó una curva de calibración de 0.05 a 4 mg/L a partir de una solución madre de 1000 mg/L de Mn^{2+} . Los estándares y las muestras se leyeron en el equipo de absorción atómica SpectrAA 880 (Varian, Australia).

Respecto a la medición del Pb^{2+} , se realizó una curva de calibración con estándares de 0.1 a 1.2 mg/L a partir de una solución madre de 1019 mg/L de Pb^{2+} . A la curva de calibración se agregaron 5 mL de la matriz de agua evaporada. La matriz de agua evaporada se preparó llevando 250 mL de agua a evaporar hasta 25 mL, y se agregaron 2 mg/L de PO_4^{3-} y 0.2 mg/L de NO_3^- , a partir de una solución madre de 20 mg/L de KNO_3 y una solución madre de 50 mg/L de KH_2PO_4 . Asimismo, se agregaron 25 mL de EDTA 0.02 M, y se llevó a aforo de 50 mL con agua destilada.

Para la determinación de Pb^{2+} en las muestras, estas se evaporaron en una relación de 50 mL a 4 mL en una estufa a 100°C . A los 4 mL de la muestra ya evaporada se agregaron 5 mL de EDTA 0.02 M, y se aforaron a 10 mL con agua destilada. Se verificó que en la muestra no hubiera turbidez antes de ser analizada en el equipo de absorción atómica ya referido.

6.4 Análisis de varianza ANOVA

Se empleó el análisis de varianza (ANOVA) para evaluar las diferencias significativas en las remociones realizadas por la mordenita y Fe₃O₄-mordenita usando la prueba de Tukey. Previamente se verificó que los datos siguieran una distribución normal de probabilidad mediante el método de Kolmogorov-Smirnov. La diferencia se consideró significativa con base en un intervalo de confianza del 95%. Todas las operaciones estadísticas se realizaron utilizando Minitab v. 17 (LLC, State College, Pensilvania, E.U.A.).

6.5 Ajuste de modelos matemáticos a las curvas de ruptura

Para describir los datos experimentales obtenidos en las columnas, las curvas de ruptura se ajustaron a los modelos matemáticos de Thomas, Adams-Bohart y Yoon-Nelson (descritos en la sección 2.5.3) mediante linearización, lo cual permitió obtener las constantes correspondientes.

La Ecuación 6.3 muestra el modelo de Thomas linearizado para una columna de adsorción.

$$\ln\left(\frac{C_o}{C_t} - 1\right) = \frac{K_{TH} q_o m}{Q} - K_{TH} C_o t \quad (6.3)$$

Donde Q = caudal (mL/min), K_{TH} = constante de Thomas (mL/min·g), q_o = concentración máxima de soluto en la fase sólida (mg/g), m = masa de adsorbente (g) y t = tiempo (min) (Yusuf et al., 2020). Al graficar $\ln[(C_o/C_t)-1]$ contra t se obtiene una línea recta cuyas pendiente y ordenada al origen permiten obtener los valores de las constantes K_{TH} y q_o , respectivamente.

El modelo de Adams-Bohart linearizado está dado por la Ecuación 6.4.

$$\ln \frac{C_t}{C_o} = (K_{AB} C_o t - K_{AB} N_o \frac{Z}{v}) \quad (6.4)$$

Donde K_{AB} = constante cinética (L/mg·min), N_o = capacidad de adsorción volumétrica máxima (mg/L), v = velocidad de flujo lineal (cm/min), Z = altura del lecho empacado (cm) (Han et al., 2009). Al graficar $\ln(C_t/C_o)$ contra t se obtiene una línea recta cuyas pendiente y ordenada al origen permite obtener los valores de las constantes K_{AB} y N_o , respectivamente.

El modelo de Yoon-Nelson linearizado se expresa en la Ecuación 6.5 (Nguyen-Phuoc et al., 2021).

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0 - C_t}\right) = K_{YN} t - T * K_{YN} \quad (6.5)$$

Donde K_{YN} = constante de velocidad de Yoon-Nelson (min^{-1}), t = tiempo de operación (min), y T = tiempo requerido para retener el 50% del adsorbente inicial (min). Al graficar $\ln[C_t/(C_0 - C_t)]$ contra t se obtiene una línea recta cuyas pendiente y ordenada al origen permiten obtener los valores de las constantes K_{YN} y T , respectivamente.

6.6 Caracterización de los materiales

6.6.1 Cálculo del área superficial mediante adsorción de azul de metileno (AM)

La evaluación se hizo para mordenita no modificada y Fe_3O_4 -mordenita que no fueron expuestas al AEU sintética. Asimismo, se evaluó la magnetita sintetizada. Se colocaron 0.1, 0.2 0.5, 0.75, 1.0 y 1.2 g de mordenita no modificada o Fe_3O_4 -mordenita, y 0.01, 0.02, 0.05, 0.075, 0.1 y 0.12 g de Fe_3O_4 en matraces Erlenmeyer que contenían 150 mL de solución con 4 mg AM/L (1.069×10^{-5} M) (Figura 6.7). Se tomaron muestras al inicio de los experimentos y tras 24 horas de contacto bajo agitación a 150 rpm; ese tiempo se consideró el necesario para alcanzar el equilibrio. Se midió la absorbancia de las muestras a 655 nm. Los datos obtenidos se contrastaron contra una recta de calibración para obtener las concentraciones de AM en solución y determinar la concentración de equilibrio (C_e) de AM. 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.



Figura 6.7. Evaluación de la adsorción de azul de metileno en Fe_3O_4 -mordenita y mordenita no modificada.

La adsorción de azul de metileno por parte de los materiales se describió por la ecuación de Langmuir (Ecuación 6.6).

$$q_e = \frac{q_{max} b C_e}{1 + b C_e} \quad (6.6)$$

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. Las constantes de la ecuación de Langmuir se obtuvieron mediante linearización (Ecuación 6.7).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} C_e + \frac{1}{b q_{max}} \quad (6.7)$$

Para el cálculo del área superficial (S , en m^2/g), se utilizó la Ecuación 6.8.

$$S = q_{max} \cdot N_o \cdot a \quad (6.8)$$

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 ($6.022 \cdot 10^{23}$ moléculas/mol) y a es la superficie cubierta por una molécula adsorbida (para el AM es $1.3 \cdot 10^{-18} m^2$) (Bhushan-Tewari y Ostwald-Thornton, 2010).

6.6.2 Evaluación cinética de la adsorción de azul de metileno (AM)

Esta evaluación se hizo para mordenita no modificada y Fe_3O_4 -mordenita que no fueron expuestas al AEU sintética. Se colocaron 0.3 g de mordenita no modificada o Fe_3O_4 -mordenita en matraces Erlenmeyer que contenían 150 mL de soluciones con 0.5, 1, 3, 6, 7 y 9 mg/L de AM para mordenita no modificada y 3, 4, 5, 6, 7 y 9 mg/L para Fe_3O_4 -mordenita. Los matraces se mantuvieron en agitación a 150 rpm durante 24 horas (Figura 6.8). Se tomaron muestras cada hora durante las primeras 12 horas de exposición y a las 24 horas, y se midió la absorbancia a 655 nm. Se calculó la capacidad de adsorción (q_t) de azul de metileno para mordenita no modificada y Fe_3O_4 -mordenita en función del tiempo. Los datos obtenidos se ajustaron a la cinética de pseudo segundo orden (Ecuación 6.9) para verificar la selectividad del adsorbente de ambos materiales.



Figura 6.8. Evaluación cinética de la adsorción de azul de metileno en Fe_3O_4 -mordenita y mordenita no modificada.

El modelo teórico de pseudo segundo orden está dado por la Ecuación 6.9:

$$\frac{dq_t}{dt} = k (q_e - q_t)^2 \quad (6.9)$$

Donde: q_t = capacidad de adsorción (mg/g), q_e = capacidad de adsorción en el equilibrio, y k = constante cinética de pseudo segundo orden (g/mg·h).

Por integración de $t = 0$ a $t = t$ y de $q_t = 0$ a $q_t = q_t$ obtenemos la Ecuación 6.10:

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + kt \quad (6.10)$$

cuya forma linearizada es la Ecuación 6.11:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (6.11)$$

Al graficar q_t (mg/g) contra t (h) se obtiene una línea recta cuyas pendiente y ordenada al origen permiten obtener los valores de las constantes q_e y K , respectivamente (Joseph et al., 2020).

6.6.3 Capacidad de intercambio catiónico (CIC)

Se analizó la capacidad de intercambio catiónico (CIC) de la mordenita natural y la Fe_3O_4 -mordenita que no estuvieron en contacto con los contaminantes del AEU sintética (Primo-Yúfera y Carrasco-Dorrién, 1973). Se pesaron inicialmente 2 g de mordenita natural o Fe_3O_4 -mordenita previamente tamizados por una malla de abertura de 2 mm, y se colocaron en un tubo de

centrífuga de 50 mL. A este tubo se añadieron 25 mL de solución de cambio A (preparada disolviendo 100 g de acetato de bario monohidratado en 800 mL con agua destilada, a la que se ajustó el pH a 7 con la adición de CH₃COOH y se aforó a 1 L), tras lo cual se agitó por dos minutos. Luego se centrifugó durante cinco minutos a 2000 rpm. Posteriormente se separó el líquido de la mordenita natural o Fe₃O₄-mordenita saturada con Ba²⁺, la cual se reservó en sus respectivos tubos.

Luego, a los tubos se añadieron 25 mL de solución de cambio B (que se preparó disolviendo 12.5 g de MgSO₄·7H₂O en 1 L). Se agitó durante un minuto, y luego se centrifugó durante cinco minutos a 2000 rpm. Al final se separó el líquido de la mordenita natural o Fe₃O₄-mordenita saturada con Mg²⁺ y se reservó el sobrenadante.

Se midieron 10 mL del sobrenadante y se vertieron en un matraz Erlenmeyer de 250 mL para su posterior dilución a 100 mL con agua destilada. Se añadieron 10 mL de la solución tampón (preparada mezclando 30 mL de solución de NH₄Cl 1N con 150 mL de solución de NH₄OH 1N) y 6 gotas del indicador de negro de eriocromo T (preparado disolviendo 2 g por litro de solución tampón). El magnesio de cada solución se valoró con una solución complejante (EDTA 0.05 N) hasta la aparición de un color azul. Se usaron los valores registrados en la Ecuación 6.12:

$$CIC = \frac{(M - N)0.05 \cdot 2.5 \cdot 100}{p} \quad (6.12)$$

Donde:

CIC= Capacidad de intercambio catiónico en meq por 100 g de mordenita natural o Fe₃O₄-mordenita o en Cmol/kg

M= mL de solución complejante empleados en valorar 10 mL de solución de cambio B

N= mL de solución complejante empleados en valorar 10 mL de extracto

P = peso en g de la muestra de mordenita natural o Fe₃O₄-mordenita

2.5= factor de dilución

6.6.4 Análisis por SEM y EDS

Se llevó a cabo el análisis de microscopía electrónica de barrido de (SEM) y análisis elemental (EDS) de Fe₃O₄-mordenita, Fe₃O₄ y mordenita no modificada que no estuvieron en contacto con el AEU sintética, así como de estos materiales tras haber estado en contacto con el AEU sintética

en las columnas empacadas por los 15 ciclos de alimentación descritos (§ 6.2). Las muestras se recubrieron con oro por un tiempo de dos minutos en un equipo Denton Vacuum (Figura 6.9a); el espesor del revestimiento fue 10 nm y su densidad, de 19.32 g/cm³. El análisis de SEM-EDS se realizó en un equipo JOEL JSM-IT300LV (Tokio, Japón) (Figura 6.9b) a alto vacío, con un bombardeo de electrones de 20 kV. Para las diferentes muestras examinadas, las micrografías se realizaron en diferentes puntos de la muestra seleccionados aleatoriamente, con tal de obtener una colección representativa de valores que describieran la superficie.

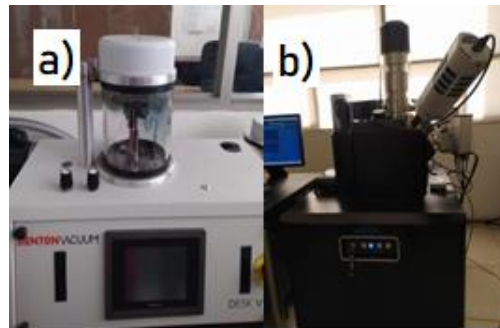


Figura. 6.9 Equipos a) Denton Vacuum y b) JOEL JSM-IT300LV.

7 Resultados y discusión

7.1 Pruebas continuas en columna empacada con mordenita no modificada

La porosidad y el volumen de poro de la columna empacada con mordenita sin modificar se estimaron en 0.527 y 66.22 mL, respectivamente, siguiendo la metodología descrita en la sección 6.2.1. Los volúmenes de poro acumulados correspondientes a los quince ciclos de alimentación que se realizaron en la columna empacada se muestran en la Tabla 7.1.

Tabla 7.1 Número de volúmenes de poro (Vp) correspondientes a los 15 ciclos de alimentación de la columna empacada con mordenita no modificada

Ciclo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
No. de Vp	15.1	30.2	45.3	60.4	75.5	90.6	105.7	120.8	135.9	151.0	166.1	181.2	196.3	211.4	226.5

7.1.1 Eficiencias de eliminación de los contaminantes de estudio

En los párrafos subsecuentes, se discutirán las eliminaciones alcanzadas por la mordenita no modificada para cada contaminante de estudio. Los contaminantes que más se removieron fueron N-NH_4^+ , Mn^{2+} y finalmente Pb^{2+} , con eliminaciones que alcanzaron como máximo 60%, 55.7% y 53%, respectivamente. Los aniones PO_4^{3-} y N-NO_3^- se removieron en menor proporción (47% y 39%, respectivamente); esto podría indicar la competición entre estos aniones por los mismos sitios activos de la mordenita sin modificar. No se introdujeron nitritos; sin embargo, se formaron en un intervalo de 0.004 – 0.071 mg/L, posiblemente por oxidación del N-NH_4^+ (Ávila et al., 2002). Como era de esperarse, la eliminación de los contaminantes disminuyó a medida que aumentó el número de volúmenes de poro tratados, y en el ciclo 15 se alcanzó la ruptura para todos los contaminantes de estudio. Sin embargo, en ningún caso se pudo remover por completo a los contaminantes; así, en oposición a lo que indica la teoría (§ 2.5.2), ni siquiera en el primer ciclo de alimentación se detectó la eliminación total de algún contaminante. Lo anterior subraya la necesidad de adecuar las condiciones de operación en la columna, en particular, el flujo volumétrico y la altura del lecho empacado, para que se remuevan por completo los contaminantes de interés.

7.1.2 Curva de ruptura de $N-NH_4^+$

En la Figura 7.1 se muestra la remoción del $N-NH_4^+$, la cual descendió del 60% en el primer ciclo hasta llegar a la ruptura en el ciclo quince. Cabe destacar que el amonio se adsorbe en la zeolita mediante intercambio iónico, lo cual resulta en la liberación de iones Na^{2+} desde la red de la mordenita, como se indicó en sección 2.3.3. Los resultados fueron inferiores a los de un experimento en una columna empacada con distintos materiales como biocarbón, zeolita CW, grava y *Phragmites australis* como cobertura vegetal, con la que se obtuvo una remoción de $N-NH_4^+$ de 75-99% (Abedi y Mojiri, 2019). No obstante, la eliminación que se obtuvo es comparable a la reportada para una columna empacada con zeolita de Australia Pty Ltd, con la que se removió 70% del $N-NH_4^+$ (Ekanayake et al., 2021).

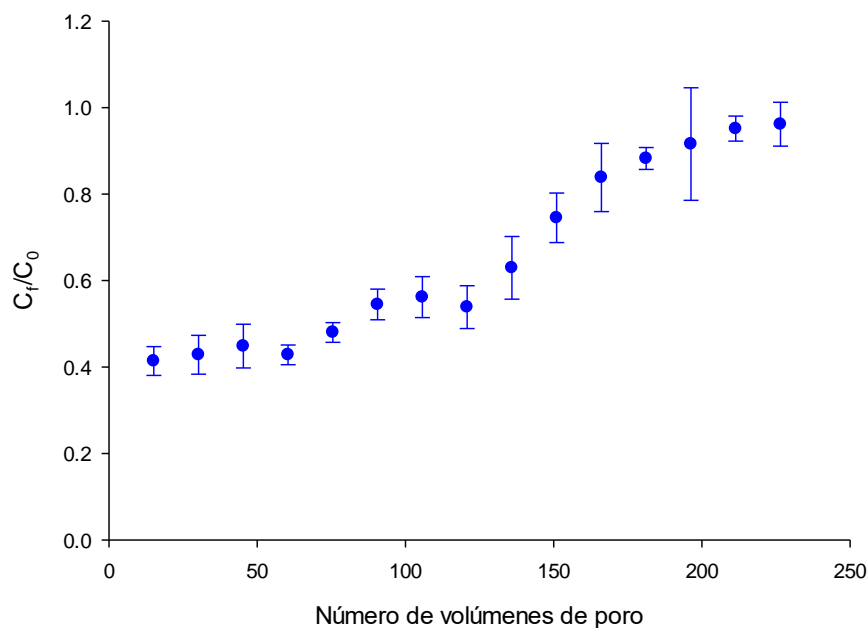


Figura 7.1 Curva de ruptura de $N-NH_4^+$ en la columna empacada con mordenita no modificada. Los símbolos representan los valores medios y las barras, la desviación estándar.

