



UNIVERSIDAD TÉCNICA PARTICULAR DE LOJA
La Universidad Católica de Loja

ÁREA BIOLÓGICA Y BIOMÉDICA

TÍTULO DE INGENIERO QUÍMICO

Síntesis y modificación de zeolitas tipo A y tipo X para evaluar la adsorción de fosfatos a partir de soluciones acuosas.

TRABAJO DE TITULACIÓN

AUTORES: Camacho Maurad, Jhulissa Johanna
Cobos Placencia, Hernán Patricio

DIRECTORA: Guaya Caraguay, Diana Elizabeth, PhD.

LOJA-ECUADOR

2017



Esta versión digital, ha sido acreditada bajo la licencia Creative Commons 4.0, CC BY-NY-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>

2017

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: Síntesis y modificación de zeolitas sintéticas tipo A y tipo X para evaluar la adsorción de fosfatos a partir de soluciones acuosas realizado por Camacho Maurad Jhulissa Johanna y Cobos Placencia Hernán Patricio, ha sido orientado y revisado durante su ejecución, por cuanto se aprueba la presentación del mismo

Loja, septiembre de 2017

f).....

DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y CESIÓN DE DERECHOS

“Nosotros, Camacho Maurad Jhulissa Johanna y Cobos Placencia Hernán Patricio declaramos ser autores del presente trabajo de titulación: Síntesis y modificación de zeolitas sintéticas tipo A y tipo X para evaluar la adsorción de fosfatos a partir de soluciones acuosas, de la Titulación de Ingeniería Química, siendo Diana Elizabeth Guaya Caraguay directora del presente trabajo; y eximimos expresamente a la Universidad Técnica Particular de Loja y a sus representantes legales de posibles reclamos o acciones legales. Además certificamos que las ideas, conceptos, procedimientos y resultados vertidos en el presente trabajo investigativo, son de nuestra exclusiva responsabilidad.

Adicionalmente declaramos 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.....

Autora: Camacho Maurad Jhulissa Johanna

Cédula: 1105434342

f.....

Autor: Cobos Placencia Hernán Patricio

Cédula: 1104979305

DEDICATORIA

Este trabajo lo dedico a mis padres que con amor, esfuerzo y sacrificio inculcaron en mí, ser una profesional. A mis hermanas que con su apoyo me incentivaron a culminar mi meta. A mi sobrino que con su cariño y tierna sonrisa fue un aliciente para ser una profesional.

Jhulissa.

El presente trabajo, fruto de una ardua labor y constante sacrificio, lo dedico al mejor ingeniero de todos los tiempos, DIOS, quien me ha guiado durante este proceso. A mi madre y abuelo quienes han creído en mí desde el principio, y que con su abnegación, amor y apoyo moral han hecho posible la culminación de mi carrera profesional.

Hernán.

AGRADECIMIENTO

Al concluir el presente trabajo de investigación queremos dejar constancia de nuestro agradecimiento a quienes nos apoyaron y contribuyeron para la realización del mismo.

En primer lugar a Dios por ser nuestro guía y por darnos la sabiduría para alcanzar nuestro sueño.

A nuestras familias por impulsarnos y alentarnos en todo momento, gracias a su apoyo hoy podemos ver realizadas nuestras metas.

A la Universidad Técnica Particular de Loja por habernos acogido y contribuido a nuestra formación profesional.

A la Titulación de Ingeniería Química, a su Director y profesores por ser nuestros orientadores, y brindarnos su tiempo, dedicación, consejos y enseñanzas.

Al Laboratorio de Nuevos Materiales de la Sección de Ingeniería de Procesos por habernos concedido las facilidades para realizar nuestra investigación.

A la Doctora Diana Guaya, tutora de tesis; por su acertada dirección en el desarrollo de esta investigación.

A los Doctores Luis García y Milena López por compartir con nosotros sus conocimientos y despejar nuestras dudas durante la realización de este trabajo.

Al M.Sc. Juan José Toledo M.Sc. Ximena Jaramillo por mostrar interés en el desarrollo de este trabajo y por sus valiosas observaciones al ejecutar el mismo.

A nuestros compañeros de estudio: Adriana, Alfonso, David, Erika, Gianela, Marcos, Santiago, Soledad, Patricio y Paúl por su amistad, apoyo y comprensión.

A nuestros amigos personales, quienes ocupan un lugar especial en nuestros corazones.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

APROBACIÓN DE LA DIRECTORA DEL TRABAJO DE TITULACIÓN.....	ii
DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y CESIÓN DE DERECHOS.....	iii
DEDICATORIA	iv
AGRADECIMIENTO	v
ÍNDICE DE CONTENIDOS	vi
ÍNDICE DE FIGURAS.....	ix
ÍNDICE DE TABLAS.....	x
RESUMEN	1
ABSTRACT.....	2
INTRODUCCIÓN.....	3
CAPÍTULO I.....	5
MARCO TEÓRICO.....	5
1.1. Fósforo.....	6
1.1.1. Fósforo en la naturaleza.....	6
1.1.2. Escases del fósforo: Un problema del siglo XXI.....	6
1.1.3. Contaminación por fósforo.....	7
1.2. Eutrofización.....	8
1.2.1. Eutrofización natural.....	8
1.2.2. Eutrofización cultural.....	8
1.2.3. Indicadores de eutrofización.....	9
1.3. Tecnologías existentes para la recuperación de fosfatos de aguas residuales.....	9
1.3.1. Precipitación química.....	9
1.3.2. Oxidación en agua supercrítica.....	10
1.3.3. Ósmosis Inversa.....	10
1.3.4. Adsorción.....	10
1.3.4.1. <i>Isotermas de adsorción.....</i>	11
1.3.4.1.1. <i>Isoterma de Freundlich.....</i>	11
1.3.4.1.2. <i>Isoterma de Langmuir.....</i>	12
1.3.4.2. <i>Modelos Cinéticos de adsorción.....</i>	12
1.3.4.2.1. <i>Modelo cinético pseudo-primero orden.....</i>	12
1.3.4.4.2. <i>Modelo cinético pseudo- segundo orden.....</i>	13
1.3.4.4.3. <i>Modelo de Elovich.....</i>	13
1.3.4.4.4. <i>Modelo de difusión intraparticular.....</i>	14
1.4. Zeolitas.....	14

