



UNIVERSIDAD TÉCNICA PARTICULAR DE LOJA

La Universidad Católica de Loja

ÁREA BIOLÓGICA Y BIOMÉDICA
TÍTULO DE MAGISTER EN QUÍMICA APLICADA

Evaluación de la adsorción de fosfato en soluciones acuosas empleando adsorbentes obtenidos a partir de arcillas naturales.

TRABAJO DE TITULACIÓN

AUTOR: Tambo Buri, Geovanny Vinicio Ing.

DIRECTOR: Guaya Caraguay, Diana Elizabeth. PhD.

LOJA-ECUADOR

2020



Esta versión digital, ha sido acreditada bajo la licencia Creative Commons 4.0, CC BY-NC-SA: Reconocimiento-No comercial-Compartir igual; la cual permite copiar, distribuir y comunicar públicamente la obra, mientras se reconozca la autoría original, no se utilice con fines comerciales y se permiten obras derivadas, siempre que mantenga la misma licencia al ser divulgada. <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/deed.es>

2020

APROBACIÓN DE LA DIRECTORA DEL TRABAJO DE TITULACIÓN

Doctora.

Diana Elizabeth Guaya Caraguay

DOCENTE DE LA TITULACIÓN

De mi consideración:

El presente trabajo de titulación, denominado: Evaluación de la adsorción de fosfato en soluciones acuosas empleando adsorbentes obtenidos a partir de arcillas naturales realizado por Tambo Buri Geovanny Vinicio, ha sido orientado y revisado durante su ejecución, por cuanto se aprueba la presentación del mismo.

Loja, enero del 2020

f).....

DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y CESIÓN DE DERECHOS

“Yo Tambo Buri Geovanny Vinicio declaro ser autor (a) del presente trabajo de titulación: Evaluación de la adsorción de fosfato en soluciones acuosas empleando adsorbentes obtenidos a partir de arcillas naturales, de la Titulación Maestría en Química Aplicada, siendo Guaya Caraguay Diana Elizabeth. PhD. director (a) del presente trabajo; y eximo expresamente a la Universidad Técnica Particular de Loja y a sus representantes legales de posibles reclamos o acciones legales. Además, certifico que las ideas, concepto, procedimientos y resultados vertidos en el presente trabajo investigativo, son de mi exclusiva responsabilidad.

Adicionalmente declaro conocer y aceptar la disposición del Art. 88 del Estatuto Orgánico de la Universidad Técnica Particular de Loja que en su parte pertinente textualmente dice: “Forman parte del patrimonio de la Universidad la propiedad intelectual de investigaciones, trabajos científicos o técnicos y tesis de grado o trabajos de titulación que se realicen con el apoyo financiero, académico o institucional (operativo) de la Universidad”

f.....

Autor: Tambo Buri Geovanny Vinicio

Cédula: 1104379282

DEDICATORIA

A mi familia.

Geovanny.

AGRADECIMIENTO

Al culminar este trabajo de investigación dejo impreso mi agradecimiento a quienes de una u otra manera aportaron a la consecución de este objetivo.

A Dios gracias por concederme disfrutar de la vida y poder erigir mis anhelos.

A mi familia por constituir la constante motivación e inspiración para cumplir las metas en las diferentes facetas de mi vida.

A la Universidad Técnica Particular de Loja por su dedicación y compromiso para una próspera formación y superación personal y profesional.

A los principales del Laboratorio de Nuevos Materiales de la Sección de Ingeniería de Procesos, en especial a la M. Sc. Ximena Jaramillo, quienes, como buenos anfitriones permitieron y facilitaron el normal desempeño de nuestra investigación.

A la Doctora Diana Guaya, tutora de tesis; por su calidad y calidez profesional en la dirección del presente trabajo.

A los versados Doctores Luis García y Milena López, por su muy gentil y valioso aporte en el desarrollo de esta investigación.

A mis estimados compañeros, por su amistad, apoyo y comprensión en aquellas numerosas y largas jornadas de investigación, trabajo, estudio y camaradería.

A mis amigos, por su total, fiel e incondicional apoyo.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

APROBACIÓN DE LA DIRECTORA DEL TRABAJO DE TITULACIÓN	i
DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y CESIÓN DE DERECHOS.....	ii
DEDICATORIA	iii
AGRADECIMIENTO	iv
ÍNDICE DE FIGURAS.....	vii
ÍNDICE DE TABLAS	viii
RESUMEN.....	1
ABSTRACT	2
INTRODUCCIÓN.....	3
OBJETIVOS	4
OBJETIVO GENERAL.....	4
OBJETIVO ESPECÍFICO	4
MARCO TEÓRICO	5
1.1. El fósforo	6
1.1.1. Problemática actual del fósforo	6
1.2. Eutrofización	6
1.2.1. Definición	7
1.2.2. Causas.....	7
1.2.3. Legislación	8
1.3. El fósforo en aguas residuales	8
1.4. Tecnologías convencionales para la eliminación de fósforo de las aguas residuales	9
1.4.1. Precipitación química	9
1.4.2. Eliminación biológica	9
1.4.3. Adsorción	10
1.4.3.1. <i>Fisorción y quimisorción</i>	10
1.4.3.2. <i>Isotermas de adsorción</i>	11
1.4.3.3. <i>Cinética de adsorción</i>	14
1.5. Zeolitas	16
1.5.1. Definición de zeolitas.....	16
1.5.2. Propiedades de zeolitas	17
1.5.3. Síntesis de zeolitas.....	17
1.5.4. Usos y aplicaciones para tratamiento de aguas.....	19
1.5.5. Adaptación morfológica de zeolitas	19
1.5.6. Incorporación de metales de transición	20
1.5.7. Adsorción de fosfato.....	20
CAPÍTULO II.....	21
MATERIALES Y MÉTODOS.....	21

2.1. Síntesis de zeolitas	22
2.1.1. Síntesis de zeolita tipo X “faujasita”	22
2.2. Adaptación morfológica de la zeolita.....	22
2.3. Caracterización fisicoquímica de zeolitas.....	23
2.3.1. Difracción de rayos X	23
2.3.2. Fluorescencia de rayos X	24
2.3.3. Punto de carga cero	24
2.4. Evaluación de la capacidad de adsorción de fosfato.....	24
2.4.1. Determinación de la relación sólido-líquido S/L óptimo.....	25
2.4.2. Adsorción en función del pH.....	25
2.4.3. Adsorción de fosfatos en el equilibrio	26
2.4.4. Cinética de adsorción de fosfato.....	26
2.5. Fraccionamiento del fósforo	26
2.6. Métodos analíticos	27
2.6.1. Determinación de fosfatos	27
CAPÍTULO III.....	28
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	28
3.1. Síntesis de zeolitas	29
3.2. Adaptación morfológica de la zeolita	29
3.3. Caracterización fisicoquímica de la zeolita.....	30
3.3.1. Difracción de rayos X	30
3.3.2. Fluorescencia de rayos X.	31
3.4. Caracterización fisicoquímica del adsorbente	32
3.4.1. Punto de carga cero	32
3.4.2. Relación óptima sólido-líquido S/L.....	33
3.4.3. Evaluación de la capacidad de adsorción.....	33
3.4.3.1. Adsorción en función del pH.....	33
3.4.3.2. Adsorción de fosfato en el equilibrio	34
3.4.3.3. Cinética de adsorción de fosfatos.....	36
3.4.3.4. Fraccionamiento de fósforo	38
CONCLUSIONES	39
RECOMENDACIONES.....	40
BIBLIOGRAFÍA.....	41
ANEXOS.....	45
Anexo 1	46

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Representación de las fracciones de fosfato.....	8
Figura 2. Proceso biológico Bandenpho modificado	10
Figura 3. Síntesis de zeolita.....	18
Figura 4. Perfil de temperatura fijada para el tratamiento térmico	29
Figura 5. Difractogramas de zeolita FAU	30
Figura 6. Representación del punto de carga cero.....	33
Figura 7. Isotherma de adsorción de fosfato para el adsorbente.....	35
Figura 8. Ajuste de isothermas de: a) Langmuir; b) Freundlich; c) Comparativa de los datos experimentales y ajuste a los modelos de Langmuir y Freundlich	35
Figura 9. Cinética de adsorción de fosfato	37
Figura 10. Curva de calibración de fosfato.....	49

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Grados de zeolitas	19
Tabla 2. Comparación de datos de la capacidad de adsorción de fosfato de varios adsorbentes.....	20
Tabla 3. Composición para la adaptación morfológica de la zeolita	23
Tabla 4. Cantidad de zeolita obtenida.....	29
Tabla 5. Desviación estándar entre valores de FAU y FAU sintetizada.....	31
Tabla 6. Composición química FAU y FAU-pellets-TiO ₂	31
Tabla 7. Composición química de la arcilla P1M1	32
Tabla 8. Datos de pH para la determinación del punto de carga cero	33
Tabla 9. Capacidad de adsorción de zeolita FAU-X.....	34
Tabla 10. Parámetros de isothermas de Langmuir y Freundlich del adsorbente	36
Tabla 11. Parámetros de los modelos cinéticos ajustados.....	37
Tabla 12. Fraccionamiento de fósforo de adsorbente	38
Tabla 13. Rango de concentración del estándar para una determinada longitud de onda	47
Tabla 14. Datos de absorbancia obtenidos a 450 nm para cada estándar	48

RESUMEN

Esta investigación reporta la evaluación de la adsorción de fosfato presente en soluciones acuosas, de un adsorbente, formado de zeolita tipo X- FAU e impregnado de TiO_2 , y adaptado a la forma de pellets, por extrusión con arcilla natural. La zeolita tipo X- FAU, fue sintetizada por el método hidrotérmico. El adsorbente evaluado, mostró una capacidad máxima de adsorción de $12.1 \text{ mg-PO}_4^{3-} \cdot \text{g}^{-1}$. Los datos de los resultados obtenidos, se ajustaron debidamente al modelo isotérmico de Langmuir. Con respecto a la cinética de adsorción, en un tiempo de 8 horas, el material alcanzó el equilibrio. El comportamiento cinético fue descrito mediante el modelo pseudo primer orden, que demuestran un proceso de quimisorción. La remoción por fraccionamiento correspondió a un 7.5 % de fósforo lábil, 60.6 % de fósforo asociado a metales, en especial por la presencia de Ti impregnado, 31.9 % de fósforo ligado a elementos alcalinotérreos, principalmente sodio que constituye la estructura del adsorbente.

PALABRAS CLAVES: Adsorbente, zeolita X-FAU, fosfato, adsorción, isothermas, cinéticas.

ABSTRACT

This research reports the evaluation of the phosphate adsorption present in aqueous solutions, of an adsorbent, formed of type X-FAU zeolite and impregnated with TiO₂, and adapted to the pellet form, by extrusion with natural clay. Zeolite type X-FAU, was synthesized by the hydrothermal method. The adsorbent evaluated showed a maximum adsorption capacity of 12.1 mg-PO₄³⁻ * g⁻¹. The data of the results obtained, were duly adjusted to the isothermal model of Langmuir. With respect to adsorption kinetics, in a time of 8 hours, the material reached equilibrium. The model that best describe the kinetic behavior was described by the first order pseudo model, which reveal a chemisorption process. The removal by fractionation corresponded to 7.5% of labile phosphorus, 60.6% of phosphorus associated with metals, especially due to the presence of impregnated Ti, 31.9% of phosphorus linked to alkaline earth elements, mainly sodium constituting the structure of the adsorbent.

KEY WORDS: Adsorbent, zeolite X-FAU, phosphate, adsorption, isotherms, kinetics.

INTRODUCCIÓN

Las aguas residuales generadas de las diferentes actividades humanas presentan generalmente alto contenido de fósforo, lo que conlleva a la eutrofización de los ecosistemas acuáticos, fenómeno que se manifiesta con un excesivo crecimiento de algas, especie que agota el oxígeno disuelto en el agua, volviéndola anóxica y por ende la desaparición de las especies coexistentes, generando un gran impacto ambiental. Por lo tanto, resulta fundamental remover y recuperar éstas y otras especies químicas mediante un eficiente y eficaz tratamiento, es así que en la actualidad varias tecnologías han sido estudiadas con esta finalidad, tal, así como: precipitación química, oxidación en agua supercrítica, intercambio iónico, osmosis inversa, adsorción, etc. Siendo particularmente, la adsorción una operación de gran eficiencia en la recuperación de iones en soluciones con baja concentración, fácil acción, bajo consumo energético y económico costo en comparación a otros procesos. Sin embargo, la adsorción necesita de materiales que ostenten estas propiedades, entre los cuales destacan las zeolitas naturales y sintéticas. Además, cabe recalcar que estos materiales pueden ser adaptados a diferentes formas de adsorbentes, entre ellas a pellets, que por lo general son conformados de varios componentes en especial arcilla, recurso natural abundante en la región sur del Ecuador, por lo que su aprovechamiento en el desarrollo de nuevas tecnologías constituye un verdadero desafío.

Con estos antecedentes, el presente proyecto propone evaluar el proceso de adsorción de fosfato a partir de soluciones acuosas por medio de adsorbentes obtenidos a partir de arcillas naturales, con la finalidad de poder convertirse en una alternativa tecnológica para el tratamiento de aguas residuales, y aprovechar esta fuente de fosforo, en la generación de un producto de valor agregado, cuyo uso podría direccionarse al sector agrícola como fertilizante de liberación lenta.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Obtener adsorbentes a partir de arcillas naturales, para evaluar la adsorción de fosfatos presente en soluciones acuosas.

OBJETIVO ESPECÍFICO

- Sintetizar zeolitas tipo X-FAU.
- Adaptar la zeolita tipo X-FAU a la forma de pellets adsorbentes con arcillas naturales, e incorporar TiO_2 a fin de potenciar la adsorción de fosfato.
- Caracterización físico-química de la zeolita sintética y del adsorbente resultante.
- Evaluar la capacidad de adsorción de fosfato del adsorbente en el equilibrio.
- Verificar la cinética de adsorción de fosfato del adsorbente.
- Determinar las especies de fósforo adsorbidos en la esponja resultante.

