

# Caracterización mineralógica del depósito de zeolitas naturales en el río Guaraguau (Isidro Ayora, provincia del Guayas) y su aplicación en la remoción de amonio en aguas residuales

Daniel Garcés <sup>(1)</sup>, Fernando Morante <sup>(2)</sup>

Facultad de Ingeniería en Ciencias de la Tierra <sup>(1)</sup>

Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas <sup>(2)</sup>

Escuela Superior Politécnica del Litoral (ESPOL)

Campus Gustavo Galindo, Km 30.5 vía Perimetral

Apartado 09-01-5863. Guayaquil-Ecuador

ogarcés@espol.edu.ec <sup>(1)</sup>, fmorante@espol.edu.ec <sup>(2)</sup>

## Resumen

*El presente trabajo pretende caracterizar mineralógicamente las zeolitas presentes en la zona de Isidro Ayora, en el río Guaraguau (35 km al noroeste de Guayaquil) y de evaluar una aplicación para remoción del ión amonio en aguas de un efluente de la zona industrial de Guayaquil. Se realizaron campañas de muestreo para caracterizar la Formación Cayo tanto geológicamente como mineralógicamente, y cuantificar los minerales de zeolita como son la mordenita, laumontita, heulandita-clinoptilolita, estilbita por el método de Difracción de Rayos X (XRD). Los resultados de dichas caracterizaciones nos permite diferenciar a la Formación Cayo en 2 posibles miembros: la Formación Cayo Superior (más cálcica y poco silícea) y la Formación Cayo Inferior (más sódica y silícea). Con estos resultados de la caracterización se analizó una aplicación de filtración para la remoción de amonio utilizando zeolitas de los 2 grupos propuestos. Los resultados de la filtración mostraron la correlación de la capacidad de remoción del ion amonio con la mineralogía de la Formación Cayo, donde la formación Cayo Inferior presentó mejor remoción del amonio que la Cayo Superior; esto se debe a la composición química y mineralógica que poseen las zeolitas. La Formación Cayo Inferior, al poseer minerales como Mordenita y Laumontita (todos con relación  $Na > Ca$ ), tiende a intercambiarse selectivamente con el ión amonio, removiendo así este contaminante a concentraciones más reducidas durante un tiempo más prolongado que la Formación Cayo Superior. La Formación Cayo Superior, al poseer como minerales predominantemente a las zeolitas tipo Heu (Clinoptilolita – Heulandita), no retiene con facilidad el ión amonio lo que conlleva a una rápida saturación.*

**Palabras Claves:** Zeolita, amonio, Formación Cayo, filtración

## Abstract

*This paper aims to characterize mineralogically zeolites in the area of Isidro Ayora in Guaraguau river (35 km northwest of Guayaquil) and to evaluate an application for the removal of ammonium ion in water effluent from the industrial area of Guayaquil. Sampling campaigns were done to characterize the Cayo Formation geologically and mineralogically, and quantify zeolite minerals such as mordenite, laumontite, heulandite, clinoptilolite, stilbite by the X-ray Diffraction method (XRD). The results of these characterizations allow us to differentiate the Cayo Formation in 2 prospective members: Upper Cayo Formation (more calcium than silica) and Lower Cayo Formation (more sodium than silica). These characterization results were used in a filtering application analyze for the removal of ammonium zeolites using the 2 groups proposed. The filtering results showed the correlation of the the ammonium ion removal capacity with the mineralogy of the Cayo Formation, where the Lower Formation showed better ammonium removal than the Upper Formation, this is due to the chemical and mineralogical composition possessing of zeolites. By the possessing of minerals as Laumontite Mordenite ( $Na > Ca$  rate) in Lower Cayo Formation, the zeolite tends to selectively exchanged with the ammonium ion, thus removing this contaminant to lower concentrations for a longer time than the Upper Cayo Formation. By the possessing of the predominantly mineral Heu zeolites type (clinoptilolite – Heulandite) in Upper Cayo Formation, the zeolite don't retain easily the ammonium ion and it implies a rapid saturation.*

**Keywords:** Zeolite, ammonium, Cayo Formation, filtering

## 1. Introducción

Las zeolitas son minerales no metálicos pertenecientes al grupo de los tectocilicatos, y químicamente son aluminosilicatos hidratados.

Presentan gran interés por sus aplicaciones industriales tales como cemento, pecuaria, avícola, catalizadora, remediación ambiental, rocas ornamentales, ricas decorativas, medicina y desarrollo de tecnologías. En la actualidad se han reconocidos alrededor de 60 especies naturales y poseen características de adsorción selectiva, por lo que fueron denominados “tamices moleculares”. Son abundantes en zonas de actividad volcánica y las más abundantes son, analcima, chabazita, clinoptilolita, erionita, heulandita, laumontita, mordenita y phillipsita [1].

### 1.1 Antecedentes del desarrollo histórico de las zeolitas en el mundo y el Ecuador

En el Ecuador las investigaciones en zeolitas se vienen dando desde los años 90, y desde el 2000 los investigadores de ESPOL han realizado estudios tanto en el campus politécnico, como a lo largo de la cordillera Chongón Colonche en cooperación con la universidad de Lovaina (Bélgica) y la Universidad Politécnica de Madrid (UPM) en conjunto con proyectos para el estado.

En el Ecuador existen actualmente empresas privadas dedicadas a la explotación y comercialización de zeolitas naturales. Las principales aplicaciones agrícolas son: el banano, arroz, caña de azúcar y flores, en el área acuícola: camarones; y agropecuaria: cama y nutrición de pollos [2]. A pesar de la abundancia, la producción actual se ha reduciendo debido a varios factores, entre ellos los altos costos de investigación, los altos costos de control de calidad y la falta de información técnica a los compradores, este último afecta la credibilidad de los compradores hacia el producto comercial. Ver Figura 1.

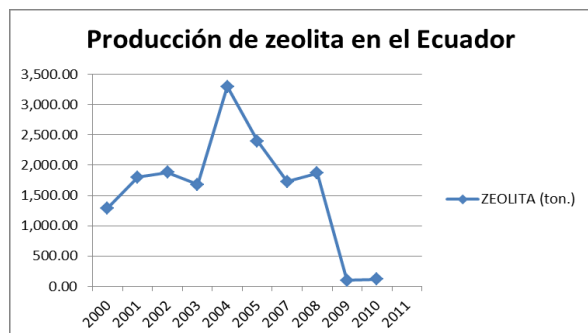


Figura 1. Historia de la producción de zeolitas naturales en el Ecuador. (Agencia de Regulación y Control Minero, 2012)

## 1.2 Planteamiento del problema

En la ciudad de Guayaquil la generación de aguas residuales es un producto inevitable de la actividad humana. El Amonio, es uno de los principales contaminantes orgánicos en las aguas residuales. Como consecuencia se han implementado regulaciones en todo el mundo para limitar sus concentraciones en los efluentes.

