

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA

LICENCIATURA EN NANOTECNOLOGÍA
EJE DE NANOCATÁLISIS

"EFECTO DEL pH SOBRE EL INTERCAMBIO Y LAS ESPECIES DE Cu, Zn Y Fe SOPORTADAS EN MORDENITA"

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL TÍTULO DE:
LICENCIADA EN NANOTECNOLOGÍA

PRESENTA:
INGRID SOFIA ROMERO MORALES

DIRECTORES DE TESIS

DRA. PERLA JAZMÍN SÁNCHEZ LÓPEZ
DR. VITALII PETRANOVSKII

ENSENADA, BAJA CALIFORNIA, ABRIL, 2023



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Hago constar que el trabajo que presento es de mi autoría y que todas las ideas, citas textuales, datos, ilustraciones, gráficas, etc. sacados de cualquier obra o debidas al trabajo de terceros, han sido debidamente identificados y citados en el cuerpo del texto y en la bibliografía y acepto que en caso de no respetar lo anterior puedo ser sujeto de sanciones universitarias.

Afirmo que el material presentado no se encuentra protegido por derechos de autor y me hago responsable de cualquier reclamo relacionado con la violación de derechos de autor.



Ingrid Sofia Romero Morales

“Efecto del pH sobre el intercambio y las especies de Cu, Zn y Fe soportadas en Mordenita”

Resumen

Cobre, zinc y hierro fueron soportados en zeolita mordenita en forma sódica ($\text{Na}^+\text{MOR} \rightarrow \text{Cu}^n\text{MOR}$, Zn^nMOR y Fe^nMOR , donde $n=2, 3$) por el método convencional de intercambio iónico con disoluciones acuosas 0.1 N de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$; con la idea observada en el trabajo reportada por Sánchez-López *et al.*¹ Durante el intercambio, el pH de la mezcla (zeolita-disolución precursora) con valor “estándar”, se ajustó a 2 y 9 por goteo con soluciones buffer. Las propiedades fisicoquímicas de los materiales fueron estudiadas por ICP-OES, DRX, UV-Vis, BET (adsorción de N_2). Los valores propuestos del pH nos permitieron estudiar los cambios en las especies predominantes intercambiados en la zeolita. La variación en la acidez o alcalinidad influyó en el proceso de intercambio iónico, generando en los materiales diferente grado de agregación de los metales y cambios en sus propiedades texturales. El objetivo de esta investigación fue conocer el efecto del pH sobre las especies de Cu, Zn y Fe una vez intercambiados en mordenita.

Palabras clave: cobre, zinc, hierro, mordenita, intercambio iónico, pH.

Dedicatoria

A la triada que influyó en mi crianza: mi mamá, Violeta; mi papá, Juan y mi abuelita, Gloria, quienes sin saber cómo dejarme ir, lo hicieron y me dejaron abrir las alas y descubrir el mundo por mi cuenta. Porque sin su trabajo y sacrificio constante esta tesis no sería posible. Gracias por darme las herramientas para finalizar mis estudios. Pero sobre todo, gracias por darme todo su amor. Este escrito es para ustedes.

Agradecimientos

En estas líneas quiero agradecer a todas las personas que hicieron posible esta investigación y a las que de alguna manera estuvieron conmigo en los momentos difíciles, alegres, y tristes a lo largo de toda la carrera.

A la Dra. Perla y al Dr. Vitalii les agradezco profundamente por haber creído en mí para hacer de este proyecto una realidad y sobre todo por su paciencia y dedicación a la ciencia. Gracias por sus consejos, los llevaré grabados conmigo hacia donde vaya.

A Víctor y Leonardo que me fueron de gran apoyo, brindándome consejos técnicos para la obtención de resultados favorables.

A los técnicos de los laboratorios del Centro de Nanociencias y Nanotecnología que me brindaron su apoyo durante el desarrollo de esta investigación.

A mis padres, Violeta y Ernesto, por su amor, comprensión y todo el apoyo que me han brindado a lo largo de esta larga trayectoria académica.

A mis tíos, Hugo y Michelle, por recibirme con los brazos abiertos cuando llegué a Ensenada y hacerme sentir en casa e incitarme a no rendirme.

A mis abuelitas, Angelita y Gloria por brindarme tanto amor desde lejos.

A mis hermanos, Luis y Rafa, por crecer junto a mí y ser un ejemplo de vida.

A mi nueva familia: Areli, Rommel, Chris, Galia y Valeri por enseñarme que nuevos lazos se pueden formar y por todas las risas compartidas.

A Alex, por estar en los momentos más difíciles de los últimos meses y por creer en mí cuando yo no lo hice.

A Belén, por siempre acompañarme a lo lejos y revolucionar mi concepto de amistad.

A Naomi, por su apoyo incondicional siempre.

A todas las personas con las que compartí momentos felices y tristes dentro y fuera de las aulas.

A todos los docentes que me permitieron estar aquí. Gracias por su pasión.

INDICE DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	9
MARCO TEÓRICO	11
ESTRUCTURA Y COMPOSICIÓN DE LAS ZEOLITAS	11
PROPIEDADES DE LAS ZEOLITAS	13
INTERCAMBIO IÓNICO	14
CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO	16
TRATAMIENTOS QUÍMICOS EN LAS ZEOLITAS	17
I. Tratamiento alcalino	17
II. Tratamiento ácido	18
MORDENITA	18
<i>Sitios de intercambio de la mordenita</i>	20
COBRE	20
HIERRO	21
ZINC	21
HIPÓTESIS	22
OBJETIVOS	22
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	22
METODOLOGÍA	23
SOLUCIONES DE LOS PRECURSORES DE CU, FE Y ZN	23
INTERCAMBIO IÓNICO	23
SÍNTESIS DE MUESTRAS	24
PH ESTÁNDAR	24
INTERCAMBIO IÓNICO CON VARIACIÓN DE PH	26
CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS	28
<i>Espectroscopía UV-Visible</i>	28
<i>Difracción de rayos-X</i>	29
<i>Espectroscopía de emisión óptica de plasma (ICP-OES)</i>	29
<i>Adsorción-desorción de N₂</i>	29
RESULTADOS	30
UV-Vis	30
DRX	33
ICP	36
ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE N₂	38
CONCLUSIONES	42
ANEXOS	43
REFERENCIAS	49

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.DISPOSICIÓN TETRAÉDRICA DE LAS MOLÉCULAS DE SiO_4 Y AlO_4 FORMANDO BLOQUES UNITARIOS DE UNA ZEOLITA ²⁰	11
FIGURA 2.DESARROLLO DE UNA ZEOLITA A PARTIR DE (A) LA ESTRUCTURA DE -EL (SiO_4) ⁴⁻ -O (AlO_4) ⁵⁻ - A TRAVÉS DE (B) LAS UCS Y (C) UCS HASTA (D) UNA ESTRUCTURA DE ZEOLITA. LAS ESQUINAS DE LOS POLIEDROS DE LA FIGURA REPRESENTAN ÁTOMOS DE SI O AL Y LAS LÍNEAS DE CONEXIÓN REPRESENTAN LOS ÁTOMOS DE OXÍGENO COMPARTIDOS.....	13
FIGURA 3.ESTRUCTURA DE MOR A) VISTA DE LA ESTRUCTURA MORDENITA POR EL PLANO {110}. EL ANILLO PRINCIPAL DE 12 MIEMBROS SE EXTIENDE A LOS LARGO DE ESTA DIRECCIÓN FORMANDO UN CANAL UNIDIMENSIONAL Y EL ANILLO FORMADO POR 8 MIEMBROS DE OXÍGENO DA LUGAR A UN CANAL SECUNDARIO. ^{37,38} B) SITIOS TETRAÉTRICOS (T1-T4) ADAPTACIÓN DE GEORGIEVA, I, <i>ET AL</i>) ³⁸	19
FIGURA 4.SOLUCIONES DE LOS PRECURSORES METÁLICOS.	23
FIGURA 5.FIGURA ESQUEMÁTICA QUE REPRESENTA LA SUPERFICIE DE LA ZEOLITA MORDENITA INTERCAMBIADA CON IONES DE A) ZN , B) CU Y C) FE.....	23
FIGURA 6.ESQUEMA GENERAL DEL PROCESO DE INTERCAMBIO IÓNICO. A) INTERCAMBIO IÓNICO B) FILTRADO C) SECADO.....	25
FIGURA 7.REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE LA ACIDIFICACIÓN DE LAS MUESTRAS.	26
FIGURA 8.REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE LA BASIFICACIÓN DE LAS MUESTRAS.	26
FIGURA 9.TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES.	28
FIGURA 10.ESPECTROS UV-VIS A) PH ESTÁNDAR B) PH 2 C) PH 9	31
FIGURA 11.PATRON DRX DE LA MORDENITA EXTRAÍDO DE LA BASE DE DATOS IZA DATABASE ⁵⁹	33
FIGURA 12.PATRONES DE DIFRACCIÓN PARA LAS MUESTRAS A DIFERENTES PH DE SÍNTESIS. A) PH ESTÁNDAR B) PH 2 C) PH 9	34
FIGURA 13.ISOTERMAS DE LAS MUESTRAS CON PH ESTÁNDAR.	40
FIGURA 14.ISOTERMAS DE LAS MUESTRAS CON PH=2.	40
FIGURA 15. ISOTERMAS DE LAS MUESTRAS CON PH=9.	41

LISTA DE TABLAS

TABLA 1.PROPIEDADES MORDENITA SINTÉTICA ZEOLYST. ³⁶	18
TABLA 2.CONDICIONES DE SÍNTESIS DE LAS MUESTRAS ANTES Y DESPUÉS DEL INTERCAMBIO IÓNICO (I.I).....	27
TABLA 3.COMPOSICIÓN ELEMENTAL DE LAS MUESTRAS INTERCAMBIADAS A DIFERENTES PH, DONDE SE MUESTRA SU RELACIÓN SI/AL Y EL PORCENTAJE ATÓMICO DE CATIONES INTERCAMBIADOS POR MUESTRA.	37
TABLA 4.PROPIEDADES TEXTURALES DE LAS MUESTRAS SINTETIZADAS.	38
TABLA 5.CARACTERÍSTICAS DE LOS NITRATOS UTILIZADOS EN LA PREPARACIÓN DE SOLUCIONES.....	43
TABLA 6.VOLUMEN PARA EL INTERCAMBIO DE SOLUCIONES.	44
TABLA 7.DATOS DE LA ETIQUETA DEL REACTIVO HNO ₃	45

Introducción

En años recientes las zeolitas han sido de interés en la industria en diferentes aplicaciones como el tratamiento de aguas, tratamiento de drenaje de agua ácida de minas, descontaminación o remediación de metales pesados, pesticidas en compuestos orgánicos, industria petroquímica, entre otras.²

Desde hace varias décadas, se ha demostrado que las propiedades fisicoquímicas de las zeolitas pueden ser mejoradas mediante varios métodos, como el intercambio iónico³ o con tratamientos en medios ácidos⁴⁻⁶ o alcalinos⁷ con el objetivo de modificar la zeolita mediante la extracción de elementos de la estructura principal, causando procesos químicos de desaluminación o desilicación.^{8,9}

Una de las zeolitas que ha ganado más popularidad es la mordenita (MOR¹), gracias a sus propiedades¹⁰ tales como intercambio iónico, tamaño de poro pequeño, estabilidad térmica y adsorción, las cuales le permiten ser utilizada industrialmente como catalizador sólido para muchas reacciones de alquilación, transalquilación, hidrocrqueo, hidroisomerización, deshidratación, reformado con vapor y polimerización.^{11,12}

Asimismo, al modificar la mordenita mediante procesos de acidificación o alcalinización, se pueden modificar sus características, como la cantidad de aluminio o silicio en la estructura, capacidad de intercambio iónico, tamaño de poro y luego ser utilizadas para el tratamiento de aguas, tratamiento de drenaje de agua ácida de minas, descontaminación o remediación de metales pesados, pesticidas en compuestos orgánicos, industria petroquímica, remoción de tintes, entre otras.^{13,14,15}

Por una parte, se han reportado con anterioridad cambios estructurales en la relación Si/Al de la mordenita derivados de las condiciones de un pH de síntesis en condiciones ácidas. En 2015¹⁶, Sakizci M. y Özgül Tanriverdi, estudiaron el efecto de tratamientos ácidos y de intercambio catiónico en las propiedades de la mordenita, donde analizaron muestras de mordenita intercambiadas con especies catiónicas de cobre, plata, hierro e hidrógeno; al modificar la zeolita con ácido clorhídrico (HCl) observaron que la mordenita en condiciones

¹ Nomenclatura aprobada por la Asociación Internacional de Zeolitas (IZA-SC), disponible en <http://www.iza-structure.org/databases/>

ácidas sufre un proceso de desaluminación y eliminación de cationes, sin embargo, consideran que no hay una destrucción significativa de la red cristalina según sus resultados de difracción de rayos-X (DRX). También, observaron un incremento en la relación molar Si/Al a raíz de la desaluminación. Como resultado del tratamiento ácido, se observó un incremento en el área superficial de algunas muestras, atribuyéndolo a la disolución de algunos materiales amorfos y a la desaluminación.

En otro estudio llevado a cabo bajo condiciones similares a las mencionadas anteriormente, se encontraron resultados homólogos; en 2019¹⁷ se estudió el efecto de la acidez y los cambios de porosidad sobre una mordenita desaluminada intercambiada con platino mediante un tratamiento con HCl. Después del proceso de desaluminación, los materiales modificados exhibieron un aumento del área de la superficie externa obtenida por el método BET, mientras que los resultados de DRX no mostraron cambios estructurales.

En contraste con lo referido, los tratamientos alcalinos también han sido estudiados. Un grupo de investigación en Taiwán¹⁸ reportó que el tratamiento alcalino con hidróxido de sodio (NaOH) en mordenita para la eliminación selectiva de sílice de la estructura zeolítica podría mejorar de manera efectiva su estabilidad catalítica y que su grado de estabilización puede ser controlado mediante la elección de diferentes protocolos de tratamiento con bases para la manipulación de la velocidad de disolución de la sílice. En sus resultados de propiedades texturales la mordenita modificada con la solución básica mostró una generación de mesoporos con tamaños uniformes, mientras que DRX reveló que las muestras de mordenita con menos sílice, mantuvieron la integridad de la estructura MOR después de someterse al tratamiento. Sus resultados coincidieron con los reportados por H.P Macedo, *et al*⁸ el mismo año, donde reportaron que el aumento de temperatura y concentración de NaOH a la mordenita disminuyó la relación Si/Al debido a la remoción de silicio de la estructura y determinaron que el tratamiento con solución alcalina en condiciones controladas conduce a la remoción de átomos de Si de la estructura cristalina de la zeolita, creando mesoporos y preservando los átomos de Al ligados a la generación de acidez.

