

Fe-silicalita para la remoción de contaminantes catiónicos emergentes

Fe-silicalite for the removal of cationic emerging contaminants

Doctoranda:

María del Rosario BIANGARDI

<https://orcid.org/0009-0007-5513-1031>

Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge J. Ronco", La Plata, Argentina
rosariobiangardi@gmail.com

Directora:

Andrea M. PEREYRA

Codirector:

M. Sergio MORENO

Resumen

La eliminación eficaz y a gran escala de contaminantes emergentes catiónicos requiere materiales de bajo costo con una carga superficial negativa inherente, eliminando así la necesidad de una costosa funcionalización superficial. Para abordar esto, se sintetizó la zeolita Fe-silicalita mediante una ruta hidrotermal simple utilizando una solución de poli(N-silicato) de grado industrial (FeS-I) y se comparó con una contraparte obtenida a partir de metasilicato de sodio de grado analítico (FeS-A). Las caracterizaciones estructurales, morfológicas y texturales confirmaron la formación de estructuras MFI bien definidas con sustitución isomórfica de Fe. El rendimiento de adsorción se evaluó utilizando metformina como contaminante farmacéutico catiónico modelo. La FeS-I mostró un comportamiento cinético superior lo que permitió que alcanzara una eficiencia de eliminación del 97 % en tan solo 45 minutos, demostrando que los precursores industriales de bajo costo pueden generar adsorbentes altamente eficientes y sostenibles para la remediación del agua.

Palabras clave: Fe-silicalita; Metformina; adsorción.

Abstract

The effective and large-scale removal of emerging cationic contaminants requires low-cost materials with an inherent negative surface charge, thus eliminating the need for expensive surface functionalization. To address this, Fe-silicalite zeolite was synthesized via a simple hydrothermal route using an industrial-grade poly(N-silicate) solution (FeS-I) and compared to a counterpart obtained from analytical-grade sodium metasilicate (FeS-A). Structural, morphological, and textural characterizations confirmed the formation of well-defined MFI structures with isomorphic Fe substitution. Adsorption performance was evaluated using metformin as a model cationic pharmaceutical contaminant. FeS-I exhibited superior kinetic behavior, achieving a removal efficiency of 97% in as little as 45 minutes, demonstrating that low-cost industrial precursors can yield highly efficient and sustainable adsorbents for water remediation.

Keywords: Fe-silicalite; Metformin; adsorption.

Introducción

Entre los contaminantes catiónicos emergentes, la metformina es relevante porque es un fármaco ampliamente utilizado para tratar la diabetes mellitus tipo 2 y también ha sido investigado para el tratamiento de Síndrome de ovario poliquístico y cáncer de endometrio, (Xie et al. 2024; Zhang et al. 2025). Dado que el clorhidrato de metformina existe como una especie

protonada, es altamente susceptible a hidrólisis (Balakrishnan, et al., 2022). Aunque se puede encontrar en cuerpos de agua en forma inalterada, las técnicas empleadas convencionalmente en las plantas de tratamiento pueden conducir a la descomposición de esta molécula en subproductos tóxicos en el ambiente acuático (Gao et al., 2023; Sharer et al., 2022). Varios tratamientos ofrecen la ventaja de preservar la integridad molecular de la metformina, evitando así la formación y liberación de subproductos de transformación potencialmente dañinos. Se han explorado una variedad de materiales adsorbentes para este propósito, incluidos biopolímeros (Dave et al. 2024), zeolitas naturales y modificadas con Fe (Ferri et al., 2024; Niaei y Rostamizadeh, 2020), óxido de grafeno impregnado con nanopartículas de Ag y compuestos de biocarbón-Fe (Pap et al., 2023).

La Fe-silicalita es una zeolita del tipo estructural MFI (Movil Five) que contiene iones Fe^{3+} con coordinación tetraédrica. Se ha utilizado para la eliminación de contaminantes, ya que combina una alta estabilidad estructural, una porosidad bien definida y una actividad catalítica potencial (Bordiga et al., 1996; Flanigen et al., 1978; Sashkina et al., 2016).