Basándose en la alta selectividad de la zeolita, se ha considerado el intercambio catiónico como una alternativa tecnológica para su considerable disminución en las aguas residuales [3].

Con la presente investigación, se pretende aplicar la filtración con zeolitas naturales como una alternativa para reducir los niveles de amonio a valores menos ofensivos para el medio ambiente beneficiando así a la comunidad y a la naturaleza.

### 1.3 Ubicación y descripción de la zona de estudio

La zona de estudio se encuentra en la provincia del Guayas, a 35 km al noroeste de Guayaquil, se encuentra en la parte sur oeste de la cordillera Chongón Colonche, tal como se muestra en la figura 2.

El río Guaraguau se encuentra en la provincia del Guayas, a aproximadamente 35 km al noroeste de Guayaquil, este río posee un cauce que va en dirección sur a norte cruzando las Formaciones Guayaquil, Cayo, Calentura y Piñón en el respectivo orden.

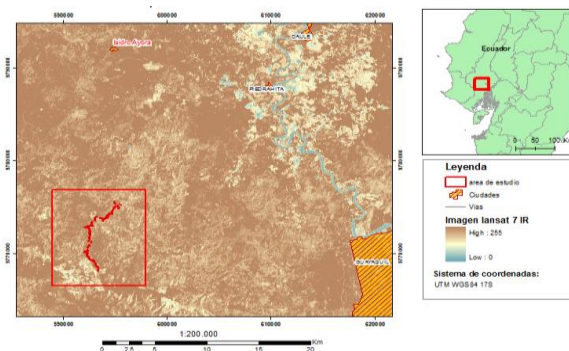


Figura 2. Zona de estudio geológico en el río Guaraguau.

### 1.4 Objetivos

El objetivo general es realizar un muestreo y caracterización mineralógica del depósito de zeolitas naturales en el río Guaraguau (Isidro Ayora, provincia del Guayas), con su posterior aplicación en la remoción del ión amonio en un efluente en la ciudad de Guayaquil. Los objetivos específicos son: realizar una prospección geológica para determinar datos de interés; caracterizar mineralógica de las muestras de

campo y elaborar mapas de concentraciones de zeolitas utilizando métodos geoestadísticos; realizar muestreos del efluente en la ciudad de Guayaquil, y su posterior análisis para evaluar un filtro de lecho fijo a base zeolitas para la remoción de amonio de las muestras de agua.

### 1.5. Metodología de investigación

La metodología de investigación se resume en 3 fases: recopilación bibliográfica, recopilación y análisis de datos de campo, resultados y conclusiones. La recopilación bibliográfica comprende la delimitación de la zona de estudio y la búsqueda de estudios e informes técnicos anteriores. La recopilación y los análisis de campo involucran salidas de campo, muestreo, caracterización de las zeolitas y de las muestras de agua, filtración y análisis tanto químicos como físicos. La última fase corresponde a los análisis de los resultados y las conclusiones. Ver figura 3.

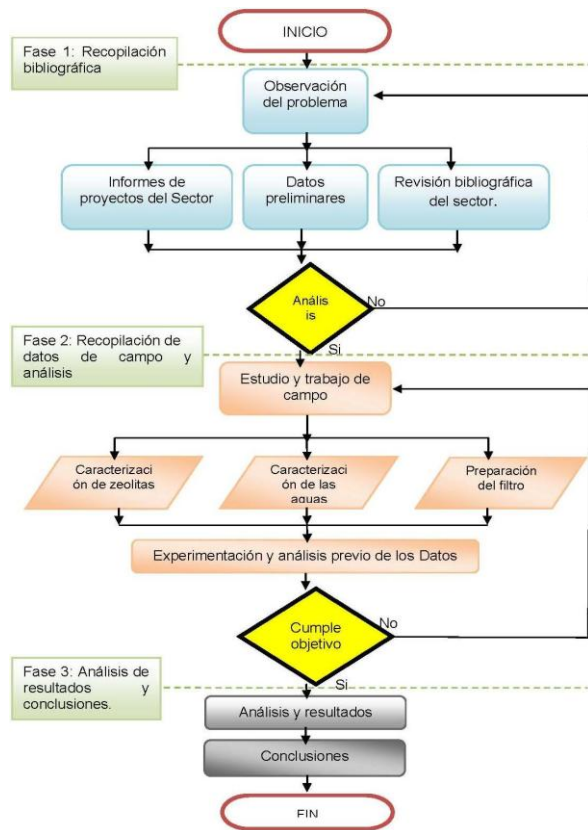


Figura 3. Diagrama metodológico de estudio

## 2. Muestreo

El muestreo fue dividido en 2 partes fundamentales: el muestreo de zeolitas en la formación Cayo, y el muestreo de las aguas residuales en un efluente en la zona industrial de la ciudad de Guayaquil.

### 2.1 Muestreo de Zeolitas

El método de muestreo usado fue de calicatas de 2m de largo, 15 cm de ancho, y 10 cm de profundidad. Se removió previamente 3 o 4 cm de superficie meteorizada para recoger aproximadamente 2 kg de roca por muestra. El total de muestras recolectada fue de 152, ubicadas en la zona del río Guaraguau. Ver figura 4.

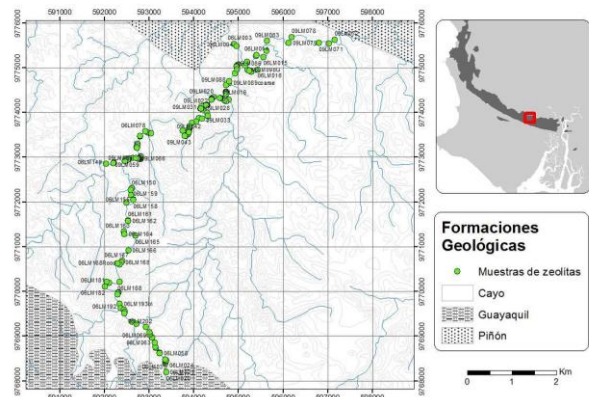


Figura 4. Ubicación muestras de zeolitas.

