

DOI: 10.24850/j-tyca-2026-01-03

Artículos

## **Remoción de sales de cobre por sodalitas recubiertas con hidróxidos doble laminares**

## **Removal of copper salts by sodalite coated with layered double hydroxides**

Andrea P. Aparicio<sup>1</sup>, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2361-3112>

José H. Quintana-Mendoza<sup>2</sup>, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7107-5830>

J. A. Henao<sup>3</sup>, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2887-1532>

<sup>1</sup>Grupo de Investigación GIA-ECBTI, Universidad Nacional Abierta y a Distancia, Bucaramanga, Santander, Colombia, [Andrea\\_24sanchez@hotmail.com](mailto:Andrea_24sanchez@hotmail.com)

<sup>2</sup>Grupo de investigación CIDAGRO-ECAPMA, Universidad Nacional Abierta y a Distancia, Bucaramanga, Santander, Colombia, [jhquintanam@gmail.com](mailto:jhquintanam@gmail.com)

<sup>3</sup>Grupo de Investigación GIQUE, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Santander, Colombia, [jahenao@uis.edu.co](mailto:jahenao@uis.edu.co)

Autor para correspondencia: José H. Quintana-Mendoza, [jhquintanam@gmail.com](mailto:jhquintanam@gmail.com)

## Resumen

Se sintetizaron zeolitas tipo sodalita a partir de silicio y aluminio posconsumo, las cuales se recubrieron con el hidróxido doble laminar (HDL) con una relación molar  $Mg^{2+} / Al^{3+} = 2$ , que se formaron por el método de coprecipitación a baja saturación. Las propiedades estructurales, morfológicas y texturales de la zeolita, el HDL y el material recubierto se determinaron mediante difracción de rayos X de muestras policristalinas (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de resonancia magnética nuclear  $^{27}Al$  (RMN) y medidas texturales. Los sólidos obtenidos se utilizaron para la eliminación de  $Cu^{2+}$ ,  $Cl^{-}$ ,  $NO_3^{-}$  y  $SO_4^{2-}$  desde soluciones acuosas de  $Cu(NO_3)_2$ ,  $CuCl_2$  y  $CuSO_4$ , estudiando la capacidad de remoción por espectrometría de fluorescencia de rayos X (XFR) para  $Cu^{2+}$ ,  $Cl^{-}$  y  $SO_4^{2-}$ , y espectroscopía UV-Vis para el  $NO_3^{-}$ . Los resultados mostraron que la zeolita tipo sodalita recubierta con HDL fue capaz de hacer la captación simultánea de cationes y aniones como el  $Cu^{2+}$  en  $9.26 \text{ mmol} \cdot g^{-1}$ ,  $Cl^{-}$  en  $9.34 \text{ mmol} \cdot g^{-1}$ ,  $SO_4^{2-}$  en  $8.82 \text{ mmol} \cdot g^{-1}$  y  $NO_3^{-}$  en  $14.41 \text{ mmol} \cdot g^{-1}$ . Estos resultados muestran que las zeolitas recubiertas con HDL se pueden usar para retener cationes y aniones dañinos para el medio ambiente, y representan una oportunidad para diseñar catalizadores

**Palabras clave:** adsorción de aniones y cationes, HDL, XRD, SEM, RMN, zeolita, tipo sodalita, remediación del agua.

## Abstract

Sodalite type zeolite from silicon and aluminum post consume was coated with layered double hydroxide (molar relationship  $Mg^{2+} / Al^{3+} = 2$ ) by coprecipitation to low saturated method. The structural, morphological and

textural properties for the zeolite, LDH and coated material were characterized by the powder X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy (NMR) 27Al and textural measurements. The solids obtained were used by removal  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  from  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CuCl}_2$  and  $\text{CuSO}_4$  solutions. Removal capacity was studied by X-ray Fluorescence spectrometry (XFR) (for Cu, Cl and S) and UV-vis spectroscopy ( $\text{NO}_3^-$ ), the results were showed the sodalite coated with LDH retained simultaneous uptake cations and anions  $\text{Cu}^{2+}$  ( $9.26 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ),  $\text{Cl}^-$  ( $9.34 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ),  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $8.82 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ) and  $\text{NO}_3^-$  ( $14.41 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ). These results show zeolites coated with LDH can using how removal harmful cations and anions and catalysts.

**Keywords:** Cations and anions adsorption, LDH, XRD, SEM, NMR, zeolite, sodalite type, water remediation.

Recibido: 14/10/2024

Aceptado: 07/04/2025

Publicado *ahead of print*: 29/04/2025

Versión final: 01/01/2026

## Introducción

Los HDL son un grupo de arcillas o hidrotalcitas tipo  $\text{CdI}_2$  con cationes  $\text{M}^{2+}$  y  $\text{M}^{3+}$  en láminas de hidróxido con composición  $(\text{M}^{2+}_{(1-x)} \text{M}^{3+}_x(\text{OH})_2)$  dejando una carga residual positiva que se compensa en el espacio interlaminar por aniones ( $\text{Y}_{x/n}$ ), donde "Y" es el anión interlaminar, "n" es la carga del anión interlaminar,  $x = \text{relación molar } (\text{M}^{3+} / (\text{M}^{2+} + \text{M}^{3+}))$

(Theiss, Couperthwaite, Ayoko, & Frost, 2014; Chung *et al.*, 2020). Los aniones son intercambiables de acuerdo con las condiciones de síntesis, por lo que han sido empleado para diversas aplicaciones, como intercalación de biomoléculas y surfactantes (Kumari *et al.*, 2023); liberación controlada de fármacos (Guilherme, Cunha, De Paula, De Araujo, & Constantino, 2022); fotocatalizadores para la generación de  $H_{2(g)}/O_{2(g)}$  (Yang *et al.*, 2021); oxidación y catálisis de contaminantes en aguas residuales (Xie *et al.*, 2021), o reacciones internas para la transformación de biomasa (Li *et al.*, 2024).

Por otro lado, las zeolitas son sólidos cristalinos microporosos de dimensiones moleculares que acomodan cationes intercambiables. La red tridimensional está constituida por unidades tetraédricas de cuatro átomos de oxígeno alrededor de un catión T ( $T = Si, Al, B, Be, Co, Ga, Ge, Fe, P, Zn$ ) enlazados entre sí por los átomos de oxígeno, formando tectosilicatos que en sus redes pueden intercambiar cationes y albergar moléculas orgánicas de manera selectiva como lixiviados y/o nutrientes, lo cual las hace útil en la agricultura y protección ambiental (Cataldo *et al.*, 2021; Szerement, Szatanik-Kloc, Jarosz, Bajda, & Mierzwa-Hersztek, 2021; Yuan, Han, Deng, Zhou, & Zhou, 2024) para depositar en su superficie o cavidades especies químicas de rodio, calcio, cloro, cobre y cromo para procesos de síntesis orgánica fina y/o producción catalítica de alta eficiencia (López, Toro, Romero-Bohórquez, Quintana, & Henao, 2020; Weitkamp, 2020; Zhang *et al.*, 2023; Liu *et al.*, 2024).

