

Estudios cinéticos, de equilibrio y termodinámicos para la recuperación de potasio en zeolita natural del yacimiento San José del Chorrillo

Massiel González-Torres^{1, 2}, Mario A. Martínez-García¹, José M. País-Chanfrau³, Ileana Pereda-Reyes¹ y Ania Cabrera-Díaz^{1*}

1. Centro de Estudio de Ingeniería de Procesos (CIPRO), Universidad Tecnológica de La Habana José Antonio Echeverría, Cujae. Calle 114, No. 11901 e/ Ciclovía y Rotonda, Marianao. La Habana, Cuba.

2. Havana Club International Ronera San José. Carretera central, km 38 ½. Mayabeque, Cuba.

3. Universidad Técnica del Norte. Ibarra. Ecuador.

*ania@quimica.cujae.edu.cu

RESUMEN

Este trabajo tiene como objetivo evaluar la recuperación de potasio, a partir de soluciones modélicas, con la utilización de zeolita del yacimiento San José del Chorrillo como intercambiador iónico. Los estudios se realizaron en sistema discontinuo. Para describir el proceso de intercambio iónico se realizaron estudios cinéticos y de equilibrio y se evaluó la influencia de diferentes tamaños de partículas (0.5 – 2.7 mm) (I) y (0.25 – 1.6 mm) (II) y el pH. Los principales resultados indican que el pH y el tamaño de partícula tienen influencia en la capacidad de intercambio iónico máxima y es el tamaño de partícula (I) el más favorable para el intercambio. La capacidad máxima de intercambio fue de 36.53 mg g⁻¹, a pH 7 y tamaño de partícula de 0.5 – 2.7 mm. En el estudio termodinámico se obtuvieron las mayores capacidades de intercambio (42.91 mg g⁻¹) a pH 7, temperatura de 50 °C y tamaño de partícula de 0.5 – 2.7 mm.

Palabras clave: intercambio iónico, potasio, soluciones modélicas, vinazas, zeolita.

ABSTRACT

The objective of this work is to evaluate the recovery of potassium from model solutions, using El Chorrillo zeolite as an adsorbent material. The studies were carried out in a discontinuous system. To describe the ion exchange process, kinetic and equilibrium studies were carried out evaluating the influence of different particle sizes (0.5 - 2.7 mm) (I) and (0.25 - 1.6 mm) (II) and pH. The main results indicate that the pH and the particle size have influence on the maximum ion exchange capacity, with the particle size I the most favorable for the exchange. The maximum ion exchange capacity was 36.53 mg g⁻¹ at pH 7 and particle size of 0.5 - 2.7 mm. In the thermodynamic study the highest exchange capacity were obtained (42.91 mg g⁻¹) at pH 7, temperature of 50 °C and particle size of 0.5 – 2.7 mm.

Key words: ion exchange, model solutions, potassium, vinasse, zeolite.

INTRODUCCIÓN

Actualmente en Cuba se trazan e implementan estrategias de economía circular que permiten la transición de modelos productivos agresivos con el ambiente hacia modelos alternativos sostenibles. Las soluciones hacia la recuperación del agua, como recurso natural y el mejoramiento en la disposición final de residuales, cada día toma mayor interés. Dentro de la agroindustria azucarera y de derivados se reconoce el potencial que poseen los residuales que se generan, como fuentes para la producción de energía renovable y la obtención de biofertilizantes líquidos y sólidos.

Las vinazas de destilería se destacan como las más contaminantes dentro de las aguas residuales, producidas por los complejos productores de azúcar y etanol. Estas poseen un elevado potencial contaminante, debido a su contenido de materia orgánica; además, se generan a razón de 9 y hasta 20 L L⁻¹ de etanol destilado, a elevadas temperaturas (80 - 90 °C) y bajos valores de pH, entre 3.5 y 5 (1). Un aspecto de relevante interés es el contenido de potasio presente en las vinazas de caña de azúcar (1, 2).

En Cuba se reportan concentraciones de potasio en las vinazas generadas en las destilerías, desde 1.5 hasta 5.0 g L⁻¹ (1 - 3). En este sentido, se conoce que el potasio (K), es un recurso esencial para la agricultura, pues constituye un elemento importante para las plantas y se considera un significativo nutriente junto con el nitrógeno (N) y el fósforo (P) (4). Por tal razón, valorar la exploración de fuentes alternativas de potasio, es un reto para la comunidad científica mundial.

El empleo de la vinaza cruda o tratada biológicamente, como fertilizante, es una temática de interés, pues mejora las condiciones físicas, químicas y microbiológicas del suelo, además de aportar al suelo los nutrientes necesarios, específicamente potasio (5). En Cuba, más del 60 % de las vinazas originadas en las destilerías se utilizan en el fertirriego (1). Sin embargo, cuando se utiliza para este fin, la cantidad de vinaza suministrada no debe exceder la capacidad de retención de iones del suelo. Se reporta que la aplicación de vinaza cruda en las plantaciones de caña de azúcar puede causar problemas, incluyendo la lixiviación de nutrientes y metales pesados en las aguas subterráneas, salinización del suelo y el agua, desequilibrio de nutrientes del suelo y fitotoxicidad (6, 7).