Este trabajo tiene como objetivo evaluar el potencial de la silicalita de Fe, sintetizada mediante un método hidrotermal simple a partir de silicato de sodio de grado industrial, como un adsorbente eficiente y económico para la eliminación de metformina de soluciones acuosas. El trabajo se centra en caracterizar el material en términos de propiedades estructurales, morfológicas y texturales, electrocinéticas (potencial Z) y evaluar su rendimiento de adsorción de metformina.

Desarrollo

Síntesis de Fe-Silicalita de bajo costo (FeS-I) y analítica (FeS-A).

Para la síntesis de Fe-silicalita se utilizaron los siguientes reactivos: Solución comercial de silicato de Sodio ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=3/1$ % p/p, Mejorsil), Metasilicato de Sodio noahidratado ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Aldrich, reactivo analítico), Sulfato de hierro (III) ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Anedra reactivo analítico), Bromuro de tetrapropilamonio (TPABr 98%, Aldrich p.a.), Ácido sulfúrico (H_2SO_4 , Baker), agua deionizada.

Las muestras se prepararon según el método general descrito por Brückner et al. (1992). Primero se disolvió $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ y H_2SO_4 en agua deionizada. Posteriormente, se adicionó lentamente la solución de silicato de sodio industrial, agitando hasta disolución completa. Finalmente, a la mezcla anterior se le añadió el agente director de la estructura (TPABr). Después de una vigorosa agitación, la mezcla se colocó en un reactor Parr a 170°C durante 72 h a presión autógena. El sólido resultante se filtró, se lavó con agua y se secó sobre P_4O_{10} . Para la eliminación del agente inductor de la porosidad, la muestra se calcinó a 650°C durante 4 horas en presencia de aire con una rampa de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. El procedimiento de la síntesis de la Fe-silicalita de grado analítico fue el mismo, solo que se utilizó Metasilicato de Sodio noahidratado como fuente de sílice.

Caracterización.

Los difractogramas de rayos-X se adquirieron mediante un difractómetro Panalytical Empyrean utilizando radiación de $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$) en un intervalo de $2\theta = 3-50^\circ$, con un paso de 0.02° .

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) se obtuvieron con un microscopio Zeiss Cross Beam 340 operado a 2 kV. Las muestras se recubrieron con una fina película de oro mediante pulverización catódica.

En los estudios de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM) se utilizó un microscopio Tecnai F20 G², el cual tiene acoplado un espectrómetro de pérdida de energía de electrones Quantum ER.

La cuantificación de Fe en el material se realizó mediante espectrometría de absorción atómica en un equipo Varian modelo AA240 llama aire-acetileno.

En los estudios mediante espectroscopía infrarroja se utilizó el método de Reflectancia Total Atenuada FT-IR (ATR), los espectros se adquirieron mediante un FT-IR Shimadzu modelo IRAffinity-1.

Las mediciones del potencial Z se realizaron en un equipo de microelectroforesis Brookhaven 90Plus/Bi-MAS (función de potencial Z). Para esta medición, se pusieron en contacto 40 mg de Fe-silicalita con el electrolito de soporte (solución de

KCl $1,10^{-3}$ M). La mezcla se sonicó durante 10 minutos. El pH inicial de la zeolita era de 9,13. El pH de la suspensión se ajustó a un rango entre 3 y 11 mediante la adición de soluciones de HCl y NaOH.

Estudios de adsorción de metformina.

Para los estudios de adsorción, se utilizó clorhidrato de metformina (MET·HCl) al 90% en peso de Malviya Chemicals & Pharmaceuticals Ltd. La concentración residual de MET en solución se cuantificó mediante espectrofotometría UV-visible a 233 nm utilizando un instrumento Shimadzu UV-1800.

Los estudios cinéticos se llevaron a cabo durante 240 minutos con una concentración de MET de 50 mg/L, una relación sólido/líquido de 1:1 y agitación a 80 rpm.