La Formación Cayo fue dividida en 2 miembros no oficiales para explicar mejor la litología y mineralogía: Formación Cayo Superior, y Formación Cayo Inferior.

Para poder realizar la experimentación con el filtro fue necesario tomar 18 muestras localizadas en parte norte y sur de la Formación Cayo, las mismas que serán utilizadas como un compuesto de las muestras de la zona norte (Formación Cayo Inferior) y un compuesto de la zona sur (Formación Cayo Superior) del río Guaraguau. Figuras 5 y 6.

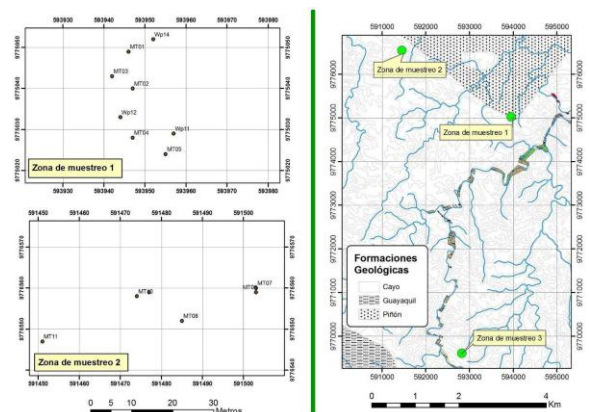
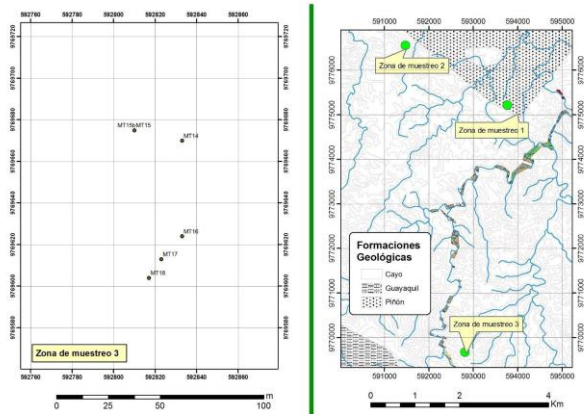


Figura 5. Zonas de muestreo norte (Formación Cayo Inferior). A la izquierda se presentan las 2 primeras zonas de muestreo por separado; a la derecha una vista general de todas las zonas de muestreo en el río Guaraguau.



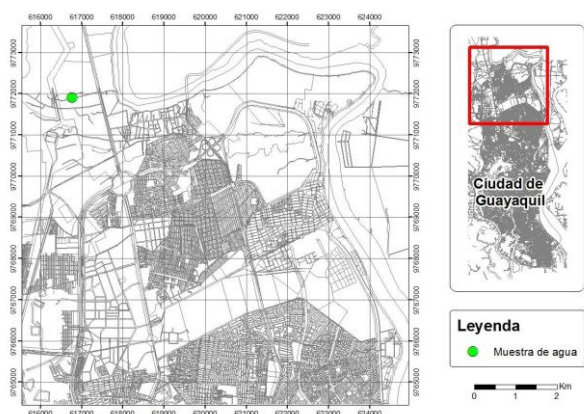


**Figura 6.** Zona de muestreo sur (Formación Cayo Superior). A la izquierda se encuentra la tercera zona de muestro; a la derecha una vista general de todas las zonas de muestro en el río Guaraguau.

## 2.2 Muestreo de efluente

El método de muestro de agua se lo realizó respetando el procedimiento establecido en la Norma Técnica NTE INEN 2 169:98 primera edición. Los recipientes utilizados fueron envases de polietileno. Se tomó una muestra de aproximadamente 10 litros de agua del efluente, No fue necesario agregarle preservantes químicos debido a que fue transportada a temperaturas inferiores a los 6 grados, y los análisis se realizaron inmediatamente después del muestreo.

La zona de muestreo fue una quebrada en el sector industrial del norte de la ciudad de Guayaquil. Ver figura 7.



**Figura 7.** Ubicación de la zona del efluente.

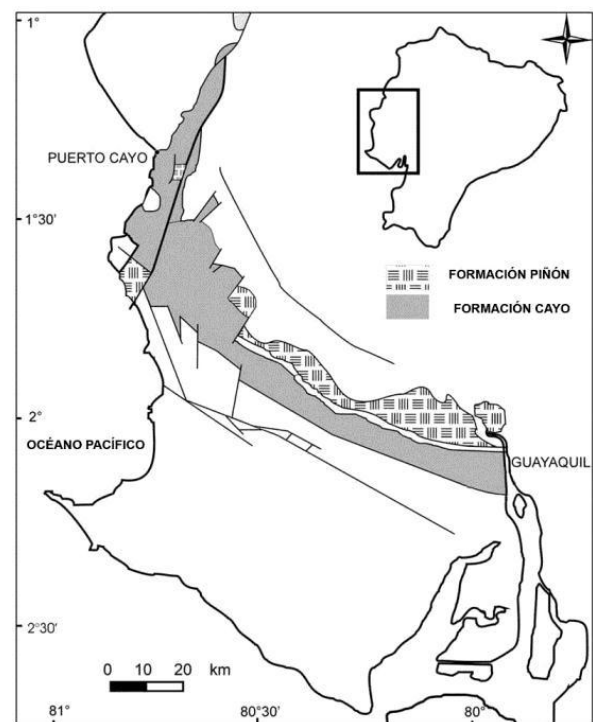
## 3. Marco geológico

Desde el punto de vista geomorfológico el Ecuador está dividido en 3 partes: costa, sierra y oriente. Como parte de la morfología de la costa ecuatoriana tenemos el antearco costero que se encuentra dividido en pequeñas cuencas separadas por accidentes tectónicos,

generalmente fallas oblicuas a la fosa. Los dominios morfo-tectónicos existentes en la costa ecuatoriana son [4]:

- Cordillera Chongón Colenche (CCC);
- Cordillera Costera (CCO);
- Península de Santa Elena (PSE);
- Cuenca Progreso (CP);
- Cuenca Manabí (CM).

La CCC es de especial interés debido a que está compuesta por rocas cretácicas de piso y arco insular [5]. La cordillera bordea aproximadamente la línea costera entre los 2° LS y 1° LN, y que presenta altitudes máximas de 800 m [6]. Geológicamente están presentes 3 formaciones: Piñon, Cayo, Calentura y Guayaquil. Estudios anteriores han demostrado que la Formación Cayo es donde se encuentran las zeolitas debido a su origen. Las zeolitas se debido a la alteración de los minerales presentes en secuencias piroclásticas de sedimentación marina, y por enterramiento violento [6]. Ver figura 8.



