

ARTÍCULO ORIGINAL

EVALUACIÓN DE ZEOLITAS CLINOPTILOLITAS CAMAGÜEYANAS PARA LA REMOCIÓN DE AMONIO EN AGUAS CONTAMINADAS

EVALUATION OF CLINOPTILOLITE ZEOLITES FROM CAMAGÜEY FOR THE REMOVAL OF AMMONIUM IN POLLUTED WATERS

Héctor Sánchez Vargas¹  Luis Ramos Sánchez¹ 

¹Universidad de Camagüey
"Ignacio Agramonte Loynaz",
Cuba.

Correspondencia

Dr. Héctor Sánchez Vargas
hector.sanchez@reduc.edu.cu

Para citar este artículo.

Sánchez, H., & Ramos, L.
(2022). Evaluación de zeolitas
clinoptilolitas camagüeyanas para
la remoción de amonio en aguas
contaminadas. *Advances in Science
and Innovation*, 1(1),

RESUMEN

La inadecuada gestión de los residuos urbanos y agroindustriales ha incrementado la presencia del ion amonio en las aguas superficiales y subterráneas a nivel mundial, trayendo consigo el fenómeno de la eutroficación y la pérdida de la diversidad biológica, por lo que se exige el diseño de sistemas de tratamiento alternativos para la eliminación de este peligroso ion. El objetivo del trabajo fue evaluar la capacidad de adsorción de amonio disuelto en aguas contaminadas empleando la zeolita clinoptilolita procedente del yacimiento San José del Chorrillo de la provincia cubana de Camagüey. Se evaluaron las zeolitas en sus estados natural, incinerada y sódica, y también se ajustaron modelos termodinámicos y cinéticos. La zeolita natural sódica posee la mayor capacidad de adsorción, que puede llegar a valores cercanos de 14 mg/g. Los modelos que mejor se ajustan al proceso de adsorción estudiado son el termodinámico de Laugmuir, con un R^2 cercano a 0,99, y el modelo cinético de pseudo segundo orden, con un error de ajuste inferior al de primer orden. Se concluyó que, este estudio proporciona datos relevantes para el correcto diseño de un sistema de tratamiento de aguas contaminadas con amonio.

Palabras clave: zeolitas clinoptilolitas, amonio, isoterma de adsorción, modelos cinéticos

ABSTRACT

The inadequate management of urban and agro-industrial waste has increased the presence of the ammonium ion in surface and groundwater worldwide, bringing with it the phenomenon of eutrophication and the loss of biological diversity, for which

the design of systems is required. of alternative treatments for the elimination of this dangerous ion. The objective of the work was to evaluate the adsorption capacity of dissolved ammonium in contaminated water using the zeolite clinoptilolite from the San José del Chorrillo deposit in the Cuban province of Camagüey. Zeolites in their natural, incinerated and sodium states were evaluated, and thermodynamic and kinetic models were also fitted. Natural sodium zeolite has the highest adsorption capacity, which can reach values close to 14 mg/g. The models that best fit the adsorption process studied are the Langmuir thermodynamic model, with an R^2 close to 0.99, and the pseudo second order kinetic model, with a fit error lower than the first order. It was concluded that this study provides relevant data for the correct design of a treatment system for water contaminated with ammonium.

Keywords: zeolites clinoptilolites, ammonium, adsorption isotherms, kinetic models.

INTRODUCCIÓN

La presencia del ion amonio (NH_4^+) en las aguas superficiales y subterráneas proviene en gran medida de la descomposición de la materia orgánica y de las excreciones de los animales como resultado del metabolismo. Estos últimos excretan urea a través de la orina y se convierte rápidamente en amoníaco (Hamilton et al., 2020), que es altamente soluble en agua y forma los iones OH^- y NH_4^+ . Otras fuentes de contaminación suelen ser, las que proceden del uso de fertilizantes y de las emisiones de algunos procesos industriales (Chamorro, 2020).

El amonio a altas concentraciones es tóxico para los humanos y provoca daños en la mucosa pulmonar al ser inhalado. También pueden ocurrir quemaduras alcalinas cuando se tiene contacto con este ion. Sin embargo, estas altas concentraciones solo están presentes en ambientes industriales y los mayores efectos negativos del amonio tienen que ver con su afectación al medio ambiente, específicamente por los graves daños que causa a los ecosistemas por el efecto de la eutroficación (Flieger & Flieger, 2020).

La eutroficación es un fenómeno provocado por la elevación de las concentraciones de nitrógeno y fosforo en los sistemas acuíferos y trae consigo

un incremento exagerado de algas y microalgas con una drástica reducción de la concentración del oxígeno en el agua y la consecuente mortandad de los peces, así como la disminución de la diversidad acuática (Ngatia et al., 2019; Montalvo et al., 2014).

Para la eliminación del amonio de aguas contaminadas se utilizan comúnmente procesos convencionales de eliminación como los tratamientos biológicos con el empleo de bacterias, los procesos electroquímicos, la separación por membranas, la adsorción y el llamado stripping con aire, que se basa en la transferencia del amoníaco presente en el agua a una corriente de aire (Chamorro, 2020). La adsorción es una de las tecnologías de tratamiento de residuales más ampliamente usadas en la actualidad (Carbonel, 2018).

La adsorción es un proceso en el que átomos, iones o moléculas son atrapados o retenidos en la superficie de un material (Li et al., 2019).

