

UNIVERSIDAD MAYOR DE SAN ANDRÉS

**FACULTAD DE INGENIERÍA
CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA**



PROYECTO DE GRADO

**EVALUACIÓN DEL PROCESO DE ADSORCIÓN DE IONES
AMONIO SOBRE LA ZEOLITA TIPO CLINOPTILOLITA
NATURAL Y PRE-TRATADA**

Para optar al Título de Ingeniero Químico

Postulante:

Lorena Juana Villca Pacheco

Tutores:

PhD. Javier Gustavo García Mendoza

MSc. Jorge Vásquez Peñaranda

LA PAZ – BOLIVIA

2024



**UNIVERSIDAD MAYOR DE SAN ANDRÉS
FACULTAD DE INGENIERIA**



LA FACULTAD DE INGENIERIA DE LA UNIVERSIDAD MAYOR DE SAN ANDRÉS AUTORIZA EL USO DE LA INFORMACIÓN CONTENIDA EN ESTE DOCUMENTO SI LOS PROPÓSITOS SON ESTRICTAMENTE ACADÉMICOS.

LICENCIA DE USO

El usuario está autorizado a:

- a) Visualizar el documento mediante el uso de un ordenador o dispositivo móvil.
- b) Copiar, almacenar o imprimir si ha de ser de uso exclusivamente personal y privado.
- c) Copiar textualmente parte(s) de su contenido mencionando la fuente y/o haciendo la cita o referencia correspondiente en apego a las normas de redacción e investigación.

El usuario no puede publicar, distribuir o realizar emisión o exhibición alguna de este material, sin la autorización correspondiente.

TODOS LOS DERECHOS RESERVADOS. EL USO NO AUTORIZADO DE LOS CONTENIDOS PUBLICADOS EN ESTE SITIO DERIVARA EN EL INICIO DE ACCIONES LEGALES CONTEMPLADAS EN LA LEY DE DERECHOS DE AUTOR.



PROGRAMA UMSA-ASDI: CIENCIA,
TECNOLOGÍA E INNOVACIÓN
2021-2025

El trabajo “EVALUACIÓN DEL PROCESO DE ADSORCIÓN DE IONES AMONIO SOBRE LA ZEOLITA TIPO CLINOPTILOLITA NATURAL Y PRE-TRATADA” para optar al grado de Ingeniero Químico, se ha desarrollado dentro del Sub-programa “Productos de Minerales No Metálicos” del programa UMSA/Asdi.

Mayo, 2024

DEDICATORIA

Dedico este proyecto primero a Dios, quien ha dado la fuerza para continuar a pesar de las adversidades y permitirme llegar hasta este tan importante momento de mi formación profesional.

De igual manera a mis padres, Justo Teodoro, mi ángel en el cielo y Brígida Dionicia, quienes además de ser el pilar más importante de mi vida, me formaron con su ejemplo de honestidad, constancia y la importancia del saber. A mis hermanas Patricia Blanca y Magaly Carolina por su apoyo incondicional.

AGRADECIMIENTO

Agradezco primero a Dios por bendecirme, brindándome paciencia y sabiduría.

A mis padres por invertir amor y paciencia en las decisiones que he tomado en el transcurso de mi vida, sean malas, buenas o locas, han estado para mí. A mis hermanas por su alegría.

A mi carrera, Ingeniería Química, me cobijó durante estos años y a todo el plantel docente por sus enseñanzas, en especial al Ing. Jorge Vásquez Peñaranda por su comprensión, ayuda y guía.

A las instituciones que me apoyaron para realizar el proyecto de grado, al área de Ciencia de materiales, catálisis y petroquímicas de Ciencias Químicas, y a la Agencia Sueca de Desarrollo Internacional (ASDI), por el financiamiento.

A mi tutor, el Dr. Gustavo García que, con su dirección, conocimiento, enseñanza, colaboración y muchísima paciencia me guio para el desarrollo del proyecto.

A los tribunales, Ing. Jesús Góngora e Ing. René Álvarez PhD. por el tiempo y paciencia que dedicaron a la revisión y aportes realizados al presente trabajo.

A todos mis amigos de Ciencias Químicas por cobijarme con amabilidad y estar dispuestos a apoyarme, a los docentes e investigadores en especial al Dr. Saúl Cabrera, Dr. Jorge Velasco y MSc. Alejandra Quispe.

A mis queridos amigos de la carrera, A. María; G. Alba; C. Gustavo; D. Samantha; T. Ilse; por acompañarme en este trayecto de mi vida y hacer de la universidad una de las mejores etapas.

Finalmente, a Miguel Angel y Diana por su amor y comprensión.

¡Muchas gracias!

RESUMEN

Las zeolitas son un tipo de materiales que pertenecen a la gama de minerales volcánicos naturales. Gracias a sus propiedades únicas tanto físicas como químicas, son destacables por sus diferentes y valiosas utilidades. La zeolita es usada en varios sectores, tales como agricultura, ganadería, minería entre otros, algunas de sus aplicaciones son médicas, en detergentes, control de malos olores, etc. Las industrias y personas que comercializan con minerales, carecen del conocimiento y de los diferentes usos que se podría dar este mineral. El presente proyecto de grado tiene por objeto estudiar la zeolita Clinoptilolita del departamento de Chuquisaca (Bolivia) natural y una pre-tratada; este trabajo se basa en tres aspectos importantes, la caracterización de las muestras de la zeolita, la determinación de su capacidad de intercambio catiónico y el proceso de adsorción de la Clinoptilolita natural y pre-tratada. Esta información permitiría la aplicación adecuada, y con base técnica y científica, de ser un dosificador zeolítico de nutrientes (amonio) en aplicaciones agrícolas.

Palabras clave: *zeolita natural, intercambio iónico, clinoptilolita, adsorción.*

ABSTRACT

Zeolite is a resource that belongs to the range of natural volcanic minerals, thanks to its physical and chemical properties; they are remarkable for their different and valuable benefits. Zeolite is used in various sectors, such as agriculture, livestock, mining among others, some of its applications are medical, in detergents, control of bad odors, etc. The industries and people that trade with minerals lack the knowledge and the different uses that this mineral could be given. The present degree project aims to study the natural and pre-treated Clinoptilolite zeolite from the department of Chuquisaca (Bolivia), this work is based on three important aspects, the characterization of the zeolite, the cation exchange capacity and adsorption process of the natural and pre-treated clinoptilolite. This information would allow the proper application, and with a technical and scientific basis, of the zeolitic nutrient dispenser (ammonium) in agricultural applications.

Keywords: *natural zeolite, ion exchange, clinoptilolite, adsorption.*

ÍNDICE

DEDICATORIA	II
AGRADECIMIENTO	III
RESUMEN.....	IV
ABSTRACT.....	IV
CAPÍTULO I.....	1
1. ANTECEDENTES.....	1
1.1 Antecedentes y diagnóstico-----	1
1.2 Planteamiento del problema-----	4
1.3 Objetivos del proyecto -----	4
1.3.1 Objetivo General	4
1.3.2 Objetivos Específicos	4
1.4 Justificación-----	5
CAPÍTULO II.....	6
2. MARCO TEÓRICO	6
2.1 Zeolitas -----	6
2.1.1 Historia de la zeolita.....	6
2.1.2 Formación de zeolitas naturales	7
2.1.3 Yacimientos de zeolitas naturales	8
2.1.3.1 Yacimientos de tipo diagenético:	9
2.1.3.2 Yacimientos tipo metamórfico:	11
2.1.3.3 Yacimientos tipo hidrotermal.....	12
2.1.3.4 Yacimientos Magmáticos.....	13
2.1.4 Definición de zeolitas	14
2.1.5 Estructura Química de las Zeolitas.....	15
2.1.6 Clasificación Estructural.....	17
2.1.7 Propiedades Físicas y Químicas	19
2.1.8 Zeolita Natural Clinoptilolita	21
2.1.8.1 Características y propiedades de la Zeolita Clinoptilolita.....	22
2.2 Adsorción – Aspectos Teóricos-----	26
2.2.1 Capacidad de intercambio catiónico.....	26
2.2.2 Adsorción.....	28
2.2.2.1 Factores que intervienen al proceso de adsorción líquido - sólido.....	29

2.2.2.2 Características de la adsorción	30
2.2.3 Isotermas de adsorción	32
2.2.4 Modelos teóricos de equilibrio de adsorción.....	33
2.2.4.1 Ecuación de Langmuir	34
2.2.4.2 Ecuación de Freundlich.....	35
2.3 Usos y aplicaciones de zeolitas -----	36
2.4 Agricultura -----	37
2.4.1 Fertilizantes.....	37
2.4.2 Nitrógeno total	38
2.4.3. Amonio Intercambiable	39
2.5 Zeolitas en Bolivia -----	40
2.5.1 Zeolitas en Oruro.....	40
2.5.2 Zeolitas en La Paz	42
2.5.3 Zeolitas en Potosí	42
2.5.4 Zeolitas en Chuquisaca	44
CAPITULO III.....	45
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	45
3.1 Acondicionamiento de la zeolita natural -----	45
3.2 Pre-tratamiento de la zeolita natural -----	47
3.3 Métodos de caracterización. -----	48
3.3.1 Difracción de Rayos X.....	48
3.3.2 Microscopia Electrónica de Barrido	49
3.3.3 Espectrometría de masas de plasma acoplado inductivo (ICP-SFMS).....	50
3.4 Capacidad de intercambio catiónico de NH_4^+ -----	51
3.5 Cinética e isotermas de Adsorción-----	53
CAPITULO IV.....	54
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	54
4.1 Caracterización de la zeolita-----	54
4.1.1 Difracción de Rayos X.....	54
4.1.2 Microscopia Electrónica de Barrido	55
4.1.3 Espectrometría de masas de plasma acoplado inductivo (ICP-SFMS).....	57
4.2 Determinación de la capacidad de intercambio catiónico de NH_4^+ -----	59
4.2.1 Pre-tratamiento de la zeolita clinoptilolita	59

4.2.2 Capacidad de intercambio catiónico de iones amonio.....	60
4.3 Adsorción -----	62
4.3.1 Análisis tiempo de equilibrio	62
4.3.2 Efecto de las concentraciones iniciales.....	66
4.3.3 Determinación de las Isotermas de adsorción	69
4.3.4 Determinación de la cinética de adsorción.....	76
4.4 Zeolita Clinoptilolita-----	81
CAPÍTULO V.....	83
5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	83
5.1 Conclusiones-----	83
5.2 Recomendaciones -----	84
CAPÍTULO VI.....	85
6. BIBLIOGRAFÍA	85
CAPITULO VII.....	90
7. ANEXOS.....	90

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Clasificación de las zeolitas según de Breck (1974).	17
Tabla 2. Clasificación estructural de las zeolitas según Meier W.M. (1968).....	18
Tabla 3. Clasificación de zeolitas según el tamaño de poro.....	19
Tabla 4. Características generales de las zeolitas	20
Tabla 5. Fórmula típica y propiedades físicas de las zeolitas más importantes	21
Tabla 6. Propiedades de la Clinoptilolita y composición química.	26
Tabla 7. Variables del proceso de cinética e isothermas de adsorción	53
Tabla 8. Componentes principales de la zeolita natural boliviana determinada por ICP.	57
Tabla 9. Características de los canales y sitios de la clinoptilolita.....	59
Tabla 10. Relación molar de la zeolita Clinoptilolita	60
Tabla 11. Valores de CIC de la zeolita Clinoptilolita.....	61
Tabla 12. Adsorción de NH_4^+ en función del tiempo de agitación, utilizando ZCLIN	63
Tabla 13. Adsorción de NH_4^+ en función del tiempo de agitación, utilizando ZCLIN-Na	63
Tabla 14. Concentraciones y capacidad de adsorción en el equilibrio	68
Tabla 15. Constantes de Freundlich.....	71
Tabla 16. Constantes de Langmuir	73
Tabla 17. Comparación de las constantes de isothermas de adsorción.....	74
Tabla 18. Valores de la cinética de adsorción	81
Tabla 19. Zeolita Clinoptilolita	81

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Formación de la zeolita natural.....	8
Figura 2. Yacimientos de las zeolitas naturales.....	9
Figura 3. Estructura básica de las zeolitas.....	15
Figura 4. Estructura de la Clinoptilolita.....	25
Figura 5. Proceso de adsorción de un adsorbato en la superficie de un sólido	28
Figura 6. Isotermas de adsorción de Langmuir	35
Figura 7. Isotermas de adsorción de Freundlich.....	36
Figura 8. Ciclo del Nitrógeno, amonificación y nitrificación	39
Figura 9. Vista depósito de Mordenita y saponita en la localidad de Corque, Oruro.....	41
Figura 10. Vista de Analcima, Comunidad de Tahua.....	42
Figura 11. Vista depósito de Merlinoita mineral principal, acompañado de Clinoptilolita y Cristobalita.....	43
Figura 12. Vista depósito de Clinoptilolita	44
Figura 13. Mapa de Bolivia con los depósitos de zeolitas.	45
Figura 14. Mapa de la “La Calera – Sucre” yacimiento de la Clinoptilolita.....	46
Figura 15. Proceso de acondicionamiento de la zeolita natural	47
Figura 16. Proceso de Pre-tratamiento	48
Figura 17. Difractómetro Panalytical Empyrean, radiación de Cu.....	49
Figura 18. Microscopio Electrónico de Barrido Magellan 400.....	50
Figura 19. Espectrómetro de masas de doble enfoque.....	51
Figura 20. Electrodo medidor de NH ₄ ⁺ Cole Parmer.	51
Figura 21. Proceso de intercambio catiónico.	52
Figura 22. Difractograma de la Clinoptilolita Natural.....	54

Figura 23. Refinamiento por el método Rietveld.	55
Figura 24. Micrografías de la Clinoptilolita; A (400 μm); B (100 μm); C y D (4 μm)	56
Figura 25. Estructura de la clinoptilolita, dimensión y arreglo de los canales.	58
Figura 26. Capacidad de intercambio catiónico.	62
Figura 27. Concentración de NH_4^+ en el tiempo de contacto de la zeolita natural, ZCLIN.....	65
Figura 28. Concentración de NH_4^+ en el tiempo de contacto de la zeolita pre-tratada.....	66
Figura 29. Capacidad de adsorción en el equilibrio.....	68
Figura 30. Isotermas de Freundlich	70
Figura 31. Isotermas de Langmuir.....	72
Figura 32. Capacidad de adsorción Q_e en función de la concentración de equilibrio C_e , para ZCLIN para distintos tipos de isotermas	75
Figura 33. Capacidad de adsorción Q_e en función de la concentración de equilibrio C_e , para ZCLIN-Na para distintos tipos de isotermas	76
Figura 34. Capacidad de adsorción de amonio en función del tiempo para ZCLIN	77
Figura 35. Capacidad de adsorción de amonio en función del tiempo para ZCLIN-Na.....	78
Figura 36. Modelo cinético de pseudo primer orden de ZCLIN y ZCLIN-Na	79
Figura 37. Modelo cinético de pseudo segundo orden para ZCLIN y ZCLIN-Na.....	80

CAPÍTULO I

1. ANTECEDENTES

1.1 Antecedentes y diagnóstico

La población mundial ha aumentado mucho y continúa en expansión y probablemente será de 10 mil millones para el año 2050. Por otro lado, la disponibilidad limitada de tierras cultivables y recursos hídricos adicionales y la tendencia a la baja en rendimientos de los cultivos a nivel mundial, hacen que la seguridad alimentaria sea un problema y reto importante en el siglo XXI. Según las proyecciones, la producción de alimentos en tierras actualmente utilizadas debe duplicarse en las próximas dos décadas para satisfacer la demanda alimentaria de la creciente población mundial. Para conseguir el aumento masivo requerido en la producción de alimentos, el uso de nuevos fertilizantes como los compuestos de nitrato, fosfato y potasio han sido trascendentales para la agricultura.

"Los fertilizantes nitrogenados como la urea, que contiene 46% de N, juegan un papel importante en la producción agrícola y se necesita un uso racional y efectivo del mismo, ya que existe pérdidas por lixiviación y/o volatilización". (Landon, 1991)

Varios autores aseguran que, de los elementos suministrados, cerca del 50% en algunos casos hasta un 70%, salen lixiviados antes de poder ser asimilados por las plantas, debido a que éstas, no los absorben a un mismo tiempo y el suelo no es capaz de retener los nutrientes para una continua absorción, lo cual nos indica que no hay un buen aprovechamiento de la urea como fertilizante. (Álvarez-Benedi & Marinero, 2003)

En la mayoría de los casos se da un uso inadecuado o excesivo de fertilizantes en las prácticas agrícolas, lo que propicia la contaminación, pérdidas del fertilizante y desgaste insostenible de suelos. Una de las formas de evitar tales inconvenientes, sin dejar de lado la función fertilizadora,

es el uso de materiales capaces de liberar nutrientes de forma gradual. Esto no sólo reduciría la contaminación de suelos y agua, sino que también significaría un ahorro económico altamente considerable. (Rose, Haase, & Arellano, 2004). Entre estas alternativas, se encuentra la utilización de intercambiadores iónicos capaces de adsorber nutrientes (p.ej. iones amonio NH_4^+) como son los materiales tipo aluminosilicatos y las resinas orgánicas. Uno de los intercambiadores de mayor estudio en las últimas décadas son los aluminosilicatos, más específicamente materiales zeolíticos. Entre estos materiales, uno de los que tiene mayor afinidad con ion amonio es la zeolita Clinoptilolita (Gaspard et al., 1983)

El estudio de minerales cristalinos como las zeolitas se ha incrementado para poder usarlo en diferentes aplicaciones de interés industrial y económico, hay una gran variedad de este tipo de aluminosilicatos de distinta composición, son naturales o sintéticos, todos ellos se centran en la caracterización de estos productos y estudio de su aplicabilidad en distintos procesos, que permitan mejorar el rendimiento para una determinada aplicación.

Se descubrió que las zeolitas tienen interesantes propiedades, provocando un interés en la investigación para lograr aprovechar y mejorar sus características u optimizar las propiedades naturales de la misma, en la actualidad hay una variedad de estudios para aplicarlos en la industria, una de ellas y una de las más importantes es la agricultura.

La Clinoptilolita es la zeolita natural más abundante. Esto hace que se encuentre en altas cantidades y a precios relativamente bajos. Adicionalmente, posee una alta capacidad de intercambio catiónico y gran afinidad de iones amonio (NH_4^+). (Inglezakis et al., 2004). Se realiza estudios donde el uso de las zeolitas naturales puede permitir un ahorro sustancial de la cantidad de fertilizante utilizado, entre un 20 a 25% de fertilizante soluble. El uso eficiente de nitrógeno, tiene gran repercusión sobre la producción vegetal y es un factor fundamental para reducir la contaminación del medio ambiente. (Bolado Rodríguez et al., 2003)

Si bien la zeolita no es fertilizante, ayuda a optimizar el fertilizante adsorbiendo iones amonio y liberándolos graduadamente para aprovechamiento. (Sequeira, 2007)

De acuerdo con estudios realizados sobre la capacidad que tiene la zeolita de adsorber el amoníaco (NH_3) tanto de mezclas gaseosas como de soluciones (NH_4^+), la zeolita clinoptilolita tiene la posibilidad de intercambiar parte de sus cationes móviles o intercambiables por cationes NH_4^+ . (Inglezakis et al., 2004)

El proceso de adsorción involucra tanto la *capacidad de intercambio iónico* del material zeolítico (g de iones amonio/g zeolita) como la *cinética de adsorción* (mol NH_4^+ /gramos zeolita-segundo) y su relación expresada como *isotermas de adsorción* del proceso.

Por otro lado, el proceso de adsorción también depende de naturaleza del material zeolítico, puesto que diferentes propiedades físicas y químicas del material zeolítico (p. ej. relación Si/Al, acidez de Bronsted y de Lewis, tipo de impurezas, tamaño de poro, tipo de ion intercambiado) pueden afectar al proceso de adsorción (Olguin, 2003)

En este sentido, se reportó en literatura que un pretratamiento de reemplazo de los iones presentes en la zeolita natural (Na^+ , Ca^+ , K^+) por un ión H^+ podría afectar notablemente el desempeño durante el proceso adsorción (Runping, y otros, 2009)

Las zeolitas pueden encontrarse en la naturaleza como yacimientos, o pueden ser sintetizadas mediante procesos químicos. En Bolivia, se cuenta con algunos depósitos de zeolitas naturales; de manera específica, se tienen yacimientos de zeolita natural tipo *Clinoptilolita* en Chuquisaca, al sur de la Ciudad de Sucre a 23 km, en la comunidad Señor de Maica, estratigráficamente conformada por una secuencia de la Edad Devónica, compuesta por rocas pelíticas y areniscas muy finas, dentro de las rocas pelíticas se identificó la zeolita *Clinoptilolita*. Por otro lado, el Instituto de Investigaciones Químicas (IIQ) y el Instituto del Gas Natural (IGN) de la UMSA, han

desarrollado procedimientos de síntesis de zeolitas a partir de materias primas (arcillas) nacionales, y también tratamientos de activación para distintas aplicaciones.

1.2 Planteamiento del problema

Debido a que se ha hecho importante para la agricultura la utilización de fertilizantes nitrogenados y también dosificadores como la zeolita, por ello, es imperativo conocer cuantitativamente las características del proceso de adsorción. Esto es: el intercambio iónico, la cinética de adsorción y el comportamiento de las isothermas de adsorción del material a ser empleado como dosificador de nutrientes (NH_4^+) antes de su utilización a escalas comerciales. Sin embargo, esta caracterización no es suficiente para una aplicación y aprovechamiento efectivo del material zeolíticos, puesto que ligeras modificaciones en la composición de la zeolita podrían alterar el proceso, esto es un pretratamiento de intercambio de iones Na^+ y Ca^+ por iones H^+ , pueden alterar de manera favorable (o no) sus características de adsorción. En tal sentido, y a pesar de su importancia, a la fecha NO se ha determinado experimentalmente las características del proceso de adsorción de la zeolita *Clinoptilolita* natural de yacimientos nacionales con y sin pretratamiento. Esta información permitiría la aplicación adecuada, y con base técnica y científica, del dosificador zeolíticos de nutrientes (amonio) en aplicaciones agrícolas.

1.3 Objetivos del proyecto

1.3.1 Objetivo General

- Determinar la capacidad de adsorción de iones amonio sobre zeolita *Clinoptilolita* natural y pre-tratada para evaluar su implementación como dosificador de nutrientes en el suelo.

1.3.2 Objetivos Específicos

- Estimar la capacidad de iones intercambiables en la zeolita natural y después de un pre-tratamiento, mediante métodos de titulación y caracterización de sólidos.

- Determinar las características de adsorción (la cinética de adsorción, isothermas de adsorción) de la zeolita natural y pre-tratada.
- Comparar el desempeño del ion amonio adsorbido sobre el material zeolítico, mediante el análisis de las características de adsorción de la zeolita natural y pre-tratada

1.4 Justificación

Bolivia es un país en pleno crecimiento, el aumento de la población requerirá también el aumento de la producción de alimentos, lo cual se necesita alternativas para mejorar la producción agrícola conociendo diferentes procesos para mejorar ya sea el suelo o el uso de fertilizantes, en este caso para mejorar el uso del fertilizante nitrogenado adicionando zeolitas.

Es importante determinar las características de la zeolita natural tipo clinoptilolita de “La Calera – Sucre” y calcular la cantidad de iones intercambiables, esto nos ayuda a conocer no solamente la composición de las zeolitas; sino también la cantidad de meq/gramos que pueden intercambiarse de la zeolita *Clinoptilolita* (con y sin pretratamiento), de igual manera, el determinar experimentalmente la cinética y las isothermas de adsorción, y datos de equilibrio para un modelo de adsorción entre la fase líquida y sólida $\text{NH}_4^+/\text{Zeolita}$, ayuda a comprender cuantitativamente la cantidad de iones NH_4^+ en la superficie de la zeolita..

Estos valores nos ayudaran a comparar ambas zeolitas en función de la cantidad de amonio adsorbido y así evaluar su implementación a nivel comercial en aplicaciones agrícolas, siendo así el alcance de este proyecto.

CAPÍTULO II

2. MARCO TEÓRICO

2.1 Zeolitas

2.1.1 Historia de la zeolita

Las zeolitas han sido descritas por primera vez en el siglo XVIII por el geólogo y mineralogista sueco Alex F. Cronsted, cuando descubrió un mineral (la Estilbita) que curiosamente este mineral perdía agua al calentarse (Gusenius, 1969); fue así se descubrió la primera zeolita y la denominó “piedra que hierve”, eso justamente por las propiedades de adsorción que tiene una vez que esta se calienta. En 1862 se describió la primera síntesis de una zeolita, en este caso la Levynita, por el geólogo y mineralogista francés Charles Joseph Sainte-Claire Deville, y desde ese entonces se han obtenido numerosas zeolitas sintéticas (Davis & Lobo, 1992). Para 1945, Richard Maling Barrer clasificó las zeolitas dependiendo del tamaño de las moléculas, si se adsorben rápida, lenta o si son apreciables a temperatura ambiente o superior, ya recién en los años 50 tuvo una comercialización representativa al incrementar el desarrollo de zeolitas sintéticas. (Sherman, 2000), la misma que realizó el primer proceso importante de separación molecular utilizando la selectividad de un tamiz molecular en 1959, con el cual era posible la separación de parafinas lineales y ramificadas, las zeolitas A, X y Y, muy ricas en aluminio, siendo las primeras que se introdujeron como catalizadores y adsorbentes. Por primera vez en 1962 la zeolita X fue utilizada como catalizador de craqueo en petróleo por los investigadores de la compañía Mobil Oil de Estados Unidos.

A primera vista las zeolitas eran clasificadas como minerales, luego al ver las propiedades físicas y químicas de la misma en las investigaciones surgieron las primeras modificaciones químicas en 1969 por la compañía Grace (EEUU), con la finalidad de aumentar estabilidad térmica e hidrotérmica, que radicaron en un tratamiento de la zeolita Y con vapor de agua a altas temperaturas. Al mismo tiempo, investigadores de la compañía Mobil Oil patentaron las primeras

síntesis de zeolitas con alto contenido en Silicio, como la beta o las ZSM-5. Por lo cual, desde entonces, las investigaciones optaron por la obtención de materiales con mayor contenido en “Si”, ya sea desde proceso de síntesis, o bien mediante modificaciones químicas de los materiales sintetizados.

En 1977, se dio a conocer resultados obtenidos respecto a estudios realizados a zeolitas naturales de sedimentación y también se utilizó las zeolitas para separaciones de intercambio catiónico. (Carlos A. Bascuñan, 2003). A finales de los 70, revisaron la tabla periódica y basándose en los principios de la química del cristal de los óxidos conocidos, se estudiaron los primeros elementos como cationes tetraédricos y esos fueron el aluminio (Al) y el fósforo (P). (Sherman, 2000)

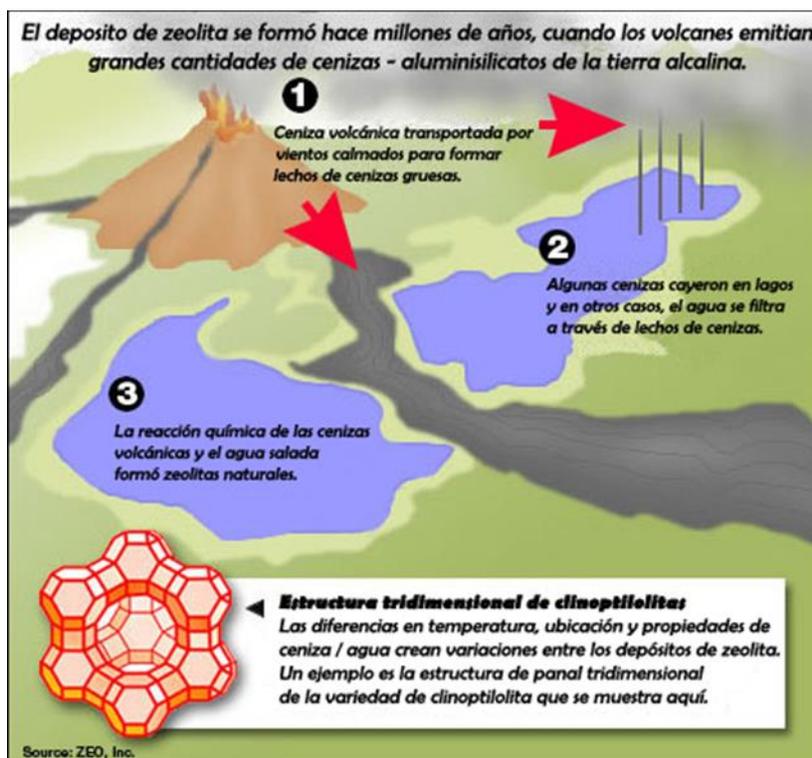
Por ello, al pasar los años se han descubierto varias propiedades y muchos beneficios de las zeolitas, para el año 90 se utilizó también para los procesos químicos del petróleo. Actualmente se conocen más de 40 zeolitas naturales que ahora son de mucha importancia y más de 100 zeolitas que son sintetizadas, las cuales son usadas para el mercado industrial, la sintética tiene varias aplicaciones en su uso y la zeolita natural atrae por su bajo costo y cuidado en el medio ambiente. (Sherman, 2000)

Considerando que la zeolita es abundante tanto la natural como sintética, su uso se constituye como una opción segura y rentable para ser usada en varios procesos como: la remediación de suelos de metales pesados, eliminación del amonio en aguas residuales, reducción de durezas en aguas, un sustituto de detergentes, etc.