Pocos estudios se refieren al empleo del intercambio iónico para la recuperación de potasio, a partir de vinaza cruda o biodigerida. Ping-Jun (8) y Torres-Gaviria *et al.* (9), reportan el uso de resinas de intercambio catiónico fuerte con este propósito. No obstante, esta alternativa debe ser valorada con atención, debido al alto costo asociado a estos productos, los reactivos empleados en su regeneración; así como los procesos inherentes para lograr la posterior cristalización del potasio extraído.

Concerniente a los procesos de intercambio iónico, las zeolitas naturales son materiales efectivos y económicos con gran disponibilidad y selectividad por cationes que las convierten en materiales convenientes para este propósito (10). En consecuencia, con ello, en la última década, en el Centro de Estudios de Ingeniería de Procesos (CIPRO), se han realizado estudios de intercambio iónico para recuperar potasio, a partir de soluciones modélicas, vinaza cruda, biodigerida y ozonizada; en zeolitas naturales y modificadas tipo clinoptilolita provenientes del yacimiento de Tasajeras (1). Los principales resultados referentes a ello, muestran que es posible alcanzar capacidades de intercambio iónico desde de 40 hasta 90 mgK⁺ g⁻¹; según la calidad del efluente a procesar y el tipo de modificación realizado a la zeolita.

Otras investigaciones sobre este proceso se realizan con el objetivo de saturar la zeolita con sales de potasio para la obtención de un fertilizante potásico, a partir de soluciones de KCl y KNO₃ (11). En este último se obtuvieron capacidades máximas de intercambio de 32 mgK⁺ g⁻¹.

Dentro de los principales yacimientos de zeolitas cubanos, se destacan los yacimientos Tasajeras (Clinoptilolita - Heulandita) y San José del Chorrillo (Clinoptilolita- Mordenita) (12); los estudios referidos a la recuperación de potasio se concentran en el yacimiento Tasajeras (1). Debido a la búsqueda de otras fuentes de intercambiadores iónicos para la recuperación de potasio y poder disminuir las concentraciones generadas en los efluentes, por la agroindustria azucarera y de derivados, el presente trabajo tiene como objetivo evaluar la recuperación de potasio, a partir de soluciones modélicas, con zeolita natural del yacimiento San José del Chorrillo.

MATERIALES Y MÉTODOS

El intercambiador iónico empleado para lograr la recuperación del potasio, en las soluciones modélicas, fue la zeolita cubana, procedente del yacimiento San José del Chorrillo o El Chorrillo,

ubicado en la provincia de Camagüey, su composición química se muestra en la tabla 1. Esta zeolita responde al tipo de zeolita I, de acuerdo con la clasificación de la norma cubana por su contenido en zeolita y capacidad de intercambio catiónico con la fase predominante (Clinoptilolita-Modernita), indica la Norma cubana (13).

Tabla 1. Composición química (porcentaje en peso) de la zeolita del yacimiento San José del Chorrillo

Elementos	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃
Composición química (Porcentaje)	58.94	11.91	0.96	6.71	1.56	1.14	2.3

Se evaluaron 2 tamaños de partículas, una primera muestra de (0.5 – 2.7 mm) (I) y otra de (0.25 – 1.6 mm) (II). El diámetro superficial volumétrico medio de partícula se determinó mediante la ecuación de Reboux Sauter (14).

Estudios realizados en sistemas discontinuos con la utilización de soluciones modélicas

Para todos los estudios realizados, la zeolita fue previamente lavada con agua destilada y secada en estufa a 65 °C, por 24 h. La solución modélica (SM) se preparó a partir de cloruro de potasio (grado analítico) (K⁺ 3 g L⁻¹). Para el ajuste del pH de las soluciones modélicas se emplearon soluciones de NaOH y HCl, con concentraciones de 0.1 mol L⁻¹. Los estudios cinéticos y de adsorción (isotermas de adsorción) se realizaron por duplicado y en sistema discontinuo, en Erlenmeyer de 250 mL, se empleó agitación a 150 min⁻¹ en zaranda IKA-WERKE y la temperatura se mantuvo constante alrededor de 26 ± 1 °C. Los estudios termodinámicos se realizaron en la zaranda termostataada FLY-111B. En todos los casos, transcurrido el tiempo previsto, cada muestra fue filtrada y diluida para determinar las concentraciones de potasio por fotometría de llama. Los parámetros y constantes de los modelos cinéticos y de equilibrio se ajustaron, de acuerdo con los resultados obtenidos en la experimentación, se minimizó la función de error no lineal (Suma de las desviaciones de los cuadrados (SDC)); entre los valores experimentales y los predichos por los modelos (ecuación 1), mediante la herramienta Solver de Excel.

$$\sum_{i=1}^p (q_{e, \text{exp}} - q_{e, \text{cal}})_i^2 \quad \text{Ec. 1}$$

Estudio cinético

El estudio cinético se realizó bajo un diseño de experimento 2², se evaluó la influencia de dos tamaños de partícula (I y II) a dos valores de pH (4 y 7). Se colocaron 2.5 g de zeolita en Erlenmeyer con 100 mL de la SM, para diferentes tiempos de exposición. Se evaluaron los modelos cinéticos: pseudoprimer orden o ecuación de Lagergren y pseudosegundo orden.

