

Uso de zeolita faujasita para adsorción de iones en aguas residuales municipales

Use of faujasite-type zeolite for ion adsorption in municipal wastewater

Dayana P. De-La-Vega¹

Claudia González²

César A. Escalante³

Jaime Gallego⁴

Maurin Salamanca⁵

Lis Manrique-Losada⁶

¹Grupo de investigación Materiales, Ambiente y Desarrollo-MADE, Programa de Química, Facultad de Ciencias Básicas, Universidad de la Amazonia, Florencia, Caquetá, Colombia, dayanadelavega1@gmail.com

²Grupo de investigación Materiales, Ambiente y Desarrollo-MADE, Programa de Química, Facultad de Ciencias Básicas, Universidad de la Amazonia, Florencia, Caquetá, Colombia, c.gonzalez@udla.edu.co

³Grupo de investigación Materiales, Ambiente y Desarrollo-MADE, Programa de Química, Facultad de Ciencias Básicas, Universidad de la Amazonia, Florencia, Caquetá, Colombia, c.escalante@udla.edu.co

⁴Química de Recursos Energéticos y Medio Ambiente-QUIREMA, Instituto de Química, Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia, andres.gallego@udea.edu.co

⁵Grupo de investigación Materiales, Ambiente y Desarrollo-MADE, Programa de Química, Facultad de Ciencias Básicas, Universidad de la Amazonia, Florencia, Caquetá, Colombia; Physikalische Chemie I-PCI, Department of Chemistry, Bielefeld University, Germany, maurin.salamanca@uni-bielefeld.de

⁶Grupo de investigación Materiales, Ambiente y Desarrollo-MADE, Programa de Química, Facultad de Ciencias Básicas, Universidad de la Amazonia, Florencia, Caquetá, Colombia, l.manrique@udla.edu.co

Autora para correspondencia: Lis Manrique-Losada,
l.manrique@udla.edu.co

Resumen

En este trabajo se sintetizó una zeolita tipo faujasita a partir de aluminio y sílica gel, por el método sol-gel. Dicho procedimiento se realizó por medio de espectroscopía de infrarrojo (FTIR por su nombre en inglés), difracción de rayos X (XRD por su nombre en inglés), análisis termogravimétrico (TGA por su nombre en inglés) y microscopía de electrónica de barrido (SEM por su nombre en inglés). Se identificó el material sintetizado como zeolita tipo faujasita X. Se evaluó la capacidad de remoción de materia orgánica, nitrógeno amoniacal, dureza y metales pesados (Fe, Cu, Zn, Pb) utilizando aguas residuales municipales (ARM) y agua sintética. La afinidad de la zeolita tipo faujasita X, por los iones metálicos estudiados presenta el siguiente comportamiento: $Zn^{2+} > Cu^{2+} > Pb^{2+} > Fe^{3+}$ en ARM, con alta concentración de materia orgánica. Se observó que la dosis de zeolita, el tipo de ion, la concentración de las especies catiónicas y el tamaño del catión hidratado fueron factores determinantes en el proceso de adsorción. Se obtuvo una mayor capacidad de adsorción de la zeolita para iones de Ca^{2+} y Mg^{2+} (dureza), y nitrógeno amoniacal en ARM. La sencillez del proceso y la efectividad conseguida por la zeolita para la remoción de distintos iones con porcentajes de remoción mayores al 70%, la convierten en una alternativa viable como adsorbente de iones metálicos, dureza y nitrógeno amoniacal en ARM. Lo anterior conduce a la posibilidad de implementar columnas de adsorción a gran escala para el tratamiento de ARM.

Palabras clave: zeolita, metales pesados, aguas residuales municipales, tratamiento de aguas residuales, intercambio catiónico, adsorbentes.

Abstract

In this work, a faujasite-type zeolite was synthesized from aluminum and silica gel using the sol-gel method. The zeolite was characterized using infrared spectroscopy (FTIR), x-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA) and scanning electron microscopy (SEM). The synthesized material was identified as faujasite-type X. The capacity of the zeolite to remove organic matter, ammoniacal nitrogen, water hardness and heavy metals (Fe, Cu, Zn, and Pb) was evaluated. The removal capacity was studied in municipal wastewater and synthetic water. The sequence of effectiveness for the heavy metal removal by the faujasite-type X zeolite was $Zn^{2+} > Cu^{2+} > Pb^{2+} > Fe^{3+}$ in municipal wastewater containing a high concentration of organic matter. Several factors affected ion removal, such as the concentration and type of the cationic species and the size of the hydrated cations in the adsorption process. The removal percentage obtained for heavy metal ions, water hardness and ammoniacal nitrogen

was higher than 70%. A greater removal capacity for Ca^{2+} and Mg^{2+} (water hardness) and ammoniacal nitrogen was found. Therefore, the simplicity and the effectiveness of the synthesized zeolite made this a suitable alternative for treating municipal wastewater for ions, water hardness, and ammoniacal nitrogen removal. The results open the possibility for evaluating the implementation of adsorption columns on a large scale for municipal wastewater treatment.

Keywords: Zeolite, heavy metals, municipal wastewater, wastewater treatment, cationic exchange, adsorbent.

Recibido: 06/02/2017

Aceptado: 14/02/2018

Introducción

En Colombia, las ciudades pequeñas (100 000-200 000 habitantes) se caracterizan por no tener sistemas apropiados de tratamiento de aguas residuales municipales (ARM). Son poblaciones que poseen un alcantarillado combinado que conduce las ARM a los ecosistemas acuáticos que se encuentran en el casco urbano. Las fuentes de agua están siendo visiblemente impactadas por la disposición de las ARM sobre su cauce. Las ARM de estas ciudades contienen principalmente aguas residuales de tipo doméstico, agroindustrial y hospitalario, así como aguas con compuestos orgánicos lixiviados o que se transportan por escorrentía (Rosas & Mesa, 2002).

Características previas de estas ARM de la ciudad de Florencia, en Caquetá, Colombia, han determinado que contienen materia orgánica y una alta composición iónica representada por iones inorgánicos metálicos y no metálicos (Orozco, Triviño, & Manrique, 2014). El nitrógeno amoniacal, por ejemplo, proviene de descargas domésticas a partir de la descomposición de urea, fertilizantes, actividades pecuarias, agrícolas e industriales. Este ion contribuye con un exceso de nutrientes en ríos, con un descenso del oxígeno disuelto y con el incremento de ambientes tóxicos para organismos acuáticos (Wang & Peng, 2010).

Los metales pesados son un ejemplo de iones disueltos, que también están presentes en ríos, y que generan alta toxicidad para los ecosistemas y la salud humana (Ltaief, Siffert, Fourmentin, & Benzina, 2015). Este

grupo de elementos son persistentes y no son termodegradables ni biodegradables, por lo tanto tienden a acumularse fácilmente hasta niveles tóxicos (Chung, Song, Park, & Cho, 2011). Esta acumulación se presenta en los seres vivos y en la capa orgánica del suelo, contaminando aguas subterráneas y superficiales, e incluso pueden causar contaminación en el aire (Shavandi, Haddadian, Ismail, Abdullah, & Abidin, 2012).

La presencia de metales pesados en aguas residuales es atribuida en su mayoría a actividades antrópicas (Chowdhury, Mazumder, Al-Attas, & Husain, 2016), en donde estos metales son utilizados sobre todo en el sector agrícola como herbicidas o pesticidas (Rezania, Taib, Md-Din, Dahalan, & Kamyab, 2016), y en la industria. El agua potable también es susceptible a ser contaminada por metales pesados, ya sea por un mal tratamiento o una lixiviación de los metales a partir del sistema de distribución de agua, e incluso los alimentos pertenecientes a cultivos que han sido regados con agua residuales pueden presentar trazas de metales y contaminación con compuestos orgánicos o inorgánicos (Qureshi, Hussain, Ismail, & Khan, 2016).

Varias técnicas, como precipitación química, intercambio iónico, filtración, tratamientos electroquímicos, tecnología de membranas, ósmosis inversa, extracción con disolvente, evaporación y coagulación-floculación, entre otros, son los métodos comúnmente utilizados para el tratamiento de ARM (El-Nemr, Khaled, Abdelwahab, & El-Sikaily, 2008). Gran parte de estos procesos son costosos y presentan problemas para la posterior disposición de residuos, lo que dificulta su aplicación a gran escala (Ahmaruzzaman, 2011).