2.1.2 Formación de zeolitas naturales

Las zeolitas naturales pueden ser encontradas en diferentes zonas geológicas del mundo. Con frecuencia se encuentran en el fondo de lagos alcalinos y salinos, formadas por la alteración de un sistema cerrado de la ceniza volcánica, o como secuencias sedimentarias verticales, formadas

mediante la alteración del sistema abierto o diagénesis de la ceniza volcánica ya sea en rocas volcánicas o sedimentarias y también en sedimentos de aguas profundas. La mayoría de los depósitos de zeolita se derivan de las tobas y la hidratación del vidrio volcánico. Generalmente la mayoría de zeolitas naturales son extraídas en forma de rocas sólidas. (Iijima, 1980)



Nota. Adaptado por Copyright ZEO, Inc. All Rights Reserved [Fotografía], 2019, (<https://zeoinc.com/resources/about-zeolites/zeolite-formation/>).

Figura 1. Formación de la zeolita natural

2.1.3 Yacimientos de zeolitas naturales

Según lo estudiado y recopilado por Pérez et al., 1997, existe cuatro tipos genéticos de yacimientos de zeolitas, estos son:

- Diagenéticos.
- Metamórficos.
- Hidrotermales.
- Magmáticos.

Cada uno de ellos con varios subgrupos que lo caracterizan como a continuación:



Figura 2. Yacimientos de las zeolitas naturales

Los yacimientos de zeolitas por un sistema hidrológico abierto son el tipo más difundido y de mayor importancia a nivel industrial.

2.1.3.1 Yacimientos de tipo diagenético:

Es un proceso donde ocurre una cristalización de un mineral por alteración de los componentes preexistentes del sedimento a condiciones de temperatura menor a la de 200°C. (Mustelier, 2008).

Gottardi 1989, explica los tipos de diagénesis y como afecta a la formación de zeolitas, en función del nivel freático, ya sea por encima o por debajo. La diagénesis de zeolitas encima del nivel freático se produce en suelos, en sistemas hidrológicos abiertos, cerrados y en geoautoclaves. Mientras que por debajo del nivel freático esta la diagénesis en sedimentos marinos y también la diagénesis de enterramiento o metamorfismo de muy bajo grado.

a) Diagénesis en suelos:

Los suelos de regiones áridas tienen mucha presencia de carbonatos y bicarbonatos de sodio, la concentración de bicarbonatos que se eleva por evaporación puede desencadenar en una reacción con minerales arcillosos como la montmorillonita, para luego formar la zeolita analcima. (Mustelier, 2008)

b) Diagénesis en un sistema hidrológico abierto:

Algunos autores explican que la formación de estos depósitos es consecuencia de la reacción entre el vidrio volcánico y el nivel freático, compuesto por agua de origen meteórico. (Utada, 1980). Otros investigadores describen estos depósitos como el resultado de la percolación lenta de agua meteórica a través de capas de tobas que a medida adquiere profundidad, el agua se vuelve más alcalina y salina, subiendo su pH, ahí se produce una variación zonal de las características químicas de agua que reacciona con la roca, de este modo, en la parte superior el vidrio se altera a arcilla; bajo este nivel aparecen las zeolitas clinoptilolita, chabasita y phillipsita. A más profundidad, se desarrolla la analcima, y en el nivel más bajo cristaliza feldespatos alcalinos autógenos. (Gottardi, 1989)

Autores japoneses identifican siete tipos de zeolitas en la toba palagonítica de Oahu, Hawái los cuales son: faujasita, phillipsita, gismondina, chabasita, gonnardita, natrolita y analcima. (Iijima, 1980)

c) Diagénesis en un sistema hidrológico cerrado:

Este sistema tiene lugar en una cuenca sin corrientes efluentes desarrollada en sustratos vulcano-sedimentarios. La cuenca se caracteriza por la presencia actual o antigua de lagos salinos y alcalinos próximos a su parte central. Estos depósitos, en un sistema cerrado, se forman por la reacción del vidrio volcánico con el agua atrapada durante la sedimentación de este tipo de lagos. (Mustelier, 2008)

En la percolación, el agua meteórica levemente se saliniza, por disolución de minerales silicatos y por evaporación. Entonces, el agua se convierte en una solución básica, rica en álcalis, o sea, en salmuera, con un pH superior a 9. Por lo tanto, si la superficie está formada por tobas, las aguas superficiales se vuelven alcalinas, este hecho ayuda a una rápida disolución del vidrio volcánico, favoreciendo así la cristalización de zeolitas. (Gottardi, 1989)

d) Diagénesis en sedimentos marinos:

Las zeolitas van formando capas dentro de una arcilla de fondo marino; las variedades más frecuentes en este medio son la clinoptilolita y la phillipsita, pero también pueden encontrarse heulandita, mordenita, harmotoma, chabasita, erionita, gmelinita, laumontita, natrolita y thomsonita; mientras la analcima es más escasa. (Mustelier, 2008)

También las zeolitas se pueden formar en fondos submarinos, eso por la reacción del vidrio volcánico, algunos materiales aluminosilicatos con poca cristalinidad y con agua de mar enriquecida en sílice. (Pérez et al., 1997)

e) Génesis en geoautoclaves:

Estos depósitos de zeolitas asociados a ignimbritas, también a tobas de air-fall, la alta temperatura y presión de vapor que existe en la roca, provocan una zeolitización homogénea. La variedad de zeolita principal es la phillipsita y más subordinadamente la chabasita y la analcima. Los yacimientos principales se han citado en lugares como Tenerife y Australia. (García et al., 2007)

2.1.3.2 Yacimientos tipo metamórfico:

a) Diagénesis de enterramiento y metamorfismo de muy bajo grado:

Las rocas que son afectadas por una diagénesis de enterramiento o por un metamorfismo de muy bajo grado pueden sufrir zeolitizaciones importantes (Utada, 1980), dos factores que promueven este proceso son: el incremento de temperatura del gradiente térmico y la existencia

de potentes materiales de composiciones como: niveles de grauvacas, materiales de lava o piroclásticos. En algunas ocasiones estas zonas pueden ser afectadas por fluidos hidrotermales de cuencas que llegan a alterar y modificar la distribución de zeolitas. Se encuentra zeolitas de manera limitada como: la clinoptilolita, heulandita, analcima y laumontita. (Mustelier, 2008)

b) Metamorfismo de contacto:

Cuando una roca de campo o de caja se instruye una serie que contiene rocas de composición apropiada generalmente volcánica o sedimentarias, pueden formarse zeolitas en las posiciones más distales de las aureolas de contacto a bajas temperaturas en relación al Plutón. En la medida en que disminuye la distancia hacia el contacto se forman, sucesivamente, estilbita, clinoptilolita, heulandita, laumontita, prehnita y pumpellita, finalizando la serie con actinolita y hornblenda. (Pérez et al., 1997)

2.1.3.3 Yacimientos tipo hidrotermal

Estos depósitos se distinguen de los diagenéticos por variación de dos parámetros básicos: la temperatura y el fluido mineralizado enriquecido con iones alcalinos, motivo por el cual es muy difícil establecer límites entre ambos depósitos. (Ostroumov & Corona-Chavéz, 2003)

Hay tres zonas geológicas en las que la formación de zeolitas se encuentra claramente condicionada por hidrotermales los cuales son: los campos hidrotermales, las pegmatitas y las coladas volcánicas continentales. (Pérez et al., 1997)

a) Zeolitas en coladas volcánicas continentales:

Los depósitos de zeolitas formadas en estos ambientes se encuentran asociadas a coladas basálticas, basanitas, traquitas y riolitas. Se produce la mineralización en el interior de fracturas y presentan disposiciones en forma de anillos, formando individuos cristalinos. Las zeolitas formadas en este ambiente son: la phillipsita, chabasita, mesolita, natrolita, escolecita, thomsonita, estilbita, mordenita y analcima. (Pérez et al., 1997)

b) Zeolitas en campos geotérmicos:

Estas zeolitas son producto de alteración de rocas feldespáticas y materiales volcánicos, por la acción de fluidos hidrotermales de origen meteórico o marino que disuelven silicatos y vidrio volcánico, formando depósitos en zonas más someras y frías. Los minerales, formados por sustitución isomórfica, rellenan vetas. Se destacan zeolitas cálcicas, como laumontita, escolecita, estilbita, chabasita y thomsonita. (Keith T. et al., 1983)

c) Zeolitas de hidrotermalismo submarino:

Estas zeolitas se forman en zonas alteradas relacionadas con mineralizaciones de Pb, Zn y Cu tipo Kuroco. En estos ambientes la analcima puede formarse por la reacción de la clinoptilolita y merlonita con una solución rica en calcio, con aparición de mordenita. (Utada, 1980)

d) Zeolitas en estadios hidrotermales tardíos de rocas plutónicas y pegmatíticas:

Estas zeolitas se forman cuando los minerales primarios son alterados por los fluidos hidrotermales, dando lugar a numerosas especies. Estas asociaciones son muy características de las rocas intrusivas básicas alcalinas, en las que aparece una variada paragénesis de zeolitas sódicas, tales como la chabasita, estilbita, escolecita y prehnita. (Pérez et al., 1997)

2.1.3.4 Yacimientos Magmáticos

En las zeolitas magmáticas, se cristaliza a partir del magma únicamente la analcima. También la analcima se forma por la alteración de leucita por soluciones ricas en sodio. (Roux & Hamilton, 1976)

En este tipo de yacimientos de zeolitas se han citado la analcima, erionita y clinoptilolita, y como especies subordinadas: chabasita, filipsita y estilbita. La mayor parte de las zeolitas sedimentarias se forman en la transformación de cenizas volcánicas de grano fino, que son arrastradas por el viento desde volcanes en erupción y luego son depositadas en lagos salinos o en las costas marinas cercanas. Las capas de ceniza pura varían de potencia entre pocos centímetros

a cientos de metros; las cenizas vítreas reaccionan con el agua salina circundante y se transforman en cristales micrométricos de zeolitas, probablemente mediante mecanismos de disolución-precipitación. (Ming & Mumpton, 1993)

Con la formación de las zeolitas naturales, las más abundantes son: Mordenita, clinoptilolita, erionita, chabasita, phillipsita y analisima. (Florencia, 2012)

En países como Estados Unidos, Japón, Italia, Bulgaria, Cuba, Serbia y Montenegro, Alemania, Corea y México se han encontrados toneladas de zeolitas naturales en zonas mineras, las cuales han sido identificadas, donde se encuentran puras y con una gran disponibilidad por considerarse fuente natural explotable y aplicable a la industria. (Alvarado I. et al., 2013)

2.1.4 Definición de zeolitas

Son compuestos moleculares que presentan básicamente aluminio, silicio y oxígeno. Una característica principal que posee es una estructura porosa geoméricamente ordenada, que les permite su aplicación como tamices moleculares (Lobo, 2003), son denominados aluminosilicatos hidratados y cristalinos porque al perder agua, desarrollan un cristal ideal, su estructura porosa tiene diámetros de poro mínimos, más o menos 3 a 10 angstroms. (Bosch & Schifter, 1997).

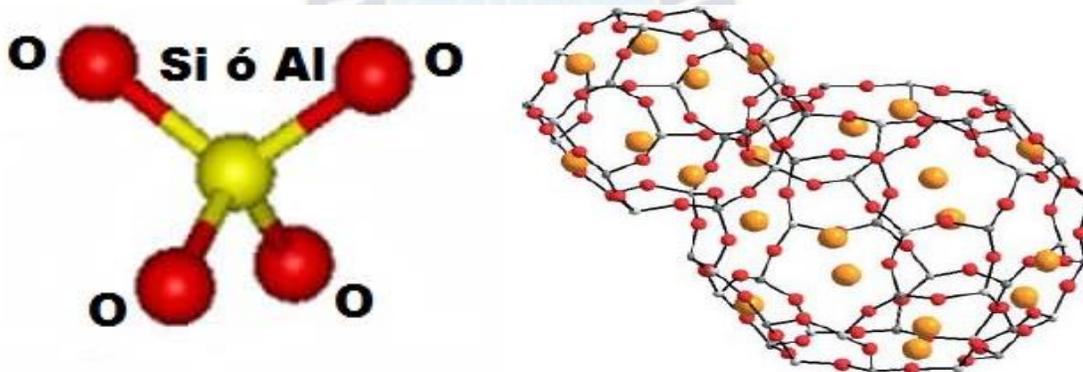
El nombre de zeolita viene del griego *zeo*: “que hierve” y *lithos*: “piedra”, haciendo referencia a que son los únicos representantes de la familia de los silicatos que ebulen al ser calcinados, denominados piedras que hierven y se debe a la propiedad de eliminar reversiblemente el agua mediante calentamiento, juntos con la elevada área superficial interna disponible para adsorción selectiva de moléculas, eso les da propiedades para aplicarlas en diversos procesos industriales como purificadores, filtros, catalizadores, desecadores, emulsionantes, etc.

En esta armazón estructural de la zeolita, el Al^{3+} sustituye al Si^{4+} en el centro de los tetraedros estructurales, y los cationes de intercambiables se sitúan en diversas posiciones para

equilibrar las cargas eléctricas; ocasionalmente otros cationes pueden ocupar las posiciones estructurales o de intercambio. (Lobo, 2003)

2.1.5 Estructura Química de las Zeolitas

En las zeolitas su estructura básica o “unidad primaria de construcción” es la configuración tetraédrica de cuatro átomos de oxígeno alrededor de un átomo central, generalmente de “Si” o “Al” ver Figura 2. (Giannetto, Montes, & Rodríguez-Fuentes, 2000). Ahora bien, siendo el aluminio trivalente, los tetraedros $[AlO_4]^-$ inducen cargas negativas o centro ácidos en la estructura, los cuales son neutralizados por cationes alcalinos y alcalino-térreos. Estos cationes junto con las moléculas de agua se encuentran ocupando el espacio cristalino de estos aluminosilicatos, este grupo mineral es el más variado y extenso que forman la corteza terrestre.

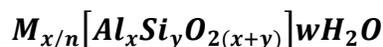


Nota: Las figuras muestran la estructura básica de la zeolita, mostrando la relación SiO_4/AlO_4 . Adaptación de Vizcano, (1998).

Figura 3. Estructura básica de las zeolitas

Los tetraedros silicio-oxígeno son eléctricamente neutros cuando se conectan entre sí en un retículo tridimensional como el cuarzo. Sin embargo, la sustitución de Si^{+4} por Al^{+3} en tal estructura, genera un desequilibrio eléctrico, y para conservar la neutralidad eléctrica total se tiene que equilibrar cada tetraedro de $[AlO_4]^-$ con carga positiva. Esta la proporcionan los famosos cationes intercambiables, que se sostienen electrostáticamente dentro de la zeolita.

Desde el punto de vista químico, a una celda unitaria de la zeolita se tiene la siguiente formula:



Donde:

M= Cación de valencia “n”.

x= Número de átomos de aluminio.

y= Número de átomos de silicio.

w= Número de moléculas de agua.

z= 2(x+y) = Número de átomos de oxígeno.

La regla de Loewenstein (1954), menciona que dos átomos de aluminio no pueden compartir el mismo oxígeno, debido a la estabilidad en la estructura, entonces el número de átomos de aluminio presentes en la zeolita, será siempre menor o como máximo igual al número de átomos de silicio.

El número de átomos de oxígeno (z) que forman parte de la estructura de la zeolita guarda una relación de dos con la suma de los átomos de silicio y aluminio, es decir:

$$\frac{z}{x + y} = 2$$

El agua contiene entre un 10% y un 20% en peso de la zeolita y esta se puede extraer de forma continua o reversible por calentamiento hasta unos 300°C, de ello quedan canales vacíos y son capaces de adsorber cationes intercambiables, que ocupan posiciones internas, estas son muy próximas a los tetraedros estructurales. (Jiménez C., 2004)

La estructura presenta canales y cavidades de dimensiones moléculas variables, en los cuales, además de moléculas de agua, adsorbatos y sales, se encuentran los cationes de compensación, este tipo de estructura microporosa hace que las zeolitas presenten una superficie interna extremadamente grande en relación a su superficie externa (Bosch & Schifter, 1997).

2.1.6 Clasificación Estructural

La clasificación consiste de siete grupos, en cada grupo, las zeolitas tienen en común subunidades estructurales que cuentan con un orden específico de tetraedros. Estas subunidades llamadas unidades secundarias de construcción (SBU), las unidades primarias son por supuesto los tetraedros de $(\text{SiO}_4)^{4-}$ y $(\text{AlO}_4)^{5-}$ (Breck, 1974). La compilación detallada de las estructuras de las zeolitas se muestra en la tabla 1.

Tabla 1. Clasificación de las zeolitas según de Breck (1974).

Nombre	Contenido típico de la celda-unidad	Tipo de caja poliédrica	Densidad [g/cm ³]	F. de poro	Tipo de canal	Apertura libre de canales principales [Å]
GRUPO 1 (S4R)						
Analcima	$\text{Na}_{16}[(\text{AlO}_2)_{16}(\text{SiO}_2)_{32}]16\text{H}_2\text{O}$	α, β, δ (10-hedron)	1,85	0,18	1	2,6
Harmotoma	$\text{Ba}_2[(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_{12}]12\text{H}_2\text{O}$		1,59	0,31	3	4,2x4,4
Philipsita	$(\text{K}, \text{Na})_{10}[(\text{AlO}_2)_{10}(\text{SiO}_2)_{22}]20\text{H}_2\text{O}$		1,58	0,31	3	4,2x4,4; 2,8x4,8
Gismondina	$\text{Ca}_4[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_8]16\text{H}_2\text{O}$		1,52	0,46	3	3,1x4,4
P	$\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{10}]15\text{H}_2\text{O}$		1,57	0,41	3	3,5
Paulingita	$(\text{K}_2, \text{Na}, \text{Ca}, \text{Ba})_{76}[(\text{AlO}_2)_{152}(\text{SiO}_2)_{520}]700\text{H}_2\text{O}$		1,54	0,49	3	3,9
Laumontita	$\text{Ca}_4[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{46}]16\text{H}_2\text{O}$		1,77	0,34	1	4,6x6,3
Yugawaralita	$(\text{K}, \text{Na})_{10}[(\text{AlO}_2)_{10}(\text{SiO}_2)_{22}]20\text{H}_2\text{O}$		1,81	0,27	2	3,6x2,8
GRUPO 2 (S6R)						
Erionita	$(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{K}_2, \text{Ca}_2)_{4,3}[(\text{AlO}_2)_9(\text{SiO}_2)_{27}]27\text{H}_2\text{O}$	$\epsilon, 23$ -hedron	1,51	0,35	3	3,6x5,2
Offretita	$(\text{K}_2, \text{Ca})_{2,7}[(\text{AlO}_2)_{5,4}(\text{SiO}_2)_{12,6}]15\text{H}_2\text{O}$	$\epsilon, 14$ -hedron (II)	1,55	0,40	3	3,6x5,2 a; 6,4, c
T	$(\text{Na}_{1,2}, \text{K}_{2,8})[(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_{14}]14\text{H}_2\text{O}$	$\epsilon, 23, 14$ -hedron	1,50	0,40	3	3,6x4,8
Levynita	$\text{Ca}_3[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{12}]18\text{H}_2\text{O}$	Elipsoidal 17-hedron	1,54	0,40	2	3,2x4,8
Omega	$(\text{Na}_{6,8}, \text{TMA}_{1,6})[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{28}]21\text{H}_2\text{O}$	14-hedron (II)	1,65	0,38	1	7,5
Sodalita	$\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_6]7,5\text{H}_2\text{O}$	B	1,72	0,35	3	2,2
Hidratada	$\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}]19\text{H}_2\text{O}$	$\epsilon, 17$ -hedron	1,58	0,33	3	2,2
GRUPO 3 (D4R)						
A	$\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}]27\text{H}_2\text{O}$	α, β	1,27	0,47	3	4,2
N-a	$(\text{Na}_4, \text{TMA}_3)[(\text{AlO}_2)_7(\text{SiO}_2)_{17}]21\text{H}_2\text{O}$		1,3	0,5	3	4,2
ZK-4	$(\text{Na}_8, \text{TMA}_{1,6})[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{15}]28\text{H}_2\text{O}$		1,3	0,47	3	4,2
GRUPO 4 (D6R)						
Faujasita	$(\text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Ca}, \text{Mg})_{29,5}[(\text{AlO}_2)_{59}(\text{SiO}_2)_{133}]235\text{H}_2\text{O}$	$\beta, 26$ -hedron(II)	1,27	0,47	3	7,4
X	$\text{Na}_{86}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{105}]264\text{H}_2\text{O}$		1,31	0,5	3	7,4

Y	$\text{Na}_{56}[(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{136}]250\text{H}_2\text{O}$		1,27	0,48	3	7,4
Chabasita	$\text{Ca}_2[(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_8]13\text{H}_2\text{O}$	20-hedron	1,45	0,47	3	3,7x4,2
Gmelinita	$\text{Na}_8[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{66}]24\text{H}_2\text{O}$	14-hedron(II)	1,46	0,44	3	3,6x3,9 a;7,0 c
ZK-5	$(\text{R},\text{Na}_2)_{15}[(\text{AlO}_2)_{30}(\text{SiO}_2)_{66}]98\text{H}_2\text{O}$	α,φ	1,46	0,44	3	3,9
L^R	$\text{K}^9[(\text{AlO}_2)_9(\text{SiO}_2)_{27}]22\text{H}_2\text{O}$	A	1,61	0,32	1	7,1
GRUPO 5						
(T₅O₁₀)						
Natrolita	$\text{Na}_{16}[(\text{AlO}_2)_{16}(\text{SiO}_2)_{24}]16\text{H}_2\text{O}$		1,76	0,23	2	2,6x3,9
Scolecita	$\text{Ca}_8[(\text{AlO}_2)_{16}(\text{SiO}_2)_{24}]16\text{H}_2\text{O}$		1,75	0,31	2	
Mesolita	$\text{Ca}_{16}\text{Na}_{16}[(\text{AlO}_2)_{48}(\text{SiO}_2)_{72}]64\text{H}_2\text{O}$		1,75	0,30	2	
Thomsonita	$\text{Ca}_8\text{Na}_4[(\text{AlO}_2)_{20}(\text{SiO}_2)_{20}]24\text{H}_2\text{O}$		1,76	0,32	2	
Gonnardita	$\text{Ca}_2\text{Na}_4[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{12}]14\text{H}_2\text{O}$		1,74	0,31	2	
Edingtonita	$\text{Ba}_2[(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_6]8\text{H}_2\text{O}$		1,68	0,36	2	
GRUPO 6						
(T₈O₁₆)						
Mordenita	$\text{Na}_8[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{40}]24\text{H}_2\text{O}$		1,70	0,28	2	6,7x7,0 c;2,9x5,7 b
Dachiardita	$\text{Na}_5[(\text{AlO}_2)_5(\text{SiO}_2)_{19}]12\text{H}_2\text{O}$		1,72	0,32	2	3,7x6,7 b;3,6x4,8 c
Ferrierita	$\text{Na}_{1,5}\text{Mg}_2[(\text{AlO}_2)_{5,5}(\text{SiO}_2)_{30,5}]18\text{H}_2\text{O}$		1,76	0,28	2	4,3x5,5 c;3,4x4,8 b
Epistilbita	$\text{Ca}_3[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{18}]18\text{H}_2\text{O}$		1,76	0,25	2	3,2x5,3 a;3,7x4,4 c
Bikitaíta	$\text{Li}_8[(\text{AlO}_2)_2(\text{SiO}_2)_4]2\text{H}_2\text{O}$		2,02	0,23	1	3,2x4,9
GRUPO 6						
(T₁₀O₂₀)						
Heulandita	$\text{Ca}_4[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{28}]24\text{H}_2\text{O}$		1,69	0,39	2	4,0x5,5 a;4,0x7,2 c
Clinoptilolita	$\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{30}]24\text{H}_2\text{O}$		1,71	0,34		
Stilbita	$\text{Ca}_4[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{28}]28\text{H}_2\text{O}$		1,64	0,39	2	4,1x6,2 a;2,7x5,7 c
Brewsterita	$(\text{Sr},\text{Ba},\text{Ca})_2[(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_{12}]10\text{H}_2\text{O}$		1,77	0,26	2	2,7x4,1 c;2,3x5,0 a

Fuente: Breck (1974).

Meier, W.M. 1968, propuso una clasificación estructural de las zeolitas apoyándose en estudio cristalográficos, la cual estaba basada en la existencia de 8 unidades secundarias de construcción, que se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Clasificación estructural de las zeolitas según Meier W.M. (1968).

GRUPO C4			GRUPO C8-T1			GRUPO C6-C6				
Grupo de la Filipsita			Grupo de la Mordenita			Grupo de la Faujasita				
Zeolita	TO₄	Si/Al	Zeolita	TO₄	Si/Al	Zeolita	TO₄	Si/Al		
Li-ABW	8	1-3	Bikitaíta	9	4-7	Linde	24	1-3		
Filipsita	16		Dischiardita	24		Rho	46			
Harmotoma	16		Epistilbita	24		ZK5	96			
Gismondita	16		Ferrierita	36		Faujasita	192			
Na-P	16		Mordenita	48		Paulingita	672			
Amicita	16		ZSM-5	96		Linde N	768			
						<20				

Garronita	16		ZSM-11	96				
Yugawaralita	16							
Merlionita	32							
GRUPO C4-C4			GRUPO C6			GRUPO C4-C4		
Grupo de Analcima			Grupo de la Chabazita			Grupo de la Heulandita		
Analcima	48	1-3	Sodalita	12	2,5-4,0	Brewsterita	16	2,2-5,0
Leucita	48		Cancrinita	12		Heulandita	36	
Wairakita	48		Ofrerita	18		Estilbita	72	
A	48		Losod	24		Sterillita	72	
GRUPO C4-T1			Gmelinita	24		Barretita	72	
Grupo de la Natrolita						GRUPO C8		
Edingtonita	10	1-2	Liotita	36		Grupo de la Laumontita		
Gonnardita	20		Chabazita	36		Laumontita	24	1-2
Thomsonita	40		Mazzita	36				
Natrolita	40		Erionita	36				
Scolecita	40		Aghanita	48				
Mesolita	120		Levynita	54				

Fuente: Meier, W.M. 1968

Si se considera el número de átomos de oxígeno que forman los anillos o poros por los cuales se penetran al espacio cristalino, las zeolitas pueden clasificarse en zeolitas extra grande ($\theta > 9 \text{ \AA}$), zeolitas de poro grande ($6 \text{ \AA} < \theta < 9 \text{ \AA}$), zeolitas de poro mediano ($5 \text{ \AA} < \theta < 6 \text{ \AA}$) y zeolitas de poro pequeño ($3 \text{ \AA} < \theta < 5 \text{ \AA}$) dependiendo de que el acceso al interior de los mismos se realice a través de anillos de 18, 12, 10 u 8 átomos de oxígeno ver tabla 3.

Tabla 3. Clasificación de zeolitas según el tamaño de poro.

Zeolitas (Poro)	Átomos que forman la abertura	Diámetro de poro \AA	Ejemplos
Extra grande	18	$9 < \theta$	MCM-9, VPI-5
Grande	12	$6 < \theta < 9$	Y, β
Mediano	10	$5 < \theta < 6$	ZSM-5, ZSM-11
Pequeño	8	$3 < \theta < 5$	Erionita, A

Fuente: Meier, W.M. 1968

2.1.7 Propiedades Físicas y Químicas

Podemos considerar las propiedades físicas de una zeolita de las siguientes dos formas:

- Descripción mineralógica de la zeolita según sus propiedades naturales como: la morfología, tipos del cristal, gravedad específica, densidad de color, tamaño de cristal o grano, el grado de cristalización, resistencia a la corrosión.
- Su desempeño físico como un producto para cualquier aplicación específica, tomando en cuenta las características de brillantes, color, viscosidad, área superficial, tamaño de partícula, dureza, resistencia al desgaste.