7.1.3 Curva de ruptura de $N-NO_3^-$

La eliminación de los aniones $N-NO_3^-$ fue del 39 % a 0% para los quince ciclos de operación continua, como se puede observar en la Figura 7.2. Estos porcentajes de remoción se compararon con el trabajo de Reddy et al. (2021), quienes removieron 96% de $N-NO_3^-$. Sin embargo, en ese trabajo se tenían otros materiales, tales como calcita, zeolita, arena y limaduras de hierro, que

probablemente contribuyeron a esta remoción. Nuestro resultado también fue inferior a lo reportado por Aly et al. (2014), ya que eliminaron 78% de los nitratos entrantes a una columna empacada con algodón acidificado y zeolita. El posible mecanismo de remoción de los aniones N-NO_3^- es la adsorción, como se indicó en sección 2.3.3.

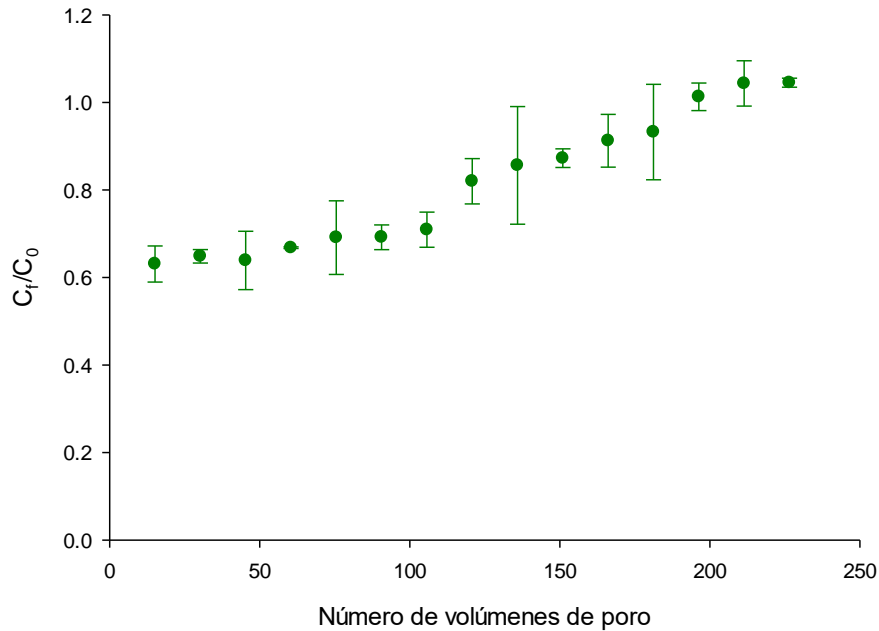


Figura 7.2 Curva de ruptura de N-NO_3^- en la columna empacada con mordenita no modificada. Los símbolos representan los valores medios y las barras, la desviación estándar.

7.1.4 Curva de ruptura de PO_4^{3-}

Con el anión PO_4^{3-} se consiguió una remoción inicial del 47%, que disminuyó hasta 0% en el ciclo quince. La eliminación general disminuye a medida que aumenta el número de volúmenes de poro tratados, como se muestra en la Figura 7.3. Esto fue comparable con lo reportado para una zeolita que se usó en combinación con CAG, para la cual se alcanzó una remoción de PO_4^{3-} del 14-63% en experimentos en columnas (Berretta et al., 2018). Por otra parte, en un estudio en columna que utilizó una zeolita australiana, se removió un porcentaje mayor al 50% (Ekanayake et al., 2021), mientras que en ensayos realizados con una zeolita sintetizada a partir de cenizas volantes se consiguió eliminar PO_4^{3-} hasta un 90% (Wu et al., 2006). La remoción podría ocurrir a través de la adsorción de N-NH_4^+ , en la zeolita, que provocando la liberación de iones de Na^+ que luego precipitan con el PO_4^{3-} , como se indicó en sección 2.3.3.

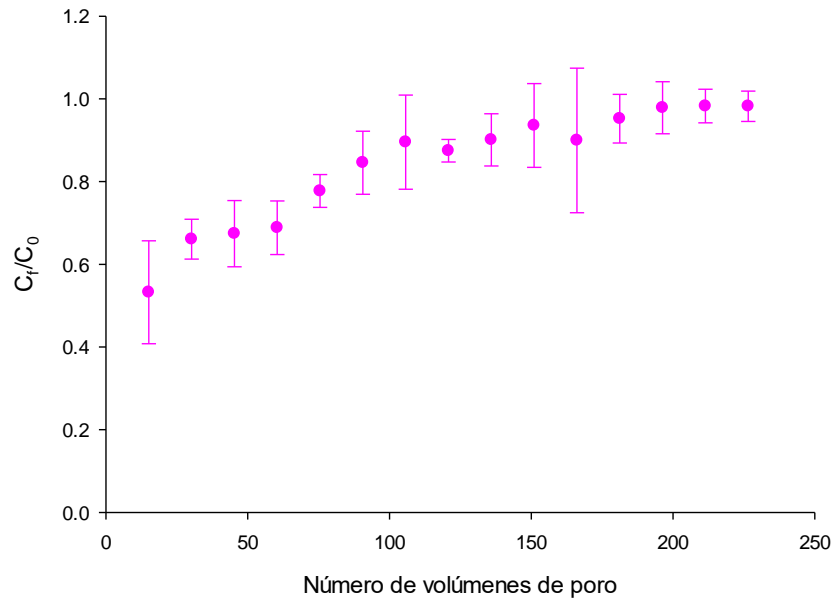


Figura 7.3 Curva de ruptura de PO_4^{3-} en la columna empacada con mordenita no modificada. Los símbolos representan los valores medios y las barras, la desviación estándar.

7.1.5 Curva de ruptura de Mn^{2+}

El ion Mn^{2+} se removió desde 55.7% a 0 % en los primeros quince ciclos de la columna, como se muestra en la Figura 7.4. La capacidad de eliminación de Mn^{2+} es semejante a la reportada por Hermawan et al. (2018), quienes utilizaron una zeolita natural (proveniente de Indonesia) en ensayos en columna y eliminaron este metal a razón del 9-43%. Asimismo, es similar a lo reportado por Abedi y Mojiri (2019), quienes removieron del 59.7-77% de Mn^{2+} con zeolita CW, lo cual suele atribuirse a un mecanismo de intercambio catiónico (Stylianou et al., 2015).

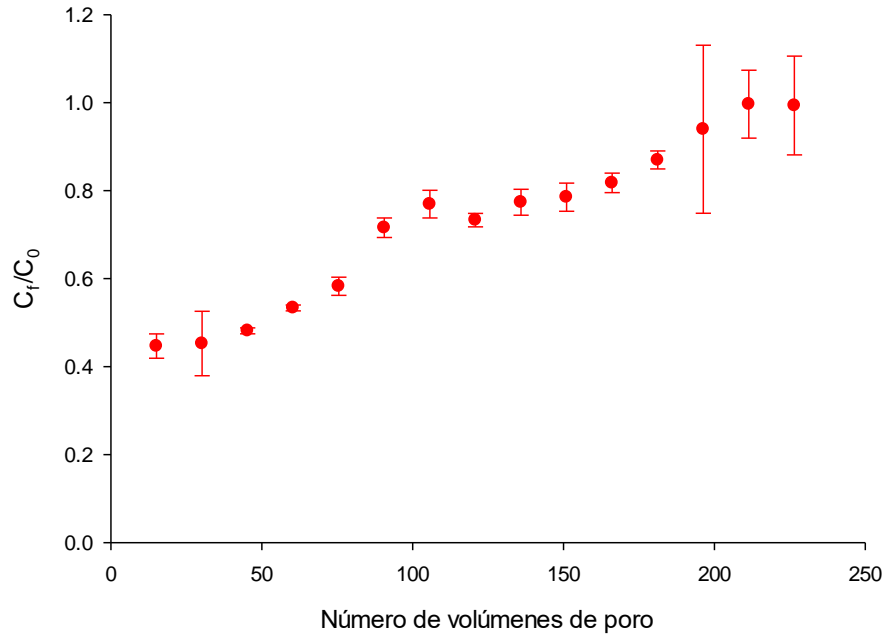


Figura 7.4 Curva de ruptura de Mn^{2+} en la columna empacada con mordenita no modificada. Los símbolos representan los valores medios y las barras, la desviación estándar.

7.1.6 Curva de ruptura de Pb^{2+}

La remoción del Pb^{2+} se observa en la Figura 7.5, la cual descendió desde una remoción inicial de 53% hasta llegar a 0%, tras 15 ciclos de alimentación. Estos valores son menores a los reportados por Wang et al. (2017) al realizar pruebas en columnas empacadas con zeolita natural, con la que se eliminó 97% de Pb^{2+} . Asimismo, nuestros valores son menores a los obtenidos por Hermawana et al. (2018), quienes utilizaron una zeolita proveniente de indonesia en un sistema de biofiltración, y eliminaron 95% de este metal, y a los reportados por Haile y Fuerhacker (2018) para una columna empacada con zeolita natural y materiales como vermiculita, concreto pulverizado y dolomita, la cual removió más del 98% de Pb^{2+} . La eliminación de Pb^{2+} se atribuye a intercambio iónico entre el metal y el Na^+ de la mordenita natural (Moshoeshoe et al., 2017).

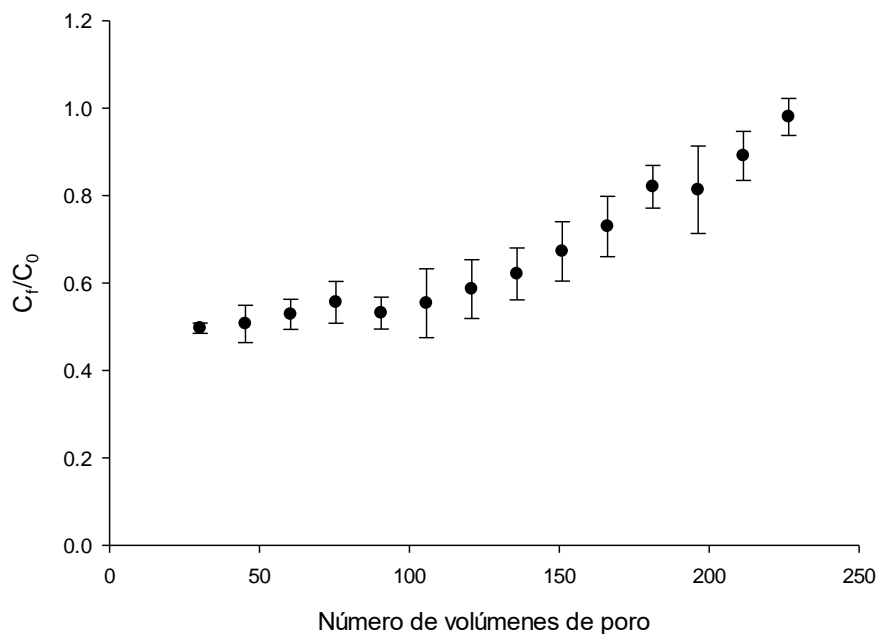


Figura 7.5 Curva de ruptura de Pb^{+2} en la columna empacada con mordenita no modificada. Los símbolos representan los valores medios y las barras, la desviación estándar.

7.2 Pruebas continuas en columna empacada con Fe_3O_4 -mordenita

7.2.1 Eficiencias de eliminación de los contaminantes de estudio

La porosidad y el volumen de poro de la Fe_3O_4 -mordenita en la columna, y cuya estimación se describe en la sección 6.2.1, dieron como resultado 0.581 y 73.01 mL, respectivamente. En la Tabla 7.2 se presenta el número de volúmenes de poro que se acumularon para los 15 ciclos de alimentación de la columna empacada con este material.

Tabla 7.2 Número de volúmenes de poro (V_p) correspondientes a los 15 ciclos de alimentación de la columna empacada con Fe_3O_4 -mordenita.

Ciclo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
No. de V_p	13.6	27.3	41.0	54.7	68.4	82.0	95.7	109.4	123.0	136.7	150.4	164.0	177.7	191.4	205.0

En términos generales, la remoción de los contaminantes del AEU en la columna empacada con Fe_3O_4 -mordenita varía según el tipo de interacción que tiene el adsorbente con los

contaminantes. Los posibles mecanismos son la adsorción, el intercambio iónico, o la quimisorción, como se presentará a continuación.

La afinidad de los diversos aniones hacia la Fe_3O_4 -mordenita obedece a un mecanismo complicado que se rige por factores como la geometría y densidad de carga de los aniones (Gouran-Orimi et al., 2018). La remoción de N-NO_3^- se realizó en presencia de un anión competidor, que es el PO_4^{3-} . Asimismo, la eliminación del Pb^{2+} compitió con la eliminación del ion Mn^{2+} en la columna empacada. Se ha reportado que, para iones de la misma valencia, el adsorbente prefiere el metal con mayor número atómico (Manju et al., 2002). Así, se obtuvo la mayor remoción para el N-NH_4^+ con un 64%, seguido del Pb^{2+} con 55.62%, Mn^{2+} con 54%, PO_4^{3-} con 52% y finalmente N-NO_3^- con 49.8%. Por último, se formaron nitritos en un rango de 0.013 – 0.101 mg/L por una posible oxidación del N-NH_4^+ (Ávila et al., 2002).

7.2.2 Curva de ruptura de N-NH_4^+

El N-NH_4^+ se eliminó con una eficacia comprendida entre 11 y 64% para los 205.05 volúmenes de poro tratados (Figura 7.6). Esta eliminación es superior a lo reportado para una zeolita modificada con circonio y sodio, que removió 23.7% (Luo et al., 2020), y a la alcanzada en un estudio en el que se usaron nanopartículas de óxido de hierro sintetizadas a partir de hojas de eucalipto y dispersadas en zeolita, con las que se removió 43.3% de N-NH_4^+ (Xu et al., 2013). Sin embargo, fue inferior a la que se consiguió con un biofiltro de zeolita, con el que se eliminó 70% de N-NH_4^+ (Feng et al., 2019). El mecanismo de eliminación entre el N-NH_4^+ y la Fe_3O_4 -mordenita fue la adsorción en el material.

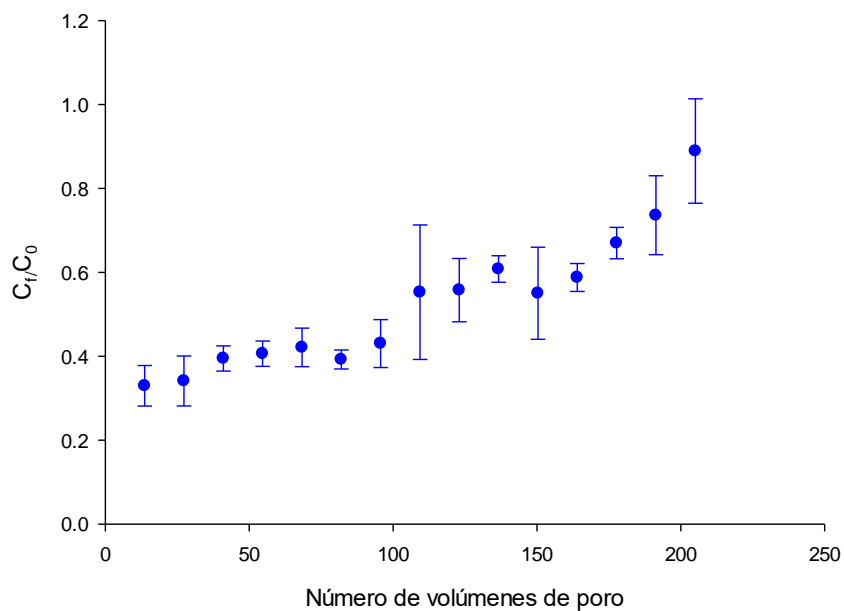


Figura 7.6 Curva de ruptura de $N-NH_4^+$ en la columna empacada con Fe_3O_4 -mordenita. Los símbolos representan los valores medios y las barras, la desviación estándar.

7.2.3 Curva de ruptura de $N-NO_3^-$

La Figura 7.7 muestra la eliminación del $N-NO_3^-$ en la columna empacada con Fe_3O_4 -mordenita para los 15 ciclos de operación, que fue de 49.8 a 0%. Por una parte, la remoción inicial es comparable a la conseguida en un estudio en el que se empacó un adsorbente modificado con óxido de hierro en una columna, que removió 42- 52% de $N-NO_3^-$ (Ordóñez et al., 2020). Por otra parte, fue inferior a los ensayos *batch* reportados para la mordenita recubierta de magnetita, en los que se eliminó el 76.1% de $N-NO_3^-$ (Gallo González y Vázquez-Rodríguez, 2021). El mecanismo de eliminación entre $N-NO_3^-$ y la Fe_3O_4 -mordenita fue la adsorción.

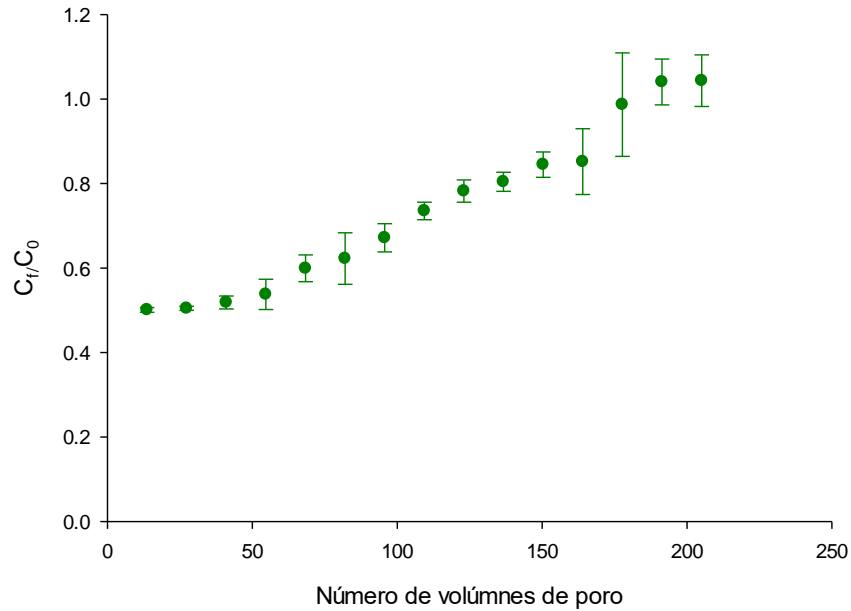


Figura 7.7 Curva de ruptura de $N-NO_3^-$ en la columna empacada con Fe_3O_4 -mordenita. Los símbolos representan los valores medios y las barras, la desviación estándar.