Este fenómeno posibilita que, por ejemplo, un contaminante soluble (adsorbato) sea eliminado del agua mediante el contacto con una superficie sólida

(adsorbente). El proceso inverso a la adsorción se conoce como desorción (Worch, 2021).

Entre los materiales adsorbentes más utilizados industrialmente se pueden mencionar la sílica gel, que se utiliza en el 80 % de las separaciones; así como, las arcillas, la bauxita, la alúmina, las tierras de Fuller, el hueso carbonizado y los tamices moleculares (Gupta & Ali, 2013). Los adsorbentes orgánicos basados en la turba tienen gran poder de adsorción y brindan beneficios significativos en el cuidado del medio ambiente, ya que, debido a sus propiedades moleculares, adsorben aceites rápidamente y resisten la penetración del agua, es decir, son oleofílicos e hidrofóbicos (Elma et al., 2021). La zeolita es un mineral que ha sido ampliamente empleado como adsorbente en los últimos años y tiene reconocida capacidad para adsorber los iones de amonio presentes en el agua (Wu et al., 2019).

Actualmente, dicho término (zeolita) abarca un gran número de minerales naturales y sintéticos que presentan características comunes. En estudios recientes se ha demostrado la ventaja de utilizar zeolitas naturales respecto a las resinas sintéticas, particularmente cuando se requiere del tratamiento de aguas residuales, ya que estos minerales poseen características que los hacen particularmente funcionales y económicos (Wang et al., 2021).

El mecanismo que tiene lugar en el proceso de adsorción con zeolita es el intercambio iónico. Este fenómeno en las zeolitas depende de varios factores como la concentración y naturaleza de los cationes y aniones, el valor del pH y la estructura cristalina de la zeolita (Zavareh et al., 2018).

Los iones del amonio son removidos principalmente por intercambio catiónico con el ion sodio de la zeolita. A partir del estudio de un sistema residual líquido multicomponente empleando para la adsorción de amonio la zeolita natural clinoptilolita,

se encontró que había un efecto competitivo entre el amonio y los cationes Ca^{+2} y Mg^{+2} y que la selectividad de la zeolita para iones amonio era predominante (Wang & Peng, 2010).

La especificidad en la acción de las zeolitas, es posiblemente la cualidad más buscada por las tecnologías de los procesos, en los que estos productos se aplican, pues representan una mayor eficiencia y disminuyen o eliminan la interacción con otras sustancias cuya remoción no es de interés. Este fenómeno es patrimonio precisamente de las zeolitas impregnadas con sustancias químicas, confiriéndole a su superficie propiedades que regulan su afinidad hacia uno u otro compuesto, o actúan como catalizadores del proceso de retención (Carbonel, 2018).

En Cuba existen grandes reservas del mineral zeolítico, con un amplio grado de estudio geológico y tecnológico en la mayoría de las provincias, siendo prioritariamente utilizadas en problemas de contaminación (Fundación Gómez Pardo, 2018).

La Empresa Geominera de la provincia de Camagüey es proveedora de la zeolita clinoptilolita procedente del yacimiento San José del Chorrillo, en el municipio Najasa, situado en la misma provincia cubana. Este material pretende usarse para la retención de amonio, aunque aún no se conoce su capacidad para retener este contaminante. Por tal motivo, el objetivo de esta investigación fue evaluar la capacidad de adsorción de amonio disuelto en aguas contaminadas, empleando la zeolita clinoptilolita procedente del yacimiento San José del Chorrillo.

MATERIALES Y MÉTODOS

A la zeolita directamente extraída del yacimiento de San José del Chorrillo, se le realizó la medición de los requisitos de calidad establecidos en la norma cubana de requisitos en zeolitas naturales (NC: 625:2008). Donde se muestran en la Tabla 1, los cuales son la capacidad de intercambio catiónico (CICT), calor de inmersión (ΔT) y porcentaje de zeolita en el mineral (%).

TABLA 1

Especificaciones de la norma cubana NC 625:2008. Zeolitas naturales. Requisitos

Calidad	% Zeolita	ΔT (°C)	CICT (meq/100 g)
Extra o Máxima	> 90	14	> 150
Superior o Buena	70 – 90	11 – 14	120 - 150
Media o Aceptada	50 – 70	8 – 11	80 - 120
Inferior o regular	30 – 50	4,5 – 8	55 - 80
Mínima o Mala	< 30	4,5	< 55

Para evaluar la factibilidad técnica del uso de la zeolita bajo estudio en un sistema de adsorción de amonio se realizaron tres experimentos, siguiendo los procedimientos analíticos descritos por (Chuan-Hsia & Kwang, 2001). Estos tres experimentos incluyeron: (1) comparación de los diferentes tipos de zeolitas en cuanto a la capacidad de intercambio, (2) pruebas de equilibrio y (3) cinética de la retención.

La preparación de la zeolita para los experimentos se realizó, empleando como base la técnica utilizada por (Chuan-Hsia & Kwang, 2001) con algunas modificaciones propuestas por Rodríguez, (2010) y resumidas en los siguientes tres pasos:

- Se pesó un kilogramo de zeolita obtenida directamente del yacimiento, que posteriormente se incineró a una temperatura de 500 °C durante dos horas.
- Se tamizó la zeolita incinerada utilizando tamices con orificios de 0,5, 1 y 2,5 mm, para tener partículas de zeolita con las siguientes granulometrías usadas posteriormente en los experimentos:
 - Menor de 1 y mayor que 0,5 mm
 - Menor de 2,5 y mayor que 1 mm
- Se repitió el paso dos, utilizando en este caso un kilogramo de zeolita natural sin incinerar.