Todas las zeolitas son consideradas como tamices moleculares, que son materiales que pueden adsorber selectivamente moléculas en base a su tamaño, pero no todos los tamices moleculares son considerados como zeolitas, ya que también el carbón activado, las arcillas activadas, la alúmina en polvo y sílice en gel se consideran como tamices moleculares.

Las características de cualquier zeolita incluyen la descripción básica de sus propiedades mineralógicas para las aplicaciones comerciales específicas. En la Tabla 4 resume características generales de las zeolitas. Las mismas que dependen básicamente de su estructura y la composición química.

Tabla 4. Características generales de las zeolitas

Propiedad	Valor
Diámetro de poro	2 a 12 Å
Diámetro de cavidades	6 a 12 Å
Superficie interna	500 – 1000 m ² /g
Capacidad de intercambio catiónico	0 a 650 meq/100g
Capacidad de adsorción	< 0,35 cm ³ /g

Fuente: Ramamurthy, 1991.

Un ejemplo típico de primer tipo son las zeolitas naturales como: la clinoptilolita, la mordenita, la erionita, la chabasita y zeolitas sintéticas como las zeolitas A y X, los cuales son termalmente estables de 700 a 800 °C. El comportamiento en la deshidratación de las zeolitas en el segundo tipo es semejante a aquel que exhibe pérdida reversible de agua a bajas temperaturas, pero un

mayor cambio estructural a una elevada temperatura, los materiales pierden su carácter zeolítico. (Breck, 1974)

Tabla 5. Fórmula típica y propiedades físicas de las zeolitas más importantes

Zeolitas	Fórmula típica de la celda unitaria	Sistema Cristalino	Volumen de poro	Gravedad Específica	Dimensión de los canales	Estabilidad Térmica	Capacidad de intercambio iónico [meq/100g]
Analcima	$\text{Na}_{16}(\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96})16\text{H}_2\text{O}$	Cúbico	18	2,24-2,29	2,6 Å	Alta	454
Chabazita	$\text{Na}_2\text{Ca}_6(\text{Al}_{24}\text{Si}_{24}\text{O}_{72})40\text{H}_2\text{O}$	Hexagonal	47	2,05-2,10	3,7x4,2	Alta	381
Clinoptilolita	$\text{Na}_4\text{K}_4(\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96})24\text{H}_2\text{O}$	Monoclínico	39	2,16	3,9x5,4	Alta	254
Erionita	$(\text{Na,Ca}_{0,5}\text{K})_9(\text{Al}_9\text{Si}_{22}\text{O}_{72})27\text{H}_2\text{O}$	Hexagonal	35	2,02-2,08	3,6x5,2	Alta	312
Faujasita	$\text{Na}_{58}(\text{Al}_{58}\text{Si}_{134}\text{O}_{384})240\text{H}_2\text{O}$	Cúbico	47	1,91-1,92	7,4	Alta	339
Ferrierita	$\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72})18\text{H}_2\text{O}$	Ortorrómbico	-	2,14-2,21	4,3x5,5 3,4x4,8	Alta	233
Heulandita	$\text{Ca}_4(\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72})24\text{H}_2\text{O}$	Monoclínico	39	2,10-2,20	4,0x5,5 4,4x7,2 4,1x4,7	Baja	291
Laumontita	$\text{Ca}_4(\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48})16\text{H}_2\text{O}$	Monoclínico	34	2,20-2,30	4,6x6,3	Baja	425
Mordenita	$\text{Na}_8(\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48})24\text{H}_2\text{O}$	Ortorrómbico	28	2,12-2,15	2,9x5,7	Alta	229
Natrolita	$\text{Na}_{16}(\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80})16\text{H}_2\text{O}$	Ortorrómbico	23	2,20-2,26	6-7x7,0 2,6x3,9	Baja	526
Phillipsita	$(\text{Na,K})_{10}(\text{Al}_{10}\text{Si}_{22}\text{O}_{64})20\text{H}_2\text{O}$	Ortorrómbico	31	2,15 – 2,20	4,2x4,4 2,8x4,8 3,3	Baja	387
Wairakita	$\text{Ca}_8(\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96})16\text{H}_2\text{O}$	Monoclínico	20	2,26	-	Alta	461

Fuente: Tabla tomada principalmente de Breck (1974) y Deer et al., (1963), vol. es determinado del contenido de agua; capacidad de intercambio iónico, calculado de la fórmula celda-unidad; la mayoría de los cristales de basaltos amigdalares.

2.1.8 Zeolita Natural Clinoptilolita

Existen más de 40 tipos de zeolitas naturales, la Clinoptilolita es la más abundante. Los cristales fueron identificados por primera vez por Pirsson (1890) como mordenita, basándose únicamente en análisis químicos. El hábito laminar y las propiedades ópticas llevaron a Schaller (1923) a concluir que era un dimorfo monoclínico de ptilolita, un mineral finamente fibroso descrito y nombrado por Cross y Eakins (1886) para el material que se encuentra en Table Mountain, Colorado, y más tarde demostrado ser mordenita. Schaller, por lo tanto, llamó a estos cristales Clinoptilolita, aunque la morfología era muy similar a la heulandita. Basado en datos de difracción

de rayos X, Hey y Bannister (1934) determinaron que el material de la heulandita es isoestructural y recomendaron que no se use el término Clinoptilolita.

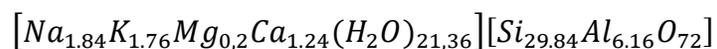
Mason y Sand (1960) propusieron una nueva definición para Clinoptilolita, basada en composiciones con alto contenido de álcali y alto contenido de Si/Al. Mumpton (1960) sugirió simultáneamente que se aplicara el nombre a aquellas muestras que permanecieron estables después del calentamiento durante la noche a 350 ° C. Este método funciona particularmente bien para los reemplazos de grano fino de toba vítrea. Durante los años siguientes, la brecha compositiva observada por Mason y Sand (1960) se llenó con el análisis de muchas muestras recién descubiertas. Aun así, el subcomité que revisó la nomenclatura del grupo de zeolitas (Coombs et al. 1997) eligió conservar los dos nombres minerales y propuso conservar los nombres de heulandita y Clinoptilolita y separarlos en función de la composición marco en Si/Al=4.0. Para una discusión sobre este problema de nomenclatura y alguna guía para distinguir entre heulandita y Clinoptilolita, ver Bish y Boak (2001).

Ambos nombres también se elevaron al estado de serie para incluir varias especies basadas en el contenido de catión dominante. La serie de clinoptilolita comprende tres especies.

- Clinoptilolite-K es el nuevo nombre para el material original de la cresta al este de Hoodoo Peak, Wyoming.
- Clinoptilolita-Na es un nuevo nombre para cristales dominantes de Na con el ejemplo de tipo sugerido de la formación Barstow, Condado de San Bernardino, California, EE.UU.
- Y muestras dominantes de Clinoptilolita-Ca, hay ejemplos de este tipo en Kuruma Pass, Prefectura de Fukushima, Japón.

2.1.8.1 Características y propiedades de la Zeolita Clinoptilolita

La Clinoptilolita posee de fórmula general:



Según Boschke (1995), la zeolita Clinoptilolita es la más abundante de las zeolitas naturales conocidas, lo que varía es la composición y pureza de la misma, eso se verificó en varios depósitos encontrados en diferentes partes del mundo.

La Clinoptilolita es rica en silicio (Si), con una relación de SiO₂/Al₂O₃ que posee un diámetro de entrada en los poros de 4 angstroms. Tiene una aparente estabilidad térmica en su composición química (350-700) °C.

Entre las propiedades más sobresalientes de la Clinoptilolita, se tiene: la resistencia a altas temperaturas, medios corrosivos y a irradiación ionizante, su selectividad a cationes alcalinos, alcalinos-térreos y algunos metales pesados, su capacidad absorbente y el efecto de cribado por acción molecular, es utilizada tanto en la industria como en la agricultura.

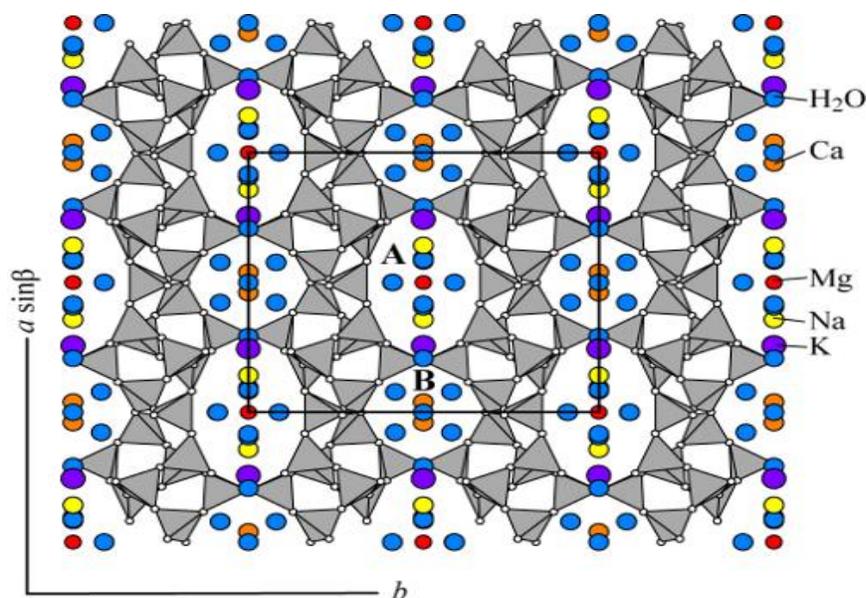
La Clinoptilolita, como otras zeolitas, tiene una estructura similar a una jaula consistiendo en tetraedros de SiO₄ y AlO₄ unidos por átomos de oxígeno compartidos. Las cargas negativas de las unidades de AlO₄ se equilibran con la presencia de cationes intercambiables, notablemente calcio, magnesio, sodio, potasio y amonio.

La estructura cristalina de la Clinoptilolita es monoclinica, con grupo espacial C2/m. Son tres tipos de canales los que constituyen esta zeolita según Armbruster (2001), dos canales son paralelos al eje c: los canales A están formados por anillos de diez miembros fuertemente comprimidos (apertura 3.0 x 7.6 Å) y los canales B están confinados por anillos de ocho miembros (apertura 3.3 x 4.6 Å). Los canales C son paralelos al eje a, y también están formados por anillos de ocho miembros (apertura 2,6 x 4,7 Å).

Varios investigadores como Sugiyama (1986) han informado de dos sitios de cationes del canal principal y otros como Armbruster (2001), estos sitios comúnmente contienen Na, Ca, K y Mg, con Na y K predominantemente cerca de la intersección de los canales A y C; y Ca ubicado en el

canal B. El sitio de Na en el canal A generalmente también contiene Ca, mientras que el sitio de Ca en el canal B está mayormente libre de Na. K y Na se encuentran en sitios cercanos, pero K está más centrado en el canal C. Ambos se pueden distinguir por sus diferentes distancias del marco. Los iones Na, K y Ca están en el plano del espejo (010), presentes en la simetría $C2/m$ o Cm , y se coordinan para estructurar los oxígenos y canalizar las moléculas de H_2O . Para Gunter (1994) en un refinamiento, el Na se coordinó en nueve con cuatro oxígenos de estructura y cinco moléculas de H_2O fuertemente desordenadas y parcialmente ocupadas, mientras que tanto Ca como K se coordinaron ocho con cuatro oxígenos de estructura y moléculas de H_2O de cuatro canales. (Sugiyama & Takeuchi, 1986)

Los investigadores Koyama y Takeuchi (1977), Armbruster y Gunter (1991), Alberti (1973), Vezzalini (1983) y Armbruster (1993) estudiaron el mecanismo estructural de la deshidratación y la distorsión del marco que la acompaña. La Clinoptilolita y la heulandita contienen diferentes cantidades de H_2O en función de su química catiónica no estructural y su estado de hidratación. Las moléculas de H_2O que se encuentran en el canal B (coordinadas con Ca) suelen estar completamente ocupadas, mientras que las que se encuentran en el canal A generalmente solo están parcialmente.



Nota: La estructura cristalina de Clinoptilolita-Na con posiciones catiónicas del refinamiento de Koyama y Takéuchi (1977). Normalmente, la Clinoptilolita contiene de 4 a 7 cationes por unidad de celda (Deer et al. 2004) [Fotografía] <http://www.iza-online.org/natural/Datasheets/Clinoptilolite/clinoptilolite.htm>

Figura 4. Estructura de la Clinoptilolita

Cerca del 34% del volumen de los cristales deshidratados es espacio vacío, de acuerdo con Armbruster, (2001). Cuando la relación Si/Al es de 2.7 a 3.5, la selectividad es: $Ca \gg Na \gg K$ si se encuentra 3.5 y 4.0 la selectividad es: $Ca > Na \approx K$, en ambos casos, la preferencia es al calcio, es decir, que el contenido de silicio-calcio suele ser alto. Cuando el contenido de silicio y de calcio es bajo, también se distinguen dos intervalos de Si/Al, el primero va de 4.0 a 4.5 y la selectividad es: $Ca > Na \leq K$, pero si la relación Si/Al está entre 4.5 y 5.5 se encuentran que la selectividad es: $Ca < Na < K$ ó $Ca < Na > K$. Las zeolitas con alto contenido de silicio son ricas en K y Na. Si la Clinoptilolita es de bajo contenido de silicio son ricas en Ca y a menudo contiene Ba y Sr. (Tsitsishvili, Andronikashvili, Kirov, & Filizova, 1992). Se ha demostrado que las zeolitas naturales, chabazita, Clinoptilolita y mordenita con una alta relación Si/Al, intercambian selectivamente los cationes altos como Cs^+ , Rb^+ , NH_4^+ , Na^+ , Ba^{2+} y Sr^{2+} (D.A., 1994).

Tabla 6. Propiedades de la Clinoptilolita y composición química.

PROPIEDADES	
Color (presencia de otros minerales)	Suelen ser blanquecinos, grisáceos, rosa, amarillo o verde.
Volumen de la celda unitaria	$2.1 \times 10^{-27} \text{ m}^3$ (2100 Å ³)
Dureza Knoop	163
Dureza en la escala de Mohs	5
COMPOSICIÓN QUÍMICA	
Formula de óxidos	(Na ₂ ,K ₂)OAl ₂ O ₃ Ca ₁₀ SiO ₂ 8H ₂ O
Contenido típico de la celda unitaria	Na ₆ [(AlO ₂) ₆ (SiO ₂) ₅₀]24H ₂ O
Variaciones	K ⁺ , Na ⁺ < Ca ²⁺ < Mg ²⁺
Relación Si/Al	4.25 a 5.25

Fuente: Tsitsishvilli et al. 1992

2.2 Adsorción – Aspectos Teóricos

2.2.1 Capacidad de intercambio catiónico

El intercambio iónico es una reacción química reversible de sustitución entre un electrolito en solución y un electrólito insoluble con el que se pone en contacto la solución. El mecanismo de las reacciones y las técnicas son tan parecidos a los de adsorción que, el intercambio iónico puede considerarse como un caso especial de la adsorción (Treybal, 1997).

En las zeolitas, la propiedad de intercambio es donde ocurre una sustitución por los átomos tetravalentes de aluminio, lo cual produce una carga neta negativa en la estructura, y esta se compensa por cationes fuera de ellas, como los cationes monovalentes y divalentes; estos cationes son intercambiables, de ahí la propiedad intrínseca de intercambio iónico que también es una manifestación de su naturaleza de estructura cristalina microscópica, pues las dimensiones de las cavidades y de los cationes que se intercambian determinan el curso del proceso (Millan, et al., 2009).

Según Gonzales (2012) la capacidad de intercambio de una zeolita es una de sus notables propiedades que oscila entre 0,55 y 3,10 meq/g, además afirmó que el intercambio esta dado para

poseer una geometría molecular definida, los poros generalmente llenos de agua cuyos enlaces forman canales y cavidades que le permiten ganar y perder agua reversiblemente e intercambiar los cationes de su estructura, sin que esta se altere. Su propiedad absorbente le permite un sin número de posibilidades de uso, principalmente en la agricultura, ya que al deshidratarse su volumen está constituido por hasta un 50% de espacio poroso, lo cual le confiere una alta capacidad de adsorción a baja presión; la hidratación también es una propiedad de gran importancia, ya que al deshidratarse estos minerales no cambian su estructura, pudiendo llenarse con líquidos o gases repetidos.

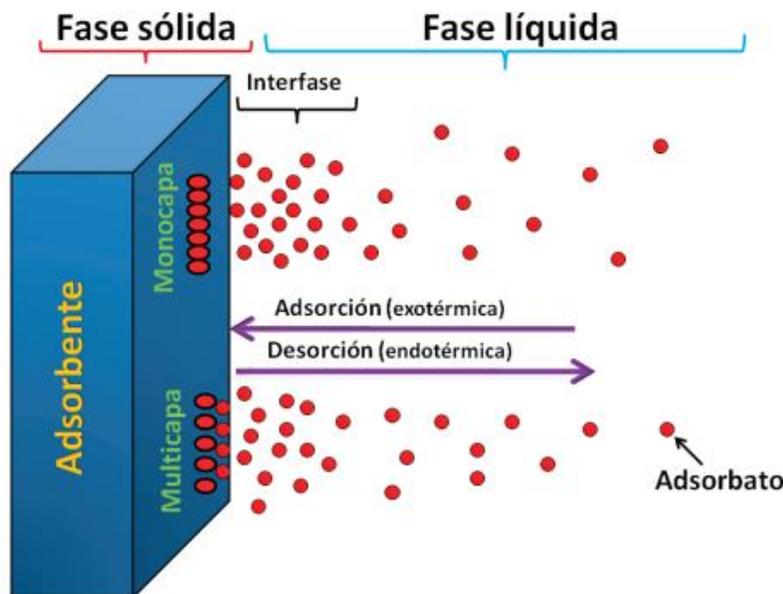
Mumpton (1977) describe lo siguiente: “Las zeolitas cristalinas son los únicos minerales adsorbentes. Los grandes canales centrales de entrada y las cavidades de las zeolitas se llenan de moléculas de agua, que forman las esferas de hidratación alrededor de dos cationes cambiables. Si el agua es eliminada y las moléculas tienen diámetros seccionales suficientemente pequeños para que estas pasen a través de los canales de entrada, entonces son fácilmente adsorbidos en los canales deshidratados y cavidades centrales. Las moléculas demasiado grandes no pasan dentro de las cavidades centrales y se excluyen dando origen a la propiedad de tamiz molecular, una propiedad de las zeolitas”.

Algo que mencionan algunos autores es que para aumentar la capacidad de intercambio de los minerales zeolíticos es conveniente pretratarlos con una solución de NaCl, ya que algunos de los cationes en la zeolita, debido a su baja movilidad y a las fuertes fuerzas de enlace con los aniones, no se puede remover fácilmente (Inglezaki et al., 2001). La Clinoptilolita por ser natural contiene cationes como el Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , entre otros, además de Na^+ . En la Clinoptilolita el intercambio con iones monovalentes, por ejemplo, Na^+ , induce la selectividad por los iones Cs^+ , Rb^+ , K^+ , NH_4^+ , Ba^+ , Sr^+ (Tsitsishvili et al., 1992). La zeolita natural utilizada por su mayor capacidad de intercambio iónico para la mayoría de experimentaciones ha sido de la familia Clinoptilolita.

2.2.2 Adsorción.

Es un fenómeno fisicoquímico reversible. Muchos autores indican que consiste en la transferencia selectiva de uno o más solutos contenidos en fase líquida o gaseosa a la superficie de partículas sólidas, produciéndose un enriquecimiento de los componentes en la interfase o capa interfacial, estos interaccionan con el sustrato fijándose sobre su superficie por la acción de fuerzas de naturaleza física, química o electrostática.

La adsorción hace referencia a la existencia de una concentración más elevada de cualquier componente en la superficie de la fase sólida que la que hay en la fase líquida (figura 4). La sustancia que se deposita en la interfase se llama adsorbato, y la sustancia en cuya superficie se realiza la adsorción, adsorbente. En años recientes se han investigado una gran cantidad de nuevos materiales adsorbentes, que incluyen carbones, nanomateriales, nuevas zeolitas, aluminosilicatos, arcillas y sólidos porosos. (Granados Correa, Serrano Gómez, & Bonifacio Martínez, 2010)



Nota: En la figura se muestra que el material del adsorbente es poroso y la adsorción del adsorbato al adsorbente es exotérmica. Adaptado de <https://www.inin.gob.mx/documentos/publicaciones/contridelinin/Cap%C3%ADulo%2012.pdf>

Figura 5. Proceso de adsorción de un adsorbato en la superficie de un sólido

La adsorción química sucede por fuerzas intensas; el adsorbato forma usualmente una capa única sobre la superficie del sólido, denominada monocapa (Figura 4). La capacidad del adsorbente se agota cuando la superficie se cubre totalmente con iones o moléculas del adsorbato. El proceso de adsorción química es escasamente reversible y se requiere de un tratamiento para lograr remover el material adsorbido (Satterfield, 1991).

La adsorción física es causada por débiles fuerzas de Van der Waals y en este caso, el adsorbato no se fija en un sitio específico en la superficie adsorbente, pudiendo, además concentrarse en sucesivas capas superpuestas (Figura 4). Cuando la interacción entre la superficie del sólido y la especie en solución ocurre por un proceso físico, la adsorción es comúnmente reversible, fenómeno denominado desorción (Luciana R., 2015).

2.2.2.1 Factores que intervienen al proceso de adsorción líquido - sólido

La adsorción es más complicada cuando se encuentra en fase líquida, esto se debe a que además de producirse interacción entre adsorbente-adsorbato ocurre también el adsorbente-disolvente, adsorbato-disolvente y adsorbato-adsorbato; por lo tanto, se evidencia que la afinidad del sólido por el soluto no obedece exclusivamente a la naturaleza de las interacciones entre ambos, sino también que intervienen otras variables, como puede ser el área superficial, características del adsorbente, naturaleza del soluto, pH, competencia entre solutos y naturaleza del disolvente.

El área superficial es una característica importante del sólido, ya que la adsorción es un fenómeno superficial y por consiguiente en términos cuantitativos será más elevada en sólidos que posean mayor área superficial, esto motiva a usar materiales con notables valores de superficie específica, tales como: Carbón activado, zeolitas y minerales arcillosos, etc. Otro factor importante que determinará la superficie accesible para la adsorción es la distribución del tamaño de poro. Asimismo, la característica química de la superficie del material definirá la forma de adherencia del soluto.

Entre las características fisicoquímicas de la fase líquida que afectan la afinidad del adsorbido por el sustrato es posible mencionar el pH y la naturaleza del disolvente. El pH definirá la concentración de iones hidronio e hidroxilo en el medio, los cuales pueden ser adsorbidos, reduciendo así los sitios disponibles para la interfase del adsorbato. En un sistema, la preferencia del sólido por el disolvente también estará determinada por la naturaleza química del primero, ya que el grado de adsorción variará en función del disolvente, donde el componente se encuentre disuelto. Además, los solutos que disminuyen la tensión superficial tienden a desplazarse hacia la superficie del adsorbente, por ello este factor establecerá la posibilidad de contacto entre sólido-soluto y por lo tanto intervendrá en la eficacia del proceso.

La presencia de que exista múltiples especies en la fase líquida de un sistema, que se asocia a otra variable al que le interesa la retención, eso ocurre por la competencia que hay entre los componentes que son fáciles de adsorber por algunos sitios disponibles y la velocidad del proceso. (Luciana R., 2015).

2.2.2.2 Características de la adsorción

Para que ocurra el proceso de adsorción se estudia el contacto entre dos fases inmiscibles y eso genera que la concentración de una especie en la interfase, donde los componentes de una se fijan sobre la superficie de otra que posee características propicias. La acumulación del soluto en el sustrato origina un decrecimiento de la concentración del mismo en la disolución. La velocidad de adsorción disminuirá progresivamente a medida que la diferencia de concentración entre ambas fases se reduzca mientras que, aumentará en forma gradual la velocidad de desorción. Cuando ambas velocidades se igualen se alcanzará el equilibrio en el sistema; en dicho momento ya no se producirá retención.

El estudio del proceso consiste en determinar el cambio de concentración que se produce en la solución al ser puesta en contacto con una conocida cantidad de adsorbente, en condiciones de equilibrio.

La eficacia del proceso de adsorción se establece considerando el valor de soluto retenido por unidad de masa del adsorbente en función de la concentración de soluto en la disolución. La representación gráfica de esta función se denomina isoterma, debido a que las experiencias efectuadas para cuantificar la retención se llevan a cabo a temperatura constante.

Se mencionó con anterioridad que cuando una masa de adsorbente y una solución se ponen en contacto por un período de tiempo suficiente, se producirá un equilibrio entre la cantidad de soluto adsorbido y la cantidad remanente en solución. El tiempo de contacto adsorbato-adsorbente para un sistema en particular se determina usualmente a través de un ensayo cinético preliminar. Para un sistema bajo condiciones de equilibrio, la cantidad de soluto retenida puede ser calculada usando la ecuación de balance de masa.

$$Qt = \frac{(Co - Ct)}{M} * V \quad (1)$$

Donde:

Qt = Masa del soluto por masa de adsorbente, relación comúnmente expresada en mg/g.

Co = Concentración inicial del soluto en la solución.

Ct = Concentración del soluto en la solución, una vez alcanzado el equilibrio.

V = Volumen de solución que fue puesto en contacto con la masa de adsorbente.

M = Masa del adsorbente.

Los ensayos de adsorción pueden llevarse a cabo mediante sistema batch o columna.

2.2.2.2.1 Técnica batch

Consiste en contactar el adsorbente con la solución en tubos de ensayo o recipientes adecuados durante un tiempo establecido, tras el cual las fases son separadas por centrifugación. Es la técnica usada habitualmente debido a su simplicidad, aunque presenta ciertas desventajas, tales como sensibilidad respecto a la relación sólido/líquido e influencia del método de separación sobre los resultados de adsorción.

2.2.2.2.2 Método en columna

Consiste en introducir el adsorbente en una columna y luego circular por bombeo la solución que contiene el componente que interesa retener. La solución debe recircular hasta que la concentración del efluente iguale la concentración del influente, indicando esto la finalización del ensayo. Este método, frente al sistema batch, permite simular mejor un sistema en estudio y además, no es necesario efectuar la separación de fases al concluir la experiencia. Este procedimiento presenta como desventaja la frecuente obstaculización del flujo debido al empaquetamiento uniforme del adsorbente dentro de la columna.

Las condiciones experimentales que comprenden la concentración inicial de la solución, volumen de la misma contactada con el adsorbente y masa del sustrato, incluyendo los resultados analíticos logrados midiendo el nivel de soluto en el sobrenadante, datos necesarios para la aplicación de la expresión (1), permiten determinar el grado de retención y obtener información sobre el proceso a través de la forma de las gráficas denominadas isotermas de adsorción.

2.2.3 Isotermas de adsorción

Una isoterma de adsorción describe el equilibrio de la adsorción de un material en una superficie a temperatura constante. Representa la cantidad de material unido a la superficie (el sorbato) como una función del material presente en la fase gas o en la disolución. Las isotermas de adsorción se

usan con frecuencia como modelos experimentales,¹ que no hacen afirmaciones sobre los mecanismos subyacentes y las variables medidas.

Los distintos trabajos planteados para evaluar la capacidad de adsorción de un sólido son desarrollados bajo condiciones experimentales particulares, propias del sistema que se desea estudiar. Existiendo así amplias diferencias en los rangos de concentración de la solución que varían desde $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ hasta $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (ppm). Asimismo, difieren las soluciones adsorptivas del sistema, estas pueden contener un único componente (monosoluto) o múltiples solutos (polisoluto) tanto inorgánicos como orgánicos. Igualmente, son numerosos los tratamientos específicos aplicados al sustrato a fin de incrementar la retención o hacerlo selectivo a uno de ellos. Lo citado, son algunos parámetros que deben considerarse al efectuar un análisis del proceso y también al contrastar los resultados obtenidos en distintos trabajos de investigación.