Debido a las potentes propiedades para la remoción de aniones y cationes conocidas en los HDL y las zeolitas se pretende desarrollar un material que tenga integrado las estructuras de tectosilicatos y el hidróxido doble laminar; un primer paso en esta área fue la inclusión de HDL de Mg y Al a una zeolita del tipo LTA (Yamada *et al.*, 2006) y su

aplicación para la remoción de aniones y cationes de cobre en agua residual en bajas concentraciones (Bezerra, Bieseki, Da Silva, & Pergher, 2019); en el caso de remoción de  $\text{Cr}^{6+}$  se han empleado hidrotalcitas, HDL-Cl y zeolitas naturales con HDL (Wang, Zhou, Achari, Yu, & Cai, 2014; Yue, Liu, Chen, & Lin, 2017; Zhang *et al.*, 2019a; Zhang *et al.*, 2019b). Para la retención de  $\text{Cd}^{2+}$  ( $1428.57 \text{ mmg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) se han empleado zeolitas con HDL de Zn, Mg y Fe y también se han utilizado para la fijación de nitrógeno y fósforo (Yuan *et al.*, 2018; Zhang *et al.*, 2019a; Ji *et al.*, 2020). Lo que busca el presente trabajo es emplear una zeolita más básica, como la sodalita, con cajas más pequeñas, que aumenten el área superficial para recubirla con HDL de Mg y Al, con el objeto de lograr un material con alta capacidad de remoción de aniones y cationes en soluciones de cobre, lo cual podría facilitar la obtención de catalizadores heterogéneos para procesos de polimerización (Hong *et al.*, 2004) o electrólisis del agua (Lee, Wu, & Sun, 2020).

## Materiales y métodos

### Materiales

Las soluciones de silicato y aluminato de sodio se obtuvieron a partir de sílice de columna desechada de columna cromatográfica convencional y aluminio posconsumo de envoltura para comida, NaOH (MERCK),  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (MERCK),  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (MERCK) y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (MERCK),  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  (MERCK),  $\text{CuCl}_2$  (MERCK) y  $\text{CuSO}_4$  (MERCK). Todos los sólidos sintetizados a continuación se lavaron con agua desionizada y se secaron a 298 K. La síntesis se realizó por triplicado para cada sólido.

## Síntesis de precursores

Para el tratamiento del silicio posconsumo se aplicó el proceso de purificación reportado por Teixeira, Mathias y Canela (2003); luego el silicio tratado se mezcló estequiométricamente con NaOH 3M a 363 K por 2 h a reflujo; al término del tiempo se filtró la mezcla, y el filtrado de la solución de silicato de sodio se caracterizó por absorción atómica; se utilizó un equipo Thermo Electron con lámpara de cátodo hueco de Si, y se obtuvo una solución de 30 000 mg/l, la cual se concentró por evaporación a 350 K hasta lograr una concentración de 60 000 mg/l de silicio en la solución.

Para la solución de aluminato de sodio se limpió el papel de aluminio con agua y se secó a 298 K, luego se trató el aluminio estequiométricamente con NaOH 3M hasta terminar la emisión de hidrógeno, siguiendo el proceso de Quintana, Aparicio, Parra, Henao y Ríos (2014), luego se caracterizó el filtrado por absorción atómica mediante un equipo Thermo Electron, con lámpara de aluminio para determinar la concentración de 100 000 mg/l de Al.

## Síntesis de zeolita

Se tomó como solución A la mezcla de 15.5 ml de aluminato de sodio con 3.1 g de NaOH, como solución B 26.8 ml de silicato de sodio, posteriormente las dos soluciones se mezclaron gota a gota en un reactor de teflón de 65 ml, garantizando una ocupación del 65 % del volumen del recipiente; durante la mezcla se mantuvo la reacción en agitación constante a 250 rpm; al terminar la adición se cerró el reactor y se

sometió a 363 K por 32 h; al término de este tiempo se filtró, se lavó el sólido y se secó a 50 °C por 12 h, el material obtenido se denominó SOD1.

Para disminuir el tamaño del cristalito en el material previamente sintetizado se partió de 1.000 g de SOD1 y se mezclaron con 82.5 ml de cloruro de aluminio a 0.01 M, luego la mezcla se sometió a reflujo y 750 rpm por 2 h; al final del proceso se filtró, se lavó con agua destilada hasta pH neutro y se secó a 50 °C por 12 h para obtener el sólido SOD2.

### **Síntesis de hidróxido doble laminar**

El HDL se sintetizó mediante el procedimiento de coprecipitación a baja saturación; se mezclaron las soluciones de cloruro de aluminio hexahidratado y cloruro magnesio hexahidratado con una relación molar Mg/Al igual a 2, partiendo de 1.0000 g de la sal de aluminio y mezclado con la sal de magnesio se diluyó a 25 ml y empleando como solución precipitante 0.2000 g carbonato de sodio en 25 mL de una solución de hidróxido de sodio 3M. El pH se ajustó a 9, se agitó por 30 min y el crudo de la reacción se dejó en envejecimiento a 363 K durante 9 h. El sólido se filtró, se secó a 50 °C durante 12 horas y se denominó como HDL2.

### **Síntesis de zeolitas recubiertas con hidróxidos dobles laminares**

Partiendo de 1.0000 g de la SOD2 se sometieron a 573 K por 1 h bajo flujo constante de  $N_{2(g)}$ ; luego, sin retirar el flujo inerte, se enfrió el sólido a 273 K; posteriormente se le agregaron 25 ml de la solución de los cationes de aluminio y magnesio bajo una relación molar de 2 (partiendo de  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  y de  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ); después, a esta mezcla

se le añadieron 25 ml de NaOH 3M preparados con agua descarbonatada con argón; por último, la reacción se trató a 362 K por 9 h, bajo agitación magnética a 750 rpm. El sólido filtrado se lavó con agua destilada hasta pH neutro y se secó a 50 °C y se denominó como SOD2-HDL2.

## Estudio de intercambio de iones

Para la fijación iónica se tomaron 0.1000 g de SOD1 y se mezclaron con 20 ml de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  a 0.02M a 500 rpm por 30 minutos; al finalizar el tiempo, la mezcla se filtró y la solución filtrada se caracterizó; el procedimiento se repitió para los materiales HDL2, SOD2 y SOD2-HDL2, y luego con cada uno de los materiales, pero cambiando la solución de cobre por  $\text{CuCl}_2$  y luego por  $\text{CuSO}_4$  las dos soluciones a 0.02M de cobre.