Las mediciones de la concentración de amonio

en solución acuosa se realizaron por el método de Nessler (1856), basado en la reacción entre el amoníaco y el tetrayodomercuriato. Las mediciones espectrofotométricas se realizaron empleando un espectrómetro modelo *Varian-Cary Win UV50* a una longitud de onda de 410 nm. Las soluciones de amonio empleadas en los experimentos se prepararon diluyendo cloruro de amonio en agua destilada a diferentes concentraciones. Para trazar las curvas de calibración se prepararon soluciones de 20, 50, 100, 150 y 200 mg/L.

La medición de la concentración de amonio en cada experimento se realizó a partir de la siguiente preparación experimental:

- Se pesaron 0,5 g de zeolita granulada y se colocó en un Erlenmeyer de 100 mL con 50 mL de la solución correspondiente de cloruro de amonio.
- Las suspensiones resultantes se sometieron a agitación mecánica a un régimen de 170 r/min durante una hora.
- Se midió la temperatura (°C) al inicio y final de la agitación. Esta se mantuvo en un intervalo entre 26,7 y 28 °C en todos los experimentos.
- Posterior al proceso de agitación, las suspensiones fueron filtradas utilizando otros Erlenmeyers con embudos y papel de filtro.
- Se tomaron 10 mL de las soluciones y se diluyeron en

- agua destilada hasta enrazar volumétricos de 250 mL.
- Después, de cada volumétrico se tomaron 5 mL y se colocaron en tubos de ensayo junto con 2,7 mL de agua destilada y 0,3 mL del reactivo de Nessler.
 - Luego de una espera de diez minutos, se midió absorbancia de la solución contenida en cada tubo de ensayo a una longitud de onda de 410 nm.

El equipo para la realización de los experimentos dispone de un sistema de agitación controlada y posee control del tiempo y la velocidad de agitación y la temperatura. El pesaje de la zeolita y los reactivos se realizó empleando una balanza digital marca *Sartorius* con una precisión de 0,01 g.

El experimento 1 fue exploratorio comparativo de los diferentes tipos de zeolitas, en el que se utilizó el mineral con una granulometría entre 1 y 2,5 mm y la concentración del amonio empleada fue de 200 mg/L.

Para su realización, previamente se realizó un proceso de tratamiento a la zeolita natural e incinerada convirtiéndolas en sódica. Las cuatro presentaciones o tipos de zeolita resultantes fueron natural (Nat), incinerada (Inc), natural sódica (Nat-Na) e incinerada sódica (Inc-Na).

Las zeolitas sódicas, se prepararon siguiendo los pasos que se relacionan a continuación:

- Se preparó una solución acuosa de cloruro de sodio (NaCl) de concentración 200 mg/L a un pH de 10 ajustado con hidróxido de sodio (NaOH).
- A un Erlenmeyer de 1 L se le agregaron 50 g de zeolita y 500 mL de la disolución de 200 mg/L de NaCl.
- La mezcla resultante compuesta por la zeolita suspendida en la solución de NaCl fue sometida a una agitación mecánica a 170 r/min durante

72 horas.

- Pasado este tiempo se retiró la zeolita por filtración con papel de filtro y se lavó varias veces con agua destilada hasta la ausencia de cloruros y turbidez. Luego se dejó reposar en agua destilada durante 24 horas.
- Luego de ese tiempo se filtró la suspensión con agua destilada y se sometió a secado en estufa a 105 °C durante cuatro horas.
- Se establecieron seis réplicas por tratamiento o tipo de zeolita para un total de 24 determinaciones, correspondientes a las seis réplicas y los cuatro tipos de zeolitas preparadas.

La determinación de la cantidad de amonio adsorbida por el soporte sólido se realizó a partir del balance de materiales que se muestra a continuación:

$$q_{eo}S = L(C_0 - C) \quad (1)$$

Donde:

q_{eo} – representa la cantidad adsorbida por el soporte sólido en el equilibrio (mg/g)

S – masa de material sólido adsorbente (g)

C_0 – concentración inicial de NH_4^+ en la disolución (mg/L)

L – volumen de disolución (L)

C_e - concentración de la disolución en equilibrio

Las pruebas de equilibrio (experimento 2), se realizaron para los mejores resultados del experimento 1, es decir, para la zeolita natural y la natural sódica (Nat y Nat-Na). Las variables independientes de este experimento fueron de dos formas de presentación de la zeolita (natural (Nat) y natural sódica (Nat-Na)), dos granulometrías (de

0,5 a 1 y 1 a 2,5 mm) y cinco concentraciones de amonio (20, 50, 100, 150 y 200 mg/L).

De esta forma, al combinar las variables independientes y los niveles, resultaron 20 tratamientos que fueron realizados con tres réplicas en cada caso. Al igual que en el experimento 1, la cantidad de amonio adsorbida por el soporte sólido (q_{eo}) se determinó empleando el balance de masa representado por la ecuación 1.