1.4.4.	Zeolitas naturales.....	14
1.4.4.4.	<i>Disponibilidad de yacimientos en el Ecuador.</i>	14
1.4.5.	Zeolitas sintéticas.	15
1.4.5.4.	<i>Zeolita A.</i>	15
1.4.5.5.	<i>Zeolita X.</i>	16
1.4.6.	Zeolitas naturales versus Zeolitas sintéticas.....	17
1.4.7.	Propiedades de las zeolitas.....	18
1.4.8.	Aplicaciones de las zeolitas.....	18
1.4.9.	Modificación de Zeolitas.....	19
CAPÍTULO II.....		20
MATERIALES Y MÉTODOS.....		20
2.1.	Síntesis de zeolitas.....	21
2.1.1.	Síntesis de zeolita tipo A.....	21
2.1.2.	Síntesis de zeolita tipo X.....	21
2.2.	Modificación de zeolita a la forma de Fe (III) mediante intercambio iónico.....	22
2.3.	Caracterización fisicoquímica de zeolitas.....	22
2.3.1.	Difracción de rayos X.....	22
2.3.2.	Fluorescencia de rayos x.....	22
2.3.3.	Microscopia de barrido electrónico.....	22
2.3.4.	Punto de carga cero.....	22
2.4.	Evaluación de la capacidad de adsorción de fosfatos.....	23
2.4.1.	Optimización de condiciones experimentales.....	23
2.4.2.	Adsorción en función del pH.....	23
2.4.3.	Adsorción de fosfatos en el equilibrio.....	24
2.4.4.	Cinética de adsorción de fosfatos.....	24
2.5.	Fraccionamiento del fósforo.....	24
2.6.	Regeneración del adsorbente.....	25
2.7.	Métodos analíticos.....	25
2.7.1.	Determinación de fosfatos.....	25
2.7.2.	Determinación de cloruros.....	25
CAPÍTULO III.....		26
RESULTADOS Y DISCUSIONES.....		26
3.1.	Síntesis de Zeolitas.....	27
3.2.	Capacidad de adsorción de fosfato posterior a la modificación de zeolitas.....	27
3.3.	Caracterización fisicoquímica de zeolitas.....	27
3.3.1.	Difracción de rayos X.....	27
3.3.2.	Fluorescencia de rayos X.....	30

3.3.4.	Microscopia de barrido electrónico SEM.....	30
3.3.5.	Punto de carga cero.....	33
3.4.	Diseño experimental y análisis estadístico	34
3.5.	Evaluación de la capacidad de adsorción y desorción de fosfatos	36
3.5.1.	Adsorción en función del pH.....	36
3.5.2.	Isotermas de Adsorción	38
3.5.3.	Cinéticas de adsorción.....	40
3.5.4.	Fraccionamiento de fósforo	42
3.5.5.	Regeneración del adsorbente	42
	CONCLUSIONES	44
	RECOMENDACIONES	46
	BIBLIOGRAFÍA	47
	ANEXOS	52
	Anexo 1	53
	Anexo 2	58
	Anexo 3	61

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Evolución del fosforo: De piedra filosofal a escases global	6
Figura 2. Eutrofización en la sede olímpica de vela en China	8
Figura 3. Estructura de una zeolita tipo A.	16
Figura 4. Estructura de un zeolita tipo X.....	17
Figura 5. Difractogramas de zeolita LTA y LTA Fe ³⁺	28
Figura 6. Difractogramas de zeolita FAU y FAU Fe ³⁺	29
Figura 7. Rangos de síntesis de zeolitas A & X.....	30
Figura 8. SEM-EDS de zeolita A (a) Zeolita sin modificar; (b) Zeolita modificada; (c) Espectro de zeolita sin modificar; (d) Espectro de zeolita modificada.....	32
Figura 9. SEM-EDS de zeolita X (a) Zeolita sin modificar; (b) Zeolita modificada; (c) Espectro de zeolita sin modificar; (d) Espectro de zeolita modificada.....	33
Figura 10. Propiedades ácido base (a) LTA-Fe ³⁺ ; (b) FAU-Fe ³⁺	34
Figura 11. Gráfica de cubos de: (a) zeolita LTA y (b) Zeolita FAU	35
Figura 12. Gráfica de efectos principales de: (a) zeolita LTA y (b) Zeolita FAU.....	36
Figura 13. Capacidad de adsorción de fosfatos en función del pH de LTA – Fe ³⁺ y FAU - Fe ³⁺	37
Figura 14. Reacción de atracción electrostática.....	38
Figura 15. Reacciones de complejación.....	38
Figura 16. Ajuste de isotermas de: (a) Freundlinch; (b) Langmuir de zeolita LTA y (c) Freundlinch; (d) Langmuir de zeolita FAU	39
Figura 17. Cinéticas de adsorción de fosfato en: (a) Zeolita A y (b) Zeolita X.....	40
Figura 18. Curva de calibración de fosfatos.	56
Figura 19. Difractograma simulado LTA	61
Figura 20. Difractograma simulado FAU.....	61

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Especies usadas como indicadores de eutrofización en diferentes partes del mundo.....	9
Tabla 2. Comparación entre zeolitas naturales y zeolitas sintéticas.....	17
Tabla 3. Principales aplicaciones de las zeolitas.....	18
Tabla 4. Diseño factorial 2 ² para la optimización de las variables (Cantidad de zeolita y velocidad de agitación).	23
Tabla 5. Número de tratamientos para la optimización de las variables (Cantidad de zeolita y velocidad de agitación).	23
Tabla 6. Cantidad de zeolitas obtenidas	27
Tabla 7. Comparación de la Q _e de zeolitas LTA y FAU sin modificar y modificada Fe ³⁺ a 25 mg·L ⁻¹	27
Tabla 8. Desviación estándar entre picos característicos de zeolita LTA	28
Tabla 9. Desviación estándar entre picos característicos de zeolita FAU	29
Tabla 10. Composición química de la zeolita LTA y FAU	30
Tabla 11. Resultados del diseño experimental 2 ² para las zeolitas LTA y FAU	35
Tabla 12. Resultados de análisis de varianza de zeolita LTA y FAU.....	36
Tabla 13. Parámetros de isotermas de Langmuir y Freundlich de zeolitas	39
Tabla 14. Parámetros cinéticos de los modelos cinéticos ajustados	40
Tabla 15. Fraccionamiento de fósforo de zeolitas LTA y FAU	42
Tabla 16. Regeneración de Zeolita LTA y FAU	42
Tabla 17. Composición química de las zeolitas A & X luego de proceso adsorción – desorción.	43
Tabla 18. Rango de concentración del estándar para una determinada longitud de onda	54
Tabla 19. Datos de absorbancia obtenidos a 420 nm para cada estándar.	55