Se ha reportado el tratamiento de aguas sintéticas (contaminante y agua desionizada) que contienen los iones Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{6+} , Cd^{2+} y Co^{2+} a través de intercambio iónico utilizando zeolita faujasita, demostrando la afinidad de la zeolita por este tipo de iones (Mekatel, Amokrane, Benturki, & Nibou, 2012). Las zeolitas son un material sólido, inorgánico y poroso, con una estructura cristalina, donde los átomos de aluminio tienen una coordinación tetraédrica, lo cual provoca una carga negativa en la estructura principal del aluminosilicato; esta carga es compensada por cationes metálicos. Sus canales y cavidades poseen diámetros de 0.3 a 1.5 nm, dentro de ellos se encuentran moléculas de agua y cationes de compensación (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}), lo que permite el intercambio de iones y procesos de deshidratación (Koshy & Singh, 2016). Su alta área superficial y volúmenes de poro confiere a estos materiales una elevada capacidad de adsorción (Martínez & Corma, 2013).

Los materiales zeolíticos presentan dos características relevantes: la capacidad de intercambio iónico y de adsorción. Además, es posible

obtenerlas a escala de laboratorio a partir de materias primas de bajo costo (Burakov *et al.*, 2018). Estos materiales han sido ampliamente utilizados como adsorbentes, tamices moleculares, intercambiadores iónicos en el tratamiento de aguas residuales, purificadores de aire, catalizadores y soportes catalíticos. Las zeolitas se han usado para la remoción de metales pesados.

Con la finalidad de mejorar las propiedades de las zeolitas se ha propuesto su modificación, tal es el caso de las zeolitas tipo LTA y zeolitas modificadas con plata, que mejoran la especificidad a la adsorción y la recuperación del mercurio (Busca, 2014). Por otro lado, una zeolita tipo faujasita parcialmente desaluminada demostró ser eficiente en la remoción de hidrocarburos y, por último, las zeolitas de tipo X (NaX, CaX y H-USY) facilitan la eliminación de compuestos azufrados presentes en el agua, suelo o aire contaminados (Visa, 2016). Además, las zeolitas naturales tipo faujasita (Na-X y Na-Y) presentan una alta capacidad de adsorción de metales pesados, en especial la zeolita Na-X. La capacidad máxima de sorción reportada para Cu^{2+} , Pb^{2+} y Zn^{2+} es mayor para la zeolita Na-X, que para clinoptilolita natural bajo condiciones de adsorción similares (Yuna, 2016).

Dado el buen desempeño de la zeolita tipo faujasita, se decidió evaluar en este trabajo la capacidad de remoción de metales pesados utilizando una zeolita sintética tipo faujasita. Al inicio se evaluó la capacidad de remoción de Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} en agua sintética. Después se evaluó la capacidad de adsorción de los metales pesados, materia orgánica, dureza y nitrógeno amoniacal en ARM; con esto, se estudia el efecto de una matriz compleja en la eficiencia de remoción de cada ion.

Metodología

Preparación y caracterización de la zeolita

La zeolita se sintetizó usando la metodología reportada por Dussan, Otálora, Chica, Bonilla y Otálora (2012). La caracterización de la zeolita sintetizada se realizó por medio de análisis termogravimétrico (TGA), espectroscopía de infrarrojo (IR por su nombre en inglés), difracción de rayos X (XRD) y microscopía electrónica de barrido (SEM). El análisis termogravimétrico se realizó en la atmósfera de aire con una rampa de

calentamiento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ desde temperatura ambiente hasta $800\text{ }^{\circ}\text{C}$; después se efectuó una isoterma de 10 min, en un equipo TGA Q500 TA-Instruments. El análisis de espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) se ejecutó por el método de pastilla de KBr, en el intervalo de longitud de onda de $4\ 000\text{ cm}^{-1}$ a 400 cm^{-1} utilizando un Thermo Nicolet 6700. El análisis de XRD de la zeolita sintetizada se realizó en un equipo Panalytical X'PERT PRO MPD, usando un voltaje de aceleración de 45 kV y una intensidad de corriente de 40 mA, en un intervalo (2θ) de 10 a 80° , con un tamaño de paso de 0.020° y un tiempo por paso de 8 s. El análisis por microscopía de barrido electrónico (SEM) se efectuó en un JEOL JSM-6490LV; previamente se realizó recubrimiento con oro de la muestra con el sistema Dentom Vacuum Desk IV. Además, se llevó a cabo un análisis químico superficial por medio de espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX).

Toma de muestras y caracterización del agua residual

Se seleccionó un vertimiento de ARM característico de la ciudad de Florencia, en Caquetá, Colombia. Las muestras se colectaron siguiendo las técnicas de muestreo y preservación planteadas por el Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales, IDEAM (Sánchez, 2005). Se evaluó la respuesta de adsorción de la zeolita a tres concentraciones de materia orgánica, determinada como demanda química de oxígeno (DQO), típicas en las ARM en diferentes épocas del año en la ciudad de Florencia. Las ARM con las mayores concentraciones de DQO encontradas en la caracterización, $400\text{-}500\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, se clasificaron como ARM de alta concentración de materia orgánica, y las de concentración media y baja se obtuvieron a partir de diluciones para obtener concentraciones entre 200 y $300\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ y de 80 a $120\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, respectivamente. Se determinaron las características del ARM por medio de análisis DQO mediante reflujo cerrado, nitrógeno amoniacal por el método espectrofotométrico de Nessler y dureza total por el método titulométrico (calcio y magnesio). Se determinó la cantidad de los metales pesados evaluados en las pruebas de adsorción (Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} y Pb^{2+}) por espectrofotometría de absorción atómica (AAS). Todos los análisis se realizaron de acuerdo con los métodos estándar para aguas propuestos por APHA, AWWA y WEF (APHA-AWWA-WEF, 2012). Estos métodos se usaron para analizar las variables de respuesta en las pruebas de adsorción en agua sintética en ARM y así determinar el desempeño de la zeolita como adsorbente.

Pruebas de adsorción preliminares. Agua sintética

Para todas las pruebas de adsorción se utilizaron soluciones preparadas en laboratorio (agua sintética, AS) con cada uno de los iones a evaluar (Fe^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+) disueltos en agua desionizada. Se determinaron las dosis óptimas en las cuales la zeolita faujasita sintética presenta mayor capacidad de adsorción de iones utilizando dosis de zeolita en un intervalo entre 0.01 y 4 g.l^{-1} , en incrementos de 0.25 g.l^{-1} . La variable de respuesta en todos los casos fue el porcentaje de remoción del ion problema.

Pruebas de adsorción con agua sintética y agua residual municipal

La capacidad de remoción de los iones presentes tanto en AS como en ARM de la zeolita se evaluó por medio de ensayos en vasos de reacción con agitación durante 1 h. Se utilizaron 50 mL de cada una de las soluciones de nitrógeno amoniacal, dureza (Ca^{2+} , y Mg^{2+}), y metales pesados (Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} y Pb^{2+}) a diferentes concentraciones (reportadas como máximas y mínimas en ARM). Se dosificó la zeolita de acuerdo con lo obtenido en los ensayos preliminares y se realizó la adsorción durante 1 h, con agitación constante y a temperatura ambiente. A continuación, se determinó la concentración final de cada uno de los iones por medio de los métodos antes mencionados. La tratabilidad de ARM con las zeolitas tipo faujasita se evaluó por el porcentaje de remoción de contaminantes en las muestras (metales, nitrógeno amoniacal, dureza y materia orgánica como DQO).

A partir de los resultados del diseño experimental se generó un análisis de la varianza (ANOVA) que permitió concluir sobre la influencia de cada factor y correlación de éstos. Los factores que se utilizaron en el análisis estadístico fueron dosis de zeolita de máxima adsorción y concentraciones de mayor adsorción, para lo cual se contó con el *software* estadístico SPSS.

Con los resultados obtenidos se generaron isotermas de Freundlich y Langmuir, con el fin de determinar el modelo teórico que se ajusta mejor

a las condiciones experimentales. Se realizó una prueba de bondad de ajuste (χ^2) y luego se determinó el área superficial específica. El ajuste del proceso de adsorción para cada una de las isothermas se realizó con los resultados obtenidos de los ensayos con AS y ARM.