7.2.4 Curva de ruptura de PO_4^{3-}

Con respecto del ion PO_4^{3-} , en la Figura 7.8 se muestra que su eliminación disminuyó de 52 a 0% luego de tratar los 205 volúmenes de poro. La eliminación de PO_4^{3-} por la Fe_3O_4 -mordenita es inferior a la conseguida tras utilizar nanopartículas de óxido de hierro sintetizado por un proceso verde y dispersadas en zeolita, las cuales removieron el 99.8% de PO_4^{3-} (Xu et al., 2020). Sin embargo, es similar a los resultados de los ensayos de adsorción *batch* realizados con la misma mordenita también recubierta de magnetita, en los que se eliminó 51% de los fosfatos de un agua de escorrentía sintética (Gallo-González y Vázquez-Rodríguez, 2021). La interacción del grupo hidroxilo protonado de la superficie de la Fe_3O_4 -mordenita con el anión PO_4^{3-} , como se mencionó en la sección 2.4.3, sugiere que el mecanismo de remoción de los fosfatos podría deberse, al menos parcialmente, a su quimisorción en la magnetita. Varios estudios han demostrado que la atracción electrostática, el intercambio de ligandos de los grupos hidroxilo superficiales por fosfato y la complejación en la esfera interna son los principales mecanismos de remoción (Shi et al., 2018).

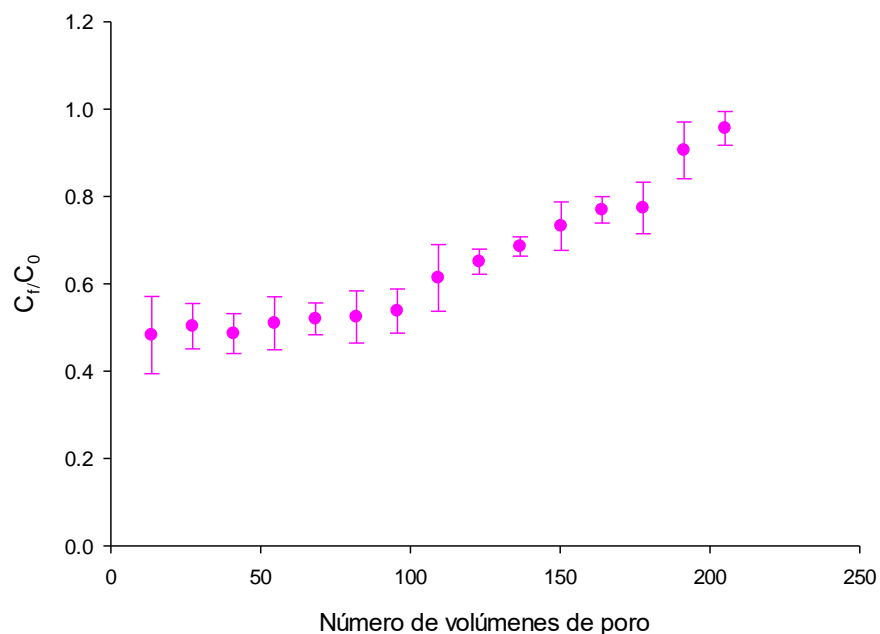


Figura 7.8 Curva de ruptura de PO_4^{3-} en la columna empacada con Fe_3O_4 -mordenita. Los símbolos representan los valores medios y las barras, la desviación estándar.

7.2.5 Curva de ruptura de Mn^{2+}

Para los 15 ciclos de operación, se determinó una eliminación de manganeso comprendida entre 3.34 y 54% (Figura 7.9). Este último valor fue menor al reportado en ensayos *batch* de adsorción con Fe_3O_4 -mordenita, en los que se obtuvo una eliminación del 98.72% (Gallo-González, 2021), pero superior a lo encontrado en un estudio en columnas empacadas con suelo, zeolita y cenizas volantes (9 - 43%) (Hermawan et al., 2018). La adsorción específica del catión metálico divalente Mn^{2+} en la interfase óxido de hierro/ H_2O podría describirse como la complejación del ion seguida de la liberación de un protón. De acuerdo con el mecanismo de reacción, cuantos más iones Mn^{2+} se absorben en Fe_3O_4 -mordenita, más iones de hidrógeno se liberan, como ya se mencionó en la sección 2.4.3. La literatura sobre la cinética de la adsorción de metales en cristales de óxidos de hierro sugirió que el proceso implicaba una rápida adsorción en la superficie externa de los cristales, seguida de una lenta difusión en las partículas y, finalmente, una adsorción en los sedimentos internos (Zach-Maor et al., 2011).

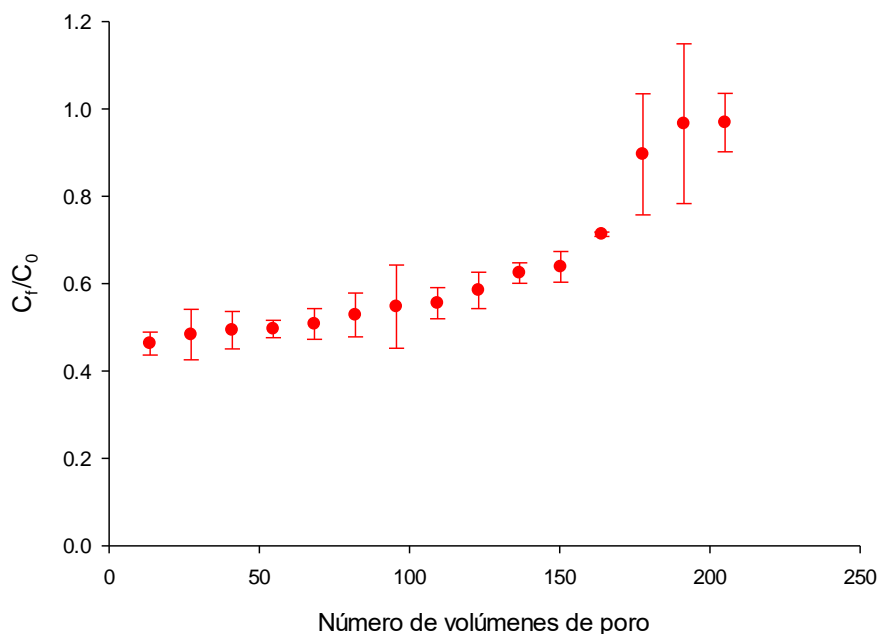


Figura 7.9 Curva de ruptura de Mn^{2+} en la columna empacada con Fe_3O_4 -mordenita. Los símbolos representan los valores medios y las barras, la desviación estándar.

7.2.6 Curva de ruptura de Pb^{2+}

Se evaluó la descontaminación de Pb^{2+} por parte de la Fe_3O_4 -mordenita en la columna empacada, que se encontró en el rango de 7.38 - 55.62% para los 205.05 volúmenes de poro (Figura 7.10). Por una parte, lo anterior es inferior a la eliminación de 98.7% reportada para ensayos de adsorción *batch* con la misma mordenita recubierta de magnetita (Gallo-González, 2021), y a lo obtenido con un óxido de hierro (III) hidratado e injertado en poliacrilamida, el cual eliminó el 76.1% de Pb^{2+} (Manju et al., 2002). Por otra parte, es superior a la remoción conseguida (26.7-40.5%) en una columna de lecho fijo empacada con arena recubierta con una capa de óxido de grafeno (Ding et al., 2014). El posible mecanismo de remoción de este contaminante es el intercambio catiónico mencionado en la sección 2.4.3. La mayoría de los metales pesados pueden adsorberse electrostáticamente por las fuerzas de atracción entre los iones metálicos cargados positivamente y la superficie cargada negativamente, o por el mecanismo de intercambio de ligandos (Loganathan et al., 2013).

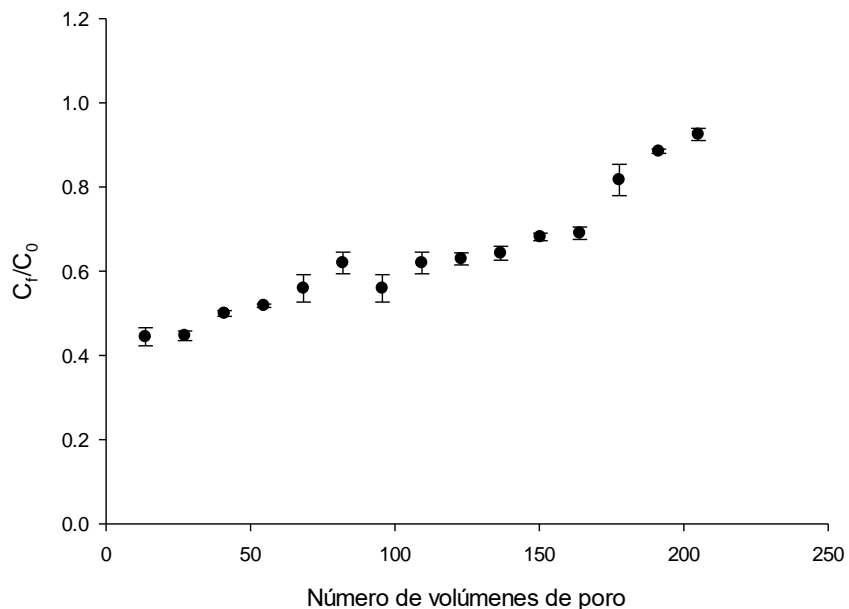


Figura 7.10 Curva de ruptura de Pb^{2+} en la columna empacada con Fe_3O_4 -mordenita. Los símbolos representan los valores medios y las barras, la desviación estándar.

7.3 Análisis de varianza ANOVA

Se realizó un análisis de varianza según lo descrito en la sección 6.5 para comparar las remociones promedio de los contaminantes problema en la mordenita y la Fe_3O_4 -mordenita. Los resultados se muestran en la Tabla 7.3; ahí se indica que las remociones de $N-NH_4^+$, $N-NO_3^-$, Mn^{2+} y Pb^{2+} no presentaron diferencias significativas entre tratamientos. Dicho de otro modo, la mordenita y la Fe_3O_4 -mordenita mostraron el mismo desempeño en lo referente a la remoción de estos contaminantes del agua de esorrentía sintética. En contraste, los aniones PO_4^{3-} sí se removieron con una eficiencia significativamente diferente ($p < 0.05$) en la columna empacada con Fe_3O_4 -mordenita con respecto a la columna empacada con la zeolita no modificada.

Tabla 7.3 Tabla ANOVA de evaluación de las diferencias significativas entre las remociones realizadas por la mordenita y Fe₃O₄-mordenita usando la prueba de Tukey (nivel de confianza de 95%).

Contaminante	Mordenita	Fe ₃ O ₄ -mordenita
	Media ± desviación estándar	Media ± desviación estándar
N-NH₄⁺	34.30 ± 22.48 ^A	48.17 ± 15.41 ^A
N-NO₃⁻	17.41 ± 15.52 ^A	24.70 ± 19.73 ^A
PO₄³⁻	15.92 ± 13.62 ^A	35.22 ± 16.79 ^B
Mn²⁺	26.84 ± 19.77 ^A	36.89 ± 17.82 ^A
Pb²⁺	34.20 ± 18.07 ^A	36.37 ± 14.72 ^A

^A Factor que indica que no existen diferencias significativas entre mordenita y Fe₃O₄-mordenita.

^B Factor que indica que sí existen diferencias significativas entre mordenita y Fe₃O₄-mordenita.

7.4 Modelado matemático de las curvas de ruptura

Las curvas de ruptura de los contaminantes introducidos a las columnas empacadas con mordenita no modificada y Fe₃O₄-mordenita se ajustaron a tres modelos matemáticos: Thomas (Ecuación 6.3), Adams-Bohart (Ecuación 6.4), y Yoon-Nelson (Ecuación 6.5). Como ya se expuso, cada uno de estos modelos se formuló a partir de varias premisas. El modelo de Adams-Bohart supone que el sistema no alcanza el equilibrio instantáneamente y que la tasa de adsorción es proporcional a la capacidad residual del adsorbente y la concentración del analito, mientras que el modelo de Thomas asume una cinética de reacción reversible de segundo orden con adsorción monocapa de los adsorbatos (Gouran-Orimi et al., 2018). Por último, el modelo de Yoon-Nelson predice el tiempo requerido para que el 50% del adsorbente alcance el punto de penetración (Nguyen et al., 2021). Los parámetros calculados según lo descrito en la sección 6.4 para la columna empacada con mordenita no modificada y con Fe₃O₄-mordenita se muestran en las tablas 7.4 y 7.5, respectivamente. Asimismo, en las tablas se incluyen los coeficientes de

correlación de Pearson que indican el ajuste de los datos a las rectas de las que se obtuvieron los datos.

Tabla 7.4 Parámetros de los modelos de Yoon-Nelson, Thomas y Adams-Bohart para la adsorción de N-NH₄⁺, N-NO₃⁻, PO₄³⁻, Pb²⁺ y Mn²⁺ en la columna empacada con mordenita no modificada.

Contaminante	Yoon-Nelson			Thomas			Adams-Bohart		
	K_{YN} [min ⁻¹]	T [h]	r^2	K_{TH} [mL/mg·min]	q_0 [mg/g]	r^2	K_{AB} [L/mg·min]	N_0 [mg/L]	r^2
N-NH ₄ ⁺	1.42E-02	115.2	0.818	0.004	128130	0.866	0.0015	28.12	0.955
N-NO ₃ ⁻	0.0137	46.21	0.865	0.003	68726	0.866	0.0008	27.59	0.964
PO ₄ ³⁻	1.55E-02	39.5	0.943	0.004	44615	0.944	0.0007	26.26	0.885
Pb ²⁺	0.014	95.16	0.716	0.012	43537	0.767	0.0012	30.91	0.956
Mn ²⁺	0.0145	87.83	0.923	0.017	28012	0.899	0.0013	26.83	0.973

Tabla 7.5 Parámetros de los modelos de Yoon-Nelson, Thomas y Adams-Bohart para la adsorción de N-NH₄⁺, N-NO₃⁻, PO₄³⁻, Pb²⁺ y Mn²⁺ en la columna empacada con Fe₃O₄-mordenita.

Contaminante	Yoon-Nelson			Thomas			Adams-Bohart		
	K_{YN} [min ⁻¹]	T [h]	r^2	K_{TH} [mL/mg·min]	q_0 [mg/g]	r^2	K_{AB} [L/mg·min]	N_0 [mg/L]	r^2
N-NH ₄ ⁺	6.00E-03	181.4	0.860	0.003	343780	0.866	0.0013	39.32	0.933
N-NO ₃ ⁻	0.0157	85.92	0.857	0.004	112914	0.861	0.0007	26.25	0.925
PO ₄ ³⁻	1.03E-02	105.1	0.812	0.003	218855	0.812	0.0011	33.33	0.958
Pb ²⁺	0.0068	94.40	0.866	0.007	69751	0.867	0.0010	35.55	0.939
Mn ²⁺	0.0094	110.0	0.725	0.009	60348	0.642	0.0011	33.07	0.894

Para la columna empacada con la mordenita no modificada, se puede observar que el modelo de Adams-Bohart tiene el mejor grado de ajuste ($r^2 > 0.885$) a los resultados experimentales, seguido de las ecuaciones de Thomas ($r^2 > 0.767$) y Yoon-Nelson ($r^2 > 0.716$). Para la columna empacada con Fe₃O₄-mordenita, igualmente el mejor ajuste fue al modelo de Adams-Bohart ($r^2 > 0.894$), pero seguido del modelo de Yoon Nelson ($r^2 > 0.725$) y Thomas ($r^2 > 0.642$). Lo anterior sugiere

que el modelo Adams-Bohart podría usarse para predecir el avance de la adsorción de los contaminantes en los materiales y las condiciones de estudio.

7.4.1 Implicaciones del modelado por la ecuación de Thomas

Según el modelo ajustado de Thomas, el contaminante para el que se tuvo mayor capacidad de adsorción máxima (q_0) fue N-NH₄⁺, con un valor de 128130 mg/g para mordenita no modificada y de 343780 mg/g para Fe₃O₄-mordenita. Por el contrario, el contaminante para el que se tiene menor capacidad de adsorción en los materiales de estudio fue el Mn²⁺ ($q_0 = 60348$ y 28012 mg/g en la mordenita natural y en la Fe₃O₄-mordenita, respectivamente).