RESUMEN

El presente trabajo de investigación, se llevó a cabo con la finalidad de evaluar la adsorción de fosfatos a partir de soluciones acuosas de zeolitas tipo A y X. Estos tectosilicatos se sintetizaron por el método hidrotérmico, y se modificaron a la forma de Fe^{3+} . Los materiales sintetizados mostraron una capacidad máxima de adsorción de $36.4 \text{ mg-P}\cdot\text{g}^{-1}$ de zeolita tipo A y $35.1 \text{ mg-P}\cdot\text{g}^{-1}$ de zeolita tipo X. Se determinaron los efectos de la velocidad de agitación y la cantidad de adsorbente en la adsorción de fosfato. Los datos obtenidos se ajustaron favorablemente al modelo isotérmico de Freundlich para ambos casos. En cuanto a la cinética de adsorción, los materiales alcanzaron el equilibrio luego de 2 horas para la zeolita A, y 30 minutos para la zeolita X. Los modelos que explican mejor el comportamiento cinético son de pseudo segundo orden y Elovich, que describen el proceso como quimisorción. Finalmente se recobró el 15 % y 48 % del fosfato adsorbido con ayuda de una solución de carbonato de sodio.

PALABRAS CLAVES: Síntesis, zeolita A y X, fosfato, adsorción, isothermas, cinéticas, desorción.

ABSTRACT

The present work, was carried out with the aim of evaluate the phosphate adsorption from aqueous solutions by zeolites type A and X. This tectosilicates were synthesized by hydrothermal method, and they were modified to Fe³⁺ form. The synthesized materials show a maximum adsorption capacity of 36.4 mg-P·g⁻¹ for zeolite type A and 35.1 mg-P·g⁻¹ for zeolite type X. The effect of stirring speed and adsorbent amount in adsorption of phosphate were determined. The experimental data was fitted to the Freundlich isothermal model in both cases. Besides the adsorption kinetic, demonstrated that zeolite A reached the equilibrium at 2 hours slower than zeolite X at 30 minutes. The mechanism involved in phosphate adsorption was chemisorption and it was described the best by the models of pseudo second order and Elovich. Finally, it was used a sodium carbonate solution and there were desorbed the 15 % and 48 % of phosphate, respectively.

KEY WORDS: Synthesis, zeolite A and X, phosphate, adsorption, isotherm, kinetics, desorption.

INTRODUCCIÓN

El presente trabajo de investigación es importante para nuestro país, Ecuador, ya que hasta la presente fecha no se ha brindado el debido interés al tratamiento de aguas residuales; lo cual, a su vez se deriva en la aceleración del proceso de eutrofización de los cuerpos de agua. De esta manera, las aguas superficiales pierden en principio su atractivo estético debido a las diversas coloraciones que varían entre verde y café característicos, así mismo surge el grave problema de deterioro de la calidad del agua generando una disminución de las fuentes disponibles de agua dulce. Debido a que la eutrofización consiste en la acumulación de fósforo y otros nutrientes, se torna indispensable a nivel mundial el desarrollo e implementación de tecnologías que permitan la eliminación de los mismos a niveles permitidos, que por otra parte contribuya a cerrar el ciclo de éstos, especialmente el del fósforo en la naturaleza; es decir, que en lugar de que dicho elemento se bioacumule, pueda ser reciclado y destinado a otros fines, como por ejemplo para la industria agrícola en forma de fertilizante.

En el presente estudio se pretende aportar con información científica relevante, que permita la recuperación de fosfatos a través del uso de materiales sintéticos, como zeolitas tipo A (LTA) y X (FAU) en sus formas modificadas con óxidos metálicos de hierro, permitiendo adsorberlos a partir de soluciones acuosas, lo cual se constituirá un importante precedente para estudios aplicados a la tecnología de tratamiento de agua residual.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Sintetizar y modificar zeolitas tipo A (LTA) y tipo X (FAU) para evaluar la adsorción de fosfatos a partir de soluciones acuosas.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar zeolitas tipo X y tipo A.
- Modificar las zeolitas tipo A y tipo X a la forma de hierro mediante intercambio iónico.
- Caracterizar fisicoquímicamente la zeolita sintética y en su forma modificada.
- Evaluar la capacidad de adsorción de fosfatos.
- Verificar la cinética de adsorción de fosfatos.
- Determinar las especies de fósforo existentes en las zeolitas saturadas.
- Evaluar la capacidad de regeneración del adsorbente.

HIPÓTESIS

H₀: La velocidad de agitación y la cantidad de material no influyen en la capacidad de adsorción de fosfatos.

H₁: La velocidad de agitación y la cantidad de material influyen en la capacidad de adsorción de fosfatos.

