

Sorción de NH_4^+ y NH_3 en una toba zeolítica

Sorption of NH_4^+ and NH_3 in a zeolitic tuff

M. A. Galván-Gutiérrez^a, M. Cruz-Sánchez^{a,*}, J. Alcaraz-Cienfuegos^b, M.C. Salcedo-Luna^c

^a Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 42184, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México.

^b Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional Autónoma de México, 04510, Ciudad de México, México.

^c Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y a la Industria, Universidad Nacional Autónoma de México, 04510, Ciudad de México, México.

Resumen

En el presente trabajo de investigación se ha empleado una toba zeolítica constituida principalmente por clinoptilolita (66.9%) para realizar experimentos de sorción de NH_4^+ en soluciones acuosas a 25 °C y NH_3 en fase gaseosa a 40 °C. Previo a la sorción, se ha modificado la toba a su forma potásica y cálcica, respectivamente. La máxima sorción experimental de NH_4^+ en la toba natural fue de 0.1342 meq/g, en la toba potásica 0.1850 meq/g y en la toba cálcica 0.1793 meq/g. Los datos experimentales de sorción de NH_4^+ en la toba natural se ajustan a la isoterma de Freundlich, mientras que para la toba potásica y cálcica se ajustan a la isoterma de Langmuir. La cantidad máxima experimental retenida de NH_3 para la toba natural fue de 2.5190 mmol/g, para la toba potásica fue de 2.1196 mmol/g y para la toba cálcica 2.4842 mmol/g, en este caso, el modelo de adsorción que se ajustó mejor a los datos experimentales fue la isoterma de Freundlich.

Palabras Clave:

Sorción, amonio, amoniaco, clinoptilolita, isoterma.

Abstract

In the present research work, a zeolitic tuff consisting mainly of clinoptilolite (66.9%) has been used to carry out sorption experiments of NH_4^+ in aqueous solutions at 25 °C, and NH_3 in the gas phase at 40 °C. Prior to sorption, the tuff has been modified to its potassium and calcium form, respectively. The maximum experimental sorption of NH_4^+ in the natural tuff was 0.1342 meq/g, in the potassium tuff 0.1850 meq/g, and in the calcium tuff 0.1793 meq/g. The experimental data on NH_4^+ sorption in natural tuff fit the Freundlich isotherm, while for potassium and calcium tuff they fit the Langmuir isotherm. The maximum experimental amount of NH_3 retained for the natural tuff was 2.5190 mmol/g, for the potassium tuff it was 2.1196 mmol/g, and for the calcium tuff 2.4842 mmol/g, in this case, the adsorption model that best fit the experimental data was the Freundlich isotherm.

Keywords:

Sorption, ammonium, ammonia, clinoptilolite, isotherm.

1. Introducción

Dentro de los objetivos del programa de Desarrollo Sostenible para América Latina y el Caribe de las Naciones Unidas, se destaca el de garantizar la disponibilidad de agua mediante la gestión sostenible y su saneamiento, desafortunadamente existen diversas amenazas que comprometen el cumplimiento de este objetivo, entre ellas, la falta de inversión económica, el estrés hídrico derivado del cambio climático y diversas actividades antropogénicas que promueven la eutrofización tales como el uso de fertilizantes, descargas industriales y domésticas, entre otras (Organización de las Naciones Unidas, 2023).

La eutrofización es un proceso mediante el cual los sistemas acuáticos se enriquecen con nutrientes, tales como nitrógeno y fósforo (en algunas de sus formas iónicas tales como PO_4^{3-} , NH_4^+ , NO_3^- y NO_2^-), así como K^+ y materia orgánica, promoviendo el

crecimiento acelerado de algas y plantas que eventualmente afectan el equilibrio de los organismos acuáticos y por ende la calidad del agua (Ferreira *et al.*, 2011; Le Moal, 2019).

Aunque existen diversos factores que influyen en la eutrofización, se considera que los fertilizantes han contribuido significativamente en este proceso, particularmente porque se utilizan para incrementar la producción agrícola y satisfacer la demanda de productos del campo; de manera adversa, se han incrementado las afectaciones ambientales debido a su uso, por ejemplo: la degradación del suelo, disminución de la producción agrícola, contaminación del agua y el aire, entre otros (Lu y Tian, 2017).

A manera de ejemplo, se puede mencionar el caso de la urea $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, uno de los fertilizantes más utilizados a nivel global (Statista, 2023), cuya reacción de hidrólisis catalizada por la

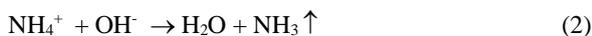
*Autor para la correspondencia: mcruz@uaeh.edu.mx

Correo electrónico: ga385822@uaeh.edu.mx (María de los Ángeles Galván-Gutiérrez), mcruz@uaeh.edu.mx (Misael Cruz-Sánchez), jorgec@unam.mx (Jorge Alcaraz-Cienfuegos), csalcedo@comunidad.unam.mx (María Cecilia Salcedo-Luna).

enzima ureasa se expresa como (Wani y Mir, 2020; Lasisi y Akinremi, 2020):



Una vez que se ha formado el ion NH_4^+ se puede establecer el siguiente equilibrio en la solución del suelo:



La velocidad de hidrólisis de la urea depende de su concentración y del contenido de agua en el suelo. El equilibrio entre el ion amonio (NH_4^+) y la molécula de amoniaco (NH_3) depende del pH, en soluciones con $\text{pH} < 9.2$ prevalece el ion amonio, mientras que a valores de $\text{pH} > 9.2$ prevalece el amoniaco (Takeno, 2005), siendo favorecida su evaporación hacia la atmósfera. De esta manera, las pérdidas por lixiviación de amonio y por la evaporación de amoniaco, no solo reducen el valor de los fertilizantes nitrogenados como la urea, sino que contribuyen a la perturbación de los recursos hídricos y el aire (Edwards *et al.*, 2023).

Actualmente se emplean diferentes métodos para remover tanto NH_4^+ como NH_3 en aguas residuales, lixiviados y descargas urbanas con la finalidad de mitigar sus efectos adversos en el ambiente, tales como adsorción, aeración, ósmosis inversa, precipitación de estruvita, tratamientos biológicos y fotocatalisis, siendo los procesos de adsorción en arcillas, zeolitas, materiales modificados, nanomateriales, carbón activado y el biocarbón los más promisorios en cuanto a alternativas de bajo costo (Gupta *et al.*, 2015; Han *et al.*, 2021; Salim *et al.*, 2021; Egyir *et al.*, 2022; Gillingham *et al.*, 2022).

Las zeolitas naturales corresponden a un grupo de minerales con más de sesenta especies que por su composición química se consideran como aluminosilicatos hidratados, con una estructura caracterizada por un conjunto de tetraedros enlazados a través de átomos de oxígeno; cada tetraedro contiene un átomo central de silicio [SiO_4], el cual puede ser reemplazado por sustitución isomórfica por átomos de aluminio [AlO_4] generando cargas eléctricas negativas y en consecuencia, un desequilibrio eléctrico en la red que tiende a ser balanceado por metales alcalinos o alcalinotérreos soportados electrostáticamente. El arreglo estructural de tetraedros puede dar origen a cavidades abiertas formando canales o jaulas suficientemente grandes como para contener no solo moléculas de agua, sino una gran variedad de iones y moléculas (Breck, 1984; Gottardi y Galli, 1985).

Las características fisicoquímicas de las zeolitas, tanto naturales como sintéticas, les han permitido ser utilizadas en una gran gama de aplicaciones tecnológicas de purificación, separación y catálisis debido a su composición química, estructura, área superficial, microporos y particularmente a su inocuidad al ambiente (Dehmani *et al.*, 2024; Lang *et al.*, 2024).

Dado que las zeolitas naturales son relativamente abundantes en la naturaleza, siendo analcima ($\text{Na}_{16}\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$), clinoptilolita ($(\text{Na},\text{K})_6\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$), mordenita ($\text{Na}_3\text{KCa}_2\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96} \cdot 28\text{H}_2\text{O}$), erionita ($\text{NaK}_2\text{MgCa}_{1.5}\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72} \cdot 28\text{H}_2\text{O}$), chabazita ($\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) y filipsita ($\text{K}_2(\text{Ca}_{0.5}, \text{Na})_4\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) variedades muy comunes (Gottardi y Galli, 1985), han recibido especial atención por su gran potencial para reducir los niveles de contaminación en diferentes ambientes, ya sea en estado natural, modificadas o combinadas (con carbón activado,

quitosano, acetato de celulosa, entre otros), por ejemplo en la separación de metales pesados (Cr, Fe, Mn, Cu, Cd, Ni, Pb, Zn) en agua o en suelos (Abdelwahab y Thabet, 2023; Senila y Cadar, 2024).