Respecto a los parámetros del modelo de Thomas obtenidos, se observó un aumento en el valor de q_0 (capacidad máxima de adsorción, en mg/g) calculada para todos los contaminantes de estudio (N-NH₄⁺, N-NO₃⁻, PO₄⁻³, Pb²⁺ y Mn²⁺) en la Fe₃O₄-mordenita con respecto a la adsorción en la mordenita no modificada. Cabe señalar además que, en ambos materiales, se determinó que la máxima capacidad de adsorción fue hacia N-NH₄⁺ (343 780 y 128 130 mg/g en la Fe₃O₄-mordenita y la mordenita no modificada, respectivamente). Asimismo, la menor q_0 , en ambos materiales, fue para Mn²⁺ (60 348 y 28 012 mg/g en la Fe₃O₄-mordenita y la mordenita no modificada, respectivamente). En consecuencia, el recubrimiento con Fe₃O₄ sí aumentó la capacidad máxima de adsorción de la mordenita hacia los contaminantes de estudio, lo cual representa una ventaja de la Fe₃O₄-mordenita por sobre la mordenita si se busca utilizar estos materiales en un dispositivo de la IVA. Lo mismo puede concluirse de los cambios mostrados por τ (tiempo necesario para que se agote la capacidad de adsorción de un contaminante en la columna), ya que, con la excepción del Pb²⁺, para todos los contaminantes este parámetro aumentó en la Fe₃O₄-mordenita con respecto a la mordenita. De esto se desprende que la Fe₃O₄-mordenita tendría una mayor vida útil en un sistema de infiltración de escurrimientos urbanos. Las deducciones anteriores contrastan con las conclusiones extraídas del ANOVA (§ 7.3), el cual mostró que, en lo referente a las eficiencias de remoción de los contaminantes de estudio, el recubrimiento de magnetita solo mejoró significativamente la eliminación de fosfatos.

7.4.2 Implicaciones del modelado por la ecuación de Adams-Bohart

En cuanto a los parámetros del modelo de Adams-Bohart, se calculó que la mayor capacidad de adsorción volumétrica máxima (N_0) en la mordenita sin modificar fue para Pb^{2+} (equivalente a 30.9 mg/L), mientras que para la Fe_3O_4 -mordenita fue hacia N-NH_4^+ (39.3 mg/L). La constante cinética K_{AB} de PO_4^{3-} para la mordenita natural se estimó en 0.0007 L/mg·min, lo que es comparable con lo reportado (0.00072 L/mg·min) para una columna empacada con zeolita sintética modificada térmicamente y que eliminó de modo simultáneo este anión y NH_4^+ (He et al., 2018). La K_{AB} calculada para N-NO_3^- (0.0008 L/mg·min) en la mordenita natural también es similar al calculado para una columna empacada con zeolita tipo clinoptilolita recubierta con una nanocapa de polidopamina, que correspondió a 0.000877 L/mg·min para el mismo contaminante (Gouran-Orimi et al., 2018). Sin embargo, para el N-NH_4^+ , el valor de K_{AB} de la mordenita natural (0.0015 L/mg·min) un orden de magnitud superior al calculado para una columna empacada con zeolita sintética y modificada con LaCl_3 y térmicamente (0.00012 L/mg·min) (He et al., 2017). Una discrepancia semejante se observó entre la K_{AB} del Mn^{2+} , que en la mordenita natural fue de 0.0013 L/mg·min, y el valor reportado para una columna empacada con bentonita natural que además trató Pb^{2+} , Cd^{+2} y Mg^{+2} , equivalente a 0.00035 L/mg·min (Alexander et al., 2017). Igualmente, para el Pb^{2+} se estimó un valor de K_{AB} de 0.0012 L/mg·min en la mordenita sin modificar de este trabajo, que difiere en un orden de magnitud de la estimación realizada en la investigación antes referida (0.00011 L/mg·min; Alexander et al., 2017).

En lo referente al ajuste de los datos obtenidos con la Fe_3O_4 -mordenita al modelo de Adams-Bohart, el valor de K_{AB} para el Mn^{2+} (0.0011 L/mg·min) fue muy inferior a lo reportado por un estudio de una columna empacada con zeolita tipo clinoptilolita (0.100 L/mg·min; Shavandi et al., 2012). En cambio, el valor de esta constante para la adsorción del Pb^{2+} en la Fe_3O_4 -mordenita ($K_{AB} = 0.0010$ L/mg·min) es comparable al reportado para una columna empacada con una combinación de zeolita y compost (0.00199 L/mg·min; Obiri-Nyarko et al., 2020).

Dado que, como ya se mencionó, el modelo que presentó el mejor ajuste a los datos experimentales fue el de Adams-Bohart, este fue el único que se simuló para compararlo gráficamente contra los datos experimentales. Las Figuras 7.11 y 7.12 muestran las curvas de

ruptura de los contaminantes problema (NH_4^+ , NO_3^- , PO_4^{3-} , Mn^{2+} y Pb^{2+}) para las columnas empacadas con mordenita no modificada y Fe_3O_4 -mordenita, respectivamente.

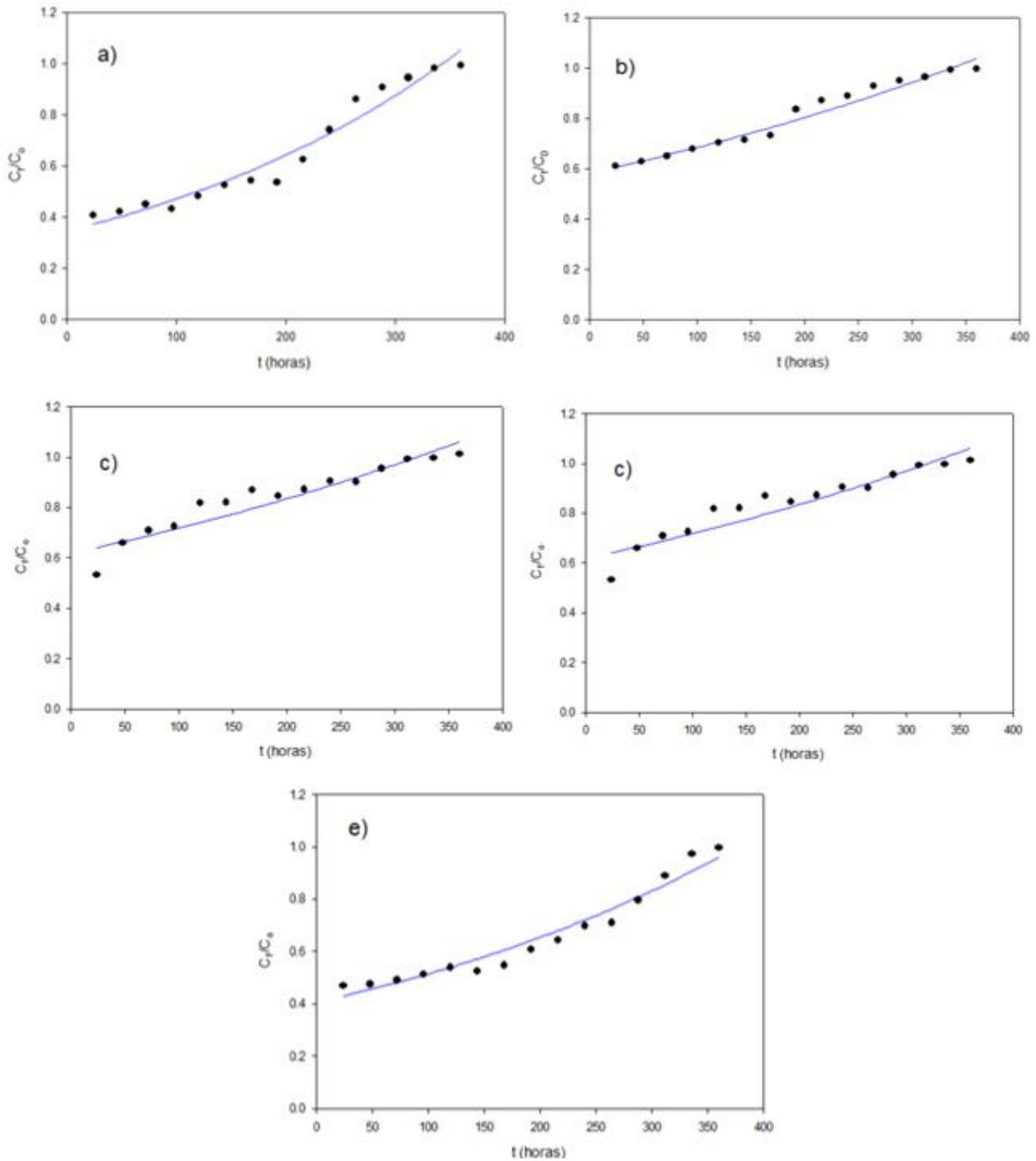


Figura 7.11 Ajuste del modelo de Adams-Bohart a las curvas de ruptura de: (a) N-NH_4^+ ; (b) N-NO_3^- ; (c) PO_4^{3-} ; (d) Mn^{2+} y (e) Pb^{2+} en la columna empacada con mordenita no modificada.

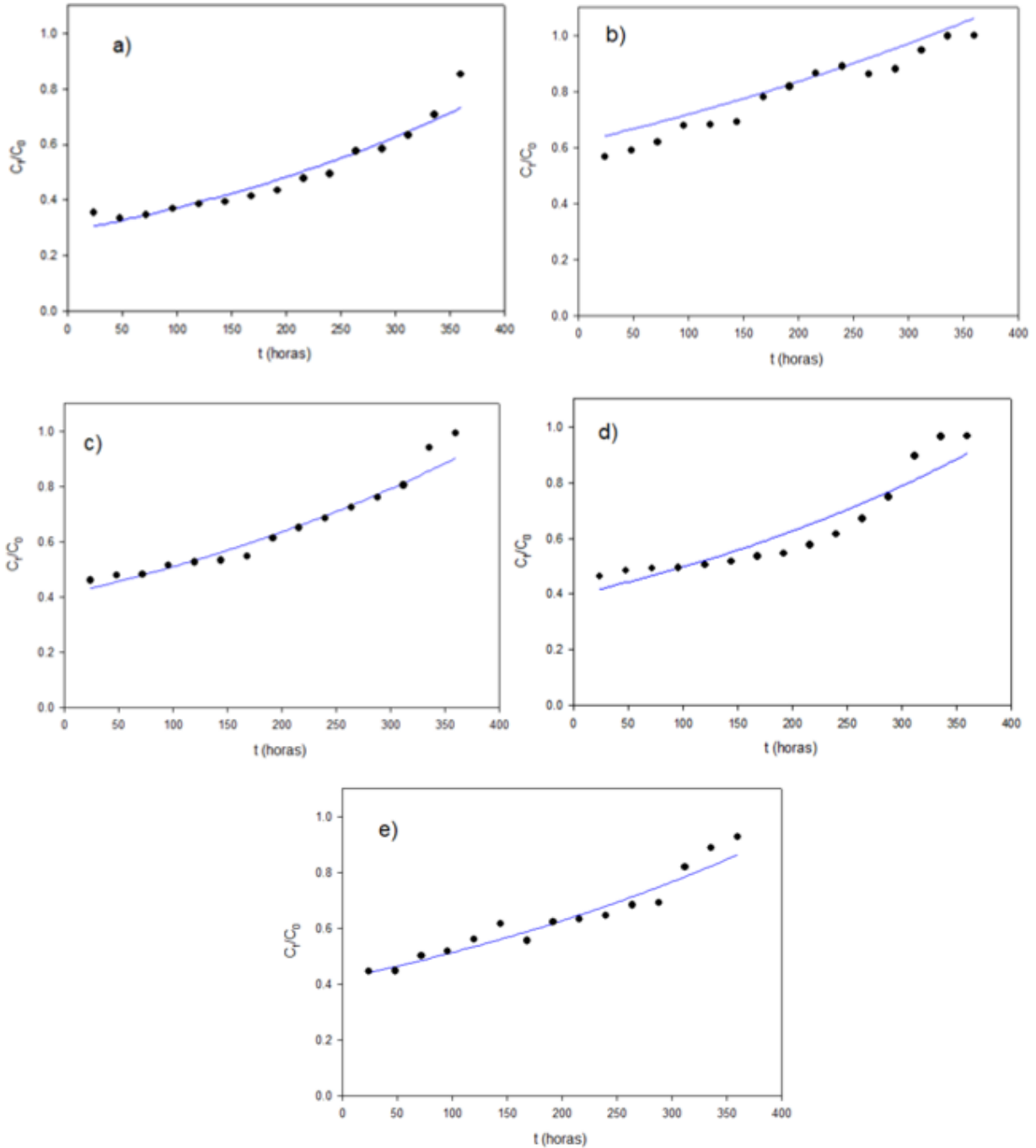


Figura 7.12 Ajuste del modelo de Adams-Bohart a las curvas de ruptura de: (a) $N-NH_4^+$; (b) $N-NO_3^-$; (c) PO_4^{3-} ; (d) Mn^{2+} y (e) Pb^{2+} en la columna empacada con Fe_3O_4 -mordenita.

En principio, los tres modelos deberían haber representado la característica forma sigmoideal de las curvas de ruptura, que puede identificarse en las Figuras 7.11 y 7.12. Sin embargo, el hecho

de que ninguna curva partiera del origen arrojó ajustes en los que, tras simularlos, la forma sigmoïdal es poco o nada perceptible.

Se realizó una prueba de χ^2 con un nivel de confianza del 95% en Minitab v. 17 (LLC, State College, Pensilvania, E.U.A.) para verificar la bondad del ajuste de las curvas de ruptura al modelo de Adams-Bohart; los resultados se presentan en la Tabla 7.6. Todos los valores de χ^2_{exp} obtenidos para mordenita y Fe_3O_4 -mordenita del modelo de Adams-Bohart son menores a χ^2_{crit} (23.684), lo cual indica que se ajustan a las curvas de ruptura.

Tabla 7.6 Resultados de la prueba de χ^2 (nivel de confianza de 95%) para el ajuste de las curvas de ruptura en la mordenita y Fe_3O_4 -mordenita al modelo de Adams-Bohart. Los valores de la χ^2_{exp} inferiores a la χ^2_{crit} ($\chi^2_{crit}= 23.684$) indican bondad de ajuste.

Contaminante	Mordenita	Fe_3O_4 -mordenita
	χ^2_{exp}	χ^2_{exp}
N-NH₄⁺	1.070	0.657
N-NO₃⁻	0.344	0.659
PO₄³⁻	0.309	0.615
Mn²⁺	0.729	0.705
Pb²⁺	0.694	0.477

7.4.3 Implicaciones del modelado por la ecuación de Yoon-Nelson

De acuerdo con los parámetros obtenidos para el modelo de Yoon-Nelson, el mayor tiempo T (en horas) fue para el N-NH₄⁺ en ambos materiales. Este tiempo es el requerido para que el 50% de los adsorbentes alcance el punto de ruptura, y fue de 115.2 h para la mordenita natural y de 181.4 para la Fe_3O_4 -mordenita. El adsorbato para el que se alcanza la ruptura en el menor tiempo es el PO₄³⁻ en la mordenita no modificada ($T = 39.5$ h), y el N-NO₃⁻ en la Fe_3O_4 -mordenita ($T = 85.92$ h).

7.5 Caracterización de los materiales

7.5.1 Materiales que no estuvieron en contacto con el AEU sintética

Cálculo del área superficial específica de la mordenita mediante adsorción de azul de metileno

A partir de los datos experimentales de la adsorción de AM en la mordenita no modificada y en la Fe_3O_4 -mordenita en ensayos *batch* (§ 6.6.1), se obtuvieron las isothermas correspondientes a cada material (Figura 7.13). Mediante linearización (Ecuación 6.7), se obtuvieron las constantes de la ecuación de Langmuir: los valores de las constantes q_{max} y b se obtuvieron a partir de la intersección y la pendiente de la gráfica lineal de C_e/q_e vs C_e , respectivamente. Estas se presentan en la Tabla 7.7, al lado de los coeficientes de correlación de Pearson y el área superficial (S , en m^2/g), calculada mediante la Ecuación 6.8.

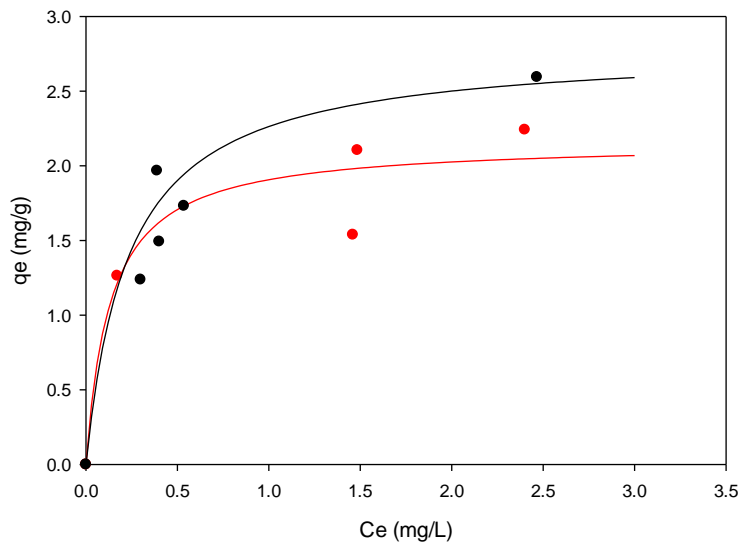


Figura 7.13 Isothermas de Langmuir para la adsorción de azul de metileno en la mordenita no modificada y la Fe_3O_4 -mordenita.

Tabla 7.7 Valores de las constantes b y q_{max} , del modelo de Langmuir para la adsorción de azul de metileno en los materiales analizados, coeficientes de correlación de Pearson (r^2) de los datos a la línea recta de la que se obtuvieron los parámetros, y áreas superficiales específicas (S) calculadas.

