

Capítulo 1

Uso de la capacidad de intercambio iónico de zeolitas para la reducción de olores en el compost de gallinaza

Use of the ion exchange capacity of zeolites for the reduction of odors in the gallinaza compost

Iván Andrés González Vargas

Universidad Santiago de Cali
Cali, Colombia

© <https://orcid.org/0000-0002-0576-3889>

✉ ivan.gonzalez03@usc.edu.co

Johannes Delgado Ospina

Universidad de San Buenaventura Cali
Cali, Colombia

© <https://orcid.org/0000-0001-8095-4741>

✉ jdelgado1@usbcali.edu.co

Raúl Alberto Cuervo Mulet

Universidad de San Buenaventura Cali
Cali, Colombia

© <https://orcid.org/0000-0002-0182-0161>

✉ racuervo@usbcali.edu.co

Fabián Felipe Fernández Daza

Institución Universidad Antonio José Camacho
Cali, Colombia

© <https://orcid.org/0000-0002-9125-705X>

✉ fabfernandez@hotmail.com

Michel Fernanda Balanta Galvis

Universidad Santiago de Cali
Cali, Colombia

© <https://orcid.org/0000-0002-2234-7086>

✉ michelgalvis75@gmail.com

Cita este capítulo

González Vargas, I. A.; Cuervo Mulet, R. A.; Balanta Galvis, M. F.; Delgado Ospina, J. & Fernández Daza, F. F. (2020). Uso de la capacidad de intercambio iónico de zeolitas para la reducción de olores en el compost de gallinaza. En: González Vargas, I. A. y López Villalobos, I. D. (eds. científicos). *Contaminación del aire: casos de investigación en el Valle del Cauca*. (pp. 11-55). Cali, Colombia: Editorial Universidad Santiago de Cali.

Uso de la capacidad de intercambio iónico de zeolitas para la reducción de olores en el compost de gallinaza

Use of the ion exchange capacity of zeolites for the reduction of odors in the gallinaza compos

Iván Andrés González Vargas · Raúl Alberto Cuervo M · Michel Fernanda Balanta G · Johannes Delgado Ospina · Fabián Felipe Fernández D.

Resumen

Las zeolitas han sido utilizadas en la agricultura para la preparación de fertilizantes químicos, mejorando el poder de los suelos para retener nitrógeno y promover una liberación controlada del nutriente hacia la zona radicular de las plantas basándose en su alta capacidad de intercambio iónico, selectividad y retención de agua. Por ello, en el presente estudio se caracterizó y evaluó la capacidad de intercambio iónico del ion NH_4^+ en cuatro zeolitas comerciales con potencial agroindustrial. Los materiales zeolíticos se caracterizaron por las técnicas de difracción de rayos X (DRX), espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), análisis termogravimétrico (TGA), microscopía electrónica de barrido con detector de energía dispersa (SEM-EDS) y absorción atómica (AA), con las cuales se identificaron las fases presentes en las zeolitas, se obtuvo información estructural de las mismas y se determinó el contenido iónico aproximado presente en cada una de ellas.

Los datos de retención de ion amonio se calcularon depositando el material zeolítico en una columna de cromatografía por la cual se hizo pasar una solución de cloruro de amonio de concentración conocida. Se recogieron muestras de volúmenes constantes y se analizó

la concentración del ion amonio intercambiado mediante el método colorimétrico del reactivo de Neesler. Además, se analizó la captación del mismo ion en una muestra de gallinaza con el fin de conocer el efecto del material zeolítico en la retención del ion NH_4^+ en la misma. El índice de retención del ion amonio, mostró una tasa equivalente de $3,88 \pm 0,001$; $2,40 \pm 0,020$; $1,67 \pm 0,005$ y $3,62 \pm 0,020$ mg amonio / g zeolita para cada una de las zeolitas evaluadas. Por último, la incorporación de las zeolitas en la muestra de gallinaza demostró una disminución de emisiones del ion amonio a la atmósfera. Estos resultados demuestran que estos materiales zeolíticos pueden usarse como una alternativa en la mitigación de olores por medio de la inmovilización del ion amonio producido durante la degradación de la materia orgánica, convirtiéndose a su vez en un producto que puede usarse de manera eficiente para el mejoramiento de suelos, aumentando su capacidad de intercambio catiónico, específicamente por el aporte de nitrógeno.

Palabras clave: amonio, clinoptilolita, intercambio iónico, índice de retención.

Abstract

Zeolites have been used in agriculture for the preparation of chemical fertilizers, improving the power of soils to retain nitrogen and promoting a controlled release of the nutrient to the root zone of plants due to its high ion exchange capacity, selectivity and retention of Therefore, in the present study, the ion exchange capacity of the NH_4^+ ion was characterized and evaluated in four commercial zeolites with agroindustrial potential.

Zeolitic materials are characterized by X-ray diffraction (DRX) techniques, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA), scanning electron microscopy with

scattered energy detector (SEM-EDS) and atomic absorption (AA) with which the phases present in the zeolites are identified, structural information is obtained from them and the current ionic content in each one is determined. The ammonium ion retention data was calculated by depositing the zeolitic material on a chromatography column through which an ammonium chloride solution of known concentration was passed. Constant volume samples were collected and the concentration of the exchanged ammonium ion was analyzed using the Neesler's reagent colorimetric method. In addition, it analyzed the uptake of the same ion in a chicken manure sample in order to know the effect of the zeolitic material on the retention of the NH_4^+ ion in it.

The ammonium ion retention index registered an equivalent rate of $3,88 \pm 0,001$; $2,40 \pm 0,020$; $1,67 \pm 0,005$ and $3,62 \pm 0,020$ mg of ammonia / g of zeolite for each of the zeolites evaluated. Finally, the integration of the zeolites in the manure sample showed a decrease in the emissions of the ammonium ion into the atmosphere. These results that these zeolitic materials can have as an alternative in the mitigation of odors by means of the immobilization of the ammonium ion produced during the degradation of organic matter, becoming in turn a product that can be efficiently successful for improvement of soils, improving its cation exchange capacity, specifically due to the contribution of nitrogen.

Keywords: ammonium, clinoptilolite, ion exchange, retention rate.

1.1. Introducción

En Colombia la alteración de la calidad del aire por generación de olores ofensivos es cada vez más grave; teniendo en cuenta que el crecimiento de la industria avícola en el 2018 representó un 4,5 % respecto al 2017, para una producción nacional de 2 500 000 toneladas año de

carne (FENAVI 2018). La producción avícola intensiva, genera desperdicios con alto contenido de nutrientes y material orgánico, que causan la contaminación de suelos y aguas, además de propiciar la proliferación de vectores y microorganismos patógenos; todo ello con un impacto negativo en el medio ambiente (Guadalupe, 2018; Williams, 2011).

En Colombia, la industria avícola genera 550 mil empleos y tiene un peso del 7,25% en el PIB agrícola, lo que se traduce en una producción de \$18 billones (Dinero 2019); esta actividad es la fuente de generación de empleos directos e indirectos durante su cadena productiva. El Departamento Administrativo Nacional de Estadística (DANE) informó que, en el primer trimestre de 2020, el Producto Interno Bruto (PIB) del sector agropecuario creció 6,8%, respecto al mismo periodo del año anterior lo cual se debe a los resultados logrados en actividades específicas como: pesca y acuicultura (31,5%), cultivos transitorios, permanentes y otros (8,6%), ganadería (7,1%), y silvicultura y extracción de madera (2,6%); específicamente, el top cinco de los cultivos que más crecieron fueron: plátano (35%), maíz (29,4%), arroz (20,9%), huevo (13,4%), y papa (11,2%) (Ministerio de Agricultura, 2020).

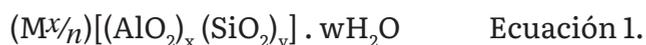
El compostaje, es la conversión, de un material orgánico inestable, a un producto estabilizado, a través de respiración aerobia (Adams & Frostick, 2008); dicho proceso, involucra la conversión biológica, de material orgánico sólido, en productos útiles, tales como: fertilizantes, substratos para la producción de champiñones o biogás (metano). Independientemente del producto, las poblaciones microbianas, son el componente activo de los procesos de biodegradación y conversión durante el compostaje. Sin embargo, la optimización de la calidad del compost, está directamente relacionada, con su composición y la sucesión de comunidades microbiales durante el proceso, lo que genera una dinámica poco conocida (Peters et al., 2000).

Durante el compostaje, la materia orgánica, es biotransformada en condiciones aeróbicas, mediante reacciones de óxido-reducción catalizadas por enzimas microbianas. En este proceso, los microorganismos utilizan la materia orgánica como nutriente para su desarrollo, produciendo su descomposición (mineralización), hasta moléculas orgánicas e inorgánicas más sencillas, siendo el proceso de humificación, el paso en el cual se crean nuevas macromoléculas, a partir de moléculas sencillas, formadas en la descomposición. El proceso en conjunto, produce fundamentalmente calor, CO₂, H₂O y compuestos húmicos (Moreno & Moral, 2008).

Generalidades de las zeolitas

Las zeolitas, son una clase de aluminosilicatos cristalinos con un esqueleto aniónico rígido que tiene canales y cavidades bien definidas, constituidas por átomos de silicio (Si), aluminio (Al), oxígeno (O) e hidrógeno (H). Las cavidades también contienen cationes que pueden ser intercambiables como sodio (Na), potasio (K), calcio (Ca), bario (Ba) y magnesio (Mg) (Soudejani et al., 2019).

La fórmula general de la composición de una zeolita es:



Donde M son los cationes de valencia n, los cuales neutralizan las cargas negativas del esqueleto estructural, w es el número de moléculas de agua presentes en la estructura, “x” e “y” son la cantidad total de tetraedros. Existe una relación entre estos (x/n) cuyo valor varía de 1 a infinito, por lo general, se puede representar mediante la siguiente ecuación

$$R = \frac{Si}{Al} \quad \text{Ecuación 2.}$$

Donde R es la razón entre el número de átomos de silicio y aluminio, y su valor es inversamente proporcional a la cantidad de aluminio presente. Al haber mayor cantidad de átomos de aluminio se encontrará un gran número de cationes intercambiables (sodio, potasio, calcio, etc.) ya se origina una deficiencia de carga eléctrica local, por tal motivo habrá un mayor intercambio iónico (Ramírez et al., 2014), (Smart et al., 1995), (I. M.S. Souza et al., 2018; Soudejani et al., 2019).