**Figura 8.** Ubicación de la Cordillera Chongón Colenche y del área de la Formación Cayo [7].

Para poder estudiar a fondo se realizó un corte geológico a lo largo del río Guaraguau.

La parte basal es la Formación Piñon, compuesta por Los basaltos son verdosos pero meteorizados se vuelven cafés debido a las alteraciones a minerales de arcilla. Su espesor es aún desconocido.

La Formación Calentura no está presente en toda la cordillera, solo en pequeñas secciones, y está compuesta por limos y tobas gris blancas, con espesores menores a los 50 metros y de edad de coniaciano medio debido a la presencia de inoceramus [8 y 9].

La Formación Cayo Inferior compuesta principalmente por tobas de grano fino a medio verdes o cafés bien compactadas, tobas lapilli grises o verdes meoteadas, ciertas tobas son silicatadas y densas mientras otras son livianas y ambas tienen fractura concoidal, areniscas de grano medio, capas compactas y bien sementadas, secuencias dominantes de pumitas y flujos de cenizas, también se describen estructuras de clastos tipo almejas; la edad aproximada está entre Campaniano medio a Campaniano tardío debido al radiolario *Amphiphyndax pseudocnolus* presente en esta sección de la formación [8 y 9].

La Formación Cayo Superior está compuesta principalmente por tobas homogéneas y areniscas de grano medio, tobas lapilli de grano fino compactadas, tobas bien clasificadas y fragmentos de vidrio volcánico, pumitas y clastos de rocas efusivas; la edad aproximada está entre el Campaniano tardío al Maastrichtiano debido a los radiolarios *Amphiphyndax tylotus* presentes. Se diferencian entre sí debido a que las rocas de la Formación Cayo Superior son laminadas, menos porosas y menos pesadas [8 y 9].

La figura 9 muestra un mapa litológico estructural con su respectiva columna litológica.

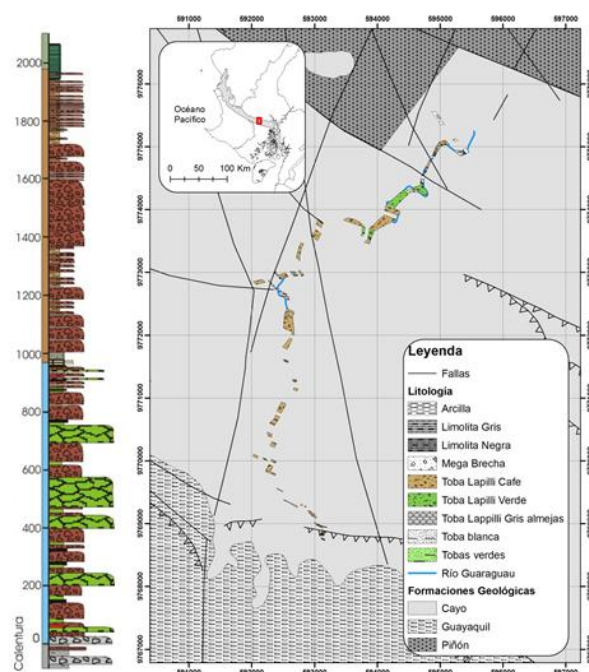


Figura 9. Mapa litológico - estratigráfico del río Guaraguau [14].

## 4. Caracterización de muestras

### 4.1 Caracterización mineralógica

Los datos mineralógicos fueron obtenidos mediante el método de XRD. La preparación de las muestras se realizaron en el laboratorio de Mineralogía de la Facultad de Ingeniería en Ciencias de la Tierra (FICT-ESPOL) y el laboratorio del Centro de Investigación y Desarrollo de Nanotecnología (CIDNA-ESPOL) utilizando el procedimiento descrito por Machiels [7]. Los análisis fueron realizados en el laboratorio de Mineralogía de la Universidad Católica de Leuven (Bélgica). El equipo utilizado fue un difractómetro PW1830 con configuración de Bra /Brentano  $\theta - 2\theta$  radiación de C K oltaje amperaje de 45kV y 30 mA, monocromador de grafito, el ancho de ranura recibidora es 1mm., el ancho de ranura de divergencia es 1mm, ancho de ranura antidifusora es 0.1mm, Rango de escaneo: 3 – 70, tamaño de paso pausado de 0.02, tiempo de paso: al menos 2 segundos, el software utilizado fue TOPAS-Academic V4.1.

Para la representación de los datos se utilizó el software ArcGIS, versión 9.3. Los datos procesados utilizando un análisis geoestadístico con el método de mapas predictivos Kriging ordinario; el modelo utilizado de semivariograma fue el esférico, con covarianza; se tomó en consideración el efecto pepita y la anisotropía del terreno; se utilizó un elipse de correlación con un eje mayor de 2000 y un eje menor de 200 con una inclinación de 120 grados (debido a que esta es la dirección del rumbo de las capas). Finalmente con estos parámetros el promedio de la raíz cuadrada del método de los valores predictivos fue de alrededor de 1.

La zeolita tipo heu (es decir clinoptilolita y/o heulandita), aparece con mayores concentraciones en la zona central - sur del río Guaraguau (Formación Cayo Superior) con valores entre 40% y 50%; en el resto de las zonas existen valores medios y bajos. La laumontita presenta 2 franjas de fuerte concentración entre 40% y 50% ubicadas al norte de la sección de río Guaraguau (Formación Cayo Inferior), al centro y sur (Formación Cayo Superior) son bajas o insignificantes sus concentraciones. La mordenita no es abundante pero se encontraron concentraciones importantes en la zona central (20 a 35%) (techo de la Formación Cayo Inferior), al sur del río (Formación Cayo Superior) casi no existe o es muy pobre su concentración. Existe la presencia de otros minerales como esmectita (muy poca presencia), cuarzo (presente en casi todas las muestras), arcilla (presente en casi todas las muestras), y Albita (muy poca presencia). Sin embargo solo se representa la mineralogía cuantitativa (en porcentajes)

de los 3 minerales de zeolita más importantes y abundantes. Ver figura 10.

