

## CINÉTICA DE SORCIÓN DE AMONIO EN UNA TOBA ZEOLITIZADA

M. Cruz Sánchez<sup>1</sup>, J. Cazares Duran<sup>1,\*</sup>, M. Reyes Salas<sup>2</sup>, S. Ángeles García<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carr. Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, Col. Carboneras, C.P. 42184, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México.

<sup>2</sup>Departamento de Geoquímica, Instituto de Geología, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito de la Investigación Científica S/N, Del. Coyoacán C.P. 04510, Ciudad de México, México.

\*Autor de correspondencia: [jorge.cazares95@gmail.com](mailto:jorge.cazares95@gmail.com)

### RESUMEN

Debido a la presencia del ión  $\text{NH}_4^+$  en diversas fuentes de agua dulce en concentraciones relativamente bajas ( $< 5 \text{ mg/L}$ ), a la dificultad de su separación y a la búsqueda de alternativas de bajo costo que permitan su recuperación o eliminación, en el presente trabajo de investigación se realizó la evaluación cinética de la sorción de  $\text{NH}_4^+$  en una toba zeolitizada, empleando soluciones acuosas ideales de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  a concentraciones 0.005 N, 0.015 N y 0.020 N con valores de pH de 5.67, 5.46 y 5.43, respectivamente, en condiciones estáticas, utilizando sistemas independientes a temperaturas de 25 y 35 °C. Los resultados experimentales indican que la sorción de  $\text{NH}_4^+$  es limitada y obedece la ley de acción de masas, siendo el principal mecanismo de sorción el intercambio iónico, donde los iones desplazados de la toba zeolitizada corresponden a  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  y  $\text{Ca}^{2+}$ . Los datos de concentración de  $\text{NH}_4^+$  respecto del tiempo de reacción para las diferentes condiciones de trabajo fueron analizados bajo el modelo cinético de pseudo segundo orden, determinando las constantes de velocidad y las correspondientes energías de activación para cada caso.

**Palabras Clave:** Sorción, Amonio, Cinética, Toba, Clinoptilolita

### 1. INTRODUCCIÓN

En ambientes acuáticos, el concepto de nitrógeno-amoniaco se refiere tanto a la especie no ionizada ( $\text{NH}_3$ ) como ionizada ( $\text{NH}_4^+$ ), debido al desarrollo de un equilibrio ácido-base y a que el dominio de alguna de las especies dependerá del pH del sistema [1]. En condiciones alcalinas ( $\text{pH} > 11$ ) se presenta el predominio de  $\text{NH}_3$ , mientras que en condiciones ácidas ( $\text{pH} < 7$ ) la abundancia relativa del ión  $\text{NH}_4^+$  es superior al 99.5 %. Considerando que los valores de pH para la mayoría de las aguas dulces se encuentran entre 5.5 y 8, el ión  $\text{NH}_4^+$ , si está presente, será la especie más abundante con valores de concentración inferiores a 5 mg/L [2,3].

El amoniaco se origina a través de diferentes procesos metabólicos, agrícolas e industriales, es por ello que su presencia en un sistema acuático denota contaminación bacteriana promovida por la incorporación de aguas residuales. El umbral de olor para  $\text{NH}_3$  es de 1.5 mg/L en condiciones alcalinas, mientras que para  $\text{NH}_4^+$  es de 35 mg/L en condiciones ácidas. Hasta el momento la Organización Mundial de la Salud no ha considerado un valor límite de afectación a la salud, sin embargo, el mayor problema lo constituye la reacción del amoniaco

con el cloro libre para formar cloraminas, las cuales mediante actividad bacteriana son transformadas en nitritos y posteriormente en nitratos. Por ello, la NOM 127-SSA1-1994, ha establecido un límite máximo permisible en aguas de consumo humano de 0.5 mg/L para nitrógeno amoniacal [4].

Debido a sus características fisicoquímicas y a su abundancia relativa, las zeolitas naturales se han empleado en diversas aplicaciones tecnológicas importantes, tales como la adsorción, la catálisis, como membranas impermeables o tamices moleculares, intercambiadores iónicos, soportes de fármacos, fertilizantes, complementos alimenticios para animales, agregados pétreos y como materia prima para la fabricación de cementos, entre otros [5]. La propiedad de intercambio iónico, derivada de la estructura aniónica rígida de las zeolitas, ha permitido su aplicación para la separación de  $\text{NH}_4^+$  en soluciones acuosas ideales de baja concentración [6-8] e incluso en su captura a partir de aguas residuales municipales [9,10], observándose una elevada selectividad hacia este ión.