La clinoptilolita, es la zeolita natural más abundante y ampliamente distribuida en el mundo (Güvenir, 2005; Hossein Nia et al., 2016). Es una zeolita con un tipo de marco HEU (heulandite). Las estructuras cristalinas de la clinoptilolita se describen principalmente como monoclinicas aunque se han reportado simetrías inferiores. Hay tres especies distintas de clinoptilolita, clinoptilolita-Na, clinoptilolita-K y clinoptilolita-Ca las cuales se encuentran en una amplia gama de entornos, incluidas cavidades en rocas volcánicas y son materiales que no son costosos de adquirir, ya que se pueden encontrar fácilmente en la naturaleza (Kouli et al., 2018).

Las zeolitas como la clinoptilolita, presentan características tales como alta porosidad, un armazón rígido formado por vías capaces de promover el intercambio iónico, la adsorción, la difusión selectiva y la separación de componentes de una mezcla de acuerdo con el tamaño y la forma de las moléculas (Obiri-Nyarko et al., 2020), (Simantiraki & Gidakos, 2015). Hoy día las porciones grandes de clinoptilolita se utilizan como material de construcción (A. Nuñez, 2019), (Florez, 2019), en la alimentación animal (Hossein Nia et al., 2016) o en fertilizantes (I. M.S. Souza et al., 2018), (Doula et al., 2012). La Clinoptilolita, se puede también utilizar en intercambio iónico y usos de la adsorción (Iane M.S. Souza et al., 2020), incluyendo el tratamiento de aguas residuales (Prajitno et al., 2021), (Leyva Ramos et al., 2001) y la eliminación de SO_2 (Ferretti et al., 2017). Un estudio muestra que la clinoptilolita tiene una alta capacidad para retener los iones de amonio, para modificar la zeo-

lita mediante un tratamiento alcalino o mediante fusión con hidróxido de sodio a una reacción hidrotérmica (I. M.S. Souza et al., 2018).

Dadas las propiedades de las zeolitas, una de sus posibles aplicaciones agroindustriales se da en la industria avícola que genera impactos negativos cada vez más graves por la mala disposición de sus residuos orgánicos con alto contenido de nutrientes; teniendo en cuenta que el crecimiento del sector avícola en el último año presentó una tasa de 3,6% (Borrero & Silva H, 2005) como controlador de organismos del suelo, dando buenos resultados antagonista, que puede alterar el equilibrio microbiológico que existe en el suelo. Por lo anterior se hizo necesario realizar pruebas de confrontación o pruebas antagónicas (in vitro) (*Dinámica Industria Avícola Colombiana: Logros y Perspectivas 2019*, 2019) lo que conlleva también a un aumento en la cantidad de residuos orgánicos. La producción avícola intensiva, genera residuos con alto contenido de nitrógeno el cual se convierte rápidamente en amoníaco que se volatiliza (Collazos García, 2010), causando contaminación de suelos, aguas y aire; además de propiciar la proliferación de microorganismos patógenos que causan un gran impacto negativo al medio ambiente. Para poder controlar y mitigar las emisiones de nitrógeno al medio ambiente están surgiendo métodos económicos y efectivos que buscan recuperar y estabilizar este elemento en las diferentes formas en las que puede presentarse como es el caso del ion amonio.

En la mayoría de los casos, el intercambio catiónico se ha identificado como el mecanismo para la adsorción de amonio. Generalmente, el proceso se lleva a cabo con la absorción de una o más especies catiónicas y el desplazamiento simultáneo de una cantidad equivalente de una o más especies catiónicas inmersas en la matriz (Vocciante et al., 2018). Los intercambiadores de cationes a base de zeolita han llamado mucho la atención debido a su capacidad específica, selectividad, seguridad y estabilidad en el ambiente agresivo de aguas residuales con

composición compleja; además de su eficacia en presencia de especies orgánicas disueltas e incluso estiércol (Leyva Ramos et al., 2001; Vocciante et al., 2018).

Los métodos para la eliminación de amonio de medios contaminados incluyen enfoques híbridos en los que se involucran diversos procesos (Enrique & Carballo, 2004), (Manrique Losada et al., 2016). El enfoque biológico implica la conversión de amonio en nitrato (nitrificación) seguido de la conversión de nitrato en nitrógeno (desnitrificación) (Verstraete & Philips, 1998). Los enfoques fisicoquímicos incluyen extracción de aire, nanofiltración, oxidación, precipitación, y adsorción. Específicamente, los procesos de adsorción y desorción han sido reconocidos como confiables y limpios, debido a su uso limitado de reactivos químicos y condiciones de operación moderadas. El carbón activado, los polímeros de hidrogel, los polímeros funcionalizados y los minerales se han propuesto como adsorbentes para el amonio (Vocciante et al., 2018).

Debido al gran potencial de las zeolitas para atrapar cationes; este trabajo pretendió investigar el potencial de zeolitas comerciales como intercambiadoras de ion amonio en un sistema real como lo es un compostaje de gallinaza, que tiene pérdida de este catión por evaporación y lixiviación lo que origina contaminación por malos olores en el sector agroindustrial.

1.2. Materiales y métodos

El material zeolítico se adquirió de cuatro empresas ubicadas en Colombia y a cada una de ellas se les asignó los siguientes códigos: A, B, C, y D. La composición y los parámetros físico-químicos del material zeolítico según las empresas donde se compraron se dan en la tabla 1.

Tabla 1. Composición del material zeolítico y parámetros evaluados según las empresas donde se compró el material.

Elemento	Resultados (%)	Parámetro evaluado	Concentración
Potasio total K ₂ O	0,13 – 1,5	pH	7,5%
Calcio total CaO	3,15 – 5,78	Humedad	4,7 – 4,9%
Magnesio total MgO	1,73	Retención de humedad	32,8 – 44,0%
Hierro total Fe	3,50	Capacidad de intercambio catiónico	52,0 – 120 me/100g
Aluminio Al ₂ O ₃	11,6 – 12	Clinoptilolita	43,0 – 69,0%
Sodio total Na	0,6 – 2,4		
Silicio total SiO ₂	53,0 – 68,6		

Fuente: elaboración propia (2019).

El material zeolítico se pasó por un molino de bolas durante 3.5 horas para reducir su tamaño; después se pasó por una serie de tamices donde se escogieron dos tamaños, el primero consistió en las partículas entre 125 y 150 μm que se empleó para la caracterización del material y un segundo que consistió en las partículas entre 250 y 450 μm que se empleó para los ensayos de campo. Finalmente, el material se purificó mediante una serie de lavados con agua destilada y agua tipo 1, hasta que el agua de los lavados fue translúcida.

Los reactivos usados en la evaluación fueron: cloruro de amonio (Merk Millipore), cloruro de potasio (Merk Millipore), formaldehído al 37% (Merk Millipore), cloruro de calcio (Merk Millipore), cloruro de magnesio (Merk Millipore), ácido bórico (Merk Millipore), hidróxido de sodio saturado (Chemi), reactivo de Neesler de concen-

tración 0.2N (Biopack), ácido sulfúrico concentrado al 98% (Fisher Scientific), fenoltaleína e indicador mixto.

1.2.1. Caracterización del material zeolítico.

Difracción de rayos X (DRX).

El material zeolítico se analizó por difracción de rayos X. Con el fin de analizar las fases existentes en el material. Los patrones de difracción de rayos X del material zeolítico se obtuvieron con un difractómetro PANalytical X'PertPRO con un tubo de rayos con ánodo de cobre y una rejilla de haz difractado. Los patrones de difracción de rayos X se compararon con aquellos de la base de datos Crystallography Open Database (COD), correspondientes haciendo uso de los software Match 2.0 y Maud.

Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).

En este trabajo, el análisis de infrarrojo se realizó en la Universidad del Valle, sede Meléndez, utilizando el método de pastillas de KBr.

Análisis termogravimétrico (TGA).

Los análisis termogravimétricos se hicieron en la Universidad del Valle y se llevaron a cabo entre 20 y 800°C con un flujo de aire seco de 100 mL/min y una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

Microscopía electrónica de barrido con detector de energía dispersiva (SEM-EDS).

La morfología estructural y la composición elemental del material zeolítico se estimaron por medio de un análisis de microscopía electrónica de barrido con detector de energía dispersiva (SEM-EDS).

Espectroscopía de absorción atómica (AA).

La composición elemental del material zeolítico también se estimó por medio de un análisis de espectroscopía de absorción atómica (AA).

Capacidad de intercambio catiónico (CIC).

Se mezclaron 0,5 g del material zeolítico y 25,0 mL de una solución de NH_4Cl 1,0 M en un matraz cónico de 150 mL. La suspensión se agitó a temperatura ambiente durante una hora. Posteriormente, el material zeolítico se separó utilizando un papel de filtro cuantitativo y se lavó con 50,0 mL de agua destilada. Luego, el papel filtro y el material zeolítico se lavaron en un matraz de 250 mL con 40,0 mL de solución de KCl 1,0 M. Después de eso, se añadieron 8,0 mL de formaldehído en el matraz y se mantuvo en reposo durante 5 min. Finalmente, se agregaron 4,0 gotas de indicador fenolftaleína en los matraz antes de la valoración con una solución estándar 0,1 M de NaOH y las unidades de CIC se expresaron en $\text{mEq}/100\text{g}$ (Dong & Lin, 2016).

Índice de retención de amonio del material zeolítico (método continuo).

Se colocaron 40,0 g del material zeolítico en una columna de cromatografía. Se pasó por el material 390 mL de una solución de cloruro de amonio de concentración 1,5 g/L. Se recogieron muestras de volúmenes constantes de 30,0 mL de solución y se analizó la concentración del ion amonio adsorbido en un espectrofotómetro UV 2005 de marca BIOTECH a una longitud de onda de 425 nm, mediante un método colorimétrico empleando 20 μL de reactivo de Neesler y 750 μL de la solución de cloruro de amonio recogida de la columna (Tovar, 2009).

Índice de retención de amonio del material zeolítico (método discontinuo).

Se colocaron 5,0 g del material zeolítico en contacto con 25,0 mL de una solución de cloruro de amonio de concentración 1,5 g/L en un vaso de precipitados de 50,0 mL durante 24 h sin agitación. Posteriormente se analizó la concentración del ion amonio adsorbido mediante reacción con el reactivo de Nessler, en breve, 750 μ L de la solución en contacto con el material zeolítico se tomaron y se mezclaron con 20 μ L del reactivo de Nessler y luego se midió en un espectrofotómetro UV 2005 de marca Biotech la absorbancia a una longitud de onda de 425 nm (Dong & Lin, 2016).