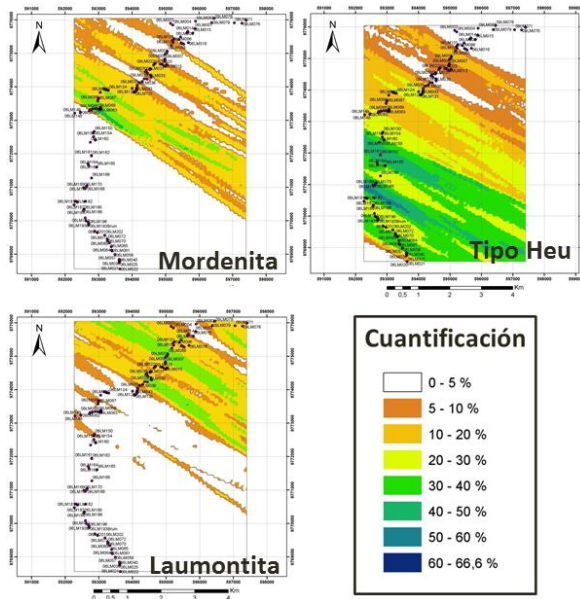


Figura 10. Cuantificación de la Mordenita, Laumontita y la zeolita tipo heulandita.

#### 4.2 Caracterización del efluente

La muestra del efluente fue caracterizada tanto física como químicamente. Los análisis físicos realizados fueron de saturación de oxígeno, oxígeno disuelto, conductividad, conductividad específica, salinidad, y temperatura, utilizando un Sistema Portable para la medición de Oxígeno, Conductividad, Salinidad, y Temperatura. Marca YSI modelo 85 [10]; y los análisis químicos de concentraciones de amonio fueron realizados con un Espectrofotómetro Spectroquant Nova 60 de Merck [11]. Ambos tipos de análisis y equipos están disponibles en el Laboratorio de Medio Ambiente en el Instituto de Ciencias Químicas y Medio Ambiente (ICQA-ESPOL). Los resultados iniciales se muestran en la tabla 1.

Tabla1. Características iniciales de muestra de agua

Parámetro	Unidades	Valores
Amonio	mg/L	3.06
Saturación de Oxígeno	%	15.7
Oxígeno disuelto	mg/L	1.04
Conductividad	$\mu$ S	2317
Conductividad específica	$\mu$ S	1880
Salinidad	ppt	0.9
Temperatura	$^{\circ}$ C	37.2

### 5. Experimentación con los medios filtrantes

Las zeolitas son materiales granulares capaces de intercambiar iones monovalentes de sodio por iones multivalentes del grupo alcalino térreo, o por ion amonio, o por iones divalentes de algunos de los metales contenidos en el agua. Generalmente se utilizan tanto zeolitas naturales como las sintéticas para estos tratamientos [12]. Las naturales se obtiene por diversos procesos geológicos (entre ellos el volcano sedimentario que es la génesis de las zeolitas en la Formación Cayo), y la sintética que es de origen artificial por preparación de mezclas de soluciones de silicato de sodio y sulfato de aluminio o aluminato de sodio.

La adsorción de cationes por parte de las zeolitas es posible gracias al intercambio con los cationes propios (bases intercambiables) de la misma. Los ensayos se realizaron mediante lechos fijos de zeolita por los que circula la disolución del catión a adsorber a un determinado caudal. El efluente se recoge en fracciones de 100 ml. El catión que se adsorbe se separa continuamente de la disolución y queda retenido en la zeolita, pasando los cationes intercambiables a la disolución. Durante la fase inicial, el catión se adsorbe sobre las capas superiores de la zeolita, situadas en las proximidades de la entrada de la columna. A medida que la disolución atraviesa el lecho y las primeras capas se saturan con el catión, la zona de adsorción (en oscuro en la figura) se desplaza en sentido descendente. Inicialmente, la concentración del catión en el efluente es igual o cercana a cero (C1), hasta que la zona de adsorción llega a la base del lecho, momento en que empieza a detectarse al catión en el efluente y que se denomina punto de ruptura (C2). El tiempo de ruptura se define como aquel en que la concentración del catión en el efluente alcanza el 5 % de la concentración inicial (Co). A partir del tiempo de ruptura, la concentración del catión crece rápidamente (C3), hasta alcanzar la concentración inicial (Co), momento en el cual el lecho de zeolita está completamente saturado (C4) [13]. Ver Figura 11.

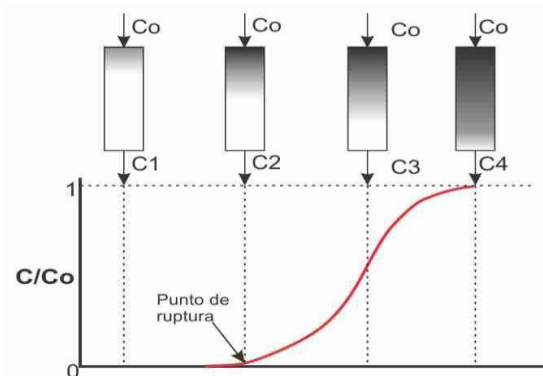


Figura 11. Adsorción de cationes en columnas y curva de ruptura de un adsorbente (modificado de Morante F., 2004).



Para la experimentación con el filtro se pusieron a prueba 2 compósitos de muestras de zeolitas, un compósito de las muestras de la zona norte (Formación Cayo Inferior) y un compósito de la zona sur (Formación Cayo Superior) del río Guaraguau. Ver figuras 5 y 6.

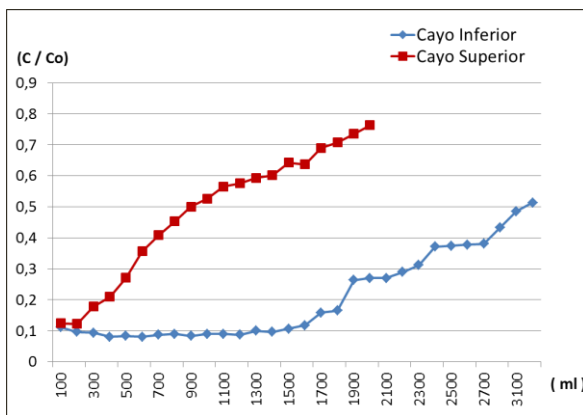
Para la realización del ensayo se preparó una columna con 35 g de zeolita tamizada entre 0,25 mm y 1 mm en una bureta. Luego se midió la altura y el diámetro interno, datos con los que se calcula el volumen en  $\text{cm}^3$  así como la densidad aparente de la zeolita en  $\text{g/cm}^3$ . Ver tabla 2.