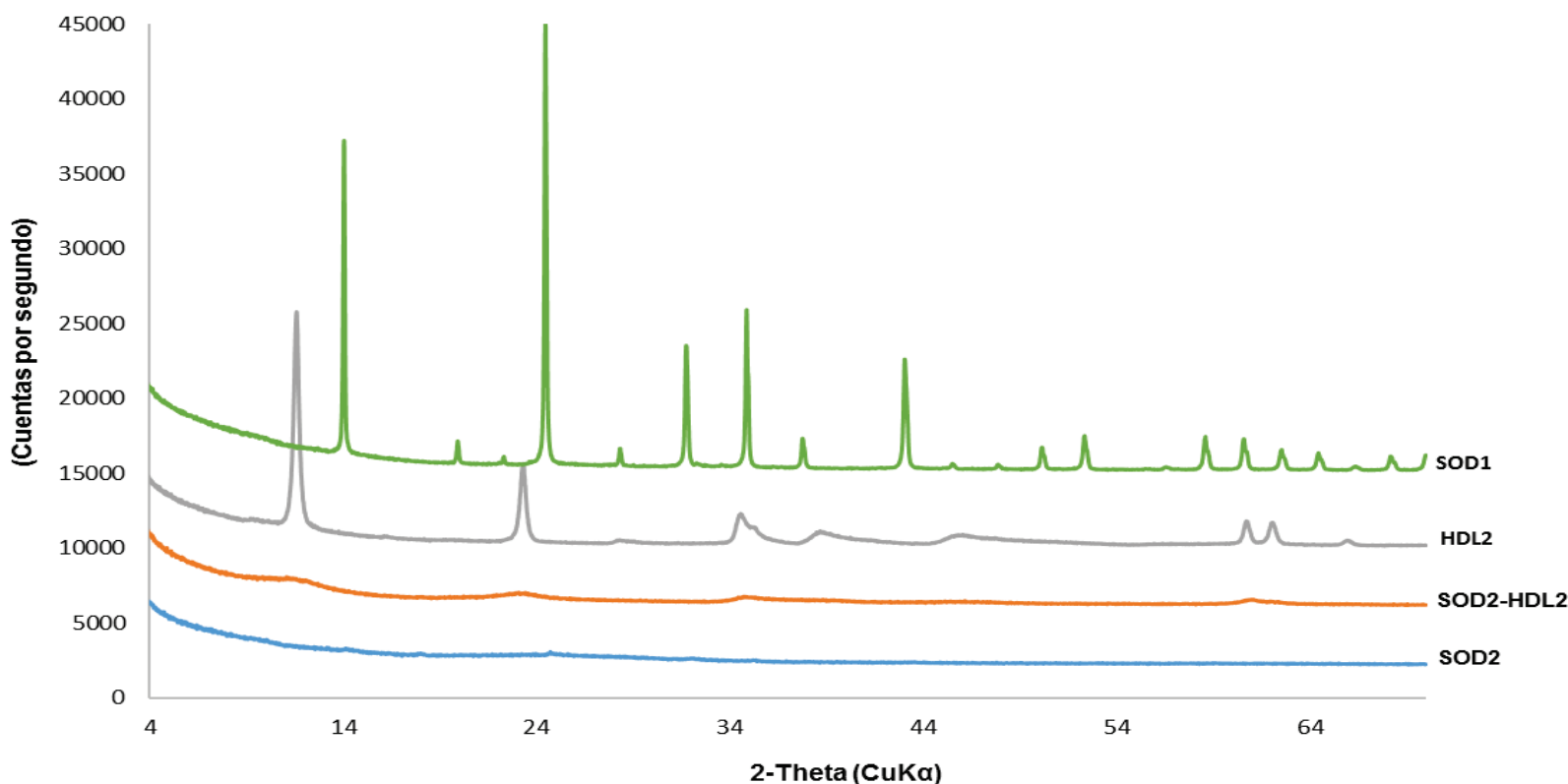
Los filtrados obtenidos fueron estudiados por fluorescencia de rayos-X, empleando un equipo marca Bruker modelo S8 Tiger de longitud de onda dispersiva de 4 KW mediante el método Quant-Express en el rango de elementos livianos, un tubo de Rh como fuente de rayos-X y un goniómetro de alta precisión para ángulos theta y 2 theta, lo anterior para determinar la concentración de cobre, sulfato y cloruro. La cuantificación de la solución de nitrato de cobre se realizó mediante la técnica espectrofotométrica de ultravioleta-visible empleando un espectrofotómetro UV-VIS marca Shimadzu a una longitud de onda de 410 nm siguiendo el protocolo publicado por Jagessar y Sooknundun (2011).

## Caracterización de sólidos

Los patrones de difracción de rayos X de muestras policristalinas (XRD) se midieron en un equipo Bruker, modelo D8 Advance con geometría DA VINCI usando radiación  $\text{Cu K}\alpha_1$  bajo las siguientes condiciones: 40 KV, 30 mA, rendijas soller  $2.5^\circ$  (incidencia y difracción). El perfil se midió desde  $3.5$  hasta  $70.0^\circ$   $2\theta$  a un paso de  $0.015^\circ$   $2\theta$  y se tomaron muestras mediante barrido continuo. La caracterización morfológica se realizó por microscopía electrónica de barrido (SEM) (Fei Quanta 200). Las medidas de RMN para  $^{27}\text{Al}$  se realizaron con un espectrómetro Bruker Advance III-400, con adaptación de sonda para sólidos de 4 mm, y utilizando  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  como patrón a 0 ppm, con una frecuencia central de 78.14 MHz, a temperatura ambiente. Finalmente, las medidas texturales se realizaron en un equipo 3 FlexMicrometrics, tratando la muestra para su desgasificación a 573 K por 8 h, luego de lo cual se realizó la adsorción/desorción de nitrógeno  $\text{N}_2$ , a 75,062 K por 12 h.

## Resultados y discusión

A partir de los sólidos SOD1, SOD2, HDL2 y SOD2-HDL2 se obtuvieron los patrones de difracción indicados en la Figura 1, los cuales, al ser analizados en el *software* SEARCH/MATCH y la base de datos ICDD PDF-4, permitieron establecer que la zeolita SOD1 tiene un perfil con alta cristalinidad y una correspondencia con la fase tipo sodalita con tarjeta PDF-76-1639, lo que indica un buen modelo sintético sin material amorfo.



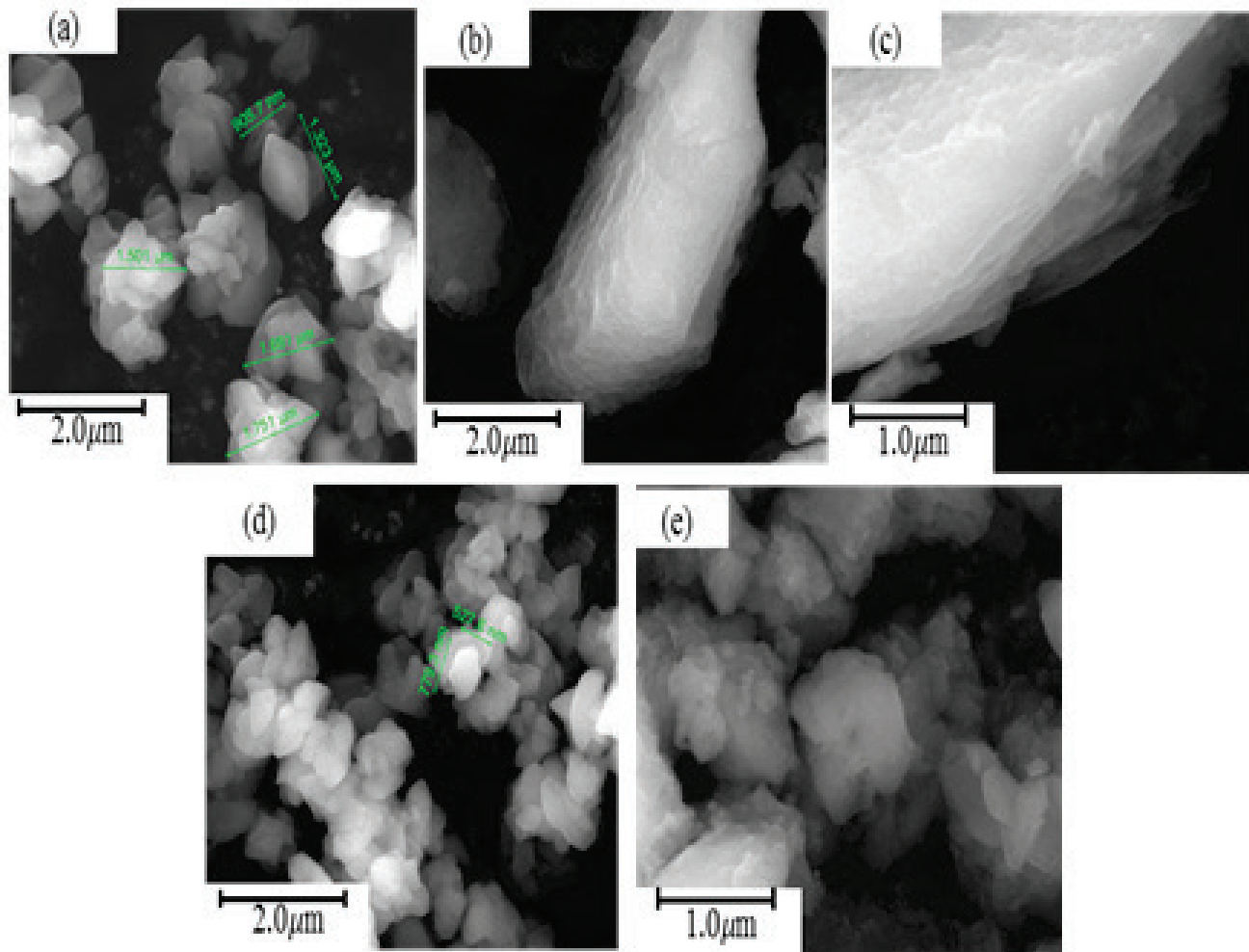
**Figura 1.** Perfiles de difracción de los materiales sintetizados.