Resultados y discusión

Caracterización de la zeolita

En el espectro infrarrojo obtenido para la zeolita sintetizada (Figura 1A) se observan tres señales en la región O-H, $3\ 700\text{ cm}^{-1}$, correspondientes a silanoles terminales $3\ 620\text{ cm}^{-1}$, atribuidas a grupos Al-OH-Si, y una banda débil en $3\ 650\text{ cm}^{-1}$, correspondiente a O-H extramarco (Bevilacqua, Montanari, Finocchio, & Busca, 2006). La señal centrada en $3\ 440\text{ cm}^{-1}$ corresponde a vibraciones de estiramiento de silanol (Si-OH) y O-H (Baur, Héroguel, Spring, Luterbacher, & Kiwi-Minsker, 2016). Ésta se superpone con bandas en la región de $3\ 200$ a $3\ 400\text{ cm}^{-1}$ atribuidas a vibraciones O-H de agua. Se confirma la presencia de agua en la zeolita, con una banda débil en número de onda de $1\ 650\text{ cm}^{-1}$, originada por la deformación del enlace O-H presente (Moulin *et al.*, 2008). Las bandas en el rango de 980 a $1\ 200\text{ cm}^{-1}$ corresponden a estiramientos asimétricos T-O-T (T= Si o Al); las bandas en 800 cm^{-1} equivale a estiramientos simétricos del enlace T-O-T (Fricke, Kosslick, Lischke, & Richter, 2000).

El difractograma obtenido para la zeolita sintetizada en este trabajo (Figura 1B) presenta ángulos de difracción 2θ , comparables con los reportados (Treacy & Higgins, 2001), lo que permite deducir que ésta es una zeolita tipo faujasita NaX. Asimismo, se observa una alta cristalinidad de la muestra sintetizada con la metodología seleccionada.

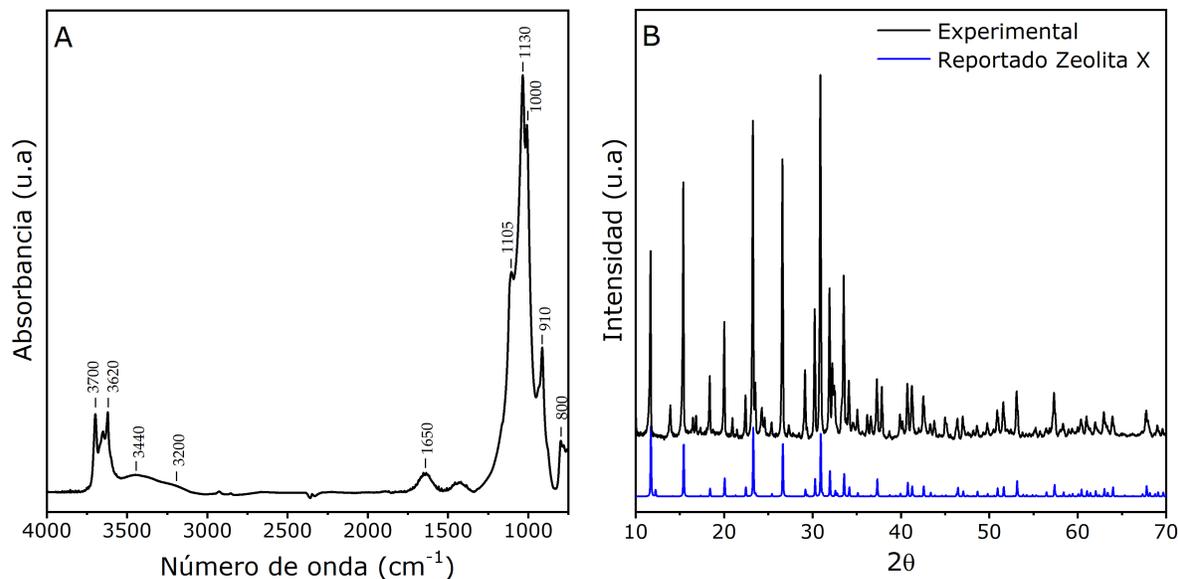


Figura 1. Espectro infrarrojo (A) y difractograma (B) obtenidos para la zeolita sintetizada.

El termograma obtenido para la zeolita antes del proceso de remoción de metales (Figura 2A) presenta dos pérdidas de masa. La primera a 110 °C, con un porcentaje de 1.43%, que indica la pérdida de agua superficial presente en los materiales zeolíticos (Ríos, Williams, & Castellanos, 2006); el siguiente pico a 200 °C, con una pérdida de 3.73%, indica la desorción de agua presente en la estructura interna de la zeolita (Khaleghian-Moghadam & Seyedeyn-Azad, 2009). El análisis termogravimétrico de la zeolita después del proceso de remoción (Figura 2B) presenta tres pérdidas de masa: un evento adicional a 90 °C, que se puede atribuir a moléculas de agua adsorbidas durante la adsorción; las dos pérdidas posteriores son las mismas observadas en la zeolita antes de la adsorción.

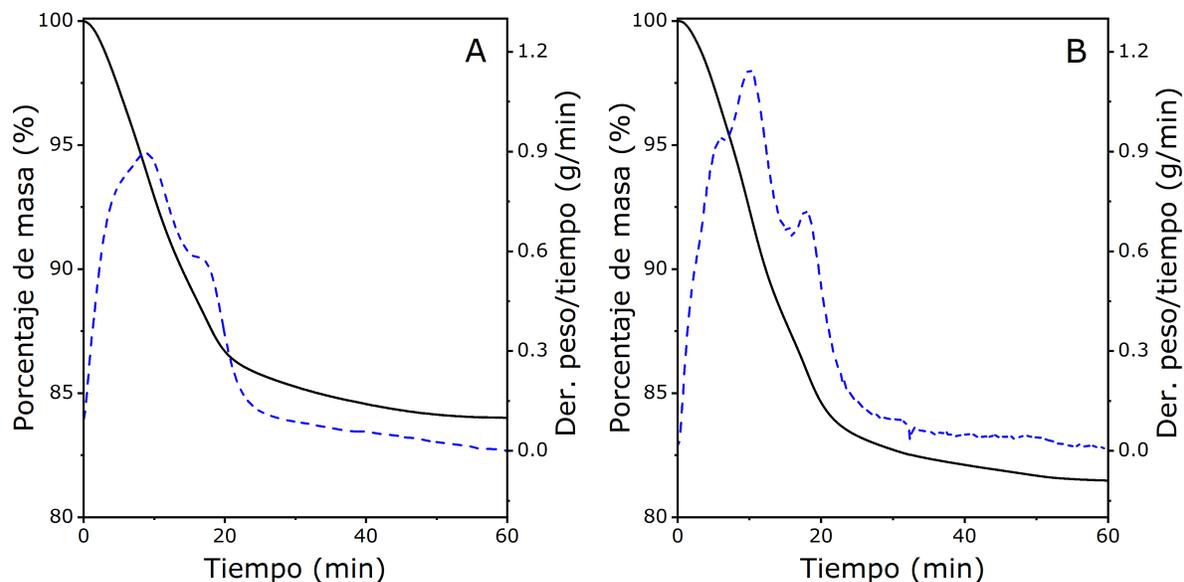


Figura 2. Termograma para la zeolita faujasita sintética (A) antes y (B) después del proceso de adsorción de ARM. Análisis termogravimétrico (línea sólida) derivado del peso respecto al tiempo (línea punteada).

En las micrografías SEM previas a la adsorción (Figura 3A y Figura 3B) se observa la presencia de gránulos distribuidos de manera uniforme, los cuales corresponden a la zeolita. Se observa, además, la presencia de aglomerados no uniformes de nanocristales sobre núcleos de mayor constitución, esto puede ser atribuido al crecimiento de zeolitas durante la síntesis (Dussan, Otálora, Chica, Bonilla & Otálora, 2012). Tales aglomerados están conformados por agregados cristalinos de acuerdo con lo obtenido en el análisis de difracción de rayos X, de forma esférica, característicos de las zeolitas, con un tamaño aproximado entre 500 nm y 2 600 nm (Gómez, 2001). Se han reportado tamaños de partículas entre 590 nm y 1 020 nm (Zhang, Yang, Tang, & Yang, 2015), y cristales con una medida de 2 300 nm para zeolitas de tipo comercial (Ansari, Aroujalian, Raisi, Dabir, & Fathizadeh, 2014). Por tanto, las características morfológicas de la zeolita sintetizada concuerdan con las informadas por otros autores. Al realizar el proceso de remoción de iones se presentan cambios en la forma, tamaño y uniformidad de los agregados; en este caso, las partículas no presentan una forma definida y están más aglomeradas entre sí. Además, se observan partículas con rango de tamaño mucho más amplio, que van aproximadamente desde 700 nm hasta 6 000 nm. Por lo general, se espera que la morfología y el tamaño de partícula no cambien después del intercambio de iones (Zhang *et al.*, 2015), aunque otros autores reportan una pérdida de cristalinidad y morfología de los cristales, apareciendo aglomerados sin una forma definida después de la impregnación con un metal (Gómez, 2001).