El objetivo del presente trabajo de investigación fue aplicar el modelo cinético de pseudo segundo orden a la sorción de amonio en una toba zeolitizada, empleando soluciones acuosas de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  a concentraciones de 0.005 N, 0.015 N y 0.020 N con valores correspondientes de pH de 5.67, 5.46 y 5.43, a temperaturas de 25 y 35 °C para definir sus parámetros cinéticos y su energía de activación.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1. Materiales

La toba empleada en el presente estudio proviene de un banco de agregados pétreos localizado en el municipio de San Gabriel Chilac, al sureste del Estado de Puebla. El banco se localiza en la Región Minera Tehuacán y corresponde a una mina activa de minerales no metálicos. Su composición mineralógica es la siguiente: zeolitas (clinoptilolita con cantidades no cuantificables de heulandita, erionita y mordenita) aproximadamente 40 %, asociadas a vidrio volcánico (50 %), cuarzo (1 %), plagioclasas (4 %), además de biotita (< 1 %) y granos pirogénicos (4 %).

La toba presenta elevadas concentraciones de  $\text{SiO}_2$  (71.780 %),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (15.423 %),  $\text{K}_2\text{O}$  (3.647 %),  $\text{CaO}$  (3.453 %) y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (2.379 %), con  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{MgO}$  en concentraciones inferiores al 1 % (tabla 1), con una capacidad total de intercambio catiónico de 0.9061 meq/g, con  $\text{Na}^+$  (0.4396 meq/g),  $\text{K}^+$  (0.2148 meq/g),  $\text{Mg}^{2+}$  (0.0527 meq/g) y  $\text{Ca}^{2+}$  (0.1990 meq/g) como iones intercambiables.

Las propiedades de superficie y las características de poros de la toba zeolitizada se establecieron mediante la isoterma de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  a 77 K (-196 °C) empleando  $\text{N}_2$  líquido como sustancia criogénica. El análisis se realizó en condiciones estáticas usando un equipo de adsorción marca Quantachrome, modelo Autosorb 1C. El volumen total de poros se calculó a través de la regla de Gurtvish, el área superficial mediante la ecuación de BET y el volumen de microporos con la ecuación de Dubinin-Radushkevich [11], estableciendo el volumen de mesoporos por diferencia entre el volumen total de poros y el volumen de microporos (Tabla 1).

Tabla 1. Composición química y propiedades físicas de la toba.

Componentes mayores	% peso	Elementos traza	mg/kg
<b>SiO<sub>2</sub></b>	71.780	V	8
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	15.423	Cr	<3
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2.379	Co	<4
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.118	Ni	11
<b>MnO</b>	0.620	Cu	8
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0.019	Rb	173
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0.920	Sr	849
<b>K<sub>2</sub>O</b>	3.647	Y	74
<b>MgO</b>	0.866	Zr	284
<b>CaO</b>	3.453	Nb	21
<b>Pérdidas por calcinación</b>	1.250	Ba	385
Propiedades físicas			
<b>Densidad</b>	1.93 g/cm <sup>3</sup>		
<b>Porosidad</b>	62.69 %		
<b>Área superficial (BET)</b>	22.18 m <sup>2</sup> /g		
<b>Volumen total de poros (P/Po 0.998)</b>	0.1402 cm <sup>3</sup> /g		
<b>Volumen de mesoporos</b>	0.1311 cm <sup>3</sup> /g		
<b>Volumen de microporos (DR)</b>	9.028 x10 <sup>-3</sup> cm <sup>3</sup> /g		

La micromorfología de la toba (figura 1), revela la presencia de cristales laminares y prismáticos de clinoptilolita con dimensiones comprendidas entre 1 y 10  $\mu\text{m}$ , los cuales se encuentran densamente empaquetados y que ocasionalmente coexisten con cristales de heulandita, erionita (figura 1a) y mordenita (figura 1b), siendo clinoptilolita la zeolita más abundante.

## 2.2. Acondicionamiento de la toba para los experimentos de sorción

La toba zeolitizada se fragmentó, pulverizó y tamizó hasta alcanzar dimensiones de partícula promedio de 0.1 mm de diámetro. Posteriormente se realizó un lavado con agua desionizada a 80 °C durante 30 min para remover sales solubles y algunas impurezas contenidas en la toba. Finalmente se recuperó el sólido mediante filtración y posteriormente se secó a 110 °C durante 12 h.