2.2.4 Modelos teóricos de equilibrio de adsorción

La descripción de las isothermas de adsorción se lleva a cabo a través de diversos modelos teóricos, estos se diferencian entre sí por las consideraciones iniciales y el número de parámetros utilizados.

Las isothermas de adsorción pueden ser ajustadas a través de estos modelos de adsorción, los cuales no son más que diferentes relaciones entre la concentración en equilibrio en la fase fluida (C_e) y la concentración en equilibrio en la fase sólida superficial (X) (Sposito, 2008). La mayoría de estos modelos se describen para la adsorción de compuestos puros, sin embargo, pueden extenderse a sistemas donde la fase líquida sea multisoluto.

Entre las ecuaciones mayormente utilizadas para el estudio de adsorción en sistemas conformados por fases sólido/líquida se encuentran el modelo de Langmuir y el de Freundlich. Estos dos modelos teóricos son los más utilizados para describir la adsorción de un componente.

Ambos modelos son válidos solamente bajo ciertas condiciones y sus resultados no pueden ser extrapolados cuando se varían las condiciones del medio (Davis et al., 2003).

2.2.4.1 Ecuación de Langmuir

Fue desarrollada inicialmente para describir el fenómeno de adsorción de un gas sobre una superficie sólida, sin embargo, muchos investigadores la utilizan para evaluar la transferencia de iones contenidos en una fase líquida sobre la superficie de sólidos adsorbentes. La aplicación de este modelo matemático, se efectúa asumiendo la inexistencia de interacción entre los iones adsorbidos y que solamente ocurre una adsorción monocapa en la superficie. La ecuación (2) describe el modelo de Langmuir.

$$\frac{C_e}{Q} = \frac{C_e}{Q_m} = \frac{1}{Q_m \cdot b} \quad (2)$$

Donde:

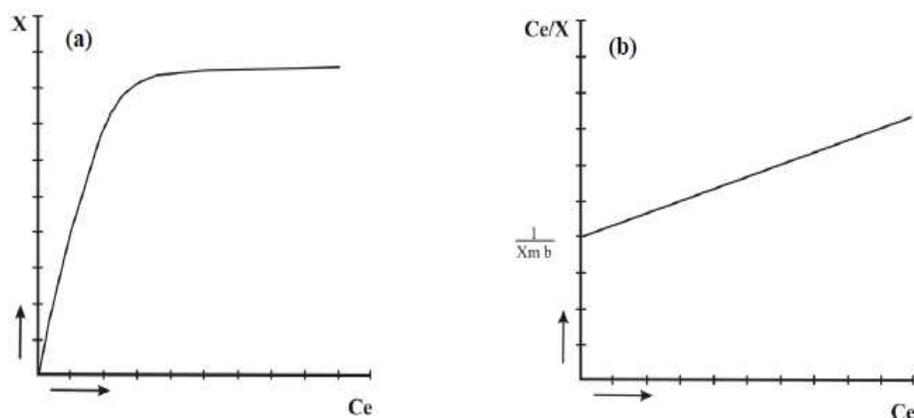
C_e = Concentración del metal libre en la solución sobrenadante en el equilibrio ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

Q = Cantidad del ion metálico adsorbido ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

Q_m = Máxima capacidad de adsorción del adsorbente en la monocapa ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

b = Coeficiente relacionado con la energía de unión ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$).

Al graficar la cantidad del ion metálico adsorbido (X) en función de concentración del metal en la solución al alcanzar el equilibrio (C_e), se obtiene una curva como la que puede apreciarse en la figura 6 (a) y esta puede linealizarse representando C_e/X versus C_e , figura 6 (b).



Nota: En la figura se muestra la isoterma de adsorción de Langmuir, representación no lineal (a) y lineal (b).

Figura 6. Isothermas de adsorción de Langmuir

2.2.4.2 Ecuación de Freundlich

Es una ecuación derivada empírica. Describe que la energía de adsorción decrece logarítmicamente con el incremento de la cobertura superficial. Se tiene la siguiente ecuación:

$$X = K_f \times C_e^{1/n} \quad (3)$$

La expresión (4) representa la linealización de la ecuación de Freundlich.

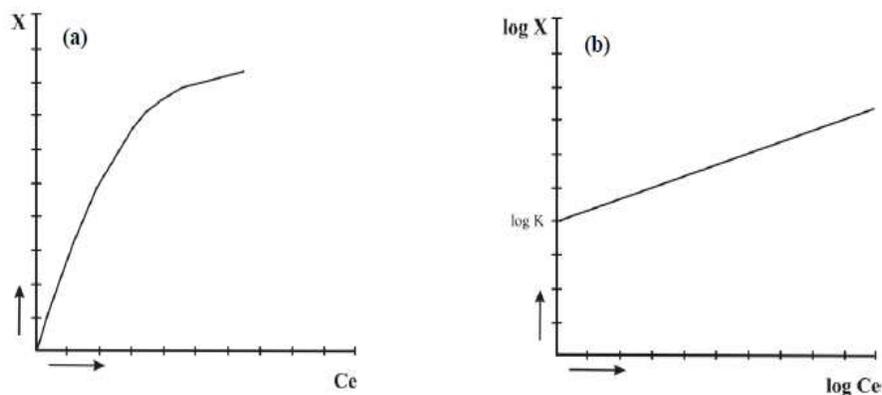
$$\log X = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4)$$

El coeficiente “n” indica la reactividad de los sitios energéticos del sólido y K_f sugiere la adsorción de un ion sobre el sólido. Ambos coeficientes surgen del fiteo de los datos experimentales.

Graficando $\log X$ en función del $\log C_e$, se obtienen los valores de K_f y de n , donde $\log K_f$ es el coeficiente lineal y $1/n$ es el coeficiente angular de la recta resultante. X y C_e representan la cantidad del ion metálico adsorbido y la concentración del ion metálico en la solución de equilibrio, respectivamente. Cuando la pendiente, n , es igual a 1 la ecuación se simplifica resultando la expresión (5):

$$X = K_f \times C_e \quad \text{ó} \quad K_f = \frac{X}{C_e} \quad (5)$$

K_f representa el coeficiente de distribución y en la mayoría de los estudios reportados en la literatura para la adsorción de iones metálicos, la pendiente de la isoterma de Freundlich rara vez es igual a 1, por consiguiente, la expresión simplificada y el término K_f no son apropiados para describir los datos.



Nota: La figura muestra la isoterma de adsorción de Freundlich, representación no lineal (a) y lineal (b).

Figura 7. Isothermas de adsorción de Freundlich

Las expresiones de Langmuir y Freundlich tienen comprobado valor en la interpretación del comportamiento de adsorción de metales en sólidos. Sin embargo, las isothermas de adsorción fueron desarrolladas para modelizar la adsorción de gas sobre sólidos. La adsorción de metales por sólidos no cumple muchas de las suposiciones asociadas con estas ecuaciones. Además, describen teóricamente un mecanismo de adsorción, pero es imposible en un sistema dado distinguir entre reacciones de adsorción y precipitación.

2.3 Usos y aplicaciones de zeolitas

Se debe considerar la condición superficial de los yacimientos de zeolitas naturales sedimentarias, hace que su extracción sea comparativamente fácil y en consecuencia tenga un bajo costo, lo que ha permitido que el campo de la investigación sobre sus características, propiedades

y aplicaciones sea ilimitado, considerándolo así, un recurso natural que puede ayudar en la economía de un país con alto grado de sustentabilidad, además es necesario hacer notar que la preocupación debido al deterioro ambiental: agua, aire, suelo, causado por la actividad humana, nos lleva a buscar alternativas, o soluciones para estos problemas.

Las zeolitas podrían ayudar a generar una industria limpia y resolver algunos problemas de contaminación. Es indudable que las zeolitas tienen una gran perspectiva para su uso práctico, además de fácil manejo para estudiar sus propiedades, esto hace necesario crear políticas ambientales para un país.

2.4 Agricultura

2.4.1 Fertilizantes

Los Fertilizantes más usados en la agricultura son los fertilizantes nitrogenados, en su composición está presente el nitrógeno, estos fertilizantes se usa para garantizar el crecimiento de las plantas y también fomenta su estructura celular, una de las particularidades más importante de este producto es la capacidad que tienen para aumentar el área foliar, estimular el crecimiento vegetativo y favorecer la activación de las células encargadas de la fotosíntesis.

La composición de los abonos nitrogenados permite aplicarlos como fondo o como abonado de cobertera en muchos cultivos. Estos deben ser distribuidos y aplicados en una cantidad adecuada con el propósito que el cultivo tenga un buen rendimiento (AEFA, 2021).

Cada uno de ellos es caracterizado por distintas formas de nitrógeno y, en consecuencia, tienen un efecto diferente sobre las plantas.

Existe una variedad de fertilizantes nitrogenados como fuentes de amonio. Algunos destacan más que otros, sin embargo, los principales son los siguientes: la urea, el nitrato amónico y el sulfato amónico.

Urea:

Tiene una asimilación lenta, ya que no puede ser absorbido por la planta y para ello se debe transformar el nitrógeno (a temperatura relativamente alta), primero en amonio y luego en nitrato como parte del proceso transformación de las formas del nitrógeno.

Sulfato amónico:

Se trata de un compuesto obtenido en la primera transformación del nitrógeno contenido en la urea. El nitrógeno amoniacal puede quedar retenido en el complejo de cambio y posteriormente es transformado mediante el proceso de nitrificación en nitrógeno nítrico, que es la manera en la que el suelo absorbe mayor cantidad de nitrógeno. La retención del nitrógeno amoniacal en el suelo es de un corto periodo de tiempo antes de que cambie su forma por acción de los microorganismos.

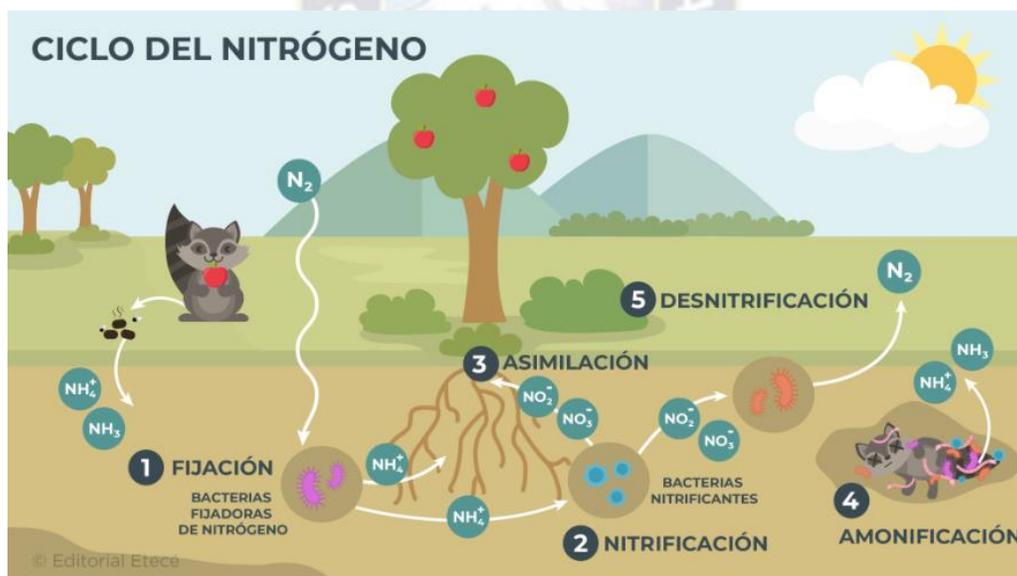
Nitrato amónico.

Es la forma química natural en la que la planta absorbe la mayor cantidad de nitrógeno. Es un producto muy soluble en agua y no es retenido por el complejo de cambio del suelo, sino que desciende a capas profundas del terreno arrastrado por el agua. Durante este transporte es cuando las raíces de las plantas deben tomarlo para no perderlo (AEFA, 2021).

2.4.2 Nitrógeno total

El nitrógeno es un elemento indispensable para la vida, forma parte de las principales biomoléculas de todos los seres vivos. Es también uno de los elementos más abundantes de la Tierra, pues en su forma gaseosa (N_2) constituye 78% de la atmósfera. Sin embargo, la cantidad de nitrógeno presente en muchos suelos es escasa, debido a su propia dinámica y a su ciclo biogeoquímico. El nitrógeno puede llegar al suelo gracias a los aportes de materia orgánica y a la fijación bacteriana a partir del aire. Dentro del suelo es aprovechado por las plantas, animales y microorganismos que lo incorporan a sus tejidos. Cuando dichos organismos se mueren, el nitrógeno reingresa al suelo

completando el ciclo. Este ciclo es complejo e involucra una serie de reacciones y organismos con diferentes metabolismos. Siempre comienza con compuestos orgánicos sencillos (NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , N_2 , NH_3) y termina con compuestos orgánicos complejos; que a través de la descomposición regresan a la etapa de compuestos sencillos. En los microorganismos la carencia de nitrógeno puede afectar el crecimiento, por lo que la población microbiana no tendrá un desarrollo óptimo. En contraste, demasiado nitrógeno permite el crecimiento microbiano rápido y acelera la descomposición; pero puede crear problemas de olor en condiciones anaerobias. Además, el exceso de nitrógeno puede ser liberado como amoníaco; en tanto que el nitrógeno aprovechable escapará en forma de gas. Para la mayoría de los materiales una relación C/N cercana a 10:1 mantendrá estos elementos en equilibrio aproximado. En los suelos normalmente el contenido de nitrógeno varía de 0.05 a 2% en sus diferentes formas (Fernández, 2006).



Nota. Imagen de "Ciclo del nitrógeno". Autor: Dianelys Ondarse Álvarez. De: Argentina. Para: Concepto.de. Disponible en: <https://concepto.de/ciclo-del-nitrogeno/>.

Figura 8. Ciclo del Nitrógeno, amonificación y nitrificación

2.4.3. Amonio Intercambiable

Los microorganismos participan de forma importante en el ciclo del nitrógeno en el suelo, debido a que realizan la fijación del nitrógeno, nitrificación y desnitrificación, así como su

inmovilización. Se reportan como fracciones predominantes al amonio y nitratos. Comúnmente se evalúa al amonio intercambiable por representar la fuente de nitrógeno más directamente disponible para su incorporación en aminoácidos, sin requerir ser oxidado o reducido. Adicionalmente, se recomienda cuantificar nitratos para complementar la fracción de nitrógeno inorgánico susceptible de ser empleado por los microorganismos.

El amonio intercambiable se define como el amonio que puede extraerse con una solución neutra de ion potasio a temperatura ambiente. Las sales de potasio utilizadas comúnmente son K_2SO_4 0.05 M y KCl de 0.1 a 2 M; la capacidad de extracción depende del tipo de sal y su concentración. Posteriormente se cuantifica el amonio en el extracto, para lo cual se emplea una gran variedad de métodos: técnicas colorimétricas manuales, micro difusión, destilación con arrastre de vapor, análisis de inyección de flujo y electrodo de ion selectivo (Fernández, 2006).

2.5 Zeolitas en Bolivia

Los estudios sobre la caracterización geológica y mineralógica de yacimientos bolivianos acerca de las zeolitas naturales generalmente han sido reportados en informes científicos o informes internos elaborados por el Instituto de Investigaciones Geológicas (IGEMA) de la Universidad Mayor de San Andrés, Sede La Paz, Bolivia.

En estos informes se han descrito cinco localidades en la actualidad donde se identifican ocurrencias o depósitos de zeolitas naturales, aunque a nivel de investigación de laboratorio la UMSA desarrolla proyectos de investigación y realizan decenas de zeolitas sintéticas a partir de diferentes tipos de precursores naturales como diferentes arcillas, diatomitas o incluso incensarios volcánicos.

2.5.1 Zeolitas en Oruro

Según Arduz et al. (1994) y Mobarec et al. (1996) en sus estudios sobre la geología de la zona de Corque, ubicada a 68 km de la ciudad de Oruro, sobre la carretera Toledo-Huachcalla, describen

un nivel de rocas blancas ubicadas en la parte superior de una unidad de areniscas y limolitas definida como Formación Huayllamarca de edad Terciaria. Este nivel con clara expresión de “dique” contiene zeolitas tipo MORDENITA. Según Rivas (2002) sus reservas potenciales serían de aproximadamente 1000 Toneladas.



Nota. Imagen de (Blanco & Zeballos, 2017), Zeolitas en Bolivia

Figura 9. Vista depósito de Mordenita y saponita en la localidad de Corque, Oruro

El cuerpo ígneo que se originó a partir de zeolita se encuentra completamente alterado ver Figura 9, sin embargo, mantiene una estructura muy regular con fuerte buzamiento hacia el oeste y tiene un espesor aproximado de un metro. El afloramiento actual se puede seguir por al menos 250 a 300 metros sobre la superficie del terreno, pero la topografía del lugar es bastante plana y con una cobertura coluvio-fluvial muy extendida, por lo que es posible que su extensión sea incluso en ese orden de unos pocos kilómetros.

Por otro lado, la profunda alteración hidrotermal que afectó al dique, afecta también a las orillas del cuerpo ígneo porque se está estudiando la alteración de estas rocas rocosas, y también ha permitido la formación de zeolitas. Este aspecto es importante porque nos permitirá establecer un potencial de reserva mucho más interesante, en caso de exploración.

2.5.2 Zeolitas en La Paz

En la localidad de Charaña, ubicada aproximadamente a 200 kilómetros al sureste de la ciudad de La Paz, existe un extenso depósito de sedimentos lacustres atribuido al Plioceno. Esta región es muy conocida por sus depósitos de diatomitas que han sido ampliamente estudiados por varios autores, sin embargo, la bibliografía también cita la aparición de ZEOLITAS (Soria-Escalante, resultados no publicados, 1990) que se encuentran en la amígdala de ciertas tobas y basaltos que son las rocas dominantes del sector. Ludington et. Alabama. (1992) indica que, durante el Holoceno, esta región estuvo ocupada por lagos alcalinos y salares, formados en presencia de actividad volcánica, aunque esta sería la responsable de la formación de las zeolitas allí presentes.

2.5.3 Zeolitas en Potosí

Zeolita Tahua:

En la ciudad de Potosí, a unos 5 km al oeste de la Comunidad de Tahua, ubicada en el extremo sur del Volcán Tunupa, justo en el borde del Salar de Uyuni, se ha identificado ocurrencias de zeolitas del tipo ANALCIMA, $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})$, rellenando algunos reservorios rocosos y espacios rocosos como “geodas” dentro de materiales piroclásticos asociados a erupciones muy antiguas del volcán Tunupa (Figura 10).



Nota. Imagen de (Blanco & Zeballos, 2017), Zeolitas en Bolivia

Figura 10. Vista de Analcima, Comunidad de Tahua

El análisis Tahua tiene un buen desarrollo cristalino presentando cristales del sistema monoclinico, pero de hábito pseudocúbico. Estos cristales individuales pueden alcanzar tamaños de hasta 2 cm. de mayor diámetro como se puede apreciar en la fotografía de la Figura 5. Desafortunadamente la aparición de estas zeolitas es ocasional, se pueden encontrar esporádicamente, por lo que no constituyen un depósito por sí solo y no se pudo planear su extracción sistemática. con fines económicos.

Zeolita Palapaya:

En el área de Palapaya, ubicado a 17 Km hacia el norte de la ciudad de Potosí, se ha realizado el muestreo en ciertos niveles de rocas blanquecinas, que se encuentran intercalados con materiales tobáceos, que posiblemente son de edad Terciaria superior y que están descansando sobre rocas sedimentarias del Silúrico-Devónico (Figura 12).



Nota. Imagen de (Blanco & Zeballos, 2017), Zeolitas en Bolivia

Figura 11. Vista depósito de Merlinoita mineral principal, acompañado de Clinoptilolita y Cristobalita

Los resultados de la caracterización mineralógica realizado por DRX muestran la presencia de zeolita de tipo MERLINOITA, como mineral principal, acompañado de Clinoptilolita y Cristobalita como fases secundarias. El estudio geológico de los yacimientos de zeolita Palapaya,

aún continúan por ello no existe mucha información, pero siguen estudiando y habrá más información en un futuro.

2.5.4 Zeolitas en Chuquisaca

Al sur de la ciudad de Sucre, a 23 Km se encuentra la Comunidad Señor de Maica, lugar donde la empresa de cemento FANCESA posee un yacimiento de material puzolánico denominado “La Calera”. En esta región, se observa un amplio valle fluvial mostrando en uno de sus flancos, rocas más antiguas que conforman una secuencia de pelitas y areniscas finas de edad Devónica, y en el otro flanco, areniscas de edad Cretácica. No se observa el contacto entre estas unidades, pero es posible que se tenga una Falla muy importante, que está cubierta por depósitos de tobas volcánicas re TRABAJADA y material aluvial. Un proceso hidrotermal asociado a esta falla podría ser la responsable de la profunda alteración que muestran las rocas de la unidad más antigua que como resultado, ha posibilitado la formación de zeolitas secundarias. En la figura 13 se observa una vista general y otra de detalle, del afloramiento de las rocas alteradas.



Nota. Imagen de (Blanco & Zeballos, 2017), Zeolitas en Bolivia

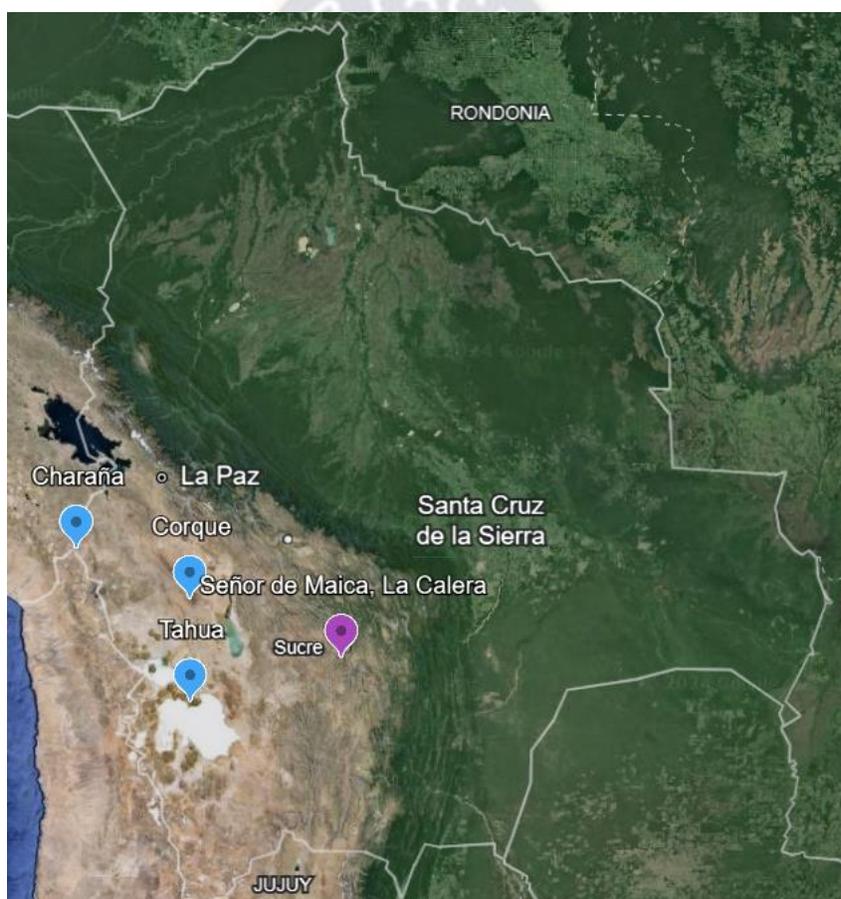
Figura 12. Vista depósito de Clinoptilolita

CAPITULO III

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1 Acondicionamiento de la zeolita natural

En Bolivia hay depósitos de zeolitas naturales como, en Charaña se encuentra un yacimiento de Sodalita natural; en Corque se encontró la zeolita de tipo Mordenita; en el departamento de Potosí a 5 Km en la comunidad de Tahua se encontró la Analcima y Mordenita; al sur de Sucre se encontró la zeolita Clinoptilolita y es la que se estudió en este caso.



Nota: Mapa obtenido de Google Earth

Figura 13. Mapa de Bolivia con los depósitos de zeolitas.

En la etapa inicial se trabajó con la zeolita natural Clinoptilolita, las muestras de esta zeolita natural se recolectaron del departamento de Chuquisaca, al sur de la Ciudad de Sucre a 23 Km, en

la comunidad Señor de Maica, lugar donde la empresa de cemento FANCESA posee un yacimiento de material puzolánico denominado “La Calera”.



Nota: Mapa obtenido de Google Earth

Figura 14. Mapa de la “La Calera – Sucre” yacimiento de la Clinoptilolita

Las muestras tomadas se llevaron al Instituto de Ciencias Químicas en donde se realizó el acondicionamiento que involucra molienda y luego el tamizado de la zeolita, en primera instancia se tenía muestras de 1cm, ver la Figura 16.



Figura 15. Proceso de acondicionamiento de la zeolita natural

3.2 Pre-tratamiento de la zeolita natural

En esta etapa se sometió a la zeolita natural a un proceso con HCl, inicialmente, los protones del ácido empleado pueden intercambiarse con los cationes de compensación de la zeolita, creándose sitios ácidos de Brønsted, para luego saturar con iones sodio en una solución de NaCl.

Entonces se pesaron 30g la zeolita acondicionada, se procedió a lavar con 100 ml de agua desionizada, la muestra fue agitada por 20 minutos. Posteriormente, se filtró y se obtuvo una fracción líquida y la otra sólida, esta última se secó en una estufa a 110 °C. Luego en un vaso de precipitado se agregó 100 ml de HCl de concentración 0,1 M y agitó por 24 horas, después se enjuagó por 3 ocasiones con agua desionizada. Finalmente, se agregó la muestra secada de zeolita a un teflón autoclave y se añadió 100 ml de NaCl de concentración 1M, se colocó en la estufa por 2 horas a una temperatura de 120 °C. Luego se enfrió la muestra y se filtró, se lavó con agua desionizada y finalmente se secó la muestra ver figura 17.

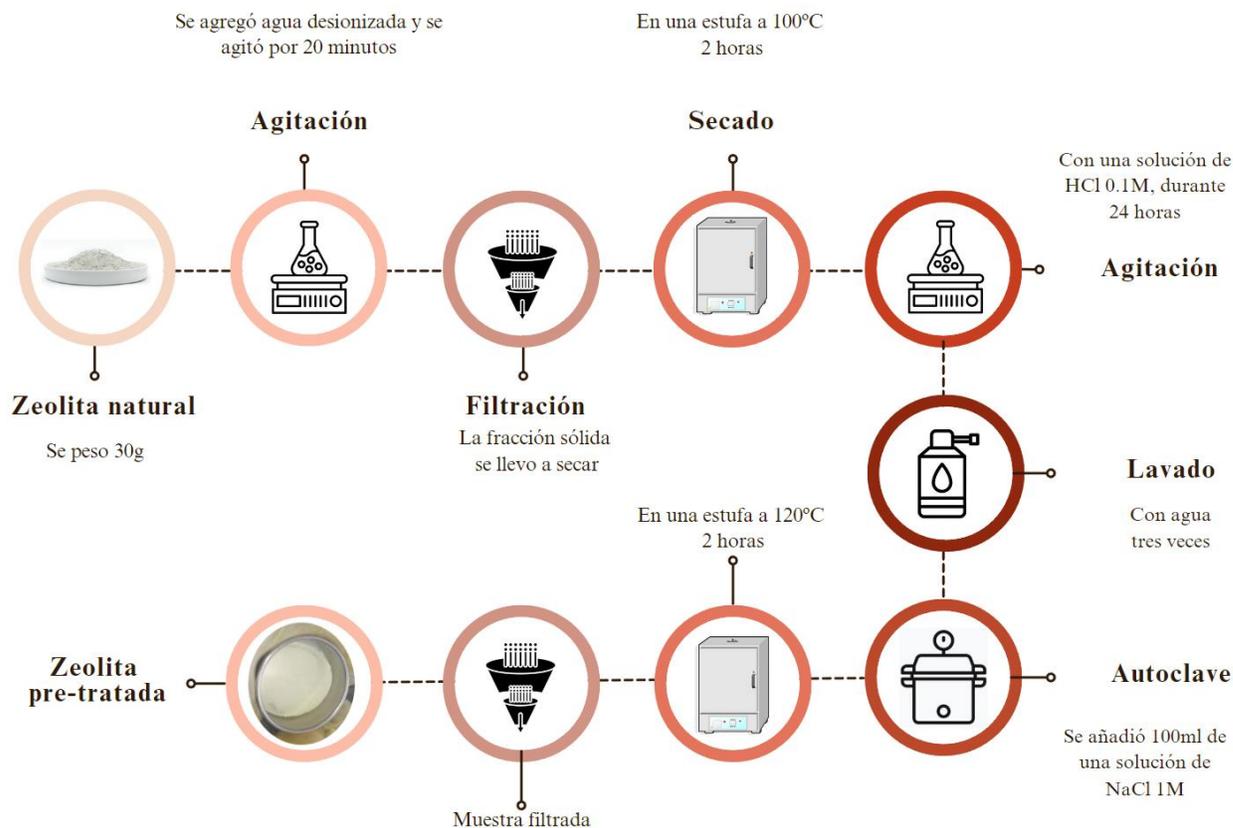


Figura 16. Proceso de Pre-tratamiento

3.3 Métodos de caracterización.

3.3.1 Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X (XRD) es una técnica de laboratorio que revela información estructural, como la composición química, la estructura cristalina, el tamaño de los cristales, la deformación, etc. Por lo tanto, esta técnica se utilizó para analizar una amplia gama de materiales, desde polvos y sólidos hasta las películas delgadas y nanomateriales. En la industria minera, la Difracción de Rayos X o XRD, es utilizada para realizar una identificación rápida de materiales particulados, arcillas y otros minerales, permitiendo entregar información en detalle sobre la estructura cristalográfica de las muestras a analizar.