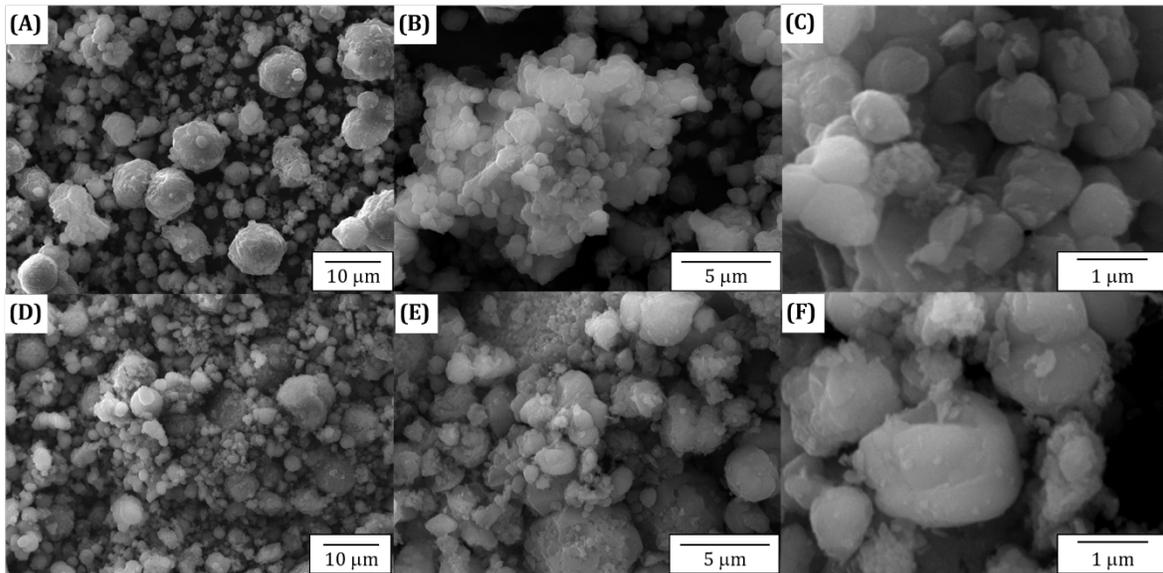


Figura 3. Micrografía electrónica de barrido de la zeolita faujasita sintetizada antes (A, B, C) y después (D, E, F) del proceso de adsorción de ARM.

El análisis de EDX permitió determinar que antes del proceso de adsorción la superficie presenta oxígeno (53.52%), silicio (19.16%), aluminio (15.32%) y sodio (11.99%). La composición química obtenida concuerda con lo expuesto en la literatura, donde se ha determinado una fórmula promedio $\text{Na}_{85}\text{Al}_{85}\text{Si}_{107}\text{O}_{384}$ (Moulin *et al.*, 2008). Después de realizar el proceso de remoción de iones se observa la presencia de magnesio, potasio y calcio. Además, aumenta la cantidad de oxígeno. Esto se puede atribuir a que la estructura abierta de la zeolita le aporta una gran capacidad para incorporar cationes, como son Mg^{2+} , K^{+} y Ca^{2+} . El aumento en el porcentaje de masa del oxígeno puede ser un indicativo de que la zeolita sufrió un proceso de hidratación (Castaldi, Santona, Enzo, & Melis, 2008).

Remoción de iones presentes en AS

Los resultados de las pruebas preliminares de adsorción en agua sintética arrojaron que el intervalo óptimo de dosis de zeolita para la remoción de iones está entre 0.01 y 1.0 g.l⁻¹. En los experimentos con AS se evidenció

que el incremento en la dosis de zeolita mejora la capacidad de remoción de nitrógeno amoniacal hasta llegar a un 98% de remoción, con una dosis de 0.6 g.l⁻¹ en todas las soluciones (12 y 25 mg.l⁻¹). La concentración inicial de nitrógeno amoniacal no influyó de manera significativa sobre el porcentaje de adsorción alcanzado en cada experimento. En cuanto a la dureza, el porcentaje de remoción fue constante (100%) en los experimentos con las mayores dosis de zeolita; esto refleja que la dosis de la zeolita y la concentración inicial de iones de calcio y magnesio no influyen en la remoción. Este comportamiento concuerda, en parte, por lo enunciado por Manrique, Bonilla, Chica, Otálora y Salamanca (2015), donde evidencian que la dosis de zeolita tiene influencia en la remoción de la dureza y que, con dosis mayores a 0.3 g.l⁻¹ se alcanzan porcentajes de remoción superiores a 90%.

La capacidad de remoción de la zeolita Na-X de metales pesados en el agua sintética se muestra en la Figura 4. Se observa que para las concentraciones bajas de Cu²⁺ (8 mg l⁻¹), Fe³⁺ (15 mg l⁻¹) y Zn²⁺ (10 mg l⁻¹), el rango de dosis de zeolita estudiado es capaz de adsorber entre 90 y 100% de los iones. Para las concentraciones altas de estos iones se alcanzan porcentajes de remoción por encima de 80% en dosis mayores a 0.02 mg.l⁻¹ debido a que una mayor dosis de zeolita incrementa el área superficial disponible, así como los sitios de adsorción y por tanto se favorece el intercambio iónico (Burakov *et al.*, 2018). El ion Pb²⁺ presenta un comportamiento diferente, dado que a mayor concentración del ion (10 mg.l⁻¹) aumenta su remoción en cualquier dosis de zeolita, y para la baja concentración del ion Pb²⁺ (3 mg.l⁻¹), la remoción se reduce drásticamente a dosis bajas de zeolita (menores a 0.04 mg.l⁻¹); a dosis mayores se alterna la remoción entre un 80% y un 50%. Este comportamiento del ion Pb²⁺ se atribuye a que se puede difundir a la zeolita, debido a su bajo radio iónico hidratado (0.261 nm), pero la débil interacción entre el ion y la zeolita prevalece, y esto se ve favorecido por la baja concentración del ion en solución. Se ha demostrado que la zeolita tipo faujasita presenta mayor selectividad para el Zn²⁺ en ausencia de otros iones; esto se puede atribuir a una mayor capacidad del Zn²⁺ para interactuar con los sitios activos de la zeolita, en contraste con la respuesta de iones como Pb²⁺ (Mekatel *et al.*, 2012). Este mismo resultado se evidenció en otros estudios, donde la zeolita presenta mayor selectividad para el ion Zn²⁺ que para el Pb²⁺ en soluciones monocatiónicas: Zn²⁺ > Pb²⁺ > Cd²⁺ (Castaldi *et al.*, 2008).

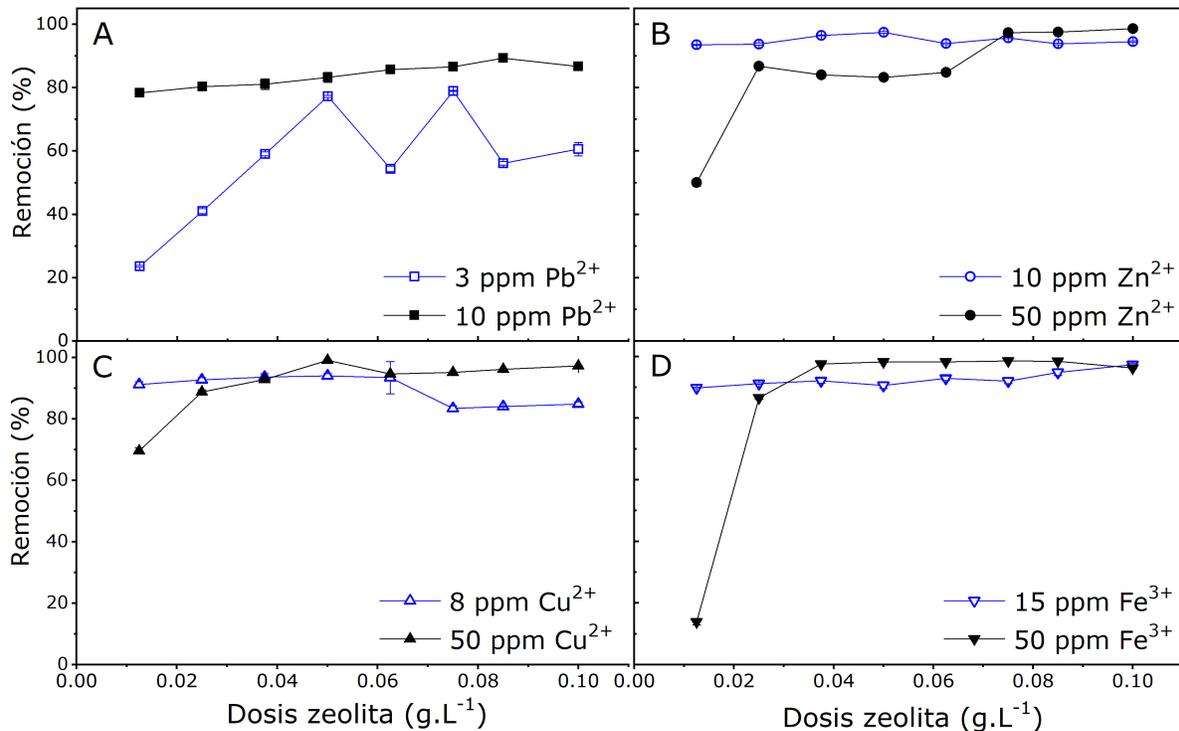


Figura 4. Porcentaje de remoción de los iones de (A) Pb²⁺, (B) Zn²⁺, (C) Cu²⁺ y (D) Fe³⁺ presentes en agua sintética a diferentes concentraciones en función de la dosis de zeolita.