CAPÍTULO I
MARCO TEÓRICO

1.1. Fósforo.

1.1.1. Fósforo en la naturaleza.

El fósforo (P) se caracteriza por ser un elemento inusual debido a que por su reactividad no se encuentra en forma elemental en la naturaleza. A diferencia de otros elementos como el C, H, O y N, este no tiene una fase gaseosa y no puede liberarse a la atmósfera. El fósforo es la base de la vida en la tierra, se encuentra en los huesos, dientes, ADN, ARN, etc. Los animales lo obtienen de las plantas, y las plantas del suelo, estas últimas requieren fósforo para el crecimiento celular, la formación de frutos y semillas. Si bien el fósforo es muy abundante en la naturaleza,¹ con más de 300 billones de toneladas.² Este es uno de los nutrientes menos biodisponibles para las plantas, ya que sólo pueden absorber la forma inorgánica soluble de fósforo conocida como ortofosfato.¹

El 95 % proviene principalmente de roca que contiene apatita rica en fósforo,³ las reservas más importantes se encuentran en Marruecos y Perú. La producción mundial de roca fosfórica fue de 223 millones de toneladas en el 2015, y las principales reservas de roca fosfórica, se encuentran como fosforitos marinos sedimentarios, principalmente en: Norte de África, China, Medio Oriente y Estados Unidos.²

1.1.2. Escases del fósforo: Un problema del siglo XXI.

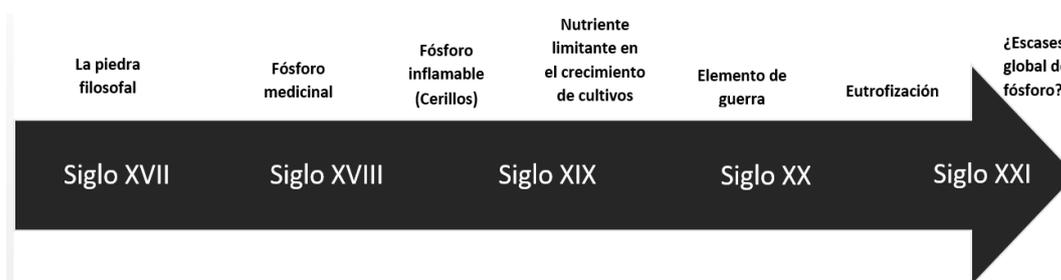


Figura 1. Evolución del fosforo: De piedra filosofal a escases global

Fuente: Adaptación de Cordell⁴

Elaboración: Autores

Como podemos observar en la Figura 1, en los últimos siglos, la escasez global de fósforo ha pasado de ser un tema que casi nunca se menciona, a uno que se discute cada vez más, siempre existirá una demanda de fósforo en mayor o menor medida porque no hay sustituto para este elemento. Las fuentes más accesibles y de alta calidad ya fueron extraídas en primer lugar, y hoy en día quedan reservas de menor grado que son más difíciles de acceder, están contaminadas con más metales pesados y contienen menores concentraciones de fósforo.⁴

La escases del P, puede derivarse en un problema sin precedentes, ya que a diferencia de la energía de combustibles fósiles, no existe ningún sustituto biológico o tecnológico para dicho elemento; lo cual afectaría significativamente la seguridad alimentaria. Por cuanto en el futuro existirán limitaciones en la producción de alimentos, que comenzarán cuando el costo de los fertilizantes a base de fósforo aumente; y al ser menor la oferta que la demanda los más afectados serán los países que no tienen reservas minerales, países que están políticamente en conflicto con los exportadores de fertilizantes y los países pobres.⁵ A pesar de que la discusión sobre el agotamiento de este elemento empezó a partir de 1850, no es hasta el 2007 que, pasando la crisis financiera mundial, empieza la preocupación por el agotamiento de la roca fosfórica, que como es de conocimiento es la única fuente natural de fosfato, dándole un pronóstico de producción máxima para el 2035.⁶

Según Cordell and Neset ⁷, existen cinco áreas marcadas en las que la escasez del fósforo es latente, las cuales son:

- a) Física, debido al poco acceso que se tiene a las minas de roca fosfórica.
- b) Económica, que hace referencia a la falta de recursos económicos de quienes necesitan de este elemento para subsistir.
- c) Gerencial, que habla de la inconsciencia y desperdicio que se le da al fósforo en la industria.
- d) Institucional, que se da por la falta de organismos que den bastimento para todas las industrias del fósforo.
- e) Geopolítica, que es básicamente la física con la diferencia que las restricciones se dan por consorcios políticos.

1.1.3. Contaminación por fósforo.

Los costos ambientales de la explotación de roca fosfórica van desde la mina a toda la cadena alimenticia. Estos incluyen:

- a) Generación de fosfoyeso que es un subproducto radioactivo por la presencia de metales pesados, como el cadmio que es tóxico para los suelos y los seres humanos.
- b) Energía requerida tanto para la extracción y procesamiento de la roca fosfática en fertilizantes, así como para el transporte del fósforo de la mina a la puerta de la granja.
- c) La fuga en la agricultura que conduce a graves problemas de eutrofización.⁴

1.2. Eutrofización.



Figura 2. Eutrofización en la sede olímpica de vela en China

Fuente: Conley, et al. ⁸

Elaboración: Conley, et al. ⁸

La eutrofización es el crecimiento descontrolado de algas, como resultado de la acumulación de microorganismos que crecen debido a la sobrecarga de nutrientes en el agua. Este proceso reduce el oxígeno disuelto presente en el agua volviéndola anóxica y causando el deterioro de la calidad de este líquido vital, al cual aún no se le ha encontrado un sustituto. El fitoplancton, como se ha denominado a estas algas se sitúan en la superficie de los efluentes según se puede evidenciar en la Figura 2, lo cual impide el paso de luz solar e interrumpe así el proceso de la fotosíntesis.⁹

1.2.1. Eutrofización natural.

Es aquella, en la que para que exista concentración de nutrientes no interviene la mano del hombre, entre las principales causas encontramos sequías, derrumbes, lluvia después de incendios y deposición de sedimentos por inundación.¹⁰

1.2.2. Eutrofización cultural.

En el diccionario de hidrología y ciencias afines, De la Lanza-Espino ¹¹, definen a la eutrofización cultural como una alteración de nivel trófico debida a actividades humanas. Entre las posibles causas tenemos la contaminación por el uso excesivo de fertilizantes; la incineración principalmente de desechos, emanando así gases a la atmósfera y finalmente la tala indiscriminada de árboles, ya que al no tener el suelo una barrera que proteja los nutrientes que contiene, es más fácil para la escorrentía llevarlos hasta desembocar en vertientes de agua.¹²

1.2.3. Indicadores de eutrofización.

Existen diferentes especies que pueden ser usadas como indicadores, permitiendo a simple vista saber cuan eutrofizado está un cuerpo de agua. Si bien los indicadores tienen potencial para dar información sobre la evaluación de la eutrofización, no se puede emplear una sola especie como indicador, debido a la variación de respuesta de los ecosistemas al aumento de nutrientes,¹³ en la Tabla 1 se citan algunas especies usadas en diferentes sitios para cumplir este propósito.