El objetivo del presente estudio es investigar el efecto de los tratamientos ácidos y alcalinos sobre el intercambio iónico y las especies de cobre, hierro y zinc intercambiadas en zeolita mordenita.

Marco teórico

Estructura y composición de las zeolitas

Las zeolitas son minerales de aluminosilicato hidratados contruidos de tetraedros interconectados de alúmina (AlO_4) y sílice (SiO_4).¹⁹ Dicho de otra forma, son sólidos con una estructura cristalina tridimensional relativamente abierta construida a partir de los elementos aluminio, oxígeno y silicio, con metales alcalinos o alcalinotérreos (como sodio, potasio y magnesio) más moléculas de agua atrapadas en los espacios entre ellos. Tienen tamaños de poro que oscilan entre 3 y 7 Å.

Tradicionalmente, las zeolitas están compuestas por una estructura elemental de un marco de aluminosilicato que comprende una disposición tetraédrica de cationes de silicio (Si^{4+}) y cationes de aluminio (Al^{3+}) que están rodeados por cuatro aniones de oxígeno (O^{2-}). Cada ion de oxígeno dentro de los enlaces Si-O y Al-O conecta dos cationes y se comparte entre dos tetraedros (como se muestra en la Figura 1), lo que genera un marco macromolecular tridimensional de bloques de construcción tetraédricos de SiO_2 y AlO_2 .²⁰

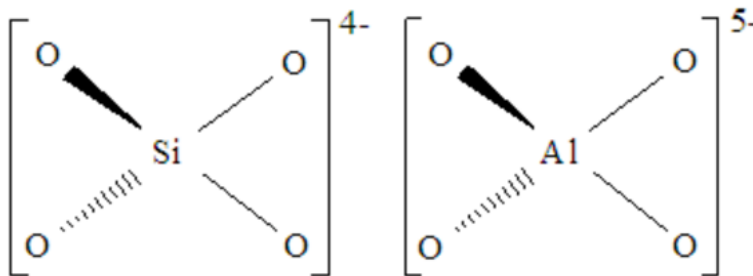


Figura 1. Disposición tetraédrica de las moléculas de SiO_4 y AlO_4 formando bloques unitarios de una zeolita²⁰

Los cationes compensadores de carga en la estructura se pueden intercambiar con otros cationes (p. ej., metales alcalinos, metales alcalinotérreos y metales de transición). Dependiendo de las condiciones de síntesis, la cantidad de Al dentro del marco puede variar de $\text{Si}/\text{Al} \approx 1$ a ∞ . Además, las modificaciones posteriores a la síntesis de la zeolita pueden insertar Al o Si en la estructura.²¹

Una fórmula general²² para las zeolitas hidratadas es la siguiente:

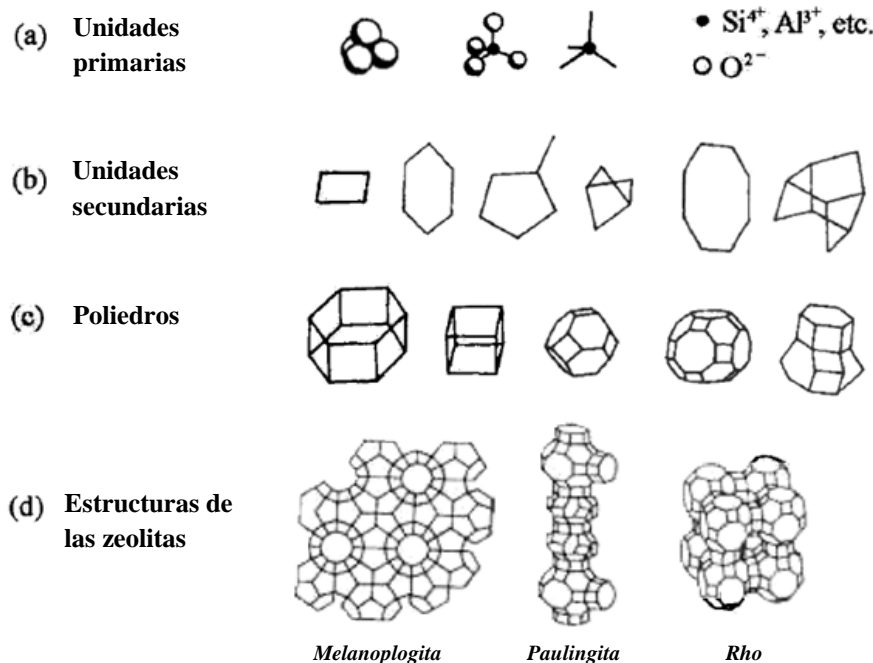


Donde n es el estado de oxidación del catión M, w el número de moléculas de agua, y "x" y "y" son los números de átomos de aluminio y silicio por celda unitaria. La relación y/x varía para diferentes estructuras de zeolita.

Las estructuras cristalinas de las zeolitas normalmente se clasifican por unidades de construcción primarias (UCP) y unidades de construcción secundarias (UCS). Las primeras hacen referencia a los tetraedros $(SiO_4)^{4+}$ y $(AlO_4)^{5+}$, los cuales se combinan compartiendo oxígenos con tetraedros adyacentes para formar una disposición espacial de formas geométricas simples que son: las unidades de construcción secundarias.²⁰

Por su parte, las UCS vienen en una amplia gama de formas, algunas son anillos simples, anillos dobles, poliedros o incluso unidades más complejas que se unen entre sí en una variedad de formas para producir un sistema único de canales y jaulas (Figura 2). Las disposiciones espaciales de las UCS contribuyen a la estructura cristalina y, por lo tanto, al tipo y la morfología de las diferentes especies de zeolitas.²⁰

De acuerdo con Bedioui²³, la estructura de las zeolitas se puede resumir en la Figura 2 de la siguiente manera: los tetraedros de las UCP $(SiO_4)^{4-}$ o $(AlO_4)^{5-}$ (Figura 2a) están conectados a través de sus esquinas de átomos de oxígeno compartidos para formar una amplia gama de UCS pequeñas (Figura 2b). A su vez, están interconectadas para formar una amplia gama de poliedros: las UCS (Figura 2c), que se conectan para formar los marcos infinitamente extendidos de las diversas estructuras cristalinas de zeolita específicas (Figura 2d).



Adaptación de [Moshoeshoe, M, *et al*, 2017]²⁰

Figura 2. Desarrollo de una zeolita a partir de (a) la estructura de $-(\text{SiO}_4)^{4-}$ o $(\text{AlO}_4)^{5-}$ a través de (b) las UCS y (c) UCS hasta (d) una estructura de zeolita. Las esquinas de los poliedros de la figura representan átomos de Si o Al y las líneas de conexión representan los átomos de oxígeno compartidos.

Las zeolitas se forman a partir de múltiples estructuras cristalinas diferentes, que tienen grandes poros abiertos (también denominados cavidades) en una disposición regular y aproximadamente del mismo tamaño que las moléculas pequeñas.

Durante los últimos 200 años se han identificado alrededor de 40 zeolitas naturales; las más comunes son mordenita, analcima, chabazita, clinoptilolita, erionita, ferrierita, heulandita, entre otras. Asimismo, se han sintetizado más de 200 zeolitas; las más comunes son las zeolitas chabazita, mordenita, clinoptilolita y faujasita.

Propiedades de las zeolitas

La estructura y composición de las zeolitas son responsables de sus propiedades especiales y su uso en diversas aplicaciones. De forma comercial, las zeolitas se explotan debido a su composición química. Como intercambiadores de iones, las estructuras de las zeolitas facilitan las moviidades de los cationes extra-estructurales. Como adsorbentes y tamices moleculares, las zeolitas proporcionan microporos hidrofílicos o de dimensiones y

accesibilidades controladas. Por su parte, en catálisis, estos materiales ponen a disposición sitios altamente activos, así como la posibilidad de controlar los resultados de la reacción mediante restricciones selectivas de forma.²⁴

De acuerdo con (Breck,W 1974)²⁵, las zeolitas tienen las siguientes propiedades:

- Estabilidad.
- Actividad y selectividad catalíticas.
- Alto grado de hidratación.
- Baja densidad y un gran volumen cuando se deshidratan.
- Intercambio iónico.
- Canales moleculares uniformes.
- Adsorbentes.

Los principales usos de las zeolitas naturales son la arena higiénica para mascotas, la alimentación animal, las aplicaciones hortícolas (acondicionadores del suelo y medios de cultivo) y el tratamiento de aguas residuales. Mientras que, las principales categorías de uso de las zeolitas sintéticas son catalizadores, detergentes y tamices moleculares.²⁶

Intercambio iónico

El intercambio iónico es una propiedad química que se ha observado en minerales silicatos cristalinos tales como arcillas, feldspatos y zeolitas y es la consecuencia de la sustitución isomórfica de los átomos de silicio de su estructura cristalina por otros átomos (aluminio, galio, etc).³ Es decir, el Si, con valencia 4, está rodeado por 4 átomos de oxígeno “puente”, formando así un tetraedro neutro conectado por vértices a otros tetraedros; en el caso de sustitución por elementos con valencia 3, como Al, Ga, Fe, pero con la misma coordinación tetraédrica, los tetraedros resultantes tienen una carga negativa de -1 y, por lo tanto, deben equilibrarse con alguna carga positiva para mantener el equilibrio de Coulomb. Dichos cationes extraestructurales son los que pueden reemplazarse fácilmente por cualquier otro catión con una carga equivalente.

Aunado a lo anterior, se define como el intercambio de iones entre una fase líquida y una sólida donde la fase sólida está cargada y esta carga se equilibra con iones de carga opuesta,

denominados contraiones. Cuando el intercambiador de iones, que contiene iones A, se sumerge en una fase líquida que contiene iones B, entonces se establece un proceso de difusión donde los iones A se difunden hacia afuera y los iones B se difunden hacia la estructura sólida. Esta difusión es el resultado de la considerable diferencia de concentración entre las fases. Si los iones no llevaran cargas eléctricas, estas diferencias de concentración se nivelarían por difusión. Sin embargo, tal proceso perturbaría la electroneutralidad ya que, en realidad, los iones están cargados. Eventualmente, se establece un equilibrio en el que la tendencia de los iones a nivelar las diferencias de concentración existentes es balanceada por la acción del campo eléctrico del sólido.²⁷

Así, la estructura de las zeolitas tiene una carga negativa que es compensada por cationes retenidos en sus canales y cavidades. Estos iones están coordinados con los iones de oxígeno que forman las paredes de las cavidades. Parte de la denominada agua zeolítica también puede estar coordinada con estos iones metálicos. La estructura abierta y las fuerzas relativamente débiles que actúan entre el marco y los contraiones facilitan el intercambio de otros cationes por ellos.²⁴

El comportamiento de intercambio iónico en las zeolitas depende de diversos factores³ que determinan una mayor selectividad a determinados cationes, como:

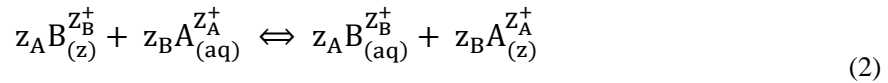
- Naturaleza de los cationes: tamaño, carga iónica, forma.
- Temperatura de la reacción.
- Concentración de los cationes en solución.
- Aniones asociados con los cationes en solución.
- Solvente-agua, solventes orgánicos.
- Estructura de la zeolita, topología de la red, densidad de carga de la red.

Al conocer las propiedades de intercambio iónico de una determinada zeolita se pueden realizar modificaciones en ella para obtener propiedades catalíticas y adsorptivas nuevas.

Capacidad de intercambio catiónico

Por lo general, la capacidad de retención de cationes de las zeolitas se evalúa en función de su capacidad de intercambio catiónico (CIC), la cual es una magnitud que da una medida del monto de equivalentes de un catión que es capaz de retener por intercambio iónico una masa de zeolita. Dicha capacidad está directamente relacionada con el Al presente en la red zeolítica y depende directamente de su composición química. Una alta capacidad de intercambio iónico corresponde a zeolitas con baja relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. La capacidad de intercambio teórica, no siempre puede ser alcanzada debido a la existencia de sitios de intercambio inaccesibles, por ejemplo, por el tamaño de catión más grande que el diámetro de canal.²⁸

El proceso de intercambio iónico puede presentarse mediante la siguiente ecuación²⁹:



Donde: z_A y z_B representan las cargas de iones intercambiables A y B y los coeficientes (z) y (aq) se refieren a zeolita y solución acuosa, respectivamente. La reacción procede hasta que se alcanza el equilibrio.²⁹

El punto de equilibrio está definido en gran medida por la capacidad teórica de intercambio catiónico (CTIC) de la zeolita, que a su vez viene dada por la suma de cationes extra estructurales libres de la zeolita. Este número de cationes extra estructurales libres de la zeolita está directamente relacionado con la cantidad de aluminio presente en la estructura y, por tanto, con la cantidad de Al^{3+} que reemplaza a Si^{4+} en la estructura. La capacidad de intercambio de cationes generalmente se expresa en miliequivalentes (meq) de metal por 100 g de zeolita. Sin embargo, la CIC real generalmente está muy por debajo (hasta la mitad) de la teórica.²⁰

El comportamiento de intercambio de cationes de las zeolitas naturales depende de varios factores que incluyen: (i) estructura de la zeolita; (ii) la fuerza del campo electrostático del marco; (iii) densidad de carga de cationes; (iv) composición de la solución de contacto; (v) el pH de la solución de contacto (los protones también son cationes intercambiables; la

distribución de iones hidroxilo y agua está influenciada por el pH); (vi) composición del mineral crudo y elaboración y (vii) aparato de proceso y condiciones de operación (por ejemplo, tanque agitado continuo versus columna de lecho fijo).³⁰

La selectividad de intercambio de cationes (es decir, la preferencia exhibida por un catión en comparación con otro) es una característica clave adicional considerando que el agua contaminada generalmente contiene varios cationes y los tratamientos de intercambio preliminares (por ejemplo, intercambio de sodio) se solicitan comúnmente para mejorar el funcionamiento de los valores de CIC.³¹