A una concentración inicial de Cu²⁺ de 8 g.l⁻¹ se alcanzan porcentajes de remoción de alrededor de 90%, a dosis bajas de zeolita (< 0.0625 g.l⁻¹). En la literatura se evidencian remociones hasta de 55% de Cu²⁺ cuando se utilizan dosis de zeolita de 4 g.l⁻¹ y concentraciones de Cu²⁺ hasta de 250 mg.l⁻¹ (Visa, 2016), demostrando que la zeolita evaluada en este trabajo es eficiente para la remoción de este ion utilizando bajas dosis de zeolita.

Remoción de iones presentes en aguas residuales municipales (ARM)

La Figura 5 y Figura 6 presentan los porcentajes de remoción a diferentes dosis de zeolita para cada uno de los iones y para la materia orgánica (determinado como DQO) presentes en las ARM con diferentes concentraciones iniciales de materia orgánica (alta, media y baja). El efecto competitivo en una matriz de agua compleja provocó una

disminución general de la efectividad del proceso. Diversos factores, como concentración, tamaño y carga del catión hidratado, especies aniónicas asociadas con el catión en solución y características de la zeolita intervienen en los resultados de intercambio iónico de ésta (Ríos, Williams, & Roberts, 2010).

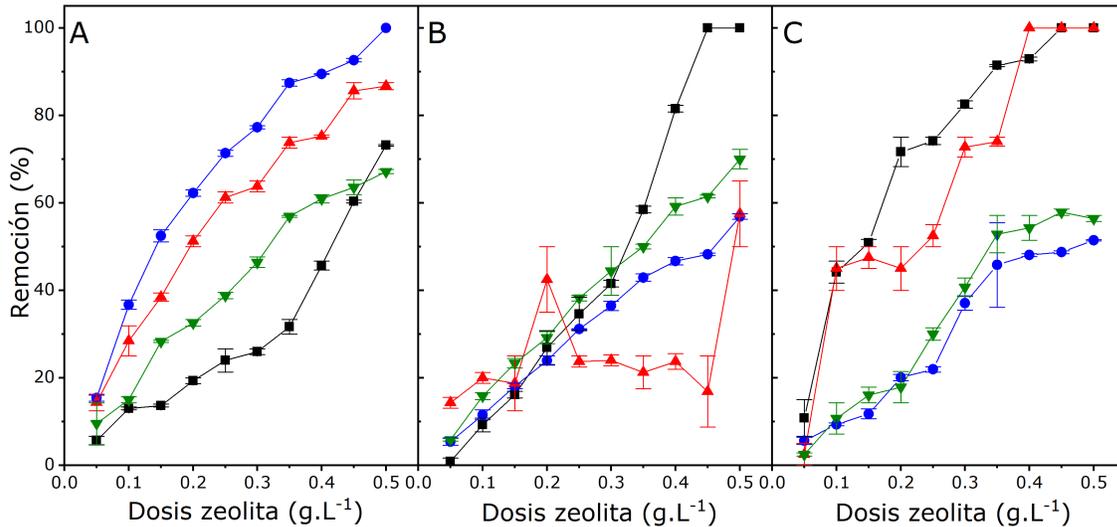


Figura 5. Porcentaje de remoción de cada uno de los cationes metálicos en ARM de concentración inicial alta (A), media (B) y baja (C) de materia orgánica. Pb²⁺ (-■-), Zn²⁺(-●-), Cu²⁺(-▲-), Fe³⁺ (-▼-).

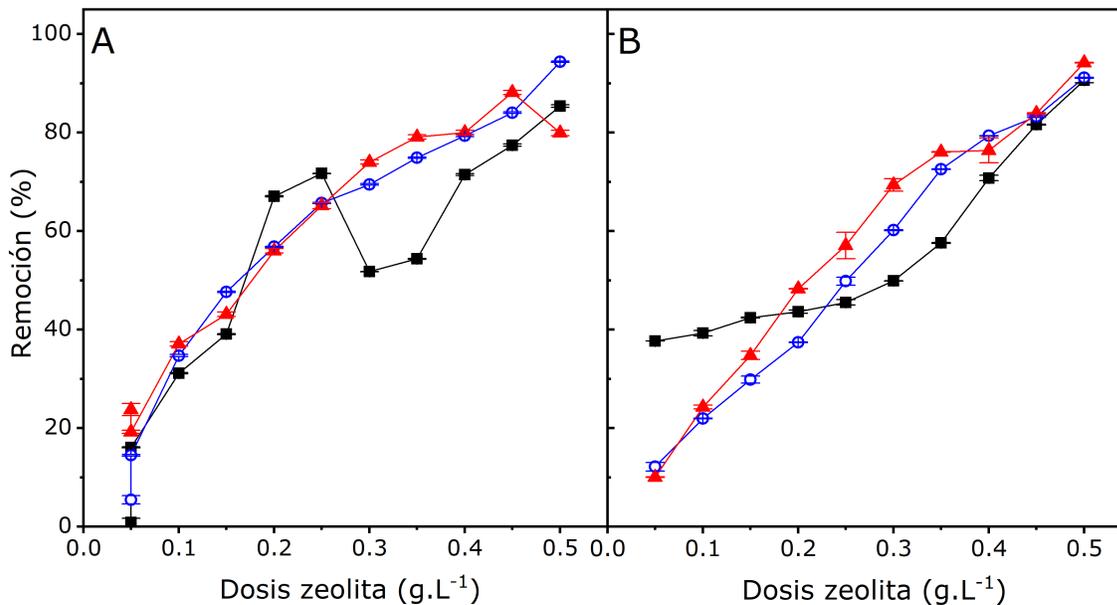


Figura 6. Porcentaje de remoción de materia orgánica como DQO (A) y nitrógeno amoniacal (B) para en ARM de concentración inicial alta (-■-), media (-○-) y baja (-▲-), los tres tipos de ARM.

De acuerdo con el análisis estadístico, la dosis de la zeolita influye de modo significativo ($p < 0.05$) en la remoción de los iones (Pb^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} y nitrógeno amoniacal), así como la materia orgánica (DQO) en los ensayos con ARM (Figura 5 y Figura 6). Se evidencia que a mayor dosis de zeolita se incrementa la remoción de todos los componentes determinados en las ARM. Los tres tipos de ARM (concentración de materia orgánica alta, media y baja) alcanzan remociones de DQO entre 75 y 95% cuando se utilizan dosis de zeolita mayores a 0.4 g l^{-1} . Esto se atribuye a que a una mayor concentración inicial del adsorbato, menor capacidad de equilibrio de adsorción debido a la disponibilidad de más sustrato para adherirse al adsorbente (Koshy & Singh, 2016). En cuanto a la interacción entre los factores: dosis de zeolita-concentración del ARM, se evidenció un efecto estadísticamente significativo ($p < 0.05$) en la remoción de nitrógeno amoniacal (efecto positivo) y de Zn^{2+} (efecto negativo), generando un aporte adicional sobre la remoción. Las interacciones de segundo orden de los dos factores (dosis de zeolita² y concentración inicial de ARM²), que en forma individual influyen en la respuesta, generan un aporte adicional sobre la remoción, evidenciando un efecto de segundo orden negativo de la dosis de zeolita², sobre la remoción de materia orgánica, Fe^{3+} , Zn^{2+} y dureza, así como un efecto de segundo orden positivo de la concentración de ARM² sobre la remoción de Cu^{2+} y Zn^{2+} .

Algunos autores mencionan resultados similares, *n* donde en una matriz de agua multicomponente, la remoción de Pb^{2+} es mayor que la de Cu^{2+} , pero cuando se varía la masa de zeolita a altas dosis, la eficiencia para la remoción de iones metálicos es casi de 100% (Zheng & Zaoui, 2011; Visa, 2016).