Las zeolitas naturales como clinoptilolita, han demostrado una excelente capacidad de retención de amonio permitiendo su utilización en la purificación de agua (Gupta *et al.*, 2015; Guida *et al.*, 2020; Muscarella *et al.*, 2021; Kannan y Parameswaran, 2021; Adam *et al.*, 2023), así como en la adsorción de amoniaco para limitar su volatilización hacia la atmósfera (Li *et al.*, 2010; Madrini *et al.*, 2016; Erdoğan y Ergürhan, 2024). Derivado de estas particularidades, este mineral se ha utilizado como complemento en el mejoramiento de las propiedades de los suelos al permitir la liberación controlada de amonio en los fertilizantes nitrogenados (Wang *et al.*, 2021; Cataldo *et al.*, 2021), destacando, por otra parte, su selectividad hacia algunos metales pesados (Pb, Cu, Zn, Cd, Ni, Cr y Co) presentes en agua (Velarde *et al.*, 2023).

El objetivo del presente trabajo de investigación fue evaluar la sorción del ion NH_4^+ en soluciones acuosas y NH_3 en fase gaseosa en una toba zeolítica sin modificar y modificada con K y Ca empleando las isoterms de adsorción de Langmuir y Freundlich para establecer su capacidad de recuperación o eliminación de estos compuestos en condiciones ideales.

2. Desarrollo experimental

2.1. Descripción del material y acondicionamiento

Para el trabajo de investigación se utilizaron muestras representativas de una toba de composición dacítica alterada a zeolitas proveniente del municipio de San Gabriel Chilac, en el sureste del Estado de Puebla (Cruz-Sánchez *et al.*, 2018). Las etapas de preparación de las muestras comprendieron la molienda de los fragmentos de roca en un mortero de alúmina y el tamizado de las partículas hasta alcanzar dimensiones comprendidas entre 0.54 y 0.86 mm de diámetro (entre los tamices de 20 y 30 mallas/in²).

Después de homogeneizar las muestras, se separaron en tres lotes para su tratamiento a 70 °C durante 4 h en: (a) agua desionizada, (b) en una solución de KCl 1 M y (c) en una solución de CaCl_2 1 M. La relación toba-solución fue de 50 g: 200 mL. En este caso, se utilizó una cuba ultrasónica marca Branson modelo 3510, programada para calentar a 70 °C las diferentes soluciones y mantener una agitación ultrasónica a intervalos de 15 min durante 4 h.

Al finalizar el tratamiento de cada lote, las muestras se filtraron usando papel Whatman No. 42, realizando lavados de las muestras con agua desionizada (conductividad eléctrica de 17 $\mu\text{S}/\text{cm}^2$) hasta que no se detectaron cloruros mediante una solución de AgNO_3 0.01 N (en donde fue necesario). Posteriormente, cada lote se llevó a sequedad a 110 °C durante 12 h, conservando las muestras en frascos de polietileno etiquetados como: TN (toba natural con tratamiento únicamente con agua desionizada), TK (toba modificada con KCl) y TCa (toba modificada con CaCl_2) (figuras 1 y 2).



Figura 1: Representación de las etapas para la preparación de las muestras.



Figura 2: Aspecto de toba empleada en los experimentos de sorción.

2.2. Caracterización del material

2.2.1. Composición química

La composición química de la toba natural (TN), modificada con K (TK) y con Ca (TCa) se determinó mediante fluorescencia de rayos X en un espectrómetro marca Rigaku, modelo ZSX Primus II, equipado con una lámpara de Rh como fuente primaria de rayos X y ventana de Be. Para el análisis de los elementos mayores se prepararon perlas de vidrio mediante la fusión de 0.8 g de muestra y 7.2 g de fundente ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ y LiBO_2 en relación 1:1) en crisoles de aleación Pt-Au (95-5) adicionando LiBr (250 g/L) como antiadherente y evaluando las pérdidas por calcinación a 950 °C. Los elementos traza se cuantificaron con el método de prensado en cera. El análisis cuantitativo de los elementos se determinó usando curvas de calibración estándar, validando el análisis con referencias geoquímicas internacionales.

2.2.2. Mineralogía

Los principales minerales presentes en la toba se definieron usando la técnica de difracción de rayos X (método de polvos), empleando un difractómetro marca Bruker, modelo D8 Advance, con radiación $\text{Cu K}\alpha$ 1.5406 Å monocromada con filtro de Ni, con rendija de divergencia de 0.681 mm, rendija de antidispersión de 5 mm, rendija del detector de 0.1 mm y detector lineal Lynx Eye con apertura de tres grados.

Los patrones de difracción se registraron a temperatura ambiente en el intervalo de $3^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ empleando un

tamaño de paso de 0.020° y una velocidad angular de 15 rpm. Las condiciones de operación del tubo de rayos X fueron de 40 kV y 40 mA. La identificación de los minerales se realizó con el método Hanawalt y el programa MATCH! versión 1.11j, comparando los datos experimentales con la base de datos JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

Para diferenciar el tipo de zeolitas presentes en la toba se realizó el tratamiento térmico de una serie de muestras en el intervalo de 100 a 800 °C durante 4 h en atmósfera de aire en una mufla marca Lindberg, de manera previa al análisis de difracción de rayos X.

2.2.3. Micromorfología y microanálisis

El análisis micromorfológico y químico puntual de cristales seleccionados se desarrolló en un microscopio electrónico de barrido marca ZEISS, modelo MA10, acoplado a un equipo de microanálisis por energía dispersiva de rayos X marca Bruker operado a 15 kV y 25 mA. Para su análisis, las muestras se depositaron en un portamuestras metálico empleando cinta de grafito como adhesivo y posteriormente fueron recubiertas con una dispersión de grafito para mejorar su conductividad eléctrica.

2.2.4. Área superficial y volumen de poros

Las características superficiales de la toba en su forma natural (TN), modificada con K (TK) y modificada con Ca (TCa) se determinaron mediante la isoterma de adsorción de N_2 a 77 K (-196 °C). Los datos se obtuvieron en condiciones estáticas, empleando N_2 líquido como sustancia criogénica, en un equipo de adsorción marca Quantachrome, modelo Autosorb 1C.

A partir de las isotermas de adsorción de N_2 experimentales se calculó el volumen total de poros mediante la regla de Gurtvish, el área superficial se estimó mediante la ecuación de Brunauer, Emmett y Teller (BET) y el volumen de microporos se evaluó con la ecuación de Dubinin-Radushkevich (Lowell y Shields, 1991). El volumen de mesoporos se estimó mediante la diferencia entre el volumen total de poros y el volumen de microporos.

2.2.5. Carga superficial

La carga eléctrica superficial de la toba (natural o modificada) se estableció a través de las diferencias de pH entre la muestra dispersa en agua y en una solución KCl 1 M, empleando una relación sólido-solución de 1 g - 2.5 mL. La diferencia entre el pH en KCl y el pH en H_2O es un indicador cualitativo de las cargas eléctricas superficiales presentes en las muestras.

Para estimar la densidad de carga superficial se preparó una solución de HCl 0.01 N, agregando 25 mL del ácido a 2 g de la toba (natural o modificada), dejando reaccionar el ácido durante 24 h bajo agitación a temperatura ambiente. Al término del tiempo de reacción, la suspensión fue filtrada y se valoró la solución de HCl residual. La diferencia de concentración entre la solución inicial de ácido y al final de la reacción, se asignó a los sitios básicos presentes en la toba (Duc *et al.*, 2005). Para la evaluación de los sitios ácidos se realizó el mismo procedimiento utilizando NaOH 0.01 N.

2.2.6. Capacidad Total de Intercambio

La capacidad total de intercambio catiónico de la toba (natural, modificada con K y modificada con Ca) se evaluó mediante la reacción de intercambio iónico de una solución de acetato de amonio 1 M a pH 7 en proporción 1 g: 25 mL, manteniendo la reacción en agitación durante 24 h a temperatura ambiente. Posteriormente, la suspensión se filtró a través de membranas de polietileno con diámetro de poro de 0.47 μm para analizar los iones desplazados por el ion NH_4^+ mediante análisis por espectrometría de emisión óptica en plasma inductivamente acoplado (AEO-ICP) en un Espectrómetro de Emisión Óptica marca Perkin-Elmer, modelo Optima 8300, empleando curvas de calibración estándar para Na, K, Mg y Ca en el intervalo de concentración de 0-25 mg/L.

2.3. Sorción de amonio

Para realizar los experimentos de sorción de amonio se utilizaron 0.5 g de muestra y 25 mL de una serie de soluciones de acetato de amonio cuyas concentraciones variaron desde 0.0016 N (28.8 mg/L) hasta 0.05 N (900 mg/L), colocando en una serie de tubos de ensayo la toba (natural o modificada) en contacto con las soluciones en un baño isotérmico a 25 °C durante 4 h, utilizando una cuba hidroneumática acoplada con un termostato marca Techne modelo Tempette Junior TE-8J. Una vez concluido el tiempo de reacción, se filtraron las soluciones inicialmente con papel filtro Whatman No. 42 y posteriormente se realizó un segundo filtrado a través de membranas de polietileno con diámetro de poro de 0.47 μm .