**Tabla 2.** Características iniciales de los lechos usando los compósitos Cayo Inferior y Cayo Superior

Compósito	Masa (g)	Diámetro (cm)	Altura (cm)	Volumen ( $\text{cm}^3$ )	Densidad ( $\text{gr/cm}^3$ )
Cayo I	35	3	9,5	33.575	1.042
Cayo S	35	2,8	11	33.866	1.033

El procedimiento de filtración que se realizó fue basado en la metodología descrita en la tesis doctoral de Morante Fernando [13].

El valor inicial de concentración de amonio ( $C_o$ ) fue de 3.06 mg/L (ver tabla 1). Para los compósitos de Formación Cayo Inferior y Formación Cayo Superior se realizaron 2 repeticiones de lecturas de concentraciones para comprobar la consistencia de los datos, resultando la concentración relativa promedio de las repeticiones ( $C_n$ ). Con los resultados se generaron las gráficas de la relación entre el volumen filtrado y las concentraciones relativas  $C_n/C_o$  de los compósitos. Ver figura 12.

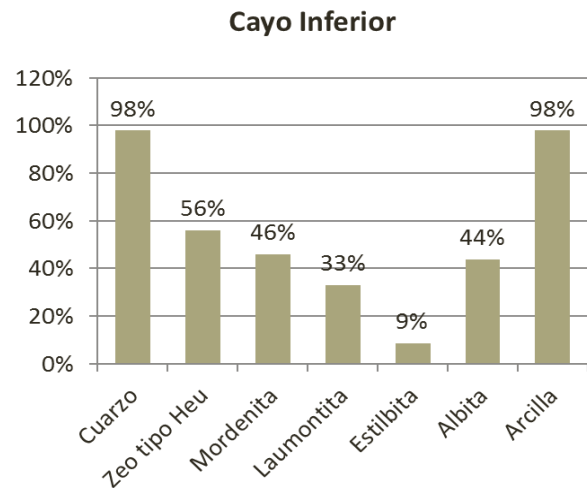


**Figura 12.** Curvas de concentraciones de amonio  $C_n/C_o$  Vs. Volumen filtrado de los compósitos de la Formación Cayo Superior y la Formación Cayo Inferior.

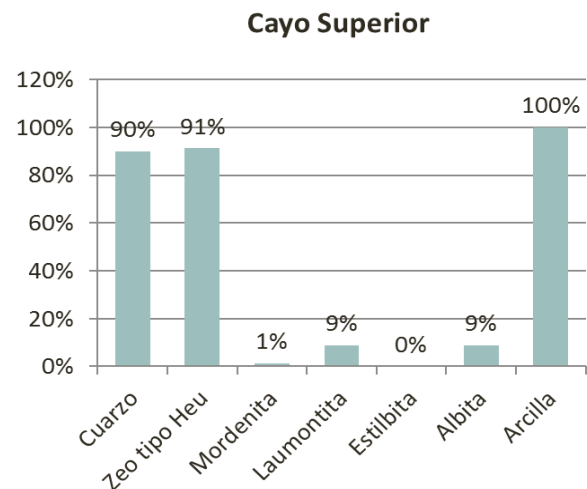
## 6. Resultados

### 6.1 Geología y mineralogía

Se observó una clara relación entre la mineralogía de las muestras zeolitizadas y la columna geológica, esto nos ayuda a comprender la geología de la Formación Cayo. La Formación Cayo Inferior se caracteriza por poseer una mineralogía más sódica y silíceo, donde la Mordenita (que es de composición  $\text{Na} > \text{Ca}$ ) aparece en el 46% de las muestras recolectadas, la Albita (que es de composición sódica) en el 44%, y el cuarzo en el 98%; mientras que la Formación Cayo Superior se caracteriza por poseer una mineralogía más cálcica y poco silíceo (existen cuarzo en el 90% de las muestras pero con concentraciones muy bajas), donde existe la zeolita tipo Heu (que es de composición  $\text{Ca} > \text{Na}$ ) en el 91% de las muestras. Ver figuras 13 y 14.



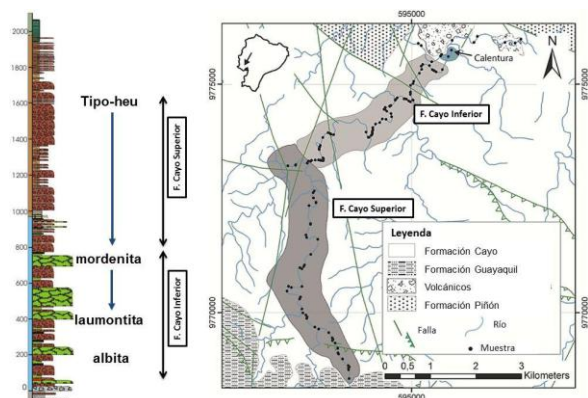
**Figura 13.** Representación porcentual de presencia de minerales en la Formación Cayo Inferior



**Figura 14.** Representación porcentual de presencia de minerales en la Formación Cayo Superior

Los resultados de este estudio respaldan la intención de dividir geológicamente y de manera no oficial a la Formación Cayo por su mineralogía y litología en 2 partes: Cayo Inferior con zeolitas y minerales más sódicos que cálcicos y, Cayo Superior que se presenta más cálcica que sódica. Esto es debido a que la Cayo Inferior se depositó en zonas marinas profundas por flujos piroclástico de origen dacítico, mientras que la Cayo Superior se depositó como tobas marinas someras de origen andesítico. La Formación Cayo miembro Inferior se formó en zonas de fondo marino profundo por depositación de flujos piroclásticos formando pumita y clastos de vidrio de menor tamaño. El vidrio fue alterado por palagonitización transformándose en esmectita y zeolita tipo heulandita sódica. La formación Cayo miembro Superior se formó por depósitos someros de flujo piroclástico y tobas de origen marino andesítico formando pumita y vidrio. El vidrio fue palagonitizado transformándose en esmectita y zeolita tipo heulandita cálcica [9].

Una posible explicación a la poca variabilidad de los minerales zeolíticos en el miembro superior es la poca compactación de las tobas debido a la poca presión hidrostática existente en las depositaciones someras.



**Figura 15.** Relación entre la columna geológica y la mineralización presente en el río Guaraguau. Modificado de Machiels [9].

Los contenidos de zeolitas son muy variables, entre el 20% y el 54%. Sin embargo, aproximadamente la octava parte de las muestras analizadas tienen concentraciones que superan el 50%, convirtiéndolas en minerales atractivos para la agricultura, tratamiento de aguas y complemento para cemento. La alta variación en tipo de mineral y contenido, incluso a escala de capas simples, está relacionada con la alta variabilidad de composición de material volcánico y una alta variabilidad en condiciones de alteración, lo cual es típico de depósitos de material piroclástico marino de alguna erupción volcánica.