Se evidencia un efecto de la matriz en la remoción de Pb^{2+} y dureza, mostrando que con el incremento de la materia orgánica del ARM disminuye la capacidad de remoción de la zeolita. El efecto contrario se observa para la remoción de Fe^{3+} y Zn^{2+} ; cuando se incrementa la concentración inicial de ARM, aumenta la remoción de estos iones. Los cationes metálicos (Zn^{2+} , Fe^{3+} , Pb^{2+} , Cu^{2+}) se comportan como ácidos de Lewis; su fuerza ácida está definida por su radio iónico, carga y electronegatividad. En general, estos cationes poseen una relación carga/radio tan elevada que interactúan de manera rápida con otros iones, átomos o moléculas, para adquirir una estructura que resulte termodinámicamente más estable; en este caso, la estabilización la consiguen ya sea interactuando con el oxígeno o moléculas orgánicas presentes en el agua, así como de la interacción con la zeolita que al tener cargas negativas en su estructura actúa como base de Lewis, dándole una estabilidad adicional al catión.

Las moléculas orgánicas presentes en el ARM pueden interactuar con los iones de metales de transición (Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}) para formar complejos. Estos complejos metálicos pueden afectar la adsorción del metal, dado que presentan diferentes características (solubilidad, carga, tamaño) que los metales (Mekatel *et al.*, 2012). En este trabajo no se evaluó la formación de complejos, pero los resultados obtenidos (Figura 5) para el Zn^{2+} sugieren la formación de complejos con materia orgánica, la cual favorece su adsorción en ARM, de alta concentración de materia orgánica, mientras que el Pb^{2+} no tiene la posibilidad de formar estos complejos metálicos y su adsorción se ve mejorada en sistemas de ARM con baja concentración de materia orgánica.

De los iones metálicos, el Fe^{3+} presenta la remoción más baja en ARM, entre 50 y 65% con 0.5 g l^{-1} de zeolita. Esto se explica por la precipitación del Fe^{3+} , dada la alta tendencia a formar hidróxido férrico a valores de pH mayores a 2.2. Este hidróxido, además de ser un precipitado floculante, tiene un fuerte carácter básico (Zhao *et al.*, 2017). Se obtuvo una remoción de hasta 100% de la dureza. A medida que disminuye la concentración inicial del ARM aumenta el porcentaje de remoción.

La remoción de materia orgánica (Figura 6A) mejora cuando la concentración inicial de la DQO en el ARM es baja, donde se logran remociones de 94%, con una dosis de zeolita de 0.5 g.l^{-1} . En ARM de concentración inicial alta, el porcentaje de remoción no supera 85%. La materia orgánica (coloidal) con carga superficial catiónica entra en competencia por sitios de intercambio de la zeolita con los otros cationes presentes en el ARM; por lo tanto, con el incremento de la DQO, también aumentan los cationes que tienen mayor afinidad con los sitios de intercambio y de adsorción, generando un descenso en la remoción de materia orgánica (Manrique, Bonilla, Chica, Otálora, & Salamanca, 2015).

La Figura 6B muestra los porcentajes de remoción de nitrógeno amoniacal alcanzados con diferentes dosis de zeolita y distintas concentraciones iniciales de este ion. Esta especie iónica fue removida hasta un 94% en un ARM de concentración inicial baja; para el caso de ARM con concentración inicial media, la remoción es de 91%; mientras que en el caso de ARM con alta concentración de nitrógeno amoniacal se logran remociones de 90%, cuando se utiliza una dosis de zeolita de 0.5 g.l^{-1} . A menor concentración inicial del ion NH_4^+ mayor es el porcentaje de remoción, lo que puede ser atribuido a la disponibilidad de sitios activos en la zeolita, donde se ha reportado que el principal mecanismo de eliminación es el intercambio catiónico con iones Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} (Rožić, Cerjan-Stefanović, Kurajica, Vančina, & Hodžić, 2000). En un estudio previo con una zeolita natural (clinoptilolita) se observó una mayor remoción de nitrógeno amoniacal cuando los sitios de intercambio están ocupados por Na^+ ; además, en una solución de varios

componentes, hubo un efecto competitivo entre los iones amonio y otros cationes, como Ca^{2+} , Mg^{2+} y K^{+} , pero la selectividad es predominante para el ion amonio (Cooney, Booker, Shallcross, Stevens, & Geoffrey, 1999). Sin embargo, la zeolita utilizada en este trabajo presentó mayor remoción de Mg^{2+} y Ca^{2+} .

Isotermas de adsorción

El modelo de Langmuir es el que mejor se ajusta a los resultados de adsorción, presentando coeficientes de determinación mayores a 0.97, en comparación con R^2 obtenido por el modelo de adsorción de Freundlich. Se puede asumir la formación de monocapas, donde los iones son adsorbidos en sitios bien definidos, energéticamente equivalentes y que distan entre sí lo suficiente como para no permitir la interacción entre los iones adsorbidos en sitios adyacentes.

En la Tabla 1 se presentan los parámetros para este tipo de isoterma en algunos iones. Se evidencia que la capacidad máxima de adsorción (q_m) varía en forma descendente de la siguiente forma: $\text{Zn}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{Pb}^{2+}$. La capacidad máxima de adsorción del Pb^{2+} sobre la zeolita es inducida por fuerzas de atracción débiles promovidas por el tamaño del ion hidratado, como se mencionó previamente (Mekatel *et al.*, 2012). La capacidad q_m del Pb^{2+} sobre la zeolita sintetizada en comparación con otro tipo de adsorbentes como el aserrín (Leyva, Berber, Mendoza, & Aragón, 2004) es reducida.

Tabla 1. Parámetros de Langmuir para las isotermas de adsorción de cada catión presente en agua sintética, q_m es la capacidad máxima de adsorción y K es la constante de equilibrio de adsorción.

Ion	q_m (mg.g ⁻¹)	K (L.g ⁻¹)
Nitrógeno amoniacal (NH_4^+)	28.49	0.060
Plomo (Pb^{2+})	9.33	0.268
Zinc (Zn^{2+})	93.46	0.332
Cobre (Cu^{2+})	55.26	0.064

Hierro (Fe ³⁺)	68.55	0.651
----------------------------	-------	-------

La capacidad máxima de adsorción del nitrógeno amoniacal (28.49 mg. g⁻¹) es comparable con valores obtenidos para dos zeolitas sintéticas que arrojan una capacidad de adsorción que va desde 10.2 mg. g⁻¹ hasta 24.8 mg. g⁻¹. Otro tipo de adsorbente, como la ceniza de bagazo de caña de azúcar, presenta una capacidad máxima de adsorción de 19.9 mg.g⁻¹ (Prieto-García, Quintana-Puchol, Rodríguez-Díaz, Arteaga-Pérez, & Mollineda-Trujillo, 2012). Estos resultados reflejan que la faujasita sintetizada tiene una alta capacidad máxima de adsorción para el ion amonio en comparación con otros materiales.

Un comportamiento semejante se evidencia para Zn²⁺ y Cu²⁺, con q_m de 93.46 y 55.26 mg.g⁻¹, respectivamente. Los cuales son mayores a los reportados para zeolitas de tipo clinoptilolita (Pavón & Briones, 2009), como también para distintas clases de adsorbentes, como toba y bentonita (Rueda, Volzone, Lago, & Ortega, 2007).

La faujasita sintetizada tiene una capacidad máxima de adsorción q_m de (68.55 mg.g⁻¹) para Fe³⁺; la capacidad máxima de adsorción de ion hierro reportada para una zeolita natural es 24.29 mg.g⁻¹, lo cual evidencia el mejor desempeño de la zeolita sintetizada en este trabajo (Pavón & Briones, 2009).

En general, los valores obtenidos de capacidad máxima de adsorción de la zeolita en las soluciones donde los iones se encuentran presentes de manera independiente son comparables y superan los resultados mostrados por otros adsorbentes frente a cada ion. En cuanto a la constante de adsorción de Langmuir (K) para cada ion, se puede concluir que son mayores que las reportadas por otros autores, donde se obtuvieron constantes para la adsorción de Fe³⁺ ($K = 0.251 \text{ L.g}^{-1}$), Zn²⁺ ($K = 0.150 \text{ l.g}^{-1}$), Cu²⁺ ($K = 3.4 \times 10^{-6}$) y Pb²⁺ ($K = 2 \times 10^{-6}$) (Shavandi *et al.*, 2012; Visa, 2016).