La determinación de amonio (NH_4^+) en las soluciones se realizó mediante espectrofotometría de absorción de radiación visible en un espectrofotómetro marca Spectronic modelo 20 Genesys, empleando el reactivo de Nessler y analizando a una longitud de onda de 410 nm. La concentración de amonio en las muestras se estableció a través de curvas de calibración estándar en el intervalo de concentración de 0 a 1 mg/L para el ion NH_4^+ (figura 3). La cantidad de amonio retenido en la toba (meq/g) se estimó mediante la diferencia de concentración entre las soluciones iniciales y las soluciones residuales después de haber reaccionado con la toba.

Los iones desplazados por el ion amonio se cuantificaron mediante la técnica de emisión óptica en plasma inductivamente acoplado (AEO-ICP), en un Espectrómetro de Emisión Óptica marca Perkin-Elmer, modelo Optima 8300, empleando curvas de calibración estándar en el intervalo de concentración de 0 a 25 mg/L para los elementos Na, K, Mg y Ca.

2.4. Sorción de amoniaco

La sorción de gas de amoniaco (NH_3) en la toba en su forma natural, modificada con K y modificada con Ca se realizó a una temperatura de 40 °C en condiciones estáticas, en un equipo de adsorción marca Quantachrome, modelo Autosorb 1C, empleando camisas de calentamiento para mantener la temperatura de adsorción constante.

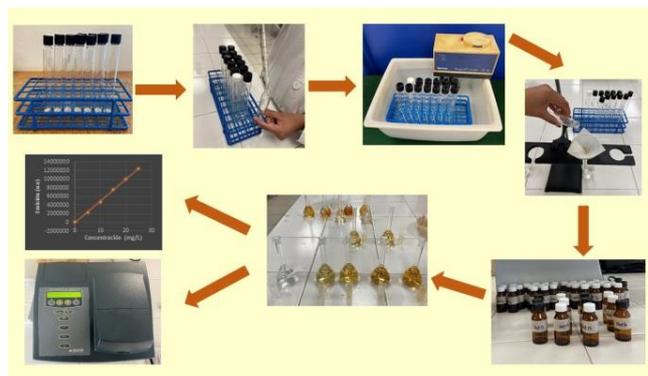


Figura 3: Etapas para los experimentos de sorción de amonio.

2.5. Modelos de adsorción

2.5.1. Isoterma de Langmuir

La isoterma de adsorción de Langmuir se emplea para describir la adsorción de moléculas sobre un adsorbente con sitios de adsorción energéticamente homogéneos. Una vez que se alcanza el equilibrio entre el adsorbente y el adsorbato, se desarrolla una monocapa con las moléculas del adsorbato sobre la superficie del adsorbente finalizando el proceso de adsorción. Es importante mencionar que en este modelo no se considera la interacción entre las moléculas del adsorbato (Lowell y Shields, 1991).

La isoterma de adsorción de Langmuir se representa mediante la siguiente expresión (Langmuir, 1918):

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

donde C_e es la concentración del adsorbato en el equilibrio (meq/L), q_e es la cantidad del adsorbato adsorbido en el equilibrio por gramo de adsorbente (meq/g), q_m es la máxima capacidad de cobertura del adsorbente con una monocapa del adsorbato (meq/g) y K_L es la constante de Langmuir (L/meq).

La ecuación de Langmuir se puede representar en su forma lineal como:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (4)$$

La representación gráfica de C_e/q_e contra C_e y la correspondiente regresión lineal de los datos experimentales permite calcular los valores de q_m y K_L a partir de la ordenada y de la pendiente correspondiente.

Una vez que se han definido K_L y q_m se puede estimar el factor de separación o parámetro de equilibrio R_L mediante la expresión:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (5)$$

donde C_0 es la concentración inicial del adsorbato (meq/L) y K_L la constante de Langmuir, siendo $R_L > 1$ si la adsorción es desfavorable, $R_L < 1$ indica que la adsorción es favorable, $R_L = 1$ cuando la isoterma es lineal y $R_L = 0$ cuando la adsorción es irreversible.

2.5.2. Isoterma de Freundlich

La isoterma de adsorción de Freundlich (Freundlich, 1907; Freundlich y Heller, 1939) se aplica en aquellos casos donde la adsorción se desarrolla en adsorbentes con superficies energéticamente heterogéneas y en consecuencia la adsorción no concluye con la formación de una monocapa, sino después de presentarse la adsorción de múltiples capas debido a la interacción entre las moléculas del adsorbato. La expresión de la isoterma de Freundlich es la siguiente:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (6)$$

Donde K_F es la constante de la isoterma de Freundlich (meq/g), C_e es la concentración del adsorbato en el equilibrio (meq/L), q_e es la cantidad de adsorbato retenido por el adsorbente en el equilibrio (meq/g) y $1/n$ es el parámetro de heterogeneidad, donde el valor de n se encuentra comprendido entre uno y diez para un proceso de adsorción favorable. La forma lineal de la isoterma de Freundlich se expresa como:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (7)$$

La representación gráfica de $\ln q_e$ contra $\ln C_e$ y la corrección de los datos experimentales mediante regresión lineal permite estimar los valores de K_F y $1/n$ a través de la ordenada y de la pendiente de la recta, respectivamente.

El análisis de los datos experimentales de sorción de amonio y amoniaco se realizó empleando las ecuaciones de adsorción (3) y (6) aplicando un modelo de ajuste no lineal usando algoritmos de minimización de Levenberg-Marquart (Christensen, 1996). La validación de los modelos de adsorción empleados en este trabajo de investigación se realizó a través del coeficiente de determinación R^2 expresado como (Revellame *et al.*, 2020):

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad (8)$$

y el parámetro chi cuadrada χ^2 definido como:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(y_i - \hat{y}_i)^2}{\hat{y}_i} \quad (9)$$

asumiendo como el mejor modelo de adsorción aquel que presentó una menor dispersión de los datos experimentales.

3. Resultados y discusión

3.1. Composición química de la toba

La composición química de la toba natural, modificada con K y modificada con Ca se indica en la tabla 1. De acuerdo con la abundancia relativa de los elementos mayores destacan los óxidos SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O y CaO , en tanto que en los elementos traza Rb, Sr, Ba, Y, Zr y Zn son los de mayor concentración. Considerando la clasificación de las muestras en el diagrama de TAS (Total Alkali -Silica) (Le Bas y Streckeisen, 1991), la toba natural y modificada con Ca presentan una composición dacítica, mientras que la toba modificada con K se clasifica como traquidacítica, como consecuencia del aumento en la concentración de K después de la modificación (incrementando de 2.89% en la toba natural a 8.37% en su forma potásica). La modificación de la toba natural hacia la forma cálcica presentó un incremento muy ligero en la concentración de Ca (de 2.69%

a 2.91%). Las pérdidas por calcinación (PPC), relacionadas en este caso a la presencia de compuestos volátiles en la toba y particularmente de agua, disminuyeron desde 13.89% en la toba natural, a 11.6% en la toba cálcica y 10.05% en la toba potásica, como consecuencia del cambio en la población de iones.

Tabla 1: Composición química de las muestras TN (toba natural), TK (toba potásica) y TCa (toba cálcica), siendo PPC* las pérdidas por calcinación.

Óxidos mayores (%peso)	TN	TK	TCa
SiO_2	64.5	66.27	67.23
TiO_2	0.08	0.07	0.08
Al_2O_3	12.88	12.64	12.71
Fe_2O_3	1.65	1.44	1.44
MnO	0.05	0.03	0.05
MgO	0.82	0.44	0.64
CaO	2.69	0.39	2.91
Na_2O	0.52	0.26	0.52
K_2O	2.89	8.37	3.23
P_2O_5	0.03	0.03	0.03
PPC*	13.89	10.05	11.16
Elementos traza (mg/Kg)			
Rb	172	95	143
Sr	898	105	599
Ba	433	123	401
Y	82	68	132
Zr	240	153	193
Nb	27	26	27
V	5	3	3
Cr	3	23	15
Co	5	4	<4
Ni	9	7	8
Cu	7	7	6
Zn	106	94	91
Th	22	21	20
Pb	34	31	48

3.2. Mineralogía

Los análisis de difracción de rayos X para la toba natural permitieron identificar clinoptilolita $\text{Na}_{2.88}\text{K}_{0.37}\text{Mg}_{0.80}\text{Ca}_{0.84}\text{Ba}_{0.15}(\text{Al}_{6.84}\text{Si}_{29.16})\text{O}_{72} \cdot \text{H}_2\text{O}$ con número de archivo JCPDF 80-0464, isoestructural con heulandita $\text{Ca}_{0.6}\text{Al}_{2.4}\text{Si}_{6.60}\text{O}_{18}(\text{H}_2\text{O})_{4.77}$ con número de archivo JCPDF 73-0286, anortita $\text{Na}_{0.25}\text{Ca}_{0.71}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ con número de archivo JCPDF 78-2330 y cuarzo SiO_2 con número de archivo JCPDF 5-0490 (figura 4).