El modelo de pseudoprimer orden o ecuación de Lagergren, se emplea para describir las velocidades de adsorción, basada en la capacidad de adsorción, a partir de la concentración de la solución, apunta (15), y se representa por la ecuación 2.

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad \text{Ec. 2}$$

Donde: k_1 = constante de adsorción de Lagergren (h⁻¹), q_e = cantidad de iones adsorbidos en equilibrio (mg g⁻¹) y q_t = cantidad de iones adsorbidos en cualquier momento dado t (mg g⁻¹).

El modelo cinético de pseudosegundo orden, se basa en la capacidad de sorción en el equilibrio, y se representa, según ecuación 3.

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad \text{Ec. 3}$$

Donde: k_2 = constante de velocidad de pseudosegundo orden para adsorción ($\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$), q_e = cantidad de ion adsorbido en equilibrio (mg g^{-1}) y q_t = cantidad de ion adsorbido en un momento dado t (mg g^{-1}).

A partir de los estudios cinéticos se determinó la velocidad de difusión (B) en s^{-1} y el coeficiente de difusión efectivo (D) en m^2s^{-1} , ambos relacionados con la difusión interna, a partir de curvas cinéticas normalizadas que muestran la relación de potasio por gramo de zeolita (Q_t) en el tiempo (t), dividido por los gramos de potasio en el equilibrio (Q_∞) como función del tiempo. Para determinar D se emplea el área (I_0) formada entre la curva de la cinética normalizada y sus asíntotas, que se define por la ecuación 4, donde r_0 : se tomó como el radio medio de las partículas de la zeolita y el valor calculado de D se informa como coeficiente efectivo de difusión. La ecuación 5 se utilizó para determinar el valor de B (10).

$$I_0 = \int_0^\infty \left(1 - \frac{Q_t}{Q_\infty}\right) dt = \frac{D}{15 r_0^2} \quad \text{Ec. 4}$$

$$B = \frac{\pi^2 D}{r_0^2} \quad \text{Ec. 5}$$

Estudios de equilibrio

Las isothermas de adsorción de potasio se realizaron bajo un diseño de experimento $2^1 \cdot 3^1$, y se evaluó la influencia de dos tamaños de partícula (I y II) a tres valores de pH (4, 7 y 9). Para ello, se pesaron masas de zeolitas entre 0.75 y 20 g. estas se pusieron en contacto con la SM bajo estudio; con agitación por 24 horas. A partir del comportamiento de los datos experimentales se ajustó la isoterma de Langmuir y Freundlich.

La isoterma de Langmuir se puede escribir como se muestra en la ecuación 6 (17).

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Ec. 6}$$

Donde, q_e es la cantidad de soluto adsorbido por unidad de masa de adsorbente en equilibrio (mg g^{-1}), q_m es la cantidad de soluto adsorbido por unidad de masa de adsorbente correspondiente a la cobertura completa de los sitios disponibles (mg g^{-1}), C_e es la concentración de fase líquida residual en equilibrio (mg L^{-1}), K_L es el coeficiente de adsorción de Langmuir, esta constante está relacionada con la afinidad entre el adsorbente y el soluto (L mg^{-1}).

El modelo de adsorción Freundlich se expresa en la ecuación 7:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{Ec. 7}$$

Donde: K_F (mg g^{-1}), la constante isoterma de Freundlich es un indicador aproximado de la capacidad de adsorción y $1/n$ es un parámetro empírico relacionado con la intensidad de sorción, que varía con la heterogeneidad del material. K_F y n son características del sistema sorbato-sorbente. El valor más alto para K_F indica una afinidad más alta para el adsorbato y el valor del parámetro empírico $1/n$ se encuentra entre $0.1 < 1/n < 1$, lo que indica una adsorción favorable (18).

Estudio termodinámico

Con el objetivo de determinar los parámetros termodinámicos y el efecto de la temperatura en el proceso de intercambio iónico, el experimento se realizó en una zaranda termostataada, a diferentes temperaturas (25, 40, 50 °C). Para ello se pusieron en contacto 100 mL de SM a pH 7 con diferentes

masas de zeolita (0.75 g a 20 g), con empleo de tamaño del partícula de zeolita I (0.5 – 2.7) mm. Los datos experimentales se ajustaron a las isothermas de Langmuir y Freundlich.