La Tabla 2 presenta la fracción de sitios ocupados en la superficie o fracción de cobertura ($\theta = X/q_m$), donde X se refiere a los mg de ion adsorbidos por gramo de zeolita y q_m es la capacidad máxima de adsorción. En todos los casos se evidencia la formación de la monocapa en la superficie de la zeolita ($\theta > 0.9$) para los iones Cu²⁺ y Pb²⁺, a medida que se incrementa la concentración del ion.

Tabla 2. Fracción de cobertura de cada ion a diferentes concentraciones en la superficie de la zeolita para agua sintética.

Dosis zeolita g.l ⁻¹	θ Pb ²⁺		θ Zn ²⁺		θ Cu ²⁺		θ Fe ³⁺	
	3 mg.l ⁻¹	10 mg.l ⁻¹	10 mg.l ⁻¹	50 g.l ⁻¹	8 mg.l ⁻¹	50 mg.l ⁻¹	15 mg.l ⁻¹	50 mg.l ⁻¹
0.013	0.121	0.863	0.135	0.235	0.171	≈ 1	0.135	0.235
0.025	0.212	0.886	0.135	0.401	0.300	≈ 1	0.135	0.401
0.038	0.303	0.908	0.139	0.387	0.429	≈ 1	0.139	0.387
0.050	0.394	0.931	0.141	0.385	0.557	≈ 1	0.141	0.385
0.063	0.280	0.946	0.135	0.391	0.397	≈ 1	0.135	0.391
0.075	0.401	0.954	0.138	0.449	0.568	≈ 1	0.138	0.449
0.085	0.288	0.984	0.135	0.449	0.407	≈ 1	0.135	0.449
0.100	0.318	0.954	0.136	0.455	0.450	≈ 1	0.136	0.455

En cuanto a la capacidad de adsorción de la zeolita de los iones cuando éstos se encuentran en ARM (matriz real), se genera una competencia por sitios de adsorción por las áreas que ofrece la zeolita para realizar el intercambio iónico, teniendo mayores fracciones de cobertura aquellos iones que posean mejor afinidad con la zeolita.

Para determinar la fracción de sitios ocupados en la superficie con esta matriz fue necesario tener en cuenta la fracción de cada ion de manera independiente y luego agrupar para tener una aproximación cuando se encuentran en mezcla. Tales valores se obtuvieron por medio de la ecuación de Langmuir y el resultado se presenta en la Tabla 3. De acuerdo con estos valores, las fracciones de cobertura son mayores para los cationes a concentraciones bajas debido a que un menor número de iones compite por los sitios activos en la superficie de la zeolita. Los cationes que tuvieron mayor fracción de cobertura son Cu²⁺ a 8 g.l⁻¹, seguidos de Fe³⁺ y Pb²⁺, que tienen fracciones de cobertura similares a altas y bajas concentraciones.

Tabla 3. Fracción mol de lugares ocupados por cada ion presente en ARM en la superficie de la zeolita.

θ mezcla									
θ NH ₄ ⁺		θ Pb ²⁺		θ Zn ²⁺		θ Cu ²⁺		θ Fe ³⁺	
12 g.l ⁻¹	25 g.l ⁻¹	3 g.l ⁻¹	10 g.l ⁻¹	10 g.l ⁻¹	50 g.l ⁻¹	8 g.l ⁻¹	50 g.l ⁻¹	15 g.l ⁻¹	50 g.l ⁻¹
6.90E ⁻⁰⁴	6.21E ⁻⁰⁵	2.37E ⁻⁰³	2.48E ⁻⁰³	3.68E ⁻⁰³	8.88E ⁻⁰⁴	4.49E ⁻⁰²	6.28E ⁻⁰⁵	2.66E ⁻⁰³	6.42E ⁻⁰³

Conclusiones

La metodología utilizada permitió obtener una zeolita X tipo faujasita. La zeolita no presentó cambios significativos en la estructura ni en la estabilidad térmica luego de ser empleada en el proceso de adsorción de ARM. Este comportamiento supone que la zeolita, después de un tratamiento de regeneración, podría ser reusada.

La zeolita sintetizada presentó alta capacidad de remoción de los cationes presentes en ARM, siendo más selectiva para la adsorción de cationes que representan la dureza (Ca^{2+} y Mg^{2+}), comportamiento atribuido a la capacidad de intercambio catiónico y adsorción de estos iones hidratados en el poro de la zeolita, según su tamaño y afinidad.

La afinidad de la zeolita con los iones en el agua residual varía de manera significativa. Cuando se trata de ARM con baja concentración de materia orgánica se tiene el siguiente orden en la eficiencia de remoción: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Fe}^{3+}$, mientras que a alta concentración de materia orgánica el orden cambia ($\text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Pb}^{2+}$), lo cual evidencia el efecto de la matriz. Esta selectividad se atribuye al tamaño y carga del catión, concentración de las especies en solución, estructura cristalina, distribución y accesibilidad de los sitios de intercambio catiónico en la zeolita, así como a la posible formación de complejos entre los componentes orgánicos del ARM e iones. Las altas concentraciones de materia orgánica dificultan la adsorción de Pb^{2+} y facilitan la adsorción de Zn^{2+} . Para aplicaciones con matriz real (concentraciones altas, medios o bajos), los resultados sugieren que mayores dosis de zeolita facilitan la adsorción de aquellos iones con menor afinidad o capacidad de interacción.

El mejor desempeño en la adsorción para aplicaciones batch como las planteadas aquí se obtiene en dosis iguales o superiores a 0.4 g.l^{-1} de zeolita. La capacidad de adsorción de la zeolita es superior para iones como Na^+ y Ca^{2+} (dureza), NH_4^+ y la materia orgánica presentes en ARM concentradas o diluidas.

La alta efectividad de la capacidad de remoción mayor a 70% para los diferentes iones estudiados convierte este proceso en una alternativa viable para la adsorción de iones de metales pesados, dureza, materia orgánica y nitrógeno amoniacal presentes en ARM.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Vicerrectoría de Investigaciones de la Universidad de la Amazonia por la financiación del proyecto "Estudio de la capacidad de remoción de contaminantes presentes en aguas residuales afluentes a la Quebrada la Perdiz, mediante una zeolita tipo faujasita sintética" y a la Universidad de Antioquia por la financiación del "Programa de Sostenibilidad".

Referencias

- Ahmaruzzaman, M. (2011). Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals. *Advances in Colloid and Interface Science*, 166(1-2), 36-59. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.cis.2011.04.005>
- Ansari, M., Aroujalian, A., Raisi, A., Dabir, B., & Fathizadeh, M. (2014). Preparation and characterization of nano-NaX zeolite by microwave assisted hydrothermal method. *Advanced Powder Technology*, 25(2), 722-727. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.appt.2013.10.021>
- APHA-AWWA-WEF, American Public Health Association-American Water Works Association-Water Environment Federation. (2012). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (22nd ed.) Rice, E. W., Baird, R. B., Eaton, A. D., & Clesceri, L. S. (eds.). Washington, DC, USA: American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation.
- Baur, G. B., Héroguel, F., Spring, J., Luterbacher, J. S., & Kiwi-Minsker, L. (2016). Hydrothermally-treated Na-X as efficient adsorbents for butadiene removal. *Chemical Engineering Journal*, 288, 19-27. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.11.096>
- Bevilacqua, M., Montanari, T., Finocchio, E., & Busca, G. (2006). Are the active sites of protonic zeolites generated by the cavities. *Catalysis Today*, 116(2), 132-142. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.01.024>
- Burakov, A. E., Galunin, E. V., Burakova, I. V., Kucherova, A. E., Agarwal, S., Tkachev, A. G., & Gupta, V. K. (2018). Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 148, 702-712. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.11.034>
- Busca, G. (2014). Zeolites and other structurally microporous solids as

acid-base materials. *Heterogeneous Catalytic Materials*, 1, 197-249. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59524-9.00007-9>