Resultados

En la Figura 1 se muestran los difractogramas de rayos X de todas las muestras. Se observaron únicamente las reflexiones de las fases monoclinica y ortorrómbica de la estructura MFI, cuyas reflexiones se indican mediante las barras verticales. Esto confirma que se logró obtener la Fe-silicalita a partir de un silicato prepolimerizado de bajo costo y silicato de grado analítico.

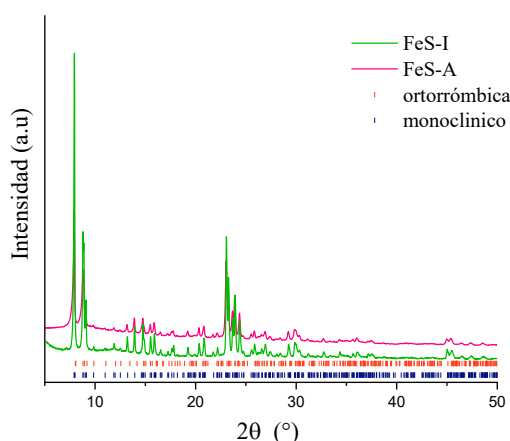


Figura 1: difractogramas de FeS-A y FeS-I.

Los resultados de los análisis de absorción atómica mostraron que el contenido de Fe en Fe-SA era del 7,1% en peso y en Fe-SI de aproximadamente el 3,4% en peso. Este resultado es consistente con el estudio reportado por Szostak et al. (1987), que establece que el uso de una fuente de sílice de marca N limita la incorporación de Fe en la estructura.

La Figura 2 muestra las imágenes de SEM de las zeolitas. Ambas muestras de Fe-silicalita (Fig. 2a y 2b) presentaron agregados formados por cristales prismáticos con diferentes morfologías y tamaños aproximadamente iguales. La muestra FeS-A muestra cristales laminares apilados o formando agregados esféricos, mientras que la muestra FeS-I presenta una tendencia a formar cristales más gruesos con un aspecto más tridimensional en comparación con los de la muestra FeS-A.

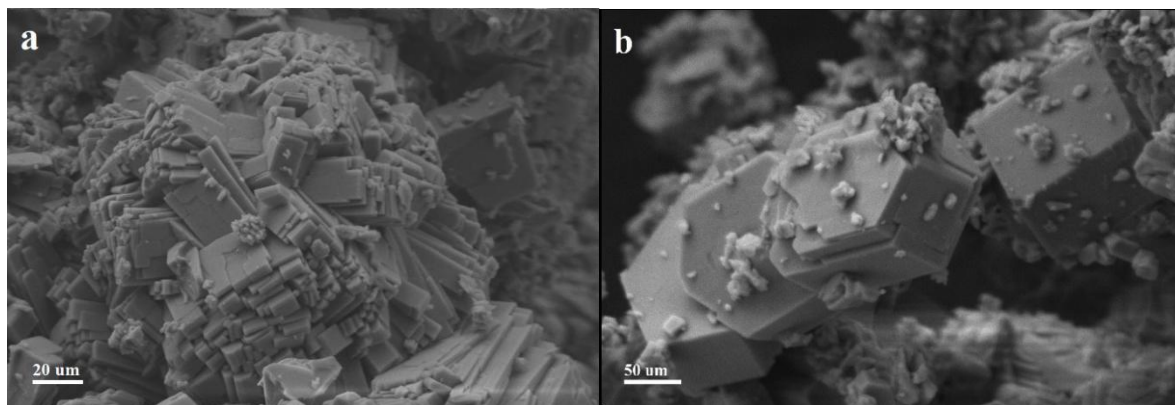


Figura 2: imágenes de SEM de a) FeS-A, b) FeS-I.

Las imágenes de TEM (Fig. 3) mostraron que ambos materiales están constituidos por un conjunto de cristales delgados en forma de placa. Si bien este hábito de crecimiento facilita un empaquetamiento más compacto entre los cristales, la variación en su tamaño genera espacios vacíos o canales que pueden ser útiles para la difusión de moléculas. Hemos confirmado que estos cristales largos y delgados son monocristalinos con un espesor uniforme.