Tratamientos químicos en las zeolitas

Una forma de solucionar las dificultades de transporte provocadas por el tamaño de poro insuficiente es aplicando métodos post-sintéticos, que pretenden mejorar la accesibilidad a los centros activos de las zeolitas. Un enfoque para modificar los cristales es su tratamiento con diferentes soluciones para formar una porosidad jerárquica mediante la extracción de elementos esqueléticos (desaluminación y/o desilicación), así como mediante la pasivación de la superficie del cristal. Para ello, se utilizan dos métodos, listados a continuación.³²⁻³⁴

I. Tratamiento alcalino

Se caracteriza por la extracción selectiva de átomos de silicio de la red cristalina, lo que la hace apta para su aplicación sobre zeolitas con alto contenido en silicio. Se utiliza para crear meso y/o macroporos adicionales en la superficie del cristal, los materiales de zeolita se tratan con soluciones alcalinas (entre las que se encuentran NaOH, Na₂CO₃ y NaAlO₂, etc.). Dependiendo del tiempo de tratamiento, la concentración de la solución y la temperatura (desde temperatura ambiente hasta 100 °C), cambian las propiedades de cristalinidad y la relación Si/Al. La preferencia por el silicio de las soluciones alcalinas respeta los centros ácidos, pero el número de centros ácidos de Lewis aumenta mientras que la acidez de Brönsted no cambia.³⁵

II. Tratamiento ácido

El tratamiento ácido con HCl, HF, SiCl₄, etc. extrae aluminio, lo que conduce a un aumento en la relación Si/Al en la red de zeolita. Fue introducido por primera vez por Barrer y Makki, usando ácidos minerales para extraer aluminio de la estructura de la clinoptiolita. Por tratamiento en condiciones ácidas suaves, se pueden obtener catalizadores con actividad mejorada debido a la eliminación del aluminio extra estructural y la fase amorfa ubicada en el sistema de canales. Las modificaciones con ácidos que son más agresivos, tienen un tiempo de procesamiento más largo y una concentración más alta que conducen a estructuras con porosidad secundaria.³⁵

Mordenita

La mordenita es una zeolita rica en sílice y de poros de gran tamaño en comparación a varias otras estructuras zeolíticas. Aunque este material se presenta como mineral en la naturaleza, las mordenitas sintéticas son más adecuadas en términos de pureza para cumplir con los requisitos de adsorción y procesos catalíticos. Para el presente trabajo se utilizó una mordenita sintética, cuyas propiedades se pueden observar en la Tabla 1.

Tabla 1. Propiedades de mordenita sintética proporcionadas por la compañía Zeolyst International.³⁶

Zeolita	Forma catiónica nominal	Relación Si/Al	Area superficial (m ² /g)
NaMOR	Na	6.5	425

La mordenita está disponible comercialmente con un área superficial entre 400 y 500 m²/g. Sin embargo, algunas mordenitas tienen un área superficial más baja, pero regresan al rango normal después del intercambio iónico del ion Na⁺ por otros. En el caso de que el área superficial medida reaparezca después del intercambio iónico, se espera que el bloqueo de poros provenga de la posición del catión en el material. La posición del catión está determinada por la naturaleza del catión y la distribución y ubicación del aluminio en la estructura.

Las zeolitas con alto contenido de sílice con $\text{Si/Al} > 5$ o superior son de naturaleza más hidrófoba y cuentan con más número de sitios ácidos fuertes de Brønsted y también una mayor estabilidad térmica e hidrotérmica.

El sistema de poros de la mordenita consta de canales principales de $6,5 \times 7,0 \text{ \AA}$, que están conectados por poros de $2,6 \times 5,7 \text{ \AA}$ que forman las llamadas "bolsas laterales". La celda unitaria de la forma sódica de mordenita tiene las siguientes dimensiones: $a = 18,13 \text{ \AA}$, $b = 20,49 \text{ \AA}$ y $c = 7,52 \text{ \AA}$. En la Figura 3 se puede observar su estructura.

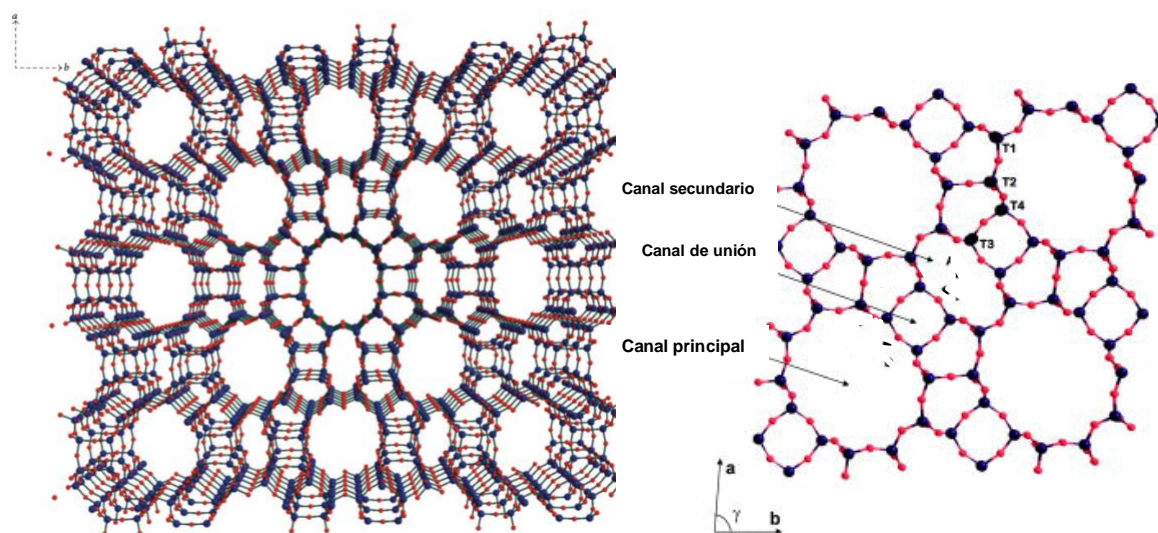


Figura 3. Estructura de MOR a) Vista de la estructura mordenita por el plano $\{110\}$. El anillo principal de 12 miembros se extiende a lo largo de esta dirección formando un canal unidimensional y el anillo formado por 8 miembros de oxígeno da lugar a un canal secundario.^{37,38} b) Sitios tetraédricos (T1-T4) Adaptación de Georgieva, I, *et al.*³⁸

La MOR se usa ampliamente en catálisis, separación y purificación debido a su tamaño de poro uniforme y pequeño, área de superficie interna alta, estructura flexible y química controlada. No obstante, los principales inconvenientes de mordenita a su vez están asociados a los tamaños limitados de sus canales, cavidades y la falta de interconectividad. Esto le genera limitaciones de difusión en las reacciones, delimitando su actividad, selectividad y estabilidad. A fin de mejorar la accesibilidad de los poros y sintetizar cristales más pequeños de la zeolita se han desarrollado varias estrategias para sintetizar mordenita mesoporosa, la cual tendría áreas superficiales más grandes y menos limitaciones de difusión.

Sitios de localización de cationes en huecos (canales/yo cavidades) de la zeolita

Los átomos de silicio y aluminio tetraédricamente coordinados en la celda unitaria de zeolita ocupan los sitios cristalográficos llamados T. Los sitios activos se crean en la celda unitaria de zeolita cuando los átomos de silicio y aluminio coordinados tetraédricamente, se reemplazan por átomos de aluminio trivalentes, lo que coloca una carga negativa en el marco, que se compensa con cationes extra estructurales. Además del tamaño de sus poros, el rendimiento de las zeolitas está determinado por la ocupación de sitios T específicos por parte del aluminio.³⁹

La mordenita tiene en la celda unitaria cuatro sitios tetraédricos simétricamente independientes, generalmente llamados T1, T2, T3 y T4 (se pueden observar en la Figura 3b), con los sitios T1 y T2 conectando cuatro anillos diferentes, mientras que los sitios T3 y T4 constituyen los anillos de 4-miembros de la estructura de zeolita. La sustitución de Si por Al se ha estudiado previamente para mordenitas naturales y sintéticas. A raíz de estos resultados basados en el refinamiento de la estructura cristalina se ha propuesto que los sitios de Brønsted de MOR están relacionados con una ocupación de Al con la probabilidad $T3 > T4 > T1 > T2$, que se asocia con varios factores, ya que, diferentes mordenitas tienen diferente concentración de aluminio en los cuatro sitios T.⁴⁰

Cobre

El cobre está representado por el símbolo químico ${}_{29}\text{Cu}^{63.54}$ (donde 29 es el número atómico y 63.54 es el peso atómico). Al igual que muchos otros metales de transición, el cobre tiene la capacidad de alternar entre varios estados de oxidación, que son, Cu(0), Cu(I), Cu(II) y Cu(III), al aceptar o donar electrones. Esta capacidad hace que el cobre sea un cofactor biológico ideal para las enzimas que catalizan muchas reacciones biológicas, como la respiración, el transporte de hierro y la protección contra el estrés oxidativo, entre muchas otras; asimismo, lo convierte en un catalizador prometedor para varias transformaciones químicas de importancia sintética e industrial. Por lo tanto, la química del cobre tiene una importancia crítica tanto en biología como en química.⁴¹

MOR intercambiada con cobre se ha utilizado en años recientes para estudiar la conversión de metano en metanol^{42,43}, en la evaluación de la actividad en reacciones de HDO

(hidrodesoxigenación) de aceite de cocina usado en diesel verde⁴⁴, así como en su papel como posible agente antimicrobiano.⁴⁵

Hierro

El hierro está representado por el símbolo químico ${}_{26}\text{Fe}^{55.84}$ (donde 26 es el número atómico y 55.84 es el peso atómico). Tiene múltiples estados de oxidación, Fe(0), Fe(II), Fe(III). Los compuestos de hierro suelen ser de bajo costo, baja toxicidad, estabilidad relativamente buena, lo cual los convierte en un atractivo para aplicaciones industriales. El hierro no se encuentra en la naturaleza en su forma pura, sino formando parte de numerosos minerales, generalmente en forma de óxido, principalmente como magnetita (Fe_3O_4), maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Se puede encontrar también en los residuos producidos en grandes cantidades por diferentes actividades industriales como la producción de aluminio (lodos rojos), la fundición (residuos de arena) y la producción de acero.⁴⁶

El hierro soportado en MOR ha sido utilizado para el proceso de eliminación de NOx, gracias a su desempeño catalítico¹, para el estudio de la hidrólisis catalítica de clorometano a metanol y dimetil éter⁴⁷ y para el estudio de catalizadores por espectroscopía de resonancia ferromagnética para hidrogenación de monóxido de carbono.⁴⁸

Zinc

El zinc está representado por el símbolo ${}_{30}\text{Zn}^{65.38}$ (donde 30 es el número atómico y 65.38 es el peso atómico). Además del estado basal Zn(0), tiene el estado de oxidación Zn(II). Actúa como un fuerte agente reductor y en las reacciones hidrolíticas, actúa como un ácido de Lewis en las reacciones catalizadas, por lo que se asocia con varias metaloenzimas, proteínas reguladoras y de unión al ADN, así como factores de transcripción.⁴⁹

El intercambio de zinc en MOR se ha usado para estudiar la deshidrogenación de propano utilizando cálculos funcionales de densidad⁵⁰, para desarrollar un transportador de fármacos para ibuprofeno⁵¹ y como catalizador para la deshidrogenación de bioetanol a acetaldehído⁵².

Hipótesis

La variación en la acidez o en la alcalinidad de las soluciones durante el intercambio iónico de los cationes de Cu, Fe y Zn en la zeolita mordenita puede influir en su proceso de interacción química y especiación.

Objetivos

El objetivo general de esta investigación es conocer el efecto de la variación del pH sobre el intercambio de Cu, Zn y Fe en mordenita.

Objetivos específicos

- Sintetizar mediante el método de intercambio iónico materiales basados en mordenita con cobre (Cu), hierro (Fe) y zinc (Zn), modificando el pH a valores de 2 y 9 por goteo con soluciones buffer.
- Realizar la caracterización de las muestras mediante las técnicas: UV-Vis, ICP-OES, DRX y Adsorción de N₂.
- Realizar una comparación sobre las propiedades de las muestras de acuerdo con su pH de síntesis y determinar si hay variaciones significativas entre ellos.

Metodología

Soluciones de los precursores de Cu, Fe y Zn

Se prepararon soluciones de Nitrato de Cobre [$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$], Nitrato de Hierro [$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$] y Nitrato de Zinc [$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$] (Figura 4). La preparación siguió un esquema general que consistió en calcular los gramos necesarios para preparar soluciones a 0.1 Normal en 250 mL de agua desionizada (cálculos en anexo A). Se almacenaron las soluciones para posterior uso.

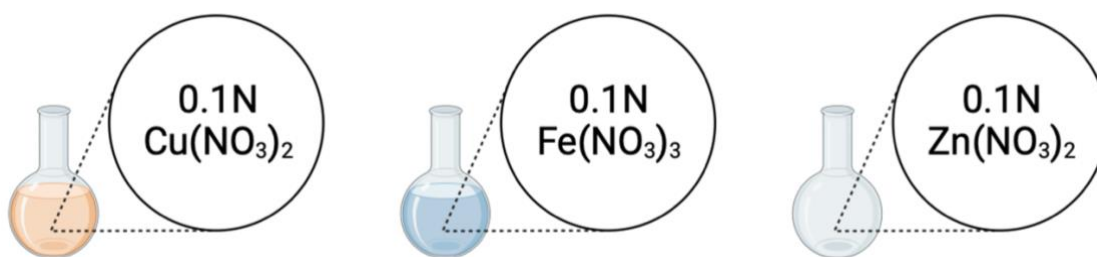


Figura 4. Soluciones de los precursores metálicos.

Intercambio iónico

En la Figura 5, se puede observar el proceso de intercambio iónico sobre la superficie del aluminosilicato MOR, llevado a cabo con las soluciones acuosas de nitratos.