Métodos analíticos

Los ensayos analíticos se realizaron según los métodos normalizados para el análisis de aguas y aguas residuales (19). El potencial de hidrógeno (pH) (4500-H⁺ B), con el empleo de un pHmetro CRISSON PH 25 y concentración de potasio (K⁺) (3500-K D), por fotometría de emisión de llama con el fotómetro Corning 410.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Estudios cinéticos y de equilibrio en el intercambio iónico

Mediante la ecuación 8 se calcularon las concentraciones de potasio en la fase sólida, tanto para los experimentos cinéticos como los de equilibrio de intercambio iónico en discontinuo.

$$q_e = \frac{V}{M}(C_0 - C_e) \quad \text{Ec. 8}$$

Donde, V es el volumen inicial de la solución (L), M es la masa de zeolita (g), C₀ y C_e son las concentraciones iniciales y de equilibrio del soluto, respectivamente (mg L⁻¹) y q_e es la concentración de potasio en la fase sólida (mg g⁻¹).

Ensayos cinéticos de adsorción

Los ensayos cinéticos se llevaron a cabo con el objetivo de definir la velocidad a la que se alcanza el equilibrio en el sistema SM-zeolita. En la figura 1 se aprecian los miligramos de K⁺ retenidos por gramo de zeolita como una función del tiempo (q_e vs t), obtenidos en los experimentos cinéticos, para cada tipo de tamaño de partícula y de pH estudiado.

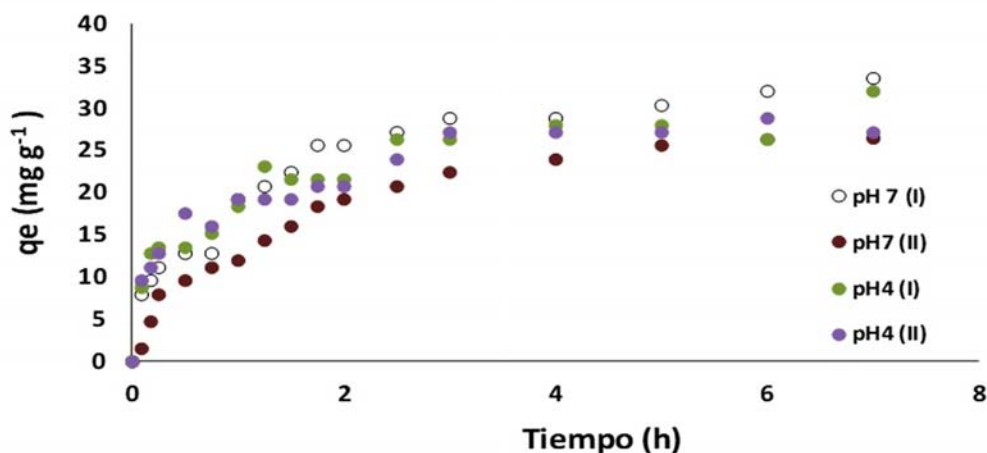


Figura 1. Cinética de intercambio iónico, zeolita natural, pH 7 y 4, tamaños de partícula I y II.

Se observa una primera etapa que se caracteriza por un incremento relativamente rápido de la capacidad de sorción, propio de las primeras horas de contacto, mientras que la segunda etapa se caracteriza por una sorción lenta, resultados que se corresponden con lo reportado en la literatura (20).

En la tabla 2 se aprecian los parámetros de velocidad de los modelos cinéticos evaluados para valores de pH 4 y 7, y para ambos tamaños de partículas (I y II). Los resultados muestran que el modelo de pseudosegundo orden tiene un mejor ajuste y este describe adecuadamente el proceso de intercambio iónico ocurrido. Lo anterior se corresponde con lo reportado en la literatura, la que plantea que el proceso de intercambio iónico en zeolitas es un proceso puramente difusivo de cationes intercambiados entre ambas fases y que está determinado por uno o varios de los siguientes procesos: difusión interna y externa. La difusión interna (difusión intracristalina) y la externa en la que se incluyen la difusión intrapartícula y la difusión en la película, a través de la fina capa de solución que rodea la partícula (10, 12).

Se evidencia que, con el ajuste de este modelo, se obtienen mayores valores de capacidad de sorción en el equilibrio (35.85 y 31.85 mg g⁻¹, para pH 7 y tamaños de partículas I y II, respectivamente).