CAPÍTULO I
MARCO TEÓRICO

1.1. El fósforo

El fósforo, constituye un elemento fundamental para la vida, participa en innumerables rutas metabólicas, conforma moléculas esenciales de la célula, tales como los fosfolípidos, ARN, ADN y del principal cofactor nucleotídico (ATP), requerido para la transferencia de energía y catálisis celular. El fósforo, es vital para la producción de alimentos, ya que es uno de los tres nutrientes esenciales (nitrógeno, potasio y fósforo) que se utilizan en la producción de los diferentes fertilizantes comerciales. (Tapia Torres & Garcia Oliva, 2013)

1.1.1. Problemática actual del fósforo

La industria, el saneamiento, y la revolución verde, han alterado el uso humano del fósforo, cambiando de sistemas de alimentación basados en el uso de fósforo en ciclo sostenible a otro-lineal insostenible, lo que ha llevado a un medio ambiente caracterizado por la contaminación con fósforo y en que curiosamente, de forma simultánea tiene lugar su escasez. La actual situación ambiental, las características económicas, geopolíticas, y sociales, sobre el uso a corto y largo plazo de la roca fosfórica, principal fuente de este elemento, destinada especialmente a la agricultura, da lugar a atender la urgente necesidad de reevaluar la forma en que los cultivos pueden obtener este elemento, y como la humanidad es alimentada, pues, el fósforo se constituye en un elemento estratégico e incidente en la economía mundial, debido a su vital importancia en el sistema de producción agroalimentaria. (Ashley, Cordell, & Mavinic, 2011)

La propuesta científica de múltiples publicaciones y artículos, como la reciente conciencia política sobre el “problema del fósforo”, plantea acciones encaminadas a la recuperación y reutilización de este elemento, presente en las aguas residuales domésticas, desechos agropecuarios, entre otros. (Hoggan, 2009) Las universidades y las ONGs, jugarán un papel clave respecto a estas, como fuentes de información objetiva e imparcial recomendación de políticas públicas. De lo contrario, la historia ha demostrado repetidamente que a menudo surgen conflictos entre países por inequidades en los recursos, y no se necesita seguir ese camino, cuando son posibles alternativas pacíficas y verdaderamente sostenibles. (Ashley, Cordell, & Mavinic, 2011)

1.2. Eutrofización

Cuando una masa de agua, se enriquece de nutrientes a un ritmo tal que no puede ser compensado por la mineralización total, se produce un crecimiento excesivo de algas y

otras plantas acuáticas, las cuales al morir, se depositan en el fondo de los ríos, embalses o lagos, generando residuos orgánicos, que al descomponerse consumen gran parte del oxígeno disuelto en el agua, tornándola a ésta, anóxica y la vez causando la disminución de su calidad, que se pone de manifiesto, con la desaparición paulatina de la flora y fauna del ecosistema. (Daniela, Jacqueline, & Armando, 2010)

1.2.1. Definición

El término *eutrofización* proviene de las palabras griegas (eu): bien, bueno; (trofé, és): alimentación, nutrición; del infijo *isis*: formación, operación; y por el sufijo *ción*: resultado de la acción; su significado literal es, "resultado o efecto de una buena alimentación". (Kaniwa, Gaida, & Carr, 2003) Por lo tanto, se entendería que mientras más nutrientes hay en un ecosistema, más crecen y se desarrollan los organismos que lo habitan. Así pues, una gran abundancia de nutrientes tendría que ser benéfica, resulta que no siempre es así. El exceso de alimento, puede afectar negativamente los procesos químicos y la dinámica de los ecosistemas acuáticos. (Chapa & Guerrero, 2010) Éste exceso, conocido como eutrofización, se define como un proceso natural y/o antropogénico, que consiste en concentrar gran cantidad de nutrientes en un ecosistema acuático, lo que modifica el equilibrio natural, con efectos de apreciación directa, tales como: agua turbia, mal olor, gran cantidad de algas, lirios, y sedimentos de color oscuro, debido a la descomposición de la materia orgánica. (Goitía & Romero, 2011)

1.2.2. Causas

Los principales procesos de eutrofización son de origen antropogénico, tales como:

- La descarga de aguas servidas, que con su gran contenido de nutrientes contribuyen al cambio trófico del cuerpo de agua receptor.
- El excesivo uso de fertilizantes en la agricultura, aporta nitrógeno (en forma de sales de nitrato y amonio) y fósforo (como fosfato) a los cuerpos de agua.
- La deforestación y la erosión, influyen en la total carga de nutrientes, pues, por lixiviación, la capa fértil concentra nutrientes en los cuerpos de agua.
- La presencia de gases en el ambiente, tales como: óxidos de nitrógeno (NO_x), y óxidos de azufre (SO_x), entran en contacto con la humedad atmosférica y forman ion nitrato (NO⁻³), ion sulfato (SO₄⁻²), que al establecer contacto con los cationes que constituyen el suelo, originan sales, las cuales, debido a su solubilidad, fácilmente son depositadas en los cuerpos de agua, dando lugar al proceso de eutrofización. (Daniela, Jacqueline, & Armando, 2010)

1.2.3. Legislación

Las actividades humanas y el acelerado crecimiento demográfico, conducen al incremento de aguas residuales y a su vez al impacto adverso de los recursos hídricos. Por lo tanto, es necesario la implementación de procesos para el tratamiento y gestión de recursos hídricos, de acuerdo a las regulaciones y legislaciones establecidas por diferentes organismos. (Illana Gregori, 2014)

La Agencia Federal de Protección Ambiental (Environmental Protection Agency, EPA), aplica la legislación para la protección ambiental, incluidas, calidad del agua y hábitat acuático en los Estados Unidos. Este organismo, establece que, para reducir los problemas asociados con el exceso de nutrientes en los cuerpos de agua, se debe mantener niveles de fósforo total, entre 0.01 y 0.03 mg/l. (Comisión para la cooperación ambiental, 2001). De la misma forma, el Ministerio del Ambiente del Ecuador y las Autoridades Ambientales de Aplicación Responsable, son los organismos encargados de regular y controlar que las descargas líquidas se efectúen bajo las normas técnicas, que, para el caso del fósforo, los límites máximos permisibles son de 0.15 mg/l. (Ministerio del Ambiente del Ecuador, 2016)

1.3. El fósforo en aguas residuales

El fósforo presente en las aguas residuales, proviene en gran medida de aguas de agricultura o bien en menor cantidad de aguas servidas. El fósforo, debido a su naturaleza química, genera iones fosfato, que pueden ser, de tipo ortofosfato y polifosfatos (fosfatos orgánicos). Los iones ortofosfato generalmente representan desde

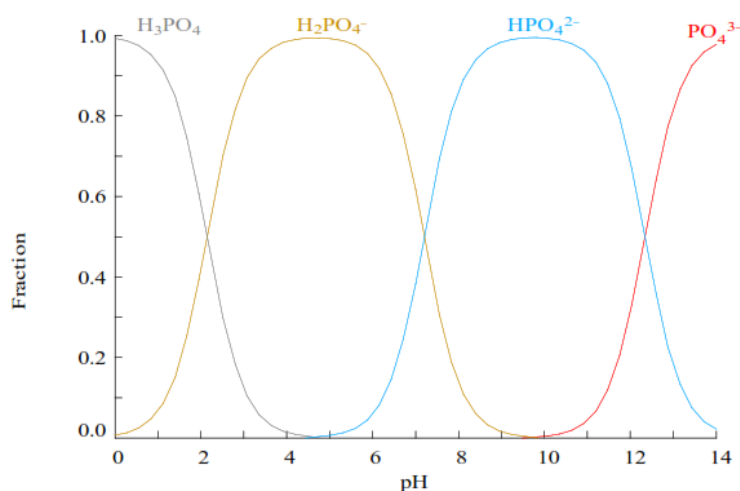


Figura 1. Representación de las fracciones de fosfato

Fuente: (Cortés López, 2013)

Elaborado por: Autor

un 15 a 35 % del fósforo presente, y la diferencia de 65 a 85 %, le corresponde a los polifosfatos. También, es importante mencionar que dichos polifosfatos, por un proceso lento de hidrólisis pueden reconfigurarse a la forma ortofosfato, siempre y cuando el pH lo permita, pues, esta variable es determinante, como lo muestra la Figura 1. (Gregori, 2014)

1.4. Tecnologías convencionales para la eliminación de fósforo de las aguas residuales

La necesidad de reducir los niveles de fósforo en aguas residuales y hacer frente al problema de eutrofización de los cuerpos de agua, ha generado el desarrollo de varias tecnologías para la eliminación de este elemento. Entre estas tecnologías, destacan la precipitación química, eliminación biológica y adsorción de fósforo, que se han implementado satisfactoriamente. Así mismo, existen diversas tecnologías que se encuentran en etapa de investigación y desarrollo, que buscan mejorar y facilitar la remoción de este elemento. (Morse, Brett, Guy, & Lester, 1998)

1.4.1. Precipitación química

La precipitación química, es un método de tratamiento de las aguas residuales para la eliminación de fósforo, que consiste en la adición de sales y cal, las cuales propician la formación de complejos de metal-fósforo y precipitan en respuesta a la combinación con el orto-fosfato libre. Las sales que se usan para este propósito son el cloruro férrico, sulfato ferroso y cloruro de aluminio, las cuales generan complejos como el fosfato férrico, fosfato de calcio, etc. Otra forma de alcanzar la precipitación química, es promover la formación de apatita ($\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$), que se genera tras la adición de cal. Es importante enfatizar que la recuperación de fósforo con esta tecnología, busca obtener fosfatos inorgánicos, que constituyen materia prima en la fabricación de fertilizantes. Las desventajas representativas asociadas a esta tecnología es la elevada cantidad de sales que se necesitan para la precipitación de fósforo, lo que incrementa el costo de operación, y por otra parte, la acumulación de iones reduce cualquier posibilidad de reutilización del efluente. (Van Haande & Van Der Lubbe, 2010)

1.4.2. Eliminación biológica

Tradicionalmente la eliminación de fósforo se realiza por precipitación química. No obstante, también se han desarrollado métodos de eliminación biológica, en la que los microorganismos, entre los que por su actividad destacan los Acinetobacter, no únicamente suponen una simple asimilación para su crecimiento celular, sino que se trata de un proceso más complejo, que aún no está descrito en su totalidad. Los métodos

generalmente consisten en someter los microorganismos a un ambiente anaerobio, donde la presencia de ácido acético inhibe aparentemente que la masa bacteriana consuma fósforo. Mientras que, si luego son expuestos a un ambiente aerobio, consumen con avidez fósforo, y experimentan un proceso de sedimentación que provoca la separación. Para esto, el reactor suele ser un estanque alargado a manera de balsa, distribuida en compartimentos, de modo que, en cada uno se exponga la población microbiana a un determinado ambiente (anaerobio, anóxico, aerobio). En la Figura 2., se muestra la secuencia del proceso Bardenpho modificado, correspondiente a la eliminación conjunta de materia orgánica y compuestos con N y P. (Rodríguez, 2006)

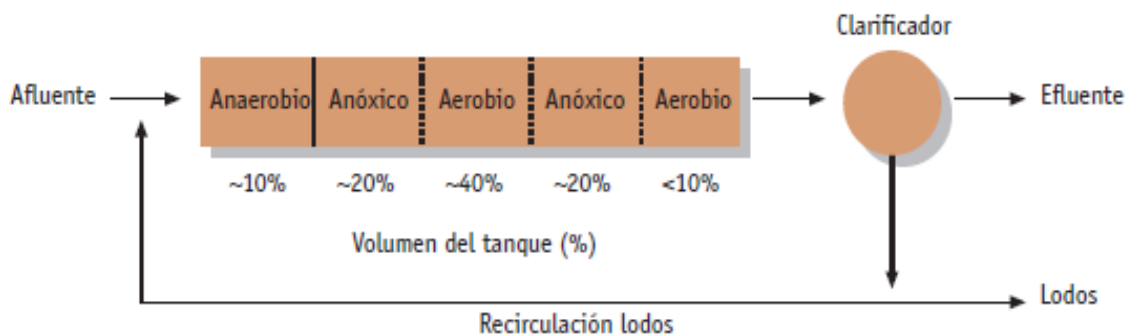


Figura 2. Proceso biológico Bardenpho modificado

Fuente: (Rodríguez, 2006)

Elaborado por: (Rodríguez, 2006)

1.4.3. Adsorción

La adsorción corresponde a un proceso de separación, en donde uno o más componentes de una fase líquida se transfieren y se adhieren a la superficie de un sólido absorbente. Este proceso, ocurre cuando una superficie sólida está expuesta a un líquido o a un gas, y se entiende como el enriquecimiento de uno o más componentes en la región entre dos fases, denominada la interfase. (F. Rouquerol, Rouquerol, Sing, & Maurin, 2014)

1.4.3.1. Fisorción y quimisorción

En función de las fuerzas intermoleculares que inciden en el proceso de adsorción, se puede diferenciar si se trata de fisorción o de quimisorción.