## 2.3. Sorción de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> en soluciones acuosas a 25 y 35 °C

En los experimentos de sorción a temperaturas de 25 y 35 °C, se emplearon una serie de tubos de ensayo conteniendo 0.5 g de la toba, adicionando a cada uno 25 ml de NH<sub>4</sub>Cl en solución acuosa, permitiendo que la reacción se efectuara en reposo en una cuba hidroneumática adaptada con un controlador de temperatura marca Techne modelo Tempette Jr -T8J. La evaluación cinética se realizó utilizando concentraciones de NH<sub>4</sub>Cl 0.005 N (pH 5.67), 0.015 N (pH 5.46) y 0.02 N (pH 5.43). A partir del momento en que se mezcló la solución con la toba, se contabilizó el tiempo de reacción, extrayendo la solución sobrenadante con diferencia de 15 min entre un tubo y otro durante 5 h.

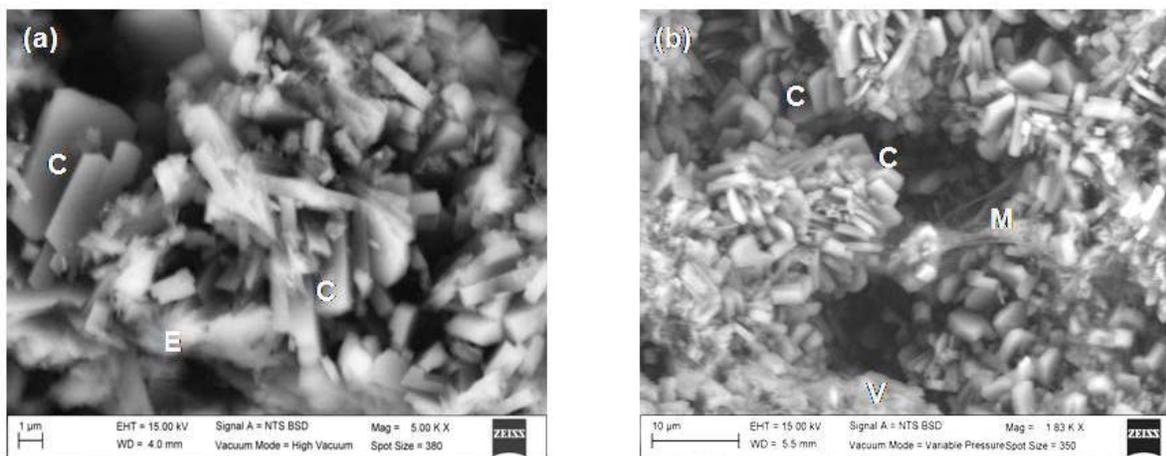


Figura 1. Micrografías electrónicas donde se observa la presencia de: (a) cristales laminares y prismáticos de clinoptilolita (C) coexistiendo con agujas de erionita (E), (b) cristales laminares y prismáticos de clinoptilolita (C) y fibras de mordenita (M) en una cavidad con paredes constituidas por vidrio parcialmente alterado (V).

En la solución extraída de cada tubo se determinó la concentración de  $\text{NH}_4^+$  por complejación con reactivo de Nessler y análisis espectrofotométrico de absorción de radiación visible a 410 nm empleando curvas de calibración estándar [12]. La cantidad de  $\text{NH}_4^+$  retenido por la toba se evaluó por diferencia de concentración entre la solución inicial y la solución residual para cada intervalo de tiempo. Debido a la presencia de zeolitas en la toba y a su capacidad de intercambiar iones, adicionalmente se determinaron  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Ca}^{2+}$  en un espectrofotómetro de emisión atómica en plasma acoplado inductivamente (AES-ICP) marca Perkin-Elmer modelo Óptima 8300, utilizando curvas de calibración estándar. Considerando los datos de sorción de  $\text{NH}_4^+$  en la toba respecto de las distintas condiciones experimentales, se calcularon los parámetros cinéticos mediante el modelo cinético de pseudo segundo orden.

#### 2.4. Cinética de pseudo segundo orden

La velocidad de una reacción química expresa la variación de la concentración de los reactivos o productos respecto del tiempo y es dependiente de la temperatura, del estado de agregación, de la naturaleza de las sustancias participantes, de la concentración, del pH y la presión, entre otros factores. La cinética de una reacción química es una ecuación que relaciona la velocidad de reacción con las variables de las cuales depende, particularmente con la concentración de las especies participantes.