Para el caso del SOD2, el perfil de difracción indica una conservación de la misma fase zeolítica, pero con una disminución del tamaño del cristalito, lo anterior evidenciado por la disminución en la intensidad en cuentas por segundo en todo el perfil y una leve alza sobre el *background* del patrón de difracción alrededor de  $25^\circ$  2-Theta; lo anterior se atribuye a que el  $\text{AlCl}_3$  actúa como ácido de Lewis desestabilizando los enlaces oxohidróxidos en la red cristalina (Bernal & Railsback, 2008).

De acuerdo con la Figura 1, el sólido HDL2 muestra un perfil de difracción cristalino, concordante con la fase de tarjeta PDF-35-965; el patrón muestra un buen apilamiento laminar y sin un efecto turbostrático, ya que la reflexión del plano (d (003) ubicado a  $11.60^\circ$  2theta) no presenta asimetría (Forano, Hibino, Leroux, & Taviot-Guého, 2006). El

difractograma para el sólido SOD2-HDL2 presenta fases de HDL con PDF-43-72, manteniendo la fase de la zeolita amorfa, por lo que se puede afirmar que se mantienen las dos fases cristalinas con un posible recubrimiento de los cristalitos de la zeolita tipo sodalita por las láminas de HDL; lo anterior se soportará con la observado en el SEM y RMN, además se puede afirmar que no se presenta corrimiento en el plano (003), pues la distancia interplanar se mantiene y corresponde a aniones del tipo  $\text{OH}^-$  y  $\text{CO}_3^{2-}$ , es decir, que ningún componente de la zeolita se intercaló, lo cual se esperaba para este material y concuerda con rutas sintéticas para materiales similares (Yamada *et al.*, 2006; Wang *et al.*, 2014; Yue *et al.*, 2017; Zhang *et al.*, 2019a; Zhang *et al.*, 2019b).

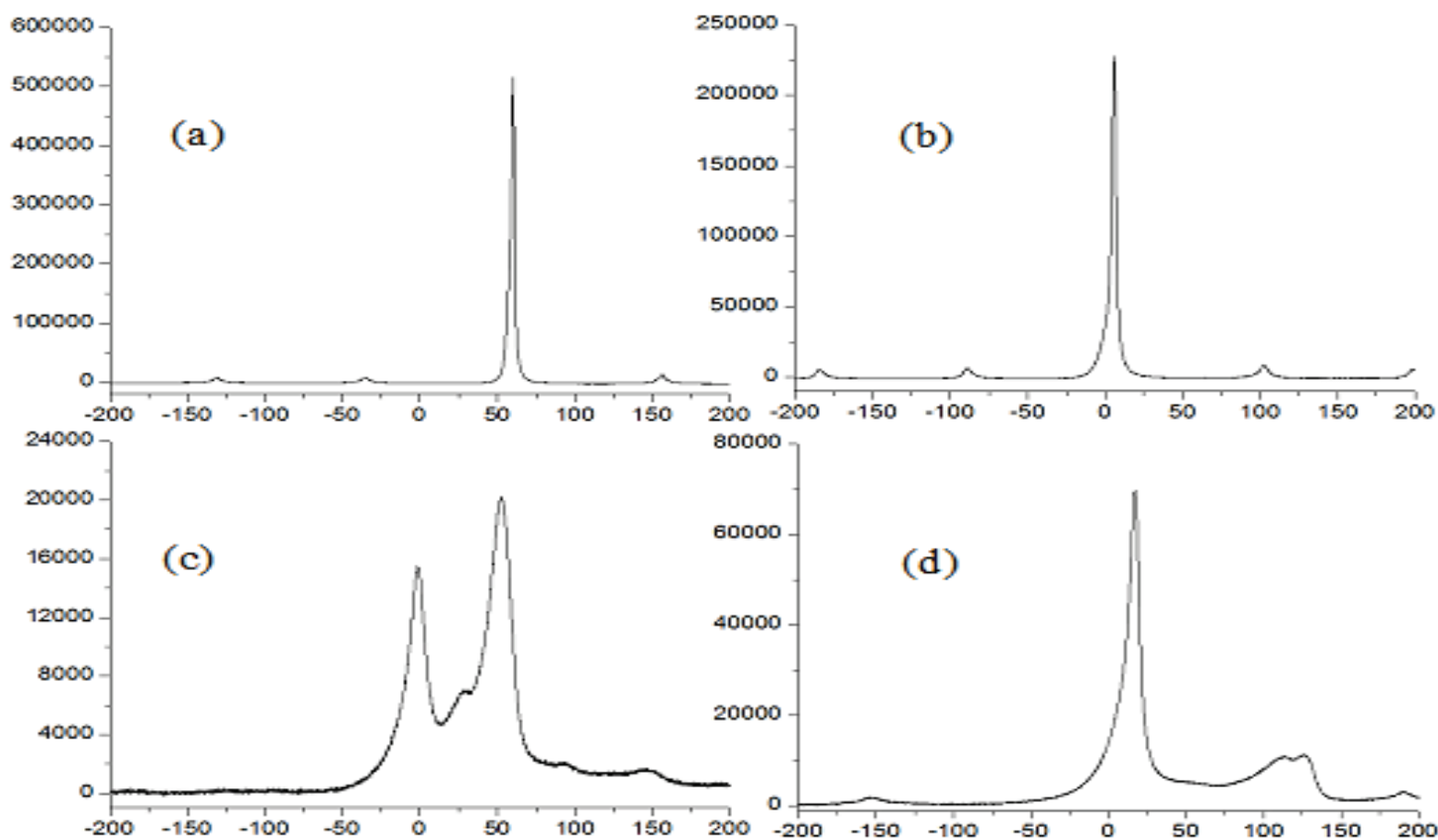
En el estudio morfológico se obtuvieron las imágenes indicadas en la Figura 2, donde para el sólido SOD1 se observan cristales de la sodalita del tipo paralelepípedo y con tamaños entre 0.9 y 1.6  $\mu\text{m}$ , los cuales se aglomeran entre sí (Figura 2a). Para el HDL2 se ve el apilamiento de las láminas para la formación del cristal por diversos granos laminares (Figura 2b y 2c). Por otro lado, la SOD2 después de amorfizar el tectosilicato inicial, la imagen muestra una disminución del tamaño de los cristales (0.5-0.7  $\mu\text{m}$ ), manteniendo la morfología y el tipo de aglomeración (Figura 2d). Por último, para el material SOD2-LDH2 (Figura 2e) se logra comprobar la presencia de los paralelepípedos de la zeolita sodalita (un poco distorsionados) con las láminas de HDL que recubren la superficie externa, lo cual es comparable con lo observado por Yamada *et al.* (2006) para cristales de zeolita LTA (2006), lo anterior se debe a que la característica básica del aluminosilicato en la superficie facilita la interacción con las cargas residuales producto de los octaedros del catión aluminio, que tiene carga residual positiva.