Para discriminar entre las zeolitas clinoptilolita y heulandita se realizó el tratamiento térmico de la toba en el intervalo de temperaturas comprendido entre 100°C y 800°C, presentándose el

colapso de la estructura zeolítica hacia los 800°C (figura 5), lo cual es superior a la temperatura del colapso estructural de heulandita que se presenta hacia los 400°C, validando la presencia de clinoptilolita como fase zeolítica mayoritaria (Mumpton, 1960; Alietti, 1972; Boles, 1972).

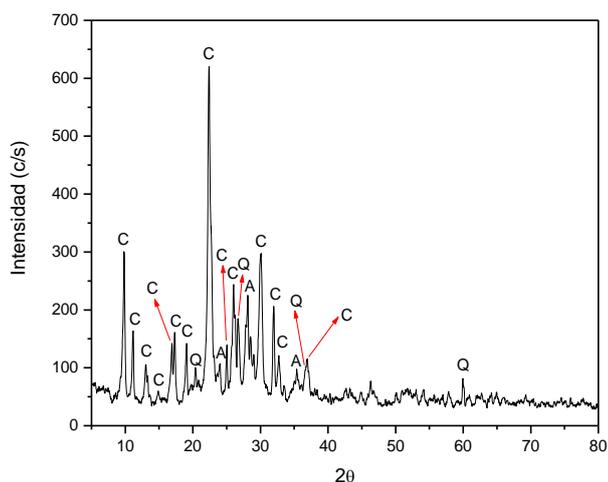


Figura 4. Patrón de difracción de rayos X característico para la toba natural, se indican las reflexiones para las principales fases cristalinas identificadas: clinoptilolita (C), anortita (A) y cuarzo (Q).

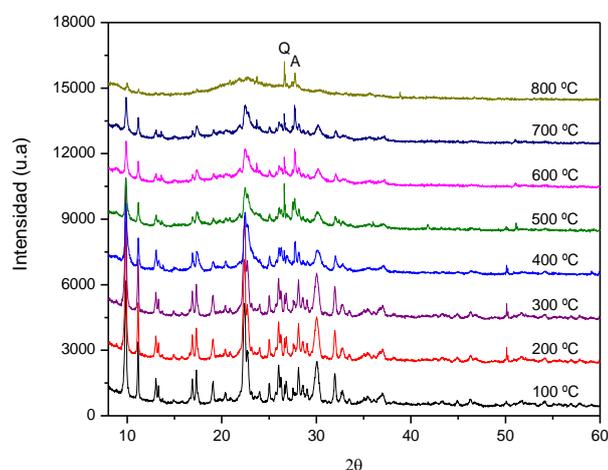


Figura 5. Evolución térmica de la toba natural y colapso de la estructura cristalina de la fase zeolítica hacia 800 °C, se aprecian débiles reflexiones para cuarzo (Q) y anortita (A) como fases más estables térmicamente.

La estimación de la abundancia relativa de las principales fases cristalinas determinadas por difracción de rayos X se realizó mediante la relación de intensidades relativas RIR (Hubbard y Snyder, 1988; Chipera y Bish, 1995; Hillier, 2000; Zhou *et al.*, 2018) con el programa Match!, estableciéndose un predominio de clinoptilolita 66.9%, seguida de anortita 28.5% y cuarzo 4.6%. Aclarando que no se estimaron fases minoritarias no detectadas por la técnica, así como el vidrio volcánico.

La comparación de los patrones de difracción de rayos X para las muestras tanto en su forma natural (TN), como modificadas con potasio (TK) y con calcio (TCa), no revelan alguna modificación estructural de clinoptilolita bajo los tratamientos de modificación hidrotérmica (figura 6).

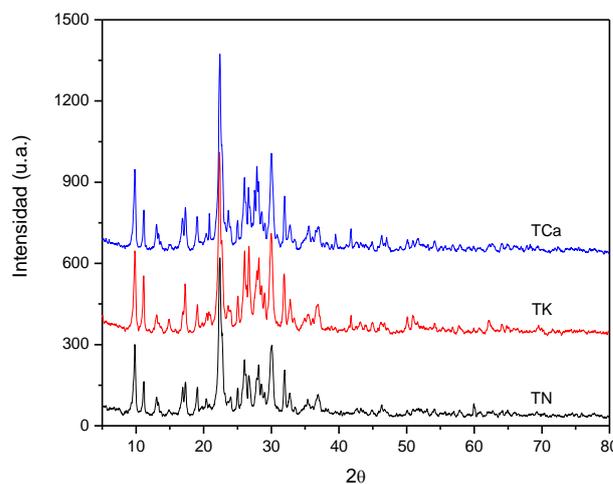


Figura 6. Comparación entre los patrones de difracción de rayos X para la toba natural (TN), modificada con potasio (TK) y modificada con calcio (TCa).

3.3. Micromorfología y microanálisis

Las micrografías correspondientes a las muestras permitieron observar cristales laminares y prismáticos de clinoptilolita con dimensiones comprendidas desde 1 μm hasta más de 10 μm, que coexisten con material amorfo e incluso con vidrio volcánico, a partir del cual se desarrollan los cristales de zeolitas (figuras 7 y 8). De acuerdo con los microanálisis de emisión de energía dispersiva de rayos X se definieron las composiciones químicas características de las celdas unitarias anhidras para clinoptilolita natural $\text{Na}_{0.972}\text{K}_{1.427}\text{Ca}_{1.778}\text{Al}_{6.371}\text{Si}_{28.283}\text{O}_{72}$ con un error de balance %E de 6.98% (Gottardi y Galli, 1985). Para clinoptilolita modificada con K: $\text{Na}_{1.079}\text{K}_{4.333}\text{Ca}_{0.245}\text{Al}_{5.447}\text{Si}_{29.039}\text{O}_{72}$ con %E de -7.70% y para clinoptilolita modificada con Ca: $\text{Na}_{0.401}\text{K}_{1.893}\text{Ca}_{2.401}\text{Al}_{6.97}\text{Si}_{27.499}\text{O}_{72}$ con %E de -1.77%.

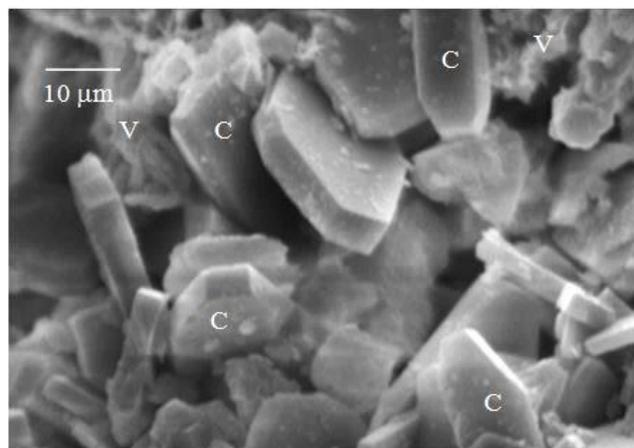


Figura 7. Micrografía donde se observa una matriz vítrea (V) sobre la cual se desarrollan cristales laminares y prismáticos de clinoptilolita natural (C). (4000X, 15 kV, 25 mA, alto vacío).

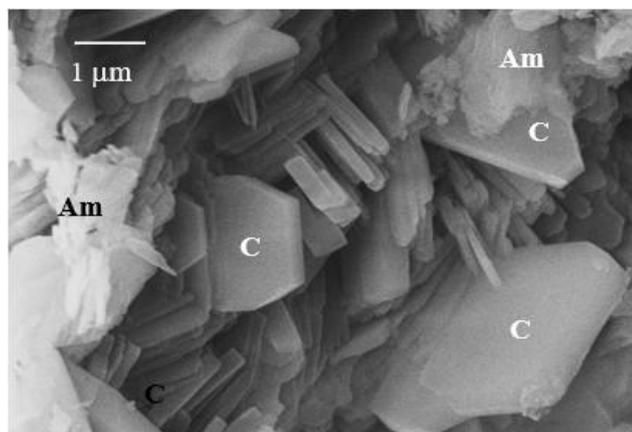


Figura 8. Cristales laminares y prismáticos de clinoptilolita natural (C) coexistiendo con material amorfo o vidrio parcialmente disuelto (AM). (5000X, 15 kV, 25 mA, alto vacío).

3.4. Área superficial y propiedades de superficie

La evaluación de las características superficiales de la toba natural y modificada se indican en la tabla 2. El área superficial presentó una ligera variación de 20.26 m²/g para TN, 18.13 m²/g para TK y 20.32 m²/g para TCa, predominando en todos los casos el volumen de mesoporos (0.1052 cm³/g para TN, 0.1045 cm³/g para TK y 0.0856 cm³/g para TCa) sobre el volumen de microporos. Destaca el predominio de cargas eléctricas negativas en la superficie de la toba natural, así como en las muestras modificadas, siendo 0.2298 meq/g para TN, 0.1898 meq/g para TK y 0.2043 meq/g para TCa.

Tabla 2. Características superficiales de la toba natural y modificada.