La composición mineralógica de la zeolita se analizó mediante Difracción de Rayos X, empleando un difractómetro Panalytical Empyrean, radiación de Cu con $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$ a 45kV y 40mA en el rango de $2\theta = 5 - 50$ con una velocidad de escaneo de 0.026 °/s.



Nota: Imagen del IIGEMA

Figura 17. Difractómetro Panalytical Empyrean, radiación de Cu.

Los difractogramas fueron interpretados mediante el use del software X'pert V. 3.0.3 y comparados con una base de datos de archivos JCPDS.

3.3.2 Microscopia Electrónica de Barrido

El Microscopio electrónico de barrido o SEM (Scanning Electron Microscope), es aquel que utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen. La morfología de las materias primas y las concentradas se estudió mediante un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) de alta resolución en un equipo XHR-SEM Magellan 400, the FEI Company, sin recubrimiento de ningún tipo a bajo voltaje de aceleración.



Nota: Equipo de la Universidad Tecnológica de Luleå – Suecia.

Figura 18. Microscopio Electrónico de Barrido Magellan 400.

3.3.3 Espectrometría de masas de plasma acoplado inductivo (ICP-SFMS)

Para determinar la composición de las muestras de zeolitas naturales y las muestras concentradas, se utilizó la técnica de espectrometría de masas de plasma acoplado inductivamente (ICP-SFMS). Para el análisis, se digirieron 0,1 g de muestra con 0,375 g de LiBO_2 y se disolvieron en HNO_3 ; los análisis de LOI (pérdida en la ignición) se realizaron a 1273 K. Colocar el ICP y revisar sobre el EDS; Espectroscopia Dispersiva de Energía (EDS) fue realizada para determinar la composición general de las zeolitas naturales y concentradas y para obtener información composicional en cristales individuales de zeolitas. El análisis EDS se llevó a cabo a 10 kV en un SEM equipado con un micro inyector (Merlin SEM, Carl Zeiss) para mitigar la carga soplando gas nitrógeno cerca de la superficie de las muestras. La concentración de Na, Mg, Ca, Al y Si se midió a bajo aumento (100 veces) para evitar la difusión de Na en muestras representativas de cristales.



Nota: Espectrómetro de Masas de doble enfoque con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS, modelo "Element II" de Thermo Scientific).

Figura 19. Espectrómetro de masas de doble enfoque.

3.4 Capacidad de intercambio catiónico de NH_4^+

Con las muestras de zeolita natural y pre-tratada, se determinó la capacidad de intercambio catiónico de los iones amonio sobre zeolita en medio acuoso, por métodos potenciométricos con electrodos medidores de NH_4^+ COLE PARMER (figura 21).



Nota: Electrodo del IIQ, área de química de materiales.

Figura 20. Electrodo medidor de NH_4^+ Cole Parmer.

El procedimiento fue el siguiente, se pesó 1 gramo de zeolita natural que la denominaremos como ZCLIN y también la zeolita pre-tratada ZCLIN-Na, se agregó en un vaso de precipitado de

250 ml una solución de 100 ml de NH_4^+ de concentración 1000ppm y se agitó durante 24 horas a 150 RPM, después de ello se analizó la solución con un electrodo de amonio donde marcaba el valor de iones amonio en la solución.

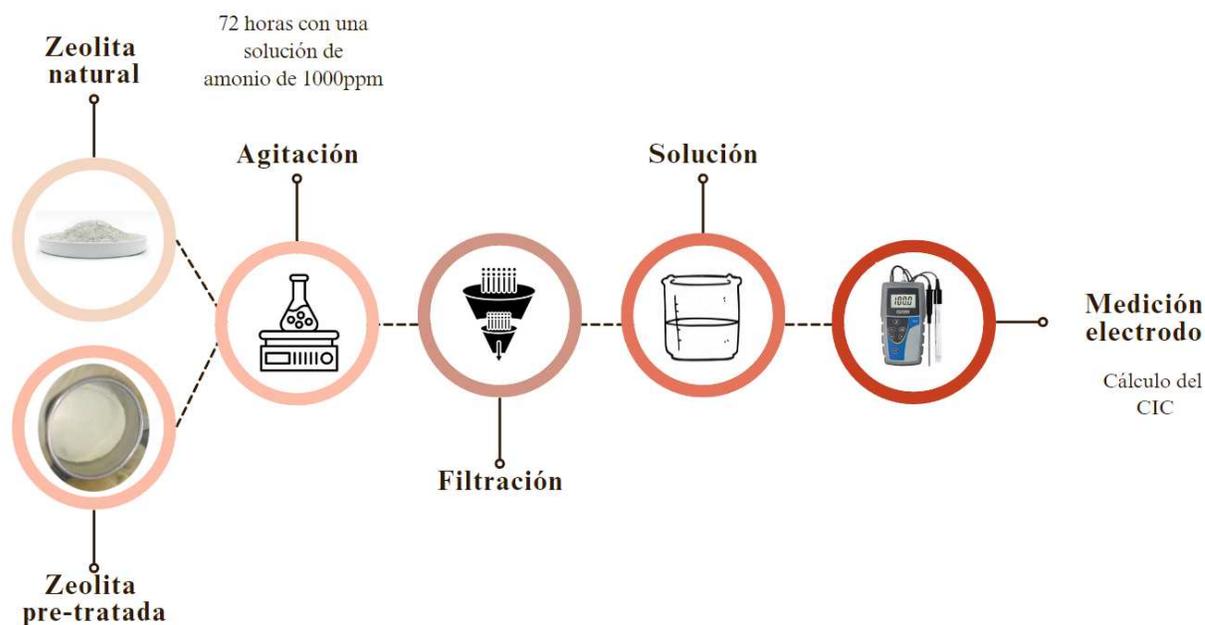


Figura 21. Proceso de intercambio catiónico.

Una vez teniendo el valor leído se calculó el CIC con la siguiente fórmula:

$$CIC = \frac{(C_o - C_f)}{18} * V_{sol}}{m_{zeolita}} \quad (6)$$

Donde:

C_o , es la concentración inicial de la solución de iones amonio en ppm.

C_f , es la concentración final del tiempo de agitación en la solución de iones amonio en ppm.

V_{sol} , es el volumen de la solución en litros.

$m_{zeolita}$, es la masa de zeolita para el proceso en gramos.

De la misma forma todo el proceso se realizó con la zeolita pre-tratada ZCL-Na.

3.5 Cinética e isotermas de Adsorción

La adsorción de amonio sobre la zeolita Clinoptilolita se estudió a temperatura ambiente (25 °C) y pH constante, todas las soluciones preparadas fueron de 400 a 1000 ppm para los experimentos de adsorción de iones de amonio y el análisis se prepararon in situ por disolución de NH_4Cl en solución. Los experimentos de adsorción se realizaron en vasos de precipitados de 100 ml de capacidad, la agitación constante a 150 RPM. Los parámetros experimentales se dispusieron de la siguiente manera: tiempos de contacto variaron de 0 a 6 horas con 0,5g de zeolita en contacto con la solución de amonio de 1000 ppm de cloruro de amonio y diferentes concentraciones iniciales de solución de cloruro de amonio fueron de 400, 600, 800, 1000 ppm en el tiempo de equilibrio.

A continuación, se analizó el proceso de adsorción mediante varias graficas de cinética de adsorción e isotermas de adsorción. Se centrifugaron las soluciones y se determinaron las concentraciones de iones de amonio a determinados tiempos t en solución acuosa mediante el uso de electrodos selectivos de ion amonio COLE PARMER. Las pruebas se realizaron los tratamientos:

Tabla 7. Diseño experimental del proceso de cinética e isotermas de adsorción

ENTRADA		PROCESO		RESPUESTA
m_{Zeolita} [mg]	500	$[\text{NH}_4]_i$ ppm	400, 600, 800, 1000	K, Orden de reacción
T [°C]	25	$[\text{NH}_4]_f$ ppm		Freundlich
pH	Constante			Langmuir
Tiempo [h]	0-6			

CAPITULO IV

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Caracterización de la zeolita

4.1.1 Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X de la muestra, nos indica la presencia de la zeolita Clinoptilolita según el difractograma obtenido para este material (Figura 23) en comparación con la ficha JCPDF 01-080-0464 corresponde a una Clinoptilolita. La presencia de Clinoptilolita es mayor al 90% (reflexión 2θ a 9.82, 11.17, 22.37 y 23.7) y material arcilloso no identificable por encontrarse en baja cantidad. El refinamiento Rietveld de esta muestra indica que la Clinoptilolita está alrededor del 100 % (Figura 23).

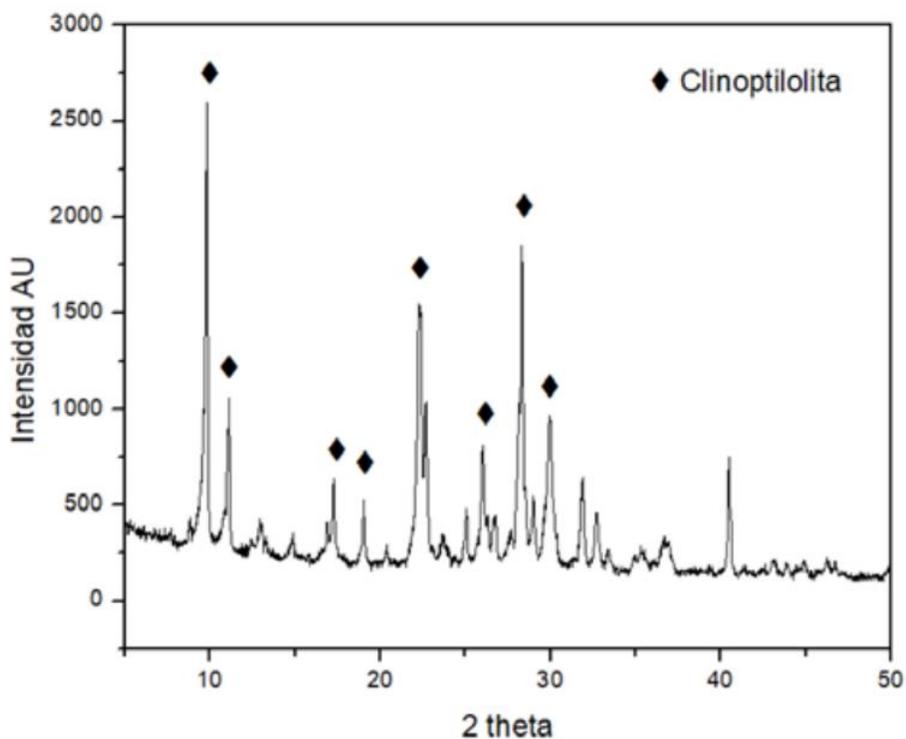
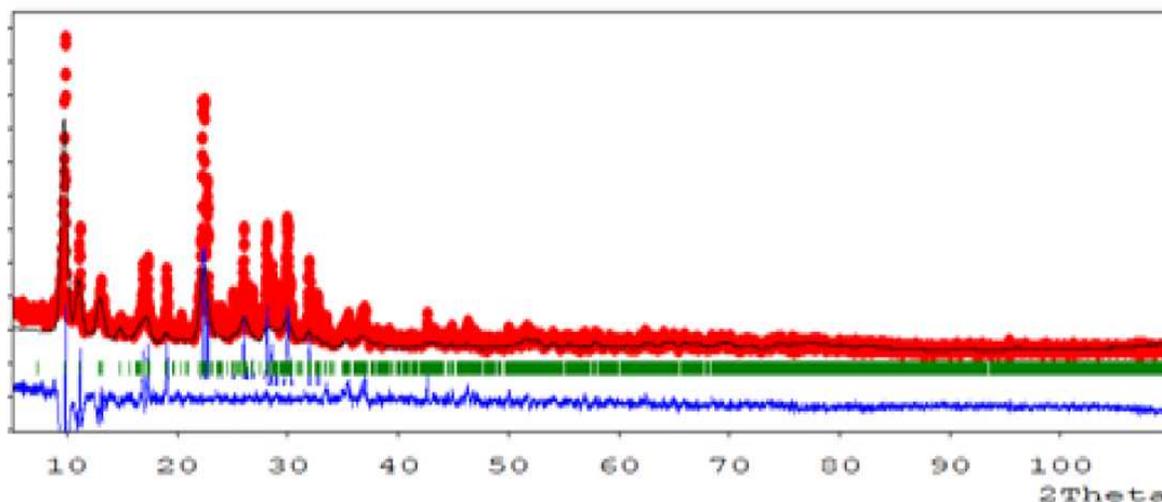


Figura 22. Difractograma de la Clinoptilolita Natural



Nota: (A. Quispe, 2019)

Figura 23. Refinamiento por el método Rietveld.

4.1.2 Microscopia Electrónica de Barrido

La morfología de la zeolita Clinoptilolita natural, según las micrografías SEM revela que esta zeolita presenta aglomerados de gran tamaño, en un rango de tamaño entre 50 – 70 μm ver Figura 24A y 24B.

Los cristales de Clinoptilolita en su mayoría presentan morfología tabular (Figura 24D) con tamaños de cristales de 5 μm en promedio, también existen zonas en donde la morfología de esta zeolita es de listones (Figura 24C) con tamaños desde 4 μm y una morfología laminar (Figura 24D) con cristales de diverso tamaño. Esta diferencia en morfología se debe fundamentalmente a la composición catiónica; es decir, la morfología tabular corresponde a un contenido catiónico mayoritario en Calcio; en cambio, la morfología del tipo listones de clinoptilolita, indica que estos cristales contienen Sodio como catión mayoritario y la morfología laminar indica una predominancia de cationes Potasio.

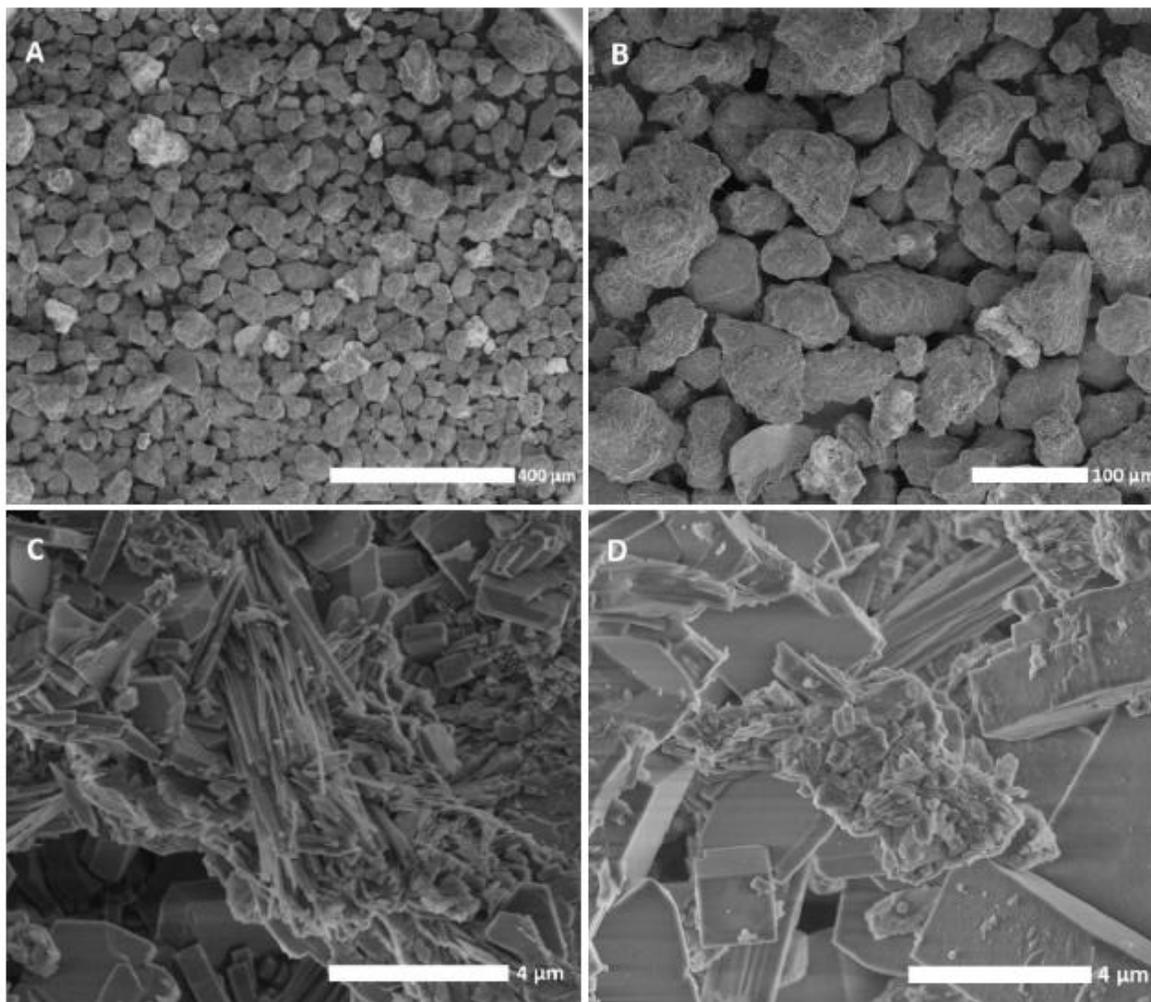


Figura 24. Micrografías de la Clinoptilolita; A (400 μm); B (100 μm); C y D (4 μm)

Por los estudios de energía dispersiva de escaneo en cristales localizados se determinó la composición elemental de cristales de Clinoptilolita de la muestra. En la Figura 24, se muestra los resultados de EDS localizados en donde se aprecia elevados contenidos de potasio en cristales de morfología laminar. A su vez, se identifica mayores contenidos de calcio en cristales tabulares. Es importante mencionar los elevados contenidos de magnesio encontrados en todas las zonas donde se realizó el análisis por EDS.

4.1.3 Espectrometría de masas de plasma acoplado inductivo (ICP-SFMS)

La cuantificación de la fase mineralógica de las muestras de zeolita natural indica un porcentaje mayoritario de Clinoptilolita con concentraciones superiores al 95% con contenidos de cuarzo y arcillas menores. En la tabla 8 se muestra las composiciones en porcentaje de óxidos de las zeolitas naturales determinadas por ICP, donde la Clinoptilolita presenta una relación de Si/Al de 4.31, el cual está en concordancia con la literatura para zeolitas de esta naturaleza. Este resultado confirma la reducida presencia de fases secundarias, atribuyéndose casi en su totalidad esta relación a la fase zeolítica. Además, se corroboran los altos contenidos en K, Ca, Mg y contenidos considerables de Fe₂O₃. Es sabido que el Fe está presente en forma de óxido férrico y no existe sustitución en el entramado zeolítico de este elemento. Se considera también el valor de LOI que es el porcentaje de oxígeno se dedujo del valor resultante de la diferencia entre 100, la pérdida de agua y materia orgánica por ignición (LOI) y la sumatoria total de los elementos detectados en la muestra.

Tabla 8. Componentes principales de la zeolita natural boliviana determinada por ICP.

Muestra	Componentes principales % en peso								Radio
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	LOI	Molar
ZCLIN	60.60	11.95	3.61	3.25	4.24	2.11	1.04	13.52	4.31

Fuente: (A. Quispe, 2019)

La estructura porosa de la zeolita Clinoptilolita presenta tres canales huecos: un canal formado por anillos contiguos de ocho miembros con un acceso libre de 0.55 x 0.40 nm (Canal C, Figura 25); y dos canales paralelos, uno de ocho miembros con ventanas de acceso de 0.47 x 0.41 nm (Canal B, Figura 25) y un canal de 10 miembros con acceso de 0.72 x 0.44 nm (Canal A, Figura 25). Pequeños cationes hidratados, como Na⁺, K⁺, Ca²⁺ y Mg²⁺, pueden entrar libremente en estos canales y ocupar determinados sitios, los sitios a ser ocupados son denominados M1, M2, M3 y

M4. Los sitios y cationes están localizados y distribuidos de la siguiente manera: La posición M1 está en el canal A, donde los cationes Na^+ y Ca^{2+} ($\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+}$) se ubican en la intersección de los canales A y C; M2 está en el canal B con $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+$; M3 está en el canal C en donde hay solamente K^+ y M4 está en el canal A donde hay solamente Mg^{2+} .

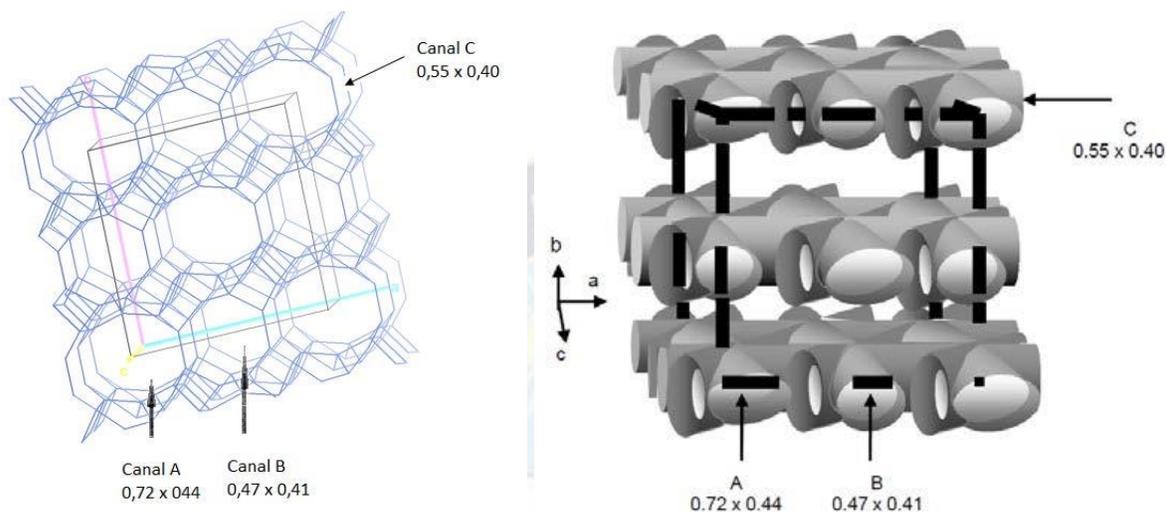


Figura 25. Estructura de la clinoptilolita, dimensión y arreglo de los canales.

Las dimensiones de los canales y el tamaño de los cationes están en la Tabla 9, donde se indica la descripción del canal correspondiente al tipo y eje del anillo tetraédrico.

En principio, los altos contenidos de magnesio pueden sugerir oclusión de los canales tipo B debido a su elevado diámetro cuando se encuentra como catión hidratado ver Tabla 9, en este sentido podría limitar el valor de intercambio catiónico de esta zeolita. Lo mismo ocurre con el calcio, sin embargo, varios autores sugieren que los enlaces formados entre el calcio y sus aguas de hidratación son débiles, por lo que estos pueden romperse con facilidad haciendo que este ión pueda moverse entre los poros de la zeolita. Para el caso del magnesio, quien si bien es un catión más pequeño (0.065 nm), tiene enlaces más fuertes con las aguas de hidratación que lo rodean y mayor radio catiónico al hidratarse (0.300 nm) por tanto logra moverse entre los canales de la clinoptilolita.

Tabla 9. Características de los canales y sitios de la clinoptilolita

Canal	Número de miembros	Eje del canal	Sitio del catión	Presencia de los cationes	Radio Cationico [nm]	Radio catión hidratado [nm]	Dimensión de los canales [nm x nm]
A	10	C	M1	Na, Ca	Na ⁺ (0.095)	Na ⁺ (0.178)	0.72x0.44
B	8	C	M2	Ca, Na	Ca ²⁺ (0.099)	Ca ²⁺ (0.260)	0.47x0.41
C	8	A	M3	K	K ⁺ (0.133)	K ⁺ (0.201)	0.55x0.40
D	10	C	M4	Mg	Mg ²⁺ (0.065)	Mg ²⁺ (0.300)	0.72x0.44

Fuente: (A. Quispe, 2019)

A su vez, la localización de sodio en los canales más accesibles por tener un tamaño de poro mayor (canales tipo A) sugieren que este catión puede salir fácilmente o ser intercambiado por otro catión. Caso similar ocurre con el potasio, que como en el caso del calcio, puede romper sus enlaces de hidratación haciendo su movilidad mayor en el entramado zeolítico, situación que se favorece debido a su preferente ubicación en los canales de zeolita tipo M1 y M3.

4.2 Determinación de la capacidad de intercambio catiónico de NH₄⁺

4.2.1 Pre-tratamiento de la zeolita clinoptilolita

Al realizar el pre-tratamiento de la zeolita natural con HCl (ácido) y luego con NaCl, tenemos una zeolita sódica ZCLIN-Na, con la caracterización de sólidos por espectroscopia dispersiva de energía EDS en cristales localizados, se elaboró la tabla 10, con los valores de composición de ambas zeolitas.

Tabla 10. Relación molar de la zeolita Clinoptilolita

Muestra	Na	K	Mg	Ca	Si/Al	Fórmula
ZCLIN	0.09	0.39	0.27	0.36	4.31	$\text{Ca}_{0.36}\text{Na}_{0.09}\text{Mg}_{0.27}\text{K}_{0.39}\text{Al}_1\text{Si}_{4.31}\text{O}_{11}$
ZCLIN-Na	0.25	0.37	0.18	0.26	4.63	$\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.25}\text{Mg}_{0.18}\text{K}_{0.37}\text{Al}_1\text{Si}_{4.63}\text{O}_{11}$

Fuente: (A. Quispe, 2019)

Los resultados en la tabla 10 indica la relación molar de cationes presentes en zeolitas de partida tanto la zeolita natural ZCLIN y la pre-tratada ZCLIN-Na, donde se obtuvo fórmulas a partir de sus relaciones molares con la cual la ZCLIN es de carácter potásica cálcica, y al ser pre-tratada la ZCLIN-Na es de carácter es de potásica sódica.

Se observa también que la relación molar de la Clinoptilolita durante el pre-tratamiento se sustituye principalmente a cationes Ca^{2+} y Mg^{2+} , se observa una sustitución mínima para el caso del potasio K^+ y un aumento considerable en cuanto a cationes sodio Na^+ . Con estos resultados la Clinoptilolita tiene un orden de afinidad de la siguiente manera: $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$, siendo consistente con lo propuesto por Ames, 1967. (A. Quispe, 2019).

4.2.2 Capacidad de intercambio catiónico de iones amonio

Se determinó la capacidad de intercambio de iones amonio (NH_4^+) sobre la zeolita Clinoptilolita natural ZCLIN y la pre-tratada ZCLIN-Na, con la siguiente formula:

$$CIC = \frac{(C_o - C_f)}{18} * V_{sol} \quad (6)$$

$$m_{zeolita}$$

Donde:

C_o , es la concentración inicial de la solución de iones amonio en ppm.

C_f , es la concentración final del tiempo de agitación en la solución de iones amonio en ppm.

V_{sol} , es el volumen de la solución en litros.

$m_{zeolita}$, es la masa de zeolita para el proceso en gramos.