**Figura 2.** Imágenes SEM, (a) SOD1, (b) HDL2, (c) HDL2 acercamiento a las láminas (d) SOD2 y (e) SOD2-HDL2.

Los espectros de  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR de las transiciones para las muestras SOD1, HDL2, SOD2 y SOD2-HDL2 se muestran en la Figura 3 (a-d). Una resonancia de alta intensidad alrededor de 50 ppm es observada para la muestra SOD1 (Figura 3a) y de menor intensidad para SOD2 (Figura 3c), lo que demuestra la presencia de coordinación tetraédrica para la zeolita sodalita antes y después de la amorfización, señales que son características de estos materiales del tipo tectosilicato

(Datt, Burns, Dhuna, & Larsen, 2013). La resonancia alrededor de 0 ppm demuestra la presencia de coordinación octaédrica presentes en las muestras HDL2 (Figura 3b) y en la muestra SOD2-HDL2 (Figura 3d) relacionándolo con HDL de coordinación 6, lo cual confirma la coexistencia de las dos fases cristalinas.



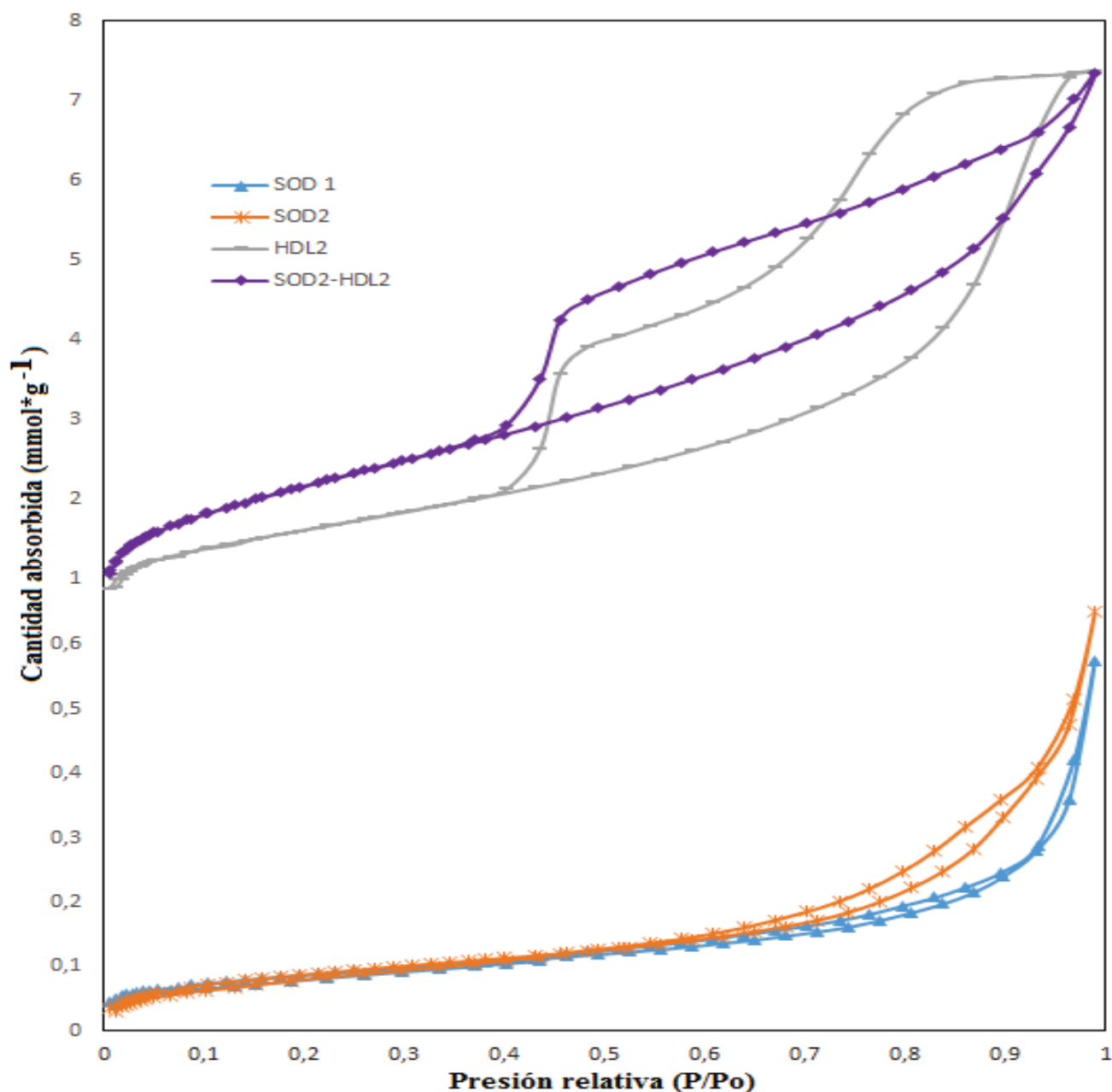
**Figura 3.** Espectro RMN  $^{27}\text{Al}$ -MAS ( $\nu = 78.14$  MHz) de las muestras (a) SOD 1, (b) HDL2, (c) SOD2, (d) SOD2-HDL2.

En la Figura 3c, correspondiente a la muestra SOD2, se observa el desdoblamiento de la señal inicial y la aparición de nuevos picos atribuidos a aluminios hexacoordinados o extra red alrededor de 0 ppm; el más

intenso sigue siendo el de aluminios tetraédricos de 50-60 ppm. Se observan nuevas señales atribuidas a aluminios pentacoordinados en 25 ppm y especies  $Al_4^{5-}$  libres entre 70 y 90 ppm (Datt *et al.*, 2013). La aparición de estas nuevas señales, que se atribuyen a diferentes coordinaciones, evidencia que el tratamiento con cloruro de aluminio rompe la red de aluminios tetraédricos y crea diferentes coordinaciones y tamaños, lo cual facilitará la interacción de las sales de cobre en la superficie del material.

En la Figura 3d de la muestra SOD2-HDL2 se observan dos señales a parte de la señal de 0 ppm del HDL2: en 60 ppm atribuida a aluminios tetraédricos de la zeolita y en 70 ppm a aluminios tetraédricos de especies deformadas de HDL (Di Bitetto, André, Carteret, Durand, & Kervern, 2017).

En la Figura 4, las isothermas de adsorción/desorción de  $N_2$  arrojan diferentes comportamientos para cada muestra. Para HDL2 se observa una isoterma tipo IV caracterizada por un bucle de histéresis asociado con la presencia de mesoporosidad, causado por condensación capilar que limita la adsorción a altas presiones relativas, lo anterior indica que la ruta sintética de control de pH facilita la construcción de mesoporosidad por encima a la reportada por Bezerra *et al.* (2019). En las muestras SOD1 y SOD2 se presentan isothermas del tipo III relacionadas con una baja interacción adsorbato-adsorbente atribuida a materiales con baja porosidad o microporosidad.



**Figura 4.** Isothermas de adsorción/desorción de  $N_2$  de las muestras SOD1, SOD2, HDL2 y SOD2-HDL2.

Luego de las síntesis de los materiales para la obtención del material SOD2-HDL2, se observó que la curva de adsorción/desorción es de tipo IV y cambia su carácter de microporo a un carácter de material

mesoporoso asociado con el bucle de histéresis característico en estos casos; dichos resultados son comparables con los obtenidos por Bezerra *et al.* (2019) para una zeolita LTA con HDL Mg/Al igual a 3; esto permite concluir que para el caso de la sodalita, el recubrimiento de los materiales aumenta la porosidad de los mismos.