Con vistas a establecer la significación de la influencia de la concentración inicial de amonio y de las diferentes variantes de zeolitas utilizadas, se aplicó un análisis estadístico de varianza que fue realizado empleando el software Statgraphics (StatPoint Technologies Inc., 2010). Posteriormente se aplicó el método de las diferencias mínimas significativas para verificar la posible existencia de grupos homogéneos con diferencias significativas entre ellos.

El estudio de la cinética de retención (experimento 3), se realizó para las zeolitas de mejor resultado en los experimentos 1 y 2 y las dos granulometrías de zeolita. En este caso, se utilizó una forma de presentación de la zeolita (natural sódica (Nat-Na)), dos granulometrías (de 0,5 a 1 y 1 a 2,5 mm) y concentraciones de amonio (200 mg/L).

Con la combinación de factores y niveles de este experimento se identificaron dos tratamientos, pero al combinar los mismos con los tiempos establecidos para las determinaciones en este estudio cinético (un total de seis), el número de tratamientos ascendió a 12, con tres réplicas cada uno, para un total de 36 muestras.

Los tiempos establecidos para las mediciones de concentración de amonio fueron los siguientes: 10 y 30 min, 1, 4, 8 y 24 horas.

Los modelos del equilibrio se ajustaron para los mejores resultados de los experimentos de equilibrio (experimento 2). Se ajustaron las isotermas de

equilibrio de Freundlich y Langmuir (Figuroa, 2013; Widiastuti, 2011), cuyas expresiones se relacionan a continuación:

Isoterma de Freundlich

$$q_e = k_F \cdot C_e^{1/n} \quad (2)$$

Isoterma de Langmuir

$$q_e = \frac{q_{max} b C_e}{1 + b C_e} \quad (3)$$

Donde:

k_F - indicador de la capacidad de adsorción o constante de equilibrio

n - intensidad de adsorción

C_e - es la concentración del ion (NH_4^+) en el equilibrio

q_{max} - cantidad máxima de NH_4^+ /g de zeolita

b - afinidad de los sitios de unión

Para el ajuste de ambos modelos de equilibrio se empleó la herramienta *Curve Fitting* del software MATLAB (The MathWorks Inc., 2017) con el algoritmo de Trust-Region. Como resultado de este ajuste se determinaron los parámetros k_F y n del modelo de Freundlich y q_{max} y b del modelo de Langmuir.

Para el estudio de la cinética de adsorción de amonio en disoluciones de 200 mg/L se ajustaron dos modelos cinéticos: el de pseudo-primer orden, llamado también ecuación de Lagergren (Lagergren, 1898) y el de pseudo-segundo orden, desarrollado por Ho y McKay (1999). Las ecuaciones de ambos modelos en sus formas integradas se presentan a continuación:

Pseudo-primer orden

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \tag{4}$$

Pseudo-segundo orden

$$q_t = \frac{K_2 q_e^2}{1 + K_2 q_e t} \tag{5}$$

El ajuste de los modelos cinéticos se realizó para los mejores resultados de los dos primeros experimentos, es decir, para la zeolita natural sódica con sus dos granulometrías. La velocidad de retención en la fase sólida se define para el caso lineal (primer orden):

$$r_A = K_1 (q_e - q_t) \tag{6}$$

y para el caso cuadrático (segundo orden):

$$r_A = K_2 (q_e - q_t)^2 \tag{7}$$

Donde:

- concentración de amonio en el equilibrio
- concentración de amonio en cada instante de tiempo
- constantes cinéticas
- velocidad de adsorción
- tiempo

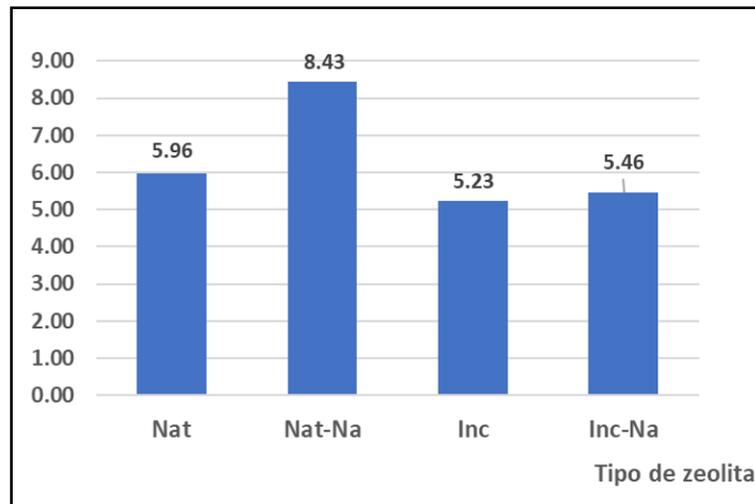
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La determinación de los requisitos establecidos en la norma cubana NC 625:2008 permitió identificar que la calidad de la zeolita con la que se trabajó es de calidad media o aceptada, con un porcentaje zeolítico del 55 %, un calor de inmersión de 8,9 °C y una capacidad de intercambio catiónico de 118 meq/100 g.

Los resultados del experimento 1, en el que se compararon los cuatro tipos de zeolitas se muestran en la Figura 1.

FIGURA 1

Comparación de los cuatro tipos de zeolitas evaluadas



Se puede observar (Fig. 1), que la zeolita Nat-Na presentó mayor capacidad de retención de amonio que los demás tipos de zeolita, al igual que Cortés, (2007), en el que los mejores resultados fueron alcanzados también para la zeolita sódica.