La fisorción es una interacción débil de largo alcance, de manera que cuando se adsorbe una partícula, la energía desprendida es de magnitud equivalente a la entalpía

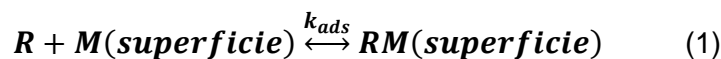
de condensación (5-20 kJ/mol). Este valor de entalpía no puede producir la rotura del enlace, conservando idéntica la partícula adsorbida. A presiones relativamente elevadas, este proceso ocurre en monocapa. Una molécula fisisorbida mantiene su identidad y cuando es desorbida vuelve a la fase fluida en su forma original. Es importante destacar que en la fisisorción las interacciones que se presentan entre el adsorbato y el adsorbente son de tipo Van Der Waals. Como también es de interés destacar que el grado de especificidad es relativamente bajo. En la quimisorción las partículas se unen en la superficie formando un enlace químico (generalmente covalente) y tienden a buscar posiciones que maximicen sus números de coordinación con el sustrato. La entalpía de quimisorción es mucho mayor que la de fisisorción (200-500 kJ/mol); una molécula adsorbida químicamente se puede dissociar ante la demanda de las valencias no saturadas de los átomos superficiales. Por el contrario, a la fisisorción, la quimisorción consigue altos índices en lo que a grado de especificidad se refiere. Las moléculas quimisorbidas se encuentran enlazadas a los sitios activos de la superficie y la adsorción se produce en monocapa. Una partícula quimisorbida no podrá ser recuperada si ha experimentado reacción o disociación alguna, pues pierde su identidad imposibilitando su recuperación. (F. Rouquerol, Rouquerol, Sing, & Maurin, 2014)

1.4.3.2. *Isotermas de adsorción*

Las isotermas constituyen representaciones gráficas que describen la relación entre dos o más variables, a temperatura constante. Por lo que, para el proceso de adsorción, las isotermas mostrarán en el equilibrio, la relación entre la concentración del fosfato y la cantidad adsorbida, a una misma temperatura. (Crini & Badot, 2009)

- Isoterma de Langmuir

El modelo de Langmuir, es de los más sencillos para la descripción de los procesos de adsorción. A continuación, se muestra el mecanismo correspondiente:



donde R es el reactivo, M es el sitio de adsorción desocupado en la superficie del sustrato, RM es el sitio de adsorción ocupado, k_{ads} es la constante de velocidad de adsorción y k_{des} es la constante de velocidad de desorción. Este modelo se fundamenta de acuerdo a tres aproximaciones:

1. La adsorción se cumple, cuando se cubre por completo con una monocapa la superficie del adsorbente, es decir, se alcanza la saturación del adsorbente.

2. Si la superficie es uniforme, la adsorción se da con la misma intensidad en todos los sitios.
3. Los procesos de adsorción y desorción se efectúan completamente independientes; por lo que, al cubrir los sitios de adsorción, esto no repercute en el proceso de adsorción y desorción de los sitios contiguos. (Villarino Romón, 2015)

La expresión matemática que representa el modelo de Langmuir es:

$$q_{eq} = \frac{q_{max} * K_L * C_{eq}}{1 + K_L * C_{eq}} \quad (2)$$

donde q_{eq} corresponde a la cantidad de adsorbato adsorbido en el equilibrio; q_{max} , denota la capacidad máxima de adsorción, que corresponde a la completa saturación de la monocapa, y que comúnmente se expresa en unidades de miligramo de adsorbato/gramo de adsorbente. K_L denota la constante relacionada con el equilibrio de adsorción; y C_{eq} , término que expresa la concentración de la disolución en el equilibrio. Es importante considerar las mencionadas aproximaciones, de lo contrario se incurrirá en desviaciones con relación al modelo de Langmuir, ya que, al momento de analizar sistemas reales de carácter heterogéneo, estas aproximaciones suelen ser subestimadas. Es así, que, al no considerar la superficie homogénea, se suelen presentar varios tipos de sitios de adsorción; como también, que del estado de ocupación de los sitios de adsorción adyacentes depende la velocidad de adsorción y desorción. Por último, se conoce que las especies químicas logran difundirse por la superficie, lo que conlleva a que el proceso cinético de adsorción se torne más complejo al estimado por el mecanismo de Langmuir. (Crini & Badot, 2009)

Debido a las limitaciones del modelo de Langmuir se han propuesto otros modelos de equilibrio tales como:

- Modelo BET (Brunauer, Emmett y Teller)

El modelo BET, se considera una extensión del modelo de Langmuir, y de uso común en la representación, cuando la adsorción se efectúa en una superficie homogénea no porosa y en capas sucesivas. Este modelo fue originalmente propuesto en 1938 por Brunauer y Col para demostrar la adsorción de gases, que posteriormente fue adaptada para líquidos como se muestra en la ecuación (3) (Sanchis, 2010)

$$q_e = q_B \frac{K_s C_e}{(1 - K_L C_e)(1 + K_L C_e + K_s C_e)} \quad (3)$$

Donde q_B se refiere a la máxima cantidad de adsorbato en la primer capa ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) y K_s corresponde a la constante de equilibrio de la adsorción en función con la energía de interacción del adsorbato con la superficie ($\text{dm}^3\cdot\text{mg}^{-1}$).

- Modelo de Redlich-Peterson

Con el fin de unificar los modelos de Langmuir y Freundlich, Jossens modificó la isoterma de tres parámetros publicada por Redlich y Peterson. Este modelo resulta versátil, debido a que presenta una relación lineal que indica el equilibrio de adsorción sobre un extenso margen de concentración, aplicable a sistemas de tipo homogéneo y heterogéneo. La expresión matemática se describe en la ecuación (4).

$$q_e = \frac{A C_e}{1 + B C_e^\beta} \quad (4)$$

En esta ecuación A y B, corresponden a los parámetros de Redlich-Peterson, β se refiere al exponente de Redlich-Peterson, y C_e y q_e son las respectivas variables obtenidas para la expresión de Langmuir en el equilibrio. (Martis, Jonathan, Emmanuel, Weiguo, & Jian, 2016)

- Isoterma de Freundlich

En este modelo, el proceso de adsorción se lleva a cabo con la formación de multicapas a diferencia del modelo de Langmuir, que únicamente ocurre con la formación de la monocapa. Además, el modelo de Freundlich, requiere para su representación datos netamente experimentales de la cantidad adsorbida cuando se alcanza el equilibrio y de la diferencia de concentración en la disolución. (Vadi & Namavar, 2013)

La expresión matemática relaciona lo siguiente:

$$q_{eq} = K_F * C_{eq}^n \quad (5)$$

en donde n con valores ($1 \geq n \geq 0$) corresponde a una constante empírica que se encuentra relacionada con el índice de heterogeneidad del material adsorbente; cuando $n \cong 1$, el material adsorbente se considera homogéneo, mientras que cuando es $n \ll 1$ se trata de un material heterogéneo. El término, K_F denota la constante de Freundlich,

una constante empírica que se encuentra vinculada con la capacidad de adsorción del adsorbente; q_{eq} corresponde a la cantidad de adsorbato adsorbido en el equilibrio y C_{eq} denota la concentración de la disolución en el equilibrio. Es de interés, considerar que en el modelo de Freundlich, existen varios sitios de adsorción activos, actuando cada uno con diferente energía libre de adsorción y a vez varios sitios disponibles. También, presume que existen una serie de sitios de adsorción, de igual energía, que pueden llegar a ser saturados. Es decir, la q_{eq} puede aumentar continuamente en función de la concentración de adsorbato, C_{eq} . (García Zubiri, González Gaitano, & Isasi, 2009)

1.4.3.3. Cinética de adsorción

Para el estudio cinético de procesos Bach, se consideran algunos modelos matemáticos que permiten predecir el comportamiento cinético de los procesos de adsorción: pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden, Elovich y difusión intraparticular. (Mi & Gregori, 2014)

- Pseudo-primer orden

Este modelo propuesto por Lagergren en los últimos años del siglo XIX, describe la cinética de adsorción de una especie química mediante la ecuación (6) (Lagergren, 1898)

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1(Q_e - Q_t) \quad (6)$$

Donde:

Q_e = capacidad de adsorción de fosfatos en el equilibrio (mg/g)

Q_t = capacidad de adsorción de fosfato a tiempo t (mg/g)

K_1 = constante de pseudo primer orden (s^{-1})

Normalmente para efectos de estudio de adsorción se integra considerando algunas condiciones de contorno tales como $t=0$ con $q_1=0$ y $t=t$ con $q_1=q_t$, obteniéndose la ecuación (7). (Rodrigues & Silva, 2016)

$$\ln(Q_{eq} - Q_t) = \ln Q_{eq} - K_1 t \quad (7)$$

- Pseudo-segundo orden

Este modelo fue propuesto a finales de la década de los 80's para describir la cinética de adsorción, misma, que no presenta una interpretación física homogénea de la constante cinética (Gosset, Trancart, & Thevenot, 1986). A continuación, se expresa en la ecuación (8).

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (8)$$

Donde:

Q_e = capacidad de adsorción de fosfatos en el equilibrio (mg/g)

Q_t = capacidad de adsorción de fosfato a tiempo t (mg/g)

K_2 = constante de pseudo segundo orden (g/mg·h)

Al igual que con la ecuación referente al modelo cinético de primer orden, ésta se integra bajo la consideración de algunas condiciones de contorno, obteniéndose la ecuación (9). (Ho & McKay, 1999)

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_{eq}^2} + \frac{t}{Q_{eq}} \quad (9)$$

- Elovich

Este modelo, que normalmente se aplica a procesos de quimisorción, presume que los sitios activos del material adsorbente son heterogéneos, y que, por lo tanto, presentan energías de activación de diferente intensidad, establecidas en un proceso correspondiente a reacción de segundo orden para un mecanismo de reacción heterogénea. (Figuerola, Moreno, & Hormaza, 2015) A continuación, se expresa la ecuación (10) matemática.

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t} \quad (10)$$

Donde:

α = corresponde a la velocidad inicial de adsorción en (mg/g·min)

β = corresponde a la constante de adsorción.

Integrando, se obtiene la siguiente ecuación (11)

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (11)$$

Para determinar los valores de α y β , es realizar una gráfica Q_t vs. $\ln(t)$, la misma que permitirá hallar los valores de dichas constantes. (Inyang, Onwawona, & Bae, 2016)

- Difusión intraparticular

En este modelo el mecanismo de adsorción se encuentra afectado por el proceso de difusión convectiva del adsorbato en el adsorbente. (Weber & Morris, 1963) La expresión matemática es:

$$Q_t = K_t t^{1/2} \quad (12)$$

Donde:

K_t corresponde a la constante de velocidad de difusión intraparticular, valor que se puede obtener mediante regresión lineal de la gráfica Q_t vs $t^{1/2}$, en la que la pendiente corresponde a K_t . (Guaya D. , 2015)

1.5. Zeolitas

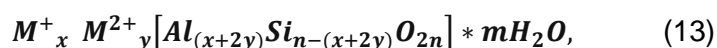
Las propiedades excepcionales de las zeolitas, no solo como tamices moleculares sino también como materiales térmicamente y mecánicamente estables, que se prestan al intercambio iónico y presentan una amplia selectividad; propiedades que las convierten en un material único e indispensable en la solución de problemas en ingeniería química y demás aplicaciones prácticas. (Guisnet & Gilson, 2002)

1.5.1. Definición de zeolitas

El término zeolita, etimológicamente proviene de los vocablos griegos “zeo” que significa ebullición y “lithos” que significa roca o piedra, en conclusión “zeolita” se refiere a la roca o piedra que ebulle. Su origen data desde el descubrimiento en 1756, en la que se observó lóbulos y prominencias, en cuanto se sometió a calentamiento térmico. (Guisnet & Gilson, 2002)

Las zeolitas son una clase de tectosilicatos, o silicatos estructurales, caracterizados por estructuras con cavidades, en forma de celdas, de diámetro menor de 20 Å. Desde este punto de vista, las zeolitas generalmente se consideran materiales microporosos. La estructura de las zeolitas consiste en un marco abierto hecho por tetraedros de óxidos de silicio, aluminio, fósforo, berilio (SiO_4 , AlO_4 , PO_4 , BeO_4) y una población de marco extra formado por moléculas polares (en particular H_2O) y cationes monovalentes o divalentes, que son comúnmente intercambiables. El marco tetraédrico puede ser

interrumpido por grupos (OH, F), que ocupan vértices tetraédricos que no se comparten con los tetraedros adyacentes. En las zeolitas hidratadas, los procesos de deshidratación inducidos por la temperatura generalmente ocurren a temperatura de 400 ° C, y generalmente son reversibles. La fórmula general para las zeolitas Si / Al naturales comunes es la siguiente:



donde $M^+ = Li^+, Na^+, K^+, \dots, M^{2+} = Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, \dots$ (generalmente $m < n$).