El modelo cinético de pseudo segundo orden incluye todas las etapas de la sorción de iones y moléculas por un sólido: difusión en la película externa, difusión intrapartícula y adsorción. Si un sistema se ajusta a este modelo, implica que el proceso de captura de una especie iónica o molecular corresponde a un proceso cooperativo donde la etapa más lenta determina la velocidad de la reacción.

La ecuación cinética de pseudo segundo orden se basa en la capacidad de sorción de la fase sólida o sorbente en el equilibrio y puede ser expresada como:

$$dq / dt = K_2 (q_e - q)^2 \quad (\text{Ec. 1})$$

donde  $q$  es la cantidad de sustancia (sorbato) retenida en el tiempo de reacción  $t$ ,  $q_e$  es la cantidad de sorbato retenido en el equilibrio y  $K_2$  es la constante de velocidad de pseudo segundo orden. La integración de esta ecuación para condiciones de  $t=0$  y  $q=0$  permite obtener la siguiente expresión lineal:

$$t / q = (1 / K_2 q_e^2) + (1 / q_e) t \quad (\text{Ec. 2})$$

La representación gráfica de  $t/q$  contra  $t$  y la corrección de los datos mediante regresión lineal permite evaluar simultáneamente  $q_e$  y la constante de velocidad  $K_2$  [13, 14]. La constante de velocidad se puede relacionar con la energía de activación mediante la ecuación de Arrhenius:

$$K = A e^{-(E_a/RT)} \quad (\text{Ec. 3})$$

donde  $K$  es la constante de velocidad,  $E_a$  la energía de activación,  $A$  el factor pre exponencial,  $R$  la constante de los gases y  $T$  la temperatura absoluta. Si se conocen los valores de  $K$  a dos temperaturas en un intervalo no mayor a 50 K, se puede calcular la energía de activación mediante la siguiente expresión:

$$\ln (K_2 / K_1) = (E_a / R) (1/T_1 - 1/T_2) \quad (\text{Ec. 4})$$

donde  $K_1$  y  $K_2$  son las constantes de velocidad determinadas a  $T_1$  y  $T_2$ . Una vez calculada la energía de activación, el factor pre exponencial se calcula mediante la ecuación de Arrhenius.

### 3. RESULTADOS

La evolución de la sorción de  $\text{NH}_4^+$  respecto del tiempo, para las distintas condiciones experimentales, permitió apreciar una conducta asintótica que de manera general presenta un punto de inflexión hacia los 100 min de contacto entre las soluciones y la toba, indicando que se han ocupado la mayoría de los sitios disponibles para la sorción (Figura 2).

La cantidad de amonio sorbida aumenta gradualmente conforme se incrementa la concentración de las soluciones, siendo mejorado el proceso al variar la temperatura de 25 a 35 °C, por ello, se puede establecer que la sorción obedece la ley de acción de masas y que es térmicamente activada. En los experimentos no se observó una influencia significativa del pH de las soluciones en la sorción, debido a que sus valores son muy próximos entre sí y corresponden a soluciones ácidas débiles, que promueven la estabilidad del ión  $\text{NH}_4^+$  en solución, principalmente.

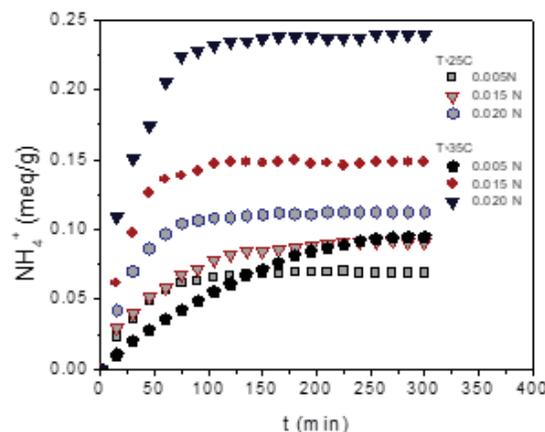


Figura 2. Variación de la concentración de amonio retenido por la toba respecto del tiempo, para las diferentes concentraciones y temperaturas.