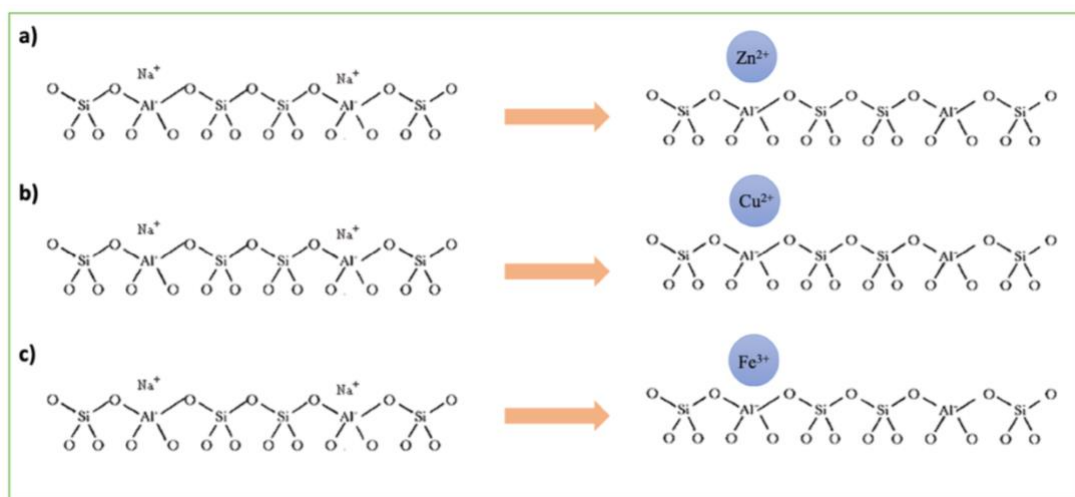


Figura 5. Figura esquemática que representa la superficie de la zeolita mordenita intercambiada con iones de a) Zn^{2+} , b) Cu^{2+} y c) Fe^{3+} .

Síntesis de muestras

Se prepararon 12 muestras por el método de intercambio iónico descrito por Sánchez-López et al.¹ Para llevar a cabo el intercambio iónico de las muestras se siguió un esquema general que consistió en 3 pasos descritos en la Figura 6. En un vaso de precipitados de 100 mL, se realizó una solución con 1 g de zeolita Mordenita con 37.5 ± 1.5 mL de la solución 0.1N de cada metal (parámetros de síntesis en anexo B). Luego, la solución se llevó a agitación durante 24 h a 4 rpm. Después, se retiró la solución de agitación y se realizó un filtrado al vacío y un lavado con 150 mL de agua desionizada, hasta que la solución quedara completamente filtrada y se recuperara el sólido. Para el proceso de secado, el polvo se introdujo al horno por 24 h a 110 °C.

pH estándar

El valor inicial de pH en ausencia de cualquier aditivo de las muestras de zeolita fue de 8.7 ± 0.1 para suspensión de 1 g de MOR en 38 ml de agua desionizada, 4.4 ± 0.1 para suspensión de 1 g de MOR en 36.8 mL de solución 0.1 N de nitrato de cobre, 2.1 ± 0.2 para 1 g de MOR en 39 mL de 0.1 N de nitrato de hierro FeMOR y 5.6 ± 0.1 para 1 g de MOR en 36.7 mL de 0.1 N de nitrato de zinc (estos valores se referirán como valores de pH estándar).

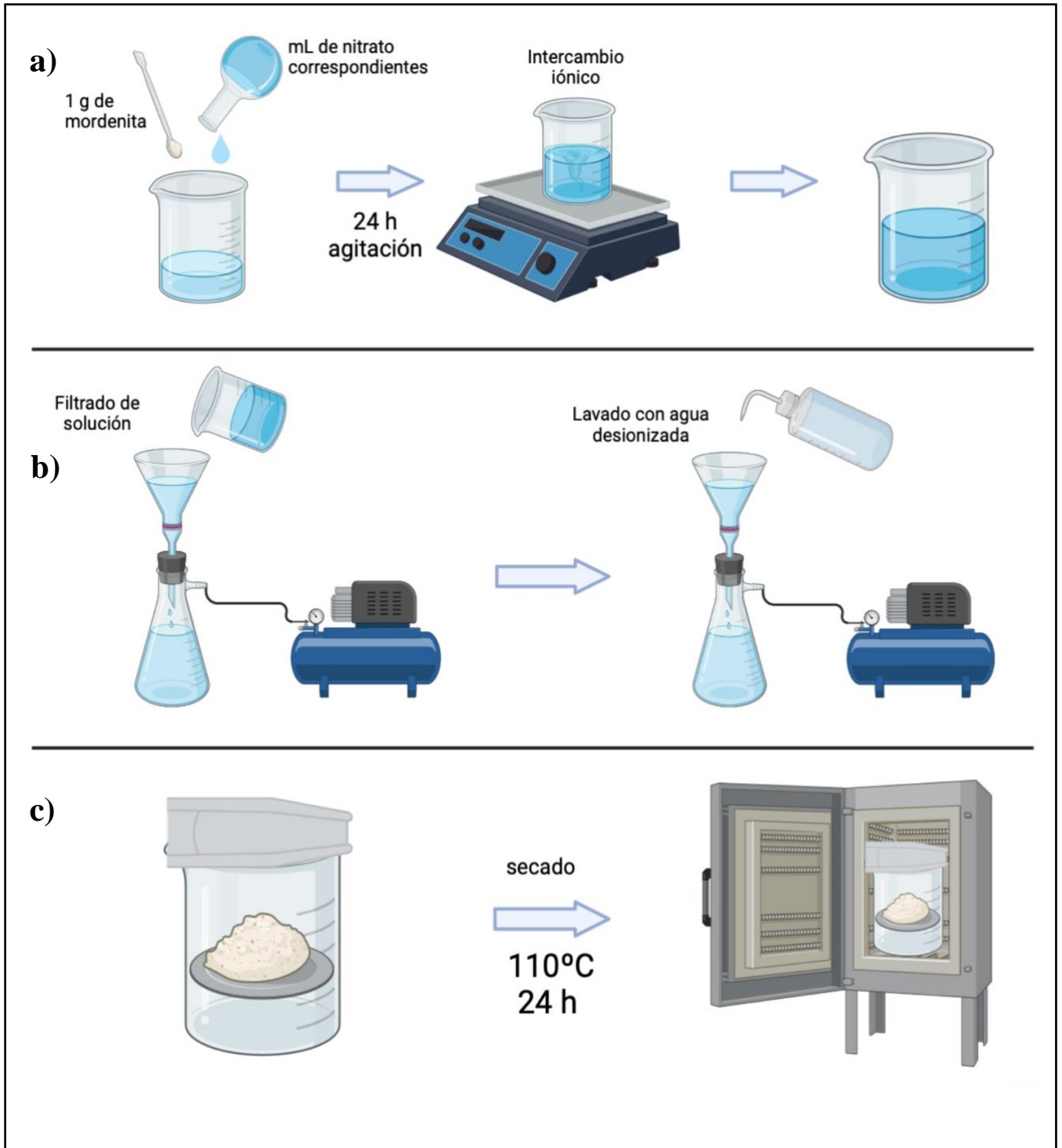


Figura 6. Esquema general del proceso de intercambio iónico. a) Intercambio iónico b) Filtrado c) Secado

Intercambio iónico con variación de pH

Se realizaron mediciones de pH con un medidor de pH (*modelo Oakton pH6⁺*). Antes de iniciar el intercambio iónico, se realizaron modificaciones sobre ocho de las muestras.

- a) *Acidificación de muestras:* Para modificar el pH de las muestras a un valor de 2, se utilizó una preparación de ácido nítrico HNO_3 al 6M (cálculos en anexo C). La solución de ácido se añadió por goteo a las muestras destinadas hasta alcanzar una medición adyacente a pH 2 (Figura 7).

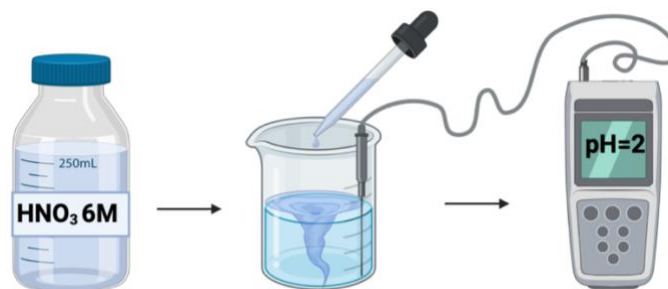


Figura 7. Representación esquemática de la acidificación de las muestras.

- a) *Basificación de muestras:* Para modificar el pH de las muestras a 9, se utilizó un buffer de hidróxido de amonio con cloruro de amonio $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ (cálculos en Anexo D). Se añadió el buffer por goteo lentamente a las muestras destinadas hasta alcanzar una medición cercana a pH 9 (Figura 8).

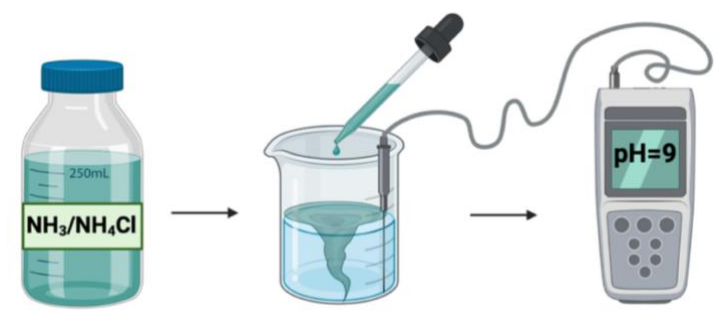


Figura 8. Representación esquemática de la basificación de las muestras.

En la Tabla 2, se pueden observar las condiciones de síntesis de las muestras intercambiadas con cobre, hierro y zinc. Las muestras modificadas alcanzaron valores de pH cercanos a

2.0±0.3 y 9.0±0.2, de un valor inicial de 4.4±0.1 para CuMOR, 2.1±0.2 para FeMOR y 5.6±0.1 para ZnMOR.

Tabla 2. Condiciones de síntesis de las muestras antes y después del intercambio iónico (I.I).

Medio	Muestra	pH	
		Antes I.I	Después I.I
Estándar	MOR	8.68	8.70
	Cu-MOR	4.40	4.40
	Fe-MOR	2.30	2.30
	Zn-MOR	5.61	5.60
Ácido	MOR	8.71	2.04
	Cu-MOR	4.40	2.05
	Fe-MOR	1.90	1.90
	Zn-MOR	5.60	2.03
Alcalino	MOR	8.72	9.05
	Cu-MOR	4.50	8.84
	Fe-MOR	2.25	8.90
	Zn-MOR	5.70	8.85

Caracterización de las muestras

Se almacenaron los materiales obtenidos y se analizaron por diversas técnicas para estudiar sus propiedades fisicoquímicas. En la Figura 9 se muestra brevemente el compendio de técnicas.

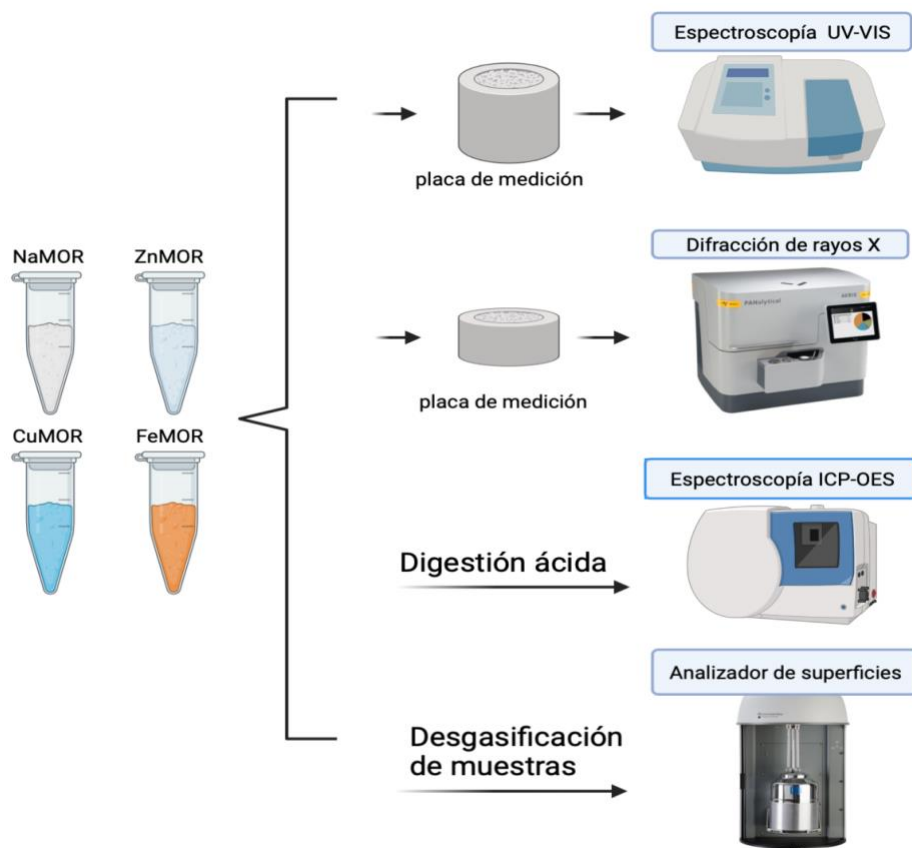


Figura 9. Técnicas de caracterización de los materiales.

Espectroscopía UV-Visible

Las transiciones electrónicas de las muestras sintetizadas fueron analizadas con el espectrofotómetro Cary 100 (Agilent Technologies Mexico, Ciudad de México, México) por la espectroscopía UV-Visible en una longitud de onda de 200-800 nm, con una resolución de 0.1 nm. Posteriormente, se colocaron uno a uno los materiales a analizar y se obtuvieron 4 espectros por cada muestra; luego, se graficó un espectro que contenía un promedio de las señales de cada una de las muestras. En el presente trabajo se presentan los espectros de los materiales obtenidos después de sustraer la contribución a la absorbancia de NaMOR.

Difracción de rayos-X

La estructura cristalina de la zeolita en forma sódica (NaMOR), antes y después del intercambio de metales, se determinó mediante difracción de rayos X en polvo (DRX) en un difractómetro Panalytical AERIS utilizando $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$). El intervalo de análisis DRX fue de 5 a 55° en 2θ , con un tamaño de paso de $0,02^\circ$ y 1 segundo de tiempo de medición para cada paso.