Índice de retención de metales (Ca+2, Mg+2 y K+) del material zeolítico (método continuo).

Se colocaron 30,0 g del material zeolítico en una columna de cromatografía. Se pasaron por cada zeolita y por separado, 300 mL de una solución de cloruro de calcio, magnesio y potasio de concentración 1,5 g/L. Se recogieron muestras de volúmenes constantes de 30,0 mL de solución y se analizó la concentración de los iones adsorbidos en un medidor de conductividad S230 SevenCompact™ de marca Mettler Toledo™; donde se relacionó la conductividad con la concentración de los iones adsorbidos de forma lineal. Las unidades de conductividad se expresaron en ms/cm (Tovar, 2009).

Evaluación de la capacidad de captación de amonio en sustrato orgánico.

El proceso de captura del ion amonio se realizó en un sistema cerrado, el cual consistió en colocar 25,0 g de gallinaza cruda mezclada con diferentes concentraciones del material zeolítico (0, 10, 15 y 20 g) en botellas de 500 mL; donde la cantidad de ion amonio desprendido se

capturó en 25,0 mL de una solución de ácido bórico al 4% que estaba contenido en otras botellas de 500 mL unidas al sistema cerrado por medio de una manguera. Cada sistema se almacenó durante 20 días a temperatura ambiente y en un lugar oscuro. Finalmente cumplidos los 20 días de almacenamiento, se evaluó el ion capturado en la solución de ácido bórico colocando 3 gotas de indicador mixto y se valoró con una solución de ácido sulfúrico 0,1 M hasta un cambio de color de verde a rosa. Las unidades de ion capturado se expresaron en mg de amonio retenido / g de zeolita adicionada (Guadalupe Valerio Luna et al., 2015).

1.2.2. Análisis estadístico

En el diseño experimental de la captación de ion amonio, se evaluaron cuatro cantidades diferentes de zeolitas A, B, C y D en un solo tipo de residuo orgánico (gallinaza) teniendo un total de 13 tratamientos (tabla 2), donde se evaluaron las tasas de emisión del ion amonio.

Los resultados obtenidos de las titulaciones de los tratamientos fueron sometidos a una prueba estadística de varianza y a una prueba de comparación de medias de Tukey ($P \leq 0.05$) mediante el programa Prism ver 7.0

Tabla 2. Tratamientos usados en la evaluación de emisión del ion amonio en el compost de gallinaza.

Zeolita	Tratamiento	Cantidad de material zeolítico(g)	Cantidad de material orgánico(g)
A	T1	10	25
	T2	15	25
	T3	20	25
B	T1	10	25
	T2	15	25
	T3	20	25
C	T1	10	25
	T2	15	25
	T3	20	25
D	T1	10	25
	T2	15	25
	T3	20	25
	Control	0	25

Fuente: elaboración propia (2019).

1.3. Resultados y discusión

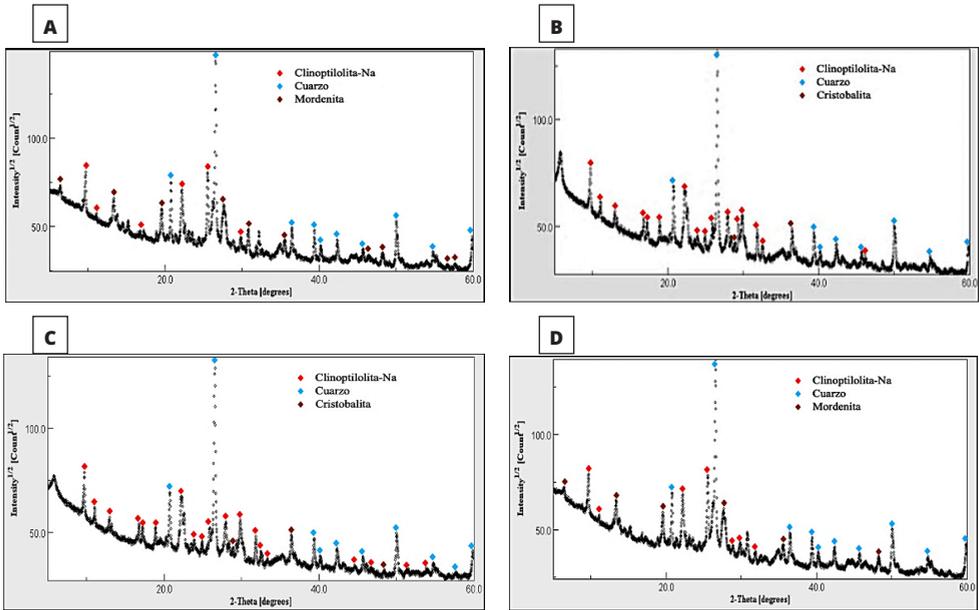
1.3.1. Caracterización del material zeolítico.

Difracción de rayos X (DRX).

La técnica de difracción de rayos X permite identificar y diferenciar las zeolitas mediante su patrón de difracción característico, además de permitir determinar en el material zeolítico sus fases zeolíticas y no zeolíticas (I. M.S. Souza et al., 2018).

En la figura 1 se presentan los patrones de difracción de rayos X de las cuatro zeolitas estudiadas. Los patrones fueron comparados con los archivos Cif específicos para cada mineral esperado en la composición de las zeolitas (tabla 3); donde a su vez, estos fueron descargados de la base de datos Crystallography Open Database (COD); base de datos de estructuras cristalinas de libre acceso para sus usuarios. Después de analizar los resultados en los software Match 2.0 y Maud se encontró que las zeolitas A, B, C y D presentan clinoptilolita-Na en porcentajes de 26,5%, 36,5%, 36,3% y 30,1% respectivamente. Resultados que no coinciden con los datos de los parámetros evaluados por las empresas donde se hizo la compra del material zeolítico. Por otro lado, cabe resaltar que los picos señalados para clinoptilolita-Na concuerdan con lo reportado en la literatura para zeolitas clinoptilolita de otras fuentes naturales (Luna de J et al., 2015). Dicho lo anterior, se observa que las cuatro zeolitas presentan clinoptilolita-Na lo que es positivo para el estudio, debido a que esta es una de las zeolitas con mayor utilidad a nivel industrial, sin embargo, también se encontró que las zeolitas A y D presentan dos tectosilicatos (clinoptilolita-Na y mordenita), mientras que B y C solo uno (clinoptilolita-Na), lo que puede influenciar en la capacidad de intercambio catiónico de las zeolitas, que es el que les permite adsorber y desorber diversos tipos de iones y moléculas como el agua; molécula que liberará el material zeolítico cuando sea necesario (Rodríguez Álvarez, 2012).

Figura 1. Difractogramas (DRX) de las muestras de zeolitas estudiadas.



Fuente: elaboración propia (2019).

Dicho lo anterior, en las zeolitas A y D, similares en la composición, se encontró la presencia de cuarzo y mordenita (Tabla 3), la mordenita es un tectosilicato al igual que la clinoptilolita, de gran utilidad en la agricultura, debido a las reacciones que llevan a cabo con el amonio presente en un medio acuoso, logrando la retención del amonio en su estructura interna y externa, convirtiéndolas así en fertilizantes nitrogenados de lenta liberación (Gonzalez, 2007).

Por otra parte, en las zeolitas B y C, similares en la composición se identificaron cuarzo y cristobalita (tabla 3). La cristobalita es un mineral característico de la serie polifórmica del cuarzo, es utilizada a nivel industrial; sus arenas son utilizadas para la fabricación de vidrios, cerámicas, refractarios, pigmentos, etc. Además, los cristales

sintéticos de esta se utilizan en la relojería, filtros de frecuencias y osciladores (Santiago de Cuba et al., 2010).

Tabla 3. Identificación y cuantificación de minerales en las zeolitas A, B, C y D.

Zeolita	Composición (%)						
	Clinoptilolita	Cuarzo			Cristobalita		Mordenita
	9009579*	1011159*	9009666*	9012600*	9001579*	9001580*	9005242*
A	26,5	59,0	-	-	-	-	14,6
B	36,5	-	55,5	-	8,0	-	-
C	36,3	-	-	58,2	-	5,5	-
D	30,1	-	-	55,8	-	-	14,1
* Cif de referencia: Difractograma teórico de un mineral específico.							

Fuente: elaboración propia (2019).

Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).

Como muchos estudios mencionan la técnica FTIR puede ser una herramienta útil para obtener información importante sobre la estructura, la sustitución catiónica (Si^{+4} por Al^{+3}); e incluso el tamaño del canal en los sitios tetraédricos de zeolitas minerales (Breck, 1973; Delmás et al., 2009).

En el rango espectral de 1500 a 200 cm^{-1} , se puede obtener información sobre las frecuencias de vibración en las zeolitas (Ramírez et al., 2014). En la figura 2 se presentan los espectros de FTIR de las muestras zeolíticas y en la tabla 4 las señales correspondientes a la estructura de cada una de ellas. De acuerdo con los espectros y las bandas encontradas en las regiones entre 1250 y 950 cm^{-1} se observan vibraciones internas debido al estiramiento asimétrico del Si-O correspondiente del SiO_4 donde su posición depende de la relación Al/Si; y de 720 a 650 cm^{-1} co-

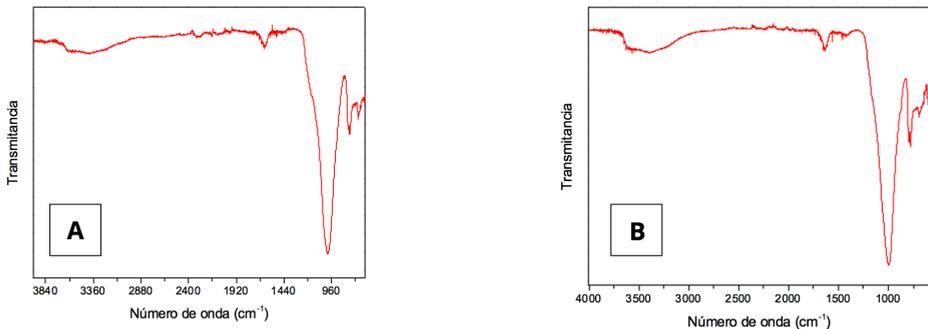
responden a las vibraciones internas debido al estiramiento simétrico Si-O-Si, región en la cual también pueden aparecer vibraciones debidas a Si-O y Si-O-Al (Borrero & Silva H, 2005; Lesnicenoks et al., 2014) the known crystal structure and easy ion exchange allows considering zeolites as easily tuneable media that with a little effort can be changed to suitable porous media for hydrogen sorption. Metal (Li, Mg. Por otro lado, se aprecia estiramiento de enlaces OH y vibración Si-O-Si en las regiones de 1520 a 1630 cm^{-1} ; además de observarse estiramiento y flexión de enlaces O-Si-O en las regiones de 577 a 779 cm^{-1} .