A 25 °C la toba fue capaz de retener 0.0699, 0.0916 y 0.1123 meq/g a partir de las soluciones correspondientes, mientras que a 35 °C capturó 0.0949, 0.1487 y 0.2396 meq/g (Tabla 2). La cantidad de iones desplazados por  $\text{NH}_4^+$  varía desde 0.0271 hasta 0.1007 meq/g, siendo únicamente  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  y  $\text{Ca}^{2+}$  quienes participan en el intercambio iónico, aún cuando la toba posee una cantidad de  $\text{Mg}^{2+}$  intercambiable. Lo anterior indica que uno de los procesos que influyen en la sorción, es el intercambio iónico, sin embargo, este proceso es limitado por efectos difusionales, de coordinación y estéricos, apreciándose un intercambio iónico comprendido entre el 3 y el 12 % de la capacidad total de intercambio de la toba. De esta manera, la sorción de  $\text{NH}_4^+$  en sitios no específicos, tales como defectos estructurales, cavidades, etc., es optimizada mediante procesos de absorción y adsorción complementaria.

Tabla 2. Cantidad de amonio retenido por la toba y concentración de iones desplazados hacia los 300 min de reacción.

Temperatura	$\text{NH}_4\text{Cl}$ (Eq/L)	$\text{NH}_4^+$ retenido (meq/g)	% $\text{NH}_4^+$ retenido	$\text{Na}^+$ (meq/g)	$\text{K}^+$ (meq/g)	$\text{Ca}^{2+}$ (meq/g)	Intercambio catiónico (meq/g)
25 °C	0.005	0.0699	27.96	0.0195	0.0049	0.0027	<b>0.0271</b>
	0.015	0.0916	12.21	0.0505	0.0129	0.0109	<b>0.0789</b>
	0.020	0.1123	11.23	0.0611	0.0152	0.0218	<b>0.0981</b>
35 °C	0.005	0.0949	37.96	0.0531	0.0129	0.0155	<b>0.0815</b>
	0.015	0.1487	19.82	0.0551	0.0146	0.0181	<b>0.0878</b>
	<b>0.020</b>	<b>0.2396</b>	<b>23.96</b>	<b>0.0611</b>	<b>0.0167</b>	<b>0.0229</b>	<b>0.1007</b>

La aplicación de la ecuación cinética de pseudo segundo orden a los datos de sorción, permitió calcular la capacidad de sorción de amonio en el equilibrio  $q_e$ , la constante de velocidad  $K_2$  y el coeficiente de correlación lineal  $r$  para las diferentes condiciones experimentales (Tabla 3). Se puede apreciar que el valor de la capacidad de sorción experimental es cercano al calculado mediante este modelo. Los valores de las constantes de velocidad son relativamente pequeñas y se encuentran en el intervalo comprendido entre 0.0244 a 0.6273  $\text{g meq}^{-1} \text{min}^{-1}$ , sin que se presente una relación congruente entre estos valores y las concentraciones de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  empleadas, a pesar de que se manifiesta una buena correlación de los datos experimentales con la cinética utilizada (Figura 3).

Tabla 3. Parámetros cinéticos para la sorción de amonio en la toba respecto de las diferentes condiciones experimentales.

Temperatura	$\text{NH}_4\text{Cl}$ (Eq/L)	$q_e$ (meq/g) calculada para Amonio	$K_2$ ( $\text{g meq}^{-1} \text{min}^{-1}$ )	$r$
25 °C	0.005N	0.0754	0.6273	0.9977
	0.015N	0.1062	0.2238	0.9988
	0.020N	0.1199	0.5248	0.9989
35 °C	0.005N	0.1772	0.0244	0.9906
	0.015N	0.1554	0.5836	0.9988
	0.020N	0.2638	0.1557	0.9964

Las energías de activación y los factores pre exponenciales estimados, no muestran un comportamiento claro, aunque tienden a ser menores para la sorción con soluciones de bajas

concentraciones (Tabla 4). La aparente discordancia entre los valores  $K_2$  y la energía de activación posiblemente son derivados de: (a) la heterogeneidad de la toba y (b) la sobrevaloración de estos parámetros al aplicar un modelo cinético de sorción cooperativa, cuando existen diferentes procesos que contribuyen a la captura de amonio.