Entonces usando la ecuación (6) para ZCLIN tenemos:

$$CIC = \frac{(C_o - C_f)}{18} * V_{sol} \quad (6)$$

$$CIC = \frac{(1000 - 487) \left[\frac{mgNH_4^+}{l} \right] * 0.05[l]}{18 \left[\frac{mgNH_4^+}{mmolNH_4^+} \right] * \frac{1[mmol NH_4^+]}{[1meq - gNH_4^+]}} \frac{1[g]}{1[g]}$$

$$CIC = 1.43 \left[\frac{meq - gNH_4^+}{g} \right] \quad (6.1)$$

Usando la ecuación (6) para ZCLIN-Na tenemos:

$$CIC = \frac{(C_o - C_f)}{18} * V_{sol}$$

$$CIC = \frac{(1000 - 506) \left[\frac{mgNH_4^+}{l} \right] * 0.05[l]}{18 \left[\frac{mgNH_4^+}{mmolNH_4^+} \right] * \frac{1[mmol NH_4^+]}{[1meq - gNH_4^+]}} \frac{1[g]}{1[g]}$$

$$CIC = 1.37 \left[\frac{meq - gNH_4^+}{g} \right] \quad (6.2)$$

Por lo tanto, los cálculos hechos se reflejan en la tabla 11, cálculo de CIC para la zeolita natural y la zeolita pre-tratada.

Tabla 11. Valores de CIC de la zeolita Clinoptilolita.

Tiempo [h]	ZCLIN		ZCLIN-Na	
	C [ppm]	CIC [meq-g/g]	C [ppm]	CIC [meq-g/gr]
6	422	1.17	367	1.02
24	492	1.37	486	1.35
48	513	1.43	492	1.37
72	513	1.43	494	1.37

Elaboración propia

En la gráfica 26 se puede observar el valor de CIC desde una concentración inicial de NH_4^+

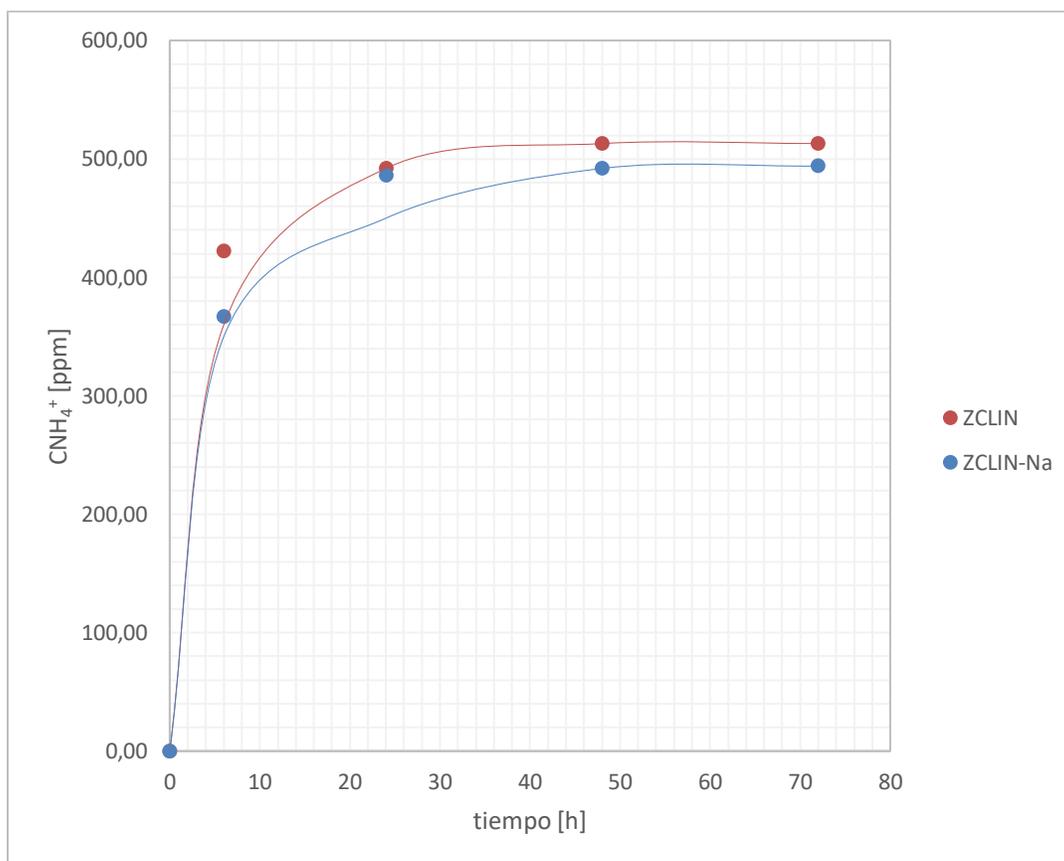


Figura 26. Capacidad de intercambio catiónico.

Entonces tenemos el CIC para cada zeolita expresada en miliequivalentes de NH_4^+ por gramo de zeolita; siendo los valores de 1.43 [meq-g NH_4^+ /g] para ZCLIN y 1.37 [meq-g NH_4^+ /g] para ZCLIN-Na. Entonces la zeolita pre-tratada por el tratamiento con ácido removió la cantidad de aluminio de la estructura, lo cual concuerda con el valor de la relación Si/Al que tiene un valor mayor a la de la zeolita natural.

4.3 Adsorción

4.3.1 Análisis tiempo de equilibrio

Los cálculos para observar la cantidad adsorbida de iones amonio en el tiempo de equilibrio, están descritas en las tablas 12 y 13, tanto para la zeolita natural como pre-pretratada.

Tabla 12. Adsorción de NH_4^+ en función del tiempo de agitación, utilizando ZCLIN

C	1000 ppm		800 ppm	
Tiempo [min]	Concentración leída [ppm]	NH_4^+ [mg/g] Adsorbido	Concentración leída [ppm]	NH_4^+ [mg/g] Adsorbido
30	951	4.90	716	8.40
60	888	11.20	666	13.40
90	860	14.00	643	15.70
120	857	14.30	643	15.70
150	854	14.60	643	15.70
180	840	16.00	651	14.90
240	840	16.00	648	15.20
300	836	16.40	651	14.90
360	836	16.40	651	14.90
C	600 ppm		400 ppm	
Tiempo [min]	Concentración leída [ppm]	NH_4^+ [mg/g] Adsorbido	Concentración leída [ppm]	NH_4^+ [mg/g] Adsorbido
30	531	6.90	318	8.20
60	488	11.20	306	9.40
90	488	11.20	293	10.70
120	488	11.20	292	10.80
150	490	11.00	292	10.80
180	481	11.90	288	11.20
240	481	11.90	286	11.40
300	481	11.90	288	11.20
360	481	11.90	288	11.20

Elaboración propia

Tabla 13. Adsorción de NH_4^+ en función del tiempo de agitación, utilizando ZCLIN-Na

C	1000 ppm		800 ppm	
Tiempo [min]	Concentración leída [ppm]	NH_4^+ [mg/g] Adsorbido	Concentración leída [ppm]	NH_4^+ [mg/g] Adsorbido
30	792	10.40	581	21.90
60	784	21.60	582	21.80
90	784	21.60	582	21.80
120	784	21.60	581	21.90
180	847	15.30	668	13.20
240	847	15.30	669	13.10
300	847	15.30	658	14.20
360	847	15.30	658	14.20

C	600 ppm		400 ppm	
Tiempo [min]	Concentración leída [ppm]	NH ₄ ⁺ [mg/g] Adsorbido	Concentración leída [ppm]	NH ₄ ⁺ [mg/g] Adsorbido
30	469	13.10	280	12.00
60	469	13.10	280	12.00
90	475	12.50	282	11.80
120	475	12.50	275	12.50
180	507	9.30	284	11.60
240	509	9.10	301	9.90
300	524	7.60	301	9.90
360	478	12.20	300	10.00

Elaboración propia

Podemos observar cómo cada concentración de iones amonio, alcanza el equilibrio en dicho tiempo, para las diferentes concentraciones iniciales de 400, 600, 800, y 1000 ppm se observó que al transcurrir ese tiempo hay una cantidad de iones amonio que son adsorbidas por ambas zeolitas tanto la ZCLIN como la ZCLIN-Na. Entonces, a mayor tiempo de contacto ocurre una adsorción hasta llegar al equilibrio, aunque es importante observar que la zeolita pre-tratada alcanza el equilibrio antes de la primera hora de adsorción, y luego se estabilizó con un valor menor que la zeolita natural. Siendo el valor de la zeolita natural de 16,4 [mg NH₄⁺/g] mientras que la zeolita pre-tratada, adsorbió 15.3 [mg NH₄⁺/g].

Con las tablas 12 y 13, se elaboró las figuras 27 y 28 y se muestra la cantidad de iones adsorbidos sobre la zeolita ZCLIN y ZCLIN-Na en función del tiempo de contacto en la solución, con concentraciones iniciales de 400, 600, 800, 1000 ppm; y una cantidad de zeolita de 0.5g.

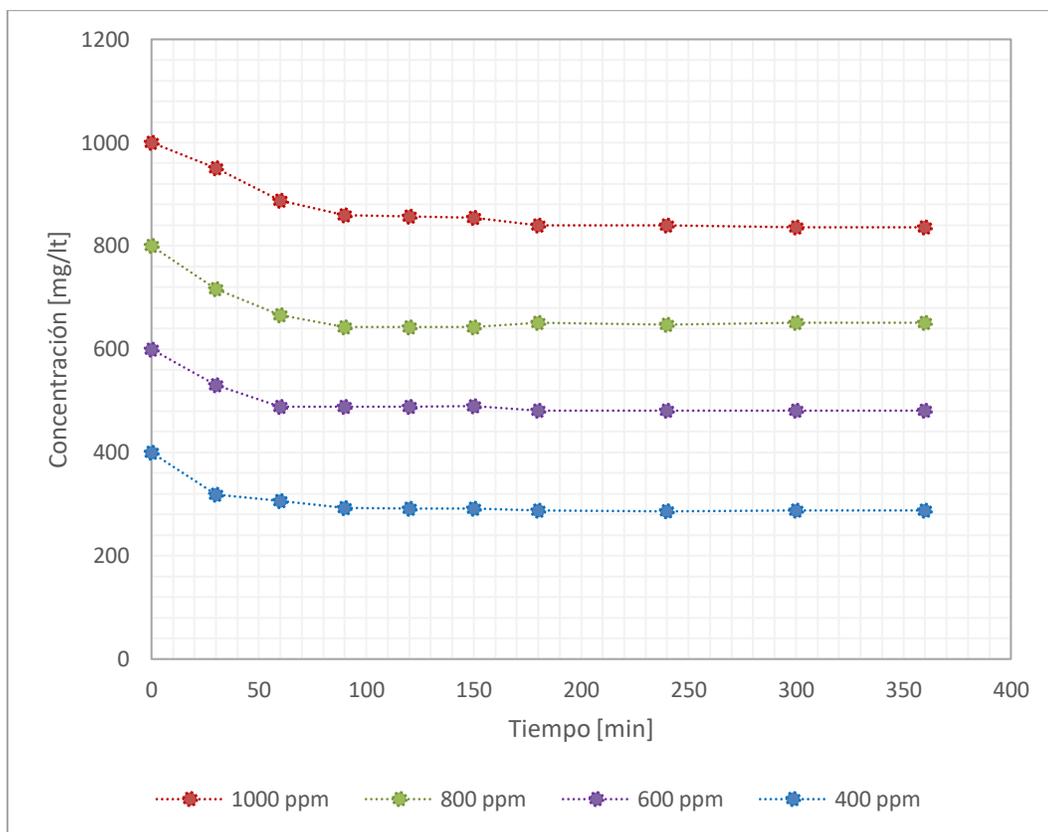


Figura 27. Concentración de NH_4^+ en el tiempo de contacto de la zeolita natural, ZCLIN.

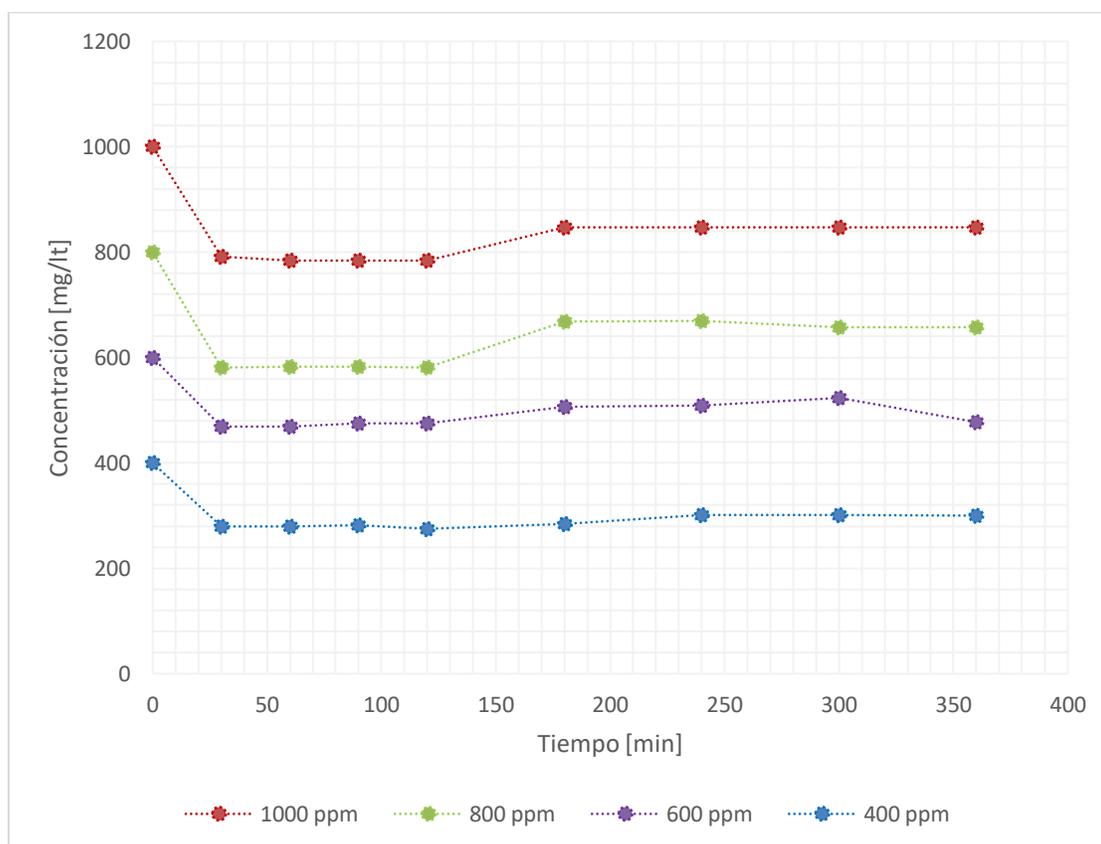


Figura 28. Concentración de NH_4^+ en el tiempo de contacto de la zeolita pre-tratada

4.3.2 Efecto de las concentraciones iniciales

Para este caso se analizó el efecto de las concentraciones iniciales de iones amonio en las zeolitas hasta alcanzar el equilibrio, en donde se obtuvo el valor de capacidad de adsorción en el equilibrio Q_e [mg/g], con la formula (7):

$$Q_e = \frac{(C_o - C_e) * V_{sol}}{m_{zeolita}} \quad (7)$$

Capacidad de adsorción en el equilibrio para 400ppm en ZCLIN

$$Q_e = \frac{(400 - 288) \left[\frac{\text{mgNH}_4^+}{\text{l}} \right] * 0.05[\text{l}]}{0.5[\text{g}]} = 11.20 \left[\frac{\text{mgNH}_4^+}{\text{g}} \right] \quad (7.1)$$

Capacidad de adsorción en el equilibrio para 600ppm en ZCLIN

$$Q_e = \frac{(600 - 481) \left[\frac{mgNH_4^+}{l} \right] * 0.05[l]}{0.5[g]} = 11.90 \left[\frac{mgNH_4^+}{g} \right] \quad (7.2)$$

Capacidad de adsorción en el equilibrio para 800ppm en ZCLIN

$$Q_e = \frac{(800 - 651) \left[\frac{mgNH_4^+}{l} \right] * 0.05[l]}{0.5[g]} = 14.90 \left[\frac{mgNH_4^+}{g} \right] \quad (7.3)$$

Capacidad de adsorción en el equilibrio para 1000ppm en ZCLIN

$$Q_e = \frac{(1000 - 836) \left[\frac{mgNH_4^+}{l} \right] * 0.05[l]}{0.5[g]} = 16.40 \left[\frac{mgNH_4^+}{g} \right] \quad (7.4)$$

Capacidad de adsorción en el equilibrio para 400ppm en ZCLIN-Na

$$Q_e = \frac{(400 - 300) \left[\frac{mgNH_4^+}{l} \right] * 0.05[l]}{0.5[g]} = 10.00 \left[\frac{mgNH_4^+}{g} \right] \quad (7.5)$$

Capacidad de adsorción en el equilibrio para 600ppm en ZCLIN-Na

$$Q_e = \frac{(600 - 475) \left[\frac{mgNH_4^+}{l} \right] * 0.05[l]}{0.5[g]} = 12.50 \left[\frac{mgNH_4^+}{g} \right] \quad (7.6)$$

Capacidad de adsorción en el equilibrio para 800ppm en ZCLIN-Na

$$Q_e = \frac{(800 - 658) \left[\frac{mgNH_4^+}{l} \right] * 0.05[l]}{0.5[g]} = 14.20 \left[\frac{mgNH_4^+}{g} \right] \quad (7.7)$$

Capacidad de adsorción en el equilibrio para 1000ppm en ZCLIN-Na

$$Q_e = \frac{(1000 - 847) \left[\frac{mgNH_4^+}{l} \right] * 0.05[l]}{0.5[g]} = 15.30 \left[\frac{mgNH_4^+}{g} \right] \quad (7.8)$$

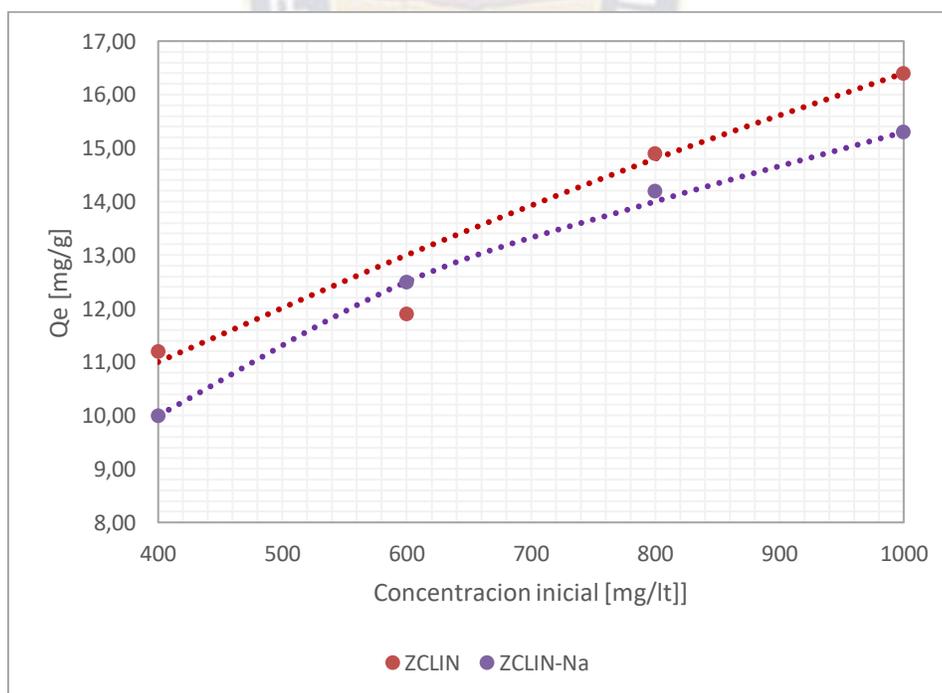
En la tabla 14, está el resumen de los cálculos realizados se observa el efecto de las concentraciones iniciales, se obtuvo el valor de la capacidad de adsorción de NH_4^+ en equilibrio.

Tabla 14. Concentraciones y capacidad de adsorción en el equilibrio

Ci [ppm]	ZCLIN		ZCLIN-Na	
	Ce [ppm]	Qe [mg/g]	Ce [ppm]	Qe [mg/g]
400	288	11.20	300	10.00
600	481	11.90	475	12.50
800	651	14.90	658	14.20
1000	836	16.40	847	15.30

Elaboración propia

En la figura 29 se representa la cantidad de iones adsorbidos por gramo tanto de ZCLIN y ZCLIN-Na, respecto a las concentraciones iniciales. Se puede observar que para concentraciones que son inferiores a 500 ppm el proceso de adsorción es más lento, lo cual no ocurre con valores superiores a 500 ppm, ya que el proceso de adsorción va en aumento y es lógico que, a mayor cantidad de iones de amonio en la solución, tienden a saturar al material zeolítico. De igual forma, todas las concentraciones que se usaron llegan al equilibrio.



Iones de amonio adsorbidos en el equilibrio en ZCLIN y ZCLIN-Na.

Figura 29. Capacidad de adsorción en el equilibrio.

4.3.3 Determinación de las Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción describen el equilibrio de la adsorción de un material en una superficie, en este caso en una superficie limite, a temperatura constante. Representa la cantidad de material unido a la superficie (el sorbato) como una función del material presente en la disolución.

Las isotermas se analizaron a través de modelos de Freundlich o Langmuir, con lo cual se puede describir el proceso de adsorción del adsorbato (iones amonio) sobre el adsorbente (zeolita natural o pre-tratada).

La **isoterma de Freundlich** es una ecuación empírica utilizada para describir la adsorción multicapa con la interacción entre los iones adsorbidos. La ecuación que se uso es:

$$Q_e = K_f * C_e^{1/n} \quad (8)$$

donde K_f (indicador de adsorción capacidad) y $1/n$ (intensidad de adsorción) son constantes de Freundlich. La dimensión $1/n$ da una indicación de la favorabilidad de la adsorción, los valores de $n > 1$ representan condiciones de adsorción favorables.

Aplicando logaritmos tenemos:

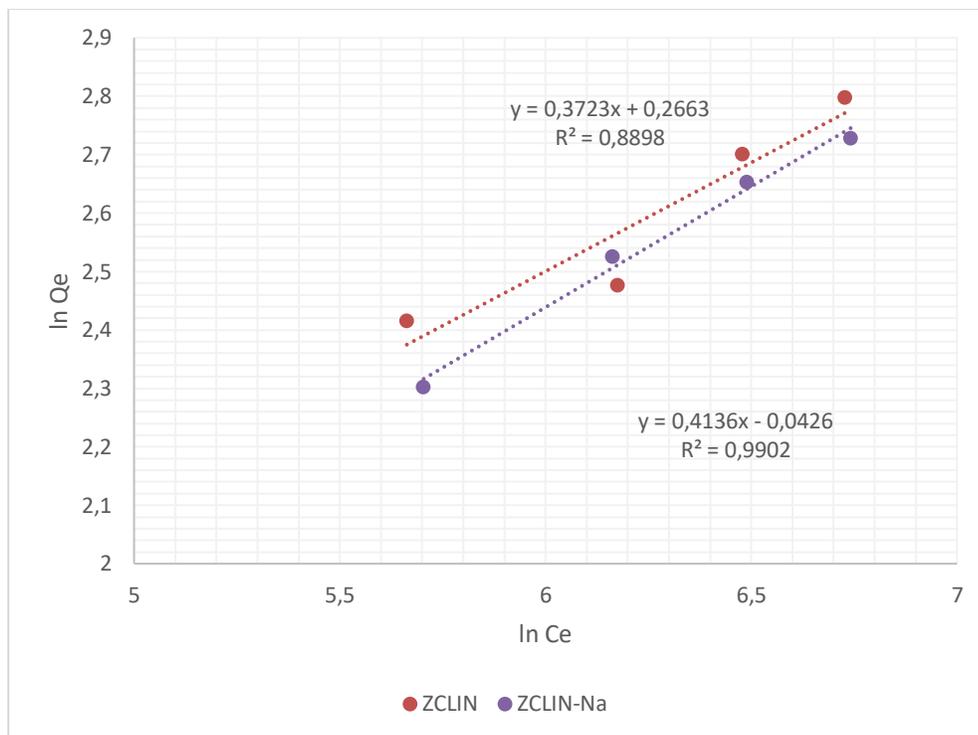
$$Q_e = K_f * C_e^{1/n} \quad / \ln$$

$$\ln Q_e = \ln(K_F * C_e^{1/n})$$

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (8.1)$$

Por lo tanto, tenemos una ecuación linealizada de $\ln Q_e$ vs. $\ln C_e$, donde los valores de K_F y n se calculan con la intersección y pendiente de la recta.

Con los valores de la tabla 14 se graficó, en donde la gráfica 30 nos ayudó a encontrar las ecuaciones linealizadas, estas se reemplazaron en la ecuación linealizada 8.1 ecuación según la isoterma de Freundlich.



Ajuste de datos experimentales con la ecuación linealizada Freundlich, ZCLIN y ZCLIN-Na

Figura 30. Isotermas de Freundlich

Para ZCLIN:

$$y = 0.3723x + 0.2663$$

$$\ln Q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \ln K_F$$

$$\text{Donde: } \ln Q_e = y; \ln C_e = x; \rightarrow \frac{1}{n} = 0.3723 \text{ y } \ln K_F = 0.2663$$

Despejando:

$$n = \frac{1}{0.3723} = 2.69 \quad (8.2)$$

$$K_F = e^{0.2663} = 1.30 \quad (8.3)$$

Para ZCLIN-Na:

$$y = 0.4136x - 0.0426$$

$$\ln Q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \ln K_F$$

$$\text{Donde: } \ln Q_e = y; \ln C_e = x; \rightarrow \frac{1}{n} = 0.4136 \text{ y } \ln K_F = 0.0426$$

Despejando:

$$n = \frac{1}{0.4136} = 2.42 \quad (8.4)$$

$$K_F = e^{-0.0426} = 0.96 \quad (8.5)$$

En la tabla 15 se puede observar los valores de las constantes de Freundlich de nuestras zeolitas.

Tabla 15. Constantes de Freundlich

Zeolita	Constantes	
	1/n	K _F [l/mg]
ZCLIN	0.37	1.30
ZCLIN-Na	0.41	0.96

Elaboración propia

La **isoterma de Langmuir** indica la adsorción en monocapa con la distribución uniforme de los sitios de adsorción. Se puede escribir como la siguiente ecuación:

$$Q_e = \frac{K_L * Q_{m\acute{a}x} * C_e}{(1 + K_L * C_e)} \quad (9)$$

Donde Q_e es la cantidad de equilibrio de NH_4^+ adsorbidos por zeolita (mg/g), C_e es la concentración de equilibrio de NH_4^+ en la solución (mg /l), $Q_{m\acute{a}x}$ es la capacidad máxima de adsorción en monocapa de amonio (mg NH_4^+ /g) y K_L es la constante de Langmuir relacionada con la energía de adsorción (l/mg) que se calcula a partir de la pendiente y la intersección de la gráfica lineal.