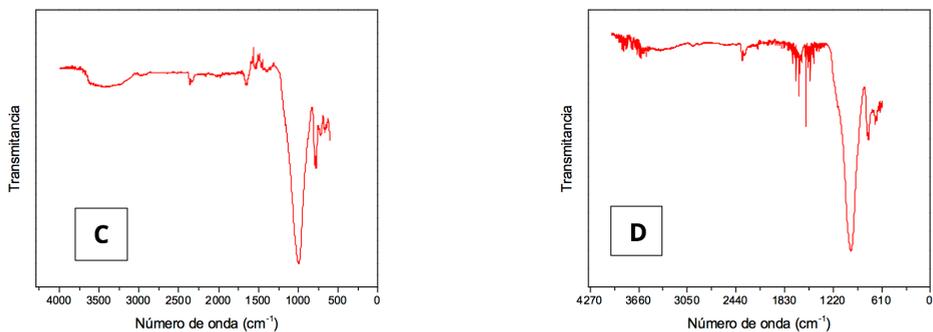
Tabla 4. Frecuencias y bandas vibracionales correspondientes al espectro infrarrojo de materiales zeolíticos.

Número de onda (cm^{-1})	Tipo de vibración
470-779	Estiramiento y flexión de enlaces O-Si-O
580-650	Torsión a los enlaces Al-O-Si
1040	Estiramiento asimétrico del Si-O
1220-1350	Estiramiento Si-O
1460-1520	Vibración Si-O-Si
1740-1850	Deformación de enlaces O-H
3500-1630	Tensión y flexión de enlaces O-H

Fuente: elaboración propia (2019).

Figura 2. Espectro de FT-IR de las zeolitas A, B, C y D.

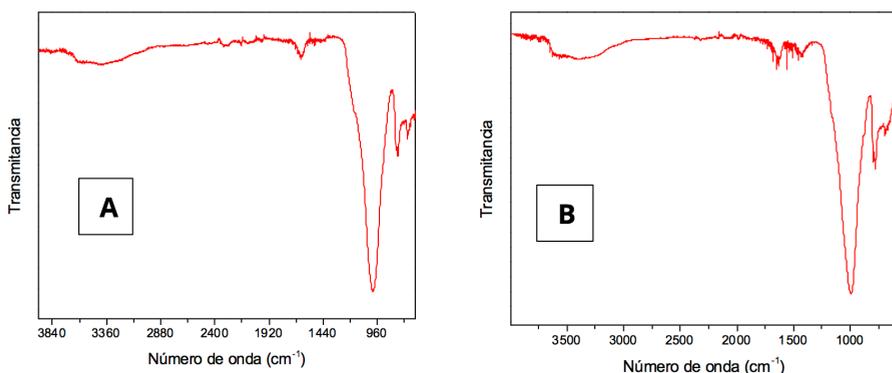


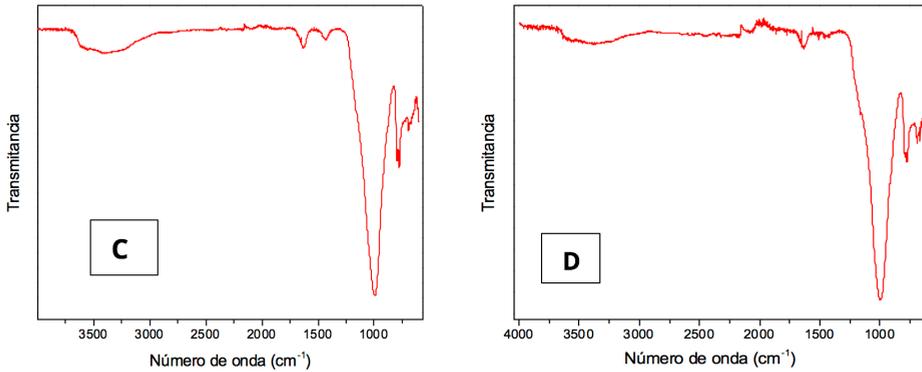


Fuente: elaboración propia (2019).

Posteriormente, en la figura 3 se muestran los espectros del material zeolítico cargado con NH₄⁺, en los que se observan las frecuencias vibracionales de los grupos funcionales presentes antes y después de la impregnación de este. Cabe destacar que en ambos experimentos no hay diferencias significativas, excepto por las vibraciones que se encuentran con un pico débil entre 3300 y 3500 cm⁻¹ y 1650 y 1580 cm⁻¹, que probablemente se deban a la absorción de tensión del enlace N-H.

Figura 3. Espectro de FT-IR de las zeolitas A, B, C y D cargadas con NH₄⁺.



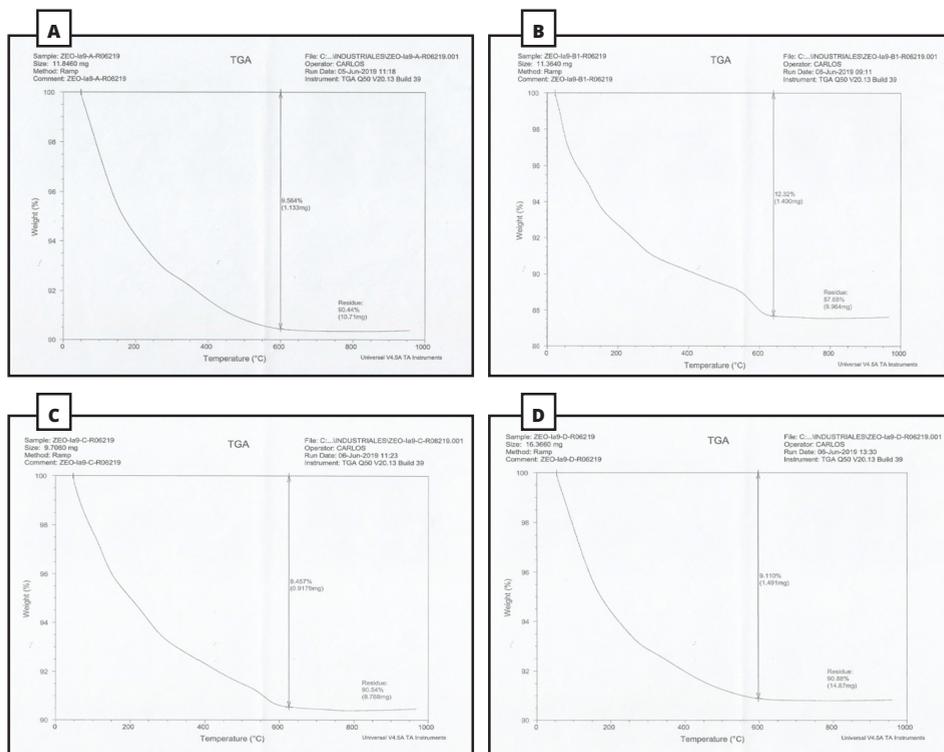


Fuente: elaboración propia (2019).

De acuerdo con los DRX, en las muestras hay presencia de clinoptilolita. Las bandas de IR entre 793 y 460 cm^{-1} son asignadas a la flexión interna tetraédrica T-O y el enlace simétrico tetraédrico externo que se extiende en las zeolitas de tipo clinoptilolita (Lesnicenoks et al., 2014).

Análisis termogravimétrico (TGA).

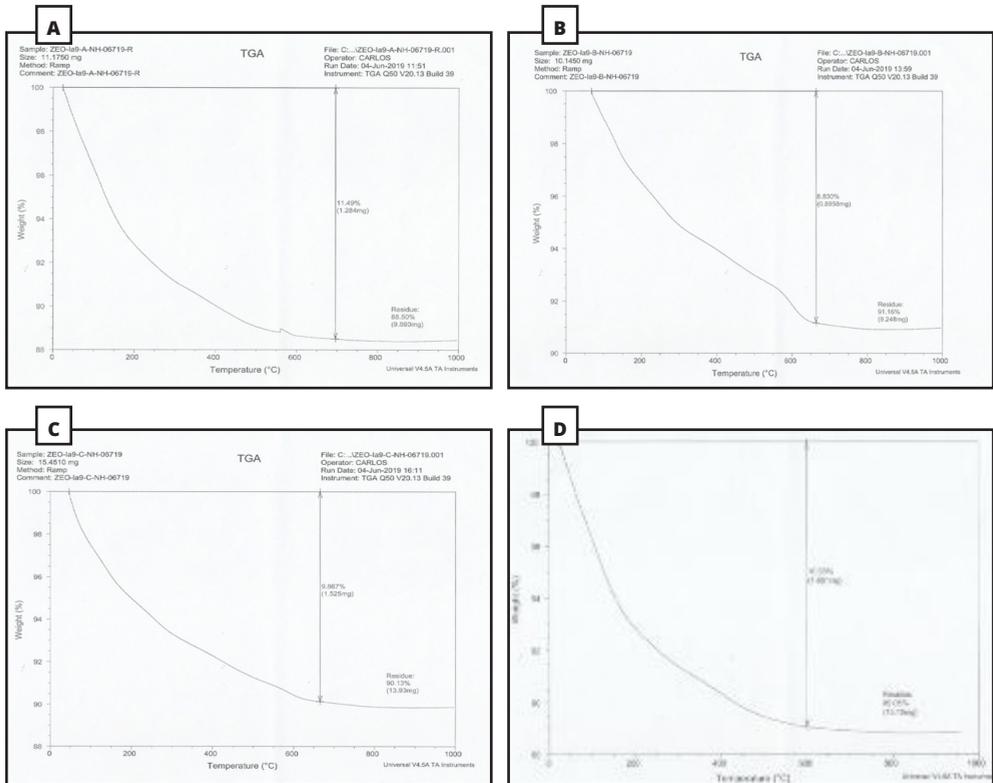
La clinoptilolita es muy estable hasta los 700°C de acuerdo con su contenido catiónico (Enrique & Carballo, 2004). A partir de los termogramas que se muestran en las figuras 4 y 5, es evidente que la pérdida de humedad del material zeolítico comenzó entre 30 y 70°C y continuó hasta aproximadamente 650°C. La comparación del porcentaje de pérdida de peso del material zeolítico sin cargar con NH_4^+ con el material zeolítico cargado con NH_4^+ no reveló una diferencia significativa, porque la pérdida de peso porcentual promedio observado de humedad de ambos experimentos fue del 10,196%.