Espectroscopía de emisión óptica de plasma (ICP-OES)

El análisis elemental de las muestras fue realizado en un equipo de espectroscopía de emisión de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES), marca Varian Vista-MPX CCD-simultaneous. Previo al análisis, se realizó una digestión ácida a las muestras: se pesó 0.5 g de muestra fresca y se llevó a 200°C por 24 h, luego; se pesó 0.05 g de la muestra seca y se disolvió en un vial con 2 mL de HNO_3 y 1 mL de HF concentrados; después, se secó a 40°C durante 24 h; posteriormente, se agregaron 40 mL de H_3BO_3 al 2% P/V y se introdujo a la estufa a 40°C por 5 h. Por cada muestra se tomaron 5 mL de la solución obtenida después de la digestión ácida y se aforó a 100 mL, utilizando un factor de dilución de 20 . A continuación, se prepararon soluciones estándares de calibración a: 0.5 , 5 , 15 y 25 ppm de los multielementos Si, Al, Na, Cu, Fe y Zn.

Adsorción-desorción de N_2

Las propiedades texturales de las muestras fueron determinadas por la adsorción de N_2 a -196°C en un equipo Micromeritics TriStar 3000 (Micromeritics Instruments Corp., Norcross, GA, USA). Las muestras se desgasificaron en tubos de ensayo y se llevaron a alta temperatura durante 24 horas. Se realizó seguimiento del peso de las muestras para introducir esa información al sistema de análisis del equipo. Al desgasificarse, perdieron un porcentaje de peso y luego se llevaron los tubos al análisis en el equipo de medición. El área superficial específica (S_{BET}) de las muestras fue calculado aplicando el método Brunauer–Emmett–Teller (BET) con un rango de P/P_0 0.005 – 0.250 . El diámetro de poro fue calculado con el método Barret–Joyner–Halenda (BJH) y el volumen de poro fue obtenido de las isotermas a $P/P_0 = 0.99$.

Resultados

UV-Vis

El espectro UV-Vis proporciona información sobre las transiciones electrónicas de metales de transición en el compuesto. En la Figura 10, se muestran los espectros de las muestras analizadas.

En la Figura 10a), se observan las muestras preparadas a pH estándar igual a 8.7; en el caso de la mordenita, presenta un espectro característico de las zeolitas, donde se esperan 2 bandas que se asocian a la transferencia de carga del oxígeno estructural, ubicadas a 220 y 320 nm⁵³. El cobre presenta dos principales bandas⁵⁴ ubicadas en 200 nm correspondiente a la transferencia de carga de oxígeno a metal relacionada con los cationes ($O^{2-} \rightarrow Cu^{2+}$), y otra contribución con máximo a 800 nm que inicia a partir de los 600 nm correspondiente transiciones *d-d* de iones Cu^{2+} en coordinación octaédrica; mientras que, menores contribuciones localizadas en 400 nm y 560 nm son atribuidas a la formación de óxido de cobre y nanopartículas de cobre coloidal, respectivamente; un espectro análogo ha sido presentado para especies de Cu en MOR.⁵³ El hierro, por su parte, presenta 3 bandas: una con un máximo centrado en 280 nm, que se atribuye a la transferencia de carga de oxígeno a hierro de iones Fe^{3+} aislados en coordinación tetraédrica o superior ($Fe^{3+}O^4$ y $Fe^{3+}O^{4+x}$; $x = 1, 2$); también muestra una banda de 370 nm, que está relacionada con los iones octaédricos de Fe en cúmulos oligoméricos del tipo Fe_xO_y dentro de los canales de mordenita, mientras que la banda ubicada a 480 nm corresponde a las partículas de óxido de hierro Fe_2O_3 ubicadas en la superficie externa de las partículas de mordenita; espectros de Fe soportados en zeolita ZSM-5 se han representado con antelación.^{55,56} Según la literatura⁵⁷, la banda del zinc en 280 nm pertenece a grupos de óxido de zinc ZnO subnanométrico dentro de los poros zeolíticos.

En la Figura 10b) se muestran las muestras sintetizadas en el medio ácido. En comparación con los espectros de la Figura 10a), el cobre mostró una disminución en la intensidad de los picos situados en 200 y 800 nm, así como la aparición de la banda más atenuada en 280 nm, correspondiente a la presencia de óxido de cobre (260-550 nm).⁵³ En el

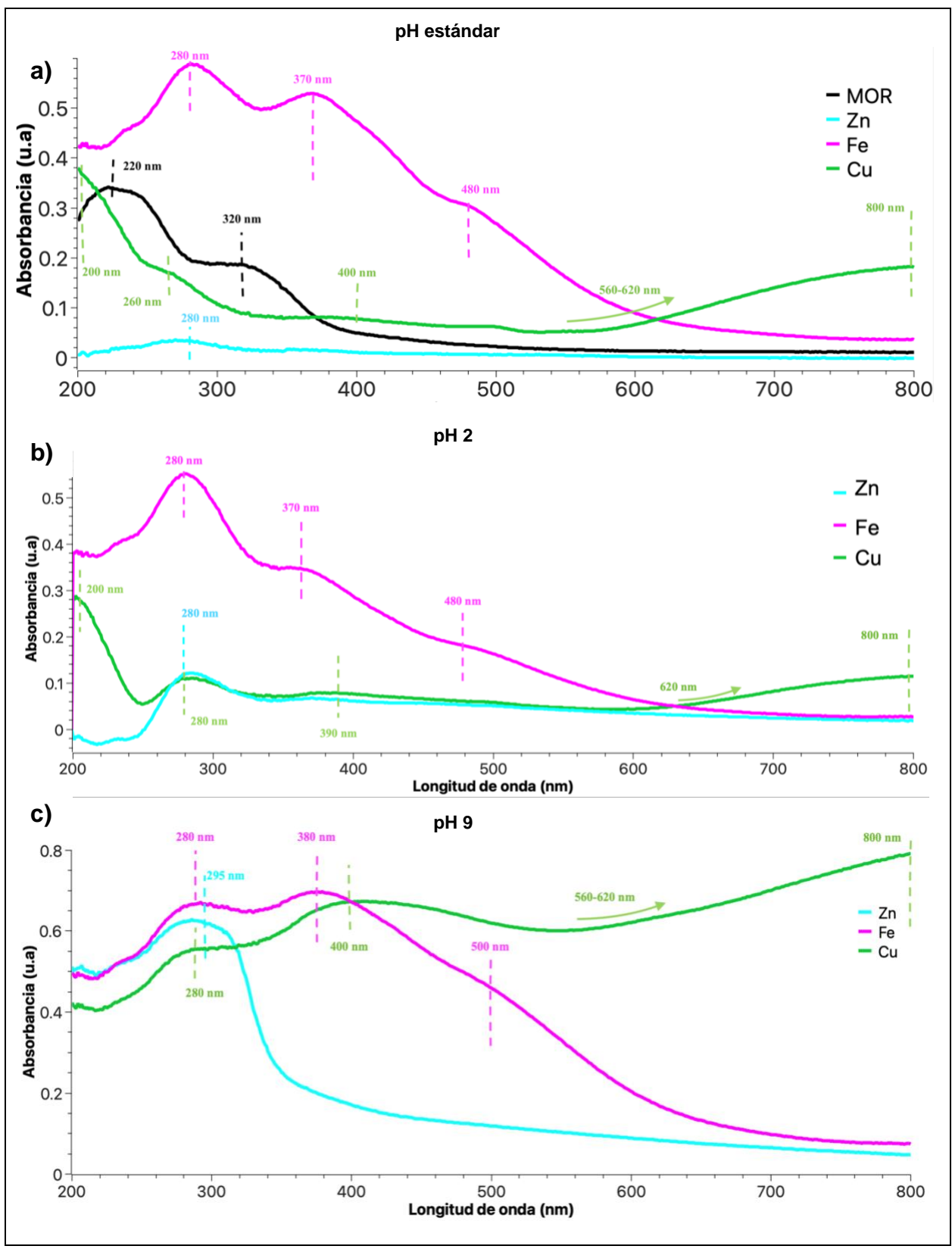


Figura 10. Espectros UV-Vis a) pH estándar b) pH 2 c) pH 9

hierro, se observó un aumento en la intensidad del pico en 280 nm, mientras que las bandas situadas a 370, 480 y 800 nm disminuyeron su intensidad; es decir, en el medio ácido, hay más hierro en forma de iones en coordinación tetraédrica o superior, que iones octaédricos, partículas de Fe_2O_3 y transiciones *d-d*. Por su parte, el zinc mostró un ligero aumento en la intensidad de su pico situado a 280 nm, lo que significa que se vio favorecida la formación correspondiente a los grupos de ZnO en el medio ácido.

En el medio alcalino (Figura 10c), los espectros mostraron diversos cambios respecto a los de la Figura 10a). Por su parte, el cobre mostró una disminución en la intensidad del pico situado en 200 nm, así como un cambio significativo en la intensidad de las bandas correspondientes a la presencia de óxido de cobre (260-550 nm) y de la contribución en 800 nm correspondiente a la transición *d-d* de iones Cu^{2+} en coordinación octaédrica.⁵³ En el hierro en MOR a pH 9, se favoreció la formación de especies ubicadas en las bandas en 280 nm y 370 nm desfavoreciendo la formación de las especies en 500 nm. Por su parte, el zinc mostró un aumento significativo en la intensidad de su pico situado a 280 nm, mostrando la presencia de grupos de ZnO dentro de los poros de la zeolita.

DRX

La técnica de difracción de rayos-X (DRX) es una de las principales herramientas para el análisis experimental de materiales policristalinos que permite la identificación de las fases cristalinas y la simetría del grupo espacial asociado y, en consecuencia, la identificación correcta del compuesto bajo estudio.

La estructura asociada a las diferentes zeolitas, en términos de posiciones de los átomos y dimensiones de las celdas unitarias, se refleja en las posiciones características y las intensidades relativas de los picos observados en un difractograma.⁵⁸ La estructura de una muestra particular de zeolita se puede identificar comparando su difractograma de polvo medido experimentalmente con difractogramas de referencia. De forma teórica, MOR cuenta con algunos picos principales entre 4° y 54° (2θ) correspondientes a los planos $\{110\}$, $\{200\}$, $\{111\}$, $\{330\}$, $\{150\}$, $\{202\}$ y $\{350\}$ los cuales se pueden observar en la Figura 11, situados en 6.50° , 9.76° , 13.43° , 19.59° , 22.18° , 25.6° y 26.22° , respectivamente.

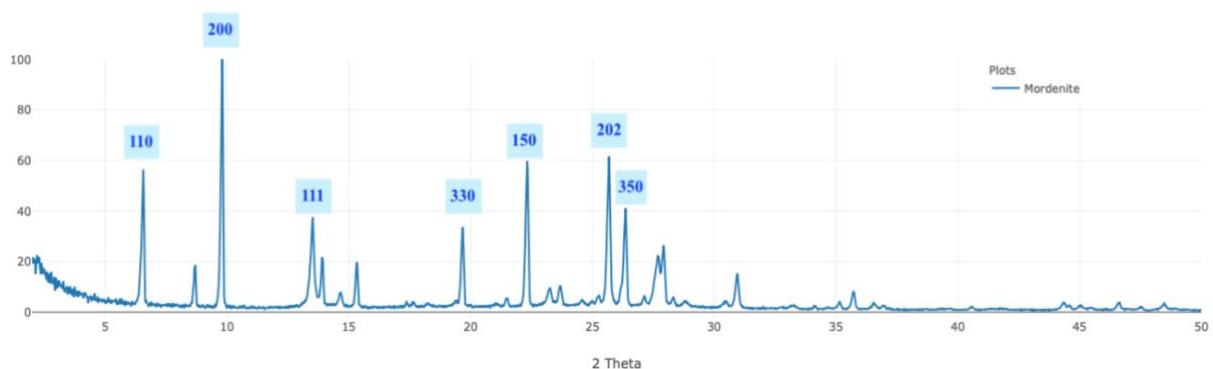


Figura 11. Patrón DRX de la mordenita extraído de la base de datos IZA⁵⁹

A continuación, se muestran los patrones de difracción de rayos-X experimentales obtenidos para las muestras intercambiadas con Cu, Zn y Fe en mordenita a diferentes pH. En general, los picos de difracción se localizan prácticamente en las mismas posiciones angulares de 2θ , lo que indica que todas las muestras tienen un parámetro de red similar a, b y c. Es decir, que la estructura de la mordenita original no se vio afectada estructuralmente por la adición de cationes metálicos ni modificación de pH de síntesis.