Tabla 2. Parámetros de velocidad de los modelos cinéticos evaluados

Modelos cinéticos	Parámetros	Valores			
		SM	SM	SM	SM
		pH 4 (I)	pH 4 (II)	pH 7 (I)	pH 7 (II)
Lagergren	k_1 (min ⁻¹)	0.0244	0.0322	0.0160	0.0116
	q_e (mg g ⁻¹)	26.76	24.81	30.90	26.10
	R^2	0.83	0.88	0.95	0.98
Pseudosegundo orden	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0.0019	0.0026	0.0006	0.0004
	q_e (mg g ⁻¹)	27.21	25.28	35.85	31.85
	R^2	0.94	0.93	0.99	0.98

Se determinaron los valores de la constante de velocidad de difusión (B) y el coeficiente de difusión efectivo (D), relacionados con la difusión interna, a partir de curvas cinéticas normalizadas. A partir de estas curvas se graficó $(1 - Q_t/Q_\infty)$ vs *Tiempo (h)* (figura 2), se determinó el área bajo la curva (I_0), con el Método de los trapecios. Esta área se usó para determinar D por la ecuación 2, donde r_0 es el radio medio de la partícula de la zeolita para el tamaño de partícula I ($5.8 \cdot 10^{-4}$ m) y para II ($6.2 \cdot 10^{-4}$ m). Los resultados se muestran en la tabla 3.

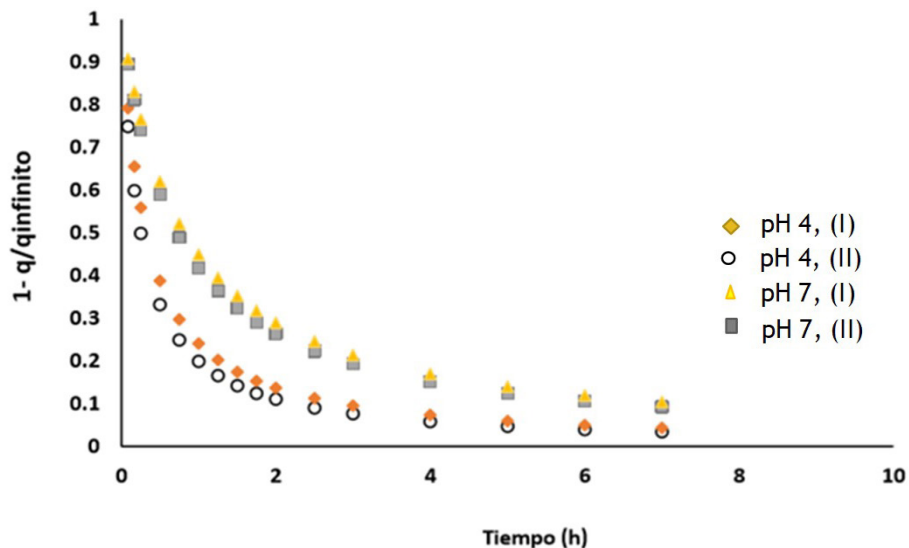


Figura 2. Gráfico $(1 - Q_t/Q_\infty)$ vs *Tiempo (h)*.

Tabla 3. Coeficiente de difusividad efectivo y velocidad de difusión, pH 4 y pH 7, tamaños de partículas I y II

Condición	D (cm ² s ⁻¹)	B (s ⁻¹)
pH 4 (I)	1.63 • 10 ⁻⁵	3.76 • 10 ⁻²
pH 4 (II)	1.49 • 10 ⁻⁵	3.35 • 10 ⁻²
pH 7 (I)	2.06 • 10 ⁻⁵	5.89 • 10 ⁻²
pH 7 (II)	3.33 • 10 ⁻⁵	8.32 • 10 ⁻²

De forma general, para sistemas en discontinuo, los coeficientes de difusión efectivos se encuentran en una media de valores de (0.01 y 5.7) 10⁻⁹ cm² s⁻¹ (21). Valores en el mismo orden (0.3·10⁻⁹ cm² s⁻¹) son reportados en la literatura cuando se emplea clinoptilolita natural en la retención de Pb²⁺ mientras que al ser modificada en forma de sodio, se obtienen valores entre (1.7 y 20.7) 10⁻⁹ cm² s⁻¹, reportados por (22). Sin embargo, otros autores reportan valores superiores de coeficiente de difusión para la sorción de Cd²⁺ de (1.42 y 1.92) 10⁻⁸ cm² s⁻¹ (23).

Los valores de coeficiente de difusividad, determinados en el presente trabajo, son superiores a los reportados por la literatura. Esto se debe, entre otros factores, al orden de selectividad que presenta la zeolita por los iones potasio. Este mismo comportamiento sucede con la velocidad de difusión, para la que se reportan valores superiores, en el orden de 10⁻⁴, según describen (10) para una zeolita modificada en forma amónica.

Ensayos en equilibrio

Los ensayos de equilibrio se realizan con el objetivo de verificar la capacidad máxima de intercambio, se realizan las isoterms de adsorción de K⁺ para cada tamaño de partícula estudiado (I y II) a los diferentes pH evaluados (4, 7 y 9). Para analizar el efecto de estas variaciones en la capacidad máxima de intercambio se realizó un diseño de experimento 2¹ • 3¹ por medio del Statgraphic Centurión Versión 15.2. Se puede observar que, con el tamaño de partícula I y pH 7, se obtienen mayores capacidades de intercambio que con el tamaño de partícula II y los pH 4 y 9 (figura 3).