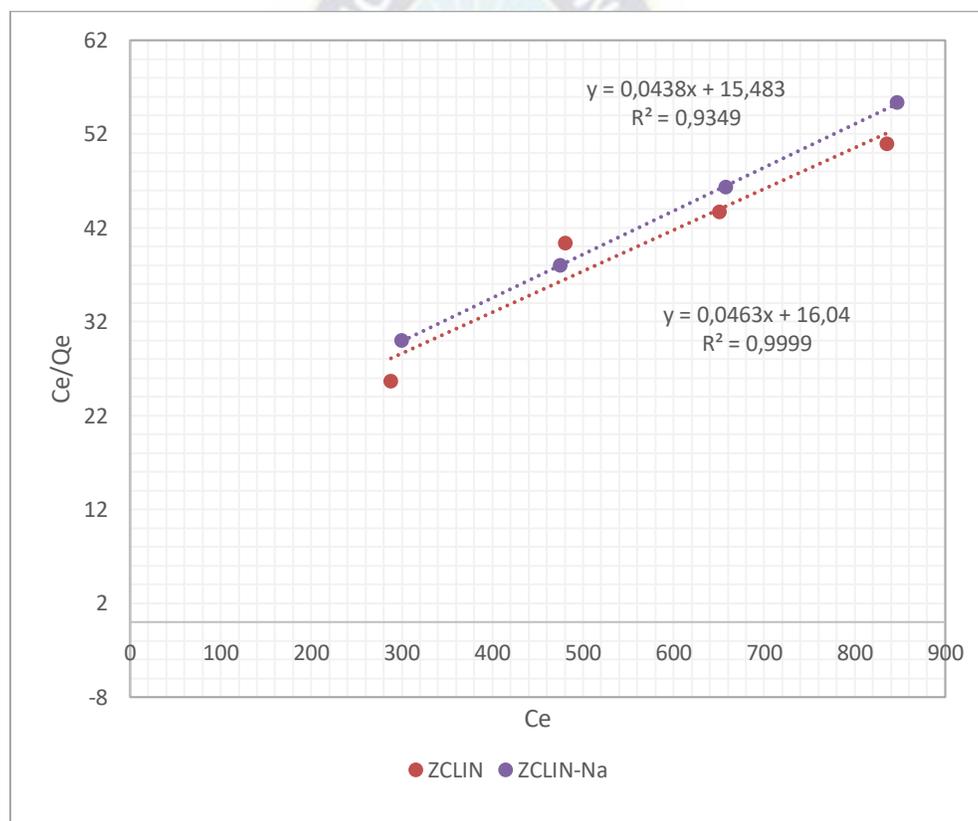
Ordenamos la ecuación (9)

$$\frac{Q_e}{C_e} = \frac{K_L * Q_{m\acute{a}x}}{(1 + K_L * C_e)} \rightarrow \frac{C_e}{Q_e} = \frac{1 + K_L * C_e}{K_L * Q_{m\acute{a}x}}$$

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K_L * Q_{m\acute{a}x}} + \frac{K_L * C_e}{K_L * Q_{m\acute{a}x}}$$

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_{m\acute{a}x}} + \frac{1}{K_L * Q_{m\acute{a}x}} \quad (9.1)$$

Por lo tanto, una gráfica de C_e/Q_e contra C_e da una línea recta de pendiente $1/Q_{m\acute{a}x}$ e intercepta en $1/(Q_{m\acute{a}x} \cdot K_L)$, a partir de las isothermas y sus respectivas ecuaciones linealizadas se muestra el siguiente comportamiento.



Ajuste de datos experimentales con la ecuación linealizada de Langmuir, ZCLIN y ZCLIN-Na.

Figura 31. Isothermas de Langmuir

Con la gráfica y la ecuación linealizada (9.1) se calculó de la siguiente forma:

Para ZCLIN:

$$y = 0.0438x + 15.483$$

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_{\text{máx}}} + \frac{1}{K_L * Q_{\text{máx}}}$$

$$\text{Donde: } \frac{C_e}{Q_e} = y; C_e = x; \rightarrow \frac{1}{Q_{\text{máx}}} = 0.0438 \text{ y } \frac{1}{K_L * Q_{\text{máx}}} = 15.483$$

Despejando:

$$Q_{\text{máx}} = \frac{1}{0.0438} = 22.83 \left[\text{mgNH}_4^+ / \text{g} \right] \quad (9.2)$$

$$K_L = \frac{1}{15.483 * 22.83} = 0.00283 \quad (9.3)$$

Para ZCLIN-Na:

$$y = 0.0463x + 16.04$$

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_{\text{máx}}} + \frac{1}{K_L * Q_{\text{máx}}}$$

$$\text{Donde: } \frac{C_e}{Q_e} = y; C_e = x; \rightarrow \frac{1}{Q_{\text{máx}}} = 0.0463 \text{ y } \frac{1}{K_L * Q_{\text{máx}}} = 16.04$$

Despejando:

$$Q_{\text{máx}} = \frac{1}{0.0463} = 21.60 \left[\text{mgNH}_4^+ / \text{g} \right] \quad (9.4)$$

$$K_L = \frac{1}{16.04 * 21.60} = 0.00289 \quad (9.5)$$

Los cálculos realizados para hallar las constantes se resumen en la tabla 16.

Tabla 16. Constantes de Langmuir

Zeolita	Constantes		
	1/Q _{máx}	K _L [l/mg]	Q _{máx} [mg NH ₄ ⁺ /g zeolita]
ZCLIN	0.044	0.00283	22.83
ZCLIN-Na	0.046	0.00289	21.60

Elaboración propia

Con los datos obtenidos de las figuras 30 y 31 tanto de la isoterma de Freundlich y Langmuir las constantes se resumen en la Tabla 17, tanto para la zeolita natural como la pre-tratada.

Tabla 17. Comparación de las constantes de isotermas de adsorción.

Zeolita	Freundlich			Langmuir		
	K_F	N	R^2	K_L	Q_{max}	R^2
ZCLIN	1.30	2.67	0.8889	0.00283	22.83	0.9349
ZCLIN-Na	0.96	2.42	0.9902	0.00289	21.60	0.9999

En la tabla 17 se resumen los valores calculados con el ajuste de los datos experimentales, los gráficos que se ajustan en el modelo de Langmuir, nos indica que el proceso de adsorción del tipo de monocapa, es decir, que las interacciones entre adsorbato y adsorbente se dan en la superficie, además, la cantidad de adsorción máxima es mayor con la zeolita natural ZCLIN con un valor de 22.83[mg NH_4^+ /g], que con la zeolita pre-tratada ZCLIN-Na que tiene un valor de 21.60 [mg NH_4^+ /g].

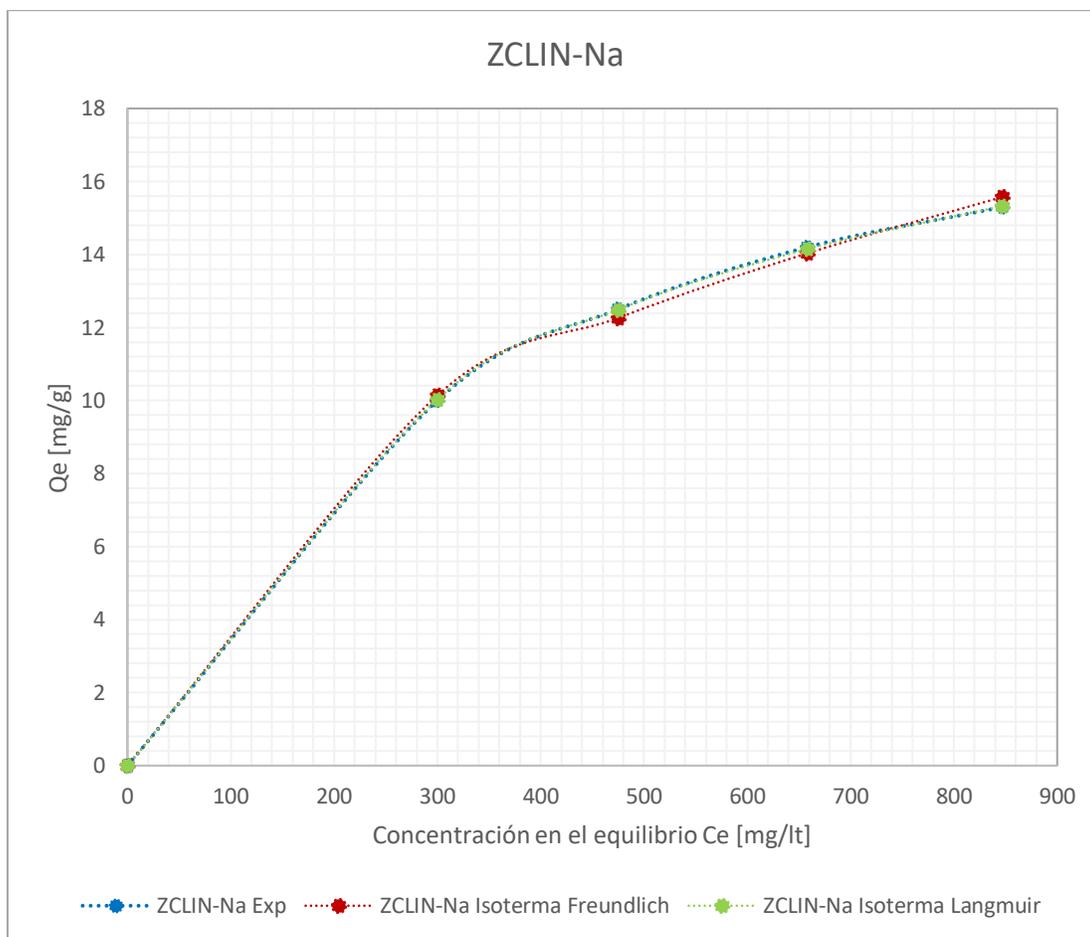
De la ecuación linealizada de Freundlich, la constante $1/n$ es un indicador favorable en la adsorción, por tanto, si $n > 1$ representa condiciones favorables en la adsorción, entonces para ZCLIN y ZCLIN-Na tienen un valor de 2.67 y 2.42 respectivamente, ambas superan la unidad, por lo cual el proceso de adsorción es favorable.

A continuación, en la figura 32 y 33 se muestra la gráfica con los datos experimentales obtenidos, ajustados a las ecuaciones linealizadas de Freundlich y Langmuir, es importante observar como el valor de la capacidad máxima de adsorción coincide con el valor encontrado experimentalmente y también se verifica que el proceso de adsorción de iones amonio es favorable.



Puntos experimentales y representación gráfica de la ecuación de Langmuir y Freundlich con el empleo de los parámetros obtenidos de la recta ajustada, ZCLIN-Na

Figura 32. Capacidad de adsorción Q_e en función de la concentración de equilibrio C_e , para ZCLIN para distintos tipos de isothermas



Puntos experimentales y representación gráfica de la ecuación de Langmuir y Freundlich con el empleo de los parámetros obtenidos de la recta ajustada, ZCLIN-Na

Figura 33. Capacidad de adsorción Q_e en función de la concentración de equilibrio C_e , para ZCLIN-Na para distintos tipos de isothermas

4.3.4 Determinación de la cinética de adsorción

Se determinó la cinética de adsorción para observar la variación de la adsorción de amonio en función del tiempo para una proporción dada de zeolita. Identificando los parámetros fisicoquímicos que regulan esta velocidad de reacción. Por lo que el modelo cinético depende de la concentración inicial y final a determinados intervalos de tiempo.

El modelo cinético de pseudo **primer orden** conocido como la ecuación de Lagergren, es utilizado para predecir cinéticas de adsorción. El modelo cinético de pseudo primer orden se da en la forma:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (10)$$

Integrando de la ecuación (10) para el límite de $t = 0$ a $t = t$ y $q_t = 0$ a $q_t = q_t$, puede ser reorganizado para datos linealizados trazando como se muestra en la ecuación (10.1):

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} * t \quad (10.1)$$

Donde q_e y q_t (mg/g) son la cantidad de amonio adsorbido en el equilibrio y en un tiempo t y k_1 es la constante de velocidad de primer orden (1/min). La pendiente e intersección de $\log(q_e - q_t)$ vs t se utilizaron para determinar el primer orden k_1 constante y la capacidad de adsorción al equilibrio. Para comprender la cinética comenzamos a analizar la variación de la capacidad de adsorción en función del tiempo t .

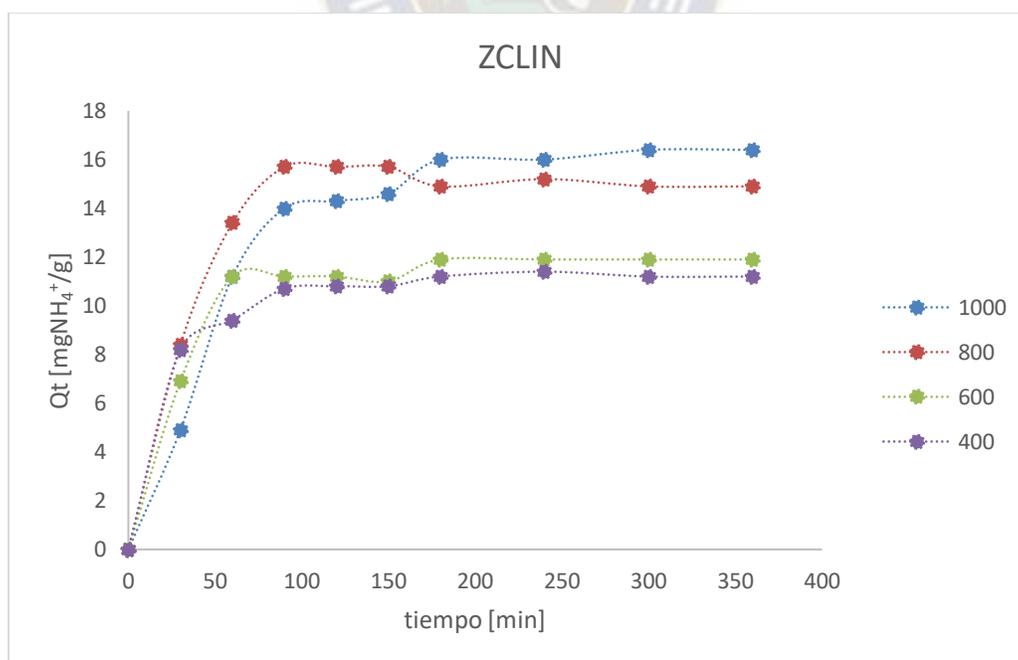


Figura 34. Capacidad de adsorción de amonio en función del tiempo para ZCLIN

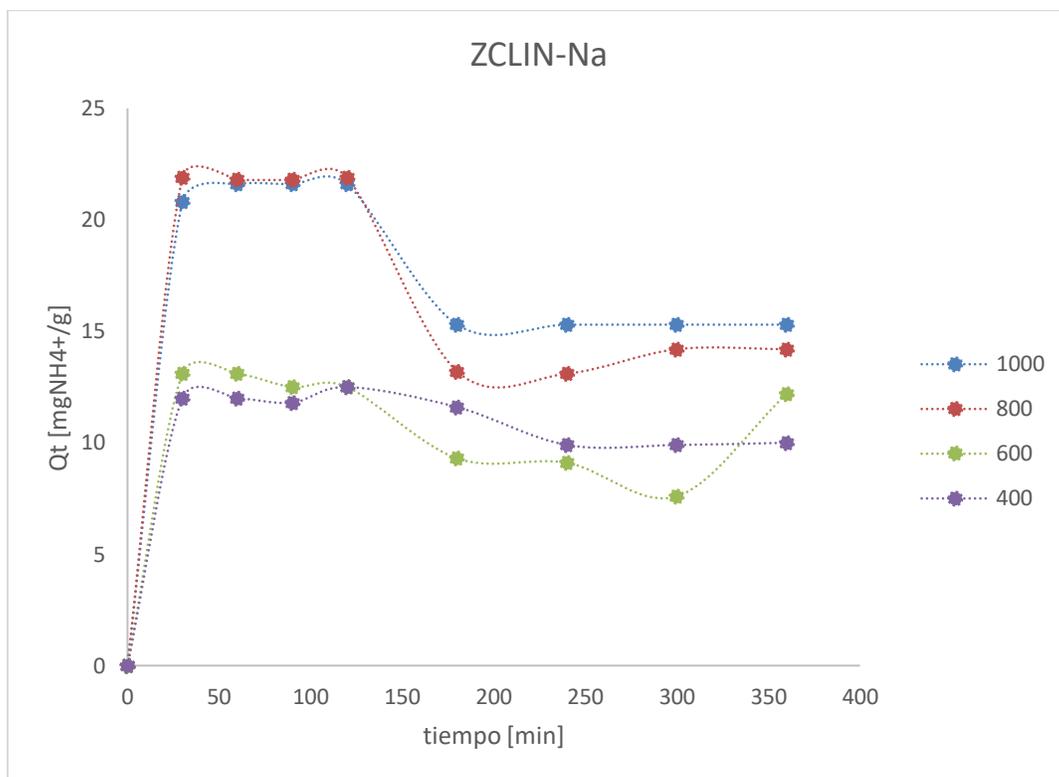


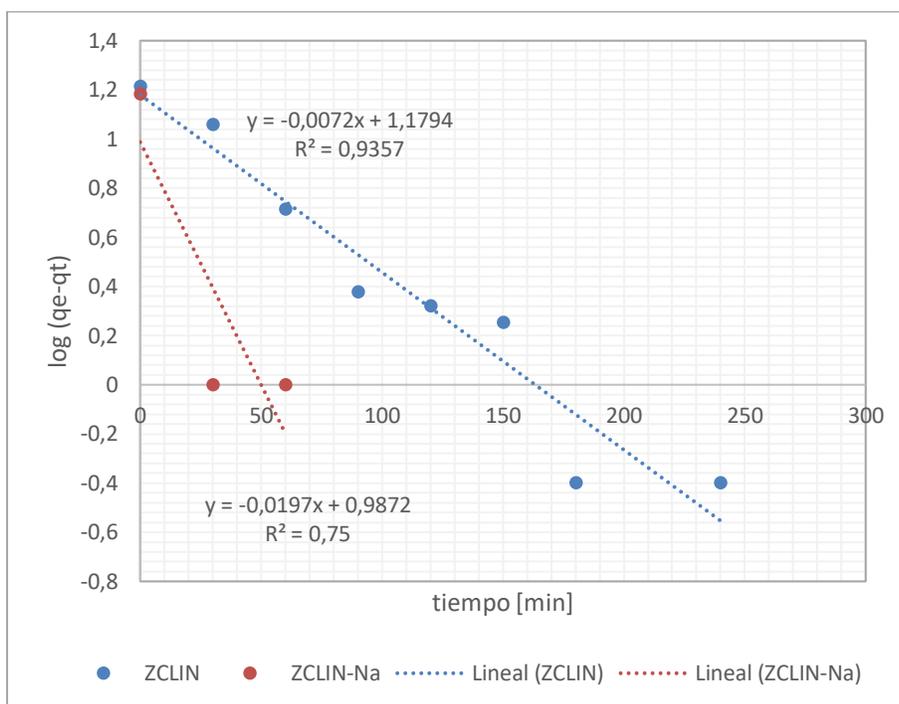
Figura 35. Capacidad de adsorción de amonio en función del tiempo para ZCLIN-Na

En la figura 34 se observa que la zeolita natural ZCLIN alcanza una capacidad de adsorción máxima en el equilibrio a los 200 min, considerando que la capacidad de adsorción a mayores concentraciones iniciales es mayor, esto debido a que existe una disponibilidad de sitios activos en la superficie de la zeolita, a bajas concentraciones de amonio estos iones amonio no llegan a adsorberse en toda la superficie disponible; a mayor concentración los iones amonio llegan a interactuar con los sitios disponibles hasta saturar.

En la figura 35, también se puede observar que la ZCLIN-Na alcanza su valor máximo de adsorción a los 150 min, el equilibrio en este caso ocurre a los 60 min, indicándonos que la zeolita pre-tratada adsorbe mayor cantidad de iones amonio en menos tiempo que la natural, eso puede ayudar a reducir el tiempo de adsorción en este caso.

Para la cinética de primer orden, el ajuste tiene un valor de 0.93 y se verifica que alcanza la máxima adsorción a un tiempo de 150 min, mientras que la zeolita pre-tratada ZCLIN-Na con

todos los datos, su ajuste ocurre antes de los 50 min, eso quiere decir que alcanza la máxima adsorción antes de ese tiempo.



Datos experimentales ajustados a la cinética de primer orden de ZCLIN y ZCLIN-Na

Figura 36. Modelo cinético de pseudo primer orden de ZCLIN y ZCLIN-Na

La cinética de pseudo **segundo orden** asume que la capacidad de adsorción es proporcional al número de sitios activos en la zeolita e implica que la velocidad de entrada de los iones amonio a los lugares de unión de la zeolita es proporcional al cuadrado del número de lugares libres en la misma.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (11)$$

Para las condiciones de $t = 0$ a $t = t$ y $q_t = 0$ a $q_t = q_t$, la forma integrada de la ecuación se convierte en:

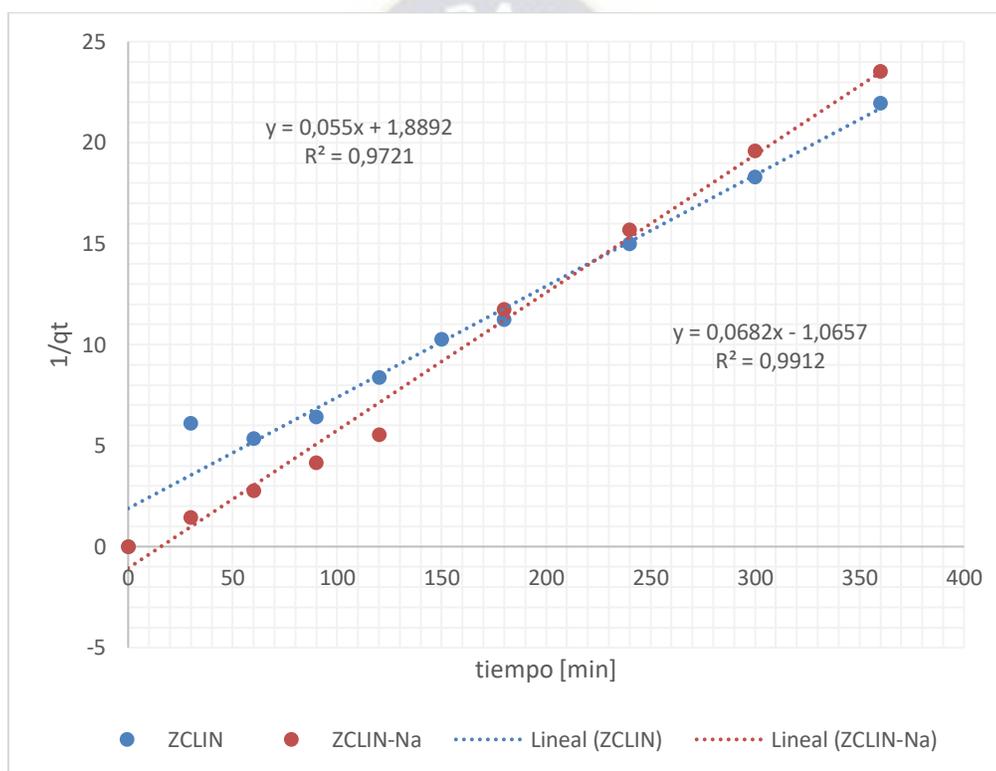
$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2} * q_e^2 + \frac{t}{q_e}} \quad (11.1)$$

Linealizando:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 * q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (11.2)$$

Donde q_e y q_t (mg/g) son la cantidad de amonio adsorbido al equilibrio e y en el tiempo t y k_2 es la constante de velocidad de segundo orden [min*g/mg].

Con las ecuaciones linealizadas se determinó a cuál modelo ajusta la adsorción de iones amonio para las dos zeolitas.



Datos experimentales ajustados a la cinética de segundo orden de ZCLIN y ZCLIN-Na

Figura 37. Modelo cinético de pseudo segundo orden para ZCLIN y ZCLIN-Na

De las gráficas en la figura 36 y 37, se logra diferenciar la linealidad del comportamiento de cinética pseudo primer y segundo orden en cada zeolita. es así que en la tabla 18 se registran los parámetros cinéticos.

Tabla 18. Valores de la cinética de adsorción

1000 ppm	1er Orden		2do Orden		
Zeolita	k_1 [1/min]	R^2	q_e	k_2 [min*g/mg]	R^2
ZCLIN	0.017	0.9357	18.18	0.002	0.9721
ZCLIN-Na	0.040	0.75	14.71	0.004	0.9912

Elaboración propia.

Con los datos experimentales nuestro proceso de adsorción alcanza el equilibrio entre adsorbato y adsorbente, se ajustó para la cinética de pseudo primer orden y pseudo segundo orden, donde según las correlaciones halladas podemos concluir que el proceso mejor ajustable fue obtenido para el modelo de pseudo-segundo orden, indicando que para ambos casos la etapa determinante es la reacción de adsorción y no la transferencia de masa.

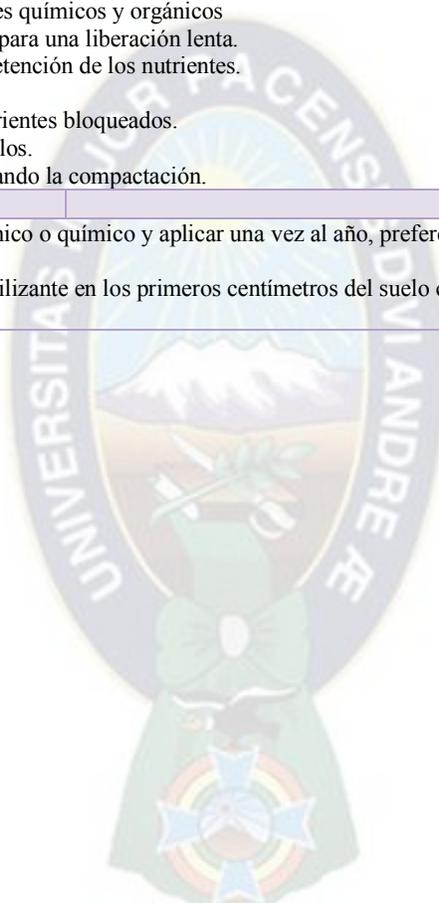
4.4 Zeolita Clinoptilolita

Con todos los experimentos realizados y datos obtenidos de la zeolita Clinoptilolita natural podemos realizar una tabla con las características físicas, químicas y mineralógicas como a continuación:

Tabla 19. Zeolita Clinoptilolita

Zeolita Clinoptilolita									
DESCRIPCIÓN									
Nombre del producto:	Zeolita Clinoptilolita								
Origen:	"La Calera", Yacimiento de la Fancesa en la comunidad Señor de Maica.								
Nombre químico:	Aluminosilicatos cálcico potásico magnésico hidratado								
CARACTERÍSTICAS MINERALÓGICAS3333339856									
Componente principal:	Mediante DRX, 90-95% de Clinoptilolita								
Otros componentes:	10 - 5% cuarzo y materia amorfa								
Dureza MOHS	2,0-3,0								
Color:	Marfil								
Olor:	Ninguno								
COMPOSICIÓN QUÍMICA	%SiO ₂	%Al ₂ O ₃	%CaO	%Fe ₂ O ₃	%K ₂ O	%MgO	%Na ₂ O	%LOI	Si/Al
	60.60	11.95	3.61	3.25	4.24	2.11	1.04	13.52	4.31

CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS	
Capacidad de intercambio catiónico (CIC):	1.43 meq-g/g
Porosidad:	38- 40 %
Diámetro de poro	3 – 5 Å
Densidad aparente:	0.85 g/cm ³
Estabilidad térmica:	< 300 °C
Solubilidad	Insoluble
Capacidad de adsorción de amonio	22.83 mg/g
BENEFICIOS	
<ul style="list-style-type: none"> ✓ Es compatible con fertilizantes químicos y orgánicos ✓ Atrapa el amonio en el suelo para una liberación lenta. ✓ Incrementa la capacidad de retención de los nutrientes. ✓ Nivelado el pH de los suelos. ✓ Facilita la asimilación de nutrientes bloqueados. ✓ Es ideal para todo tipo de suelos. ✓ Ayuda a corregir suelos, evitando la compactación. 	
RECOMENDACIONES	
<p>Mezclar con fertilizante ya sea de orgánico o químico y aplicar una vez al año, preferentemente antes de la siembra para todo tipo de suelos.</p> <p>Para la siembra aplicar junto con el fertilizante en los primeros centímetros del suelo cerca a la raíz.</p>	



CAPÍTULO V

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 Conclusiones

- La aplicación de diferentes métodos de caracterización (DRX, SEM, EDS e ICP) a la zeolita boliviana natural, procedente de los yacimientos ubicado en “La Calera - Sucre”, nos permitió determinar características mineralógicas y morfológicas, identificando en la misma que la fase mayoritaria de estas muestras naturales es la Clinoptilolita.
- Se logró cuantificar e identificar el mineral zeolítico de “La Calera – Sucre” el cual contiene un 90% de zeolita del tipo Clinoptilolita, un 5 % de cuarzo y 5% de materia amorfa.
- Se determinó la posición de los cationes intercambiables en la estructura, este resultado fue complementado con el análisis por EDS resultando tener un alto contenido de catión potasio K^+ y Ca^{2+} .
- Se determinó la capacidad de intercambio catiónico CIC, para la zeolita natural ZCLIN y la zeolita pre-tratada ZCLIN-Na, con valores de 1.43 [meq-g NH_4^+ /g] y 1.37 [meq-g NH_4^+ /g] respectivamente, lo cual nos indica que la zeolita natural ZCLIN tiene mayor CIC y su estructura estable para el intercambio, mientras la zeolita pre-tratada ZCLIN-Na presenta una leve inestabilidad en su estructura debido al tratamiento previo con HCl.
- Con las isotermas de adsorción de Freundlich y Langmuir se determinó que el comportamiento de adsorción de iones amonio sobre las zeolitas ZCLIN y ZCLIN-Na es favorable. Para ambas zeolitas el tipo de isoterma es la clásica del tipo I, solo ocurre una formación monocapa en la superficie del material zeolítico una vez saturada la superficie.