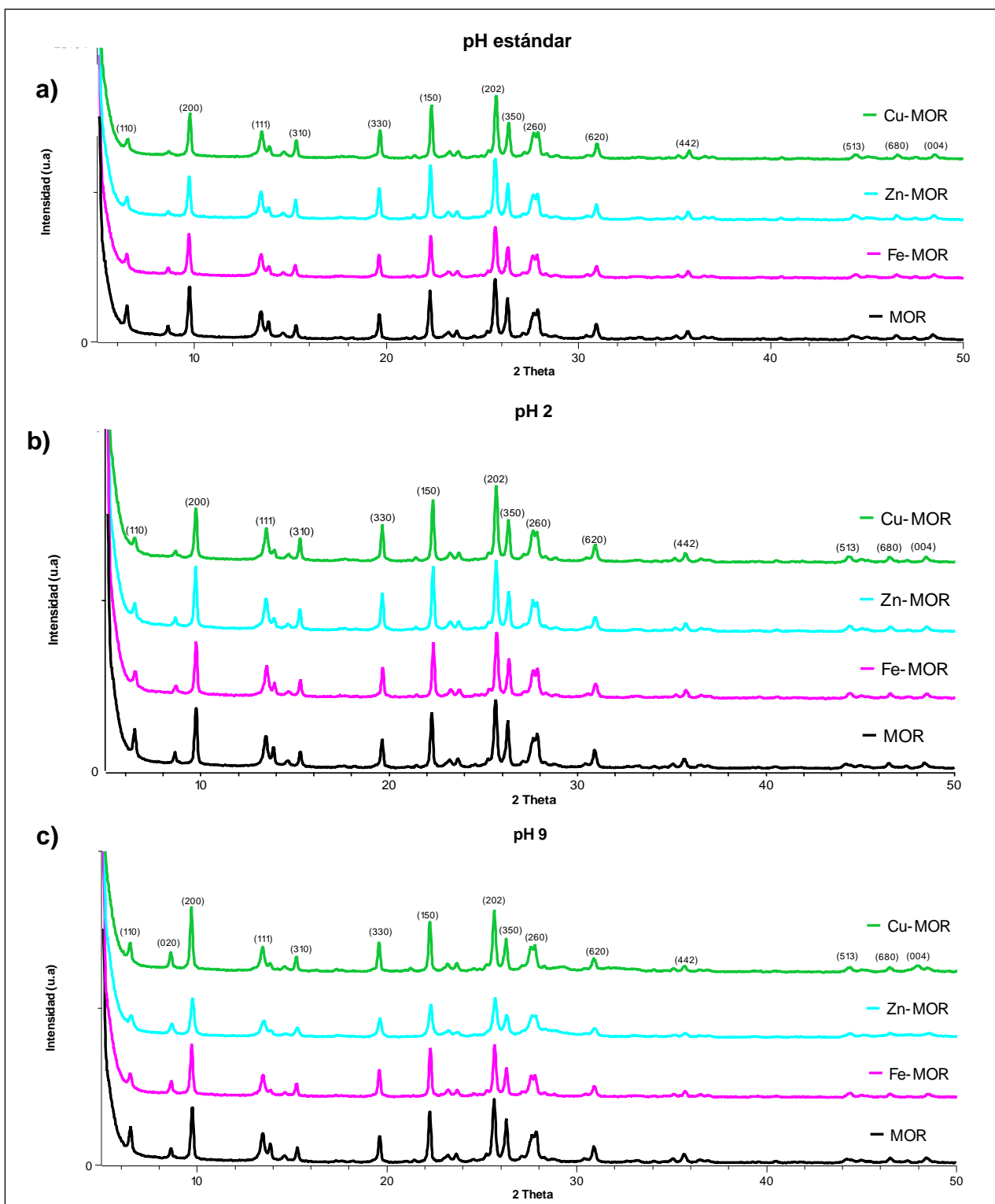


Figura 12. Patrones de difracción para las muestras a diferentes pH de síntesis. a) pH estándar b) pH 2 c) pH 9

Estos resultados, coincidieron con datos obtenidos en investigaciones anteriores ^{60,61} donde la adición de los cationes metálicos por el método de intercambio iónico a la estructura de la mordenita no afectó los patrones de difracción de manera significativa.

Pese a que en los difractogramas obtenidos no se observaron cambios estructurales importantes respecto al diagrama de la Figura 11, si se presta más atención a las muestras después del tratamiento ácido y alcalino, es posible encontrar algunas diferencias respecto a los difractogramas del pH estándar, en los planos {020}, {200}, {150} y {202}.

En la Figura 12b) se pueden observar algunos picos con mayor intensidad (cuando $2\theta=0.2-15$) en comparación con los de las muestras a pH estándar. Según trabajos previos ^{17,61}, esto se debe a una ligera disminución en la cristalinidad de la mordenita, debido al proceso de desaluminación, donde el enlace Al-O se ve afectado, como consecuencia de un pH ácido. Es decir, durante el proceso de intercambio iónico en condiciones ácidas, se ha reportado que el protón H^+ , ataca químicamente al enlace Al-O.⁶² Pese a lo anterior, al ser una zeolita con un alto contenido de silicio, la extracción del aluminio le permite conservar su perfil cristalográfico casi intacto.

Por su parte, en la Figura 12c) es resaltable que en las muestras alcalinas, la estructura de la mordenita después del intercambio con Cu, Zn y Fe mostró cambios en la intensidad de los planos {200}, {150} y {202}. Posiblemente, debido a una desilicación en el medio alcalino, ya que con anterioridad se ha afirmado que el tamaño de la celda unitaria aumenta con la disminución de la relación Si/Al, puesto que la longitud de un enlace Al-O (1,73 Å) es mayor que la de un enlace Si-O (1,62 Å).⁵⁸

A pesar de los cambios en la intensidad de algunos planos, la posición angular de los principales picos de la mordenita, se mantienen después del intercambio iónico con los metales, por lo que se concluye que la estructura de la zeolita se mantiene estable a los tratamientos aplicados. Asimismo, no fueron observados picos adicionales, lo que sugiere que los cationes se incorporaron a los sitios de intercambio de la MOR.

ICP

La técnica de análisis elemental, permitió conocer el porcentaje atómico (%At.) de los elementos que se lograron intercambiar en cada muestra, y con ello, determinar la relación Si/Al. En la Tabla 3, se observa que la relación Si/Al no se mantuvo uniforme en todas las muestras, por lo que se sugiere que como resultado de la incorporación de las especies catiónicas y el cambio de medio (ácido o alcalino) ocurrieron procesos de reestructuración en la estructura elemental de la zeolita.

De acuerdo con los datos del fabricante, la mordenita utilizada cuenta con una relación Si/Al de 6.5. Asimismo, se ha reportado en distintas ocasiones que la relación Si/Al es un parámetro que influye de manera sustancial en la capacidad de intercambio catiónico de las zeolitas⁶³, lo cual tiene un efecto directo en los resultados obtenidos por la técnica de composición elemental. Se ha estudiado con anterioridad, que las variaciones en la relación Si/Al de la estructura de la mordenita se deben a la distribución de los grupos Si-O-Al en las estructuras cristalinas; por ende, al alterar dicha estructura, sus propiedades se ven modificadas.²⁸ Las zeolitas con mayor relación Si/Al contienen más uniones Si-O-Si que uniones Si-O-Al, al contrario que las zeolitas con menor relación Si/Al.

En la Tabla 3, se observa que las muestras intercambiadas a un pH estándar, contienen aproximadamente 1.5 %At de los elementos Cu, Zn y Fe, las cuales mantuvieron la relación Si/Al de 6.5 con variaciones de ± 0.2 ; es decir, lo que nos sugiere que en condiciones estándar el proceso de intercambio no modifica la estructura de la zeolita. Asimismo, se observa que las muestras intercambiadas a un pH 2, mantuvieron una relación Si/Al mayor a la teórica, con variaciones porcentuales de 18 % para FeMOR, 24 % para ZnMOR y 7 % para CuMOR, e intercambiaron alrededor de 1 %At de los tres metales. Por su parte, las muestras intercambiadas a un pH alcalino con valor de 9, mostraron una tendencia de mayor grado de agregación de los metales a la zeolita, en comparación a las condiciones estándar y ácidas, sin embargo, su relación Si/Al disminuyó 3% para FeMOR y CuMOR, y 4% para ZnMOR.

Tabla 3. Composición elemental de las muestras intercambiadas a diferentes pH, donde se muestra su relación Si/Al y el porcentaje atómico de cationes intercambiados por muestra.

pH	Muestra	Si	Al	Cu	Fe	Zn	Relación
		%Atómico (%At.)					Si/Al
Estándar	Fe-MOR	34.50	6.34	0	1.61	0	6.60
	Zn-MOR	37.23	5.81	0	0	1.43	6.40
	Cu-MOR	38.44	6.14	1.60	0	0	6.33
2	Fe-MOR	36.84	4.83	0	1.05	0	7.62
	Zn-MOR	34.84	4.33	0	0	0.62	8.03
	Cu-MOR	34.16	4.89	1.08	0	0	6.98
9	Fe-MOR	31.62	4.93	0	1.97	0	6.31
	Zn-MOR	31.15	5.04	0	0	3.34	6.22
	Cu-MOR	31.59	5.02	3.78	0	0	6.28

De acuerdo con los datos anteriores, se puede observar que, como consecuencia del tratamiento ácido, aumentó la relación Si/Al de la mordenita, asociado al fenómeno de desaluminización lo cual se vio directamente reflejado en la disminución de su capacidad de intercambio; por el contrario; a pH=9, disminuyó la relación Si/Al que se relaciona con una desilicación y aumentó el contenido de los metales intercambiados.

Se ha reportado con anterioridad, que los cambios en el contenido de Al conducen a distorsiones de las características geométricas, como el ángulo Si-O-Al y la longitud del enlace, y afectan a los átomos circundantes, como los átomos del marco estructural y los cationes fuera del marco. Asimismo, las variaciones en la relación Si/Al generalmente resultan en diferencias en la cantidad y distribución de los grupos Si-O-Al en sus estructuras cristalinas. En consecuencia, a medida que la relación Si/Al cambia dentro y entre las estructuras cristalinas de zeolita, el comportamiento o las propiedades de las zeolitas se alteran significativamente.^{28,64,65}

Adsorción-Desorción de N₂

Para determinar las propiedades texturales de las muestras sintetizadas se realizaron medidas de adsorción-desorción de nitrógeno. Esta técnica puede dar información acerca del área superficial específica como así también la distribución de tamaño de poro y el volumen de los mismos.

En la Tabla 4, se observan las propiedades texturales de las muestras sintetizadas, donde es notable la variación de los parámetros respecto al pH estándar de las muestras (8.7±0.1 para MOR, 4.4±0.1 para CuMOR, 2.1±0.2 para FeMOR y 5.6±0.1 para ZnMOR). En dichas condiciones, las muestras exhibieron un volumen de poro de 0.15±0.1 (cm³/g) y un tamaño de poro de 19.5±0.5 (Å).

Por su parte, las muestras en el medio ácido con pH 2, mostraron un incremento en el volumen de poro para las muestras intercambiadas con los metales, de 0.15+0.03(cm³/g) y una disminución en el tamaño de poro en un 4% en promedio respecto a las de pH estándar.

Tabla 4. Propiedades texturales de las muestras sintetizadas.

pH	Muestra	S _{BET} (m ² /g)	V _Σ (cm ³ /g)	P _s (Å)
Estándar	MOR	312.10	0.15	19.39
	Fe-MOR	339.17	0.16	19.18
	Zn-MOR	313.04	0.15	20.06
	Cu-MOR	318.08	0.15	19.14
2	MOR	270.65	0.13	18.65
	Fe-MOR	340.12	0.16	19.81
	Zn-MOR	370.57	0.18	19.21
	Cu-MOR	318.60	0.15	18.37
9	MOR	215.20	0.10	18.88
	Fe-MOR	26.505	0.01	57.38
	Zn-MOR	35.755	0.01	63.76
	Cu-MOR	12.544	0.0038	64.49

S_{BET}=Área superficial BET; *V_Σ* =volumen adsorbido; *P_s*= tamaño de poro

En el medio alcalino, las muestras redujeron significativamente su volumen de poro, con una variación para Fe-MOR, Zn-MOR, Cu-MOR de 95%, 94% y 98%, respectivamente; mientras que su tamaño de poro prácticamente se triplicó respecto a las muestras de pH estándar.

En el medio ácido, MOR sufrió una disminución en el área y volumen de los poros a comparación de MOR en pH estándar. Sin embargo, las demás muestras aumentaron su área superficial BET, posiblemente debido a la eliminación del aluminio en la estructura zeolítica. Esto concuerda con la desaluminación detectada por las técnicas comentadas con anterioridad. Además, se han reportado resultados parecidos en estudios afines.⁶

Por su parte, en el medio alcalino, todas las muestras sufrieron una disminución drástica en el área BET. Con el aumento de las cargas de elemento, el área superficial total disminuyó debido a las especies catiónicas depositadas en los poros de las zeolitas y sufrió una saturación. Lo anterior, coincide con lo detectado en las técnicas anteriores. Esto, coincide con lo mostrado por Trisunaryanti, *et al*⁶⁶ donde muestra una disminución en la superficie total de mordenita después de un tratamiento alcalino.

Las Figuras 13, 14 y 15 contienen gráficas de los materiales estudiados, en las cuales hay una relación entre la cantidad de gas adsorbido por la muestra (moles por gramo de adsorbente) en función de la presión relativa P/P_0 en el intervalo $0 < P/P_0 < 1$ (donde P representa la presión de vapor de equilibrio del adsorbato, mientras que P_0 es la presión de vapor del adsorbato líquido puro), a una temperatura dada. El resultado de graficar los valores anteriores es una isoterma de adsorción-desorción.

De acuerdo con la IUPAC hay seis tipos de isotermas de adsorción.⁶⁷ La isoterma I es característica de materiales microporosos, en este caso coincide con los materiales estudiados, como se observa a continuación en la figuras. A su vez, todas las muestras presentan también un comportamiento similar a la isoterma tipo IV, que se caracteriza por un nivel de saturación que indica que, a pesar del aumento de la presión de equilibrio, no hay adsorción: esto se interpreta por el hecho de que los mesoporos en los que se produjo la condensación capilar, ya no están disponibles para la adsorción.

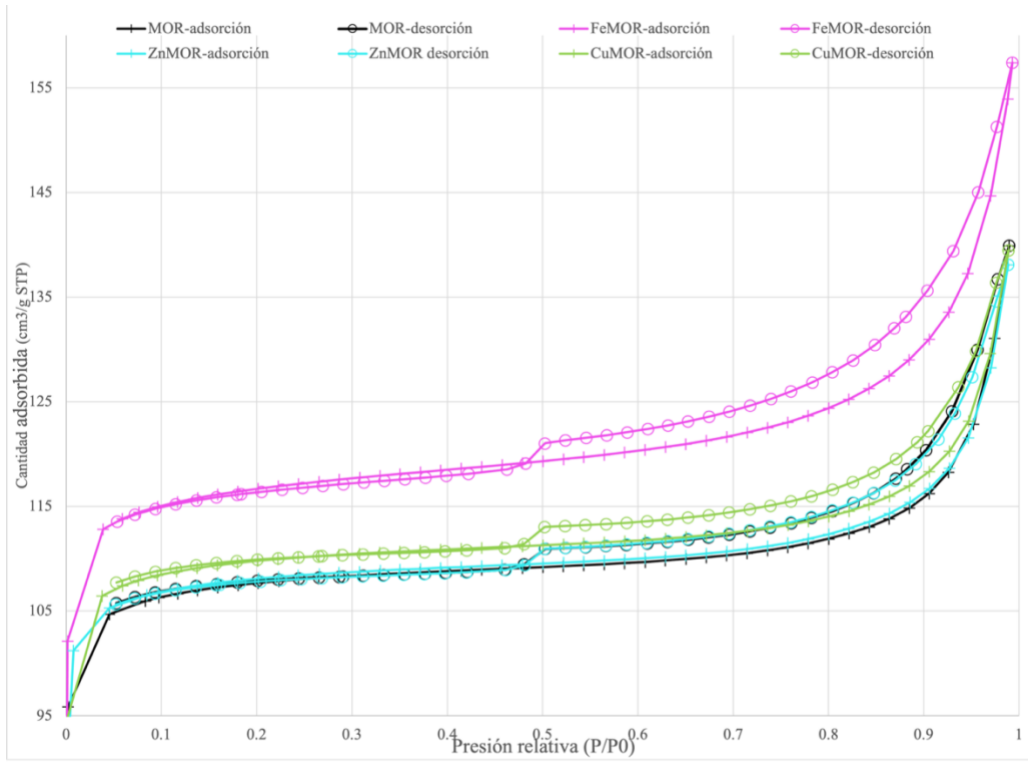


Figura 13. Isothermas de las muestras con pH estándar.