Tabla 1. Especies usadas como indicadores de eutrofización en diferentes partes del mundo.

Especie	Lugar
Algas planctónicas ¹⁴	Norte del mar Báltico
Zócaloplancton (crustáceos y rotíferos) ¹⁵	Michigan
Quistes Dinoflagelados ¹⁶	Oslofjord, Noruega
<i>Aeromonas hydrophila</i> ¹⁷	Colombia
Macrofitas ¹⁸	Lagos de Europa

Fuente: Toming and Jaanus ¹⁴; Gannon and Stemberger ¹⁵; Dale, Thorsen and Fjellsa ¹⁶; Canosa and Pinilla ¹⁷; Penning, Mjelde, Dudley, Hellsten, Hanganu, Kolada, van den Berg, Poikane, Phillips and Willby ¹⁸

Elaboración: Autores.

1.3. Tecnologías existentes para la recuperación de fosfatos de aguas residuales.

1.3.1. Precipitación química.

Es la técnica más usada e investigada para la recuperación de fosfatos presente en las aguas residuales. Se basa específicamente en la adición de una sal metálica al agua para formar precipitados con el fósforo presente. Este proceso tiene lugar en condiciones controladas como el pH, la relación molar sal:fosfato y nivel de sobresaturación. Los productos finales convencionalmente obtenidos son: estruvita $(\text{NH}_4)\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, fosfato de calcio $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, hidroxiapatita $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, entre otros. Cabe recalcar que para la recuperación de fósforo, los precipitados más importantes son los de fosfatos inorgánicos de calcio y magnesio, dado que pueden ser utilizados en forma concentrada como fertilizante.^{19, 20}

1.3.2. Oxidación en agua supercrítica.

Es una tecnología avanzada que permite la eliminación de sustancias orgánicas e inorgánicas químicamente estables, que se encuentran en una amplia gama de desechos. Se lleva a cabo a temperatura y presión por encima del punto crítico del agua pura, 374 °C y 22,1 MPa. A estas condiciones el agua muestra propiedades físico-químicas únicas que la convierten en un medio de reacción eficaz para la oxidación de compuestos orgánicos e inorgánicos, obteniendo tasas de reacción elevadas y productos no dañinos.²¹ Es muy exotérmica lo que le permite ser sostenible, lamentablemente aún existe un gran desafío en términos de diseño, ya que ha presentado algunos problemas como: corrosión y taponamiento de tuberías debido a la formación de sales.²²

1.3.3. Ósmosis Inversa.

Es un tratamiento en el cual el disolvente de una solución pasa a través de una membrana semipermeable, mientras los otros componentes o solutos no pueden atravesarla. Se usan principalmente dos tipos básicos de membrana:

- a) Membranas de acetato de celulosa, que se usan en aguas cloradas y resisten la oxidación.
- b) Membranas de poliamida, resistentes a variaciones de pH, pero sensibles al cloro residual.²³

Esta técnica permite la remoción de N, P e iones metálicos de las aguas residuales, ya que éstos se agrupan en la corriente de concentrado que no pasa a través de la membrana, comúnmente se usa en la industria para obtener agua que se reutilizará en los procesos de fabricación.²⁴

1.3.4. Adsorción.

Es un proceso fisicoquímico en el que el soluto es separado de una solución y es concentrado en la superficie de un sólido, hasta llegar a un equilibrio dinámico en el que hay una distribución bien definida de soluto entre la fase gaseosa o líquida y la fase sólida.²⁵ Parte importante de esta tecnología es el sólido o adsorbente, mismo que debe cumplir con algunos parámetros, como por ejemplo:

- a) Tener un volumen interno lo suficientemente accesible para atrapar el soluto presente en el fluido.
- b) Buenas propiedades mecánicas y cinéticas.

c) Debe ser posible llevar a cabo su regeneración sin mermar sus propiedades mecánicas y de adsorción.

Se pueden distinguir dos grandes grupos de adsorbentes: los primeros son aquellos que contienen redes complejas interconectadas con macro, meso y microporos como el carbón activado, alúmina y sílica gel; y el segundo los zeolíticos, los cuales están comprendidos en este estudio que se caracterizan porque tienen poros del mismo tamaño.²⁶

1.3.4.1. Isotermas de adsorción.

Una isoterma de adsorción relaciona la concentración de la fase fluida con la concentración de las partículas de adsorbente a una determinada temperatura.²⁷ Existen diferentes modelos de carácter termodinámico y semiempírico que permiten describir a las isotermas, entre los principales tenemos: Virial, Jaroniec, Prausnitz, Langmuir, Freundlich, etc.

Estos dos últimos serán objeto de estudio en esta investigación, y se describen a continuación:

1.3.4.1.1. Isoterma de Freundlich.

Este modelo semiempírico supone que existen intercambios entre las moléculas del adsorbato, y que existe una división exponencial de energías de adsorción. Esta fue la primera isoterma aplicada a sistema sólido-líquido que dio resultados satisfactorios debido a la fácil aplicación en modelos cinéticos.²⁸ Esta isoterma determina la existencia de un sinnúmero de sitios que adsorben simultáneamente con diferente energía de adsorción, y se le atribuye una adsorción de tipo física.²⁹

La ecuación (1) describe a esta isoterma:

$$Q_{eq} = K_F C_{eq}^{1/n} \quad (1)$$

Dónde: Q_{eq} ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) es la cantidad de soluto adsorbido por el sólido en el equilibrio, K_F es la constante de Freundlich relacionada con la capacidad de adsorción, $1/n$ es una constante menor a uno que está relacionada con la densidad de adsorción y C_{eq} ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) es la concentración de adsorbato en el equilibrio.³⁰