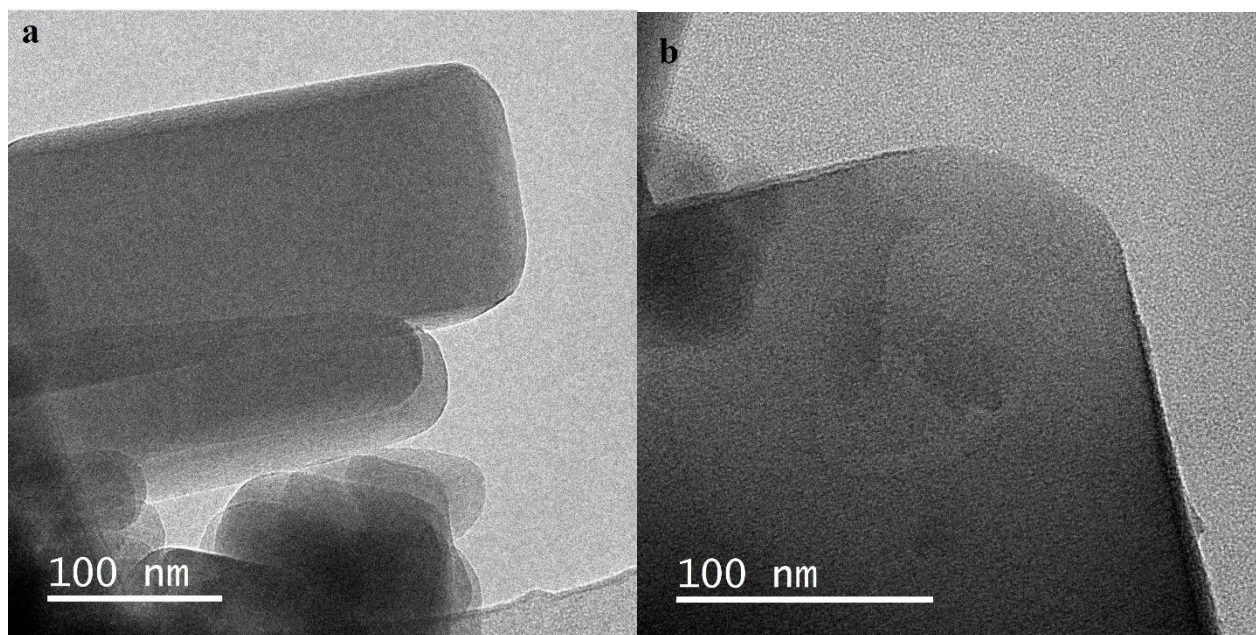


Figura 3: imágenes de TEM de a) FeS-A, b) FeS-I.

En la Figura 4 se muestra el potencial zeta de las muestras FeS-I y FeS-A en un rango de pH de 3 a 11. Ambas zeolitas exhibieron un potencial zeta consistentemente negativo en todo el rango de pH estudiado, sin punto isoeléctrico detectado. Esta carga superficial negativa se atribuye principalmente a la desprotonación de los grupos hidroxilo superficiales, específicamente los grupos terminales Si-OH y Fe-OH (para formar SiO⁻), así como a las contribuciones del Fe no estructural que expone grupos hidroxilo (OH⁻) en la superficie. Como era de esperar, la magnitud de la carga negativa aumenta con el incremento del pH. La carga negativa de ambas zeolitas probablemente esté asociada con la incorporación de especies de hierro. Los valores de potencial zeta para las muestras de Fe-silicalitas no mostraron diferencias significativas entre ellas (Kuzniatsova et al., 2007).