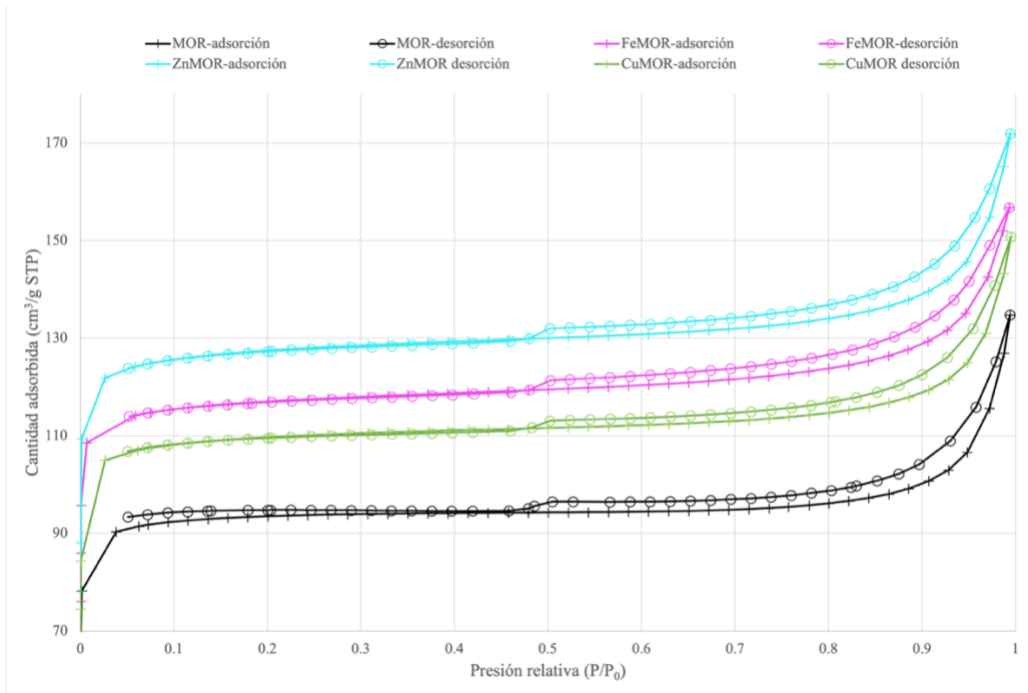


Figura 14. Isothermas de las muestras con pH=2.

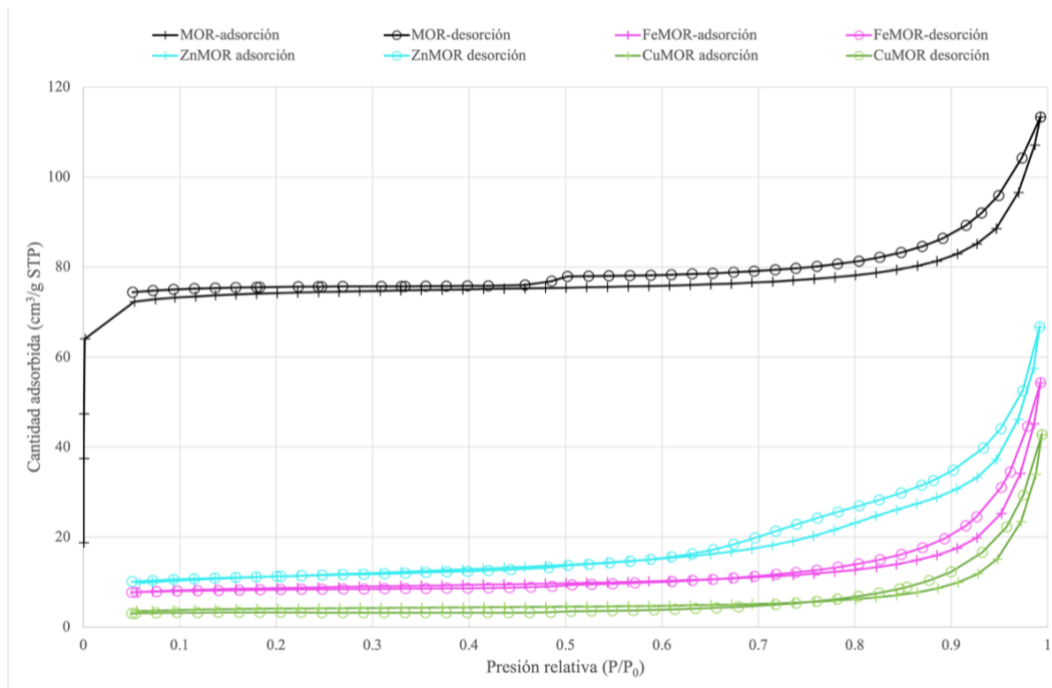


Figura 15. Isothermas de las muestras con pH=9.

En las figuras anteriores también se muestra la presencia de bucles de histéresis en la mordenita después de ser intercambiada con los metales. La Figura 14 muestra que como consecuencia del tratamiento ácido, las isothermas mostraron un aumento en su capacidad de adsorción, mientras que la Figura 15 exhibe un colapso parcial de la estructura de mordenita, que se indica por la presencia de disminución de la superficie de forma drástica.

La modificación del pH durante el proceso de intercambio de los metales cobre, hierro y zinc en la zeolita mordenita, sí modificó el grado de agregación de los metales y las especies presentes, a pesar de ello la estructura mantiene su estabilidad a esta modificación. La variación en el pH durante el intercambio catiónico nos permite entonces modificar las propiedades finales del material, lo que puede ser una guía para la preparación o diseño de materiales con propiedades fisicoquímicas específicas y optimizadas.

Conclusiones

- El análisis de los materiales obtenidos por la técnica UV-Vis permitió comprobar la incorporación de las especies metálicas a las muestras. Asimismo, los espectros mostraron cambios en las intensidades de las transiciones electrónicas según el pH de síntesis, lo que influyó directamente la relación de iones asociados a los metales para cada medio.
- En el análisis de difracción de rayos X se observaron cambios en la intensidad de los planos $\{020\}$, $\{200\}$, $\{150\}$ y $\{202\}$ después de los tratamientos químicos aplicados, sin embargo, no se observaron cambios estructurales respecto al difractograma original de la mordenita, por lo que la incorporación de las especies metálicas y los tratamientos químicos con diferentes pH no modificaron la estructura zeolítica y no se observaron picos adicionales, lo que sugiere que las especies de Cu, Zn y Fe se incorporaron a los sitios de intercambio de MOR.
- El análisis de composición elemental reveló que el tratamiento en medio ácido causó una ligera desaluminización en la mordenita, lo cual se vio reflejado directamente en un aumento de su relación Si/Al y por ende, en su capacidad de intercambio que fue disminuida. Por el contrario, el tratamiento en medio alcalino, causó una ligera desilicación reflejada en una disminución de su relación Si/Al y un aumento en su capacidad de intercambio.
- El análisis de adsorción-desorción N_2 mostró una variación en las propiedades texturales de todas las muestras según su pH de síntesis. En el medio ácido, todas las muestras a excepción de MOR aumentaron su área superficial BET, posiblemente debido a la eliminación del aluminio en la estructura zeolítica, mientras que, en el medio alcalino, ocurrió lo contrario. Lo anterior, se reflejó en las isotermas generadas, que fueron una combinación entre el tipo I y IV, según la clasificación de la IUPAC.

Anexos

Anexo A. Cálculos para la preparación de soluciones 0.1 N de nitratos

La Normalidad es una unidad que se define como la cantidad de equivalentes-gramos de soluto entre el volumen de la solución en litros.

$$\text{Normalidad} = N = \frac{(\text{No. equivalentes} \cdot \text{soluto})}{\text{Litro de solución}} \quad (3)$$

$$\text{No. equivalentes} \cdot \text{soluto} = \frac{w_g \text{ compuesto}}{(\text{Peso Equivalente} \cdot \text{soluto})(V)} \quad (4)$$

$$\text{Peso Equivalente} \cdot \text{soluto} = \frac{\text{Peso Molecular} \cdot \text{soluto}}{\text{Número de carga (+) o (-)}} \quad (5)$$

Así, la normalidad puede expresarse también como:

$$\text{Normalidad} = \frac{(w_g \text{ compuesto})(\text{Número de carga})}{(\text{Peso molecular})(V)} \quad (6)$$

Los compuestos utilizados fueron nitratos cuyas características se observan en la Tabla 5.

Tabla 5. Características de los nitratos utilizados en la preparación de soluciones.

Reactivo	Fórmula	Peso molecular (g/mol)	Número de carga	Peso equivalente
Nitrato de cobre	Cu(NO ₃) ₂	187.56	Cu ²⁺	93.78
Nitrato de hierro	Fe(NO ₃) ₃	241.86	Fe ³⁺	80.62
Nitrato de zinc	Zn(NO ₃) ₂	189.36	Zn ²⁺	94.68

Con los datos anteriores, se prepararon soluciones 0.1 N de cada nitrato en una base de cálculo de 1 L. Se calcularon los gramos necesarios de cada compuesto con base en la ecuación (6), donde se despejó el término w_g compuesto.

$$w_g \text{ compuesto} = \frac{(\text{Peso molecular})(V)(N)}{(\text{Número de carga})} \quad (7)$$

Los gramos necesarios de cada compuesto para preparar las soluciones fueron:

- w_g nitrato de cobre = 8.062 g
- w_g nitrato de hierro = 9.378 g
- w_g nitrato de zinc = 9.468 g

Anexo B. Parámetros para el volumen del intercambio iónico

Tabla 6. Volumen para el intercambio de soluciones.

Muestra	Solución precursora	Volumen
MOR	H ₂ O	1 g de MOR + 39 mL de H ₂ O
Cu-MOR	0.1 N Cu(NO ₃) ₂	1 g de MOR + 36.8-37 ml de solución precursora
Zn-MOR	0.1 N Zn(NO ₃) ₂	1 g de MOR + 36.7-37 ml de solución precursora
Fe-MOR	0.1 N Fe(NO ₃) ₃	1 g de MOR + 38.9-39 ml de solución precursora

Anexo C. Preparación de solución de ácido nítrico a 6M.

Se preparó una disolución de 100 mL de ácido nítrico a 6 M a partir de una solución comercial cuyos datos se pueden ver en la tabla 7.

Tabla 7. Datos de la etiqueta del reactivo HNO₃.

Reactivo	Densidad (g/mL)	Peso molecular (g/mol)	Pureza (%)
HNO ₃	1.51	63.01	69

Para calcular el volumen de soluto necesario, se realizó un análisis bidimensional partiendo de la cantidad de disolución a preparar, y utilizando como factores de conversión la composición de la disolución y la densidad.

$$V = (0,1L) \frac{(6 \text{ mol } HNO_3)}{(1L)} \frac{(63.01g)}{(1 \text{ mol } HNO_3)} \frac{(100 \text{ mL soluto})}{(69 \text{ mL } HNO_3)} \frac{(1 \text{ mL soluto})}{(1.51g \text{ soluto})} = 36.28 \text{ mL } HNO_3$$

Se utilizaron 36.28 mL de ácido nítrico comercial para preparar la disolución.

Anexo D. Preparación de solución buffer NH₃/NH₄Cl

Se preparó una solución buffer de NH₃/NH₄Cl con el objetivo de que al agregarla a los sistemas de mordenita, su pH se mantuviera constante. Para ello, se realizaron cálculos, derivados de la ecuación de Henderson-Hasselbach (8) para encontrar las concentraciones molares necesarias de cada par ácido y par básico para preparar un buffer que amortiguara a pH=9.

$$pH = pka + \log \frac{[A^-]}{[HA]} \quad (8)$$

donde: pka= logaritmo negativo del k_a ; [A⁻] ; concentración de un ácido; [HA]= concentración de una base conjugada

El pka del amoníaco es de 9.25⁶⁸ y la concentración que se tomó del mismo fue de [NH₃]= 0.6 M. Se despejó el valor de [HA] de la ecuación 1, correspondiente a la concentración de amonio:

$$\rightarrow 9 = 9.25 + \log \frac{[0.6M]}{[NH_4^+]}$$

$$\rightarrow -0.25 = \log \frac{[0.6M]}{[NH_4^+]}$$

$$\rightarrow 10^{-0.25} = 10^{\log \frac{[0.6M]}{[NH_4^+]}}$$

$$\rightarrow 0.56 = \frac{[0.6M]}{[NH_4^+]}$$

$$\rightarrow [NH_4^+] = \frac{[0.6M]}{0.56}$$

$$\therefore [NH_4^+] = 1.071M$$

Con los datos anteriores, se prepararon las soluciones con las concentraciones molares ya mencionadas;

- Para el amoníaco: se realizó una disolución de una solución de amoníaco comercial, cuya concentración molar era 14.8 M. Se utilizó la ecuación (9) para calcular el V_1 , tomando un valor de $V_2=0.5L$.

$$C_1V_1 = C_2V_2 \quad (9)$$

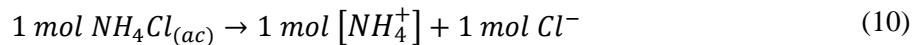
donde $C_1 =$ concentración inicial ; $V_1 =$ volumen inicial ; $C_2 =$ concentración final ; $V_2 =$ volumen final

$$\rightarrow V_1 = \frac{C_2V_2}{C_1}$$

$$\rightarrow V_1 = \frac{(0.6M)(500mL)}{14.8M}$$

$$\therefore V_1 = 20.27 \text{ mL de amoníaco.}$$

- Para el amonio: se utilizó una solución comercial de cloruro de amonio, una sal que se disocia en agua, de acuerdo a la ecuación 10.