Figura 4. Termogramas de las zeolitas comerciales A, B, C y D.

Fuente: elaboración propia (2019).

Esta notable pérdida de peso en el rango de temperatura entre 30 y 650°C para el material zeolítico podría estar asociada con la pérdida de agua libre y absorbida físicamente dentro de los poros de la zeolita. Se cree que la pérdida de peso que ocurre por encima de 200°C está asociada con la pérdida de agua de complejos de hidratación formados con cationes intercambiables (- Luna de J et al., 2015; Musyoka et al., 2015; Usachev et al., 2003). Por otro lado, la pérdida de masa insignificante por encima de 400°C podría deberse a la deshidroxilación, la cual se produce, al destruirse, los enlaces hidroxilo que son formados cuando los cationes intercambiables polarizan las moléculas de agua, lo que lleva a la expulsión de más agua de las cavidades de la zeolita.

Figura 5. Termogramas de las zeolitas comerciales A, B, C y D cargadas con NH₄⁺.



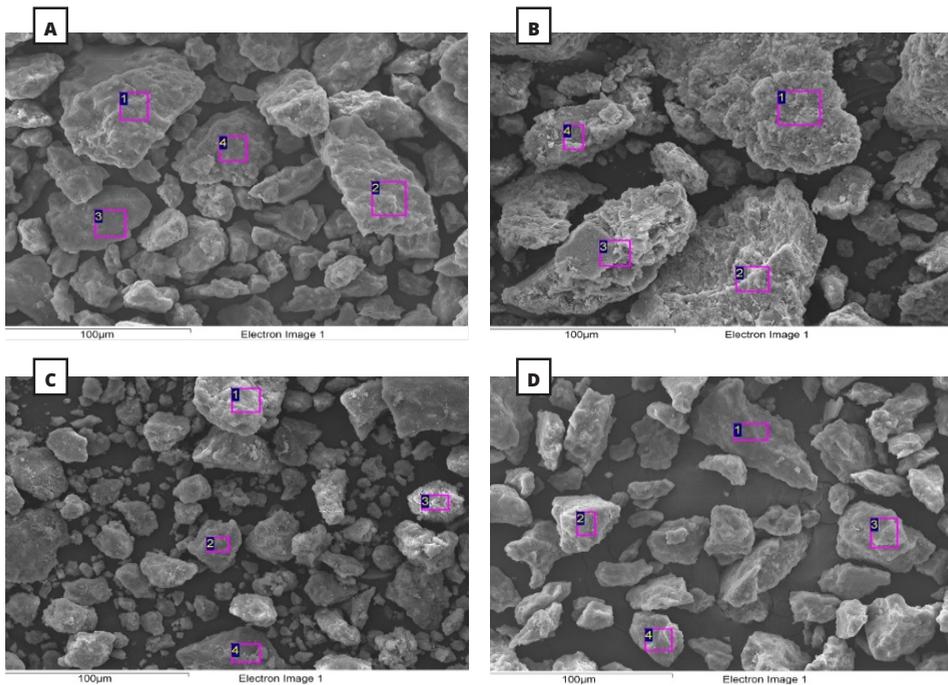
Fuente: elaboración propia (2019).

Estudios dicen que el contenido de agua zeolítica depende de la naturaleza y el tamaño del catión intercambiable y del número de iones Al en la estructura zeolítica; además que la relación Si/Al tiene un efecto sobre la estabilidad térmica de las zeolitas, donde esta es a menudo directamente proporcional a la relación Si/Al (- Luna de J et al., 2015; Musyoka et al., 2015; Usachev et al., 2003). Esta proporcionalidad directa se atribuye a la variación de la constante de red, que está relacionada con las longitudes de enlace Al-O (1,728 Å) y Si-O (1.608 Å) (Breck, 1973).

Microscopía electrónica de barrido con detector de energía dispersiva (SEM-EDS).

El análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM) se realizó con el fin de examinar las propiedades de textura de las zeolitas. En la figura 6 se muestran las micrografías del material zeolítico, donde se puede observar algunas partículas del material en forma de láminas aglomeradas de diferentes dimensiones. Las diferencias en el tamaño de las zeolitas, probablemente se deba a la forma en que se procesó la muestra debido a las condiciones de molienda donde pueden resultar pequeñas diferencias. Hay que tener en cuenta que las micrografías se originan en un área diferente de la muestra, para garantizar la homogeneidad de la misma; por ello, se observan los números 1, 2, 3 y 4.

Figura 6. Imágenes de microscopía electrónica de barrido con detector de energía dispersiva (SEM-EDS) de las zeolitas A, B, C y D.



Fuente: elaboración propia (2019).

Las zeolitas también fueron analizadas con detector de energía dispersiva (SEM-EDS), donde se obtuvo un conteo semi-cuantitativo y con ello un aproximado del contenido iónico presente en el material, lo que nos permitió corroborar y comprobar los datos obtenidos por DRX; además de realizar con ellos una relación silicio-aluminio (Si/Al), relación que está directamente relacionada con la capacidad de intercambio catiónico del material zeolítico. En la tabla 5 se muestra la cantidad porcentual de los iones obtenidos en el microanálisis de cada zeolita.

Tabla 5. Composición elemental de las zeolitas A, B, C y D mediante análisis de microscopía electrónica de barrido con detector de energía dispersiva.

Composición elemental (%)											
Zeolita	Si	O	Na	K	Ca	Mg	Al	Fe	C	Br	Si/ Al
A	40,90	48,49	-	1,17	3,50	-	6,82	-	-	-	5,99
B	31,56	52,55	5,16	-	2,32	1,42	5,36	4,50	9,89	-	5,89
C	33,04	49,67	2,38	-	2,93	1,97	6,73	8,72	-	-	4,91
D	37,59	49,49	2,01	1,84	3,31	-	7,53	4,22	-	12,37	4,99

Fuente: elaboración propia (2019).

Por otro lado, en la tabla 5, se muestran los valores de los cationes de compensación, tales como Na, K, Ca y Mg que están presentes en las muestras; además de mostrarse los valores de otros cationes como Fe, C y Br, cationes presentes en la composición de zeolitas en otros estudios (Herrera, M.C, 2006); donde posiblemente se deba a la composición de las cenizas volcánicas involucradas en el origen del material. Comparando estos valores con los datos de DRX, se observa que los datos de SEM-EDS de la zeolita A no coinciden con los datos de DRX ya que el catión Na no aparece en la composición del material, sin em-

bargo, si están presentes K y Ca; esto se debe a que el software que se utilizó escoge las posibles fases presentes en el material y con esas son las que se trabajó y se hizo la comparación de los cif teóricos con los difractogramas experimentales; además hay que tener en cuenta que existen 3 especies de clinoptilolita, que son, clinoptilolita-Na, clinoptilolita-K y clinoptilolita-Ca; posiblemente el software hace una comparación de toda la estructura de la clinoptilolita, sin tener en cuenta el Na.

Espectroscopía de absorción atómica (AA).

A continuación, se presentan los resultados obtenidos del análisis de absorción atómica, los cuales fueron utilizados para corroborar los resultados obtenidos por SEM-EDS.

Tabla 6. Composición elemental realizada por análisis de espectroscopia de absorción atómica de llama de las zeolitas A, B, C y D.

Composición elemental					
Zeolita	Si (mg kg ⁻¹)	Al (% m/m)	Ca (% m/m)	Mg (% m/m)	Relación Si/ Al
A	79,70 ± 0,2	0,140 ± 0,001	1,55 ± 0,02	0,25 ± 0,001	0,057 ± 0,000432
B	105,9 ± 0,1	0,130 ± 0,001	2,41 ± 0,04	4,27 ± 0,10	0,081 ± 0,000628
C	105,3 ± 0,3	0,140 ± 0,001	1,90 ± 0,03	4,27 ± 0,10	0,075 ± 0,000577
D	132,3 ± 0,8	0,150 ± 0,002	1,52 ± 0,04	4,27 ± 0,10	0,088 ± 0,001175

Fuente: elaboración propia (2019).

La capacidad de intercambio catiónico de las zeolitas depende fundamentalmente de su contenido en cationes de compensación, que está relacionado directamente con la composición química de la zeolita y en particular con la relación Si/Al (Enrique & Carballo, 2004).

En teoría, se obtiene una capacidad máxima de intercambio para zeolitas cuanto más baja sea la relación Si/Al, pero la posición de los cationes en las cavidades y canales también influye, así como la carga y tamaño de los mismos. De hecho, un aumento en la relación Si/Al disminuye la capacidad de absorción total, pero además aumenta el carácter hidrófobo del sólido, favoreciendo por tanto la absorción de moléculas cada vez menos polares a medida que disminuye la proporción de aluminio, obteniendo una selectividad máxima de absorción de moléculas no polares en estructuras puramente silíceas (Enrique & Carballo, 2004).

De acuerdo, a lo mencionado anteriormente y a los resultados obtenidos tanto en el análisis de SEM-EDS, en el de absorción atómica y en los datos de la composición del material zeolítico proporcionados por las empresas (tabla 1) se puede observar que estos no coinciden en su totalidad; sin embargo se observa que la relación Si/Al del análisis SEM-EDS se encuentra dentro del intervalo (3,49 - 8,40) de zeolitas clinoptilolita de otros estudios (M. A. Hernández et al., 2010); además de observarse que la relación Si/Al es relativamente baja, lo que nos indica que el material presenta bastante intercambio iónico debido a que hay una menor cantidad de átomos de aluminio y por ende, se encontrará en él un mayor número de cationes intercambiables.

Capacidad de intercambio catiónico (CIC).

La capacidad de intercambio catiónico (CIC) estima los sitios de carga de las zeolitas, tanto las cargas permanentes, como las cargas dependientes de pH. Estos sitios de intercambio retienen por fuerzas electrostáticas a los cationes. La CIC es un indicador indirecto de la capa-

cidad amortiguadora de los suelos y que es función de la cantidad y tipo de zeolita (Pérez Rosales et al., 2017).