Parámetro	TN	TK	TCa
Área superficial (m ² /g)	20.26	18.13	20.32
Volumen total de poros (cm ³ /g)	0.1126	0.1103	0.0906
Volumen de mesoporos (cm ³ /g)	0.1052	0.1045	0.0856
Volumen de microporos (cm ³ /g)	0.0074	0.0058	0.0050
Carga eléctrica total	-0.68	-0.41	-0.65
Concentración de sitios básicos (meq/g)	0.2298	0.1898	0.2043
Concentración de sitios ácidos (meq/g)	0.0014	0.0013	0.0014

3.5. Capacidad total de intercambio catiónico

La capacidad total de intercambio catiónico evaluada para las diferentes muestras indica que en la toba natural los principales cationes intercambiables son Ca, Na y K; el catión K en la toba modificada con potasio, así como Ca y K en la toba cálcica (tabla 3). De esta manera, se puede mencionar que el cambio en la concentración de iones en clinoptilolita se ha producido bajo las modificaciones desarrolladas en el trabajo de investigación, presentándose un ligero cambio en los iones entre la toba natural y la modificada con calcio, siendo en ambos casos el ion Ca el catión dominante en clinoptilolita.

Tabla 3: Capacidad total de intercambio catiónico.

Catión (meq/g)	TN	TK	TCa
Na	0.2554	0.1204	0.1444
K	0.2427	0.8113	0.2163
Mg	0.0542	0.0291	0.0468
Ca	0.4855	0.0496	0.4190
Total (meq/g)	1.0378	1.0104	0.8265

La estructura de clinoptilolita (figura 9) se caracteriza por presentar como unidades primarias tetraedros de [SiO₄] donde los átomos de Al pueden sustituir al Si para formar tetraedros [AlO₄]⁻ que incorporan una carga negativa a la estructura, de acuerdo con la regla de Loewenstein (1954), siendo necesaria la presencia de cationes (que se distinguen por ser intercambiables), para balancear las cargas eléctricas superficiales. En su forma natural los cationes más comunes son Na, K, Ca y Mg, que coordinados con moléculas de agua se colocan en sitios específicos en la estructura zeolítica (Smyth *et al.*, 1990).

Clinoptilolita posee cuatro sitios catiónicos definidos en tres tipos de canales estructurales denominados canales A (limitados por anillos de diez tetraedros paralelos al eje z), canales B (limitados por anillos de ocho tetraedros paralelos al eje z y paralelos al canal A) y canales C (formados por anillos de ocho tetraedros paralelos al eje x y transversales al eje z). Debido a las características de los metales alcalinos y alcalinotérreos soportados electrostáticamente en la estructura, algunos sitios no se ocupan totalmente por razones estéricas y de coordinación (Armbruster, 1993; Smyth *et al.*, 1990), limitando el intercambio iónico de Na, K, Mg y Ca por otros iones, y en consecuencia, desarrollándose selectividad iónica hacia algunos metales. De aquí que en este trabajo sea posible observar una mayor selectividad hacia el catión K, respecto de Ca, que presenta un intercambio iónico limitado bajo las condiciones experimentales.

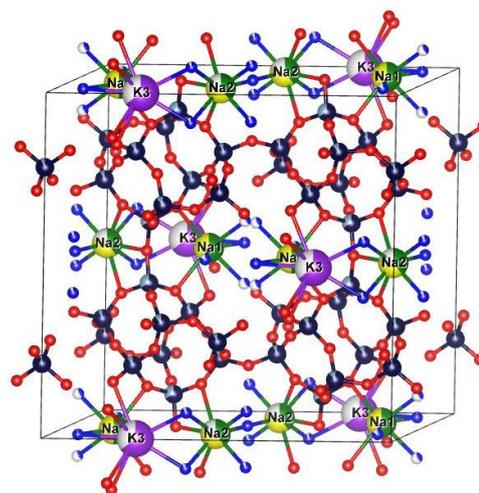


Figura 9: Representación de la celda unitaria de clinoptilolita respecto del eje z (el eje x es horizontal y el eje y es vertical), se ilustran los átomos de Si (esferas negras), Al sustituyendo a silicio (esferas negras con bandas grises) y los cationes como Na (esferas verdes), Ca (esferas amarillas) y K (esferas moradas). Los átomos de oxígeno se representan como esferas rojas y las moléculas de agua como esferas azules (Momma e Izumi, 2011; Downs y Hall-Wallace, 2003; American Mineralogist Crystal Structure Data Base, 2023).

3.6. Sorción de NH_4^+

El mecanismo para la sorción del ion NH_4^+ en la toba y particularmente en clinoptilolita (dado que cuarzo y anortita no contribuyen de manera significativa en este proceso) es el intercambio iónico entre la fase zeolítica y el catión en solución acuosa, que puede representarse como:



donde Clin representa a clinoptilolita y asumiendo que la reacción de intercambio iónico es totalmente efectiva.

La máxima cantidad experimental de NH_4^+ retenida en la toba natural fue de 0.1342 meq/g (2.4209 mg/g), la cual es congruente con el valor de máxima cobertura de monocapa estimado mediante la isoterma de Langmuir que es de 0.13867 meq/g (tabla 4), con un valor del parámetro de heterogeneidad de Freundlich n de 2.46721 (tabla 5), lo cual indica que el proceso de sorción en la toba es favorable. La isoterma experimental de sorción de amonio y ajustada a los modelos de adsorción de Langmuir y Freundlich se aprecia en la figura 10, de acuerdo con los parámetros de R^2 y χ^2 los datos experimentales son mejor representados por la isoterma de Freundlich (figura 10, tablas 4 y 5). Durante la captura de amonio por la toba natural, se presenta el intercambio de este catión por Na, K y Ca que son desplazados desde la estructura de clinoptilolita hacia la solución (figura 11). Se considera que el intercambio iónico en la fase zeolítica es limitado e inferior su capacidad total de intercambio catiónico (tabla 3).

En el caso de la toba modificada con K se observó una retención experimental de NH_4^+ de 0.1850 meq/g (3.3374 mg/g) y de acuerdo con la isoterma de Langmuir, el volumen de cobertura de monocapa es 0.19473 meq/g (tabla 4) con un parámetro de heterogeneidad de Freundlich n de 6.89349 (tabla 5), indicando que el proceso es favorecido bajo las condiciones experimentales. La isoterma experimental de sorción de amonio (figura 12) presenta un mejor ajuste al modelo de adsorción de Langmuir (tablas 4 y 5), donde NH_4^+ reemplaza principalmente a K (figura 13).

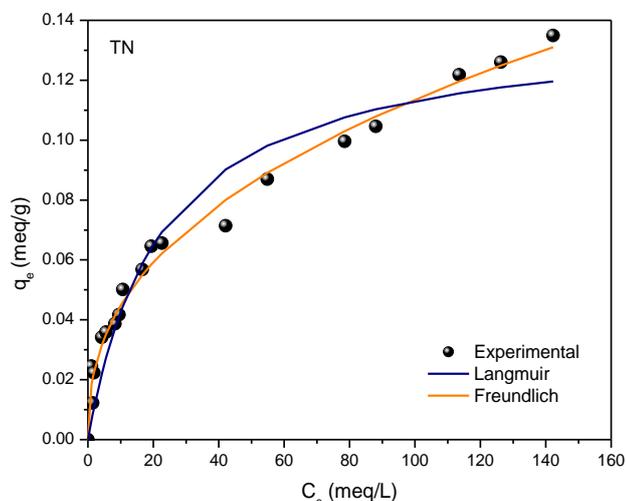


Figura 10: Isoterma de sorción de NH_4^+ en la toba natural, se indican los datos experimentales y ajustados a los modelos de Langmuir y Freundlich.

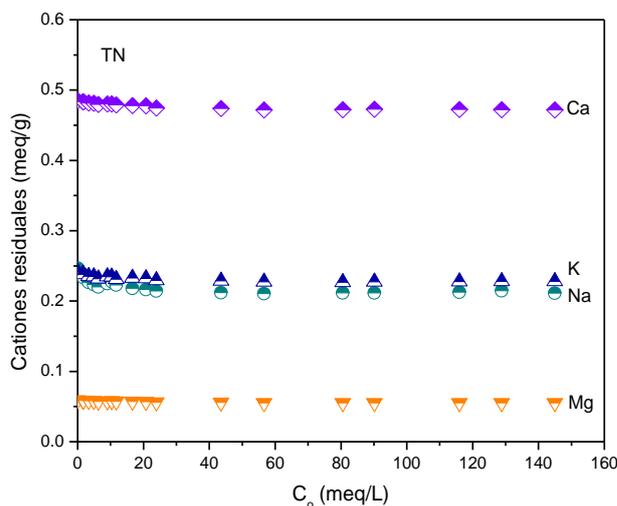


Figura 11. Variación de la concentración de cationes en la toba natural bajo la sorción de amonio.