En estructuras formadas por tetraedros, la densidad de la estructura (FD) se define por el número de sitios tetraédricos (Ts) por 1000 Å³. En las zeolitas, la FD es generalmente de 20.5 Ts / 1000 Å³, mientras que la FD es .21.3 Ts / 1000 Å³ en otros silicatos estructurales (más densos) (por ejemplo, feldespatos, feldespatoides, polimorfos de sílice). (Gatta & Lotti, 2019)

1.5.2. Propiedades de zeolitas

Las propiedades más importantes de las zeolitas son su capacidad de intercambio catiónico (CEC), diámetros, volumen de canal o poro, gravedad específica, composición química, características mineralógicas y morfológicas. La presencia de superficies de tamaño reducido microscópicamente cargadas negativamente y / o poros internos de zeolitas se suma a sus valores como absorbentes y / o adsorbentes. También se denominan "tamices moleculares" como materiales de intercambio catiónico. (Jha & Narain Singh, 2016)

1.5.3. Síntesis de zeolitas

Las zeolitas generalmente obtienen cationes (a saber, Na⁺, K⁺ y NH₄⁺) durante el proceso de síntesis o por interacción con el medio circundante en virtud de sus características de intercambio iónico o adsorción. De hecho, los cationes se acomodan para equilibrar la carga negativa desarrollada en las superficies de los poros en zeolitas. Esto se puede atribuir a la sustitución del átomo de Si por el átomo de Al en algunos de [SiO₄] 4-tetraedro y su conversión en el [AlO₄] 5-tetraedro que está interconectado a otro [SiO₄] 4-tetraedro por un átomo de oxígeno común como se muestra en la Figura 3.0. (Jha & Narain Singh, 2016)

Las zeolitas sintéticas se obtienen por procesos químicos, alcanzando mayor uniformidad y estado de pureza en contraste con las zeolitas naturales en términos de sus estructuras reticulares, tamaños de poro y celdas en su estructura. (Guth, 1983)

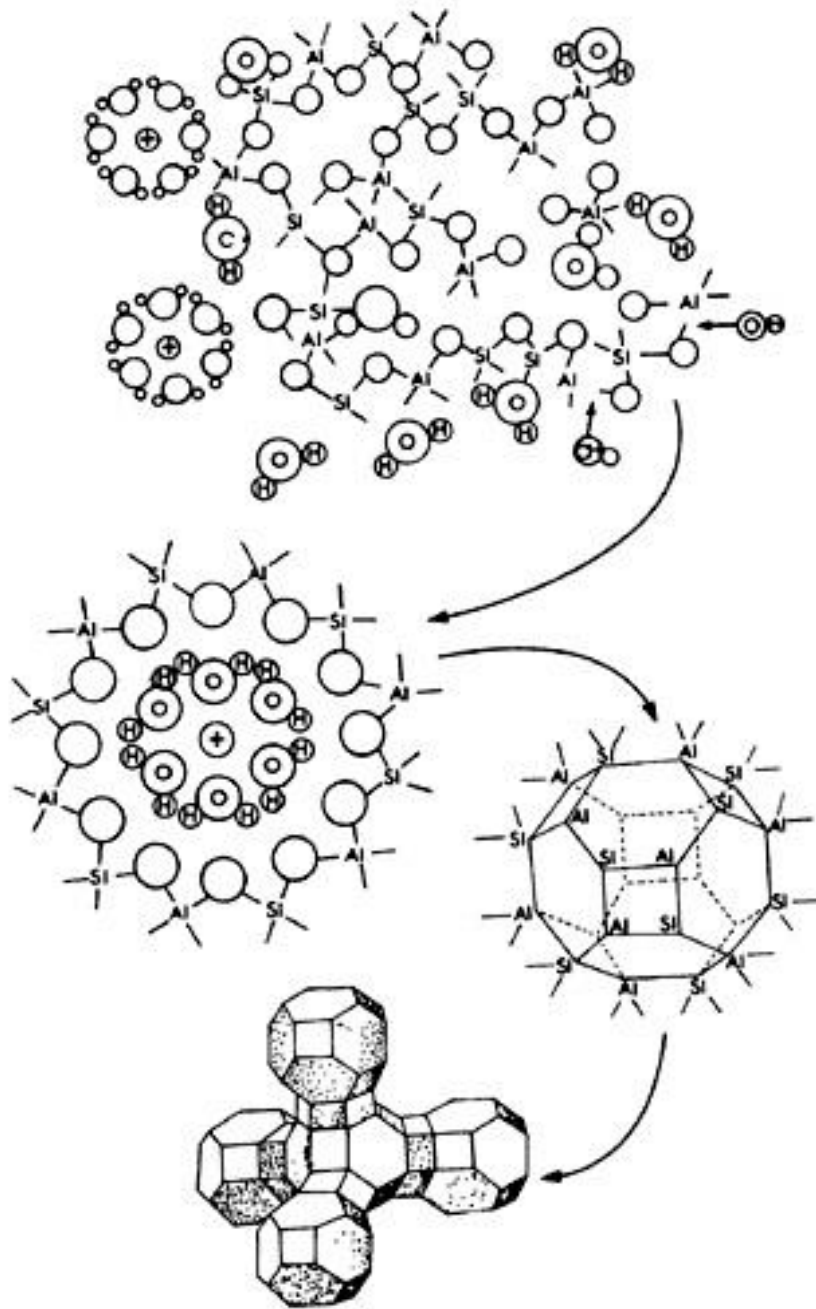


Figura 3. Síntesis de zeolita

Fuente: (Guth, 1983)

Elaborado por: (Guth, 1983)

La síntesis de zeolitas exige necesariamente la presencia de materias primas, reactivos o minerales ricos en sílice y alúmina. Una novedosa opción es el uso de las cenizas volantes, subproducto industrial disponible en abundancia, bajo en costo y rica en

minerales con alto contenido de sílice y alúmina. La síntesis de cualquier tipo de zeolita, depende o estrictamente función de la temperatura, presión, concentración, pH, proceso de activación y periodo de envejecimiento. El contenido de SiO₂ y Al₂O₃ presente en las materias primas determina la clasificación en “zeolitas bajas en sílice”, “zeolitas intermedias de sílice” y “zeolitas altas en sílice”, como se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Grados de zeolitas

Grado de zeolita	Si/Al molar ratio	Minerales comunes constituyentes
Bajo en sílice	≤2	Analcima (Ana), cancrinita (CAN), Na-X (FAU), natrolita (NAT), filipsita (PHI), sodalita (SOD)
Medio en sílice	2-5	Chabazita (CHA), faujasita (FAU), mordenita (MOR), Na-Y (FAU)
Alto en sílice	>5	ZSM-5 (MFI), zeolita-β (BEA)

Fuente: (Jha & Narain Singh, 2016)

Elaborado por: Autor

Generalmente, si en un proceso de síntesis de zeolitas, se aumenta la relación Si/Al de 0.5 a infinito, esto puede repercutir con un aumento de varios parámetros tales como resistividad ácida, estabilidad térmica e hidrofobicidad; con excepción de algunos parámetros como hidrofilia, densidad del sitio ácido y concentración de cationes, que disminuyen. (Jha & Narain Singh, 2016)

1.5.4. Usos y aplicaciones para tratamiento de aguas

Las zeolitas debido a sus únicas y excepcionales características han experimentado un amplio desarrollo destinado a la aplicación en las áreas de catálisis heterogénea, adsorción, separaciones e intercambio iónico, encaminadas a dar solución a problemas de contaminación por aguas residuales, remediación del suelo como fertilizantes, purificación de cultivos acuícolas, etc. (Jiří Čejka, 2017) Siendo específicos, las zeolitas sintéticas tipo A, X, Y, P Y Na-P1, al contrario de sus análogas naturales, presentan una extensa gama de aplicaciones industriales.(Bhagwanjee Jha, 2016) Por otra parte es necesario destacar la importancia tecnológica de estos materiales, es suficiente decir que el consumo total de zeolitas se estima en B5 106 toneladas métricas por año, con un consumo de zeolitas sintéticas de B1.8 106 toneladas métricas por año, como detergentes (73%), catalizadores heterogéneos (17%) y adsorbentes / desecantes (10%) (Jiří Čejka, 2017).

1.5.5. Adaptación morfológica de zeolitas

Si bien, los materiales con tamaño de partícula ultrafina en forma de polvo, presentan una amplia variedad de aplicaciones, no es ajeno pensar que se puede mejorar y

extender éstas; si se logra una adaptación morfológica que optimice las características particulares del material. En el caso de las zeolitas, la adaptación morfológica precisa la formación de productos aglomerados denominados pellets, estos productos son el resultado de la mezcla con aglomerantes, extrusión y sinterización respectivamente. Los pellets al constituirse como producto zeolítico aglomerado, presentan mayor resistencia mecánica, haciéndolos totalmente idóneos en la construcción de columnas, filtros y barreras permeables con elevada porosidad sin disminución drástica de la capacidad de intercambio iónico. (Moreno Palmerola, 2002)

1.5.6. Incorporación de metales de transición

La propiedad de intercambio iónico, es intrínseca de minerales como los silicatos, arcillas, feldspatos y zeolitas, debida a la sustitución de los átomos de silicio presentes en la estructura, por átomos de otros elementos. Para el caso de las zeolitas, dicha sustitución se da por los átomos de aluminio que conforman inicialmente la estructura, lo que genera un estado de carga neta negativa, que puede ser compensada por iones metálicos extraestructurales denominados cationes de compensación. Estos iones resultan ser intercambiables, lo que da lugar a la propiedad conocida como intercambio iónico. Generalmente, interesaría potenciar el intercambio iónico, lo que mejoraría convenientemente el fenómeno de adsorción por parte material; esto se puede lograr sometiendo la zeolita en una solución de sal u óxido del catión de interés, con posterior tratamiento térmico. Dicho proceso se denomina “oclusión de la sal”. La verificación de que se ha suscitado el intercambio catiónico se determina mediante técnicas analíticas, tales como IR, DRX, STEM, FRX, entre otras. (Rabo, 1976)

La incorporación de óxido de titanio (TiO_2), corresponde a un proceso posterior a la síntesis de la zeolita, denominado “titanación” que al igual como se cumple para otros metales de transición, consiste en integrar a la estructura zeolítica, átomos de determinado metal, en este caso titanio; con el fin de modificar el proceso de intercambio iónico, buscando generalmente incrementar o potenciar el proceso de adsorción del material zeolítico. (Giannetto, Montes, & Rodríguez, 2000)

1.5.7. Adsorción de fosfato

La problemática ambiental actual ha despertado el interés de la comunidad científica mundial que ha enfocado parte de su trabajo a la búsqueda de soluciones eficaces, que sosieguen el impacto de las actividades antropogénicas. Bajo este precepto, se han realizado importantes investigaciones orientadas al descubrimiento y desarrollo

tecnológico de nuevos materiales que permitan el tratamiento y conservación de las masas de agua. (Chapa & Guerrero, 2010)

Las zeolitas, materiales caracterizados por presentar capacidades de adsorción de iones, han sido estudiadas para la adsorción de fosfato en medio acuoso, obteniéndose importantes avances, como lo resume la Tabla 2. donde se presenta el tipo de material y su capacidad de adsorción.

Tabla 2. Comparación de datos de la capacidad de adsorción de fosfato de varios adsorbentes.

Adsorbente	Descripción	Sistema		PO ₄ ³⁻	Parámetros de las isothermas Langmuir		Referencia
					PO ₄ ³⁻	q _m (mg/K _L (L/mg)g)	
Zeolita natural	Clinoptilolita impregnada con óxido de manganeso hidratado pH 7-8	Estático	Singular	5	5,6	0,01	(Guaya D. , 2017)
			Multicomponente	3	3,3	0,01	
		Dinámico	Singular	7,4	-	-	
			Multicomponente	5,2			
Zeolita natural	Clinoptilolita impregnada con óxido de aluminio hidratado	Estático	Singular	6,7	7	0,02	(Guaya D. , 2015)
			Multicomponente	5,8	6,3	0,02	
		Dinámico	Singular	5	-	-	
			Multicomponente	3			
Zeolita natural	Clinoptilolita impregnada con óxido de hierro hidratado	Estático	Singular	3	3,4	0,02	(Guaya, Valderrama, Farran, & Cortina, 2015)
			Multicomponente	2,8	3,1	0,02	
		Dinámico	Singular	2,7	-	-	
			Multicomponente	1,1			
Cenizas volantes de carbón	Cenizas de carbón procedentes de centrales termoeléctricas, compuestas por mulita y cuarzo	Estático	Singular	-	4,1	0,001	(Chen, y otros, 2012)
Zeolita sintética	Zeolita sintetizada a partir de cenizas volantes mediante tratamiento hidrotermal alcalino, compuesta por mulita	Estático	Singular	-	26,8	0,004	(Chen, y otros, 2012)
Mesoestructura de titanio	Meso estructura basada en material inorgánico (titanio)	Estático	Singular	49,3	51,2	0,013	(Choi, y otros, 2011)
Zeolita sintética	Zeolita de sodio sintetizada a partir de cenizas de carbón compuestas por mulita y cuarzo	Estático	Singular	-	153 a 204	0,004	(Hermassi, y otros, 2016)
	Zeolita de calcio sintetizada a partir de cenizas de carbón compuestas por mullita, cuarzo, calcita, garronita.				43 a 57	0,0004	
Zeolita sintética	Zeolita sintetizada a partir de arcilla natural por método de fusión convencional	Estático	Singular	-	53	0,03	(Hamdi & Srasra, 2012)

Fuente: (Guaya D. , 2015)

Elaborado por: Autor

CAPÍTULO II
MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Síntesis de zeolitas

2.1.1. Síntesis de zeolita tipo X “faujasita”

La zeolita tipo X “faujasita”, se sintetizó por el método hidrotermal, con las siguientes relaciones:

$$\frac{SiO_2}{Al_2O_3} = 4 \quad \frac{Na_2O}{SiO_2} = 2 \quad \frac{H_2O}{Na_2O} = 46$$

Mediante agitación, se preparó una primera solución con 100 gramos de metasilicato de sodio monohidratado y 400 ml de agua desionizada. Seguidamente, se integró de a poco y cuidadosamente a la primera solución, 115 ml de una segunda solución preparada con 18,24 g de aluminato de sodio, 20,94 g de hidróxido de sodio y 115 ml de agua, dejando en agitación por el lapso de una hora. Seguidamente la mezcla se sometió a un proceso de envejecimiento, que consistió en cubrir el recipiente y dejar reposar por el lapso de veinticuatro horas a temperatura ambiente. Posteriormente, se trasladó el recipiente a una mufla Thermolyne, manteniéndolo cerrado y expuesto a una temperatura constante de 90 °C, durante ocho horas, dado lugar al proceso conocido como cristalización. Finalmente, se efectuó la separación del sólido y el sobrenadante, mediante filtración al vacío. El sólido resultante fue lavado repetidamente con agua destilada a 60 °C y monitoreado constantemente el pH, hasta que se logró registrar valores de entre 7 y 8; así el sólido obtenido se secó en una estufa a 90°C durante 8 horas para su posterior almacenamiento y uso.

2.2. Adaptación morfológica de la zeolita

La adaptación morfológica de la zeolita consistió en un cambio físico de la estructura y conformación externa del material, a la forma de pellets, forma que le confiere óptimas características mecánicas, y que da lugar a poder empaquetar en columnas y construir barreras permeables con alta porosidad. (Moreno Palmerola, 2002) Por otra parte, esta modificación se la dirigió a potenciar la característica adsorbente del material, que consistió en adicionar óxido de titanio, del cual se desprende el catión que tomará el lugar y reemplazará al catión originalmente presente en la microestructura porosa del adsorbente, que tras tratamiento térmico final, se consiguió la modificación del material, la cual se confirmó con un análisis FRX. (Giannetto, Montes, & Rodríguez, 2000) Por consiguiente, la zeolita tipo X “faujasita” sintetizada y obtenida en polvo, se modificó a la forma de pellets y se potenció bajo el siguiente procedimiento.