El análisis de los resultados obtenidos de las isothermas de adsorción/desorción arrojó los valores de área superficial BET, volumen de poro y tamaño de poro promedio, para los materiales sintetizados, los cuales se presentan en la Tabla 1. Los valores del tamaño de poro para todos los materiales se encuentran en el rango correspondiente a materiales mesoporosos, el cual es de 2 a 50 nm (Tian *et al.*, 2025). El tamaño promedio de poro para el HDL2 y del SOD2 es considerablemente mayor que el de los otros materiales, como se observa en la Tabla 1, lo cual se debe a que las fases cristalinas solas mantienen en mejor crecimiento del cristal.

**Tabla 1.** Propiedades texturales del poro de SOD1, SOD2, HDL2, y SOD2-HDL2

| Muestra   | S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) | V (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ) | D(nm) |
|-----------|----------------------------------------------------|--------------------------------------|-------|
| HDL2      | 127.99                                             | 0.242                                | 7.57  |
| SOD1      | 6.97                                               | 0.010                                | 5.94  |
| SOD2      | 7.25                                               | 0.014                                | 8.07  |
| SOD2-HDL2 | 175.33                                             | 0.219                                | 5.00  |

El empleo de agentes amorfizantes —como el AlCl<sub>3</sub> para la obtención del sólido SOD2, al ser un ácido de Lewis— afecta los grupos hidroxilos, al causar defectos y alteraciones en la red porosa; llevar al

desplazamiento de sodio por el aluminio extrarred, y aumentar el tamaño de las esferas de hidratación, que provoca un incremento en los tamaños de poros. La muestra SOD2-HDL2 presenta un tamaño de poro promedio menor, lo cual puede deberse a que la estructura terciaria de la sodalita presenta núcleos microporosos que pueden interactuar con los núcleos del HDL de esta misma naturaleza, lo cual cubre de manera más amplia los granos del HDL y evita que la disponibilidad del poro sea observada (Contini, Jendrlin, Al-Ani, & Zholobenko, 2024).

Los materiales recubiertos presentan mayor volumen y tamaño de poro que zeolitas tipo LTA sintetizadas con diferentes cantidades de organosilanos como surfactantes (Lucena *et al.*, 2022). Los materiales sintetizados en este trabajo presentan mayor área superficial y volumen que en zeolitas LTA, HDL Mg/Al = 3, y en los materiales recubiertos reportados por Bezerra *et al.* (2019); esto muestra un avance en el área de investigación para generar materiales con potenciales en remoción y catálisis.

El área superficial BET aumenta después de los recubrimientos del HDL con la zeolita SOD2 con área superficial pequeña en comparación con zeolitas del tipo sodalita reportadas por Derkowski, Franus, Beran y Czímerová (2006), fenómeno que mejora al realizar el recubrimiento de la HDL sobre los cristales del aluminosilicato; mayor área superficial mejora de manera significativa la interacción con posibles sustratos en un proceso catalítico.

Como se observa en la Tabla 2, luego de mezclar los cuatro materiales anteriormente caracterizados con las soluciones de nitrato, sulfato y cloruro de cobre 0.02 M, todos los materiales presentan fijación del catión  $\text{Cu}^{2+}$  en el rango de 2.31 a 9.26 mmol  $\text{Cu}^{2+}$  por cada gramo de material. Para la zeolita sodalita (SOD1), la capacidad de remoción del

cación cobre desde una solución de nitrato es comparable con los reportados por Quintana *et al.* (2014); ello demuestra que la cavidad del tipo sodalita de las dos estructuras es la responsable de hospedar el catión.

**Tabla 2.** Porcentaje de iones  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{Cl}^-$  fijados en los sólidos.

| Muestra       | Nitrato de cobre                            |                                              | Sulfato de Cobre                            |                                             | Cloruro de Cobre                            |                                             |
|---------------|---------------------------------------------|----------------------------------------------|---------------------------------------------|---------------------------------------------|---------------------------------------------|---------------------------------------------|
|               | * $\text{Cu}^{2+}$                          | * $\text{NO}_3^-$                            | * $\text{Cu}^{2+}$                          | * $\text{SO}_4^{2-}$                        | * $\text{Cu}^{2+}$                          | * $\text{Cl}^-$                             |
| SOD1          | 4.84<br>$\pm 0.02$                          | 12.20<br>$\pm 0.02$                          | 5.41<br>$\pm 0.01$                          | 0.00                                        | 5.83<br>$\pm 0.01$                          | 4.17<br>$\pm 0.01$                          |
| SOD2          | 2.31<br>$\pm 0.01$                          | 13.21<br>$\pm 0.01$                          | 4.88<br>$\pm 0.02$                          | 3.20<br>$\pm 0.01$                          | 2.35<br>$\pm 0.01$                          | 3.60<br>$\pm 0.01$                          |
| LDH2          | 4.30<br>$\pm 0.01$                          | 13.50<br>$\pm 0.02$                          | 6.06<br>$\pm 0.02$                          | 4.59<br>$\pm 0.02$                          | 4.31<br>$\pm 0.01$                          | 4.69<br>$\pm 0.01$                          |
| SOD2-<br>LDH2 | <b>7.28</b><br><b><math>\pm 0.02</math></b> | <b>14.41</b><br><b><math>\pm 0.02</math></b> | <b>9.10</b><br><b><math>\pm 0.01</math></b> | <b>8.82</b><br><b><math>\pm 0.02</math></b> | <b>9.26</b><br><b><math>\pm 0.02</math></b> | <b>9.34</b><br><b><math>\pm 0.02</math></b> |

La variación en el rango de remoción del  $\text{Cu}^{2+}$  se debe a que se demostró que el anión que acompaña el cobre influye en la remoción del catión de la solución problema; esto evidencia que tiene las siguientes tendencias  $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^-$  para SOD1 y SOD2-HDL2, que son materiales más básicos que la sodalita amorfizada y el HDL, en donde el catión se remueve en mayor concentración para cuando procede del  $\text{SO}_4^{2-}$  seguido por el  $\text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$ , lo anterior se puede explicar por la diferencia de polarizabilidad de los aniones y que afecta el tamaño de las esferas de hidratación (Bergström, Lindgren, & Kristiansson, 1991).

Estos resultados demuestran que los materiales presentan una mayor remoción de  $\text{Cu}^{2+}$  que las resinas DOWEX 50W ( $4.6 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ )

(Pehlivan & Altun, 2006), que el hidróxido doble laminar Mg/Al = 3 ( $0.37 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ) y otros estudios que emplean nanopartículas de sulfato de mercaptoetanos (Bezerra *et al.*, 2019; Vicente-Martínez, Caravaca-Garratón, García-Onsurbe, & Soto-Meca, 2021), biomasa tratada como la piel de tubérculos y la combinación de especies marinas para biorremediación (Aman, Kazi, Sabri, & Bano, 2008; Panfili, Bartucca, Ballerini, & Del Buono, 2017).

Para la remoción de los aniones se logra evidenciar que la sodalita y el HDL sintetizados presentan capacidad de retención de sulfato, nitrato y cloruro (excepto SOD1, que no remueve sulfato), que se podría deber a que el sulfato presenta una esfera de hidratación más grande al poro de la zeolita (Bergström *et al.*, 1991). La capacidad de remoción es superior a las reportadas para una HDL de Mg/Al = 3 y una zeolita LTA en estado natural, en combinación o como material compuesto (Yuan *et al.*, 2018; Bezerra *et al.*, 2019; Zhang *et al.*, 2019b) lo que demuestra la mayor alcalinidad superficial del material realizado en este trabajo.