En la Tabla 2, se presentan los resultados del experimento 2, que son las concentraciones finales o de equilibrio de NH_4^+ en la solución (C_e) y la cantidad adsorbida por el sólido (q_{eo}) para cada tipo

de zeolita y concentración inicial de amonio (C_o). Estos resultados indican que con la zeolita natural con sodio se logra mayor retención de amonio y que al disminuir el tamaño de partícula también ocurre una ligera mejoría en dicha adsorción. La capacidad de retención de amonio en la zeolita aumenta cuando la concentración inicial de amonio en la solución es mayor. Este resultado es muy similar al obtenido por Chuan-Hsia y Kwang (2001).

TABLA 2

Datos experimentales de concentraciones iniciales y finales de NH_4^+ en la solución y de la cantidad adsorbida por el sólido para cada tipo de zeolita y granulometría

Co (mg/L)	Nat (0,5-1) mm		Nat (1-2,5) mm		Nat-Na (0,5-1) mm		Nat-Na (1-2,5) mm	
	C_e	q_{eo}	C_e	q_{eo}	C_e	q_{eo}	C_e	q_{eo}
	(mg/L)	(mg/g)	(mg/L)	(mg/g)	(mg/L)	(mg/g)	(mg/L)	(mg/g)
0	0	0	0	0	0	0	0	0
20	8,15	1,19	8,12	1,19	6,50	1,35	5,22	1,48
50	22,95	2,70	25,32	2,47	15,13	3,49	19,27	3,07
100	51,76	4,82	56,16	4,38	41,81	5,82	42,08	5,79
150	92,13	5,79	96,59	5,34	78,22	7,18	86,19	6,38
200	133,41	6,66	137,98	6,20	120,99	7,90	126,20	7,38

TABLA 3

Análisis de varianza en la carga de amonio con diferentes variantes de zeolitas

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	F	p
A: Zeolita	3,8751	3	1,2917	10,10	0,0007
B: $C_{\text{ONH}_4^+}$	158,009	5	31,6018	247,20	0,0000
Residuos	1,91758	15	0,127839		
Total	163,802	23			

Los resultados del análisis de varianza demuestran que, tanto la concentración inicial de amonio, como el tipo de zeolita, ejercen influencia significativa en

el intervalo estudiado, tal como se observa en la Tabla 3.

El método de las diferencias mínimas significativas (Tabla 4), demostró que hay dos grupos homogéneos entre los que hay diferencias significativas con un 95 % de confianza. Se puede observar que las zeolitas cargadas con sodio forman un grupo

homogéneo, por lo que se considera a este grupo el más adecuado a los efectos de este trabajo, siendo el que mejores resultados logra bajo el criterio de mayor capacidad de adsorción.

TABLA 4

Análisis de las diferencias mínimas significativas entre las variantes de zeolitas

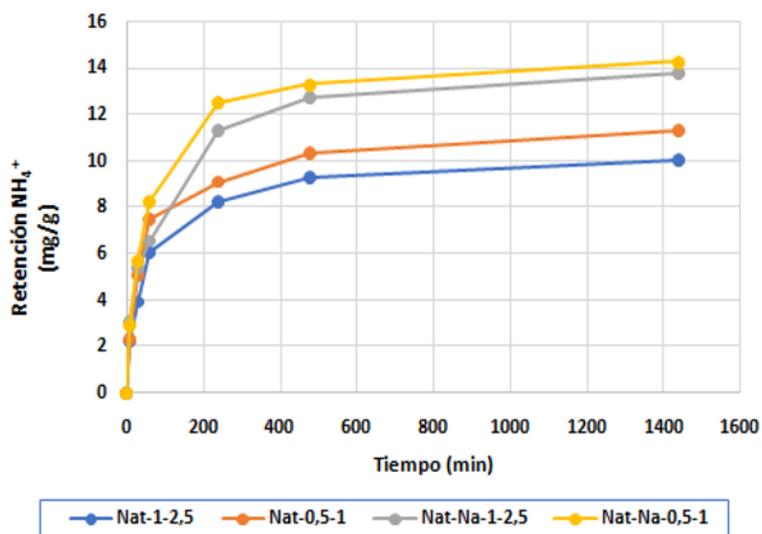
Zeolita	Casos	Media LS	Sigma LS	Grupos Homogéneos
Nat-1-2,5	6	3,26385	0,145967	X
Nat-0,5-1	6	3,52673	0,145967	X
Nat-Na-1-2,5	6	4,01720	0,145967	X
Nat-Na-0,5-1	6	4,28908	0,145967	X

Los resultados de la dinámica de la retención que se presentan en la Figura 2, muestran que la velocidad de retención de la zeolita en la primera hora es muy grande, comparada con la retención del resto del

tiempo, algo que se reporta frecuentemente en la literatura (Chuan-Hsia & Kwang, 2001; Cortés, 2007).

FIGURA 2

Dinámica de la retención de amonio para los diferentes tipos de zeolitas estudiados



También se observa que en la primera hora de la dinámica las pendientes fueron semejantes. En relación con la concentración de equilibrio, la zeolita sódica para ambas granulometrías tuvo un valor cercano a 14 mg/g, valor superior en un 50 % aproximadamente al de la zeolita natural, evidenciando que la modificación con sodio modifica el punto de equilibrio del amonio entre las dos fases. Teniendo en cuenta estos resultados,

el ajuste de los modelos de equilibrio se realizó, solamente para las zeolitas cargadas con sodio. El resultado del ajuste se presenta en la Tabla 5, los valores de los parámetros de los modelos calculados como resultado del ajuste y en la Figura 3, se muestran las curvas de los modelos ajustados para cada granulometría y tipo de modelo (Freundlich y Langmuir); así como, los valores experimentales marcados por puntos.