## 6.2 Filtración

Es importante recalcar que las concentraciones de nitrógeno total pueden presentarse como amoníaco o como ión amonio y, para diferenciarlos basta con medir el pH de la solución debido a que, a un pH menor de 9 predomina el ión amonio, el mismo que no es tóxico, a diferencia del Amoniaco que es tóxico y está presente en soluciones muy básicas.

En la gráfica de las concentraciones de la Formación Cayo Superior (ver figuras 12 y 16), se observa un alto índice de adsorción inicial de 88% durante la primera hora de filtración, sin embargo inmediatamente la adsorción se reduce provocando un rápido crecimiento de la curva llegando a retener solo 50% de amonio a un volumen de 900 ml con un tiempo de filtración de 3 horas con 55 minutos.

En las concentraciones relativas de la Formación Cayo Inferior (ver figuras 12 y 16) se observa un alto porcentaje de adsorción de aproximadamente 90% de amonio removido, hasta llegar a un volumen filtrado de aproximadamente 1500 ml, con un tiempo aproximado de 7 horas con 16 minutos. Pasado los 1500 ml el nivel de amonio absorbido se reduce provocando un incremento en la gráfica hasta alcanzar el 50% de adsorción a un volumen de aproximadamente 3200 ml con un tiempo aproximado de 13 horas con 20 minutos.

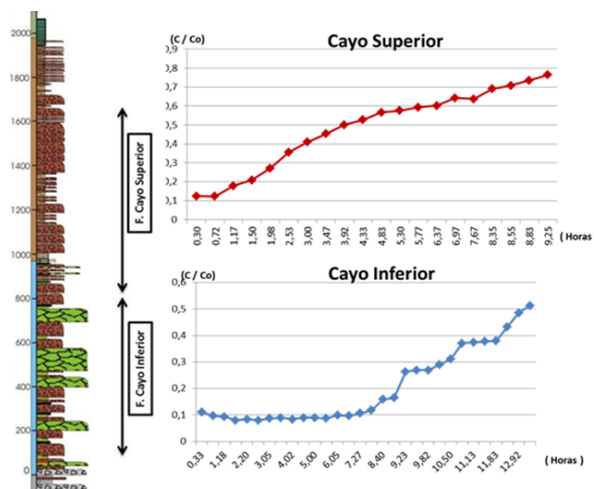
## 6.3 Relación entre mineralogía y capacidad de adsorción

El sodio es un catión que tiene la particularidad de intercambiarse con mucha facilidad con el ión amonio, debido a que es un elemento monovalente y de radio iónico muy pequeño, resultando así que, las zeolitas que poseen mayor cantidad de iones de intercambio de Sodio ( $\text{Na}^+$ ) tienen una alta selectividad con los iones amonio ( $\text{NH}_4^+$ ). Esto se observa en el compósito de la zona norte del río Guaraguau (Formación Cayo Inferior), donde existe mayor abundancia en mordenita y albita donde se obtuvieron los mejores resultados de adsorción del ión amonio de las aguas filtradas que en la zona sur de río Guaraguau (Formación Cayo Superior), donde la composición de las zeolitas es más cálcica ( $\text{Ca}^{2+}$ ). Por tanto existe una mayor capacidad de adsorción de amonio en la formación Cayo Inferior, donde la capacidad de remoción del ion de amonio está sujeta a su intercambio con el sodio.

El calcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) es un elemento con un mayor tamaño de radio que el sodio, sin embargo su capacidad de intercambiarse con el amonio es muy reducida, para lograr mejores resultados de adsorción



debemos probarla con cationes que tenga la misma valencia como lo son los metales  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  o  $Zn^{2+}$ , pero esto ya quedará para futuras investigaciones.



**Figura 16.** Relación entre la columna geológica presente en el río Guaraguau y la capacidad de adsorción en los compósitos.

## 7. Conclusiones

La Formación Cayo está compuesta por toba lapilli y de tobas de grano grueso y grano fino. Se clasifica en 2, la Formación Cayo Superior y la Formación Cayo Inferior debido a su mineralogía. En general, los minerales presentes en el corte a la Formación Cayo realizado en el río Guaraguau son principalmente: zeolita tipo-Heu (es decir clinoptilolita y/o heulandita), estilbita, laumontita, cuarzo, mordenita, albita y arcillas.

Los porcentajes de abundancia de las zeolitas con respecto al total de 152 muestras analizadas en el río Guaraguau, muestran lo siguiente: las zeolitas tipo-Heulandita son el grupo más abundante con una presencia de casi el 76%, la mordenita está presente con una valor de 22%, cercano está el porcentaje de laumontita con 18%; estilbita con 2%, albita con 17%, y las arcillas que está presente en todas las muestras. Se detectaron muy pocas muestras de los restantes tipos de zeolitas.

La mineralogía cuantitativa del río Guaraguau presenta una distribución zonal entre la parte superior y la inferior de la Formación Cayo. En la Formación Cayo Inferior la cuantificación de mordenita varía entre un 5% hasta un 59%, la de tipo Heu (5 - 50%), la de estilbita (1 - 50%), la laumontita (5 - 59%), también están el cuarzo (5 - 96%), y el feldespato albita(5 - 53%). En la Formación Cayo Superior predominan los minerales de zeolita tipo Heulandita (5 - 66%), y bajas concertaciones de laumontita (5 -

22%), Cuarzo (90%) y el feldespato albita (2 - 22%). La arcilla está presente en todas las muestras al igual que el cuarzo.

Los contenidos de zeolitas son muy variables, la octava parte de las muestras analizadas tiene una concentración que no superan el 50%, convirtiéndolas en minerales atractivos para la agricultura, acuicultura, tratamiento de aguas servidas y complemento para cemento.

La relación sódica - cálcica de la Formación Cayo corresponde a 2 procesos de depositaciones diferentes: la Formación Cayo Inferior fue depositada en un medio marino profundo por erupciones volcánicas dacíticas (Silice y plagioclasas), sedimentando flujos piroclástico de grano grueso; mientras que la Formación Cayo Superior se depositó en un medio marino somero por erupciones volcánicas andesíticas (plagioclasas > sílice), produciendo sedimentación de tobas de grano fino y tobas lapilli. La porosidad de los flujos piroclástico, la elevada presión y temperatura en la Formación Cayo Inferior provocaron palagonitización y otras alteraciones asociadas creando variedades de zeolitas como heulandita, laumontita, y estilbita; mientras que, la alta compactación y poca presión en la Formación Cayo Superior, provocaron una limitada palagonitización y por tanto, solo se generó zeolita tipo heulandita como mineral principal de zeolita.