Material	b [L/mg]	q_{max} [mg/g]	r^2	S [m^2/g]
Mordenita no modificada	7.527	2.160	0.934	5.286
Fe_3O_4 -mordenita	4.266	2.790	0.975	6.836

El ajuste al modelo de Langmuir en general es adecuado, como indican los coeficientes de correlación de Pearson, aunque fue mejor para la Fe_3O_4 -mordenita (0.975) que para la mordenita no modificada (0.934). Por un lado, el valor de q_{max} que se obtuvo para mordenita no modificada (2.160 mg/g) es inferior a lo reportado para la adsorción de azul de metileno con una zeolita Na-Y preparada a partir de caolines egipcios locales (5.69 mg/g; El-Mekkawi et al., 2016) y para la adsorción de azul de metileno de una zeolita natural extraída de Xinyang, en China (16.37 mg/g; Han et al., 2009). Por otro lado, nuestro valor de q_{max} es superior al de la adsorción de azul de metileno de una zeolita preparada a partir de caolín ($q_{max} = 0.1543$ mg/g; Jamil et al., 2011).

El valor de la constante de Langmuir b es mayor (7.527 L/mg) para la mordenita no modificada que para la Fe_3O_4 -mordenita (4.266 L/mg); esto indica que la adsorción en monocapa de AM en la mordenita natural es mejor que sobre la Fe_3O_4 -mordenita, ya que un valor alto en la constante de Langmuir indica una alta afinidad por la unión del azul de metileno (Han et al., 2009). Además, dado que el valor de q_{max} es mayor para la Fe_3O_4 -mordenita (2.790 mg/g) que para la mordenita no modificada (2.160 mg/g), se concluye que el revestimiento de magnetita aumentó la capacidad de adsorción del AM. Esto podría explicarse por los resultados de un trabajo reciente, que analizó la adsorción de AM sobre un composito preparado a partir del depósito de nanopartículas de magnetita sobre una zeolita sintética. En el estudio se detectó la formación de complejos tales como FeCl_4^- , $\equiv\text{FeOH}$ y $\equiv\text{FeO}^-$, 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, así como con los iones OH^- generados por las condiciones alcalinas de los ensayos (Tran et al., 2021). La detección de estos complejos explica el valor más alto de q_{max} medido en la Fe_3O_4 -mordenita para AM (Bacelo et al., 2020; Loganathan et al., 2013).

A partir de los valores de q_{max} , se obtuvieron los valores del área superficial en la mordenita no modificada y la Fe_3O_4 -mordenita, los cuales fueron 5.286 y 6.836 m^2/g , respectivamente. El valor medido para la mordenita no modificada (5.286 m^2/g) es ligeramente superior al de la superficie específica que se ha reportado para una mordenita modificada con un tensioactivo (5 m^2/g ; Margeta et al., 2013). Asimismo, es inferior al encontrado para otra zeolita natural (2.90 m^2/g ; Hor et al., 2016). Por otra parte, el valor del área superficial determinada para la Fe_3O_4 -mordenita por el método del AM (6.836 m^2/g) es ligeramente menor al encontrado para una zeolita

recubierta por hierro (7.51 m²/g; Nguyen et al., 2015), y muy inferior a lo reportado para una Fe₃O₄/mordenita sintética (15-40 m² /g; Hesas et al., 2019). No obstante, debe señalarse que estos valores no se obtuvieron por el método de adsorción del AM, sino por el método BET, que es mucho más preciso.

Análisis de la cinética de adsorción del azul de metileno

Para el análisis de la cinética de azul de metileno se calculó la capacidad de adsorción en el tiempo t (q_t) de la zeolita no modificada y de la Fe₃O₄-mordenita, que se ajustó al modelo de pseudo segundo orden (Ecuación 6.9) mediante linearización. También se obtuvieron los valores simulados para q_t mediante la Ecuación 6.11. En las figuras 7.14 y 7.15 se muestran los resultados para la mordenita no modificada y la Fe₃O₄-mordenita, respectivamente. En la primera figura se observa que la velocidad máxima de adsorción ocurrió para 0.5 mg/L, con un valor de $k = 4.176$ g/mg·h, mientras que la mínima ($k = 0.017$ g/mg·h) se presentó para 6 mg/L. Respecto al coeficiente de correlación, el máximo ($r^2 = 0.999$) se presentó a 0.5 mg/L. Por otra parte, el valor máximo de q_t se identificó para una concentración de 9 mg/L de AM (2.901 mg/g), mientras que el valor mínimo fue para la concentración de 1 mg/L de AM (q_t de 0.438 mg/g).

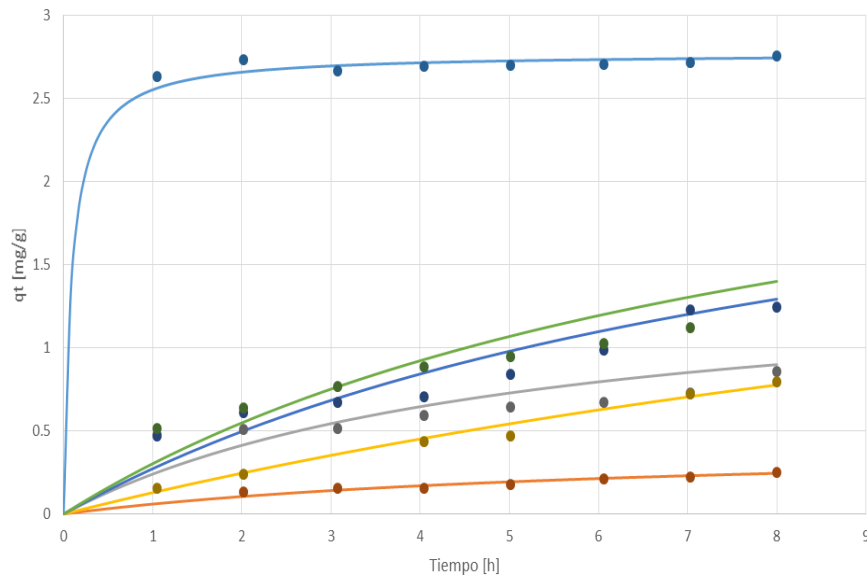


Figura 7.14 Simulación de la capacidad de adsorción de azul de metileno respecto del tiempo (q_t) con 0.3 g de mordenita no modificada y distintas concentraciones iniciales de azul de metileno: ● 0.5 mg/L, ● 1 mg/L, ● 3 mg/L, ● 6 mg/L, ● 7 mg/L y ● 9 mg/L. Los puntos representan los datos experimentales y las líneas continuas, los valores simulados.

En cuanto a la Fe_3O_4 -mordenita, se identificó que los valores de q_t máximo (2.718 mg/g) y mínimo (1.245 mg/g) se determinaron en 7 y 3 mg/L de AM, respectivamente. La constante K (g/mg. h) fue máxima con un valor de 1.591 para 3 mg/L y mínima con un valor de 0.201 para 4 mg/L. Nuevamente, el mayor coeficiente de correlación $r^2= 0.999$ se obtuvo para la cinética realizada con 5 mg/L de AM, como se muestra en la Tabla 7.8. En esta tabla se aprecia que, de modo general, las cinéticas de adsorción de AM en Fe_3O_4 -mordenita se ajustan más al modelo de pseudo segundo orden que las cinéticas realizadas con la mordenita no modificada.

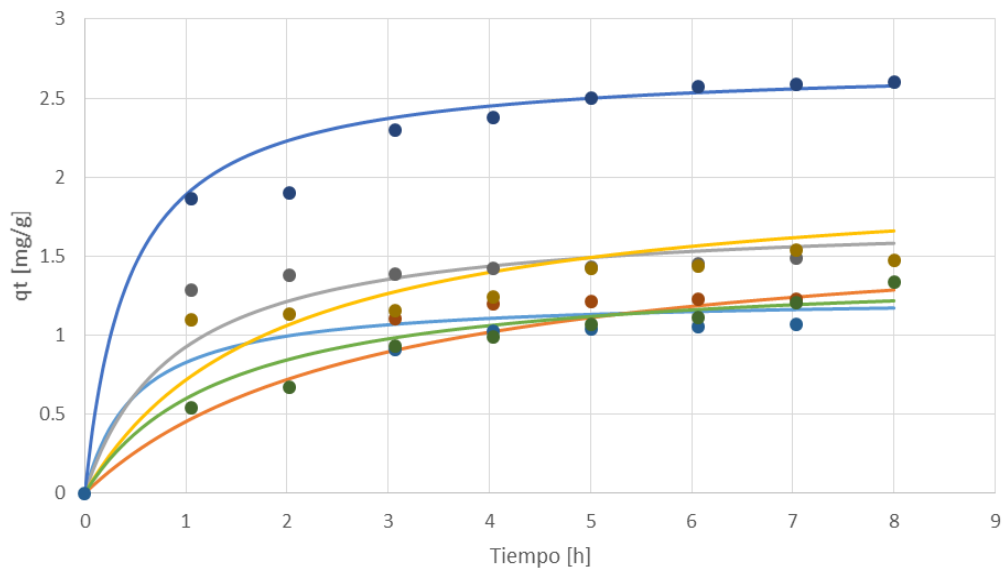


Figura 7.15 Simulación de la capacidad de adsorción de azul de metileno respecto del tiempo (q_t) con 0.3 g de Fe_3O_4 -mordenita y distintas concentraciones iniciales de azul de metileno: ● 3 mg/L, ● 4 mg/L, ● 5 mg/L, ● 6 mg/L, ● 7 mg/L y ● 9 mg/L. Los puntos representan los datos experimentales y las líneas continuas, los valores simulados.

Tabla 7.8 Valores de las constantes q_t y k , del modelo de pseudo segundo orden ajustado a la adsorción de azul de metileno (AM) en los materiales analizados, y los correspondientes coeficientes de correlación de Pearson (r^2).

Material	Concentración inicial de AM [mg/L]	q_t [mg AM/g]	k [g/mg AM·h]	r^2
Mordenita no modificada	0.5	2.774	4.176	0.999
	1	0.438	0.359	0.983
	3	1.477	0.131	0.955
	6	2.777	0.017	0.923
	7	2.775	0.039	0.913
	9	2.901	0.040	0.923
Fe ₃ O ₄ -mordenita	3	1.245	1.591	0.995
	4	1.743	0.201	0.993
	5	1.759	0.631	0.999
	6	2.043	0.264	0.981
	7	2.718	0.837	0.992
	9	1.427	0.506	0.998

pH y capacidad de intercambio catiónico (CIC)

Los valores de pH medidos para determinar la CIC de la mordenita no modificada y la Fe₃O₄-mordenita fueron alcalinos. Por un lado, el pH de mordenita no modificada fue de 9, el cual fue mayor a los reportados por la bibliografía para otras mordenitas naturales (7.3 – 8.4; Idrus et al., 2008; Munthali et al., 2014; Stamatakis et al., 2017). Por otro lado, el pH de la Fe₃O₄-mordenita fue de 8.6, que es superior al determinado para una zeolita tipo clinoptilolita recubierta con óxido férrico hidratado (7.37; Sloan et al., 2019) y para una mordenita sintetizada a partir de diatomita Wako y recubierta por magnetita (pH <8; Yamada et al., 2015).

La capacidad de intercambio catiónico (CIC) para la mordenita natural fue 2 Cmol/kg. Se esperaba que este valor disminuyera en la Fe₃O₄-mordenita por el recubrimiento de los sitios de intercambio de la zeolita con la magnetita; sin embargo, en este material se determinó una CIC de 2.4 Cmol/kg. El valor medido en la mordenita sin modificar (de 2 Cmol/kg) es similar a la CIC determinada para otras mordenitas naturales, para las que se han determinado valores entre

1.65 y 2.29 (Sarioglu, 2005; Sprynskyy et al., 2015). Sin embargo, es significativamente inferior al que se evalúa en zeolitas sintéticas; por ejemplo, para una sintetizada a partir de cenizas volantes, se encontró una CIC de 152.2 Cmol/kg (Fungaro et al., 2009). Asimismo, el valor de la CIC de la Fe_3O_4 -mordenita de nuestro estudio (2.4 Cmol/kg) es inferior al de una mordenita sintética recubierta con magnetita (180-210 Cmol/kg; Aono et al., 2016), y al de una mordenita sintetizada a partir de diatomita Wako y recubierta por magnetita (172 Cmol/kg; Yamada et al., 2015); sin embargo, es similar al de una mordenita natural modificada con un tensioactivo (2.3 Cmol/kg; Margeta et al., 2013).

Análisis por SEM y EDS

Los materiales que se analizaron por esta técnica fueron la mordenita no modificada, la Fe_3O_4 -mordenita y la Fe_3O_4 ; en esta sección se presentarán los resultados con los materiales que no estuvieron en contacto con el AEU sintética. La imagen SEM-EDS de la mordenita no modificada se muestra en la Figura 7.16. Este análisis arrojó O (66.51%), Na en forma de albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$; 0.56%), Al en forma de Al_2O_3 (5.94%), Si en forma de SiO_2 (20.12%) y K (2.90). Así también, se obtuvieron los patrones de mapeo elemental EDS, que se muestran en la Figura 7.17.

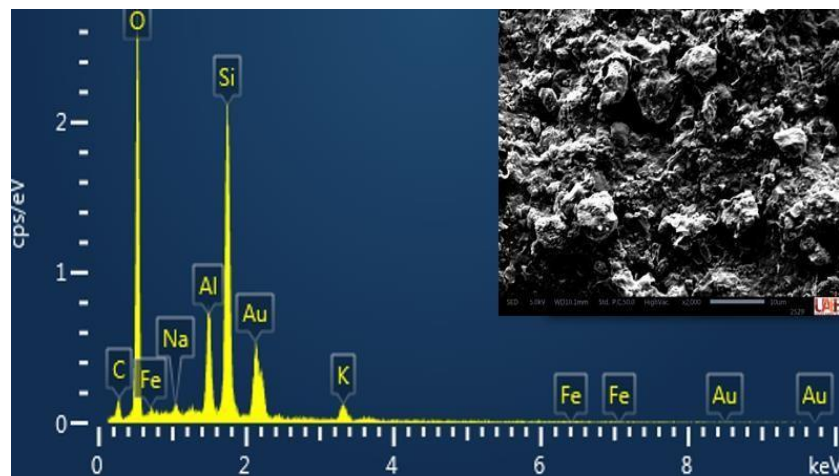


Figura 7.16. Espectro EDS de la mordenita no modificada sin contacto con el AEU sintética.

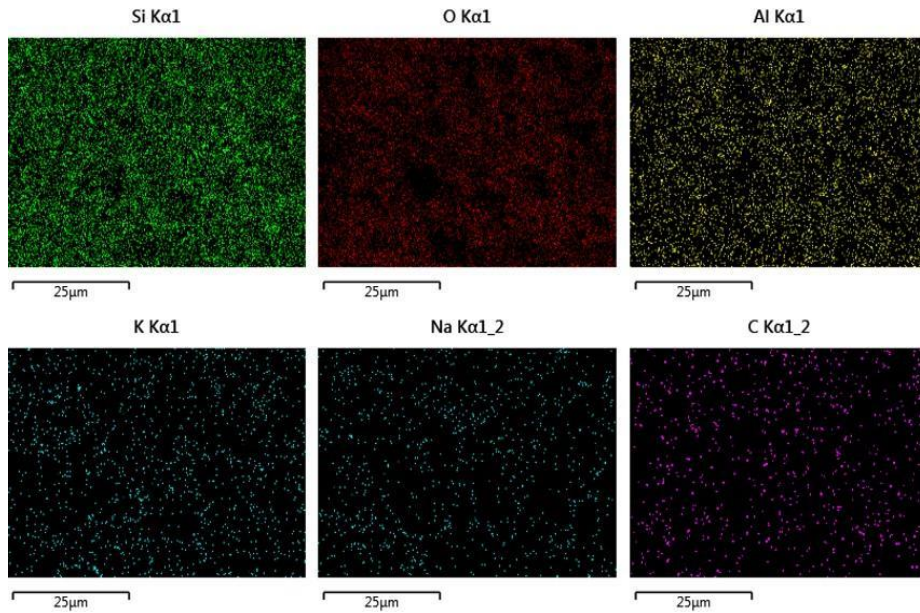


Figura 7.17. Mapeo elemental EDS de mordenita no modificada sin contacto por el AEU sintética.

Se analizó la semejanza de las imágenes SEM de la mordenita no modificada de nuestro estudio y la de otra mordenita natural reportada en la bibliografía (Gilbert y Mosset, 1998). Ambas imágenes se presentan en la Figura 7.18, en donde se aprecia la superficie amorfa de la zeolita.

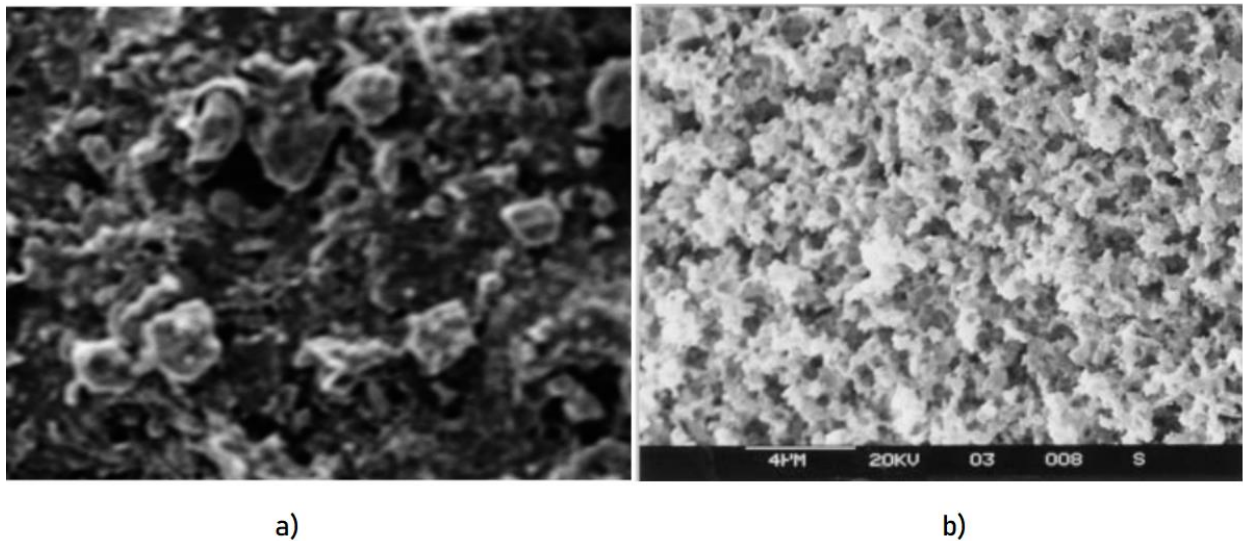


Figura 7.18. Micrografías SEM de a) una mordenita natural (Gilbert y Mosset 1998) y b) la mordenita natural de este proyecto.