TABLA 5

Ajuste de los modelos termodinámicos de equilibrio en las zeolitas Nat-Na-0,5-1 y Nat-Na-1-2,5

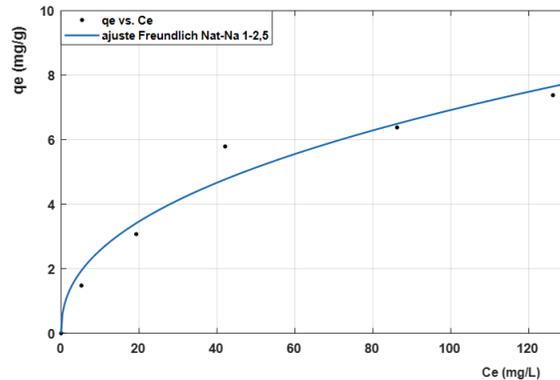
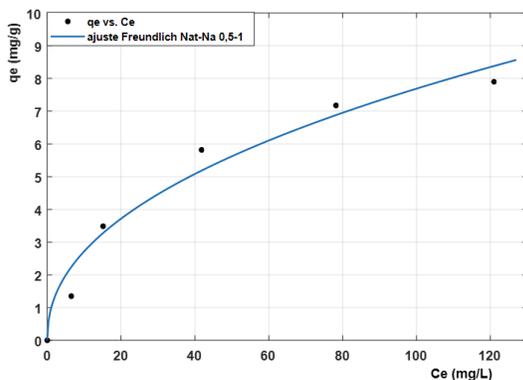
Modelo	Parámetros	Nat-Na-0,5-1	Nat-Na-1-2,5
Freundlich	K_f	0,9606	0,9566
	n	2,214	2,327
	R^2	0,9698	0,9665
Langmuir	q_{max}	10,01	9,069
	b	0,03225	0,03271
	R^2	0,9961	0,986

En la Figura 3, se observa una aceptable calidad del ajuste para ambos modelos, aunque es mejor para el caso del modelo de Langmuir. Esta calidad de ajuste es refrendada por los valores de los

coeficientes de determinación R^2 que son muy cercanos a 0,99 para el modelo de Langmuir. Los coeficientes o parámetros de los modelos fueron obtenidos con un intervalo de confianza del 95 %.

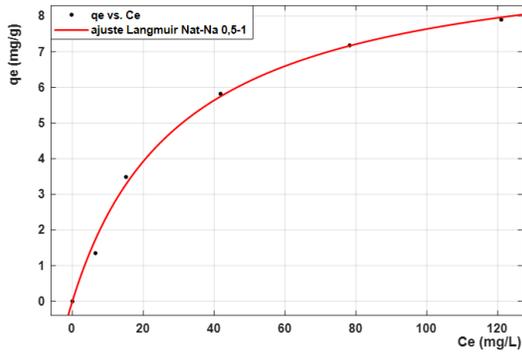
FIGURA 3

Ajuste de los modelos termodinámicos al equilibrio de la retención del amonio en zeolitas sódicas

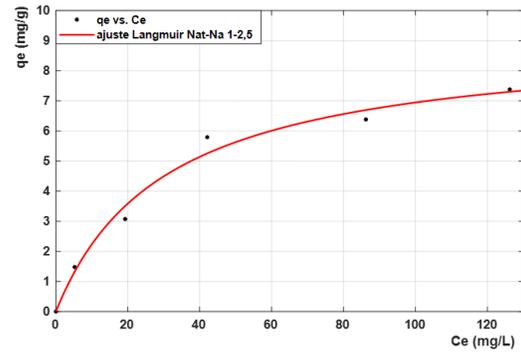


3 (a) Ajuste del modelo de Freundlich Nat-Na 0,5-1

3 (b) Ajuste del modelo de Freundlich Nat-Na 1-2,5



3 (c) Ajuste del modelo de Langmuir Nat-Na 0,5-1



3 (d) Ajuste del modelo de Langmuir Nat-Na 1-2,5

Se puede observar que el efecto del tamaño de partícula en la zeolita es determinante, ya que la retención de amonio aumenta significativamente cuando disminuye el tamaño de partícula, (Fig 3).

Los resultados del ajuste de los modelos cinéticos se muestran en la Tabla 6. Para ambas granulometrías de zeolitas se puede apreciar que el modelo cuadrático de primer orden (PPO), permite obtener

mejores resultados en cuanto al ajuste, tal como se puede apreciar cuando se comparan los errores de ajuste que se presentan en la propia tabla.

Los valores de equilibrio, dados por el parámetro q_e , indican que, la modificación con sodio de la zeolita, aumenta su capacidad de carga de amonio, algo que es positivo desde el punto de vista técnico y económico.