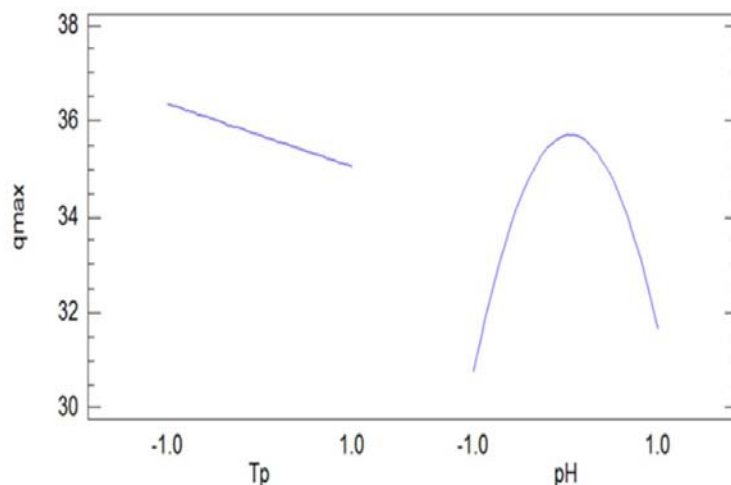


Figura 3. Influencia del tamaño de partícula y variaciones de pH sobre la sorción de K⁺ en zeolita natural.

Esto concuerda con lo reportado en la literatura, en la que se plantea que con la disminución del tamaño de partícula se favorece el proceso de intercambio iónico. También el diámetro medio de partículas del tamaño I es menor al del tamaño II. Las capacidades de intercambio máximas oscilan

entre 29.36 y 36.53 mg g⁻¹. Estos resultados son inferiores a los reportados por Cabrera, (1); que utilizó una solución modélica de 3 g L⁻¹ de potasio y, como material absorbente, zeolita con fase predominante (Clinoptilolita), procedente del yacimiento Tasajeras. Las capacidades máximas de intercambio obtenidas oscilaron entre 57 y 59 mg g⁻¹, lo que demostró que la zeolita del yacimiento Tasajeras tiene mayor capacidad de intercambio iónico que la zeolita del yacimiento El Chorrillo, con fase predominante (Clinoptilolita-Modernita).

La tabla 4 muestra los parámetros de cada modelo, ajustado al estudio de equilibrio (Langmuir y Freundlich). Se observa que el modelo de mejor ajuste fue el modelo de Langmuir, por los valores de los coeficientes de determinación R². Los mayores valores de capacidad de intercambio (36.53 y 34.96 mg·g⁻¹) con diferencias estadísticamente significativas (p-valor < 0.05), con respecto al resto de los tamaños de partículas y pH, se obtuvieron para los tamaños de partículas I y II, a pH 7. Este mejor ajuste basa sus fundamentos en que el modelo de Langmuir asume la presencia de sitios activos en la superficie del adsorbente, en los que la adsorción se produce de manera preferencial y la capacidad de adsorción del medio es finita (24).

Tabla 4. Parámetros de isothermas de adsorción de K⁺, tamaños de partícula I y II, a los diferentes pH evaluados (4, 7 y 9)

Isoterma de adsorción	Parámetros	Solución modélica					
		pH 4, I	pH 7, I	pH 9, I	pH 4, II	pH 7, II	pH 9, II
Langmuir	q _{max} (mg/g)	32.18	36.53	32.24	29.37	34.96	31.86
	K _L (L/mg)	0.004	0.001	0.002	0.0028	0.0022	0.002
	R ²	0.94	0.97	0.96	0.94	0.99	0.95
Freundlich	n	4.64	2.833	3.109	3.702	2.984	2.895
	K _F (L/mg)	5.601	2.264	2.258	3.254	2.241	1.1922
	R ²	0.90	0.94	0.95	0.88	0.95	0.95

Un parámetro ampliamente utilizado como el indicador de la fiabilidad del proceso de intercambio iónico es el parámetro adimensional o factor de separación, R_L (ecuación 9), basado en los resultados de la isoterma de Langmuir (11).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad \text{Ec. 9}$$

Donde, K_L es la constante de adsorción de Langmuir y C₀ es la concentración inicial de potasio en la solución.

Los valores del factor de separación se caracterizan en: desfavorable (R_L > 1), lineal (R_L = 1), favorable (1 > R_L > 0) o irreversible (R_L = 0).

Para la adsorción de potasio en la zeolita del yacimiento El Chorrillo, los valores del factor de separación varían entre 0.07 y 0.243; en dependencia de la concentración inicial. Estos valores indican que es un proceso de adsorción favorable. Esto concuerda con los resultados obtenidos por Jaskūnas *et al.* (11), que obtuvieron un rango en cuanto a los valores de separación entre 0.014 y 0.202.