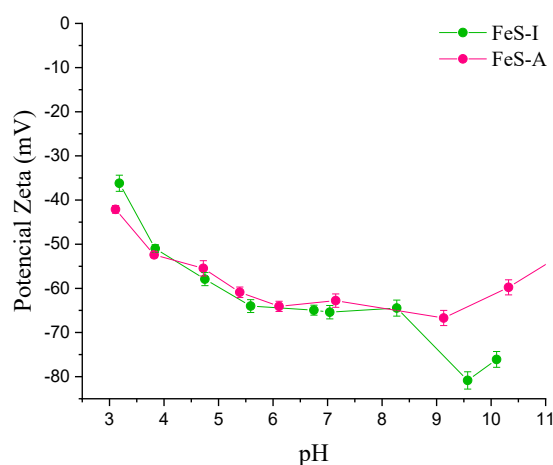


Figura 4: Potencial Zeta de FeS-I y FeS-A

En base a los resultados obtenidos en las pruebas de pH y relación S/L, los estudios cinéticos y de equilibrio se llevaron a cabo a pH=7,5, T=24 °C y S/L= 1 g/L. Previamente, bajo estas condiciones, se realizó una evaluación cualitativa del rendimiento de adsorción de MET en función del tiempo para las muestras FeS-A y FeS-I utilizando UV-vis. Los espectros

para ambas muestras se muestran en la Figura 5. Se observa la banda característica a 233 nm atribuida a MET. La evolución temporal revela la disminución progresiva de esta banda. Esta exploración preliminar indicó una captación más rápida de MET para FeS-I. Se observa que la banda de metformina disminuye fuertemente alrededor de los 45 min para la FeS-I y 120 min para la FeS-A.

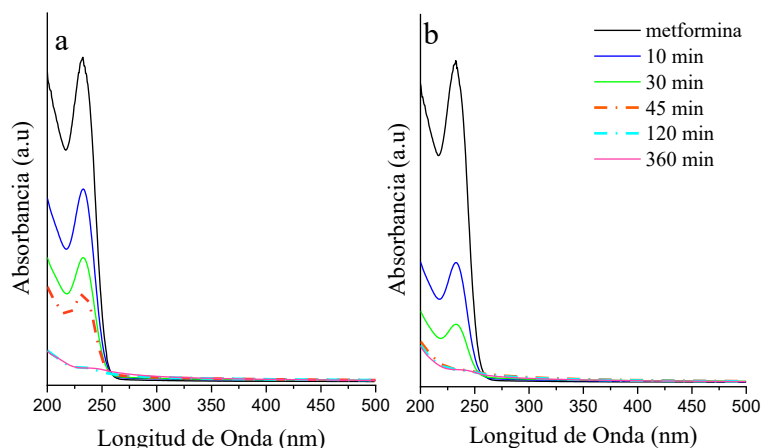


Figura 5: barridos de UV-Visible de la metformina en contacto con a) FeS-A, b) FeS-I,

Conclusiones

La ruta de síntesis presentada en este trabajo, que implica el uso de silicato de sodio de grado industrial como fuente de silicio, produjo una Fe-silicalita (FeS-I) económicamente viable con propiedades estructurales y texturales favorables. La Fe-silicalita sintetizada a partir de precursores industriales de bajo costo representa una solución eficiente y sostenible para la remediación a gran escala de contaminantes farmacéuticos catiónicos presentes en agua.

Referencias

- Balakrishnan, A., Sillanpää, M., Jacob, M. M., Vo, D.V.N. (2022). *Metformin as an emerging concern in wastewater: Occurrence, analysis and treatment methods*. Environ. Res., 213, 113613. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.113613>
- Bordiga, S., Buzzoni, R., Geobaldo, F., Lamberti, C., Giamello, E., Zecchina, A., Leofanti, G., Petrini, G., Tozzola, G. y Vlaic, G. (1996). *Structure and Reactivity of Framework and Extraframework Iron in Fe-Silicalite as Investigated by Spectroscopic and Physicochemical Methods*. In Journal of Catalysis. 158, 486–501. <https://doi.org/10.1006/jcat.1996.0048>
- Brückner, A., Lück, R., Wieker, W., Fahlke, B. y Mehner, H. (1992). *E.p.r. study on the incorporation of Fe(III) ions in ZSM-5 zeolites in dependence on the preparation conditions*. Zeolites, 12, 380–385. [https://doi.org/10.1016/0144-2449\(92\)90034-M](https://doi.org/10.1016/0144-2449(92)90034-M)
- Dave, P. N., Chopda, L. V, Kamaliya, B. P. (2024). *Adsorption of Metformin hydrochloride and sodium diclofenac over Gum ghatti-g-poly(NIPAM-co-AA)/-o-MWCNT*. Next Materials 4, 100190. <https://doi.org/10.1016/J.NXMATE.2024.100190>
- Doyle, S., Garvey, M., Fowley, C. (2023). *Removal of Glyphosate from water through adsorption onto Goethite Nanoparticles*. Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management, 20,100839, ISSN 2215-1532. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2023.100839>
- Ferri, B. B., Wernke, B. G., Resende, J. F., Ribeiro, A. C., Cusioli, L. F., Bergamasco, R., Vieira, M. F. (2024). *Natural zeolite as adsorbent for metformin removal from aqueous solutions: Adsorption and regeneration properties*. Desalination and Water Treatment 320, 100602. <https://doi.org/10.1016/J.DWT.2024.100602>