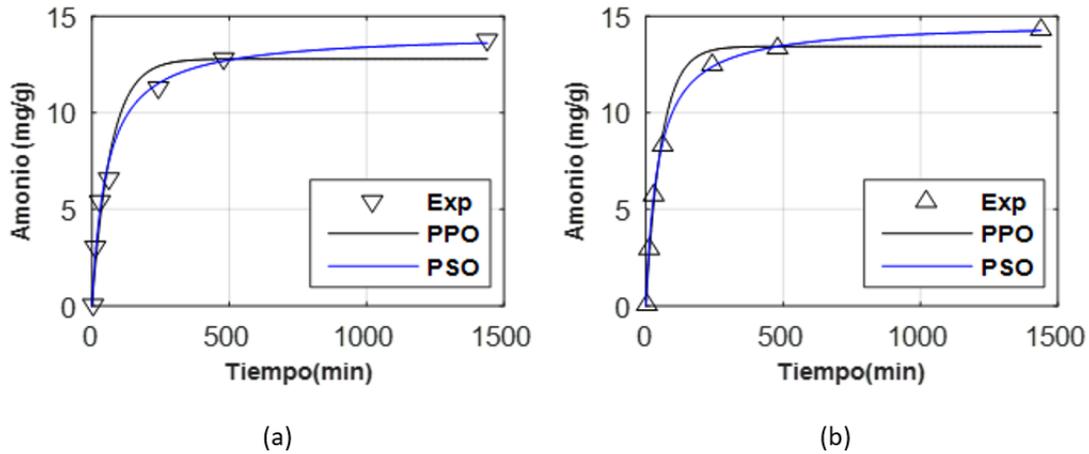
TABLA 6

Ajuste de los modelos de primer orden y segundo orden a los datos dinámicos cinéticos

Modelo	Parámetros	Nat-Na-0,5-1	Nat-Na-1-2,5
Primer orden (PPO)	q_e	13,4350	12,7893
	k_1	0,0174	0,0145
	Error (%)	5,58	9,87
Segundo orden (PSO)	q_e	14,7011	14,1337
	k_2		
	Error (%)	1,49	4,95

FIGURA 4

Ajuste de los modelos cuadráticos (PPO) y de primer orden (PSO) en las zeolitas naturales sódicas con las dos granulometrías: (a) Nat-Na 1-2,5 y (b) Nat-Na 0,5-1



La calidad del ajuste logrado para ambos modelos (PPO y PSO) se aprecia en la Figura 4.

Desde el punto de vista práctico, se ha identificado que la zeolita natural modificada con sodio presenta los mejores resultados en cuanto a capacidad de carga de amonio. Con los resultados obtenidos en este estudio, se pudiera realizar el diseño de una torre de adsorción utilizando zeolita clinoptilolita camagüeyana en su forma natural cargada con sodio; esto se consideraría el punto de partida del diseño de un sistema de adsorción para la eliminación del amonio en aguas residuales. Previamente, deben estudiarse aspectos, tales como, el comportamiento de las velocidades de adsorción a partir de las constantes cinéticas obtenidas, la determinación de la granulometría óptima considerando los efectos de la caída de presión y la determinación del régimen de trabajo según los ciclos de adsorción y desorción.

CONCLUSIONES

- Los análisis termodinámicos y cinéticos evidenciaron que la zeolita clinoptilolita camagüeyana presenta alta capacidad de retención para los iones amonio. La presentación

natural cargada con sodio permite alcanzar mejores resultados en cuanto a la retención de amonio.

- El modelo termodinámico que mejor representa el fenómeno bajo estudio es el modelo de Langmuir, En cuanto a los modelos cinéticos, la calidad del ajuste lograda con el modelo cuadrático (PSO) es superior al logrado con el de primer orden (PPO).
- El diseño de un sistema de tratamiento a escala piloto permitirá llevar a cabo estudios posteriores que garanticen un correcto escalado posterior del proceso.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Carbonel, D. (2018). Adsorción de Cadmio, Cobre y Plomo en Bentonita, Caolín y Zeolita Naturales y Modificadas: Una Revisión de los Parámetros de Operación, Isothermas y Cinética. *Ingeniería*, 23 (3), 252 - 273. <https://doi.org/10.14483/23448393.13418>
- Chamorro, E. (2020). *Evaluación de la eficiencia de la aplicación de un geopolímero en la remoción*