Utilizando la relación anterior, se realizó un análisis bidimensional para encontrar los gramos necesarios de compuesto de cloruro de amonio para preparar una solución 1.071M, tomando en cuenta un volumen de 0.5 L:

$$0.5L \times \frac{1.071 \text{ mol } NH_4^+}{1L} \times \frac{1 \text{ mol } NH_4Cl}{1 \text{ mol } NH_4^+} \times \frac{53.49 \text{ g}}{1 \text{ mol } NH_4Cl}$$

→∴ Se requirieron 28.64 de cloruro de amonio.

Para preparar la solución buffer, se mezclaron las cantidades calculadas de NH_3 y NH_4Cl y se mezclaron en 500 mL de agua desionizada hasta alcanzar el pH deseado de 9. Las mediciones de pH se monitorearon con un medidor de pH (*modelo Oakton pH6⁺*).

REFERENCIAS

1. Sánchez-López, P. *et al.* Properties of Iron-Modified-by-Silver Supported on Mordenite as Catalysts for NO_x Reduction. *Catalysts* **10**, 1156 (2020).
2. Kalvachev, Y., Todorova, T., *et al.* Fluoride etching of mordenite and its influence on catalytic activity. *J Mater Sci* **52**, 5297–5308 (2017).
3. Townsend, R. P. & Coker, E. Ion Exchange in Zeolites. *Stud Surf Sci Catal* **137**, 520 (2001).
4. Maxwell, I. E. & Stork, J. Hydrocarbon processing with zeolites. in *Studies in surfaces science and catalysis*, Chapter 17, 747–819 (2001). doi:10.1016/S0167-2991(01)80259-7.
5. Islami, D. *et al.* Natural Zeolites and Its Modifications with Protons and Copper As the Catalyst for Esterification of Ethanol with Acetic Acid. *KnE Engineering* **1**, 296 (2019).
6. Rahbari, V., Khosravan, M. & Kharat, N. Dealumination of mordenite zeolite and its catalytic performance evaluation in m-Xylene isomerization reaction. *Bull Chem Soc Ethiop* **31**, 281–289 (2017).
7. Ogura, M. *et al.* Alkali-treatment technique-new method for modification of structural and acid-catalytic properties of ZSM-5 zeolites. *Appl Catal A Gen* **219**, 33–43 (2001).
8. Macedo, H. *et al.* Application of Design of Experiments to the Alkaline Treatment in Mordenite Zeolite: Influence on Si/Al Ratio. *Materials Science Forum* **798–799**, 435–440 (2014).
9. Yu, L. *et al.* A Facile Top-Down Protocol for Postsynthesis Modification of Hierarchical Aluminum-Rich MFI Zeolites. *Chemistry -A European Journal* **21**, 1048–1054 (2015).
10. Narayanan, S. *et al.* Recent advances in the synthesis and applications of mordenite zeolite – review. *RSC Adv* **11**, 250–267 (2021).
11. Mohamed, M., Salama, T. & Ellah, I. Synthesis of high silica mordenite nanocrystals using o-phenylenediamine template. *Microporous and Mesoporous Materials* **84**, 84–96 (2005).
12. Liang, J., Liang, Z. *et al.* Heterogeneous Catalysis in Zeolites, Mesoporous Silica, and Metal-Organic Frameworks. *Adv Mater* **29**, (2017). doi: 10.1002/adma.201701139
13. Pourahmad, A. & Sohrabnezhad, S. Application of nanodimensional pores of zeolite mordenite and mordenite nanocrystal for phenothiazine dyes removal from the industrial wastewaters. *An Indian Journal* **5**, 433-438 (2009).
14. Boveri, M., Márquez-Álvarez, C. *et al.* Steam and acid dealumination of mordenite. *Catal Today* **114**, 217–225 (2006).
15. Adriano, A., Cornejo, M. *et al.* Dealumination and Characterization of Natural Mordenite-Rich Tuffs. *Materials* **15**, 4654 (2022).
16. Sakizci, M. & Özgül, L. Influence of acid and heavy metal cation exchange treatments on methane adsorption properties of mordenite. *Turk J Chem* **39**, 970–983 (2015).

17. Tamizhdurai, P. *et al.* Effect of acidity and porosity changes of dealuminated mordenite on n-pentane, n-hexane and light naphtha isomerization. *Microporous and Mesoporous Materials* **287**, 192–202 (2019).
18. Tsai, S. T. *et al.* Study on optimum base-treatment of mordenite for catalytic alkylbenzene transalkylation. *Catal Today* **259**, 423–429 (2016).
19. Farrauto, R. J. Industrial Catalysis: A Practical Guide. in *Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology*. Springer International Publishing 1995–2035 (2017). doi:10.1007/978-3-319-52287-6_37.
20. Moshoeshoe, M., Obuseng, V. *et al.* A Review of the Chemistry, Structure, Properties and Applications of Zeolites. *American Journal of Materials Science* **2017**, 196–221 (2017).
21. Kianfar, E. Zeolites: Properties, Applications, Modification and Selectivity. in *Zeolites: Advances in Research and Applications*. **1** 1–243 (2020).
22. Kevan, L. Microporous Materials: Zeolites, Clays, and Aluminophosphates. in *Encyclopedia of Physical Science and Technology*. 755–764 (2003). doi:10.1016/B0-12-227410-5/00442-7.
23. Bedioui, F. Zeolite-encapsulated and clay-intercalated metal porphyrin, phthalocyanine and Schiff-base complexes as models for biomimetic oxidation catalysts: an overview. *Coord Chem Rev* **144**, 39–68 (1995).
24. Otterstedt, J.-E. & Brandreth, D. A. Zeolites. in *Small Particles Technology*. Springer 185–233 (1998). doi:10.1007/978-1-4757-6523-6_5.
25. Breck, W. Zeolite molecular sieves: structure, chemistry, and use. *New York: Wiley* (1974)
26. UCGS. Zeolites. <https://www.usgs.gov/centers/national-minerals-information-center/zeolites-statistics-and-information>.
27. Inglezakis, V. J. The concept of ‘capacity’ in zeolite ion-exchange systems. *J Colloid Interface Sci* **281**, 68–79 (2005).
28. Munthali, M. W., Elsheikh, M. *et al* Proton adsorption selectivity of zeolites in aqueous media: Effect of Si/Al ratio of zeolites. *Molecules* **19**, 20468–20481 (2014).
29. Smical, I. Properties of natural zeolites in benefit of nutrition and health. *Human and Veterinary Medicine* **3**, 51–57 (2011).
30. Perego, C., Bagatin, R., Tagliabue, M. & Vignola, R. Zeolites and related mesoporous materials for multi-talented environmental solutions. in *Microporous and Mesoporous Materials* **166**, 37–49 (2013).
31. Pepe, F., Caputo, D. & Colella, C. The Double Selectivity Model for the Description of Ion-Exchange Equilibria in Zeolites. *Ind Eng Chem Res* **42**, 1093–1097 (2003).
32. Yu, L. *et al.* A Facile Top-Down Protocol for Postsynthesis Modification of Hierarchical Aluminum-Rich MFI Zeolites. *Chemistry - A European Journal* **21**, 1048–1054 (2015).
33. Verboekend, D., Caicedo-Realpe, R. *et al.* Properties and Functions of Hierarchical Ferrierite Zeolites Obtained by Sequential Post-Synthesis Treatments. *Chemistry of Materials* **22**, 4679–4689 (2010).

34. Losch, P. *et al.* Impact of external surface passivation of nano-ZSM-5 zeolites in the methanol-to-olefins reaction. *Appl Catal A Gen* **509**, 30–37 (2016).
35. Kalvachev, Y., Todorova, T. Recent Progress in Synthesis and Application of Nanosized and Hierarchical Mordenite—A Short Review. *Catalysts* **11**, 308 (2021).
36. Zeolyst. Mordenite. <https://www.zeolyst.com/our-products/standard-zeolite-powders/mordenite.html>.
37. Diaby, S. Behavioral Change according to the Si/Al Ratio of Successive Na-Mordenites Observed through Their Dielectric Relaxation during Water Vapor Adsorption Process. *J Mater* **2016**, 1–10 (2016).
38. Georgieva, I. *et al.* Multiple adsorption of NO on cobalt-exchanged chabazite, mordenite, and ferrierite zeolites: A periodic density functional theory study. *Journal of Chemical Physics* **131**, 054101 (2009).
39. Van Bokhoven, J. A. *et al.* Determining the aluminum occupancy on the active T-sites in zeolites using X-ray standing waves. *Nat Mater* **7**, 551–555 (2008).
40. Dominguez, D., Calaminici, P. Theoretical study of the structure and properties of Na-MOR and H-MOR zeolite models. *Journal of Chemical Physics* **127**, 154710 (2007).
41. Tandon, K. & Singh, S. Catalytic Applications of Copper Species in Organic Transformations: A Review Catalyzed synthesis and purification of water with nanoparticles. *Journal of Catalyst & Catalysis*. **1**. 21-34 (2014).
42. Sushkevich, V. L., Palagin, D. *et al.* The Effect of the Active-Site Structure on the Activity of Copper Mordenite in the Aerobic and Anaerobic Conversion of Methane into Methanol. *Angewandte Chemie International Edition* **57**, 8906–8910 (2018).
43. Yousefzadeh, H., Bozbag, S. E. *et al.* Stepwise conversion of methane to methanol over Cu-mordenite prepared by supercritical and aqueous ion exchange routes and quantification of active Cu species by H₂-TPR. *Catal Commun* **174**, 106574 (2023).
44. Nugrahaningtyas, K. D. *et al.* Conversion of waste cooking oil into green diesel using Ni/MOR and Cu/MOR catalysts. *J Phys Conf Ser* **2190**, 012037 (2022).
45. Sánchez-López, P., Fuentes, S., Petranovskii, V. & Smolentseva, E. Nanomateriales a la vanguardia para combatir el virus SARS-CoV-2. *CIENCIA ergo-sum* **29**, 1-8 (2022).
46. Paula, A. *et al.* Iron: A Versatile Element to Produce Materials for Environmental Applications. *J. Braz. Chem. Soc* **23**, 1579-1593 (2012).
47. Fernandes, D. R. Catalytic conversion of chloromethane to methanol and dimethyl ether over two catalytic beds: a study of acid strength. *Brazilian Journal of Petroleum and Gas* **4**, 083–089 (2010)
48. G. Yun, H., I. Woo, S. & S. Chung, J. Study of iron/mordenite catalysts by Mössbauer and ferromagnetic resonance spectroscopy for carbon monoxide hydrogenation. *Appl Catal* **68**, 97–116 (1991).
49. Hussain, S. *et al.* Zinc Essentiality, Toxicity, and Its Bacterial Bioremediation: A Comprehensive Insight. *Frontiers in Microbiology* **13**, 1-10 (2022).
50. Benco, L., Bucko, T. & Hafner, J. Dehydrogenation of propane over ZnMOR. Static and dynamic reaction energy diagram. *J Catal* **277**, 104–116 (2011).

51. Neolaka, Y. A. B. *et al.* Synthesis of Zinc (II)-natural zeolite mordenite type as a drug carrier for ibuprofen: Drug release kinetic modeling and cytotoxicity study. *Results Chem* **4**, 100578 (2022).
52. Raynes, J. & Taylor, A. Zinc oxide-modified mordenite as an effective catalyst for the dehydrogenation of bioethanol to acetaldehyde. *Sustain Energy Fuels* **5**, 2136–2148 (2021).
53. Rodríguez-Iznaga, I., Petranovskii, V. *et al.* Effect of the zeolitic matrix on the reduction process of Cu²⁺ cations in clinoptilolite, mordenite and erionite. in *Advanced Materials Research* **880**, 48–52 (2014).
54. Jabłońska, M. *et al.* Influence of Framework n(Si)/n(Al) Ratio on the Nature of Cu Species in Cu-ZSM-5 for NH₃-SCR-DeNO_x. *ChemCatChem* **14**, 2-8 (2022).
55. Pérez Vélez, R. *et al.* Identifying active sites for fast NH₃-SCR of NO/NO₂ mixtures over Fe-ZSM-5 by operando EPR and UV-Vis . *J Catal* **316**, 103–111 (2014).
56. Kumar, M. S., Schwidder, M. *et al.* On the nature of different iron sites and their catalytic role in Fe-ZSM-5 DeNO_x catalysts: New insights by a combined EPR and UV/VIS spectroscopic approach. *J Catal* **227**, 384–397 (2004).
57. Liu, G. *et al.* Silicalite-1 zeolite acidification by zinc modification and its catalytic properties for isobutane conversion. *RSC Adv* **8**, 18663–18671 (2018).
58. Van Bekkum, H. *et al.* *Chapter 8 Techniques of zeolite characterization*. (2001).
59. IZA database . <http://www.iza-structure.org/databases/>.
60. Shelyapina, M. G. *et al.* Comprehensive analysis of the copper exchange implemented in ammonia and protonated forms of mordenite using microwave and conventional methods. *Molecules* **24**, 1-10 (2019).
61. Sánchez-López, P. *et al.* Analysis of theoretical and experimental X-ray diffraction patterns for distinct mordenite frameworks. *J Mater Sci* **54**, 7745–7757 (2019).
62. Van Donk, S., Janssen, H. *et al.* Generation, Characterization, and Impact of Mesopores in Zeolite Catalysts. *Catalysis Reviews* **45**, 297–319 (2003).
63. Gili, M. & Conato, T. Adsorption uptake of mordenite-type zeolites with varying Si/Al ratio on Zn²⁺ ions in aqueous solution. *Mater Res Express* **6**, 1-5 (2019).
64. Su, H. *et al.* Location of Na⁺ Ions in Fully Dehydrated Na⁺ -saturated Zeolite Y (FAU, Si/Al = 1.56). *Bull Korean Chem Soc* **33**, 2785–2788 (2012).
65. Niwa, M. *et al.* Dependence of cracking activity on the Brønsted acidity of Y zeolite: DFT study and experimental confirmation. *Catal Sci Technol* **3**, 1919 (2013).
66. Trisunaryanti, W., Wijaya, K. *et al.* The Effect of HNO₃ and/or NaOH Treatments on Characteristics of Mordenite. (2020). doi: 10.5772/intechopen.96444.
67. Alothman, A. A review: Fundamental aspects of silicate mesoporous materials. *Materials* **5**, 2874–2902 (2012).
68. Silberberg, M. S. *Principles of general chemistry*. 800-900 (McGraw-Hill, 2013).