La forma lineal de la ecuación (1), da como resultado la ecuación (2):

$$\ln Q_{eq} = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_{eq} \quad (2)$$

En donde y es $\ln Q_{eq}$, x es $\ln C_{eq}$, m es $1/n$ y b es $\ln K_F$. Esta ecuación permite determinar de forma sencilla K_F , que vendría a ser el número de Napier (e) elevado al valor del intersección.³¹

1.3.4.1.2. *Isoterma de Langmuir.*

Es un modelo termodinámico, en el que se lleva a cabo la conjetura de que la máxima adsorción corresponde a la monocapa saturada, y no considera una distribución de energías sobre la superficie del material adsorbente. No toma en cuenta los fenómenos de migración superficial de las moléculas adsorbidas en el interior de los poros del adsorbente.²⁸ A diferencia de Freundlich, esta isoterma habla de una monocapa, es decir que el adsorbente tiene sitios específicos en donde se produce adsorción de tipo química.³²

La ecuación (3) describe a este modelo en su forma original:

$$Q_{eq} = \frac{Q_{max} K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (3)$$

Dónde: Q_{max} ($mg \cdot g^{-1}$) es la capacidad máxima de adsorción y K_L ($L \cdot mg^{-1}$) es una constante empírica que es una medida de la afinidad del adsorbato para el adsorbente.

En su forma lineal se puede reescribir a la ecuación (3) como la ecuación (4):

$$\frac{Q_{eq}}{C_{eq}} = \frac{C_{eq}}{Q_{max}} + \frac{1}{Q_{max} K_L} \quad (4)$$

Esta última nos da la posibilidad de determinar tanto la capacidad máxima de adsorción Q_{max} como la constante empírica K_L .³³

1.3.4.2. **Modelos Cinéticos de adsorción.**

1.3.4.2.1. *Modelo cinético pseudo-primer orden.*

Este es un modelo empleado para describir cinéticas que se dio a conocer a finales del siglo XIX por Lagergren.³⁴ Este modelo describe la cinética de adsorción de una

especie determinada en una partícula adsorbente mediante la ecuación (5), que es diferencial de primer orden:

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_1(Q_{eq} - Q_t) \quad (5)$$

Donde: Q_t es la concentración de la fase adsorbida de la especie, Q_{eq} es la concentración final de la fase adsorbida en el equilibrio con la fase fluida, t es el tiempo, y K_1 es la constante cinética expresada en s^{-1} .³⁵ Generalmente para estudios de adsorción se integra y se aplican algunas condiciones de contorno a la ecuación (5), quedando la ecuación (6).³⁶

$$\ln(Q_{eq} - Q_t) = \ln Q_{eq} - K_1 t \quad (6)$$

1.3.4.4.2. Modelo cinético pseudo- segundo orden.

Modelo cinético descubierto a finales de los 80's.³⁷ En este modelo no existe una interpretación física uniforme de la constante cinética. Se encuentra expresado por la ecuación diferencial (7), de segundo orden, donde K_2 se expresa en $g \cdot (mg \cdot s)^{-1}$:

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_2(Q_{eq} - Q_t)^2 \quad (7)$$

De igual manera que en el modelo de la cinética de pseudo-primer orden, a la ecuación (7) se la integra y se usan condiciones de contorno quedando expresada la ecuación (8):³⁸

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_{eq}^2} + \frac{t}{Q_{eq}} \quad (8)$$

1.3.4.4.3. Modelo de Elovich.

Permite describir la cinética de la quimisorción heterogénea en superficies sólidas. Ha sido muy utilizado para analizar la cinética de adsorción de contaminantes. Este modelo puede expresarse a través de la ecuación (9):

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (9)$$

Dónde: β ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) es la constante de adsorción y α ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) es la velocidad de sorción inicial.

Una gráfica de Q_t vs. $\ln(t)$ nos permitirá encontrar los valores de las constantes β y α .³⁹

1.3.4.4.4. *Modelo de difusión intraparticular.*

Este modelo considera que la adsorción se ve influenciada por la difusión convectiva del soluto en el adsorbente. Se representa a través de la ecuación (10):

$$Q_t = K_t t^{1/2} \quad (10)$$

Dónde: K_t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1/2}$), es la constante de velocidad de difusión intraparticular. Este parámetro se puede obtener al realizar una regresión lineal de Q_t vs. $t^{1/2}$, en la que K_t es la pendiente.^{40, 41}

1.4. Zeolitas.

1.4.4. Zeolitas naturales.

La palabra zeolita viene del griego “zeo” que significa hervir y “lithos” cuyo significado es piedra, por tanto se la conoce como la piedra que hierve. Su historia data a 1756 con el descubrimiento de una estilbita, la cual presentó protuberancias en cuanto se puso en contacto con el fuego. Las zeolitas son aluminosilicatos de metales alcalinos o alcalinos-terrosos, cuya estructura son redes cristalinas tridimensionales formadas por tetraedros de SiO_4 , AlO_4 , BO_4 , GeO_4 , FeO_4 , PO_4 ó CoO_4 cuyos vértices se juntan por átomos de oxígeno.^{42, 43}

1.4.4.4. *Disponibilidad de yacimientos en el Ecuador.*

En nuestro país existen yacimientos de zeolitas como clinoptilolita y heulandita, específicamente en los yacimientos del Parque Tecnológico ESPOL (BTZE), y yacimientos aledaños ubicados en la formación Cayo de la Provincia del Guayas.⁴⁴ Se evidencia también la presencia de zeolitas en el yacimiento León que forma parte de la región montañosa constituida por la Cordillera Chongón Colonche, ubicada en la costa del Pacífico.⁴⁵

1.4.5. Zeolitas sintéticas.

Las zeolitas sintéticas son aluminosilicatos nanoporosos cargados negativamente,⁴⁶ cuyo origen data a 1862 con la síntesis de levinita.⁴⁷ Estos tamices moleculares, mediante modificación química dan lugar a una sustitución isomórfica, en la que el silicio o aluminio presentes en la estructura, se sustituirían por cationes metálicos para compensar las cargas.⁴⁸