- de amonio presente en el agua*. [Tesis de Licenciatura. Universidad Pontificia Bolivariana]. https://repository.upb.edu.co/bitstream/handle/20.500.11912/9561/1605_e_4%20%281%29.pdf?sequence=1&isAllowed=y
- Chuan-Hsia, L., & Kwang, V. (2001). Ammonia removal from composting leachate using zeolite. I. characterization of the zeolite. *Journal of Environmental Science and Health*, 36 (9), 1671 - 1688. <https://doi.org/10.1081/ESE-100106251>
- Cortés, R. (2007). *Efecto de la modificación de una zeolita natural mexicana en la sorción de cadmio y 4-clorofenol*. [Tesis Doctoral. Universidad Autónoma del Estado de México] https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/39/027/39027968.pdf?r=1
- Elma, M., Pratiwi, A., Rahma, A., Rampun, E., Mahmud, M., Abdi, C., Rosadi, R., Yanto, D., & Bilad, M. (2021). Combination of Coagulation, Adsorption, and Ultrafiltration Processes for Organic Matter Removal from Peat Water. *Sustainability*, 14 (1), 370. <https://doi.org/10.3390/su14010370>
- Figuroa, E. (2013). *Evaluación de una planta piloto de remoción de arsénico por adsorción mediante un medio agaroso*. [Tesis de Licenciatura, Universidad de Chile] https://repositorio.uchile.cl/bitstream/handle/2250/113112/cf-figuroa_el.pdf?sequence=1
- Flieger, J., & Flieger, M. (2020). Ionic Liquids Toxicity — Benefits and Threats. *International Journal of Molecular Sciences*, 21 (17), 6267. <https://doi.org/10.3390/ijms21176267>
- Fundación Gómez Pardo. (2018). *Las zeolitas naturales de Iberoamérica*. 190 - 215. Madrid, España: Universidad Politécnica Madrid.
- <https://oa.upm.es/50784/>
- García, M. (2002). *Regeneración de zeolita clinoptilolita empleada para la remoción de amonio*. [Tesis de Licenciatura, Universidad Autónoma del Estado de México] https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/33/043/33043333.pdf?r=1
- Gupta, V., & Ali, I. (2013). Water Treatment for Organic Pollutants by Adsorption Technology. *In Environmental Water*, 93 – 116. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59399-3.00003-9>
- Hamilton, K., Ahmed, W., Rauh, E., Rock, C., McLain, J., & Muenich, R. (2020). Comparing microbial risks from multiple sustainable waste streams applied for agricultural use: Biosolids, manure, and diverted urine. *Current Opinion in Environmental Science & Health*, 14, 37 – 50. <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2020.01.003>
- Ho, Y., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process biochemistry*, 34 (5), 451 - 465. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5)
- Lagergren, S. (1898). Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga svenska vetenskapsakademiens Handlingar*, 24, 1 - 39. [https://www.scirp.org/\(S\(351jmbntvnsjt1aadkposzje\)\)/reference/ReferencesPapers.aspx?ReferenceID=1530542](https://www.scirp.org/(S(351jmbntvnsjt1aadkposzje))/reference/ReferencesPapers.aspx?ReferenceID=1530542)
- Li, W., Mu, B., & Yang, Y. (2019). Feasibility of industrial-scale treatment of dye wastewater via bio-adsorption technology. *Bioresource Technology*, 277, 157 – 170. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.01.002>
- Montalvo, J., García, I., Almeida, M., Betanzos, A., & García, N. (2014). Modelación de la eutroficación e índice de calidad del agua

- en algunas bahías del archipiélago Sabana Camagüey. *Tecnología Química*, 34(3), 184 - 196. <https://doi.org/10.1590/2224-6185.2014.3.%25x>
- Myers, A. (2004). *Chemical thermodynamics for industry*. 243 - 253. Durban, South Africa: University of Natal. <https://www.seas.upenn.edu/~amyers/CHAPTER21.pdf>
- Ngatia, L., Grace, J., Moriasi, D. & Taylor, R. (2019). Eutrofización por nitrógeno y fósforo en ecosistemas marinos. Vigilancia de la contaminación marina , 1 - 17. https://books.google.es/books?hl=es&lr=&id=mTj8DwAAQ-BAJ&oi=fnd&pg=PA77&dq=nitrogen+eutrophication&ots=Om4LqQA_wY&sig=6xAmR99zYOIH2qMeX2uW8qMMnUQ#v=onepage&q=nitrogen%20eutrophication&f=false
- Oficina Nacional de Normalización [ONN] (2008). Zeolitas naturales. Requisitos. (NC 625:2008). In. La Habana, Cuba.
- Rodriguez, A. (2010). Diseño tecnológico de una planta para la producción de acetona a partir de materias primas nacionales. [Tesis Doctoral, Universidad de Camagüey].
- StatPoint Technologies Inc. (2010). Statgraphics Centurion XVI (Version 16.2.04) [Programa de computador]. Warrenton, VA, USA: StatPoint Technologies Inc.
- The MathWorks Inc. (2017). Matlab (Version 9.3.0.713579 (R2017b)) [Programa de computador]. Natick, MA, USA: The MathWorks Inc.
- Wang, S., & Peng, Y. (2010). Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, 156 (1), 11 - 24. |.doi:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.10.029>
- Wang, Y., Song, X., Xu, Z., Cao, X., Song, J., Huang, W., Ge, X., & Wang, H. (2021). Adsorption of Nitrate and Ammonium from Water Simultaneously Using Composite Adsorbents Constructed with Functionalized Biochar and Modified Zeolite. *Water, Air, & Soil Pollution*, 232 (5), 198. <https://doi.org/10.1007/s11270-021-05145-9>
- Widiastuti, N., Wu, H., Ang, H., & Zhang, D. (2011). Removal of ammonium from greywater using natural zeolite. *Desalination*, 277 (1 - 3), 15 - 23 <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.03.030>
- Worch, E. (2021). Adsorption Technology in Water Treatment. De Gruyter. <https://doi.org/10.1515/9783110715507>
- Wu, K., Li, Y., Liu, T., Zhang, N., Wang, M., Yang, S., Wang, W., & Jin, P. (2019). Evaluation of the adsorption of ammonium-nitrogen and phosphate on a granular composite adsorbent derived from zeolite. *Environmental Science and Pollution Research*, 26 (17), 17632 – 17643. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05069-2>
- Zavareh, S., Farrokhzad, Z., & Darvishi, F. (2018). Modification of zeolite 4A for use as an adsorbent for glyphosate and as an antibacterial agent for water. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 155, 1 – 8. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.02.043>