Estudio termodinámico

Con el objetivo de determinar los parámetros termodinámicos, los experimentos se llevaron a cabo a diferentes temperaturas de 25, 40 y 50 °C. Los cambios en la energía libre normal (ΔG⁰), de entalpía (ΔH⁰) y de entropía (ΔS⁰) fueron estimados para evaluar la factibilidad y la naturaleza exotérmica de los procesos de intercambio iónico o adsorción. La energía libre de Gibb's está relaciona-

da con la constante de equilibrio, expresada por la ecuación 9. Los parámetros antes mencionados son calculados con las ecuaciones 10, 11 y 12, respectivamente.

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_c \quad \text{Ec. 10}$$

$$\Delta H^0 = R \left(\frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \right) \cdot \ln \frac{K_{c_2}}{K_{c_1}} \quad \text{Ec. 11}$$

$$\Delta S^0 = \frac{\Delta H^0 - \Delta G^0}{T} \quad \text{Ec. 12}$$

Donde, R es la constante de los gases ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), T es la temperatura absoluta en la zaranda (K) y K_c , K_{c1} , y K_{c2} son las constantes de equilibrio en la temperatura T, T1 y T2, respectivamente. Los valores de estos parámetros se presentan en la tabla 5.

Tabla 5. Parámetros de adsorción y termodinámicos, a diferentes temperaturas

Temperatura (°C)	qmax	K_L	ΔG^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔH^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔS^0 (kJ mol ⁻¹)
25	25.65	0.0019	-15.50	-3.68	-3.63
40	32.78	0.0025	-15.52		
50	42.61	0.0017	-15.78		

La tabla 5, muestra que los mejores valores de adsorción tienen lugar con la ayuda de temperaturas más altas. Los valores negativos y pequeños de cambio de energía libre ΔG^0 son indicativos de la naturaleza espontánea del proceso de adsorción. Los valores negativos de entalpía indican la naturaleza exotérmica del proceso de adsorción (25) y los valores negativos de entropía hacen pensar en la probabilidad de una adsorción favorable. El aumento en la capacidad máxima de adsorción con el incremento de temperatura, se debe al reforzamiento de fuerzas adsorptivas entre los sitios activos del adsorbente y especies del adsorbente y, también, entre las moléculas adyacentes del adsorbente.

En general, la dependencia de la adsorción de potasio con la temperatura es un factor importante que necesita ser evaluado para establecer las condiciones para el intercambio iónico. La constante K_L describe la proporción de adsorción de potasio. La constante de Langmuir muestra que la adsorción del ion potasio es favorable en este estudio y que la zeolita del yacimiento El Chorrillo tiene alta afinidad por el potasio, por lo que su empleo para este fin puede ser una alternativa a tener en cuenta para la aplicación de estrategias de economía circular. Recuperar nutrientes, a partir de residuales industriales y disponerlos, de forma segura en materiales intercambiadores de iones de liberación lenta, contribuye a proteger los recursos agua y suelo.

CONCLUSIONES

La recuperación de potasio, a partir de soluciones modélicas en zeolita del yacimiento El Chorrillo fue estudiada, el modelo de pseudosegundo orden describe adecuadamente el proceso de intercambio iónico ocurrido. Se corrobora que el proceso de intercambio iónico en zeolitas es un proceso puramente difusivo de cationes intercambiados entre ambas fases. Se determinaron los parámetros de equilibrio que describen el proceso de intercambio iónico, en el que la capacidad máxima fue de 36.53 mg g^{-1} a pH 7 y tamaño de partícula entre 0.5 y 2.7 mm, con mejor ajuste al modelo de Langmuir. En el estudio termodinámico del proceso de intercambio de potasio se obtuvieron las mayores