Los resultados del análisis SEM-EDS para Fe_3O_4 -mordenita son los siguientes: O (27.59%), Na en forma de albita $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (19.41%), Al en forma de Al_2O_3 (0.62%), Si en forma de SiO_2 (1.10%), S

en forma de FeS_2 (12.40%), Fe (76.90%) (Figura 7.19). También se muestran los patrones de mapeo elemental de la Fe_3O_4 -mordenita (Figura 7.20). Ahí se confirma que el material, en su conjunto, consta de elementos tales como Si, Fe, Al, O y Na, y que el elemento Fe está distribuido de manera relativamente homogénea. Esto corrobora el recubrimiento exitoso de la zeolita mordenita con Fe_3O_4 .

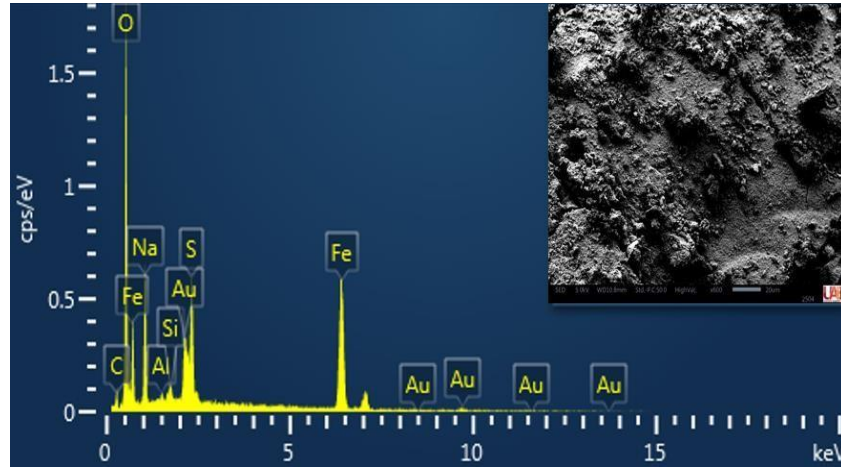


Figura 7.19. Espectro EDS de la Fe_3O_4 -mordenita sin contacto con el AEU sintética.

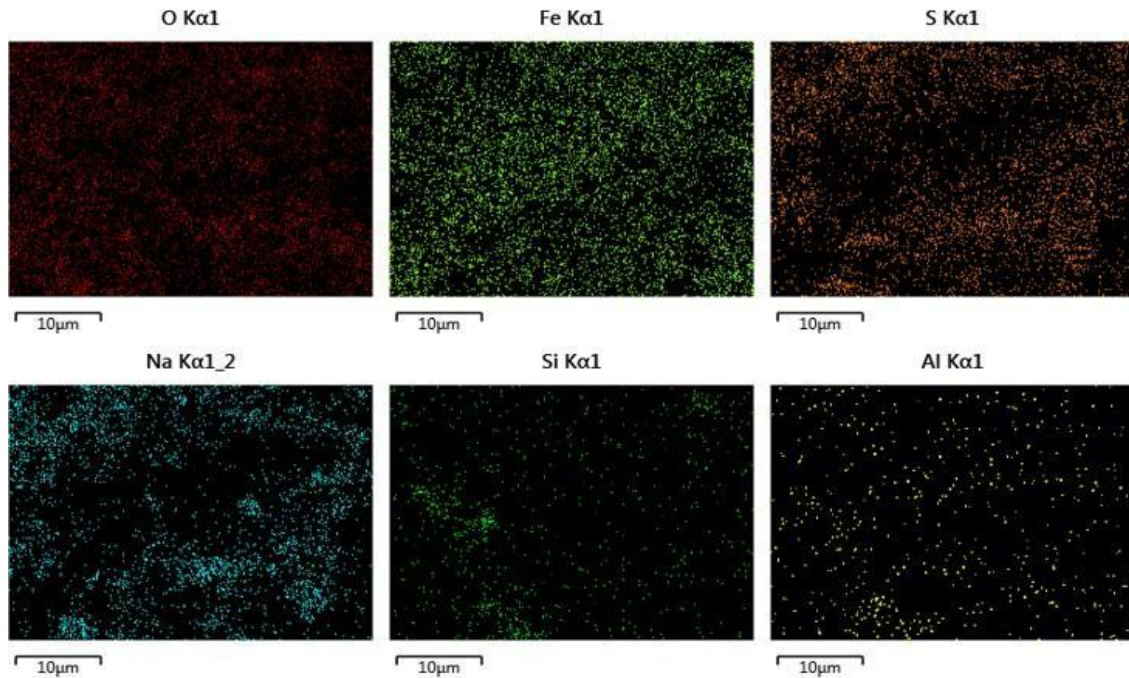


Figura 7.20. Mapeo elemental EDS de la Fe_3O_4 -mordenita sin contacto con el AEU sintética.

Una de las micrográficas obtenidas se comparó con lo publicado para una zeolita recubierta de óxido de hierro que se sintetizó por coprecipitación sobre la zeolita (Hesas et al., 2019). La comparación se muestra en la Figura 7.21, en la que se aprecia la semejanza en las rugosidades de las superficies de los materiales que, a decir de los autores del estudio referido, fue crucial en su eficacia para remover DQO, DBO₅ y turbidez de aguas residuales.

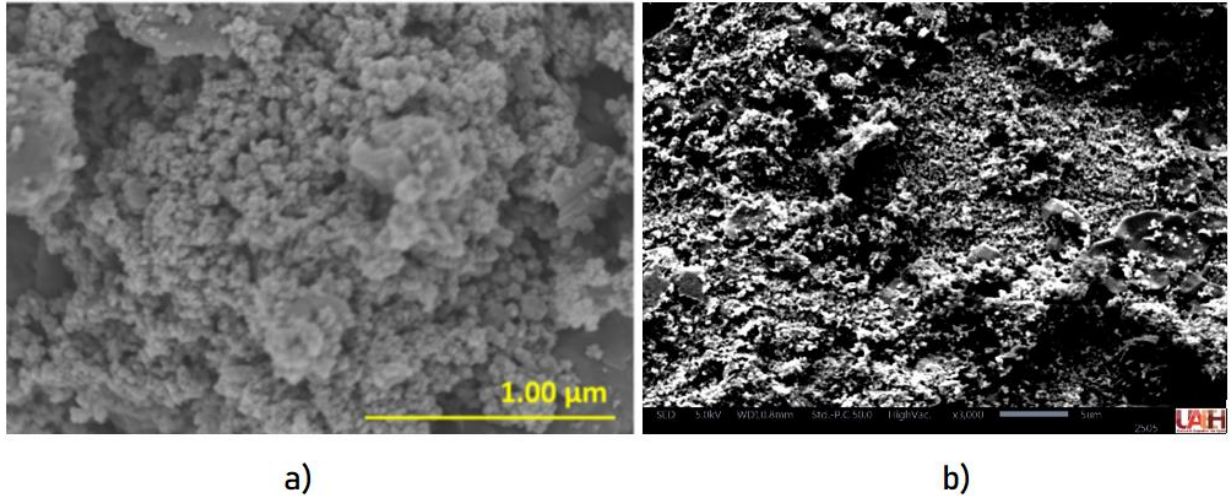


Figura 7.21 Micrográficas SEM de la Fe₃O₄-mordenita obtenida a) por Hesas et al., 2019) y b) en este proyecto.

El análisis SEM de la magnetita Fe₃O₄ se muestra en la Figura 7.22, el cual indicó la presencia mayoritaria de O (59.73%), Fe (33.59%), y Na (1.89%), lo cual coincide con el hecho de que la mordenita es una zeolita sódica. Los patrones de mapeo elemental se muestran en la Figura 7.23.

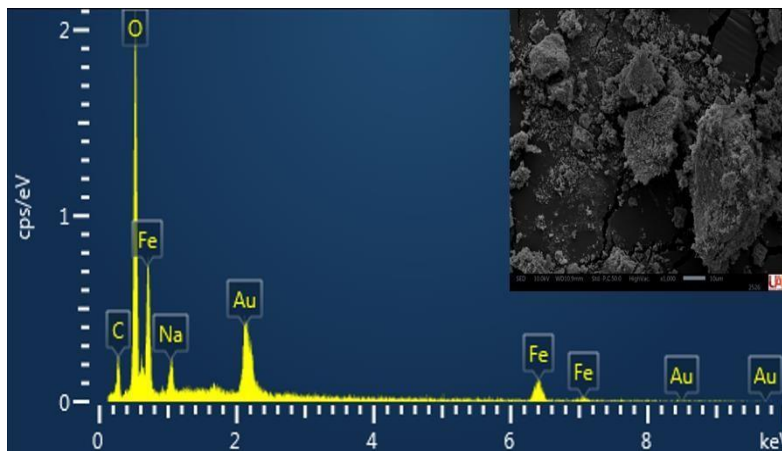


Figura 7.22. Espectro EDS de Fe₃O₄ sin contacto con el AEU sintética.

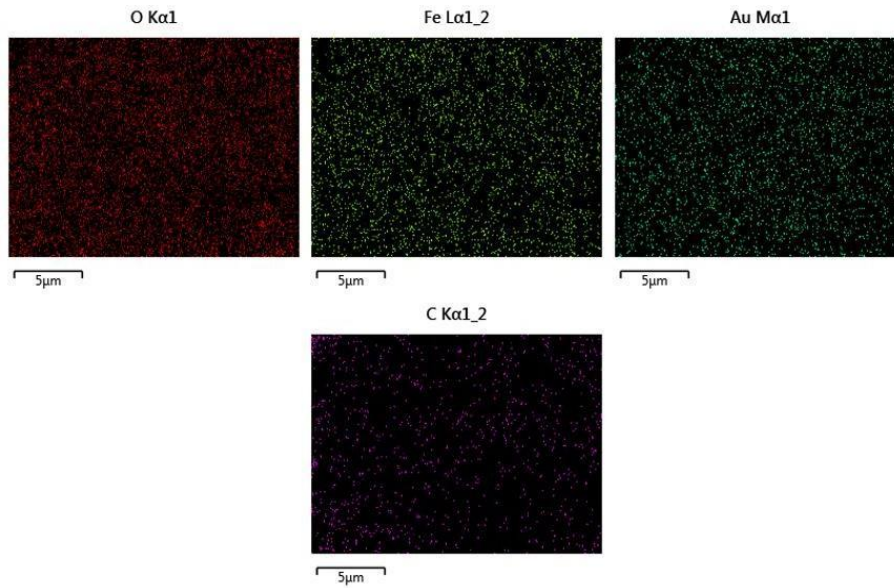


Figura 7.23. Mapeo elemental EDS de Fe_3O_4 sin contacto con el AEU sintética.

La Figura 7.24 muestra que la superficie de la magnetita obtenida en este proyecto es muy semejante a la reportada en otro estudio (Iconaru et al., 2015), debido a que ambos materiales se obtuvieron por el mismo método de coprecipitación química. En las micrografías SEM aparecen pequeñas partículas de Fe_3O_4 , así como aglomeraciones de éstas, lo cual sin duda contribuye a su alta área superficial ($15.28 \text{ m}^2/\text{g}$) (Gallo-González y Vázquez-Rodríguez, 2021).

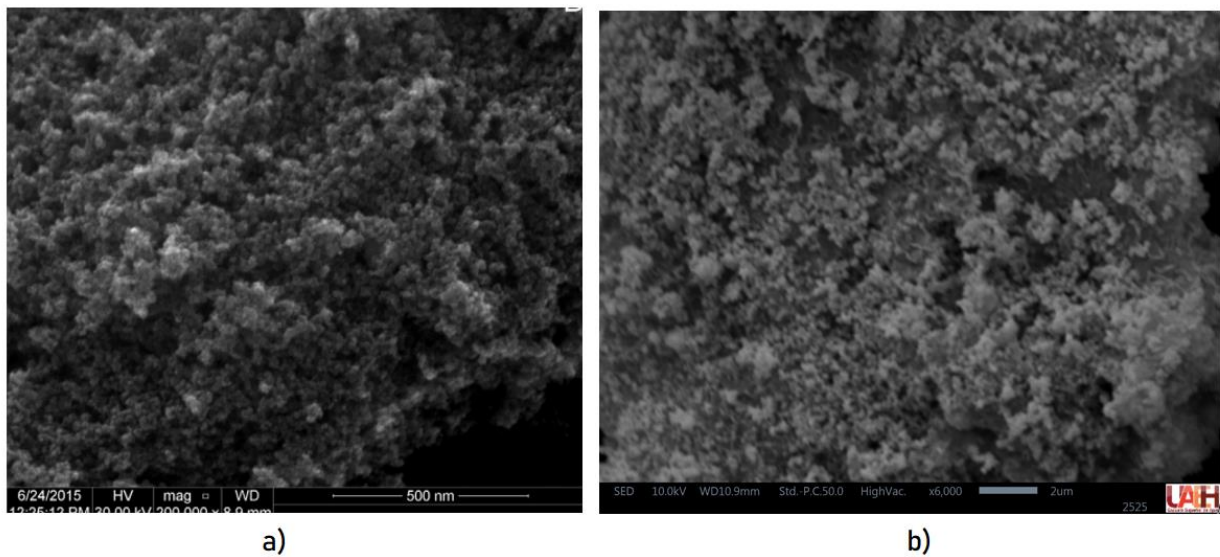


Figura 7.24 Micrografías SEM de la Fe_3O_4 obtenida a) por Iconaru et al. (2015) y b) en este proyecto.

7.5.2 Materiales que estuvieron en contacto con el AEU sintética

Análisis SEM-EDS

Tras el uso de la mordenita no modificada y la Fe_3O_4 -mordenita en las columnas empacadas durante 15 ciclos de tratamiento del AEU sintética, se tomaron muestras que se analizaron por esta técnica. Los resultados del análisis EDS de la mordenita no modificada (Figura 7.25) mostraron una alta composición de O, con un promedio de 48.33 - 51.02%, Si de 25.28 - 25.96% y Al de 8.97 - 12.97%. También se detectaron N, Mn, P y Pb, con abundancias promedio de 0.75 - 0.82%, 0.02 - 0.10%, 0.12 - 0.14% y 0.11 - 0.09%, respectivamente, como resultado del tratamiento del AEU realizado en la columna empacada. Los patrones de mapeo elemental se muestran en la Figura 7.26.

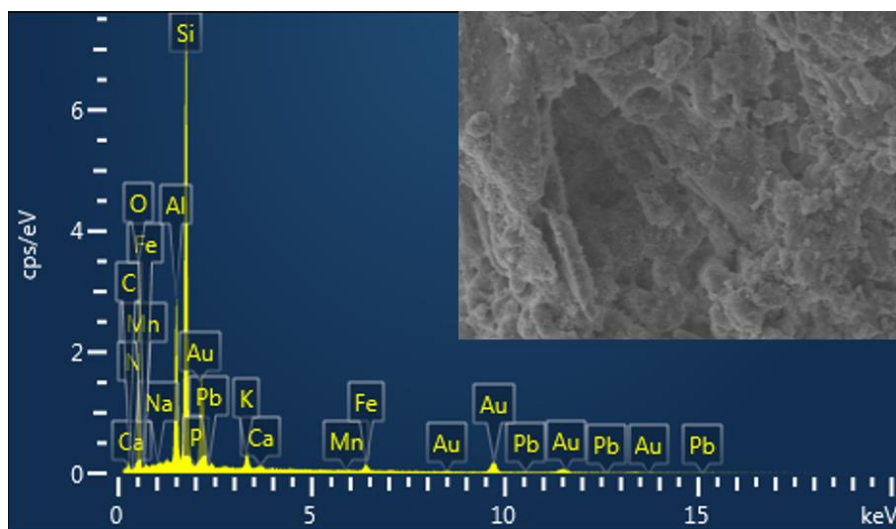


Figura 7.25 Espectro EDS de la mordenita no modificada tras haber estado en contacto con agua de escorrentía sintética por 15 ciclos de alimentación en la columna empacada.