Los análisis de la filtración de las muestras de agua a través de lechos fijos de zeolitas de 2 zonas del río Guaraguau (Formación Cayo Inferior, norte del río Guaraguau y la Formación Cayo Superior, al sur del río Guaraguau), han dado resultados relacionados con la mineralogía de la Formación Cayo. Esta relación se evidencia en la capacidad de adsorber el ion amonio y su velocidad de saturación.

La alta capacidad del filtro del compósito norte del río Guaraguau de adsorber amonio, es debido a la selectividad que tiene el ión sodio presente en las zeolitas de la Formación Cayo Inferior (4-10% zeolita tipo heu, 37-39% de Mordenita, 5-30% de laumontita) para intercambiarse con el  $NH_4^+$ , a diferencia de las zeolitas de la Formación Cayo Superior (20-40% tipo heu, 0% mordenita, 0% laumontita, 0% albita) que resultaron ser cálcicas, y por tanto, con menor capacidad de remoción de  $NH_4^+$ .

El compósito de zeolitas de la Formación Cayo Superior, llegó a retener el 50% de amonio a un volumen de 900 ml, con un tiempo de filtración de 3 horas y 55 minutos. El compósito de zeolitas de la Formación Cayo Inferior, tuvo una mayor capacidad de adsorción al obtenerse un alto porcentaje de adsorción (aproximadamente un 90%) de amonio,

hasta llegar a un volumen filtrado de aproximadamente 1500 ml con un tiempo aproximado de 7 horas y 16 minutos. Pasado los 1500 ml, el nivel de amonio adsorbido se redujo provocando un incremento en la gráfica hasta alcanzar el 50% de adsorción a un volumen de aproximadamente 3200 ml, con un tiempo aproximado de 13 horas y 20 minutos. Por tanto, existe una mayor capacidad de adsorción de amonio en la formación Cayo Inferior, donde la capacidad de remoción del ion de amonio está sujeta a su intercambio con el sodio.

Se redujo el nivel de contaminación de amonio en un porcentaje menor al 50 %, logrando con esta aplicación reducirlo en un 90% durante los primeros 1500 ml de muestra filtrada en un tiempo de 7 horas y 16 minutos, al utilizar la zeolita más sódica de la formación Cayo Inferior.

## 8. Agradecimientos

Se agradece a la Facultad de Ingeniería en Ciencias de la Tierra (FICT-ESPOL), al Centro de Investigaciones y Proyectos Aplicados a las Ciencias de la Tierra (CIPAT-ESPOL), y al Instituto de Ciencias Químicas y Ambientales (ICQA-ESPOL) por haber hecho una gran contribución al desarrollo del trabajo.

## 9. Referencias

- [1] SHEPPARD, R.A., (1984) Zeo-Agriculture: Use of Natural Zeolites in Agriculture and Aquaculture, New York, p. 31-32.
- [2] Morante, F.; Carrión, P.; Romero, P.; Garcés, D.; Machiels, L., (2011). Desarrollo de las investigaciones en Zeolitas Naturales en el Ecuador, Rutas minerales y Sostenibilidad; P. Carrión Ed.; RUMIS y CYTED.
- [3] Zurita, Javier (2008). "Diseño de un Sistema de Filtración Mediante Zeolitas Naturales para Verificar la Depuración del Estero Salado de Guayaquil". Tesis de Grado. Facultad de Ciencias Químicas. Escuela Superior Politécnica de Chimborazo. Riobamba
- [4] NUÑEZ DEL ARC, Eugenio; 2003. "Geología del Ecuador" Escuela Superior Politécnica del Litoral, 254 p.
- [5] LEBRAT, M.; 1985. - Caractérisation géochimique du volcanisme anté-orogénique de l'Occident Equatorien: implications géodynamiques. Docum. et trav. du Centre Geol. et Géoph. De Montpellier, N° 6, 118 p.
- [6] BENÍTEZ, S.; 1995, Evolution Geodynamique de la Province Côtière Sud-Équatorienne au Cracé Supérieur-Tertiaire, Géologie Alpine, édité par le laboratoire de géologie de l'Université Joseph Fourier 5-16.
- [7] Machiels, L.; Morante, F.; Snellings, R.; Calvo, B.; Canoria, L.; Paredes, C.; Elsen J. 2008: "Zeolite mineral formation in the Cayo Inferior" Ecuador; ELSEVIER, Applied Clay Science, doi:10.1016/j.clay.2008.01.012.
- [8] Ordóñez, M., Jiménez, N., Suárez, J. (2006). Micropaleontología Ecuatoriana. Petroproducción and Centro de Investigaciones Geológicas Guayaquil, Ecuador.
- [9] Machiels, L.; Garcés, D.; Snellings, R.; Villema, W.; Morante, F.; Calvo, B.; Canoria, L.; Paredes, C.; Elsen, J. (por publicar). "Zeolite occurrence and genesis in the Late-Cretaceous Cayo arc of Coastal Ecuador: Evidence for zeolite formation in cooling marine pyroclastic flow deposits". Applied Clay Science.
- [10] YSI; 1999. Manual de uso Multiparamétrico YSI modelo 85, YSI, Yellow Springs – USA.
- [11] Spectroquant (2011), "Test de Amonio 1.14752.0001" Merck, Berlin.
- [12] Romero, Jairo; 2006 "Purificación del Agua" Ed: Editorial Escuela Colombiana de Ingeniería. Colombia. . ISBN: 9588060664. 2da edición. pags. 1248.
- [13] Morante, Fernando; 2004. "Las zeolitas de la Costa de Ecuador (Guayaquil): Geología, caracterización y aplicaciones". Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Madrid. Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas de Madrid, España. 108 p.
- [14] Morante, F., Ramos, V., Montalbán, F., Garcés, D., Machiels, L., Elsen, J., 2009. "Prospección Geominera de los Depósitos de Zeolitas Naturales de la Cordillera Chongón- Colonche (Formaciones Cayo y Calentura) y sus Aplicaciones para el Desarrollo Sostenible de las Comunas del Sector". Informe final proyecto CONESUP -ESPOL. Guayaquil, Ecuador.