capacidades de intercambio (42.91 mg g^{-1}), a pH 7, temperatura de 50°C y tamaño de partícula entre 0.5 y 2.7 mm.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Cabrera, A. Propuesta integral para el tratamiento de vinaza con recuperación de productos de valor agregado. (Tesis de doctorado), Universidad Tecnológica de La Habana “José Antonio Echeverría”, La Habana, 2017.
2. Camacho-López, L., *et al.* Recuperación del potasio en vinazas de destilerías mediante su precipitación con sulfato de amonio. ICIDCA. Sobre los Derivados de la Caña de Azúcar 2016, vol. 50, no 2, p. 24-28.
3. Lorenzo A. Y. Nueva tecnología de producción de etanol y biogás de menor costo e impacto ambiental negativo para la UEB Derivados Heriberto Duquesne”. (Tesis de Doctorado), Universidad Tecnológica de La Habana “José Antonio Echeverría”, La Habana, Cuba, 2016.
4. Xiao Fu, G., *et al.* Recovery of K^+ from concentrates from brackish and seawater desalination with modified clinoptilolite. Desalination and Water Treatment, 2015, p. 1-9.
5. Bharagava R. N., Chowdhary P. Toxicity, Beneficial Aspects and Treatment of Alcohol Industry Wastewater, Chapter 5. Emerging and Eco-Friendly Approaches for Waste Management, p. 83 – 97, 2019. https://doi.org/10.1007/978-981-10-8669-4_5
6. Cabral Filho, Fernando Rodrigues, *et al.* Sugarcane vinasse cations dynamics in Cerrado soils, Brazil. Sugar Tech, 2019, vol. 21, no 1, p. 38-46
7. Cabral Filho, Fernando Rodrigues, *et al.* Biomass Accumulation and Technical and Economic Efficiency of Potassium Sources Applied via Fertigation to Corn. Agriculture, 2022, vol. 12, no 4, p. 497.
8. Ping-Jun, Z., *et al.* Using strong acid–cation exchange resin to reduce potassium level in molasses vinasses. Desalination, Vol. 286, p. 210-216, 2012.
9. Torres-Gaviria L. F., Ocampo-Vélez J. C., Socarrás-Cárdenas A. Reducción del nivel de potasio en vinaza de destilería utilizando resinas de intercambio iónico. Revista de Investigación Agraria y Ambiental. Bogotá - Colombia, Vol. 10, no. 1, p. 107-118, 2019. ISSN: 21456097.
10. Rodríguez-Iznaga, I., Rodríguez-Fuentes, G., & Petranovskii, V. Ammonium modified natural clinoptilolite to remove manganese, cobalt and nickel ions from wastewater: Favorable conditions to the modification and selectivity to the cations. Microporous and Mesoporous Materials, 2017.
11. Jaskūnas, A., Subačius, B., & Šlinkšienė, R. Adsorption of potassium ions on natural zeolite: kinetic and equilibrium studies. Chemija, Vol. 26, p. 69–78, 2015.
12. Rodríguez-Fuentes, G. La ingeniería de zeolitas naturales: Desarrollo de nuevos materiales y sus tecnologías de utilización. (Tesis de Doctorado), Universidad de La Habana, La Habana, 2015.
13. NC 625: 2014. Norma cubana. Zeolitas Naturales – Requisitos 2. Edición. ICS: 01.040.73; 73.060.40, 2014.
14. Rosabal, J. y Garcell, L. Hidrodinámica y separaciones mecánicas. Tomo II. Ed. Félix Varela, La Habana, 2006.
15. Ho, Y.-S. Review of second-order models for adsorption systems, Journal of Hazardous Materials, Vol. 136, no 3, p. 681-689, 2006.
16. Zhuang, S., & Wang, J. Removal of Cobalt Ion from Aqueous Solution Using Magnetic Graphene Oxide/Chitosan Composite. *AIChE*, Vol. 00, p. 1-10, 2018.

17. Karadag, D., Koc, Y., Turan, M., & Ozturk, M. A comparative study of linear and non-linear regression analysis for ammonium exchange by clinoptilolite zeolite. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 144, p. 432-437, 2007.
18. Yang, K., *et al.* In-situ preparation of NaA zeolite/chitosan porous hybrid beads for removal of ammonium from aqueous solution. *Carbohydrate Polymers*, Vol. 107, p. 103-109, 2014.
19. APHA, AWWA, WEF. *Standards Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 21st ed. American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environmental Federation, Washington DC, USA. 2005.
20. Sprynskyy, M., *et al.* Ammonium sorption from aqueous solutions by the natural zeolite Transcarpathian clinoptilolite studied under dynamic conditions. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 284 p. 408-415, 2005.
21. Inglezakis, V.J., Stylianou, M.A., Loizidou, M., Zorpas, A.A. Experimental studies and modeling of clinoptilolite and vermiculite fixed beds for Mn^{2+} , Zn^{2+} , and Cr^{3+} removal. *Desalination and Water Treatment*. Vol. 57, no 25, p. 11610-11622, 2015.
22. Inglezakis, V. J., *et al.* Pretreatment of natural clinoptilolite in a laboratory-scale ion exchange packed bed. *Water Resource*, Vol. 35, p. 2161–2166, 2001.
23. Cortés, M. R. Efecto de la modificación de una zeolita natural mexicana en la sorción de cadmio y 4-clorofenol. (Tesis de Doctorado). Facultad de Ingeniería Centro Interamericano de Recursos del Agua (CIRA). Universidad Autónoma del Estado de México. Toluca, México, 2007.
24. Fetter, C.W. *Contaminant Hydrogeology*. Second Edition. Prentice Hall, Upper Saddle River, 500. 1993.
25. Sarvinder, T., & Pant, K. (2004). Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies for adsorption of As (III) on activated alumina. *Separation and Purification Technology*, Vol. 36, p. 139-147, 2004.