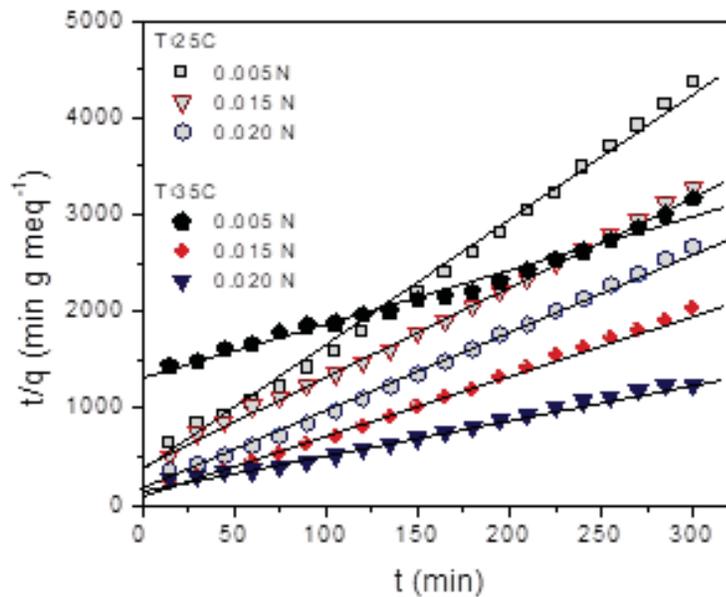


Figura 3. Datos experimentales de la sorción de amonio en la toba ajustados a la ecuación cinética de pseudo segundo orden.

Tabla 4. Energías de activación y factor pre exponencial para la sorción de amonio en la toba.

$NH_4Cl$ (Eq/L)	$E_a$ (KJ/mol)	$A$ (g meq <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ) a 25 °C
<b>0.005N</b>	-248.0246	$2.2120 \times 10^{-44}$
<b>0.015N</b>	73.2174	$1.5037 \times 10^{12}$
<b>0.020N</b>	-92.8210	$2.8722 \times 10^{-17}$

#### 4. CONCLUSIONES

La sorción de  $NH_4^+$  por una toba zeolitizada, empleando soluciones acuosas de  $NH_4Cl$  en concentraciones de 0.005 N, 0.015 N y 0.020 N con valores de pH ligeramente ácidos, permitió capturar este ión en cantidades que varían desde 0.0699 hasta 0.2396 meq/g considerando 300 min de reacción, lo cual indica que la toba puede ser utilizada para separar este ión en soluciones de bajas concentraciones mediante un proceso cooperativo de intercambio iónico, absorción y adsorción que se lleva a cabo desde los primeros minutos de contacto entre la toba y las soluciones.

La aplicación del modelo cinético de pseudo segundo orden permite explicar las cantidades de  $NH_4^+$  sorbidas, desafortunadamente al ser la sorción un proceso combinado, tanto las constantes de velocidad como las energías de activación no muestran una tendencia consistente, haciéndose necesaria la estimación independiente de las diferentes etapas de sorción o bien, la utilización de otros modelos cinéticos.

**BIBLIOGRAFIA**

- [1] W.H.O. Guidelines for Drinking-water Quality. 4<sup>th</sup> ed., WHO Press, Geneva (2011) 223, 313.
- [2] V.S. Kovalevsky, G.P. Kruseman, K.R. Rushton (Eds.). Groundwater Studies: An International Guide for Hydrogeological Investigations. No. 3, UNESCO, Paris (2004) 52.
- [3] S.L. Shvartsev. *Geochem. Int.* 46.13 (2008) 1285–398.
- [4] D.O.F. Modificación de la Norma Oficial Mexicana NOM-127- SSA-1994, Salud Ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamiento a que debe someterse el agua para su potabilización. Secretaría de Salud, México (1996) 48-55.
- [5] F.A. Mumpton. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 96.7 (1999) 3463-70.
- [6] M.P. Bernal, J. M. López. *Bioresour. Technol.* 43 (1993) 27-33.
- [7] L.R. Weatherly, N. D. Miladinovic. *Water Res.* 38 (2004) 4305-12.
- [8] Y. Wang, Y. Kmiya, T. Okuhara. *Water Res.* 41 (2007) 269-76.
- [9] M. L. Nguyen, C.C. Tanner. *New Zeal. J. Agr. Res.* 41 (1998) 427- 46.
- [10] A. Hedström, L.R. Amofah. *J. Environ. Eng. Sci.* 7 (2008) 53-61.
- [11] S. Lowell, J.E. Shields. *Powder Surface Area and Porosity*, 3<sup>rd</sup> Ed., Chapman & Hall, London (1991) 17-23, 58-9, 72-7.
- [12] F.J. Welcher (Ed.). *Standard Methods of Chemical Analysis*, 6<sup>th</sup> Ed., Vol. 2, Part B. Krieger Publishing Company, New York (1995) 161-70.
- [13] Y.S. Ho, G. McKay. *Process Biochem.* 34 (1999) 451-65.
- [14] Y.S. Ho, C.C. Wang. *Process Biochem.* 39 (2004) 759-63.