- Castaldi, P., Santona, L., Enzo, S., & Melis, P. (2008). Sorption processes and XRD analysis of a natural zeolite exchanged with Pb^{2+} , Cd^{2+} and Zn^{2+} cations. *Journal of Hazardous Materials*, 156(1-3), 428-434. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.12.040>
- Chowdhury, S., Mazumder, M. A. J., Al-Attas, O., & Husain, T. (2016). Heavy metals in drinking water: Occurrences, implications, and future needs in developing countries. *Science of The Total Environment*, 569-570, 476-488. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.06.166>
- Chung, B. Y., Song, C. H., Park, B. J., & Cho, J. Y. (2011). Heavy metals in brown rice (*Oryza sativa* L.) and soil after long-term irrigation of wastewater discharged from domestic sewage treatment plants. *Pedosphere*, 21(5), 621-627. Recuperado de [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(11\)60164-1](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(11)60164-1)
- Cooney, E. L., Booker, N. A., Shallcross, D. C., Stevens, G. W., & Geoffrey, W. (1999). Ammonia removal from wastewaters using natural Australian Zeolite. I. Characterization of the zeolite. *Separation Science and Technology*, 34(12), 2307-2327. Recuperado de <https://doi.org/10.1081/ss-100100774>
- Dussan, A., Otálora, J., Chica, R., Bonilla, N., & Otálora, B. D. M. (2012). Síntesis y estudio de las propiedades estructurales de zeolitas crecidas a partir del sistema $NaOH + H_2O + A^*$ ($A^* = SiO_2, A$) en un medio alcalino ($pH > 10$). *Avances Investigación en Ingeniería*, 9(2), 53-59.
- El-Nemr, A., Khaled, A., Abdelwahab, O., & El-Sikaily, A. (2008). Treatment of wastewater containing toxic chromium using new activated carbon developed from date palm seed. *Journal of Hazardous Materials*, 152(1), 263-275. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.06.091>
- Fricke, R., Kosslick, H., Lischke, G., & Richter, M. (2000). Incorporation of gallium into zeolites: Syntheses, properties and catalytic application. *Chemical Reviews*, 100, 2303-2045.
- Gómez, J. M. (2001). *Síntesis, caracterización y aplicaciones catalíticas de zeolitas básicas* (tesis). Facultad de Ciencias Químicas, Departamento de Ingeniería Química, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, España.
- Khaleghian-Moghadam, R., & Seyedeyn-Azad, F. (2009). A study on the thermal behavior of low silica X-type zeolite ion-exchanged with

- alkaline earth cations. *Microporous and Mesoporous Materials*, 120(3), 285-293. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.11.027>
- Koshy, N., & Singh, D. N. (2016). Fly ash zeolites for water treatment applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(2), 1460-1472. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.02.002>
- Leyva, R. R., Berber, M., Mendoza, B., & Aragón, A. (2004). Intercambio iónico de Pb (II) en solución acuosa sobre clinoptilolita modificada por intercambio catiónico. *Revista de la Sociedad Química de México*, 48(2), 130-136.
- Ltaief, O. O., Siffert, S., Fourmentin, S., & Benzina, M. (2015). Synthesis of Faujasite type zeolite from low grade Tunisian clay for the removal of heavy metals from aqueous waste by batch process: Kinetic and equilibrium study. *Comptes Rendus Chimie*, 18(10), 1123-1133. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.crci.2015.03.013>
- Manrique, L., Bonilla, N., Chica, R., Otálora, J., & Salamanca, M. (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.
- Martínez, C., & Corma, A. (2013). Comprehensive inorganic Chemistry II. *Comprehensive Inorganic Chemistry II*, 5, 103-131. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-097774-4.00506-4>
- Mekatel, H., Amokrane, S., Benturki, A., & Nibou, D. (2012). Treatment of polluted aqueous solutions by Ni²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺, Cr⁶⁺, Cd²⁺ and Co²⁺ ions by ion exchange process using faujasite zeolite. *Procedia Engineering*, 33(2011), 52-57. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.01.1176>
- Moulin, B., Oliviero, L., Maugé, F., Groust, J. F., Krafft, J. M., Costentin, G., & Massiani, P. (2008). Probing the strength, concentration and environment of basic sites in zeolites by IR spectroscopy. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 174(B), 861-864. Recuperado de [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)80024-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)80024-9)
- Orozco, C. A., Triviño, C. C., & Manrique, L. (2014). Arranque de un reactor UASB para el tratamiento de aguas residuales domésticas en condiciones andino-amazónicas. *Revista Facultad de Ciencias Básicas*, 10(2), 170-185.
- Pavón, T., & Briones, R. I. K. (2009). *Evaluación del efecto de la temperatura en la remoción de cadmio, cobre, níquel, plomo y zinc del agua utilizando zeolita natural tipo clinoptilolita*. México, DF,

- México: Instituto de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México, 1-7. Recuperado de <http://www.zeocat.es/spanish/documentos.htm>
- Prieto-García, J., Quintana-Puchol, R., Rodríguez-Díaz, J., Arteaga-Pérez, L., & Mollineda-Trujillo, Á. (2012). Estudio termodinámico de la adsorción de amoníaco en ceniza de bagazo de caña de azúcar. *Revista Cubana de Química*, 24(2), 181-184.
- Qureshi, A. S., Hussain, M. I., Ismail, S., & Khan, Q. M. (2016). Evaluating heavy metal accumulation and potential health risks in vegetables irrigated with treated wastewater. *Chemosphere*, 163, 54-61. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.07.073>
- Rezania, S., Taib, S. M., Md-Din, M. F., Dahalan, F. A., & Kamyab, H. (2016). Comprehensive review on phytotechnology: Heavy metals removal by diverse aquatic plants species from wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 318, 587-599. Recuperado de <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.07.053>
- Ríos, C. A., Williams, C. D., & Castellanos, O. M. (2006). Síntesis y caracterización de zeolitas a partir de la activación alcalina de caolinita y subproductos industriales (cenizas volantes y clinker natural) en soluciones alcalinas. *Bistua Revista de la Facultad de Ciencias Básicas*, 4(2), 60-71.
- Ríos, C. A., Williams, D. C., & Roberts, L. C. (2010). Zeolitas a base de cenizas volantes del Reino Unido como adsorbentes para la remoción de metales pesados y amonio a partir de soluciones contaminadas artificialmente. *Ingeniería y Competitividad*, 12(1), 57-71.
- Rosas, P. G., & Mesa, J. P. (2002). Diagnóstico preliminar de la calidad del agua y condiciones socioambientales presentes en el área de influencia de la Quebrada La Perdiz, en el Municipio de Florencia Caquetá (trabajo de pregrado). Programa de Ingeniería Agroecológica, Universidad de la Amazonia, Florencia, Colombia.
- Rožić, M., Cerjan-Stefanović, Š., Kurajica, S., Vančina, V., & Hodžić, E. (2000). Ammoniacal nitrogen removal from water by treatment with clays and zeolites. *Water Research*, 34(14), 3675-3681. Recuperado de [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00113-5](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00113-5)
- Rueda, M. L., Volzone, C., Lago, D. C., & Ortega, J. (2007). Aprovechamiento de tobas y bentonitas regionales para la adsorción de metales pesados en solución acuosa. *Memorias XII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa y VII Meeting of the Southern Hemisphere on Mineral Technology* (pp.

- 451-456). Volumen II. Ouro-Preto Brazil, Nov 20-24.
- Sánchez, A. G. (2005). *Isomerización de epóxidos lineales en fase líquida sobre catalizadores heterogéneos* (tesis doctoral). Universidad Rey Juan Carlos, Madrid, España.
- Shavandi, M. A., Haddadian, Z., Ismail, M. H. S., Abdullah, N., & Abidin, Z. Z. (2012). Removal of Fe (III), Mn (II) and Zn (II) from palm oil mill effluent (POME) by natural zeolite. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 43(5), 750-759. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2012.02.014>
- Treacy, M. M. J., & Higgins, J. B. (2001). *Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites*. Elsevier, 21(2), 388-389. Recuperado de [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)81382-2](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)81382-2)
- Visa, M. (2016). Synthesis and characterization of new zeolite materials obtained from fly ash for heavy metals removal in advanced wastewater treatment. *Powder Technology*, 294, 338-347. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2016.02.019>
- Wang, S., & Peng, Y. (2010). Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 11-24. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.10.029>
- Yuna, Z. (2016). Review of the natural, modified, and synthetic zeolites for heavy metals removal from wastewater. *Environmental Engineering Science*, 33(7), 443-454. Recuperado de <https://doi.org/10.1089/ees.2015.0166>
- Zhang, X., Yang, S., Tang, D., & Yang, R. (2015). Synthesis of zeolite NaX at 25 °C and 95 °C: Characterization, cobalt exchange and catalytic performance in epoxidation of styrene. *Materials Research Bulletin*, 70, 343-347. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.04.049>
- Zhao, M., Zhou, X., Tang, J., Deng, Z., Xu, X., Chen, Z., Ma, L.-J. (2017). Pyrene excimer-based fluorescent sensor for detection and removal of Fe³⁺ and Pb²⁺ from aqueous solutions. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 173, 235-240. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.saa.2016.09.033>
- Zheng, Y., & Zaoui, A. (2011). How water and counterions diffuse into the hydrated montmorillonite. *Solid State Ionics*, 203(1), 80-85. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2011.09.020>