Se mezcló los componentes de acuerdo a las proporciones determinadas (Tabla 3), en un agitador magnético, por el lapso de una hora. Inmediatamente, se continuó la homogenización en un baño de ultrasonido durante 15 min. Seguidamente, la mezcla fluida fue depositada sobre una superficie de yeso (molde cóncavo) hasta lograr una masa de consistencia pastosa-moldeable, y se procedió a extruir a través de una boquilla de 0.3 mm de diámetro, sobre una lámina de papel aluminio. Consecuentemente, los extrudados en forma de espagueti obtenidos; se dejaron secar en una estufa a 90 °C durante 12 horas, para luego trocearlos en tamaños de 5 mm - 8 mm. Finalmente, se sometieron a tratamiento térmico, en una mufla a 550 °C durante 8 horas para su posterior almacenamiento y uso.

Tabla 3. Composición para la adaptación morfológica de la zeolita

Componentes	%
Zeolita	10,31
Arcilla P1M2	24,03
Agua	61,88
Oxido de Titanio (TiO ₂)	3,43
Polivinilpirrolidona (PVP)	0,34

Fuente: Autor

Elaborado por: Autor

2.3. Caracterización fisicoquímica de zeolitas

A continuación, se describen los diferentes procedimientos utilizados para caracterizar la zeolita tipo X “faujasita”, la arcilla soporte y los pellets; caracterización de radical importancia, que permite conocer la estructura y composición de los materiales, permitiendo interpretar y entender el comportamiento de los mismos.

En primer lugar, se presenta la caracterización mediante difracción de rayos-X (DRX), técnica que busca determinar la estructura y pureza de la zeolita. Luego, se muestra la fluorescencia de rayos X, técnica que responde a la composición química. Finalmente, se refiere el punto de carga cero, técnica que permite conocer el comportamiento que presenta el adsorbente respecto al pH de la solución.

2.3.1. Difracción de rayos X

La caracterización de las fases minerales de la zeolita tipo X “faujasita”, de la arcilla y de los pellets obtenidos, se realizó mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX), en un equipo difractor Bruker, modelo D8 Advace, con un ánodo de cobre CuK α , longitud de onda de 1,5418 Å; operado a 30 kv y 15 mA, en un rango de 4° a 50° en la escala del ángulo 2 θ , con velocidad de barrido de 2°/min. Los datos respuesta, se

procesaron con el programa HighScore Plus, que permite la búsqueda simultánea en varias bases de datos de referencia.

2.3.2. Fluorescencia de rayos X

La composición química expresada en óxidos metálicos existentes en la zeolita tipo X “faujasita”, fue determinada mediante la técnica de fluorescencia de rayos X, en un dispositivo de fluorescencia S1-turbosd Hand-held XRF Analyser de la marca Bruker.

2.3.3. Punto de carga cero

El punto de carga cero, consiste en determinar el comportamiento electrostático del adsorbente, frente al pH de la solución, es decir, consiste en determinar el pH, al cual el adsorbente no tiene carga. Este procedimiento se lo ejecutó de la siguiente manera.

En un tubo de plástico se colocó 25 ml de solución electrolítica (agua, 0.01 M y 0.05 M NaCl), se adiciono 0,1 g de pellets y se ajustó el pH entre un intervalo de 4 a 10. Se colocó sobre un agitador rotatorio Heidoph y se dejó agitar durante 24 horas. Una vez alcanzado el equilibrio, se centrifugó la suspensión a 1188 rpm, durante diez minutos, seguidamente con un pH-metro OAKTON pH 700, se registró el pH del sobrenadante, y posteriormente se calculó el ΔpH , con la ecuación 14. El punto de carga cero del material es igual al valor mínimo del ΔpH .

$$\Delta\text{pH} = |\text{pH}_{\text{inicial}} - \text{pH}_{\text{final}}| \quad (14)$$

2.4. Evaluación de la capacidad de adsorción de fosfato

El procedimiento general para la evaluación de la capacidad de adsorción de fosfato, consiste en colocar una determinada masa de pellets y una solución acuosa de fosfato (NaH_2PO_4), en tubos y dejar en agitación hasta el equilibrio, seguido de una separación de la suspensión, por centrifugación; el sobrenadante obtenido se filtra a través de una membrana de celulosa de 45 μm , e inmediatamente, se registra el pH, y por el método analítico descrito en el apartado 2.6.1, se determina la capacidad de adsorción de fosfato.

A continuación, se describen específicamente cada uno de los procedimientos ejecutados, concernientes a la evaluación de la capacidad de adsorción de fosfato por parte de los pellets.

2.4.1. Determinación de la relación sólido-líquido S/L óptimo

Para este ensayo se dispuso de cuatro distintas muestras, en las cuales se varió la masa de pellets (adsorbente), el volumen de la disolución de fosfato y el pH. Se sometió a evaluación conforme lo indica el anterior apartado 2.4. Evaluación de la capacidad de adsorción de fosfato.

Con los resultados obtenidos, se determina la relación óptima sólido-líquido S/L para la evaluación de los ensayos de adsorción, en base al mayor índice de retención que presente el adsorbato; es decir, aquella relación que presente una mayor cantidad de retención de fosfato en el adsorbente (pellets de zeolita impregnados con TiO₂). Esta cantidad de fosfato retenido en el adsorbente, se calculó mediante la ecuación 15.

$$\%R = \left(\frac{C_i - C_e}{C_i} \right) * 100 \quad (15)$$

Dónde:

C_i es la concentración inicial de la disolución de adsorbato en (mg·L⁻¹), C_e es la concentración de la disolución de adsorbato en el equilibrio (mg·L⁻¹). (Cortés López, 2013)

La capacidad de adsorción del adsorbente **Q_{eq}**, se determina con los datos experimentales de acuerdo a la ecuación 16.

$$Q_{eq} = \frac{(C_i - C_f)V}{m} \quad (16)$$

Dónde:

Q_{eq} (mg PO₄³⁻·g⁻¹) corresponde a la cantidad de fosfato adsorbido por el pellet adsorbente en el equilibrio, C_i y C_f (mg·L⁻¹) se refieren a la concentración inicial y final de la disolución, respectivamente, V (L) es el volumen de la solución y m (g) es la cantidad de masa del pellet utilizado.

2.4.2. Adsorción en función del pH

Se dispuso en seis tubos aptos al proceso, una masa de 0.25 g de pellets y se adicionó 25 ml de una solución acuosa de NaH₂PO₄ (25 mg L⁻¹ PO₄⁻³); se ajustó el pH a valores de 4, 5, 6, 7, 8, 9 y 10 para lo cual se utilizó soluciones de NaOH y HCl de concentración 0.01 M. Seguidamente, se colocó sobre un agitador rotatorio Heidolph y se dejó agitar durante 24 horas, tiempo en el que se alcanza el equilibrio. Después, se trasladaron los tubos a la centrifuga y se efectuó la separación de la suspensión; el sobrenadante obtenido se filtró a través de una membrana de celulosa con tamaño de poro 45 μm.

Inmediatamente se registró el pH (pH-metro OAKTON pH 700) de cada una de las soluciones, como también, se determinó los valores de la concentración inicial y final de fosfato conforme al apartado 2.6.1. Finalmente se calculó la capacidad de adsorción del adsorbente de acuerdo la ecuación 16.

2.4.3. Adsorción de fosfatos en el equilibrio

Se dispuso en ocho tubos aptos al proceso, una masa de 0.25 g de pellets y se adicionó 25 ml de solución acuosa de NaH_2PO_4 , de diferente concentración, correspondiente a 5, 25, 50, 100, 250, 500, 1000, 2000 $\text{mg L}^{-1} \text{PO}_4^{-3}$, con pH invariable de 7.5. Seguidamente, se colocó sobre un agitador rotatorio Heildoph y se dejó agitar durante 24 horas, tiempo en el que se alcanza el equilibrio. Después, se trasladaron los tubos a la centrifuga y se efectuó la separación de la suspensión; el sobrenadante obtenido se filtró a través de una membrana de celulosa con tamaño de poro 45 μm . Inmediatamente se registró el pH (pH-metro OAKTON pH 700) de cada una de las soluciones, como también los valores de la concentración inicial y final de acuerdo a lo descrito en el apartado 2.6.1, para finalmente calcular la capacidad de adsorción de la zeolita conforme la ecuación 16, y ajustar, los datos los modelos de Freundlich y Langmuir.

2.4.4. Cinética de adsorción de fosfato

Se dispuso en catorce tubos aptos al proceso, una masa de 0.25 g de pellets y se adicionó 25 ml de solución acuosa de NaH_2PO_4 ($25 \text{ mg L}^{-1} \text{PO}_4^{-3}$); se ajustó el pH a un valor de 7.5. Seguidamente, se colocó sobre un agitador rotatorio Heildoph y se dejó agitar por distintos tiempos, 15 seg, 30 seg, 1 min, 2 min, 5 min, 10 min, 20 min, 30 min, 1h, 2h, 3h, 4h, 6h, 8h, 10h, 16 y 24 h. Después, se trasladaron los tubos a la centrifuga y se efectuó la separación de la suspensión; el sobrenadante obtenido se filtró a través de una membrana de celulosa con tamaño de poro 45 μm . Inmediatamente se registró el pH (pH-metro OAKTON pH 700) de cada una de las soluciones, como también los valores de la concentración inicial y final de acuerdo al apartado 2.6.1, para finalmente calcular la capacidad de adsorción de la zeolita conforme la ecuación 16, y ajustar, los datos a los modelos cinéticos: pseudo-primer orden (ecuación 7), pseudo-segundo orden (ecuación 9), Elovich (ecuación 11), y difusión intraparticular (ecuación 12).

2.5. Fraccionamiento del fósforo

Este ensayo consiste en evaluar 0.5 g de pellets, llevar al equilibrio y obtener extracciones consecutivas, con diferentes soluciones ajustadas a un pH de 7,5. En inicio se evaluó, con 25 ml de solución acuosa de fosfato (NaH_2PO_4 , $25 \text{ mg L}^{-1} \text{PO}_4^{-3}$), luego

por duplicado con 25 ml de soluciones de cloruro de amonio (NH_4Cl , $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), hidróxido de sodio (NaOH $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) y ácido clorhídrico (HCl , $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) respectivamente. Por último, a cada una de las fracciones extraídas, se les registró el pH, como también, se les determinó los valores de la concentración de fósforo como lo indica el apartado 2.6.1., para calcular la capacidad de desorción de acuerdo a la ecuación 17, siguiente.

$$Q_{des} = \frac{C_f * V}{m} \quad (17)$$

2.6. Métodos analíticos

El método analítico que se usó en la presente investigación a fin de determinar los iones fosfato, corresponde al propuesto por la Asociación Americana de Salud Pública en lo referente a Métodos Estándar para el Análisis de Agua y Agua Residual 1999. A continuación, se hace referencia al protocolo empleado.

2.6.1. Determinación de fosfatos

La determinación de la concentración de iones fosfato en soluciones acuosas, se efectuó utilizando el extendido método colorimétrico que aplica ácido vanadomolibdomofosfórico 4500-P C, y un equipo espectrofotómetro Jenway modelo 7305, con una longitud de onda de 450 nm. (**Error! Reference source not found.**). (Asociación Americana de Salud Pública, 1999)

CAPÍTULO III
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Síntesis de zeolitas

La síntesis de obtención de zeolita tipo X “faujasita”, efectuada por el método hidrotermal, presentó un rendimiento de 0.47 g zeolita·g Na₂O₃Si·9H₂O⁻¹, valor determinado en base a la relación de silicio (Tabla 4).

Tabla 4. Cantidad de zeolita obtenida

Especie zeolítica	Masa (g)	Rendimiento (g zeolita·g Na ₂ O ₃ Si· 9H ₂ O ⁻¹)
FAU-X	47	0.47

Fuente: Autor
Elaborado por: Autor

3.2. Adaptación morfológica de la zeolita

La adaptación morfológica de la zeolita tipo X “faujasita” FAU, consistió en obtener pellets, tras un proceso de extrusión de los componentes descritos en la anterior Tabla 3 y posterior tratamiento térmico. Es importante destacar que el tratamiento térmico, al cual se sometió el adsorbente, le confirió una adecuada resistencia y completó finalmente la adaptación morfológica. Este tratamiento térmico se lo efectuó bajo siguiente perfil de temperatura (Figura 4).

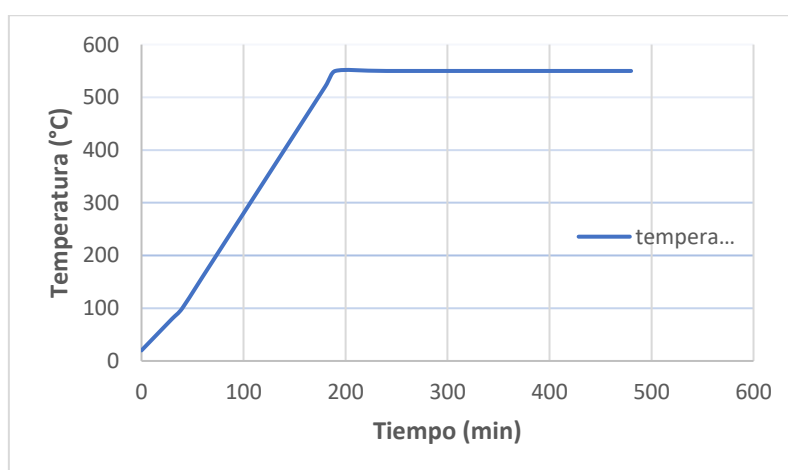


Figura 4. Perfil de temperatura fijada para el tratamiento térmico

Fuente: Autor
Elaborado por: Autor

3.3. Caracterización fisicoquímica de la zeolita

3.3.1. Difracción de rayos X

La Figura 5. muestra el difractograma correspondiente a la caracterización mineralógica de la zeolita FAU, sintetizada por el método hidrotérmal y su correspondiente homólogo, perteneciente a la Collection of Simulated Powder Patterns for Zeolites, tomado como patrón de referencia. Por consiguiente, al observar y analizar los difractogramas, se evidencia claramente la coincidencia de los diferentes picos característicos de la zeolita tipo X, indicativo que la síntesis de la zeolita tipo X, ha sido satisfactoria.