Flanigen, E., Bennet, J. M., Grose, R. W., Cohen, J. P., Patton, R. L., Kirchner, R. M. (1978). *Silicalite, a new hydrophobic crystalline silica molecular sieve*. Nature 271, 512-516. <https://doi.org/10.1038/271512a0>

Gao, F., Wen, H., Feng, S., Li, M., Zhu, L., Zhang, Y., Xi, Y. (2023) *The elevated toxicity of the biodegradation product (guanylurea) from metformin and the antagonistic pattern recognition of combined toxicity: Insight from the pharmaceutical risk assessment and the simulated wastewater treatment*. Science of the Total Environment 892, 164747. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.164747>

Kuzniatsova, T., Kim, Y., Shqau, K., Dutta, P. K., Verweij, H. (2007). *Zeta potential measurements of zeolite Y: Application in homogeneous deposition of particle coatings*. Microporous and Mesoporous Materials 103, 102–107. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.01.042>

Adel Niaei, H., Rostamizadeh, M. (2020). *Adsorption of metformin from an aqueous solution by Fe-ZSM-5 nano-adsorbent: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies*. The Journal of Chemical Thermodynamics 142, 106003. <https://doi.org/10.1016/J.JCT.2019.106003>

Pap, S., Shearer, L., Gibb, S. W. (2023). *Effective removal of metformin from water using an iron-biochar composite: Mechanistic studies and performance optimisation*. Journal of Environmental Chemical Engineering 11, 5. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110360>

Sashkinaa, K. A., Polukhin, A. V., Labko, V. S., Ayupov, A. B., Lysikov, A. I., Parkhomchuk, E. V. (2016). *Fe-silicalites as heterogeneous Fenton-type catalysts for radiocobalt removal from EDTA chelates*. Applied Catalysis B: Environmental 185, 353–361. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.12.038>

Shearer, L., Pap, S., Gibb, S. W. (2022). *Removal of pharmaceuticals from wastewater: A review of adsorptive approaches, modelling and mechanisms for metformin and macrolide*, J. Environ. Chem. Eng. 10, 108106. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108106>

Szostak, R., Nair, V., Thomas T. L. (1987). *Incorporation and stability of iron in molecular-sieve structures Ferrisilicate analogues of zeolite ZSM-5*. J. Chem. Soc., Faraday Trans., 83, 487-494. <https://doi.org/10.1039/F19878300487>

Xie, H., Li, M., Zheng, Y. (2024). *Associations of metformin therapy treatment with endometrial cancer risk and prognosis: A systematic review and meta-analysis*. Gynecologic Oncology 182, 15-23. <https://doi.org/10.1016/j.ygyno.2024.01.007>

Zhang, Z., Huo, P., Lei, X., Xue, H., Yang, X., Le, J., Zhang S. (2025). *Metformin activates SIRT2 to improve insulin resistance and promote granulosa cell glycolysis in a rat model of polycystic ovary syndrome*, RBMO, 50, 5, 104750. <https://doi.org/10.1016/j.rbmo.2024.104750>