En la tabla 7 se recopilan los resultados experimentales del intercambio catiónico del material zeolítico. Para hallar la capacidad de intercambio catiónico de las zeolitas se hizo necesario utilizar la siguiente ecuación:

$$C_{ce} = CV / M \quad \text{Ecuación 3.}$$

Donde C es la concentración de la solución de NaOH (mol/L); V, es el volumen consumido de la solución de NaOH (mL); y M, la masa del material zeolítico (g).

Tabla 7. Capacidades de intercambio catiónico.

Zeolita	Capacidad de intercambio catiónico (CIC) mEq/100g
A	5,33 ± 0,10
B	5,27 ± 0,20
C	4,63 ± 0,20
D	5,03 ± 0,20

Fuente: elaboración propia (2019).

Los cationes tales como, K, Ca y Mg, pueden separarse del esqueleto cristalino de la zeolita, a través del efecto del intercambio catiónico sin afectar su estructura. El CIC es uno de los indicadores importantes de la capacidad de adsorción de las zeolitas y es el responsable de reflejar la máxima capacidad de adsorción del material (Yener et al., 2012).

Los resultados muestran una relación directamente proporcional entre el CIC y la relación Si/Al; donde a mayor relación Si/Al, mayor es el

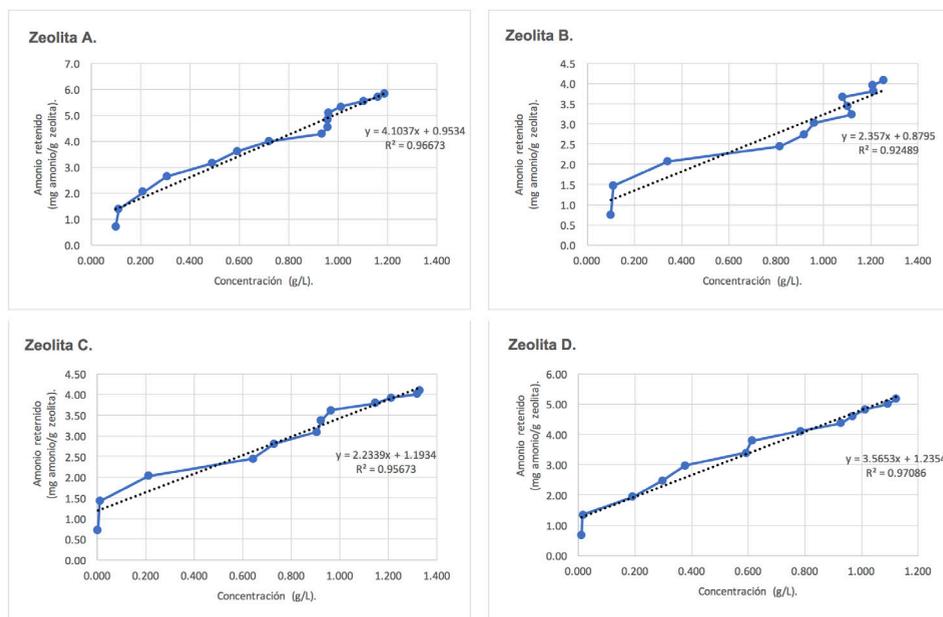
CIC; datos que no coinciden con la teoría la cual dice que a una menor relación Si/Al, mayor será el CIC; y además no se encuentran dentro de los intervalos de CIC de zeolitas (2-3 mEq/100g) (Costafreda Mustellier, 2014) y dentro del intervalo reportado por las empresas donde se compró el material zeolítico (tabla 1). Estos resultados probablemente se deben a la existencia de otros cationes intercambiables o a que parte del aluminio puede encontrarse como catión intercambiable en vez de constituir la red zeolítica o también a que los cationes son muy grandes para pasar por los canales y no se intercambian (María & Blanes, 2015).

Índice de retención de amonio del material zeolítico (método continuo).

El modelo experimental al que el índice de retención del ion amonio corresponde, es a un modelo lineal y se muestra en la figura 8. Por otro lado, para determinar la capacidad de adsorción (q) del material se hizo necesario utilizar la siguiente ecuación:

$$q = \frac{V(C_i - C_e)}{m} \quad \text{Ecuación 4.}$$

Donde C_i es la concentración inicial de cloruro de amonio (mg L^{-1}), C_e es la concentración de cloruro de amonio en el equilibrio (mg L^{-1}), V es el volumen de solución expresado en litros, m es la masa de adsorbente expresada en gramos y q es la capacidad de adsorción (mg g^{-1}). De acuerdo con los datos obtenidos los resultados indican que la capacidad de absorción de ion amonio de las zeolitas A, B, C y D es $3,88 \pm 0,001$; $2,40 \pm 0,020$; $1,67 \pm 0,020$; $3,62 \pm 0,005$ mg amonio por g de zeolita, respectivamente. Lo que indica que las zeolitas A y D tienen una mejor capacidad de adsorción de amonio; posiblemente esto se deba a que contienen dos tectosilicatos en lugar de uno.

Figura 7. Índice de retención de NH_4^+ de las zeolitas comerciales A, B, C y D.

Fuente: elaboración propia (2019).

Índice de retención de amonio del material zeolítico (método discontinuo).

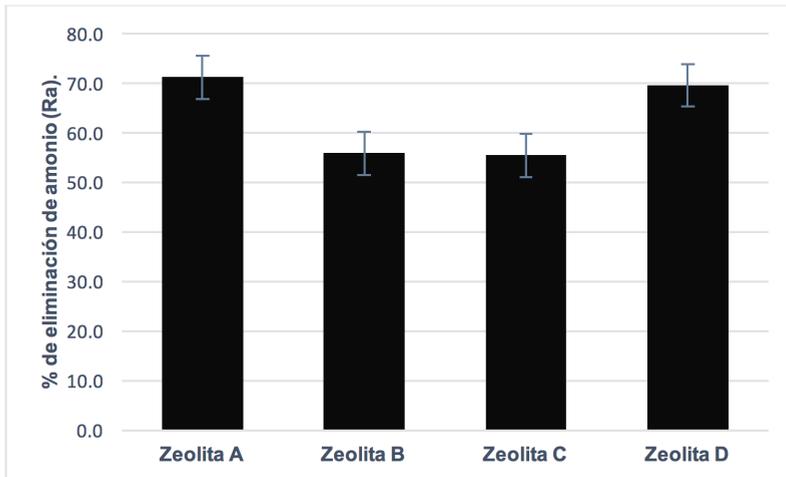
Para hallar las tasas de adsorción de amonio de las zeolitas se hizo necesario utilizar la siguiente ecuación:

$$Ra = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \times 100 \quad \text{Ecuación 5.}$$

Las tasas de adsorción del ion amonio de las diferentes zeolitas se muestra en la figura 8. Los resultados muestran que después de la adsorción de las zeolitas A, B, C y D, los contenidos residuales de ion amonio son $0,432 \text{ g/L} \pm 0,001$; $0,662 \text{ g/L} \pm 0,020$; $0,669 \text{ g/L} \pm 0,005$ y $0,456 \text{ g/L} \pm 0,020$ y las tasas de eliminación de amonio son $71,18\% \pm 0,001$; $55,84\% \pm 0,020$; $55,41\% \pm 0,005$ y $69,62\% \pm 0,020$, respectivamente.

te. La observación indica que la capacidad de absorción de las zeolitas A y D es mejor; por ende, tienen una mejor eficiencia de eliminación de nitrógeno amoniacal. En estudios previos se han reportado valores muy parecidos con zeolitas naturales y modificadas por microondas y acetato de sodio (Dong & Lin, 2016).

Figura 8. Tasa de adsorción de amonio.



Fuente: elaboración propia (2019).

Comparando los resultados obtenidos con los del método discontinuo se observa que la capacidad de adsorción del material zeolítico implementando el método discontinuo es mejor (tabla 8), a pesar de la cantidad de material zeolítico utilizado; posiblemente esto se debe a que el flujo utilizado en columnas no proporciona el tiempo de contacto necesario para que los iones se distribuyan a través de toda el área superficial del adsorbente. Es por esto, que los procesos tipo batch proporcionan una mejor interacción entre los iones y el adsorbente que los sistemas en columna y por esta razón existe una disminución significativa de las capacidades de adsorción en las columnas (Manrique Losada et al., 2015).

Tabla 8. Capacidad de absorción de las zeolitas A, B, C y D según el método de trabajo.

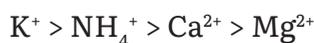
Zeolita	Capacidad de absorción (mg amonio/g zeolita)	
	Método continuo	Método discontinuo
A	3,88 ± 0,001	5,34 ± 0,003
B	2,40 ± 0,020	4,19 ± 0,006
C	1,67 ± 0,005	4,16 ± 0,001
D	3,62 ± 0,020	5,24 ± 0,004

Fuente: elaboración propia (2019).

Índice de retención de metales (Ca⁺², Mg⁺² y K⁺) del material zeolítico (método continuo).

La cantidad de retención de los metales Ca⁺², Mg⁺² y K⁺ en el material zeolítico bajo una concentración de 1,5 g/L inicial de cada uno de ellos se muestra en la tabla 9.

Cabe aclarar que las curvas de los iones metálicos se construyen con el fin de observar que tanta interferencia pueden presentar estos cationes en el medio donde se evalúa el índice de retención del ion de interés; el ion amonio, ya que, de acuerdo con la literatura, la afinidad catiónica de la zeolita clinoptilolita varía de acuerdo a las condiciones de operación o muestra (Vocciante et al., 2018) de la siguiente forma:



Según lo observado en los resultados obtenidos esa tendencia no se cumple en el estudio; esto posiblemente se deba a que el flujo utilizado en las columnas no fue el mismo y por ello no se proporcionó un tiempo de contacto similar entre los análisis para que los iones interactuaran de forma parecida con el material zeolítico.

Tabla 9. Índice de retención de Ca⁺², Mg⁺² y K⁺ con respecto al índice de retención del ion NH₄⁺ de las zeolitas A, B, C y D.

Zeolita	NH ₄ ⁺	Capacidad de adsorción. (mg ion/ g zeolita)		
		Iones		
		Ca ⁺²	Mg ⁺²	K ⁺
A	3,88 ± 0,001	0,20 ± 0,001	0.10 ± 0,500	0.80 ± 0,010
B	2,40 ± 0,020	0.10 ± 0,001	0.10 ± 0,001	0.71 ± 0,001
C	1,67 ± 0,005	0.10 ± 0,001	0.10 ± 0,010	0.70 ± 0,001
D	3,62 ± 0,020	0.10 ± 0,001	0.10 ± 0,001	0.79 ± 0,010

Fuente: elaboración propia (2019).