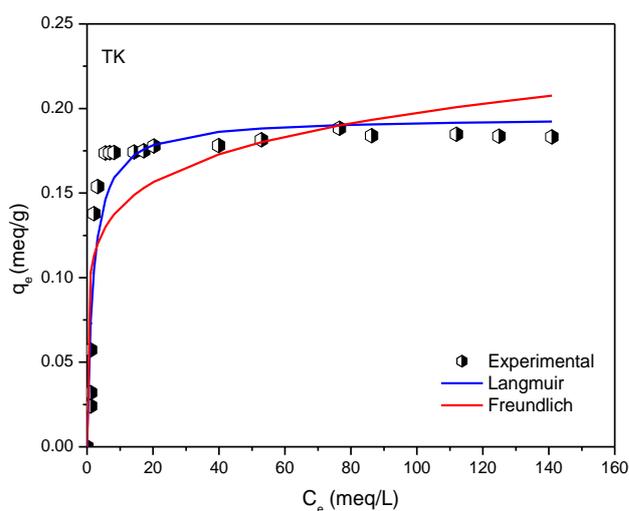


Figura 12. Isoterma de sorción de NH_4^+ en la toba modificada con K, se indican los datos experimentales y ajustados a los modelos de Langmuir y Freundlich.

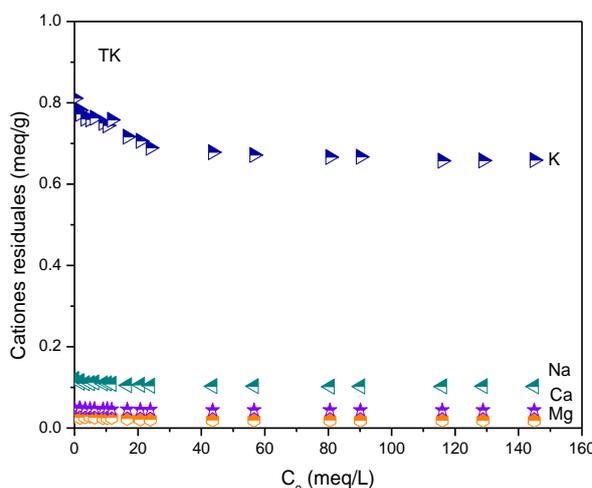


Figura 13: Variación de la concentración de cationes en la toba modificada con potasio bajo la sorción de amonio.

En la toba modificada con Ca, la cantidad máxima experimental capturada de amonio es 0.1793 meq/g (3.2345 mg/g), mientras que la capacidad máxima de monocapa de Langmuir (tabla 4) es de 0.20303 meq/g, con un parámetro de heterogeneidad de Freundlich n de 3.4189 (tabla 5), indicando que la sorción de amonio en la toba cálcica es un proceso favorable. La isoterma experimental de sorción de NH_4^+ se ajusta mejor al modelo de Langmuir (figura 14, tablas 4 y 5) con Ca y K como los principales cationes reemplazados durante el intercambio iónico (figura 15).

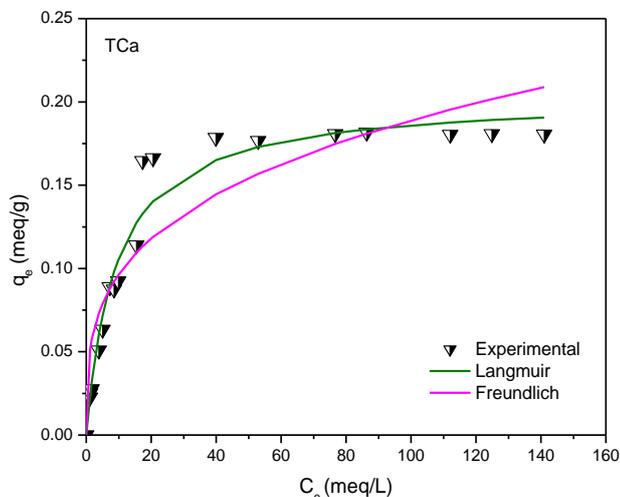


Figura 14. Isoterma de sorción de NH_4^+ en la toba modificada con Ca, se indican los datos experimentales y ajustados a los modelos de Langmuir y Freundlich.

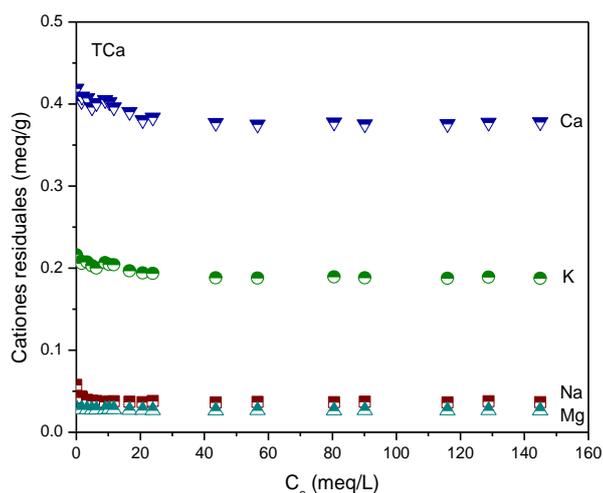


Figura 15. Variación de la concentración de cationes en la toba modificada con calcio bajo la sorción de amonio.

Tabla 4. Parámetros estimados para la sorción de NH_4^+ a 25 °C mediante la isoterma de Langmuir y regresión no lineal.

Muestra	q_m (meq/g)	K_L (L/meq)	χ^2	R^2
TN	0.13867	0.04417	0.0001	0.94182
TK	0.19473	0.54164	0.0004	0.88756
TCa	0.20303	0.10888	0.0001	0.9660

Tabla 5. Parámetros de Freundlich para la sorción de NH_4^+ a 25°C estimados mediante regresión no lineal.

Muestra	K_F (meq/g)	n	χ^2	R^2
TN	0.01757	2.46721	0.00002	0.98888
TK	0.10124	6.89349	0.00134	0.68245
TCa	0.04913	3.4189	0.00066	0.86165

De acuerdo con la evaluación del factor de separación de Langmuir R_L respecto de la concentración inicial de las soluciones de amonio (figura 16) se considera que el proceso de captura de NH_4^+ por la toba natural, modificada con K y modificada con Ca, con clinoptilolita como mineral responsable de esta propiedad, es un proceso favorable que depende de la concentración de las soluciones de amonio, encontrándose los valores de R_L en el intervalo entre cero y uno. Destacando que aunque se observa que la sorción es favorable en los diferentes casos, es limitada e inferior a la capacidad total de intercambio catiónico, donde la selectividad por NH_4^+ disminuye en el siguiente orden: $\text{TK} > \text{TCa} > \text{TN}$, siendo la toba potásica más eficiente para capturar este ion.

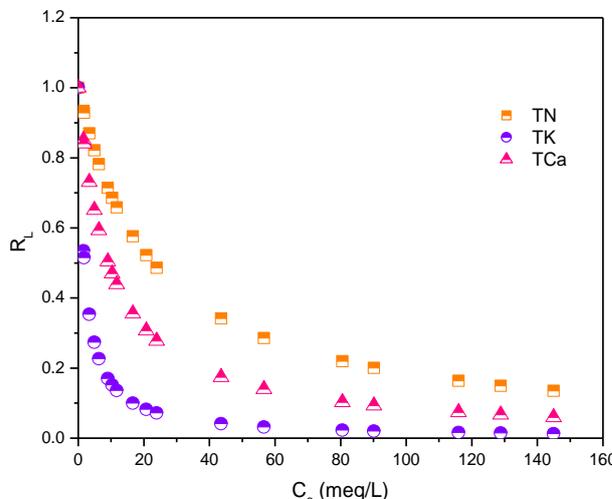


Figura 16. Comparación del factor de separación de amonio a 25 °C en la toba natural, modificada con K y modificada con Ca respecto de la concentración inicial de las soluciones de amonio (C_o).

3.7. Sorción de NH_3

La sorción de las moléculas de amoniaco por la toba natural, modificada con K y con Ca se realiza mediante la adsorción, donde las interacciones electrostáticas en sitios de carga positiva o desarrollo de enlaces por puentes de hidrógeno (dadas las características de NH_3) permiten su captura. En este caso, las isotermas experimentales de sorción se ajustan al modelo de adsorción de Freundlich (figuras 17, 18 y 19), indicando que la adsorción de NH_3 no concluye al formarse una monocapa sobre el adsorbente (la toba), sino que se depositan múltiples capas de la molécula sobre la superficie.

Las cantidades máximas de adsorción de amoniaco experimentales a 40 °C son: para la toba natural 2.5190 mmol/g, modificada con potasio 2.1196 mmol/g y para la toba cálcica 2.4842 mmol/g, con valores de la capacidad máxima de monocapa de Langmuir de 2.58124 mmol/g; 2.14349 mmol/g y 2.48053 mmol/g, respectivamente (tabla 6), siendo el parámetro de heterogeneidad de Freundlich n de 4.31083 para la toba natural, 4.56382 para la toba modificada con potasio y 4.45497 para la toba cálcica (tabla 7), lo cual refleja que la adsorción de NH₃ en la toba es favorable y que es viable su captura en este tipo de materiales. De acuerdo con lo observado, la capacidad de sorción de amoniaco en la toba disminuye en el siguiente orden: TN>TCa>TK, donde el ion Ca²⁺ soportado en la estructura de clinoptilolita podría jugar un rol importante para este proceso.