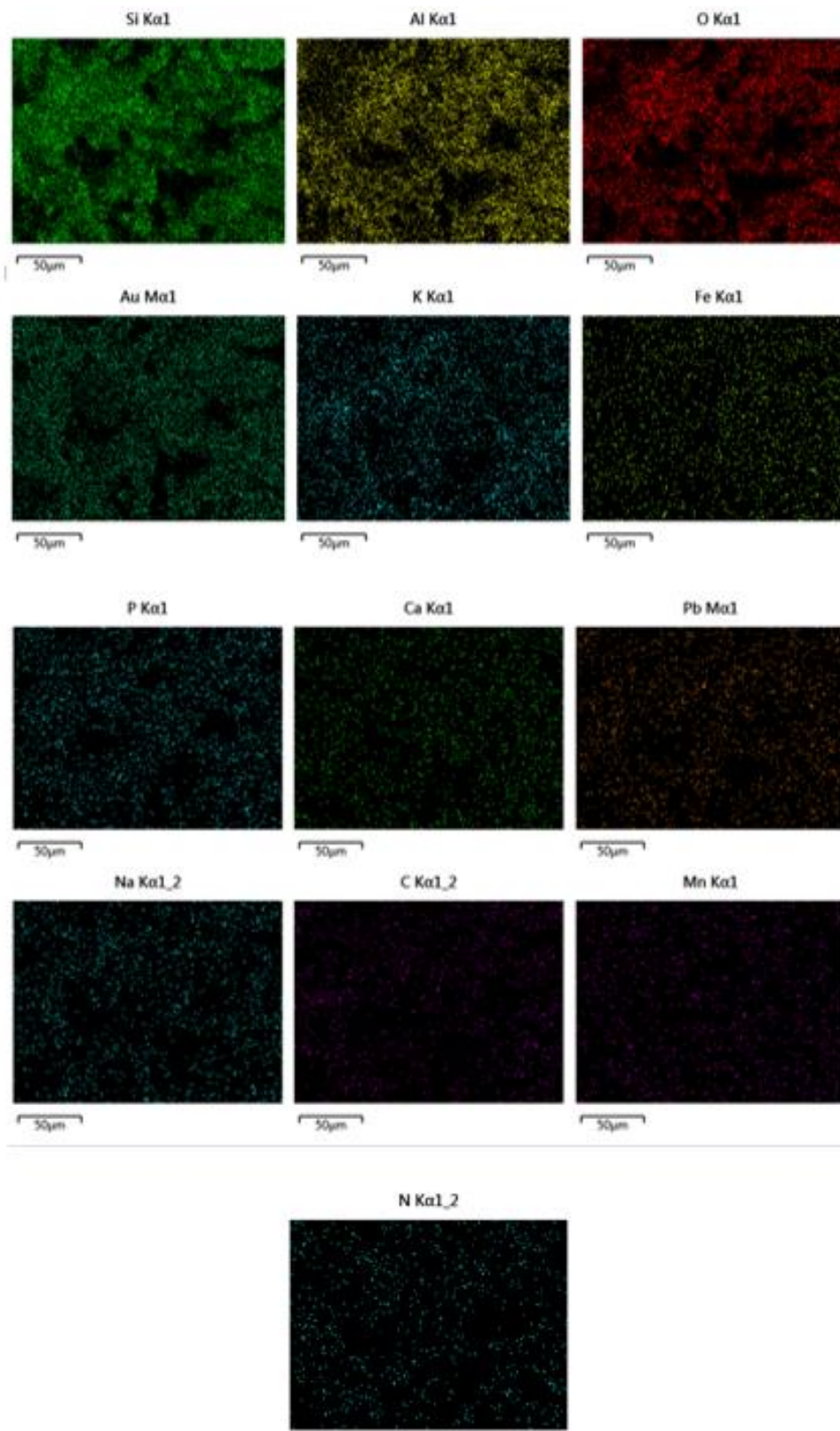


Figura 7.26 Mapeo elemental EDS de la mordenita no modificada tras haber estado en contacto con agua de escorrentía sintética por 15 ciclos de alimentación en la columna empacada.

El análisis EDS de la superficie de la Fe_3O_4 -mordenita que recibió 15 ciclos de alimentación de AEU sintética se muestra en la Figura 7.27. Estos resultados indicaron que tiene mayor índice de oxígeno, con el 41.96 %, seguido de hierro con el 19.48 % y silicio con el 16.85 %. Al mismo tiempo, mostró que el material absorbente había retenido los contaminantes problema: el N con 1.66 %, P 0.15 %, Mn 0.91% y Pb 0.46%. El mapeo elemental EDS se muestra en la Figura 7.29.

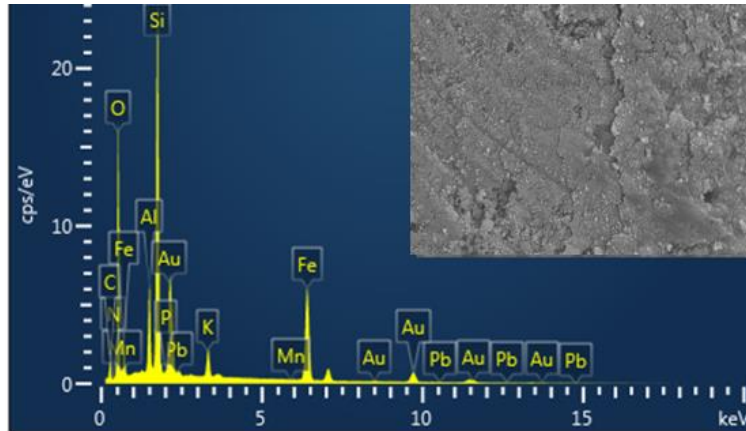
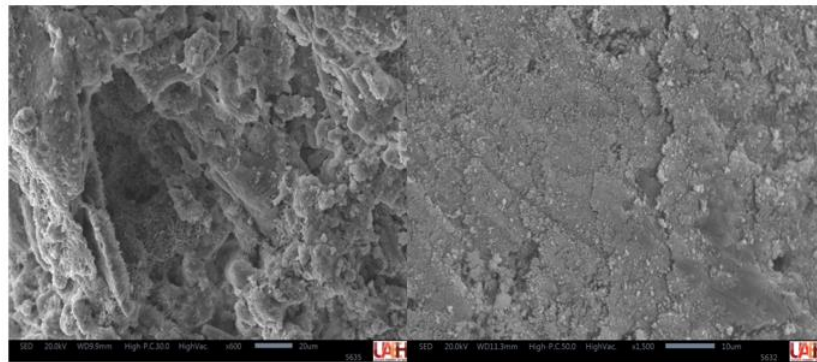


Figura 7.27 Espectro EDS de la Fe_3O_4 -mordenita tras haber estado en contacto con agua de escurrentía sintética por 15 ciclos de alimentación en la columna empacada.

En la Figura 7.28 se muestran las micrografías de la mordenita no modificada y la Fe_3O_4 -mordenita. Ahí se destaca que en la superficie de la mordenita no modificada, se desarrollaron hongos en forma de hifas en la superficie del material.



a)

b)

Figura 7.28 Micrografías SEM de a) la mordenita no modificada y b) la Fe_3O_4 -mordenita tras haber estado en contacto con agua de escurrentía sintética por 15 ciclos de alimentación en las columnas empacadas.

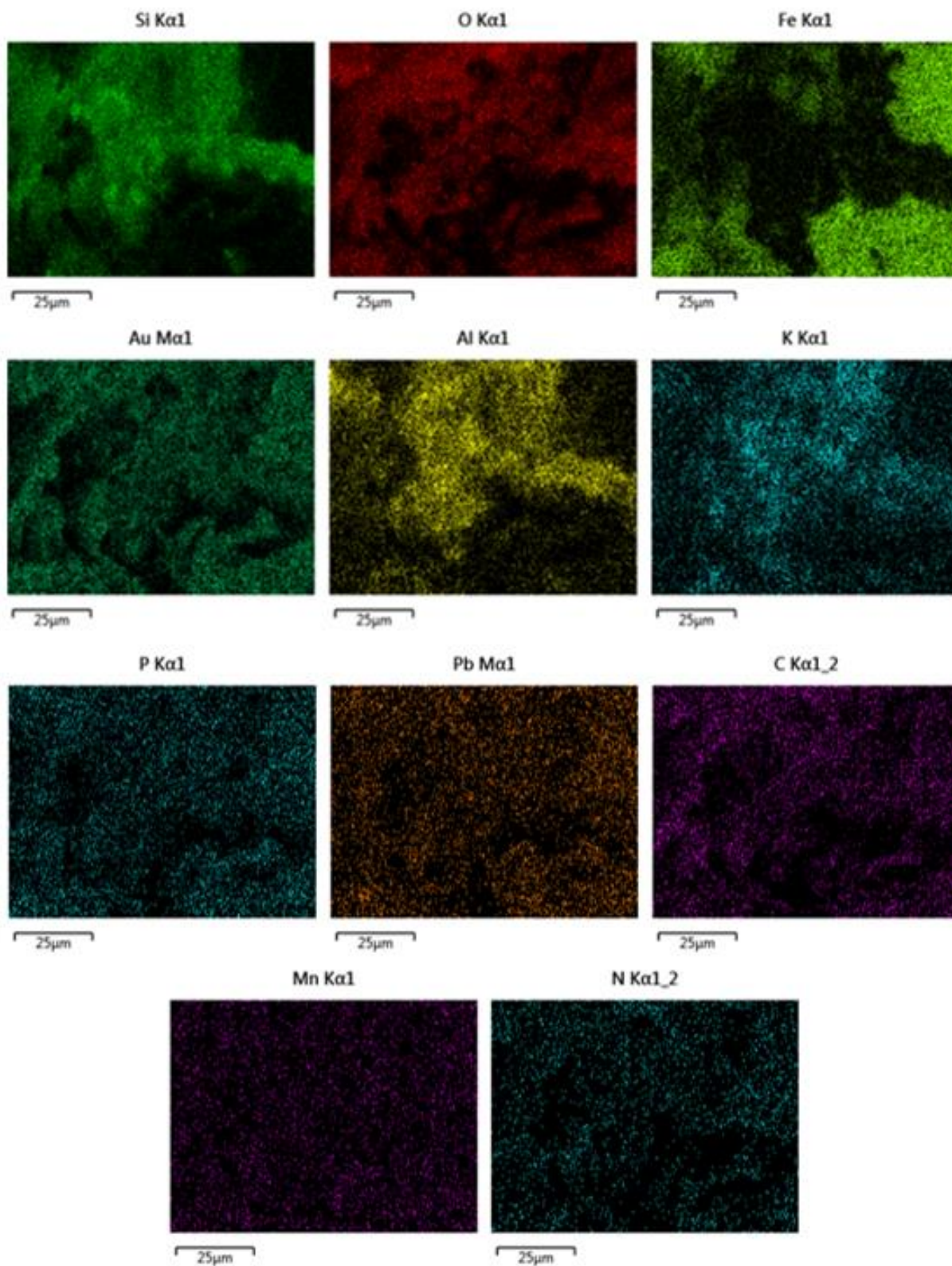


Figura 7.29. Mapeo elemental EDS de la Fe₃O₄-mordenita tras haber estado en contacto con agua de escorrentía sintética por 15 ciclos de alimentación en la columna empacada.

8 Conclusiones y perspectivas

Se investigó la eficacia de mordenita sin modificar y Fe_3O_4 -mordenita como materiales para eliminar N-NH_4^+ , N-NO_3^- , PO_4^{3-} , Mn^{2+} y Pb^{2+} de agua escorrentía urbana sintética en columnas empacadas. Los datos experimentales mostraron que el mayor índice de remoción en mordenita sin modificar y Fe_3O_4 -mordenita fue en el siguiente orden: $\text{N-NH}_4^+ > \text{Mn}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{PO}_4^{3-} > \text{N-NO}_3^-$. De acuerdo con el análisis de varianza, la mordenita y la Fe_3O_4 -mordenita mostraron el mismo desempeño en lo referente a la remoción de N-NH_4^+ , N-NO_3^- , Mn^{2+} y Pb^{2+} del agua de escorrentía sintética. En contraste, los aniones PO_4^{3-} sí se removieron con una eficiencia significativamente diferente en la columna empacada con Fe_3O_4 -mordenita con respecto a la columna empacada con la zeolita no modificada.

Los modelos de Thomas, Adams Bohart y Yoon-Nelson ayudaron a modelar las curvas de ruptura obtenidas bajo las mismas condiciones experimentales para los contaminantes antes mencionados. El mejor ajuste se consiguió con el modelo de Adams-Bohart. Gracias al modelo de Thomas, se encontró que la capacidad máxima de adsorción (q_0) de todos los contaminantes de estudio aumentó gracias al recubrimiento con magnetita, en comparación con la mordenita sin modificar. En parte, esto podría deberse a que el recubrimiento con magnetita aumentó el área superficial de la mordenita, y con ello el número de sitios disponibles para la adsorción de los contaminantes problema.

Por consiguiente, la mordenita sin modificar y la Fe_3O_4 -mordenita removieron a los contaminantes de estudio en un sistema multicomponente, lo cual hace prometedor su uso en sistemas IVA basados en la infiltración. La Fe_3O_4 -mordenita presentó mayores capacidades máximas hacia los contaminantes de estudio que la mordenita natural, así como mayores tiempos para el agotamiento del material (con la excepción del Pb^{2+}), lo cual indica que la Fe_3O_4 -mordenita tendría una mayor vida útil en un sistema de infiltración de escorrentías urbanas.

La principal perspectiva de este trabajo es la evaluación de la Fe_3O_4 -mordenita en aguas de escorrentía reales, en un sistema a mayor escala y durante periodos más prolongados, o al menos superiores a los predichos por los tiempos (T) requeridos para que el adsorbente penetre al 50 % del modelo de Yoon-Nelson.

9 Bibliografía

- Abdelrasoul, A., Zhang, H., Cheng, C. H., Doan, H. (2017). Applications of molecular simulations for separation and adsorption in zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, 242, 294-348.
- Abedi, T., Mojiri, A. (2019). Constructed wetland modified by biochar/zeolite addition for enhanced wastewater treatment. *Environmental Technology & Innovation*, 16, 100472.
- Aguado, J., Serrano, D. P., Peral, A. (2008). Catalytic cracking of polyethylene over zeolite mordenite with enhanced textural properties. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 85(1-2), 352-358.
- Alexander, J. A., Surajudeen, A., Aliyu, E. N. U., Omeiza, A. U., Zaini, M. A. A. (2017). Multi-metals column adsorption of lead (II), cadmium (II) and manganese (II) onto natural bentonite clay. *Water Science and Technology*, 76(8), 2232-2241.
- Alshameri, A., Ibrahim, A., Assabri, A. M., Lei, X., Wang, H., Yan, C. (2014). The investigation into the ammonium removal performance of Yemeni natural zeolite: Modification, ion exchange mechanism, and thermodynamics. *Powder Technology*, 258, 20-31.
- Aly, A. A., Hasan, Y. N., Al-Farraj, A. S. (2014). Olive mill wastewater treatment using a simple zeolite-based low-cost method. *Journal of Environmental Management*, 145, 341-348.
- An, Q., Li, Z., Zhou, Y., Meng, F., Zhao, B., Miao, Y., Deng, S. (2021). Ammonium removal from groundwater using peanut shell based modified biochar: mechanism analysis and column experiments. *Journal of Water Process Engineering*, 43, 102219.
- Aono, H., Kaji, N., Itagaki, Y., Johan, E., Matsue, N. (2016). Synthesis of mordenite and its composite material using chemical reagents for Cs decontamination. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 124(5), 617-623.
- APHA (2012). *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 22nd edition. American Public Health Association/American Water Works.
- Ávila, J. P., Canul, R. P., Sansores, A. C. (2002). Análisis del ciclo del nitrógeno en el medio ambiente con relación al agua subterránea y su efecto en los seres vivos. *Ingeniería*, 6(3), 73-81.
- Bacelo, H., Pintor, A. M., Santos, S. C., Boaventura, R. A., Botelho, C. M. (2020). Performance and prospects of different adsorbents for phosphorus uptake and recovery from water. *Chemical Engineering Journal*, 381, 122566.