Por otro lado, los resultados del presente trabajo permiten demostrar que el recubrimiento de un tectosilicato básico con el HDL de baja relación molar Mg/Al presenta mayor capacidad de retención de aniones y cationes, fenómeno inverso al reportado para una zeolita LTA menos básica y un HDL de mayor relación molar Mg/Al; lo anterior se puede deber la precipitación de hidroxisales de cobre y sus aniones a nivel interno y superficial en las cajas y láminas de los materiales (Bezerra *et al.*, 2019).

Por otro lado, la remoción de moles de cationes y aniones en sales contaminantes por cada gramo de material recubierto es alta en comparación con los reportes para una HDL de cloro ( $2.01 \text{ mmol}$  de  $\text{Cr}^{6+}$  por gramo) (Yue *et al.*, 2017); una hidrotalcita ( $0.58 \text{ mmol}$   $\text{Cr}^{6+}$  por

gramo) (Wang *et al.*, 2014); HDL Mg-Fe<sup>3+</sup> (0,11 mmol Cr<sup>6+</sup>/g) (García-Sosa *et al.*, 2015); zeolitas modificadas (0.02 mmol Cr<sup>6+</sup>/g) (Salgado-Gómez, Macedo-Miranda, & Olguín, 2014), o para la inclusión de aniones y cationes como rodio, calcio y cobre en zeolitas sintéticas del tipo filipsita (López *et al.*, 2020).

## Conclusiones

Se logró construir una ruta sintética para obtener la zeolita del tipo sodalita, el HDL y el tectosilicato recubierto con HDL a partir de materiales posconsumo, lo cual evidencia que los granos de sodalita del tipo paralelepípedo son recubiertos con láminas de HDL con coordinación de aluminio octaédrica y tetraédrica, con pequeñas deformaciones, isothermas tipo IV, un área superficial muy superior al característico para una sodalita, mesoporoso, y con capacidad de remoción de Cu<sup>2+</sup> y los aniones cloruro, nitrato y sulfato en concentraciones de hasta 9.26 mmol\*g<sup>-1</sup> para el catión y 9.34 mmol\*g<sup>-1</sup>, 8.82 mmol\*g<sup>-1</sup> y 14.41 mmol\*g<sup>-1</sup> de Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, respectivamente. Estos resultados resaltan el potencial de los materiales sintetizados para aplicaciones en procesos de remediación del agua e intercambio iónico.

## Referencias

Aman, T., Kazi, A. A., Sabri, M. U., & Bano, Q. (2008). Potato peels as solid waste for the removal of heavy metal copper (II) from waste water/industrial effluent. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 63(1), 116-121. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2007.11.013>

- Bergström, P. A., Lindgren, J., & Kristiansson, O. (1991). An IR study of the hydration of perchlorate, nitrate, iodide, bromide, chloride and sulfate anions in aqueous solution. *The Journal of Physical Chemistry*, 95(22), 8575-8580. DOI: <https://doi.org/10.1021/j100175a031>
- Bernal, J. P., & Railsback, L. B. (2008). Introducción a la tabla periódica de los elementos y sus iones para ciencias de la tierra. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 25(2), 236-246.
- Bezerra, B. G. P., Bieseki, L., Da Silva, D. R., & Pergher, S. B. C. (2019). Development of a zeolite A/LDH composite for simultaneous cation and anion removal. *Materials*, 12(4), 661. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma12040661>
- Cataldo, E., Salvi, L., Paoli, F., Fucile, M., Masciandaro, G., Manzi, D., Masini, C. M., & Mattii, G. B. (2021). Application of zeolites in agriculture and other potential uses: A review. *Agronomy*, 11(8), 1547. DOI: <https://doi.org/10.3390/agronomy11081547>
- Chung, J., Lee, J., Kim, J. K., Kim, M., Lee, K. S., Kim, S. J., Lee, M. H., & Yu, T. (2020). An analytical method to characterize the crystal structure of layered double hydroxides: Synthesis, characterization, and electrochemical studies of zinc-based LDH nanoplates. *Journal of Materials Chemistry A*, 8(17), 8692-8699. DOI: <https://doi.org/10.1039/D0TA01774D>
- Contini, A., Jendrlin, M., Al-Ani, A., & Zholobenko, V. (2024). Structural and acidic properties of ion-exchanged mazzite. *Petroleum Chemistry*, 64(3), 1-10. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0965544123110099>

- Datt, A., Burns, E. A., Dhuna, N. A., & Larsen, S. C. (2013). Loading and release of 5-fluorouracil from HY zeolites with varying  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2 \text{O}_3$  ratios. *Microporous and Mesoporous Materials*, 167, 182-187. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.09.011>
- Derkowski, A., Franus, W., Beran, E., & Czímerová, A. (2006). Properties and potential applications of zeolitic materials produced from fly ash using simple method of synthesis. *Powder Technology*, 166(1), 47-54. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2006.05.004>
- Di Bitetto, A., André, E., Carteret, C., Durand, P., & Kervern, G. (2017). Probing the dynamics of layered double hydroxides by solid-state  $^{27}\text{Al}$  NMR spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(13), 7276-7281. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b13106>
- Forano, C., Hibino, T., Leroux, F., & Taviot-Guého, C. (2006). Layered double hydroxides. *Developments in Clay Science*, 1, 1021-1095. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1572-4352\(05\)01039-1](https://doi.org/10.1016/S1572-4352(05)01039-1)
- García-Sosa, I., Cabral-Prieto, A., Nava, N., Navarrete, J., Olguín, M. T., Escobar, L., López-Castañares, R., & Olea-Cardoso, O. (2015). Sorption of chromium (VI) by Mg/Fe hydrotalcite-type compounds. *Hyperfine Interactions*, 232, 67-75. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10751-014-1117-5>
- Guilherme, V. A., Cunha, V. R., De Paula, E., De Araujo, D. R., & Constantino, V. R. (2022). Anti-inflammatory and analgesic evaluation of a phytochemical intercalated into layered double hydroxide. *Pharmaceutics*, 14(5), 934. DOI: <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics14050934>

- Hong, S. J., Ryu, J. Y., Lee, J. Y., Kim, C., Kim, S. J., & Kim, Y. (2004). Synthesis, structure and heterogeneous catalytic activities of Cu-containing polymeric compounds: Anion effect and comparison of homogeneous vs. heterogeneous catalytic activity. *Dalton Transactions*, 17, 2697-2701. DOI: <https://doi.org/10.1039/B406877G>
- Jagessar, R. C., & Sooknundun, L. (2011). Determination of nitrate anion in waste water from nine selected areas of coastal Guyana via a spectrophotometric method. *International Journal of Research and Reviews in Applied Sciences*, 7(2), 203-212.
- Ji, Y., Zhang, X., Gao, J., Zhao, S., Dou, Y., Xue, Y., & Chen, L. (2020). Efficiency and mechanisms of cadmium removal via core-shell zeolite/Zn-layer double hydroxides. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 188, 109887. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.109887>
- Kumari, S., Sharma, V., Soni, S., Sharma, A., Thakur, A., Kumar, S., Dhama, K., Sharma, A. K., & Bhatia, S. K. (2023). Layered double hydroxides and their tailored hybrids/composites: Progressive trends for delivery of natural/synthetic-drug/cosmetic biomolecules. *Environmental Research*, 231, 117171. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.117171>
- Lee, H., Wu, X., & Sun, L. (2020). Copper-based homogeneous and heterogeneous catalysts for electrochemical water oxidation. *Nanoscale*, 12(7), 4187-4218. DOI: <https://doi.org/10.1039/C9NR10437B>