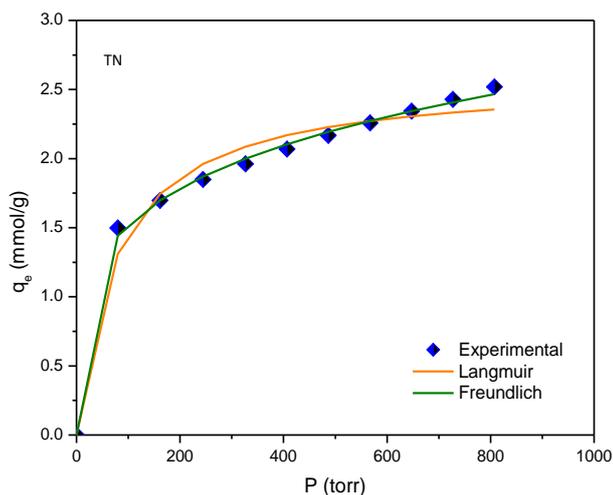


Figura 17. Isotherma de sorción de NH₃ a 40 °C en la toba natural, se indican los datos experimentales y ajustados a los modelos de Langmuir y Freundlich.

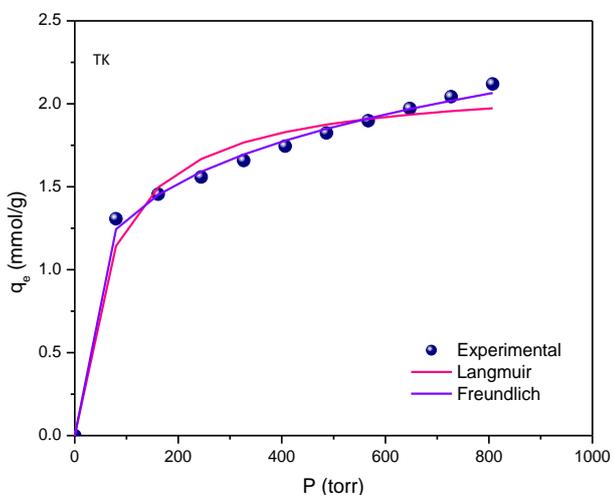


Figura 18. Isotherma de sorción de NH₃ a 40°C en la toba modificada con K, se indican los datos experimentales y ajustados a los modelos de Langmuir y Freundlich.

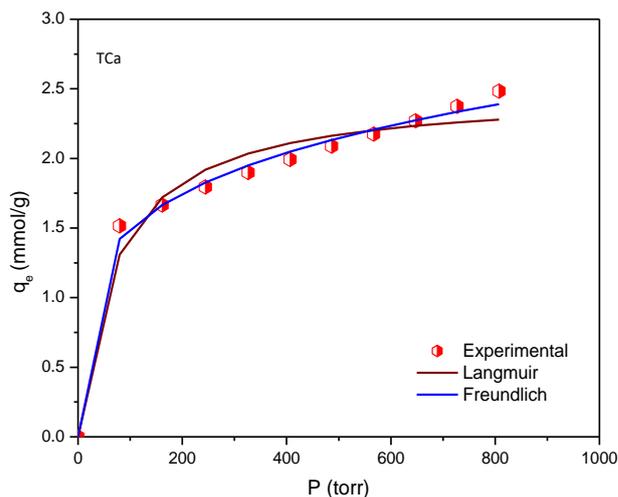


Figura 19. Isotherma de sorción de NH₃ a 40 °C en la toba modificada con K, se indican los datos experimentales y ajustados a los modelos de Langmuir y Freundlich.

Tabla 6. Parámetros estimados para la sorción de NH₃ a 40 °C mediante la isoterma de Langmuir y regresión no lineal.

Muestra	q _m (mmol/g)	K _L (torr ⁻¹)	χ ²	R ²
TN	2.58124	0.01294	0.01296	0.97623
TK	2.14349	0.01435	0.01033	0.97294
TCa	2.48053	0.01400	0.01742	0.96599

Tabla 7. Parámetros de Freundlich para la sorción de NH₃ a 40 °C estimados mediante un ajuste no lineal.

Muestra	K _F (mmol/g)	n	χ ²	R ²
TN	0.52199	4.31083	0.00114	0.99791
TK	0.47658	4.56382	0.00131	0.99657
TCa	0.5319	4.45497	0.00325	0.99365

4. Conclusiones

En el presente trabajo de investigación se ha empleado una toba natural, modificada con potasio y modificada con calcio para la sorción de NH₄⁺ en soluciones acuosas a 25 °C y NH₃ en fase gaseosa a 40 °C. De acuerdo con los resultados experimentales la sorción del ion NH₄⁺ en la toba se lleva a cabo a través del intercambio iónico, observándose una mayor selectividad en la toba potásica. Se ha considerado que la sorción de amonio se ajusta al modelo de Freundlich en la toba natural, pero en la toba modificada con potasio y con calcio, la isoterma de Langmuir se ajusta de mejor manera a los resultados experimentales.

En el caso de la sorción de NH₃ por la toba, se ha establecido que se presenta una mayor afinidad por esta molécula en la toba natural y modificada con calcio, donde el ion Ca²⁺ favorece su captura. En este caso, la isoterma de adsorción de Freundlich se ajusta mejor a los datos experimentales como consecuencia de la formación de múltiples capas de adsorción sobre la superficie de la toba.

Es importante mencionar que en la toba, el principal mineral que contribuye a las propiedades de intercambio iónico es clinoptilolita facilitando la sorción de NH_4^+ a partir de las soluciones acuosas, sin embargo, en el caso de NH_3 la adsorción podría no ser específica sobre la zeolita, participando el conjunto de minerales que constituyen la toba. En todo caso, este material, en su forma natural y modificado podría ser utilizado como mejorador de suelos, reteniendo la lixiviación de NH_4^+ hacia los mantos acuíferos y la evaporación de NH_3 hacia la atmósfera, optimizando el rendimiento de los fertilizantes nitrogenados comúnmente usados en las prácticas agrícolas.

Agradecimientos

Los autores desean expresar su agradecimiento a la Q. Verónica García Hernández del laboratorio de ICP y Absorción Atómica del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales por su apoyo en el análisis elemental; a la Mtra. Patricia Girón García y a la Q. Sonia Ángeles García del Departamento de Dinámica Terrestre Superficial, LANGEM, Instituto de Geología, Universidad Nacional Autónoma de México por su valioso apoyo en la realización de los análisis de fluorescencia de rayos X y microscopía electrónica de barrido, respectivamente.

Conflicto de intereses

Los autores declaran que no existen conflictos de intereses.