Las primeras zeolitas sintéticas fueron: X, Y y A que han sido introducidas rápidamente en la industria y sus principales aplicaciones son en adsorción, catálisis e intercambio iónico.⁴³

1.4.5.4. Zeolita A.

Es la primera zeolita sintética que se comercializó en el mundo como adsorbente, específicamente se produjo para eliminar impurezas de oxígeno en el argón en una planta de la Union Carbide. The Linde Group es la empresa que se encargó de la introducción de éstos adsorbentes industriales,⁴⁹ es por esto que en 1978 la Asociación Internacional de Zeolitas seleccionó las siglas LTA (Linde Type A) para identificarla. Se puede representar bajo la fórmula química: $\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] : 27 \text{H}_2\text{O}$. Presenta un diámetro de poro de 4.1 Å, y sus cristales son normalmente cúbicos.⁵⁰ Cabe recalcar que este diámetro es exclusivo para zeolitas tipo A cuyo catión es el sodio, ya que por ejemplo cuando el catión es el potasio, el diámetro es de 3 Å, mientras que cuando es calcio el diámetro es de 5 Å.⁵¹

Posee dos tipos de cavidades: pequeñas que son accesibles únicamente para las moléculas del agua y grandes que son accesibles para gases como Ar, O₂ y N₂. El volumen de su célula elemental es de 926 Å³.⁵²

Las relaciones de síntesis suelen encontrarse en los siguientes rangos: $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 2 - 5$, $\text{H}_2\text{O} / \text{Na}_2\text{O} = 10 - 100$ y $\text{Na}_2\text{O} / \text{SiO}_2 = 1.2 - 16$.⁵³ La estructura de esta zeolita se muestra en la Figura 3

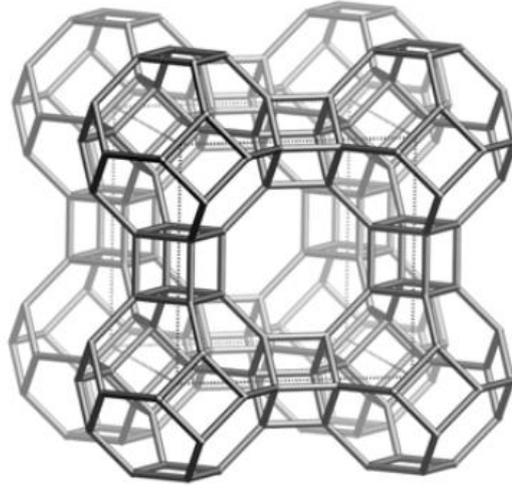


Figura 3. Estructura de una zeolita tipo A.
 Fuente: Baerlocher, McCusker and Olson ⁵⁰.
 Elaboración: Baerlocher, McCusker and Olson ⁵⁰

1.4.5.5. Zeolita X.

Fue sintetizada por primera vez por Milton y Breck, quienes la sintetizaron a menor temperatura y presión que cualquier otra síntesis de zeolitas realizada con anterioridad.⁴⁹ Es una zeolita de poro grande con el mismo marco estructural de una faujasita,⁵⁴ razón por la cual en 1978 la Asociación Internacional de Zeolitas identificó a este sólido bajo las siglas FAU (faujasita). La fórmula que la representa es: $\text{Na}_{86}\text{Al}_{86}\text{Si}_{106}\text{O}_{384} : w\text{H}_2\text{O}$ ($w \sim 260$), su diámetro de poro es de 7.4 \AA .⁵⁰

En este tipo de zeolita la mayoría de los adsorbatos, excepto el agua, llenan solamente las cavidades grandes de la zeolita. El volumen de cada espacio hueco dentro de la zeolita X es de 822 \AA^3 . Su volumen de célula elemental es de 7832 \AA^3 .⁵² Sobre su relación Si/Al, podemos acotar que depende básicamente de la concentración de NaOH, es decir, si se usa NaOH por debajo de dos mol NaOH / litro, esto hará que aparezca zeolita tipo GIS, pero si se utiliza NaOH por encima de tres mol NaOH / litro aparecerá sodalita.⁵⁵

Las relaciones de síntesis suelen encontrarse en los siguientes rangos: $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 2 - 20$, $\text{Na}_2\text{O} / \text{SiO}_2 = 1 - 4$ y $\text{H}_2\text{O} / \text{Na}_2\text{O} = 20 - 70$.⁵⁶ La estructura de esta zeolita se muestra en la Figura 4

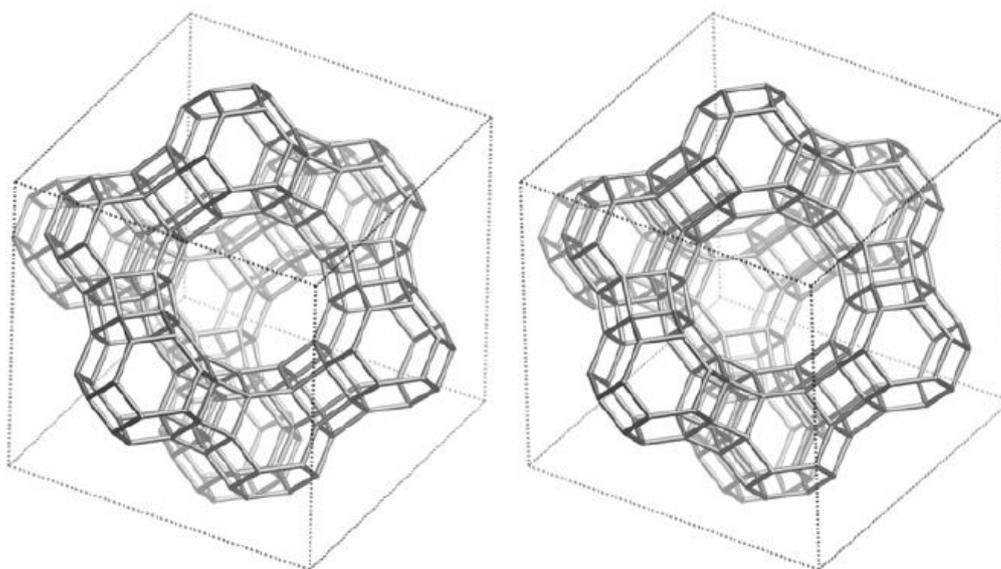


Figura 4. Estructura de un zeolita tipo X
 Fuente: Baerlocher, McCusker and Olson ⁵⁰
 Elaboración: Baerlocher, McCusker and Olson ⁵⁰

1.4.6. Zeolitas naturales versus Zeolitas sintéticas.

Para realizar una determinada aplicación en la que se vea involucrado el uso de zeolitas, debemos primero elegir si se usará zeolitas naturales o en su defecto zeolitas sintéticas, esto depende principalmente de factores como: disponibilidad, pureza requerida, costo, y propiedades. En la Tabla 2 se realiza una comparación entre ambas zeolitas en función de los factores antes mencionados.