- Li, H., Li, S., Guan, R., Jin, Z., Xiao, D., Guo, Y., & Li, P. (2024). Modulating the surface concentration and lifetime of active hydrogen in Cu-based layered double hydroxides for electrocatalytic nitrate reduction to ammonia. *ACS Catalysis*, 14(16), 12042-12050. DOI: <https://doi.org/10.1021/acscatal.4c03245>
- Liu, S., Lian, X., Yue, B., Xu, S., Wu, G., Chai, Y., Zhang, Y., & Li, L. (2024). Control of zeolite local polarity toward efficient xenon/krypton separation. *Journal of the American Chemical Society*, 146(12), 8335-8342. DOI: <https://doi.org/10.1021/jacs.3c13994>
- López, J. A., Toro, R. A., Romero-Bohórquez, A. R., Quintana, J. H., & Henao, J. A. (2020). Synthesis of zeolites P and evaluation of their activity as new and reusable heterogeneous catalysts in a three-component ABB'Povarov model reaction. *Universitas Scientiarum*, 25(3), 385-407. DOI: <https://doi.org/10.11144/Javeriana.SC25-3.sozp>
- Lucena, S. M., De Oliveira, J. C. A., Vasconcelos-Gonçalves, D. V., Lucas, L. M., Moura, P. A., Gomes-Santiago, R. G., Azevedo, D., & Bastos-Neto, M. (2022). LTA zeolite characterization based on pore type distribution. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 61(5), 2268-2279. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c04897>
- Panfilì, I., Bartucca, M. L., Ballerini, E., & Del Buono, D. (2017). Combination of aquatic species and safeners improves the remediation of copper polluted water. *Science of the Total Environment*, 601, 1263-1270. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.06.003>

- Pehlivan, E., & Altun, T. (2006). The study of various parameters affecting the ion exchange of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ , and  $\text{Pb}^{2+}$  from aqueous solution on Dowex 50W synthetic resin. *Journal of Hazardous Materials*, 134(1-3), 149-156. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.10.052>
- Quintana, J. H., Aparicio, A. P., Parra, L. K., Henao, J. A., & Ríos, C. A. (2014). Estudio de parámetros de síntesis de las estructuras zeolíticas Linde Tipo A (LTA) y Faujasita (FAU) X a partir de aluminio post-consumo y diatomita, para la remoción de metales pesados. *Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, 38(148), 167-180. DOI: <https://doi.org/10.18257/raccefyn.162>
- Salgado-Gómez, N., Macedo-Miranda, M. G., & Olguín, M. T. (2014). Chromium VI adsorption from sodium chromate and potassium dichromate aqueous systems by hexadecyltrimethylammonium-modified zeolite-rich tuff. *Applied Clay Science*, 95, 197-204. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.04.013>
- Szerement, J., Szatanik-Kloc, A., Jarosz, R., Bajda, T., & Mierzwa-Hersztek, M. (2021). Contemporary applications of natural and synthetic zeolites from fly ash in agriculture and environmental protection. *Journal of Cleaner Production*, 311, 127461. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127461>
- Teixeira, S. C. G., Mathias, L., & Canela, M. C. (2003). Recuperação de sílica-gel utilizando processos oxidativos avançados: Uma alternativa simples e de baixo custo. *Química Nova*, 26(6), 931-933. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422003000600025>

- Theiss, F. L., Couperthwaite, S. J., Ayoko, G. A., & Frost, R. L. (2014). A review of the removal of anions and oxyanions of the halogen elements from aqueous solution by layered double hydroxides. *Journal of Colloid and Interface Science*, 417, 356-368. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.11.040>
- Tian, K., Tan, D., Fu, X., Zhang, Y., Yao, D., Zhong, M., Chen, R., Dong, Y., & Liu, Y. (2025). Adsorption performance of 1,4-dioxane by MCM-22 and Beta zeolites and their bio-zeolite composite system in the presence of co-contaminants. *Separation and Purification Technology*, 354, 128752. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.128752>
- Vicente-Martínez, Y., Caravaca-Garratón, M., García-Onsurbe, M. D. C., & Soto-Meca, A. (2021). Silver nanoparticles functionalized with sodium mercaptoethane sulfonate to remove copper from water by the formation of a micellar phase. *Separations*, 8(8), 108. DOI: <https://doi.org/10.3390/separations8080108>
- Wang, W., Zhou, J., Achari, G., Yu, J., & Cai, W. (2014). Cr(VI) removal from aqueous solutions by hydrothermal synthetic layered double hydroxides: Adsorption performance, coexisting anions and regeneration studies. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 457, 33-40. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.05.034>
- Weitkamp, J. (2000). Zeolites and catalysis. *Solid State Ionics*, 131(1-2), 175-188. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00632-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00632-9)

- Xie, Z. H., Zhou, H. Y., He, C. S., Pan, Z. C., Yao, G., & Lai, B. (2021). Synthesis, application and catalytic performance of layered double hydroxide based catalysts in advanced oxidation processes for wastewater decontamination: A review. *Chemical Engineering Journal*, 414, 128713. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128713>
- Yamada, H., Watanabe, Y., Hashimoto, T., Tamura, K., Ikoma, T., Yokoyama, S., Tanaka, J., & Moriyoshi, Y. (2006). Synthesis and characterization of Linde A zeolite coated with a layered double hydroxide. *Journal of the European Ceramic Society*, 26(4-5), 463-467. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.07.018>
- Yang, Z. Z., Zhang, C., Zeng, G. M., Tan, X. F., Huang, D. L., Zhou, J. W., Fang, Q.-Z., Yang, K.-H., Wang H., Wei, J., & Nie, K. (2021). State-of-the-art progress in the rational design of layered double hydroxide based photocatalysts for photocatalytic and photoelectrochemical H<sub>2</sub> /O<sub>2</sub> production. *Coordination Chemistry Reviews*, 446, 214103. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214103>
- Yuan, E. H., Han, R., Deng, J. Y., Zhou, W., & Zhou, A. (2024). Acceleration of zeolite crystallization: Current status, mechanisms, and perspectives. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 16(23), 29521-29546. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.4c01774>
- Yuan, Y., Zhang, X., Lei, Y., Jiang, Y., Xu, Z., Zhang, S., Gao, J., & Zhao, S. (2018). Nitrogen removal by modified zeolites coated with Zn-layered double hydroxides (Zn-LDHs) prepared at different molar ratios. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 87, 73-82. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.03.010>

- Yue, X., Liu, W., Chen, Z., & Lin, Z. (2017). Simultaneous removal of Cu(II) and Cr(VI) by Mg-Al-Cl layered double hydroxide and mechanism insight. *Journal of Environmental Sciences*, 53, 16-26. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jes.2016.01.015>
- Zhang, Q., Li, J., Wang, X., He, G., Li, L., Xu, J., Mei, D., Terasaki, O., & Yu, J. (2023). Silanol-engineered nonclassical growth of zeolite nanosheets from oriented attachment of amorphous protozeolite nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 145(39), 21231-21241. DOI: <https://doi.org/10.1021/jacs.3c04031>
- Zhang, X., Gao, J., Lei, Y., Xu, Z., Xia, S., Jiang, Y., & Cheng, J. (2019a). Phosphorus removal and mechanisms by Zn-layered double hydroxide (Zn-LDHs)-modified zeolite substrates in a constructed rapid infiltration system. *RSC Advances*, 9(68), 39811-39823. DOI: <https://doi.org/10.1039/C9RA04826J>
- Zhang, X., Gao, J., Zhao, S., Lei, Y., Yuan, Y., He, C., Gao, C., & Deng, L. (2019b). Hexavalent chromium removal from aqueous solution by adsorption on modified zeolites coated with Mg-layered double hydroxides. *Environmental Science and Pollution Research*, 26, 32928-32941. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06410-5>