- Se determinó las variables para la cinética de adsorción de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden, en donde se observa un comportamiento que se ajusta más al modelo cinético de segundo orden en ambas zeolitas, indicando que para ambos casos la etapa determinante es la reacción de adsorción y no la transferencia de masa, sin embargo, es bueno aclarar que la zeolita pre-tratada adsorbe iones amonio en más corto tiempo lo que significa que su estructura tiene canales con sitios más móviles a diferencia de la zeolita pre-tratada.

5.2 Recomendaciones

- Se recomienda el uso de esta zeolita Clinoptilolita para aplicación en suelos ya que su capacidad de adsorción ayudaría en suelos con bajo CIC.
- Profundizar las investigaciones sobre la adsorción de NH_4^+ en materiales zeolíticos de Bolivia (para comparar); con el propósito de obtener un fertilizante portador de nitrógeno destinado no solo a la agricultura, sino, a diferentes campos industriales.
- Realizar estudios de desorción de la zeolita natural y pre-tratada, ya que, según los datos obtenidos, en la zeolita pre-tratada ocurre la adsorción en tiempo más corto y al llegar a la saturación es necesario verificar la desorción.

CAPÍTULO VI

7. BIBLIOGRAFÍA

Alvarado Ibarra, J., Sotelo Lerma, M., Meza Figueroa, D., Maubert Franco, M., & Paz Moreno, F. A. (2013). *Evaluación de la Potencialidad de una Chabasita Natural Mexicana en la Remoción de Plomo en Agua*. Ciudad de Mexico: Rev. Int. Ambient vol 29 No. 2.

Álvarez-Benedi, J., & Marinero, R. (2003). Caracterización de procesos acoplados de adsorción, transformación de N en suelos fertilizados con urea. *Estudios de la zona no saturada del suelo Vol. VI*, 185-192.

AR. Quispe, *. S. (2019). Mineralogical and crystallo-chemical characterization of bolivian natural zeolites. *Revista Boliviana de Bolivia*.

Blanco, M., & Zeballos, A. (2017). Zeolitas en Bolivia. *GMGA - Grupo de Mineralogía e Geoquímica Aplicada - <http://gmga.com.br>*, 11.

Bohn Hinrich, L. (1993). *Química del suelo*. México: Limusa.

Bolado Rodríguez, S., Alonso Gaité, M. A., & Álvarez-Benedi, J. (2003). Caracterización de procesos acoplados de adsorción, transformación y volatilización de nitrógeno en suelos fertilizados con urea. *Estudios de la Zona No Saturada del Suelo Vol. VI. J. Álvarez-Benedi y P. Marinero*, 185-192.

Bosch, P., & Schifter, I. (1997). La zeolita una piedra que hierve. *Fondo de Cultura Económica de Mexico*, 0- 73.

Breck, D. W. (1974). Zeolite Molecular Sieves. *Wiley Interscience. John W. & Sons, New York. USA*, 771.

Carlos A. Bascuñan, E. C. (2003). *Zeolitas naturales y sintéticas para las industrias petroquímicas y agropecuarias*. Mexico.

- Currao, A. (2014). Zeolite Atlas High Quality. *Understanding Zeolite Frameworks*, 0-65.
- D.A., H. (1994). Zeolites. En C. D.D., *Industrial minerals and rocks* (Vol. 6ta, págs. 1129-1158). Colorado: Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Inc., Littleton.
- Davis, M. E., & Lobo, R. F. (1992). Zeolite and molecular sieve synthesis. *Chem. Mater.*
- Dyver, A. (1988). *An Introduction to zeolite molecular sieves*. Estados Unidos: John Wiley and Sons Inc.
- Espinoza, Y., Olmos, J., & Hernandez, C. (2018). Zeolitas Naturales: Una alternativa para la Remediación Ambiental. *KnE Engineering, Conference Proceedings*, 728-735.
- Florencia, M. (2012). *Estudio de Zeolitas procedentes de depositos Argentinos*. La Plata, Argentina.
- García, J. E., Notorio del Pino, J. S., Gonzalés, M. M., Hernán, F., & Rodríguez, J. A. (2007). Zeolites in pyroclastic deposits in southeastern Tenerife (Canary Island). *Clays & clay minerals N° 41*, 483-494.
- Garrido, F. (1992). *Tesis Doctoral*. Madrid: Universidad Complutense de Madrid.
- Gaspard, M., Neveu, A., & Martin, G. (1983). Utilisation de la Clinoptilolite en potabilisation des eaux-élimination de Ion NH₄⁺ Water. 278-288.
- Giannetto, G., Montes, A., & Rodríguez-Fuentes, G. (2000). *Zeolitas. Características, propiedades y aplicaciones industriales*. Caracas: Edit. Innovación Tecnológica.
- Golden, M. A., Morris, R. V., Ming, D. W., Lauer, H. V., & Yang, S. V. (1993). Mineralogy of three slightly palagonitized basaltic tephra samples from the summit of Mauna Kea, Hawaii. *J. Geophys. Res* 98, 3401-3411.
- Gottardi, G. (1989). The genesis of zeolites. *Eur. J. Mineral*, 477-487.
- Granados Correa, F., Serrano Gómez, J., & Bonifacio Martínez, J. (2010). Síntesis y caracterización de materiales inorgánicos para ser empleados como adsorbentes de metales

- tóxicos y de interés nuclear. *Contribuciones del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares al avance de la Ciencia y la Tecnología en México*, 195-208.
- Gusenius, E. M. (1969). Beginnings of greatness in Swedish Chemistry (II) Axel Fredrick Cronstedt (1722 - 1765). *Kansas Academy of Science*, 476 - 485.
- Iijima, A. (1980). *Geology of Natural Zeolites and Zeolitic Rocks*. Nueva York: Pure And Apple. Chem Vol 52 pp 2115-2130.
- Inglezakis, V. J., Loizidou, M. M., & Grigoropoulou, H. P. (2004). Ion exchange studies on natural and modified zeolites and the concept of exchange site accessibility. *Journal of Colloid and Interface Science*, 570-576.
- Jiménez C., M. J. (2004). *Caracterización de minerales Zeolíticos Mexicanos*. Toluca, Mexico.
- Keith T, E. C., Thompson, J. M., & Mays, R. E. (1983). Selective concentration of cesium in analcime during hydrothermal alteration. *Yellowstone Park. Geoch. Cosmochim Acta* 47., 795-804.
- Landon, J. R. (1991). *Booker tropical soil manual: A handbook for soil survey and agricultural land evaluation in the tropics and subtropics*. New York: John Willey.
- Lobo, R. F. (2003). Introduction to the structural chemistry of zeolites. *Handbook of zeolite science and technology*, 65-89.
- Luciana R., M. (2015). *Retención de Zn, Cd y Pb por sólidos arcillosos*. La Plata: Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de La Plata.
- Ming, D. W., & Mumpton, F. A. (1993). Natural Zeolites, occurrence and properties. *International Committee on Natural Zeolites*, 623.
- Mustelier, J. L. (2008). *Geología, caracterización y aplicaciones de las rocas zeolíticas del complejo volcánico de Cabo de Gata (Almería)*. Madrid.

- Olguin, M. (2003). Zeolitas. Características y propiedades. *Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Departamento de Química*, 14p.
- Orozco, G., & Rizo, R. (1998). Depósitos de zeolitas naturales de Cuba. *Acta geológica hispánica. Vol. 33 N°1-4*, 335-349.
- Ostroumov, M., & Corona-Chavéz, P. (2003). Mineralogical study of mordenite from the Sierra Madre del Sur, southwestern, México. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas. N°2*, 133-138.
- Pe-Piper, G. (2000). Mode of occurrence, chemical variation and genesis of mordenite and associated zeolites from the morden area, Nova Scotia, Canadá. *Vol. 38*, 1215-1232.
- Pérez, D., Buxo, P., Maza, S., Mirabal, R., Ongay, M., & Ruiz, M. (1997). Depósitos de zeolitas. *Universidad de Barcelona. Fundacion Folch. Facultad de Geología.*, 333-341.
- Petrova, V. V., Badamgarav, D., Sokolova, A., & Serebrennikova, N. D. (1987). A new type of zeolites of volcanic-limnic origin (Southern Mongolia). *Lith. & Min. Resources*, 22, 373-391.
- Rose, R., Haase, D. L., & Arellano, E. (2004). Fertilizantes de entrega controlada: potencial para mejorar la productividad de la reforestación. *BOSQUE Vol. 25 #2*, 89.
- Roux, J., & Hamilton, D. (1976). Primary igneous analcite. An experimental study. *J. Petrol*, 244-257.
- Runping, H., J.Z, Han, P., Yuanfeng, W., Zhenhui, Z., & Mingsheng, T. (2009). Study of equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters about methylene blue adsorption onto natural zeolite. *Chemical Engineering*, 496-504.
- Satterfield, I. (1991). Intrinsic Kinetics of the Fischer-Tropsch Synthesis on a Cobalt Catalyst. *Energy and Fuels*, 168-173.
- Sequeira, E. A. (2007).

- Sherman, J. D. (2000). Synthetic zeolites and other microporous oxide molecular sieves. *PNAS*, 3471-3478.
- Sugiyama, K., & Takeuchi, Y. (1986). *New Developments in Zeolite Science and Technology* (Vol. 28). (Y. Murakami, A. Iijima, & J. W. Ward, Edits.) Tokyo: Elsevier.
- Treybal, R. E. (1997). Adsorción e Intercambio Iónico. En R. E. Treybal, *Operaciones de Transferencia de Masa* (pág. 707). Kingston: Mc-GRAW HILL.
- Tsitsishvili, G. V., Andronikashvili, T. G., Kirov, G. N., & Filizova, L. D. (1992). *Natural Zeolites*. Ellis Horwood Limited.
- Utada, M. (1980). Hydrothermal alterations related to igneous activity in Cretaceous and Neogene Formations in Japan. *Mining Geology Espec.*, 67-83.

CAPITULO VII

7. ANEXOS

ANEXO A: Medición y calibración del electrodo

- **Instrucciones generales**

1. Un pH/mV de iones, cualquiera de las líneas operadas o portátil.
2. Papel semilogarítmico grafica de 4 tiempos de preparación de las curvas de calibración cuando se utiliza el equipo en modo mv.
3. Un agitador magnético.
4. Ion amonio Cole-Parmer, electrodos combinados. Cat.No27502-03 Glass.

- **Soluciones Generales**

1. Agua desionizada o agua destilada para preparar soluciones estándar.
2. Para mantener un fondo constante de fuerza iónica presente en la solución preparar 5M de NaCl ISA, desde su propio laboratorio añadir 292 gramos de cloruro de sodio, grado reactivo a un matraz aforado de 1000 ml. Agitar el matraz para disolver el solido y llenar hasta la marca del matraz. Añadir 2ml de ISA para cada 100 ml de muestra.
3. Preparación de cloruro de amonio 0.1 M, añadir 5.34 gramos de cloruro de amonio de grado reactivo en un matraz y disolver con agua destilada.
4. Preparación de 1000 ppm de amonio, añadir 2.97 gramos de cloruro de amonio reactivo a un matraz de 1 litro, disolver y tapar frasco.

- **Preparación del electrodo**

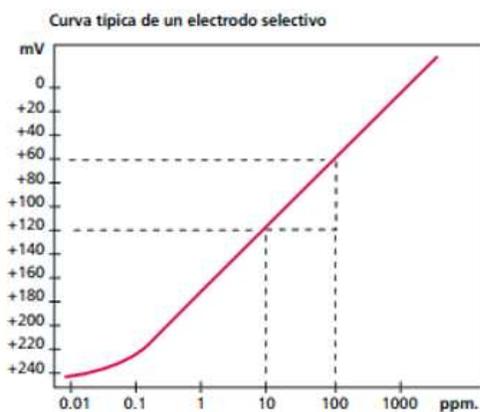
Retire el tapón de goma que cubre la punta del electrodo y la pieza de goma que cubre el orificio del llenado del electrodo de referencia. Rellene el electrodo de combinación con la solución de llenado, se suministra justo por debajo del orificio del llenado. Agitar suavemente el electrodo hacia abajo como un termómetro clínico, para eliminar las burbujas de aire que pudieran estar atrapadas detrás de la membrana de amonio.

Antes del primer uso, o después de almacenarlo por mucho tiempo, sumerja el electrodo de amonio en la norma durante 30 minutos, el electrodo estará listo para su uso.

Conectar el electrodo con la terminal (S) adecuado tal como recomienda por el fabricante en metros.

- **Verificación del funcionamiento del electrodo**

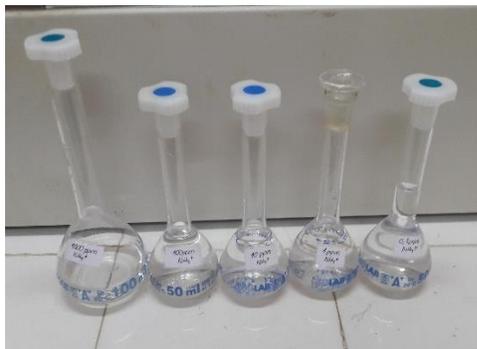
1. En un vaso de 150 ml añadir 100 ml de agua destilada y 2 ml de ISA, colocar el vaso precipitado en un agitador magnético y comenzar a agitar a una velocidad constante, después asegurarse de que el medidor está en modo mv, bajar la punta del electrodo en la solución.
2. Usando una pipeta añadir 1 ml de patrón amonio 0.1 M o 1000 ppm al vaso precipitado. Cuando la lectura es estable, registre la lectura en milivoltios.
3. Usando una pipeta de 10 ml de la norma utilizada (patrón) anteriormente, añadir al vaso precipitado. Cuando la lectura se estabilice registre la lectura en milivoltios.
4. Determinar la diferencia entre las lecturas del punto 2 y 3. Una diferencia de $56 \pm 2\text{mv}$ indica el funcionamiento correcto del electrodo. La pendiente se define como el cambio en el potencial.



Fuente: <https://www.equiposylaboratorio.com/>

- **Calibración**

1. Preparar soluciones de amonio estándar cuyas concentraciones varían por diez. Utilizar cualquiera de las soluciones patrón, ya se 0.1 M o 1000 ppm. Luego empezar a diluir.



Fuente propia

2. En un vaso de 150 ml, añadir 100 ml de la dilución menor de la norma y agitar a velocidad constante, bajar la punta del electrodo y asegurarse que el medidor está en modo concentración.
3. Ajustar el medidor a la concentración del estándar y fijar el valor en la memoria.
4. Enjuagar el electrodo con agua destilada y secar.
5. Realizar el punto 2, con todas las diluciones preparadas por norma, registrar en el medidor y fijar el valor en la memoria.

ANEXO B:

DOSIFICADORES ZEOLÍTICOS Y BARRERAS VIVAS EN COMBINACIÓN CON TECNOLOGÍAS ANCESTRALES PARA CULTIVOS AGRÍCOLAS EN MICAYA

* G. García, * A. Quispe, * I. Mamani, * P. Mamani, ^b N. Tirado

^a Instituto de Investigaciones Químicas, FCPN, UMSA

^b Instituto de Genética, Facultad de Medicina, UMSA



OBJETIVOS

Implementar un mecanismo de resiliencia al cambio climático en la componente de gestión territorial del suelo y producción agrícola a través de la aplicación de tecnologías ancestrales en diálogo de saberes con las tecnologías occidentales (dosificadores zeolíticos y barreras vivas) que apoyen a la producción de papas nativas, quinua, cañahua y hortalizas mejorando el acceso a alimentos en la Comunidad de Micaya.

El diseño metodológico consistió de lo siguiente:

T0	T1	T2	T3
T1	T0	T2	T3
T2	T3	T0	T1
T3	T0	T1	T0
T0 CAÑAHUA	T1 CAÑAHUA	T2 CAÑAHUA	T3 CAÑAHUA

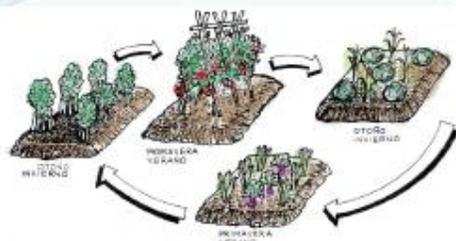
T0: BLANCO

T1: 375 Dosificador

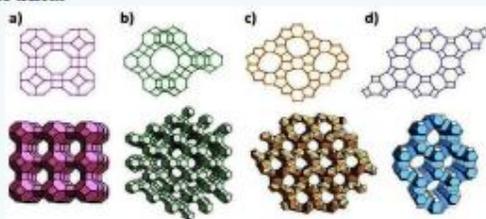
T2: 375 Dosificador + Tarwi Fijador

T3: 375 Dosificador + Tarwi Barrera

Esquema 1. Disposición de los tratamientos en parcelas demostrativas con aplicación de dosificadores zeolíticos y tarwi como barrera viva o fijador.



Esquema 2. Esquema de rotación de cultivos para el descanso de tierras



Esquema 3. Formas estructurales de algunas zeolitas, (a) tipo A, (b) tipo FAU, (c) tipo ZSM-5 y (d) tipo MOR (mordenita).

Schweizerische Eidgenossenschaft
Confédération suisse
Confederazione Svizzera
Confederaziun svizra

Embajada de Suiza

Cooperación Suiza en Bolivia

Con el apoyo de:

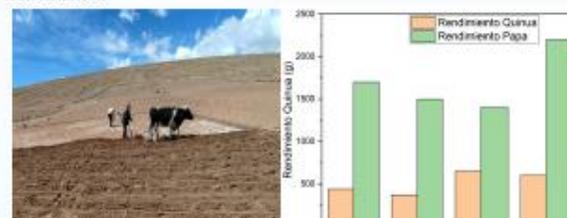
RESULTADOS

Entre los resultados encontrados:

Parcelas demostrativas para quinua y papa.

Se observaron mejoras en las variables agronómicas de las plantas de ambos cultivos (altura de planta, número de hojas, etc.) de los tratamientos con dosificadores zeolíticos y barreras vivas, esto en comparación con el blanco.

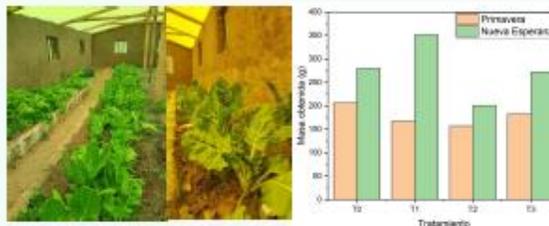
Asimismo, se evidenció un incremento en la producción de papa (20%) y quinua (25%) a través del uso combinado de estas tecnologías en parcelas demostrativas.



Esquema 4. (Izquierda) proceso de siembra de quinua (b) Rendimiento de quinua y de papa en parcelas demostrativas.

Invernaderos para hortalizas

Se emplearon dos invernaderos en la producción de acelgas en la comunidad de Micaya. Se realizó un tratamiento similar al de parcelas demostrativas con aplicación de dosificadores zeolíticos. El número de unidades productivas de la Comunidad de Micaya en cuanto a la producción de hortalizas producto de este estudio es de 1,82 kg en 19m² (0,0956 kg/m²), este valor comparado con el del municipio de Colquenchá es poco significativo (45000kg en 130000 m²) (0,3461 kg/m²). Pero cabe recalcar que la comunidad de Micaya al momento de realizar el cultivo de hortalizas no contaba con carpas solares para producir las hortalizas.



Esquema 5. (izquierda) Producción de acelgas en los invernaderos Primavera y Nueva Esperanza (derecha) rendimiento en la producción de acelgas en ambos invernaderos.



Esquema 6. (izquierda) Comunarios en proceso de cosecha de los productos agrícolas. (derecha) Quinua con uso de zeolitas y barreras vivas

Ejecutado por:



Lorena Juana Villca Pacheco
lorenitavillca.ing@gmail.com
71979199



MINISTERIO DE DESARROLLO PRODUCTIVO Y ECONOMÍA PLURAL



DIRECCIÓN DE DERECHO DE AUTOR Y DERECHOS CONEXOS
RESOLUCIÓN ADMINISTRATIVA NRO. 1-1498/2024
La Paz, 20 de mayo de 2024

VISTOS:

La solicitud de Inscripción de Derecho de Autor presentada en fecha 15 de mayo de 2024, por LORENA JUANA VILLCA PACHECO con C.I. N° 6848112 LP, con número de trámite DA 830/2024, señala la pretensión de inscripción del Proyecto de Grado titulado: "EVALUACION DEL PROCESO DE ADSORCIÓN DE IONES AMONIO SOBRE LA ZEOLITA TIPO CLINOPTILOLITA NATURAL Y PRE-TRATADA", cuyos datos y antecedentes se encuentran adjuntos y expresados en el Formulario de Declaración Jurada.

CONSIDERANDO:

Que, en observación al Artículo 4º del Decreto Supremo N° 27938 modificado parcialmente por el Decreto Supremo N° 28152 el "Servicio Nacional de Propiedad Intelectual SENAPI, administra en forma desconcentrada e integral el régimen de la Propiedad Intelectual en todos sus componentes, mediante una estricta observancia de los regímenes legales de la Propiedad Intelectual, de la vigilancia de su cumplimiento y de una efectiva protección de los derechos de exclusiva referidos a la propiedad industrial, al derecho de autor y derechos conexos; constituyéndose en la oficina nacional competente respecto de los tratados internacionales y acuerdos regionales suscritos por el país, así como de las normas y regímenes comunes que en materia de Propiedad Intelectual se han adoptado en el marco del proceso andino de integración".

Que, el Artículo 16º del Decreto Supremo N° 27938 establece "Como núcleo técnico y operativo del SENAPI funcionan las Direcciones Técnicas que son las encargadas de la evaluación y procesamiento de las solicitudes de derechos de propiedad intelectual, de conformidad a los distintos regímenes legales aplicables a cada área de gestión". En ese marco, la Dirección de Derecho de Autor y Derechos Conexos otorga registros con carácter declarativo sobre las obras del ingenio cualquiera que sea el género o forma de expresión, sin importar el mérito literario o artístico a través de la inscripción y la difusión, en cumplimiento a la Decisión 351 Régimen Común sobre Derecho de Autor y Derechos Conexos de la Comunidad Andina, Ley de Derecho de Autor N° 1322, Decreto Reglamentario N° 23907 y demás normativa vigente sobre la materia.

Que, la solicitud presentada cumple con: el Artículo 6º de la Ley N° 1322 de Derecho de Autor, el Artículo 26º inciso a) del Decreto Supremo N° 23907 Reglamento de la Ley de Derecho de Autor, y con el Artículo 4º de la Decisión 351 Régimen Común sobre Derecho de Autor y Derechos Conexos de la Comunidad Andina.

Que, de conformidad al Artículo 18º de la Ley N° 1322 de Derecho de Autor en concordancia con el Artículo 18º de la Decisión 351 Régimen Común sobre Derecho de Autor y Derechos Conexos de la Comunidad Andina, referentes a la duración de los Derechos Patrimoniales, los mismos establecen que: "la duración de la protección concedida por la presente ley será para toda la vida del autor y por 50 años después de su muerte, a favor de sus herederos, legatarios y cesionarios"

Que, se deja establecido en conformidad al Artículo 4º de la Ley N° 1322 de Derecho de Autor, y Artículo 7º de la Decisión 351 Régimen Común sobre Derecho de Autor y Derechos Conexos de la Comunidad Andina que: "...No son objeto de protección las ideas contenidas en las obras literarias, artísticas, o el contenido ideológico o técnico de las obras científicas ni su aprovechamiento industrial o comercial"

Que, el artículo 4, inciso e) de la ley N° 2341 de Procedimiento Administrativo, instituye que: "... en la relación de los particulares con la Administración Pública, se presume el principio de buena fe. La confianza, la cooperación y la lealtad en la actuación de los servidores públicos y de los



Oficina Central - La Paz
Av. Potosí, N° 378,
entre Cde. Uruguay y
C. Bustosillo (Banc.)
Telfs.: 2115306
2110206 - 2110251

Oficina - Santa Cruz
Av. Uruguay, Cde.
prolongación Quiroga,
N° 26, Edif. Bicentenario.
Telfs.: 3211732 - 72042936

Oficina - Cochabamba
Calle Bolivia, N° 131,
entre 16 de Julio y Antezana.
Telfs.: 4414103 - 72042957

Oficina - El Alto
Av. Juan Pablo II, N° 2560
Edif. Multicentro El Centro
Llta. Piso 2, Of. 58.
Zona 16 de Julio.
Telfs.: 2141101 - 72040229

Oficina - Chuquisaca
Calle Robinsons T. N° 386
casd. esq. Urubegallala,
Zona Parque Bolívar.
Telf.: 70068273

Oficina - Tarija
Av. La Paz, entre
Calle: Cde Trigo y Acarua
Edif. Santa Clara, N° 243.
Telf.: 72076286

Oficina - Oruro
Calle 6 de Octubre N° 5832,
entre Ayacucho
y Juanín, Galena Central,
Of. 14.
Telf.: 62207328

Oficina - Potosí
Av. Villazón entre calles
Wenceslao Alva y San Alberto,
Edif. AM. Salinas N° 242,
Primer Piso, Of. 11.
Telf.: 72076760

www.senapi.gob.bo



MINISTERIO DE DESARROLLO PRODUCTIVO Y ECONOMÍA PLURAL

ciudadanos ...", por lo que se presume la buena fe de los administrados respecto a las solicitudes de registro y la declaración jurada respecto a la originalidad de la obra.

POR TANTO:

El Director de Derecho de Autor y Derechos Conexos sin ingresar en mayores consideraciones de orden legal, en ejercicio de las atribuciones conferidas.

RESUELVE:

INSCRIBIR en el Registro de Tesis, Proyectos de Grado, Monografías y Otras Similares de la Dirección de Derecho de Autor y Derechos Conexos, el Proyecto de Grado titulado: **"EVALUACIÓN DEL PROCESO DE ADSORCIÓN DE IONES AMONIO SOBRE LA ZEOLITA TIPO CLINOPTILOLITA NATURAL Y PRE-TRATADA"** a favor de la autora y titular: **LORENA JUANA VILLCA PACHECO** con C.I. N° **6848112 LP** bajo el seudónimo **LORENITHA**, quedando amparado su derecho conforme a Ley, salvando el mejor derecho que terceras personas pudieren demostrar.

Regístrese, Comuníquese y Archívese.

CASA/In

Firmado Digitalmente por:
Servicio Nacional de Propiedad Intelectual - SENAPI
CARLOS ALBERTO GORUCO ARROYO
DIRECTOR DE DERECHO DE AUTOR Y DERECHOS CONEXOS
LA PAZ - BOLIVIA

Firma:



LbzA4Qp2Hj41E

PARA LA VALIDACIÓN DEL PRESENTE DOCUMENTO INGRESAR A LA PÁGINA WEB www.senapi.gob.bo/verificacion Y COLOCAR CÓDIGO DE VERIFICACIÓN O ESCANEAR CÓDIGO QR.



Oficina Central - La Paz
Av. Montes, N° 575,
entre Eze, Uruguay y
C. Batallón Illimani.
Telf.: 2115206
211026 - 211021

Oficina - Santa Cruz
Av. Uruguay, Calle
prolongación Quijano,
N° 29, Edif. Bicentenario.
Telf.: 310752 - 7304256

Oficina - Cochabamba
Calle Bolivia, N° 137,
entre 15 de Julio y Antezana.
Telf.: 414140 - 3204297

Oficina - El Alto
Av. Juan Pablo I, N° 2560
Edif. Multicentro El Ceibo
Cada. Piso 2, Of. 58.
Zona 18 de Julio.
Telf.: 241001 - 3204009

Oficina - Chiquitos
Calle Kilómetro 1, N° 366
calle vía, Uniónagüita,
Zona Parque Bolivia.
Telf.: 2006675

Oficina - Tarija
Av. La Paz, entre
Calle Ciri Trigo y Avana
Edif. Santa Clara, N° 243.
Telf.: 7205288

Oficina - Oruro
Calle 6 de Octubre, N° 5832,
entre Apaccho
y Junín, Galería Central,
Of. 14.
Telf.: 6720388

Oficina - Potosí
Av. Villazón entre calles
Wenceslao Alva y San Alberto,
Edif. AM Salinas N° 242,
Primer Piso, Of. 17.
Telf.: 7208840

www.senapi.gob.bo