Referencias

- Abdelwahab, O., & Thabet, W. M. (2023). Natural zeolites and zeolite composites for heavy metal removal from contaminated water and their applications in aquaculture systems: a review. *The Egyptian Journal of Aquatic Research* 49, 431-443.
- Adam, M. R., Othman, M. H. D., Hubadillah, S. K., Abd Aziz, M. H., & Jamalludin, M. R. (2023). Application of natural zeolite clinoptilolite for the removal of ammonia in wastewater. *Materials Today: Proceedings*. 1-6.
- Alietti, A. (1972). Polymorphism and crystal-chemistry of heulandites and clinoptilolites. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials* 57(9-10), 1448-1462.
- American Mineralogist Crystal Structure Data Base. (2023). database_code_amsd 0001304. <http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>
- Armbruster, T. (1993). Dehydration mechanism of clinoptilolite and heulandite: Single-crystal X-ray study of Na-poor, Ca-, K-, Mg-rich clinoptilolite at 100 K. *American Mineralogist* 78, 260-264.
- Boles JR. (1972). Composition, optical properties, cell dimensions, and thermal stability of some heulandite group zeolites. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials* 57(9-10), 1463-1493.
- Breck, D.W. (1984). *Zeolite molecular sieves: structure, chemistry, and use*. Robert E. Krieger Publishing Company. United States of America.
- Cataldo, E., Salvi, L., Paoli, F., Fucile, M., Masciandaro, G., Manzi, D., Masini, C.M., & Mattii, G. B. (2021). Application of zeolites in agriculture and other potential uses: a review. *Agronomy* 11(8), 1547.
- Chipera, S. J., Bish, D. L. (1995). Multireflection RIR and intensity normalizations for quantitative analyses: Applications to feldspars and zeolites. *Powder Diffraction* 10(1), 47-55.
- Christensen, R. (1996). *Analysis of variance, design, and regression: applied statistical methods*. Chapman & Hall CRC press, Boca ratón Fl.
- Cruz-Sánchez, M., Cázares-Duran, J., Reyes-Salas, M., & Ángeles-García, S. (2018). Cinética de sorción de amonio en una toba zeolitizada. *Tópicos de Investigación en Ciencias de la Tierra y Materiales* 5(5), 90-97.
- Dehmani, Y., Mohammed, B. B., Oukhrib, R., Dehbi, A., Lamhasni, T., Brahmi, Y., El-Kordy, A., Franco, D.S.P., Georgin, G., Lima, E.C., Alrashdi, A.A., Tijani, N., & Abouarnadasse, S. (2024). Adsorption of various inorganic and organic pollutants by natural and synthetic zeolites: a critical review. *Arabian Journal of Chemistry* 17, 105474.
- Downs, R. T., & Hall-Wallace, M., (2003). The American Mineralogist crystal structure database. *American Mineralogist* 88(1), 247-250.
- Duc, M., Gaboriaud, F., & Thomas, F., (2005). Sensitivity of the acid-base properties of clays to the methods of preparation and measurement: 1. Literature review. *Journal of Colloid and Interface Science* 289(1), 139-147.
- Edwards, T. M., Puglis, H. J., Kent, D. B., Durán, J. L., Bradshaw, L. M., & Farag, A. M. (2023). Ammonia and aquatic ecosystems: a review of global sources, biogeochemical cycling, and effects on fish. *Science of the Total Environment* 907, 167911.
- Egyir, M., Luyima, D., Park, S. J., Lee, K. S., & Oh, T. K. (2022). Volatilizations of ammonia from the soils amended with modified and nitrogen-enriched biochars. *Science of the Total Environment* 835, 155453.
- Erdogan, B., & Ergürhan, O. (2024). Natural and pretreated Gördes clinoptilolite for ammonia removal: effect of the exchangeable cations (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} and Mg^{2+}). *Clay Minerals* 59(1), 39-49.
- Ferreira, J. G., Andersen, J. H., Borja, A., Bricker, S. B., Camp, J., Da Silva, M. C., Garcés, E., Heiskanen, A.S., Humborg, Ch, Ignatiusen, L., Lancelot, Ch., Menesguen, A., Tett, P., Hoepffner, N., & Claussen, U. (2011). Overview of eutrophication indicators to assess environmental status within the European Marine Strategy Framework Directive. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 93(2), 117-131.
- Freundlich, H. (1907). Über die adsorption in lösungen. *Zeitschrift für physikalische Chemie* 57(1), 385-470.
- Freundlich, H., & Heller, W. (1939). The adsorption of cis-and trans-azobenzene. *Journal of the American Chemical Society* 61(8), 2228-2230.
- Gillingham, M. D., Gomes, R. L., Ferrari, R., & West, H. M. (2022). Sorption, separation and recycling of ammonium in agricultural soils: a viable application for magnetic biochar?. *Science of the Total Environment* 812, 151440.
- Gottardi, G., & Galli, E. (1985). *Natural zeolites*. Springer-Verlag, Germany.
- Guida, S., Potter, C., Jefferson, B., & Soares, A. (2020). Preparation and evaluation of zeolites for ammonium removal from municipal wastewater through ion exchange process. *Scientific reports* 10(1), 12426.
- Gupta, V. K., Sadegh, H., Yari, M., Shahryari, G. R., Maazinejad, B., & Chahardori, M. (2015). Removal of ammonium ions from wastewater: a short review in development of efficient methods. *Global J. Environ. Sci. Manage.* 1(2), 149-158.
- Han, B., Butterly, C., Zhang, W., He, J. Z., & Chen, D. (2021). Adsorbent materials for ammonium and ammonia removal: a review. *Journal of Cleaner Production* 283, 124611.
- Hillier, S. (2000). Accurate quantitative analysis of clay and other minerals in sandstones by XRD: comparison of a Rietveld and a reference intensity ratio (RIR) method and the importance of sample preparation. *Clay minerals* 35(1), 291-302.
- Hubbard, C. R., & Snyder, R. L. (1988). RIR-measurement and use in quantitative XRD. *Powder Diffraction* 3(2), 74-77.
- Kannan, A. D., & Parameswaran, P. (2021). Ammonia adsorption and recovery from swine wastewater permeate using naturally occurring clinoptilolite. *Journal of Water Process Engineering* 43, 102234.
- Lang, Q., Lu, P., Yang, X., & Velchev, V. (2024). Zeolites for the environment. *Green Carbon* 2, 12-32.
- Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica, and platinum. *Journal of the American Chemical Society* 40(9), 1361-1403.
- Lasisi, A. A., & Akinremi, O. O. (2020). Kinetics and thermodynamics of urea hydrolysis in the presence of urease and nitrification inhibitors. *Canadian Journal of Soil Science* 101(2), 192-202.
- Le Bas M.J., & Streckeisen A.L. (1991). The IUGS systematics of igneous rocks. *Journal of the Geological Society* 148(5), 825-833.
- Le Moal, M., Gascuel-Oudou, C., Ménesguen, A., Souchon, Y., Étrillard, C., Levain, A., Moatar, F., Pannard, A., Souchu, P., Lefevre, A., & Pinay, G. (2019). Eutrophication: a new wine in an old bottle?. *Science of the total environment* 651, 1-11.
- Li, X., Lin, C., Wang, Y., Zhao, M., & Hou, Y. (2010). Clinoptilolite adsorption capability of ammonia in pig farm. *Procedia Environmental Sciences* 2, 1598-1612.
- Lu, C., & Tian, H. (2017). Global nitrogen and phosphorus fertilizer use for agriculture production in the past half century: shifted hot spots and nutrient imbalance. *Earth Syst. Sci. Data* 9(1), 181-192.
- Loewenstein, W. (1954). The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates. *American Mineralogist* 39 (1), 92-96.
- Lowell, S., & Shields, J. E. (1991). *Powder surface area and porosity*, 3rd Ed. Chapman-Hall, Great Britain.
- Madrini, B., Shibusawa, S., Kojima, Y., & Hosaka, S. (2016). Effect of natural zeolite (clinoptilolite) on ammonia emissions of leftover food-rice hulls composting at the initial stage of the thermophilic process. *Journal of Agricultural Meteorology* 72(1), 12-19.

- MATCH! ®. Phase identification from powder diffraction. *Crystal Impact* 2011; V1.11j
- Momma K, & Izumi F. (2011). VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography* 44(6), 1272-1276.
- Mumpton, F. A. (1960). Clinoptilolite redefined. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials* 45(3-4), 351-369.
- Muscarella, S. M., Badalucco, L., Cano, B., Laudicina, V. A., & Mannina, G. (2021). Ammonium adsorption, desorption and recovery by acid and alkaline treated zeolite. *Bioresource Technology* 341, 125812.
- Organización de las Naciones Unidas. (2023). Informe de los Objetivos de Desarrollo Sostenible: Edición especial 2023. <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/water-and-sanitation/>
- Revellame, E. D., Fortela, D. L., Sharp, W., Hernandez, R., & Zappi, M. E. (2020). Adsorption kinetic modeling using pseudo-first order and pseudo-second order rate laws: A review. *Cleaner Engineering and Technology* 1, 100032.
- Salim, N. A. A., Puteh, M. H., Khamidun, M. H., Fulazzaky, M. A., Abdullah, N. H., Yusoff, A. R. M., Zaini, M.A.A., Ahmad, N., Lazim, Z.M., & Nuid, M. (2021). Interpretation of isotherm models for adsorption of ammonium onto granular activated carbon. *Biointerface Res. Appl. Chem.* 11(2), 9227-9241.
- Senila, M., & Cadar, O. (2024). Modification of natural zeolites and their applications for heavy metal removal from polluted environments: challenges, recent advances, and perspectives. *Heliyon* 10, e25303.
- Smyth, J. R., Spaid, A. T., & Bish, D. L. (1990). Crystal structures of a natural and a Cs-exchanged clinoptilolite. *American Mineralogist* 75(5-6), 522-528.
- Statista. (2023). Consumption of nitrogenous fertilizers worldwide in 2021, by product. <https://www.statista.com/statistics/1288255/global-consumption-of-nitrogen-fertilizer-by-product/>
- Takeo, N. (2005). Atlas of Eh-pH diagrams: intercomparison of thermodynamic data bases. Geological Survey of Japan Open file report 419.
- Velarde, L., Nabavi, M. S., Escalera, E., Antti, M. L., & Akhtar, F. (2023). Adsorption of heavy metals on natural zeolites: a review. *Chemosphere* 328, 138508.
- Wani, K. S., & Mir, B. A. (2020). Microbial geo-technology in ground improvement techniques: a comprehensive review. *Innovative Infrastructure Solutions* 5(3), 82.
- Wang, Y., Sun, Y., Chen, H., Wu, Q., & Chi, D. (2021). Assessing the performance of clinoptilolite for controlling and releasing ammonium in agricultural applications. *Energy Reports* 7, 887-895.
- Zhou, X., Liu, D., Bu, H., Deng, L., Liu, H., Yuan, P., & Song, H. (2018). XRD-based quantitative analysis of clay minerals using reference intensity ratios, mineral intensity factors, Rietveld, and full pattern summation methods: A critical review. *Solid Earth Sciences* 3(1), 16-29.