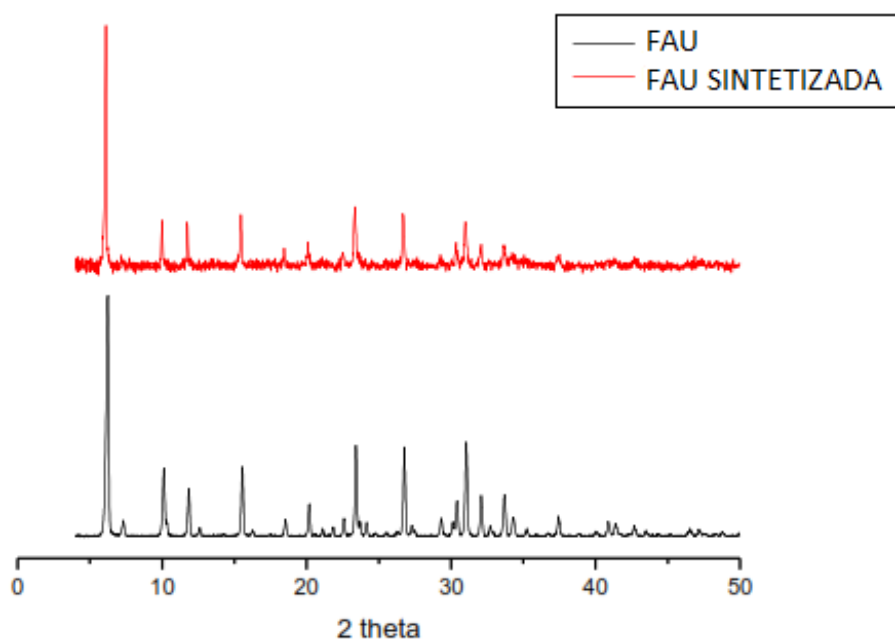


Figura 5. Difractogramas de zeolita FAU

Fuente: X D8 Advance Bruker

Elaborado por: Autor

La desviación estándar de entre los correspondientes valores de la zeolita FAU y zeolita FAU sintetizada en esta investigación (Tabla 5), no presenta un valor considerable, lo que corrobora la legítima síntesis de zeolita FAU.

Tabla 5. Desviación estándar entre valores de FAU y FAU sintetizada

2θ FAU	2θ FAU Sintetizada	Desviación Estándar
6,19	6,20	0,01
10,11	10,09	0,01
11,86	11,85	0,01
15,61	15,60	0,01
18,64	18,66	0,01
20,30	20,35	0,04
23,58	23,55	0,02
26,97	27,01	0,03
30,66	30,69	0,02
31,98	32,01	0,02
33,55	33,49	0,04

Fuente: Treacy y Higgins

Elaborado por: Autor

3.3.2. Fluorescencia de rayos X.

La caracterización mediante fluorescencia de rayos X, destacó la presencia de las diferentes especies químicas constitutivas, tanto de la zeolita FAU como del absorbente (FAU-pellets-TiO₂), en especial la presencia de TiO₂, que potencia la propiedad de adsorción, originada debido al proceso intercambio iónico. (Tabla 6.)

Tabla 6. Composición química FAU y FAU-pellets-TiO₂

Especie Química	FAU (%)	FAU (Pellets-TiO₂)
Al ₂ O ₃	15.4	15.2
SiO ₂	37.1	49.9
TiO ₂	0.24	9.62
P ₂ O ₅	0.21	0.45
MnO	0.10	0.06

Fuente: Treacy y Higgins

Elaborado por: Autor

Los valores más representativos del análisis FRX de la zeolita FAU sintetizada, correspondieron a un 15,4 % de óxido de aluminio y un 37.1 % de óxido de silicio; dichos valores responden a los valores característicos de dicha zeolita; lo que confirma la síntesis de misma. No obstante, el análisis FRX de la zeolita FAU (Pellets-TiO₂), mostró un contenido de 15, 2 % de óxido de aluminio; valor semejante, al del a zeolita FAU, aparentemente inaudito, que se explica y afirma la existencia de un proceso de impregnación; es decir, los cationes de titanio incorporados, al momento de la

modificación, reemplazaron a los cationes aluminio, originalmente presentes en la estructura, lo que influye directamente en el resultado. También se reportó un contenido de 49.9 % de óxido de silicio; valor superior al de la zeolita FAU, esto debido a que en el momento de la modificación se adicionó arcilla P1M1, sustancia con alto contenido de óxido de silicio (Tabla 7), y 9.62 % de óxido de titanio; dato superior al de la zeolita FAU, debido obviamente a que se adicionó dicho óxido.

Tabla 7. Composición química de la arcilla P1M1

Especie Química	Arcilla P1M1
MgO	1.2
Al ₂ O ₃	10.7
SiO ₂	47.4
CaO	0.84
TiO ₂	0.27
Fe ₂ O ₃	1.88
MnO	0.08

Fuente: Autor

Elaborado por: Autor

3.4. Caracterización fisicoquímica del adsorbente

3.4.1. Punto de carga cero

La evaluación de la variación de pH del adsorbente, buscó determinar la mínima variación de esta propiedad, denominada “punto de carga cero” (Cortés López, 2013). El valor determinado con ΔpH igual a 0.03, corresponde a un pH de 6.9, como lo representa la Figura 6. Estos valores, no distan extensamente de los reportados por Bonaccorsi, quién sostiene que para zeolitas sintéticas el punto de carga cero se ubica alrededor de pH neutro. (Bonaccorsi, 2013)

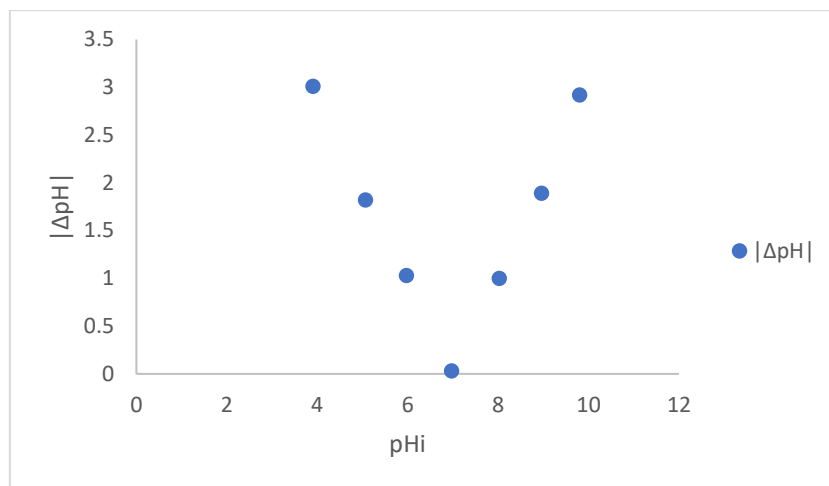


Figura 6. Representación del punto de carga cero

Fuente: Autor

Elaborado por: Autor

3.4.2. Relación óptima sólido-líquido S/L

La cantidad óptima de adsorbente en relación a la concentración de fosfato presente en la disolución conocida como la relación sólido-líquido S/L (Cortés López, 2013), fue de $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ (Tabla 8). Este ensayo conducente a definir la cantidad óptima de adsorbente a utilizar en los ensayos, muestran que al emplear mayor cantidad de adsorbente es posible obtener mayor capacidad de retención de fosfato (%R). Por lo que a pesar de existir un porcentaje de retención de 20.4%; la mayor relación sólido-líquido S/L es de $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, ya que los resultados revelan que, al emplear el doble de masa, no se obtuvo mayor diferencia respecto al % R. Por lo que resulta práctico emplear una masa media de adsorbente para obtener un porcentaje de retención que sea visible en las condiciones experimentales empleadas, sin requerir mayor cantidad de adsorbente.

Tabla 8. Datos de pH para la determinación del punto de carga cero

Relación ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	Qe ($\text{mg PO}_4^{3-} \cdot \text{g}^{-1}$)	% R
2	0,19	1,5
4	0,38	5,8
10	0,38	14,6
20	0,27	20,4

Fuente: Autor

Elaborado por: Autor

3.4.3. Evaluación de la capacidad de adsorción

3.4.3.1. Adsorción en función del pH

El análisis general de los resultados, muestra que, el adsorbente experimenta una pequeña variación en el porcentaje de retención de fosfato, al variar el pH inicial de las

disoluciones. Los resultados de este tratamiento se muestran en la Tabla 9. donde se reporta, que el mayor porcentaje de retención de fosfato se obtuvo entre pH 4 a pH 7, mientras, que entre pH 7 y pH 10 se reporta una reducción. Es importante mencionar, que el punto de carga cero, rige el comportamiento del adsorbente, ya que por debajo de este valor existen gran generación de cargas positivas, y por el contrario sobre este valor existe la generación de cargas negativas, lo que explica el fenómeno de atracción y repulsión electrostática de los iones, respectivamente. Según Du, et al. y Ping, et al. este comportamiento del adsorbente es común para procesos de adsorción de fosfato, cuyos resultados mencionan, que el pH ácido favorece la adsorción, debido a la interacción de iones que se da durante este proceso, tal como sucede en el caso de ion fosfato, y que la liberación de aniones hidroxilo potencia la interacción entre el adsorbente y el anión. (Ping, 2008) (Du, 2017)

Tabla 9. Capacidad de adsorción de zeolita FAU-X

Muestra	pHi	pHf	Qe (mg PO ₄ ³⁻ ·g)	% R
1	3,9	6,9	0,49	29,26
2	5,0	6,8	0,53	26,82
3	5,9	7	0,40	29,20
4	6,9	6,9	0,49	29,53
5	8,0	7,0	0,55	28,41
6	8,9	7,0	0,36	21,83
7	9,8	6,8	0,09	5,55

Fuente: Autor

Elaborado por: Autor

3.4.3.2. Adsorción de fosfato en el equilibrio

El adsorbente zeolítico incrementó la adsorción de fosfato conforme aumentó la concentración del adsorbato en la solución. En la Figura 7. se aprecia la relación entre la capacidad de adsorción del adsorbente (Qe), y la concentración del adsorbato en el equilibrio (Ce).

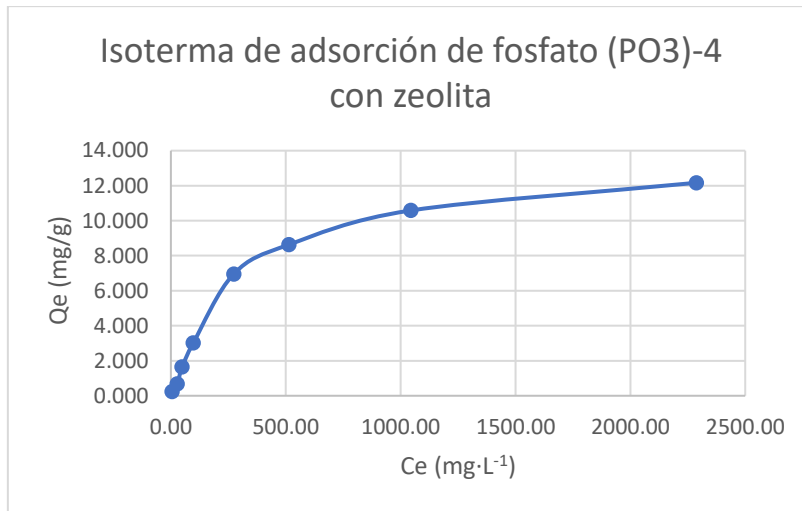
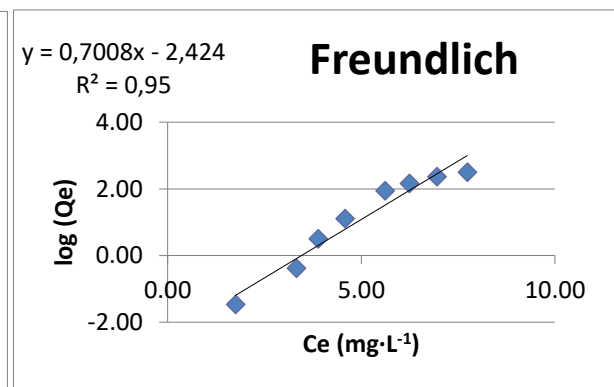
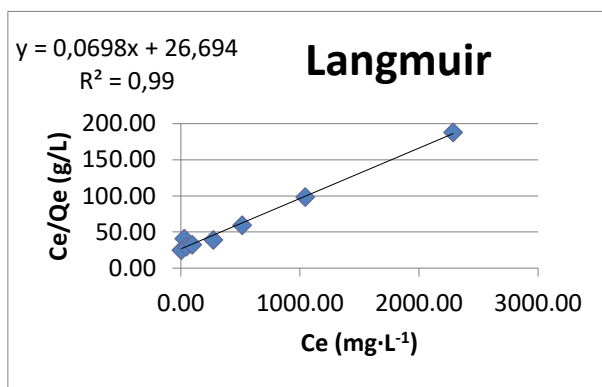


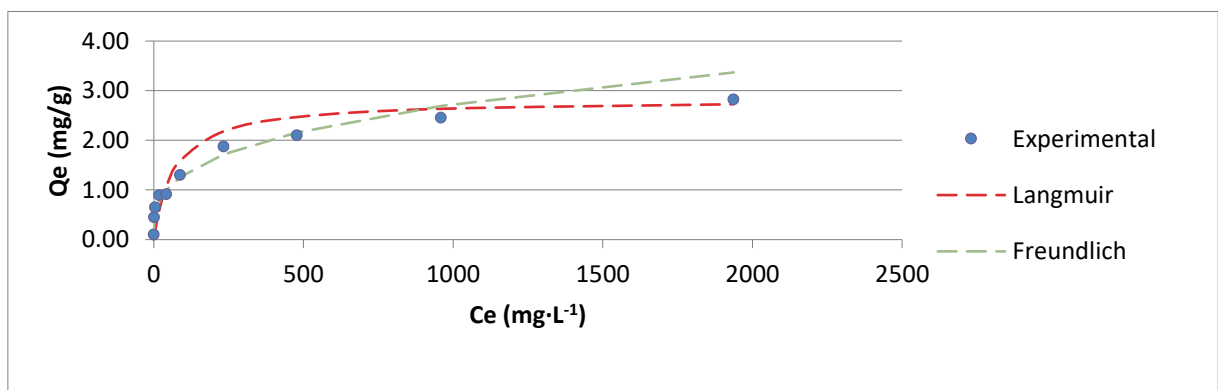
Figura 7. Isoterma de adsorción de fosfato para el adsorbente
Fuente: Autor
Elaborado por: Autor

• Modelos de adsorción



a)

b)



c)

Figura 8. Ajuste de isotermas de: a) Langmuir; b) Freundlich; c) Comparativa de los datos experimentales y ajuste a los modelos de Langmuir y Freundlich

Fuente: Autor
Elaborado por: Autor

El ajuste de los datos experimentales de la evaluación del adsorbente a los modelos Langmuir y Freundlich, permitió establecer el modelo que mejor describa la adsorción de fosfato.