Evaluación de la captación de amonio en sustrato orgánico.

Para calcular el amoniaco volatilizado se usó la siguiente ecuación:

$$N-NH_3 \text{ (mg)} = V * C * 14 \quad \text{Ecuación 6.}$$

Donde C es la concentración de la solución de H₂SO₄ (mol/L); V, es el volumen consumido de la solución de H₂SO₄ (mL); y 14, el peso molecular del nitrógeno.

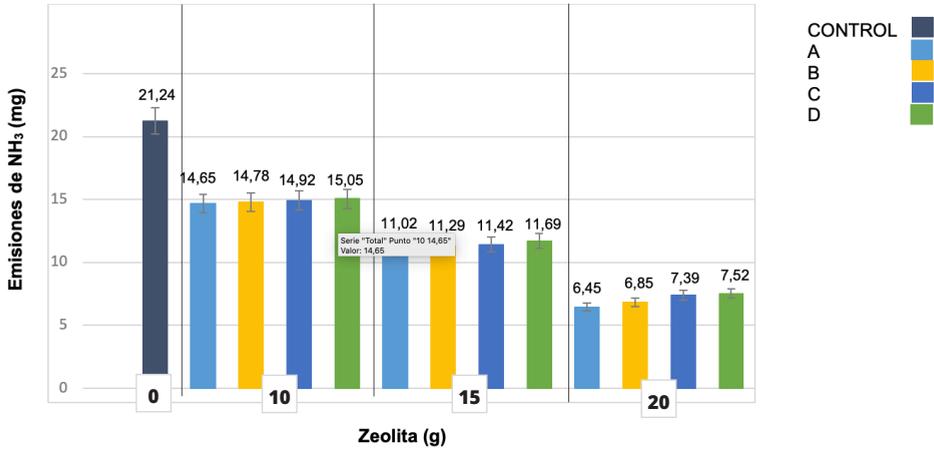
Al evaluar la influencia de la cantidad de zeolita depositada en cada uno de los tratamientos, se observa una disminución de emisiones al tener más cantidad de material zeolítico (figura 9). Este efecto posiblemente se deba a que al haber mayor cantidad de material zeolítico en cada uno de los tratamientos va haber una mayor cantidad de sitios de intercambio catiónico donde estos a su vez van a evitar o disminuir la lixiviación de iones amonio a nitrato por parte de bacterias nitrificantes (Rodríguez Álvarez, 2012). Dicho lo anterior, se nos permite concluir por medio de las pruebas Anova y Tukey que sí existen diferencias significativas en-

tre los diferentes tratamientos; debido a que se observa que el valor de F calculado es mayor que el valor crítico, permitiendo a su vez que haya efectos secundarios respecto a los gramos utilizados en cada uno de los tratamientos; además se comprueba con el nivel de significancia, donde la probabilidad es menor a 0,05 lo que me permite corroborar que el F en realidad es significativo (ver anexos 1 y 2).

Por otro lado, en la figura 9 también se observa que los tratamientos de la zeolita A, a comparación de los tratamientos de la zeolita D, de similar composición, son los que más reducen emisiones del ion amonio hacia la atmosfera (ver anexo 3); y los tratamientos de la zeolita D son los que más permiten que haya emisiones de ion amonio hacia la atmosfera. Estos resultados posiblemente se deban a una mala homogenización del sustrato orgánico o a un aumento de la relación Si/Al de la zeolita D que disminuye su capacidad de adsorción y aumenta su carácter hidrófobo permitiéndole adsorber moléculas menos polares (Enrique & Carballo, 2004).

Por otra parte, el porcentaje promedio de amonio retenido en el tratamiento 2 con respecto al control alcanzó un valor total del 43,1%, lo que indica que aproximadamente un 56,9% de ion amonio se volatiliza en el control, porcentaje que se utilizó para compararlo con el reportado por Guadalupe Valerio Luna et al. (2015), que señala que la pérdida de nitrógeno por volatilización puede ser superior al 40% cuando no se tiene algún tratamiento previo.

Figura 9. Volatilización de amonio con diferentes concentraciones de material zeolítico.



Fuente: elaboración propia (2019).

Estos resultados nos permiten comprobar la utilidad de las zeolitas en el tratamiento de la contaminación provocada por aves ya que con estas no solo se remueve nitrógeno amoniacal que ocasiona olores fétidos, sino que también retienen la mayor parte de nitrógeno de la materia orgánica, lo que realza su valor fertilizante (Guadalupe Valerio Luna et al., 2015).

1.4. Conclusiones

Los resultados demuestran que el tratamiento que presentó mayor disminución de volatilización del ion amonio es el que tiene una mayor cantidad del material zeolítico (20 g), lo que indica que los materiales zeolíticos pueden usarse como alternativa para la mitigación de olores atrapando el ion amonio, gracias a la capacidad de adsorción de este ion que se volatiliza al degradarse la materia orgánica para con ello potenciar el mejoramiento del aire; además de que puedan usarse de manera

eficiente estos desechos como una oportunidad para el mejoramiento de suelos, específicamente con el aporte de nitrógeno.

Las zeolitas A y D estudiadas son las que presentan mejores características para el intercambio del ion de interés, el ion NH_4^+

La cantidad de NH_4^+ en la muestra de gallinaza disminuyó significativamente respecto a la concentración del material zeolítico lo que aminora el proceso de nitrificación del mismo.

Los resultados obtenidos alientan al estudio de adsorción de otros compuestos nitrogenados con los materiales zeolíticos, los cuales pueden convertirse en efectivos adsorbentes de bajo costo para tratar residuos de diferentes tipos de contaminantes.

1.5. Referencias

Adams, J. D. W., & Frostick, L. E. (2008). Investigating microbial activities in compost using mushroom (*Agaricus bisporus*) cultivation as an experimental system. *Bioresource Technology*, 99(5), 1097–1102. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.02.019>

Borrero, C. A., & Silva H, M. R. (2005). Efectos de *Trichoderma* (in vitro) en los microorganismos no patógenos descomponedores de la materia orgánica de un suelo oxisol clase IV del piedemonte llanero. En: *Orinoquia*. 9 (2), 6–14.

Breck, D. W. (1973). *Zeolite molecular sieves: structure, chemistry, and use*. USA: Wiley.

Collazos García, H. (2010). La aplicación de Zeolita en la producción avícola: Revisión. *Revista de Investigación Agraria y Ambiental*, 1(1), 17. <https://doi.org/10.22490/21456453.904>

- Costafreda Mustelier, J. L. (2014). *Tectosilicatos con características especiales: las zeolitas naturales*. Madrid. Fundación Gómez-Pardo.
- Delmás, D., Muñoz, P., & Lizardo, J. (2009). Síntesis de ZSM-5 para uso catalítico y caracterización por DRX y FTIR. In *rev. Per. Quím. ing. Quím. vol* (Vol. 12, Issue 2).
- Dinámica Industria Avícola Colombiana: Logros y Perspectivas 2019. (2019). <https://avicultura.info/dinamica-industria-avicola-colombiana-logros-y-perspectivas-2019/>
- Dinero. 2019. El pollo y el huevo van ganando la guerra de la proteína. [Online]. Available: <https://www.dinero.com/pais/articulo/aumenta-la-produccion-y-consumo-de-pollo-y-huevo/266218#:~:text=En%20Colombia%2C%20la%20industria%20av%C3%ADcola,una%20producci%C3%B3n%20de%20%2418%20billones.> [Accessed: 15-octubre-2020]
- Dong, Y. bo, & Lin, H. (2016). Ammonia nitrogen removal from aqueous solution using zeolite modified by microwave-sodium acetate. *Journal of Central South University*, 23(6), 1345–1352. <https://doi.org/10.1007/s11771-016-3186-x>
- Doula, M. K., Elaiopoulos, K., Kavvadias, V. A., & Mavraganis, V. (2012). Use of clinoptilolite to improve and protect soil quality from the disposal of olive oil mills wastes. *Journal of Hazardous Materials*, 207, 103–110. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.04.014>
- Enrique, F., & Carballo, M. (2004). *Las Zeolitas De La Costa De Ecuador (Guayaquil): Geología, Caracterización y aplicaciones*. España. ESPOL.
- FENAVI. 2018. El sector avícola en Colombia creció 4,5% en 2018 [Online]. Available: <https://fenavi.org/comunicados-de-prensa/el-sector-avicola-crecio-45-en-2018/>. [Accessed: 15-octubre-2020].

- Ferretti, G., Keiblinger, K. M., Zimmermann, M., Di Giuseppe, D., Faccini, B., Colombani, N., Mentler, A., Zechmeister-Boltenstern, S., Coltorti, M., & Mastrocicco, M. (2017). High resolution short-term investigation of soil CO₂, N₂O, NO_x and NH₃ emissions after different chabazite zeolite amendments. *Applied Soil Ecology*, 119, 138–144. <https://doi.org/10.1016/J.APSOIL.2017.06.004>
- Florez, C. A. (2019). *Análisis del desempeño puzolánico de las zeolitas naturales pre - tratadas como adición al cemento Portland ordinario* *Análisis del desempeño puzolánico de las zeolitas naturales pre-tratadas como adición al cemento Portland ordinario* [Universidad Nacional de Colombia]. <https://repositorio.unal.edu.co/bitstream/handle/unal/77498/80844163.2019.pdf?sequence=4&isAllowed=y>
- Herrera, M.C. (2006). *Suelos derivados de cenizas volcánicas en Colombia: Estudio fundamental e implicaciones en Ingeniería*. [Tesis docotrado Ingeniería]. Universidad de los Andes.
- González, F. (2007). *Efecto de la Adición de Zeolita (Clinoptilolita y Mordenita) en un Andosol sobre el Ambiente Químico Edáfico y el Crecimiento de Avena*. Interciencia.
- Guadalupe, D. T. D. (2018). *ESTRATEGIAS PARA EL APROVECHAMIENTO ECONÓMICO DE RESIDUOS ORGÁNICOS GENERADOS POR GRANJAS AVÍCOLAS DEL VALLE DE LA PAZ, B.C.S.* [Tesis para optar por el título de MAESTRÍA EN ADMINISTRACIÓN ESTRATÉGICA]. Universidad Autónoma de Baja California sur.
- Guadalupe Valerio Luna, S., Quintero Lizaola, R., Adolfo de Jesús Baca Castillo, G., & Griceldo Quispe Limaylla, A. (2015). CAPTACIÓN DE AMONIO EN ZEOLITA AL INCUBAR GALLINAZA Y RESIDUOS DE CODORNIZ *Ammonium Uptake in Zeolite During Incubation of Quail Poultry Manure*.