- Bai, Y., Li, Y., Zhang, R., Zhao, N., Zeng, X. (2019). Comprehensive performance evaluation system based on environmental and economic benefits for optimal allocation of LID facilities. *Water*, 11(2), 341.
- Berretta, C., Aiello, A., Jensen, H. S., Tillotson, M. R., Boxall, A., Stovin, V. (2018). Influence of design and media amendments on the performance of stormwater biofilters. In *Proceedings of the Institution of Civil Engineers-Water Management*, 171(2), 87-98.
- Bertholini, M. G. (2016). *Innovative applications of natural zeolite*. Queensland University of Technology.
- Bhateria, R., Singh, R. (2019). A review on nanotechnological application of magnetic iron oxides for heavy metal removal. *Journal of Water Process Engineering*, 31, 100845.
- Bhushan-Tewari, B., Ostwald-Thornton, 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.
- Blaney, L. (2007). Magnetite (Fe₃O₄): Properties, synthesis, and applications. *Lehigh Review* 5 (15), 33-81.
- Blesa, M. A., Weisz, A. D., Morando, P. J., Salfity, J. A., Magaz, G. E., Regazzoni, A. E. (2000). The interaction of metal oxide surfaces with complexing agents dissolved in water. *Coordination Chemistry Reviews*, 196(1), 31-63.
- Borris, M., Österlund, H., Marsalek, J., Viklander, M. (2016). Contribution of coarse particles from road surfaces to dissolved and particle-bound heavy metal loads in runoff: a laboratory leaching study with synthetic stormwater. *Science of the Total Environment*, 573, 212-221.
- Delkash, M., Ebrazi-Bakhshayesh, B., Kazemian, H. (2015) Using zeolitic adsorbents to cleanup special wastewater streams: A review. *Microporous and Mesoporous Materials* 214, 224-241.
- Dimirkou, A., Doula, M. K. (2008). Use of clinoptilolite and an Fe-overexchanged clinoptilolite in Zn²⁺ and Mn²⁺ removal from drinking water. *Desalination*, 224(1-3), 280-292.
- Ding, Z., Hu, X., Morales, V. L., Gao, B. (2014). Filtration and transport of heavy metals in graphene oxide enabled sand columns. *Chemical Engineering Journal*, 257, 248-252.
- Dotto (2017) Adsorption Kinetics in Liquid Phase: Modeling for Discontinuous and Continuous Systems. En: *Adsorption processes for water treatment and purification* (Bonilla-Petriciolet A., Mendoza-Castillo D., Reynel-Ávila H., eds). Springer, Cham, pp. 66-67.
- Eckart, K., McPhee, Z., Bolisetti, T. (2017). Performance and implementation of low impact development–

- A review. *Science of the Total Environment*, 607, 413-432.
- Ekanayake, D., Loganathan, P., Johir, M. A. H., Kandasamy, J., Vigneswaran, S. (2021). Enhanced Removal of Nutrients, Heavy Metals, and PAH from Synthetic Stormwater by Incorporating Different Adsorbents into a Filter Media. *Water, Air, & Soil Pollution*, 232(3), 1-12.
- El Haouti, R., Anfar, Z., Et-Taleb, S., Benafqir, M., Lhanafi, S., El Alem, N. (2018). Removal of heavy metals and organic pollutants by a sand rich in iron oxide. *Euro-Mediterranean Journal for Environmental Integration*, 3(1), 1-11.
- El-Mekkawi, D. M., Ibrahim, F. A., Selim, M. M. (2016). Removal of methylene blue from water using zeolites prepared from Egyptian kaolins collected from different sources. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(2), 1417-1422.
- Eren, E. (2009). Removal of lead ions by Unye (Turkey) bentonite in iron and magnesium oxide-coated forms. *Journal of Hazardous Materials*, 165(1-3), 63-70.
- Feng, X., Wang, X., Chen, Z., Chen, J. (2019). Nitrogen removal from iron oxide red wastewater via partial nitrification-Anammox based on two-stage zeolite biological aerated filter. *Bioresource Technology*, 279, 17-24.
- Fulazzaky, M. A. (2011). Determining the resistance of mass transfer for adsorption of the surfactants onto granular activated carbons from hydrodynamic column. *Chemical Engineering Journal*, 166(3), 832-840.
- Fungaro, D. A., Bruno, M., Grosche, L. C. (2009). Adsorption and kinetic studies of methylene blue on zeolite synthesized from fly ash. *Desalination and Water Treatment*, 2(1-3), 231-239.
- Gallo-González, A. K., Vázquez-Rodríguez, G. A. (2021). Recubrimiento de mordenita con magnetita para incrementar su capacidad de descontaminación de agua de escorrentía urbana. *RINDERESU*, 5(2).
- Gallo-González, A. K. (2021). *Modificación de mordenita para incrementar su capacidad de descontaminación de aguas de escorrentía urbana*. Tesis de maestría, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.
- Geankoplis, C. (2006). *Procesos de transporte y principios de procesos de separación*, 4ª edición. Editorial Patria, México, pp. 773-783.
- Gilbert, J. E., Mosset, A. (1998). Large crystals of mordenite and MFI zeolites. *Materials Research Bulletin*, 33(7), 997-1003.

- Goldmann, G. A. (2018). *Determinación de la distribución de la porosidad en rocas mediante resistividad eléctrica*. Tesis doctoral, Universidad Nacional de Cuyo.
- Gouran-Orimi, R., Mirzayi, B., Nematollahzadeh, A., Tardast, A. (2018). Competitive adsorption of nitrate in fixed-bed column packed with bio-inspired polydopamine coated zeolite. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(2), 2232-2240.
- Guarino-Bertholini, M. (2016). *Innovative applications of natural zeolites*. Doctoral dissertation, Queensland University of Technology.
- Gülbaz, S., Kazezyılmaz-Alhan, C. M. (2017). Experimental investigation on hydrologic performance of LID with rainfall-watershed-bioretenion system. *Journal of Hydrologic Engineering*, 22(1), D4016003.
- Haile, T. M., Fuerhacker, M. (2018). Simultaneous adsorption of heavy metals from roadway stormwater runoff using different filter media in column studies. *Water*, 10(9), 1160.
- Han, R., Zou, L., Zhao, X., Xu, Y., Xu, F., Li, Y., Wang, Y. (2009). Characterization and properties of iron oxide-coated zeolite as adsorbent for removal of copper (II) from solution in fixed bed column. *Chemical Engineering Journal*, 149(1-3), 123-131.
- Haouti, R. E., Anfar, Z., Et-Taleb, S., Benafqir, M., Lhanafi, S., Alem, N. E. (2018). Removal of heavy metals and organic pollutants by a sand rich in iron oxide. *Euro-Mediterranean Journal for Environmental Integration*, 3, 1-11.
- He, Y., Lin, H., Dong, Y., Li, B., Wang, L., Chu, S., Liu, J. (2018). Zeolite supported Fe/Ni bimetallic nanoparticles for simultaneous removal of nitrate and phosphate: synergistic effect and mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 347, 669-681.
- He, H., Duan, Z., Wang, Z., Yue, B. (2017). The removal efficiency of constructed wetlands filled with the zeolite-slag hybrid substrate for the rural landfill leachate treatment. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(21), 17547-17555.
- 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.
- Hermawan, A. A., Chang, J. W., Pasbakhsh, P., Hart, F., Talei, A. (2018). Halloysite nanotubes as a fine grained material for heavy metal ions removal in tropical biofiltration systems. *Applied Clay Science*, 160, 106-115.

- Hesas, 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 Environmental Management*, 241, 525-534.
- Hor, K. Y., Chee, J. M. C., Chong, M. N., Jin, B., Saint, C., Poh, P. E., Aryal, R. (2016). Evaluation of physicochemical methods in enhancing the adsorption performance of natural zeolite as low-cost adsorbent of methylene blue dye from wastewater. *Journal of Cleaner Production*, 118, 197-209.
- Iconaru, S. L., Guégan, R., Popa, C. L., Motelica-Heino, M., Ciobanu, C. S., Predoi, D. (2016). Magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles as adsorbents for As and Cu removal. *Applied Clay Science*, 134, 128-135.
- Idrus, A. R. I. F. U. D. I. N., Titisari, A. D., Sudiyo, R. A. H. M. A. N., Soekrisno, R. (2008). Geology, characterization, quality improvement and recommended utilization of natural zeolite (Zeolitic Tuff) deposits from gunung kidul, yogyakarta special teritory, Indonesia. *Yogyakarta Special Province, Indonesia*, 21-25.
- Jamil, T. S., Ghafar, H. H. A., Ibrahim, H. S., Abd El-Maksoud, I. H. (2011). Removal of methylene blue by two zeolites prepared from naturally occurring Egyptian kaolin as cost effective technique. *Solid State Sciences*, 13(10), 1844-1851.
- 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.
- Joseph, I. V., Tosheva, L., Doyle, A. M. (2020). Simultaneous removal of Cd (II), Co (II), Cu (II), Pb (II), and Zn (II) ions from aqueous solutions via adsorption on FAU-type zeolites prepared from coal fly ash. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(4), 103895.
- Lin, L., Wan, C., Lee, D. J., Lei, Z., Liu, X. (2014). Ammonium assists orthophosphate removal from high-strength wastewaters by natural zeolite. *Separation and Purification Technology*, 133, 351-356.
- Loganathan, P., Vigneswaran, S., Kandasamy, J. (2013). Enhanced removal of nitrate from water using surface modification of adsorbents—a review. *Journal of Environmental Management*, 131, 363-374.
- Luo, H., Guan, L., Jing, Z., Zhang, Z., Tao, M., Wang, Y., Chen, C. (2020). Removing nitrogen and phosphorus simultaneously in stormwater runoff using permeable asphalt pavement system with a zeolite-regulated reservoir. *Journal of Water Reuse and Desalination*, 10(2), 106-119.

- Ma, J., Wang, L., Wu, Y., Dong, X., Ma, Q., Qiao, C., Zhang, J. (2014). Facile synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles with a high specific surface area. *Materials Transactions*, M2014184.
- Manju, G. N., Krishnan, K. A., Vinod, V. P., Anirudhan, T. S. (2002). An investigation into the sorption of heavy metals from wastewaters by polyacrylamide-grafted iron (III) oxide. *Journal of Hazardous Materials*, 91(1-3), 221-238.
- 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.
- Mosai, A. K., Tutu, H. (2021). Simultaneous sorption of rare earth elements (including scandium and yttrium) from aqueous solutions using zeolite clinoptilolite: A column and speciation study. *Minerals Engineering*, 161, 106740.
- Moshoeshe, M., Nadiye-Tabbiruka, M. S., Obuseng, V. (2017). A review of the chemistry, structure, properties and applications of zeolites. *American Journal of Material Science*, 7(5), 196-221.
- Mubarak A., Howald R. A., Woodriff R. (1977) Elimination of chloride interferences with mercuric ions in the determination of nitrates by the phenoldisulfonic acid method. *Analytical Chemistry* 46(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.
- Munthali, M. W., Elsheikh, M. A., Johan, E., Matsue, N. (2014). Proton adsorption selectivity of zeolites in aqueous media: effect of Si/Al ratio of zeolites. *Molecules*, 19(12), 20468-20481.
- Naja, G., Volesky, B. (2014). Biosorption Process Fundamentals and a Pilot Design. In Reference module in Earth Systems and Environmental Science, Elsevier.
- Narayanan, S., Tamizhdurai, P., Mangesh, V. L., Ragupathi, C., Ramesh, A. (2021). Recent advances in the synthesis and applications of mordenite zeolite—review. *RSC Advances*, 11(1), 250-267.
- Nguyen-Phuoc, H., Le, Q. T., Pham, T. C. T., Le, T. T. (2021). Synthesis of Glue-Free NaA Zeolite Granules from Natural Kaolin for the Adsorption of Pb (II) Ions in Aqueous Solution Using a Fixed-Bed Column Study. *ACS Omega*, 6(32), 21024-21032.
- Nguyen, T. C., Loganathan, P., Nguyen, T. V., Vigneswaran, S., Kandasamy, J., Naidu, R. (2015). Simultaneous adsorption of Cd, Cr, Cu, Pb, and Zn by an iron-coated Australian zeolite in batch and fixed-bed column studies. *Chemical Engineering Journal*, 270, 393-404.

- Obiri-Nyarko, F., Kwiatkowska-Malina, J., Malina, G., Wołowiec, K. (2020). Assessment of zeolite and compost-zeolite mixture as permeable reactive materials for the removal of lead from a model acidic groundwater. *Journal of Contaminant Hydrology*, 229, 103597.
- Ordóñez, D., Valencia, A., Chang, N. B., Wanielista, M. P. (2020). Synergistic effects of aluminum/iron oxides and clay minerals on nutrient removal and recovery in water filtration media. *Journal of Cleaner Production*, 275, 122728.
- Ortiz-Hernández, J., Lucho-Constantino, C., Lizárraga-Mendiola, L., Beltrán-Hernández, R. I., Coronel-Olivares, C., Vázquez-Rodríguez, G. (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.
- Pan, B., Qiu, H., Pan, B., Nie, G., Xiao, L., Lv, L., Zheng, S. (2010). Highly efficient removal of heavy metals by polymer-supported nanosized hydrated Fe (III) oxides: behavior and XPS study. *Water Research*, 44(3), 815-824.
- Park, D., Yun, Y. S., Park, J. M. (2010). The past, present, and future trends of biosorption. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 15(1), 86-102
- Primo-Yúfera, E., Carrasco-Dorrién, J. M. (1973). Análisis de suelos. En *Química agrícola* 1ª edición. Editorial Alhambra, Madrid, pp. 272-276.
- Qin, Y. (2020). Urban flooding mitigation techniques: a systematic review and future studies. *Water*, 12(12), 3579.
- Reddy, K. R., Dastgheibi, S., Cameselle, C. (2021). Mixed versus layered multi-media filter for simultaneous removal of nutrients and heavy metals from urban stormwater runoff. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(6), 7574-7585.
- Reddy, K. R., Dastgheibi, S., Cameselle, C. (2020). Removal kinetics of heavy metals and nutrients from stormwater by different filter materials. *Water, Air, & Soil Pollution*, 231, 1-13.
- Sakizci, M., Kiliç, L. Ö. (2015). Influence of acid and heavy metal cation exchange treatments on methane adsorption properties of mordenite. *Turkish Journal of Chemistry*, 39(5), 970-983.
- Sarioglu, M. E. L. T. E. M. (2005). Removal of ammonium from municipal wastewater using natural Turkish (Dogantepe) zeolite. *Separation and Purification Technology*, 41(1), 1-11.

- Shavandi, M. A., Haddadian, Z., Ismail, M. H. S., Abdullah, N. (2012). Continuous metal and residual oil removal from palm oil mill effluent using natural zeolite-packed column. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 43(6), 934-941.
- Shi, J., Yang, Z., Dai, H., Lu, X., Peng, L., Tan, X., Fahim, R. (2018). Preparation and application of modified zeolites as adsorbents in wastewater treatment. *Water Science and Technology*, 2017(3), 621-635.
- Singha, S., Sarkar, U. (2015). Analysis of the dynamics of a packed column using semi-empirical models: Case studies with the removal of hexavalent chromium from effluent wastewater. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 32(1), 20-29.
- Sloan, J. J., Ampim, P. A., Jaber, F. (2019). Phosphorus and nitrogen adsorption by clinoptilolite zeolite coated with iron-oxide. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 50(20), 2669-2681.
- Sounthararajah, D. P., Loganathan, P., Kandasamy, J., Vigneswaran, S. (2015). Adsorptive removal of heavy metals from water using sodium titanate nanofibres loaded onto GAC in fixed-bed columns. *Journal of Hazardous Materials*, 287, 306-316.
- Sprynskyy, M., Lebedynets, M., Zbytniewski, R., Namieśnik, J., Buszewski, B. (2005). Ammonium removal from aqueous solution by natural zeolite, Transcarpathian mordenite, kinetics, equilibrium and column tests. *Separation and Purification Technology*, 46(3), 155-160.
- Stamatakis, M. G., Stamataki, I. S., Giannatou, S., Vasilatos, C., Drakou, F., Mitsis, I., Xinou, K. (2017). Characterization and evaluation of chabazite-and mordenite-rich tuffs, and their mixtures as soil amendments and slow release fertilizers. *Archives of Agronomy and Soil Science*, 63(6), 735-747.
- Stylianou, M. A., Inglezakis, V. J., Loizidou, M. (2015). Comparison of Mn, Zn, and Cr removal in fluidized- and fixed-bed reactors by using clinoptilolite. *Desalination and Water Treatment*, 53(12), 3355-3362
- Taffarel, S. R., Rubio, J. (2010). Removal of Mn^{2+} from aqueous solution by manganese oxide coated zeolite. *Minerals Engineering*, 23(14), 1131-1138.
- Tran, N. B. T., Duong, N. B., Le, N. L. (2021). Synthesis and Characterization of Magnetic Fe_3O_4 /Zeolite NaA Nanocomposite for the Adsorption Removal of Methylene Blue Potential in Wastewater Treatment. *Journal of Chemistry* 2021.
- Vázquez-Rodríguez, G., Iturbe, U. (2014) Ciudades Permeables. *¿Cómo ves?* 183, 16-19.

- Wang, Z., Tan, K., Cai, J., Hou, S., Wang, Y., Jiang, P., Liang, M. (2019). Silica oxide encapsulated natural zeolite for high efficiency removal of low concentration heavy metals in water. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 561, 388-394.
- Wang, J., Zhao, Y., Yang, L., Tu, N., Xi, G., Fang, X. (2017). Removal of heavy metals from urban stormwater runoff using bioretention media mix. *Water*, 9(11), 854.
- White, D. A., Athanasiou, G. (2000). Removal of heavy metals using magnetic flocs. *Process Safety and Environmental Protection*, 78(2), 149-152.
- Wu, D., Zhang, B., Li, C., Zhang, Z., Kong, H. (2006). Simultaneous removal of ammonium and phosphate by zeolite synthesized from fly ash as influenced by salt treatment. *Journal of Colloid and Interface Science*, 304(2), 300-306.
- Xu, Q., Li, W., Ma, L., Cao, D., Owens, G., Chen, Z. (2020). Simultaneous removal of ammonia and phosphate using green synthesized iron oxide nanoparticles dispersed onto zeolite. *Science of The Total Environment*, 703, 135002.
- Xu, Z., Cai, J. G., Pan, B. C. (2013). Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous systems. *Journal of Zhejiang University SCIENCE A*, 14(3), 155-176.
- Xu R., Pang W., Yu J., Huo Q., Chen J. (2007) Chemistry of zeolites and related porous materials: synthesis and structure. John Wiley & Sons, Singapur.
- Yamada, K., Johan, E., Matsue, N., Itagaki, Y., Aono, H. (2015). Preparation of mordenite and its composite material with nano-sized magnetite from diatomites for radioactive Cs decontamination. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 123(1435), 129-135.
- Yildiz, I., Sizirici, B. (2019). Iron oxide-coated gravel fixed bed column study performance to remove mixed metals from landfill leachate. In *E3S web of conferences 122*, 01002. EDP Sciences.
- Yusuf, M., Song, K., Li, L. (2020). Fixed bed column and artificial neural network model to predict heavy metals adsorption dynamic on surfactant decorated graphene. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 585, 124076.
- Zach-Maor, A., Semiat, R., Shemer, H. (2011). Removal of heavy metals by immobilized magnetite nanoparticles. *Desalination and Water Treatment*, 31(1-3), 64-70.
- Zevenbergen, C., Fu, D., & Pathirana, A. (2018). Transitioning to sponge cities: challenges and opportunities to address urban water problems in China. *Water*, 10(9), 1230.

Zhang, Y., Zhu, H., Szewzyk, U., Lübbecke, S., & Geissen, S. U. (2017). Removal of emerging organic contaminants with a pilot-scale biofilter packed with natural manganese oxides. *Chemical Engineering Journal*, 317, 454-460.

Ziyath, A. M., Mahbub, P., Goonetilleke, A., Adebajo, M. O., Kokot, S., y 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.