- **Modelo de Langmuir**

Una vez determinados los parámetros (C_e/Q_e , C_e), se obtuvieron los valores de b , y q_{max} . El valor de q_{max} se calculó a partir de la pendiente, y el de b , hizo referencia al valor de la ordenada, en el origen.

- **Modelo de Freundlich**

En la Figura 8. se muestra que la recta no se ajusta apropiadamente al modelo de Freundlich, mientras que el ajuste de la recta a Langmuir sucede adecuadamente.

Tabla 10. Parámetros de isotermas de Langmuir y Freundlich del adsorbente

Material adsorbente	$Q_{max-exp}$ ($mg\ PO_4^{3-}\cdot g^{-1}$)	Langmuir			Freundlich		
		Q_m ($mg\cdot g^{-1}$)	K_L ($L\cdot mg^{-1}$)	R^2	K_F ($mg\cdot g^{-1}$)	$1/n$	R^2
Pellets	12.1	14.34	0.002	0.99	0.08	0.70	0.94

Fuente: Autor

Elaborado por: Autor

Del ajuste de los modelos isotérmicos para el adsorbente, se determinó que el mismo se ajusta al modelo de Langmuir con un R^2 de 0.99 (Tabla 10). El modelo de Langmuir supone que: (a) la superficie es homogénea, (b) tiene un número específico donde se puede adsorber una molécula, es decir, cuando todos los sitios están ocupados no es posible que continúe la adsorción (el sistema se satura), (c) el calor de adsorción es independiente del grado de recubrimiento y (d) todos los sitios son equivalentes y la energía de las moléculas adsorbidas es independiente de la presencia de otras moléculas. (Ortega & Núñez, 2012)

3.4.3.3. Cinética de adsorción de fosfatos

La cinética de adsorción correspondiente a la evaluación del adsorbente frente a la adsorción de fosfato (Figura 9.) permitió, determinar que el adsorbente alcanza la completa saturación, en un tiempo de 8 horas. Lo cual es comparable con otros autores que reportan, que la adsorción de fosfato en materiales arcillosos o zeolíticos tiene lugar en forma lenta.

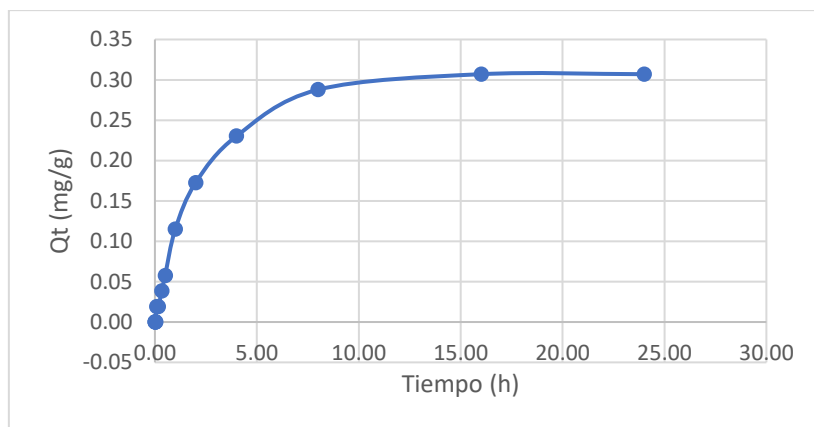


Figura 9. Cinética de adsorción de fosfato

Fuente: Autor

Elaborado por: Autor

La Tabla 11 presenta los valores de los diferentes parámetros cinéticos correspondientes al resultado del proceso de ajuste a los principales modelos de cinéticos.

Tabla 11. Parámetros de los modelos cinéticos ajustados

Modelos	Parámetro Cinético	Fosfato
Pseudo-primero orden	$q_e (mg g^{-1})$	0.29
	$k_1 (h^{-1})$	0.34
	R^2	0.99
Pseudo-segundo orden	$q_e (mg g^{-1})$	0.34
	$k_2 (g mg^{-1} h^{-1})$	8.29
	R^2	0.97
Difusión intraparticular	$K_{t1} (mg g^{-1} h^{-1/2})$	0.10
	R^2	0.97
	$K_{t2} (mg g^{-1} h^{-1/2})$	0.10
	R^2	0.96
Difusión en película HPDF	$D_f (m^2 min^{-1})$	4.66E-08
	R^2	0.99
Difusión en partícula HPDM	$D_p (m^2 min^{-1})$	4.2E-10
	R^2	0.98

Fuente: Autor

Elaborado por: Autor

Los coeficientes de regresión lineal igual a 0.99, 0.99 y 0, 98; indican claramente que los datos experimentales se ajustan muy bien al modelo de pseudo-primero orden, difusión en película y difusión en partícula respectivamente. Lo cual corrobora que la

adsorción en película, tiene lugar en primera instancia en los primeros minutos, mientras que en lo posterior, hasta llegar al equilibrio se requiere algunas horas, lo que comprendería la difusión dentro de la partícula.

3.4.3.4. Fraccionamiento de fósforo

Los resultados de la capacidad de adsorción en equilibrio, Q_e y de remoción por fraccionamiento, varía en función de la concentración inicial. A continuación, en la Tabla 12, se presentan los determinados porcentajes.

Tabla 12. Fraccionamiento de fósforo de adsorbente

Material adsorbente	Q_e (mg $PO_4^{3-} \cdot g^{-1}$)	(LB) PO_4^{3-} %	(Ti, Fe, Al) PO_4^{3-} %	(Na) PO_4^{3-} %	R- PO_4^{3-} %
Pellets	15,9	7,5 ($\pm 0,6$)	60,6 ($\pm 4,8$)	31,9 ($\pm 5,4$)	00

Fuente: Autor

Elaborado por: Autor

En general, el valor total de la capacidad de adsorción Q_e es de 15,9 mg $PO_4^{3-} \cdot g^{-1}$, del cual se determinó que el 7,5 % corresponde a fósforo lábil; el 60,6 % corresponde a fósforo asociado a metales entre los cuales destaca el Ti, como principal precursor de la adsorción debido a la impregnación realizada con óxido de dicho metal. Además, en este sentido debe recalarse que en la arcilla al estar presente otros metales los mismos pueden estar interviniendo en la adsorción tales como hierro, aluminio, etc. El restante 31,9 % corresponde al fósforo asociado a los elementos alcalinotérreos, principalmente en este sentido destacaría el sodio que constituye la estructura del adsorbente zeolítico, sin embargo, en este aspecto también otros elementos como el magnesio, potasio, calcio, presentes en la estructura arcillosa. (Guaya D. , 2017)

CONCLUSIONES

En este trabajo de investigación se evaluó la adsorción de fosfato de un producto zeolítico adaptado a la forma de pellets (adsorbente) impregnado con óxido de titanio TiO_2 , de lo cual se concluye lo siguiente:

- La zeolita tipo X "faujasita" se sintetizó a baja relación sílice-alumina mediante el método hidrotermal.
- El material adsorbente se obtuvo a partir de la adaptación a la forma de pellets de la zeolita tipo X "faujasita" con impregnación de óxido de titanio y en mezcla con arcilla y PVP.
- La caracterización de la zeolita tipo X "faujasita" y la del adsorbente en forma de pellets, mediante las técnicas fisicoquímicas como: la difracción de rayos X, y fluorescencia de rayos X, permitió corroborar efectivamente la síntesis de zeolita; y la conservación de sus propiedades tras la adaptación morfológica.
- La capacidad de adsorción de fosfato es mayor a pH ácido, que a pH básico; es decir, el pH ácido favorece la adsorción del ion fosfato, mientras que el aumento de pH básico dificulta la adsorción. La zeolita tipo X "faujasita" adaptada a la forma de pellets (adsorbente), presentó una capacidad máxima de adsorción de $12.1 \text{ mg-P} \cdot \text{g}^{-1}$. Frente al estudio isotérmico los pellets-adsorbentes se ajustaron muy bien al modelo de Langmuir, lo que señala que la fijación del fosfato a la superficie del adsorbente se efectúa en una monocapa.
- El proceso de adsorción evaluado para el adsorbente permitió verificar que el material se ajustó debidamente al modelo cinético de pseudo-primer (R^2 0.99) que indica que el proceso de adsorción de fosfato ocurre en monocapa, es decir, el material adsorbente, posee áreas específicas en donde ocurre por quimisorción, la adsorción de fosfato.

RECOMENDACIONES

- Generar nuevas formas de adaptación morfológica de la zeolita que incrementen el área superficial y la resistencia mecánica, lo que conllevaría a obtener un material con mayor porcentaje de adsorción y de versátil aplicación.
- Evaluar el adsorbente con diferentes aguas residuales, de manera que se pueda valorar realmente la aplicación del material adsorbente.
- Realizar la evaluación del adsorbente de forma continua, a fin de analizar y evidenciar el comportamiento del adsorbente en un sistema dinámico.

BIBLIOGRAFÍA

- Ashley, K., Cordell, D., & Mavinic, D. (2011). A brief history of phosphorus: From the philosopher's stone to nutrient recovery and reuse. *Chemosphere*, 737-746.
- Asociación Americana de Salud Pública. (1999). *Standard Methods for the Examination of Water o Wastewater*.
- Bonaccorsi, L. (2013). *Zeolites direct synthesis on heat exchangers for adsorption heat pumps*. *Applied Thermal Engineering*.
- Chapa, C., & Guerrero, R. (2010). Eutrofización: abundancia que mata. *¿Cómo ves?*, 22-25.
- Chen, X., Wendell, K., Zhu, J., Li, J., Yu, X., & Zhang, Z. (2012). Synthesis of nano-zeolite from coal fly ash and its potential for nutrient sequestration from anaerobically digested swine wastewater. *Bioresour Technol*(91), 79-85.
- Choi, J. W., Lee, S. -Y., Park, K. -Y., Lee, K. -B., Kim, D. -J., & Lee, S. -H. (2011). Investigation of phosphorous removal from wastewater through ion exchange of mesostructure based on inorganic material,. *Desalination*, 281-285.
- Comisión para la cooperación ambiental. (2001). *Derechos y políticas ambientales en América del Norte*. Québec: Yvon blais.
- Cortés López, L. (2013). *Estudio y caracterización de la magnetita para su aplicación a la fertilización de suelos agrícolas*. Barcelona .
- Cortés López, L. (2013). *Estudio y caracterización de la magnetita para su aplicación a la fertilización de suelos agrícolas*. Barcelona: Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona - Enginyeria Industrial.
- Crini, G., & Badot, P. M. (2009). *Sorption processes and pollution: Conventional and non-conventional sorbents for pollutant removal from wastewaters*. Presses universitaires de Franche-Comté.
- Daniela, M., Jacqueline, Q., & Armando, L. (2010). Métodos para identificar, diagnosticar y evaluar el grado de eutrofia. *ContactoS 78*, 25-33.
- Du, X. (2017). *The behavior of phosphate adsorption and its reactions on the surfaces of Fe–Mn oxide adsorbent*. Beijing: Elsevier.
- Earth Sciences for Society Foundation. (2005). *Groundwater-Reservoir for a thirsty Planet?*. Leiden: Netherland.
- F. Rouquerol, J., Rouquerol, K., Sing, P., & Maurin, L. a. (2014). *Adsorption by Powders and Porous Solids*. Amsterdam: Elsevier.
- Figuroa, D., Moreno, A., & Hormaza, A. (2015). Equilibrio, termodinámica y modelos cinéticos en la adsorción de Rojo 40 sobre tuza de maíz. *Ingenierías Universidad de Medellín* , 105-120.

- Garcia Zubiri, I., Gonzalez Gaitano, G., & Isasi, J. (2009). Sorption Models in cyclodextrin polymers: Langmuir, Freundlich, and a dual-model approach. *J Colloid Interface Sci*, 11-18.
- Gatta, G. D., & Lotti, P. (2019). *Chapter 1. Systematics crystal structures, and occurrences of zeolites*. Milan.
- Giannetto, G., Montes, A., & Rodríguez, G. (2000). *Zeolitas: Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales*. Caracas: Innovación Tecnológica.
- Goitía, Y., & Romero, T. (2011). Análisis preliminar de la metodología para obtener el perfil vertical de parámetros del nivel eutrófico de un embalse. *Ingeniería hidráulica y ambiental*, 39-46.
- Gosset, T., Trancart, J. L., & Thevenot, D. R. (1986). Batch metal removal by peat. Kinetics and thermodynamics. *Water Research*, 21-26.
- Gregori, M. I. (2014). *Estudio de la adsorción de fosfatos en aguas de depuradora mediante intercambiadores iónicos*. Barcelona.
- Guaya, D. (2015). Simultaneous phosphate and ammonium removal from aqueous solution by a hydrated aluminum oxide modified natural zeolite. *Chemical Engineering Journal*, 204-213.
- Guaya, D. (2017). Simultaneous nutrients (N,P) removal by using a hybrid inorganic sorbent impregnated with hydrated manganese oxide. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1516-1525.
- Guaya, D., Valderrama, C., Farran, A., & Cortina, J. L. (2015). Modification of a natural zeolite with Fe (III) for simultaneous phosphate and ammonium removal from aqueous solutions. *J. Chem. Technol. Biot*, 1737-1746.
- Guisnet, M., & Gilson, J. P. (2002). *Zeolites for cleaner Technologies*. Londres: British Library.
- Guth, J. L. (1983). Synthèse des zéolites. *Journal de chimie physique*, , 175.
- Hamdi, N., & Srasra, E. (2012). Removal of phosphate ions from aqueous solution using Tunisian clays minerals and synthetic zeolite. *J. Environ. Sci.*, 617-623.
- Hermassi, M., Valderrama, C., Moreno, N., Front, O., Querol, X., Batis, N., & Cortina, J. L. (2016). Powdered Ca-activated zeolite for phosphate removal from treated waste-water. *J. Chem. Technol. Biot*, 1962-1971.
- Ho, Y.-S., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process biochemistry*, 451-465.
- Hoggan, J. (2009). Climate cover up: the crusade to deny global warming.
- Illana Gregori, M. (2014). *Estudio de la adsorción de fosfatos en aguas depuradora mediante intercambiadores iónicos*. Barcelona.