- Güvenir, Ö. (2005). *Synthesis and characterization of clinoptilolite*. [thesis submitted to the graduate school of natural and applied sciences] Middle East Technical University.
- Hernández, M. A., Rojas, F., & Pérez, G. (2010). Comparación de la capacidad de adsorción de CO₂ en clinoptilolitas naturales y tratadas químicamente. *Superficies y Vacío*, 23(S) 67-72.
- Hosseini, B., Khorram, S., Rezazadeh, H., Safaiyan, A., & Tarighat-Esfanjani, A. (2016). The Effects of Natural Clinoptilolite and Nano-Sized Clinoptilolite Supplementation on Glucose Levels and Oxidative Stress in Rats with Streptozotocin-Induced Diabetes. *Canadian Journal of Diabetes*, 1-5. <https://doi.org/10.1016/j.cjcd.2017.01.010>
- Kouli, M. E., Banis, G., Tsarabaris, P., Ferraro, A., & Hristoforou, E. (2018). A study on magnetic removal of sodium, calcium and potassium ions from seawater using magnetite/clinoptilolite-Na composite nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 465, 692-699. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.06.064>
- Lesnicenoks, P., Grinberga, L., & Kleperis, J. (2014). Gravimetric and spectroscopic studies of reversible hydrogen sorption on nanoporous clinoptilolite. *Latvian Journal of Physics and Technical Sciences*, 51(3), 35-41. <https://doi.org/10.2478/lpts-2014-0017>
- Leyva Ramos, R., Sánchez Castillo, M. A., Hernández Sánchez, M. V., & Guerrero Coronado, R. M. (2001). Remoción de metales pesados de solución acuosa por medio de clinoptilolitas naturales. In *Revista Internacional de Contaminación Ambiental* (Vol. 17, Issue 3, pp. 129-136).
- Luna de J, M. A., López C, F. N., Mercado A, P. Y., Camacho, P. O., De León, C. G., Rodríguez P, G. S., & Zamora, G. M. (2015). Caracterización de clinoptilolita natural y modificada con Ca²⁺ por

distintos métodos físico - químicos para su posible aplicación en procesos de separación de gases. *Superficies y vacío*, 28(1), 5–11.

Manrique Losada, L., Bonilla, N., Buitrago, R. C., Jesús, •, Otálora Bonilla, H., & Maurin Salamanca, •. (2015). Estudio Preliminar de la Capacidad de Remoción de Iones Inorgánicos de Una Zeolita Sintética Tipo Faujasita. *Revista Facultad de Ciencias Básicas*, 11(2), 114–123. <https://doi.org/10.18359/rfcb.1300>

María, J., & Blanes, M. (2015). *Obtención de zeolitas utilizando líquidos iónicos como agentes directores de estructura*. [Tesis Doctoral] Universidad de Sevilla.

Musyoka, N. M., Petrik, L. F., Hums, E., Kuhnt, A., & Schwieger, W. (2015). Thermal stability studies of zeolites A and X synthesized from South African coal fly ash. *Research on Chemical Intermediates*, 41(2), 575–582. <https://doi.org/10.1007/s11164-013-1211-3>

MinAgricultura. 2020. El sector agropecuario creció 6,8% e impulsó la economía colombiana en el primer trimestre de 2020. [Online]. Available: <https://www.minagricultura.gov.co/noticias/Paginas/El-sector-agropecuario-creci%C3%B3-6,8-e-impuls%C3%B3-la-econom%C3%ADa-colombiana-en-el-primer-trimestre-de-2020-.aspx>. [Accessed: 15-octubre-2020]

Nuñez, A. (2019). *Caracterización de las Tobas de Palmarito de Caucho para la obtención de bloques de hormigón* [Universidad de Moa]. <http://ninive.ismm.edu.cu/bitstream/handle/123456789/3792/GarciaMolina2019.pdf?sequence=1>

Obiri-Nyarko, F., Kwiatkowska-Malina, J., Malina, G., & Wołowicz, K. (2020). Assessment of zeolite and compost-zeolite mixture as permeable reactive materials for the removal of lead from a model

acidic groundwater. *Journal of Contaminant Hydrology*, 229(November 2019), 103597. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2019.103597>

Pérez Rosales, A., Galvis Spínola, A., Bugarín Montoya, R., Hernández Mendoza, T. M., Vázquez Peña, M. A., & Rodríguez González, A. (2017). Capacidad de intercambio catiónico: descripción del método de la tiourea de plata (AgTU+n). *Revista Mexicana de Ciencias Agrícolas*, 8(1), 171. <https://doi.org/10.29312/remexca.v8i1.80>

Peters, S., Koschinsky, S., Schwieger, F., & Tebbe, C. C. (2000). Succession of microbial communities during hot composting as detected by PCR-single-strand-conformation polymorphism-based genetic profiles of small- subunit rRNA genes. *Applied and Environmental Microbiology*, 66(3), 930–936. <https://doi.org/10.1128/AEM.66.3.930-936.2000>

Prajitno, M. Y., Tangparitkul, S., Zhang, H., Harbottle, D., & Hunter, T. N. (2021). The effect of cationic surfactants on improving natural clinoptilolite for the flotation of cesium. *Journal of Hazardous Materials*, 402(February 2020), 123567. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123567>

Ramírez, J. H., González, D. R., Pérez, L., & Santa, A. (2014). Producción y caracterización de zeolita obtenida a partir de ceniza volante mediante drx production and characterization of zeolite from fly ash by XRD. *MOMENTO, Revista de Física*, No. 48E.

Rodríguez Álvarez, R. (2012). Alternativa de Eficiencia y Ecología. *Grupo de Tecnologías Limpias, GMTERRA LTDA*, 23.

Santiago de Cuba, D., Leyva Mormul, C., Leyva Rodríguez, A. , Carlos, A. , Leyva Ramírez, E.; Reyes, A., & Samuel, R. (2010). Un acercamiento al conocimiento de las características del cuarzo cuba-

no y sus posibles aplicaciones industriales Ciencias Holguín, vol. XVI, núm. 1, enero-marzo, 2010, pp. 1-11

Simantiraki, F., & Gidakos, E. (2015). Comparative assessment of compost and zeolite utilisation for the simultaneous removal of BTEX, Cd and Zn from the aqueous phase: Batch and continuous flow study. *Journal of Environmental Management*, 159, 218–226. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.04.043>

Smart, L., Moore, E., Quintana Owen, P., & Castellanos Román, M. A. (1995). *Química del estado sólido : una introducción*. España: Addison-Wesley Iberoamericana.

Soudejani, H. T., Kazemian, H., Inglezakis, V. J., & Zorpas, A. A. (2019). Application of zeolites in organic waste composting: A review. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 22(October), 101396. <https://doi.org/10.1016/j.bcab.2019.101396>

Souza, I. M.S., Gurgel, G. C. S., Medeiros, A. M., Zonta, E., Ruiz, J. A. C., Paskocimas, C. A., Motta, F. V., & Bomio, M. R. D. (2018). The use of clinoptilolite as carrier of nitrogened fertilizer with controlled release. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(4), 4171–4177. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.06.017>

Souza, Iane M.S., Sainz-Díaz, C. I., Viseras, C., & Pergher, S. B. C. (2020). Adsorption capacity evaluation of zeolites as carrier of isoniazid. *Microporous and Mesoporous Materials*, 292, 109733. <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2019.109733>

Tovar, S. O. (2009). *Análisis de las características físico químicas de aguas y suelos de cultivos acuícolas intensivos y superintensivos*. (1. ed.). Colciencias.

- Usachev, N. Y., Belanova, E. P., Krukovsky, I. M., Kanaev, S. A., Atal'yan, O. K., & Kazakov, A. V. (2003). Thermal transformations in systems based on zeolites Y, X, and A containing zinc and sodium nitrates. *Russian Chemical Bulletin*, 52(9), 1940–1949. <https://doi.org/10.1023/B:RUCB.0000009636.89718.56>
- Verstraete, W., & Philips, S. (1998). Nitrification-denitrification processes and technologies in new contexts. *Environmental Pollution*, 102(SUPPL. 1), 717–726. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(98\)80104-8](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(98)80104-8)
- Vocciante, M., De Folly D'Auris, A., Finocchi, A., Tagliabue, M., Bellettato, M., Ferrucci, A., Reverberi, A. P., & Ferro, S. (2018). Adsorption of ammonium on clinoptilolite in presence of competing cations: Investigation on groundwater remediation. *Journal of Cleaner Production*, 198, 480–487. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.07.025>
- Williams, C. (2011). Gestión de residuos de aves de corral en los países en desarrollo. *Organización de Las Naciones Unidas Para La Alimentación y Agricultura*, 47–52. <http://www.fao.org/docrep/019/i3531s/i3531s.pdf>
- Yener, N., Bier, C., Önal, M., & Sarikaya, Y. (2012). Simultaneous determination of cation exchange capacity and surface area of acid activated bentonite powders by methylene blue sorption. *Applied Surface Science*, 258(7), 2534–2539. <https://doi.org/10.1016/j.apusc.2011.10.088>

Anexos

Anexo 1. Tabla de análisis de varianza entre los tratamientos de las zeolitas A, B, C y D.

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	122,04	2	61,02	518,0	5,08x10 ⁻¹⁰	4,26
Dentro de los grupos	1,06	9	0,118			
Total	123,1	11				

Fuente: elaboración propia (2019).

Anexo 2. Tabla prueba de Tukey entre los tratamientos de las zeolitas A, B, C y D.

Tratamientos	1	2	3
1		3,50	7,80
2	-3,50		4,30
3	-7,80	-4,30	
HSD*	0,678		

HSD*: Diferencia honestamente significativa.

Fuente: elaboración propia (2019).

Anexo 3. Tabla de análisis de varianza entre los tratamiento de las zeolitas A y D.

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Filas	62,11	2	31,06	546,6	0,0018	19,0
Columnas	0,763	1	0,763	13,43	0,0670	18,5
Error	0,113	2	0,056			
Total	62,99	5				

Fuente: elaboración propia (2019).