- Inyang, H. I., Onwawona, A., & Bae, S. (2016). The Elovich equation as a predictor of lead and cadmium sorption rates on contaminant barrier minerals. *Soil and Tillage Research*, 124-132.
- Izquierdo, S. L., Segovia, C., Gatti, M. N., Fernandez, L. G., De la Cruz Vivanco, C., Sanchez, M. P., & . (s.f.). Reducción de la concentración de iones plata y nitrato de efluentes líquidos empleando una bentonita químicamente modificada.
- Jha, B., & Narain Singh, D. (2016). *Fly Ash Zeolites, Innovations, Applications, and Directions*. Springer.
- Jiří Čejka, R. E. (2017). *Zeolites in Catalysis*. Cambridge: Royal Society of Chemistry.
- Kaniwa, A., Gaida, D., & Carr, C. (2003). *Eutrofización y calidad del agua de una zona costera tropical*. Barcelona .
- Kitson, R., & Mellon, M. (1944). *Colorimetric determination of phosphorus as molybdovanadophosphoric acid*. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed* 16:379.
- Lagergren, S. (1898). *Zur theorie der sogenannten absorption geloster stoffe*. PA Norstedt & soner.
- Ma, Z., Li, Q., Yue, Q., Gao, B., Li, W., Xu, X., & Zhong, Q. (2011). Adsorption remove of ammonium and phosphate from water by fertilizer controlled release agent prepared from wheat straw. *Chemical Engineering Journal*.
- Martis, O. O., Jonathan, O. B., Emmanuel, I. U., Weiguo, S., & Jian, R. G. (2016). Efficient chromium abstraction from aqueous solution using a low-cost biosorbent: *Nauclea diderrichii* seed biomass waste. *Journal of Saudi Chemical Society*, 49-57.
- Mi, & Gregori, M. I. (2014). *Estudio de la adsorción de fosfatos en aguas de depuradoras mediante intercambiadores iónicos*. Barcelona.
- Ministerio del Ambiente del Ecuador. (2016). *Estrategia Nacional de Calidad del Agua*. Quito.
- Moreno Palmerola, N. (2002). *Valorización de cenizas volantes para la síntesis de zeolitas mediante extracción de sílice y conversión directa. Aplicaciones ambientales*. Barcelona: Universitat Politècnica de Catalunya.
- Morse, G., Brett, S. W., Guy, J. A., & Lester, J. N. (1998). Review: Phosphorus removal and recovery technologies. *Science of the Total Environment*, 69-81.
- Ortega, N., & Núñez, O. (2012). *Adsorción de aldehídos insaturados sobre TiO₂*. La Serena - Chile: Avances.
- Ping, N. (2008). *Phosphate removal from wastewater by model-La(III) zeolite adsorbents*. Kunming - China: Journal of Environmental Sciences.
- Rabo, J. A. (1976). *Zeolite Chemistry and Catalysis*. Washington D.C: Rabo J.A.
- Rodrigues, A. E., & Silva, C. M. (2016). What's wrong with Lagergreen pseudo first order model for adsorption kinetics? *Chemical Engineering Journal* , 1138-1142.

- Rodríguez, A. (2006). *Tratamientos Avanzados de Aguas Residuales*. Madrid.
- Sanchis, M. I. (2010). *Eliminación de metales pesados en aguas mediante bioadsorción. Evaluación de materiales y modelación del proceso*.
- Shiklomanov I. A., J. C. (2003). "World Water Resources at the Beginning of the 21 st Century" prepared in the framework of IHP UNESCO.
- Tapia Torres, Y., & Garcia Oliva, F. (2013). La disponibilidad del fósforo es producto de la actividad bacteriana en el suelo en ecosistemas oligotrofos: una revisión crítica. *Terra Latinoamericana*, 231-242.
- Vadi, M., & Namavar, V. (2013). Comparative of Isotherms Adsorption Methyl Orange and Phenolphthalein by Multi-wall Carbon Nanotube and Activated Carbon with Models Freundlich, Temkin and Langmuir. *Oriental J Chem* , 419-425.
- Van Haande, A., & Van Der Lubbe, J. (2010). *Handbook of biological wastewater treatment: desing and optimisation of activated sludge systems*. Londres: British Library.
- Villarino Romón, A. (2015). *Remediación de la contaminación por foafatos mediante métodos de adsorción*. Coruña.
- Weber, W. J., & Morris, J. C. (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division* , 31-60.

ANEXOS

Anexo 1

Determinación de fosfato

Método Colorimétrico del Ácido Vanadomolybdofosfórico 4500-P C

1. Discusión General

- a. *Principio:* En una solución diluida de ortofosfato, el molibdato amónico reacciona en condiciones ácidas para formar un heteropoliácido, ácido molibdofosfórico. En presencia de vanadio se forma ácido vanadomolybdofosfórico amarillo. La intensidad del color amarillo es proporcional a la concentración de fosfato.
- b. *Interferencia:* Sílice y arseniato interfieren positivamente solo cuando se calienta la muestra. Arseniato, fluoruro, torio, bismuto, sulfuro, tiosulfato, tiocianato o exceso de molibdato producen interferencias negativas. El hierro ferroso produce un color azul, pero no afecta a los resultados si su concentración es inferior a 100 mg/L. La interferencia del sulfuro se puede eliminar por oxidación con agua de bromo. Los siguientes iones no interfieren en concentraciones de hasta 1000mg/L: Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Li^{+} , Na^{+} , K^{+} , NH_4^{+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{+} , Hg^{+2} , Sn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Ag^{+} , U^{+4} , Zr^{4+} , AsO_3^{-} , Br^{-} , CO_3^{2-} , ClO_4^{-} , CN^{-} , IO_3^{-} , SiO_4^{-} , NO_3^{-} , NO_2^{-} , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , pirofosfato, molibdato, tetraborato, selenato, benzoato, citrato, oxalato, lactato, tartrato, formato y salicilato. Si se usa HNO_3 en la prueba el ion cloro interfiere a 75 mg/L.
- c. *Concentración mínima detectable:* La concentración mínima detectable es de 200 ug P/L en cubetas de espectrofotómetro de 1 cm.

2. Instrumental

- a. *Equipo colorimétrico:* se requiere uno de los siguientes:
 - 1) Espectrofotómetro para uso a 400-490 nm
 - 2) Fotómetro de filtro provisto de un filtro azul o violeta con transmitancia máxima entre 400 y 470 nm.

La longitud de onda a la que se mide la intensidad del color depende de la sensibilidad deseada, ya que ésta varía al décuplo con longitudes de onda de 400 a 490 nm. El hierro férrico causa interferencia a longitud de onda baja, especialmente a 400 nm. La utilizada normalmente es de 470 nm. Los rangos de concentración para las diferentes longitudes de onda son:

Tabla 13. Rango de concentración del estándar para una determinada longitud de onda

P Rango (mg/L)	Longitud de Onda (nm)
1.0 - 5.0	400
2.0 – 10	420
4.0 – 18	470

Fuente: APHA

Elaboración: APHA

- b. *Material de vidrio lavado con ácido:* para determinar concentraciones bajas de fósforo, se debe utilizar material de vidrio lavado con ácido. Evítase el uso de detergentes comerciales que contengan fosfato; ya que, la contaminación de fosfatos es frecuente por su absorción en las superficies de vidrio. Lávese todo el material de vidrio con HCL diluido y enjuague bien con agua destilada. Es preferible reservar el material de vidrio solo para la determinación de fosfato y después de usarlo, se debe lavar y mantener lleno de agua destilada hasta que se vuelva a necesitar. Si se hace así, el lavado de vidrio con ácido, será necesario ocasionalmente.
- c. *Aparato de filtración y papel filtro.*

3. Reactivos

- a. *Solución acuosa de indicador de fenolftaleína*
- b. *Ácido clorhídrico* HCl 1 + 1, H₂SO₄, HClO₄ o HNO₃ pueden ser sustitutos del HCl. La concentración ácida no es crítica para la determinación, pero se recomienda una concentración final en la muestra de 0.5 N.
- c. *Carbón activado:* elimínese las partículas finas por lavado con agua destilada.
- d. *Reactivo vanadato-molibdato*
- e. *Solución A:* Disolver 25 g de molibdato amónico (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O en 300 mL de agua destilada.
- f. *Solución B:* Disolver 1.25 g de metavanadato de amonio (NH₄)VO₃, calentado hasta ebullición en 300 mL de agua destilada. Enfríese y añádanse 330 ml de HCl concentrado. Enfríese la solución B a temperatura ambiente y viértase la solución A sobre la B y dilúyase a 1L.
- g. *Solución patrón de fosfato:* Disolver 219.5 mg de KH₂PO₄ anhidro en agua destilada y diluir a 1000 mL (1ml= 50ug de PO₄³⁻ -P).

4. Procedimiento

- a. *Ajuste del pH de la muestra:* Si el pH de la muestra es mayor a 10, añadir 0.05 mL (una gota) del indicador fenolftaleína a 50 mL de muestra y dispersar el color rojo con HCl 1 + 1 antes de diluir a 100 mL.

- b. *Remoción de color de la muestra:* Eliminar el exceso de color en la muestra agitando 50 mL con 200 mg de carbón. Comprobar cada lote de carbón para fosfato porque algunos lotes producen altos blancos de reactivo.
- c. *Desarrollo de color en la muestra:* Poner 35 mL de muestra en un balón de aforo de 50 mL. Añadir 10 mL de reactivo vanadato-molibdato y diluir hasta la señal con agua destilada. Preparar un blanco con 35 mL de agua destilada en lugar de la muestra. Después de 10 minutos o más, medir la absorbancia de la muestra contra un blanco a longitud de onda de 400 a 490 nm, en función de la sensibilidad. El color es estable durante días y su intensidad no se ve afectada por la variación en la temperatura ambiente.
- d. *Preparación de la curva de calibración:* Preparar una curva de calibración usando volúmenes adecuados de solución de fosfato estándar y procediendo como en 4c. Cuando el ion férrico es suficientemente bajo para no interferir, trace una familia e curvas de calibración de una serie de soluciones estándar para varias longitudes de onda. Esto permite una amplia latitud de concentraciones en una serie de determinaciones. Analizar al menos un estándar con cada conjunto de muestras.

Tabla 14. Datos de absorbancia obtenidos a 450 nm para cada estándar

ABSORBANCIA	CONCENTRACIÓN (mg P/L)
0	0
0,053	10
0,104	20
0,154	30
0,210	40

Fuente: Autor

Elaborador por: Autor

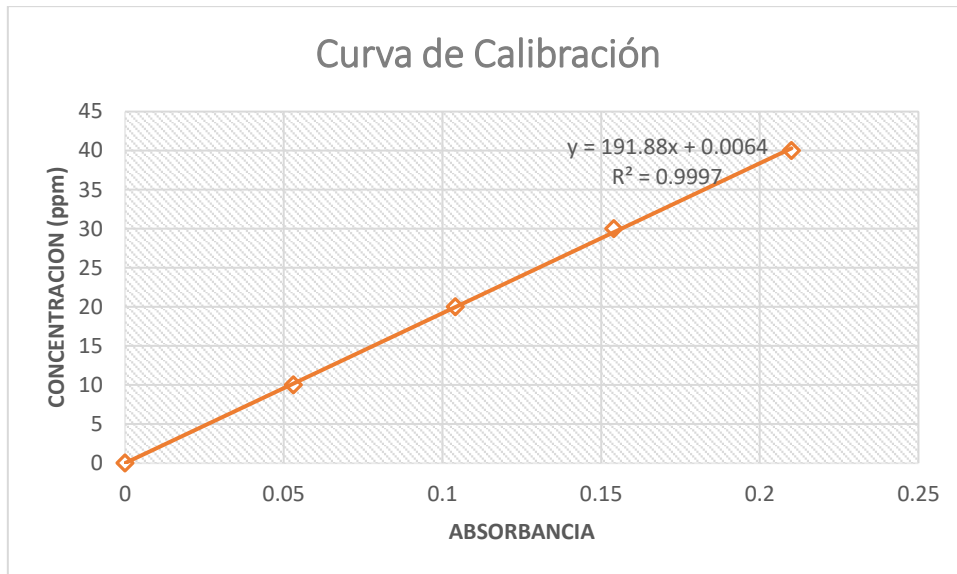


Figura 10. Curva de calibración de fosfato

Fuente: Autor

Elaborador por: Autor

5. Cálculos

$$\text{mg P/L} = \frac{\text{mg P(en 50 ml de volumen final)} * 1000}{\text{ml muestra}}$$

6. Bibliografía

Kitson, R., & Mellon, M. (1944). Colorimetric determination of phosphorus as molybdovanadophosphoric acid. . Ind. Eng. Chem., Anal. Ed 16:379.