Tabla 2. Comparación entre zeolitas naturales y zeolitas sintéticas.

Zeolitas naturales	Zeolitas Sintéticas
Se conocen 40 tipos diferentes de zeolita.	Se han sintetizado más de 150 tipo de zeolitas.
Pueden contener impurezas.	Se pueden fabricar zeolitas de estado puro y uniforme. ⁵⁷
Se procesan a partir de cuerpos de mineral naturales.	Se fabrican a partir de productos químicos.
Las zeolitas naturales como: clinoptilolita tienen una relación Si/Al de 5 a 1	Se puede obtener una relación de sílice a alúmina de 1 a 1
No se descomponen en un ambiente ligeramente ácido.	Se descomponen en un ambiente ligeramente ácido. ⁵⁸

Capacidad de adsorción de P bajas 0.5 – 2 mg P·g ⁻¹	Capacidad de adsorción de P más altas, por ejemplo para zeolitas con relación Si/Al entre 2.75 y 3.25 se reportan capacidades de adsorción de 15 mg P·g ⁻¹ y 31.3 mg P·g ⁻¹ para la misma zeolita activada con Al. ⁵⁹
Precios de menor orden de magnitud comparado con zeolitas sintéticas. Su precio fluctúa en el país entre: 0,17 \$·Kg ⁻¹ para aplicaciones agrícolas ⁶⁰ y 11.11 \$·Kg ⁻¹ para acuarios. ⁶¹	Precios de mayor orden de magnitud comparado con zeolitas naturales, por ejemplo el precio de la Fe-Beta zeolita esta entre \$42 a \$73 el kilo ⁶²

Fuente: COLO ⁵⁷; ZEO ⁵⁸; Wendling, Blomberg, Sarlin, Priha and Arnold ⁵⁹; JOGEGUEBA ⁶⁰, MASCOTAMODA ⁶¹; Shahbazi, Gonzalez-Olmos, Kopinke, Zarabadi-Poor and Georgi ⁶²

Elaboración: Autores.

1.4.7. Propiedades de las zeolitas

La estabilidad térmica nos indica la capacidad de mantener intacto el material cristalino, en una zeolita la estabilidad dependerá únicamente del contenido de sílice. Las de menor contenido presentarán valores cercanos a los 700 °C, son inestables en ácido, y presentan comportamiento hidrófilo. Las de mayor contenido resisten hasta 1300 °C, son hidrófobas y aunque muestran estabilidad en ácidos son inestables en soluciones básicas.⁶³ Es por las propiedades antes mencionadas, que hasta la actualidad se siguen presentando numerosos estudios que abre a las zeolitas más campo en la industria.

1.4.8. Aplicaciones de las zeolitas.

En la industria éstos materiales tienen diversos campos debido a las propiedades antes mencionadas, entre las principales aplicaciones tenemos: catálisis, intercambio iónico y adsorción, las cuales se describen en la Tabla 3.

Tabla 3. Principales aplicaciones de las zeolitas.

Aplicación	Descripción
Catálisis	Se usan como catalizadores en: Reacciones de oxidación de H ₂ S, hidrogenación de CO ₂ , aromatización de hidrocarburos C ₄ , síntesis de

	cinamato de etilo, conversión de metanol a gasolina. ^{64, 65}
Intercambio iónico	Remoción de Cs ⁺ y Sr ²⁺ , remoción de NH ₄ ⁺ de aguas residuales, acuicultura, remoción y recuperación de metales, constituyente en detergentes (Zeolitas A & X)
Adsorción	Secado de gas natural y de craqueo, remoción de CO ₂ , separación de O ₂ del aire, separación de olefinas, remoción de nutrientes en aguas residuales. ⁶⁴

Fuente: Flanigen⁶⁴; Galarneau, Di Renzo, Fajula and Vadrine⁶⁵

Elaboración: Autores.

1.4.9. Modificación de Zeolitas

La modificación se realiza para aumentar el área superficial y la carga catiónica, así como la formación de grupos funcionales que permiten aumentar la capacidad de adsorción de fosfatos.⁶⁶

Existen estudios en los que para mejorar la capacidad de remoción de fosfatos (aniones) de una zeolita sea esta natural o sintética, se puede incorporar a su estructura mediante impregnación óxidos de aluminio, hierro, lantano, etc. Esta técnica se realiza por que la superficie del material adsorbente en estado natural presenta cargas negativas, haciendo que la selectividad hacia fosfato sea poca o nula.⁶⁷

CAPÍTULO II
MATERIALES Y MÉTODOS.

2.1. Síntesis de zeolitas

2.1.1. Síntesis de zeolita tipo A.

La zeolita A se sintetizó mediante una adaptación del método hidrotermal a temperatura de 90 °C, con 178.5 gramos de solución de aluminato de sodio NaAlO_2 y 50 gramos de metasilicato de sodio noahidratado $\text{Na}_2\text{O}_3\text{Si}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, disuelto en 310 gramos de agua, empleando las relaciones:

$$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3} = 2 \quad \frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{SiO}_2} = 3 \quad \frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Na}_2\text{O}} = 40$$

El proceso inició cuando a la solución de metasilicato de sodio noahidratado, se agregó parcialmente con agitación y a condiciones normales una solución de aluminato de sodio. Posteriormente, se mantuvo en agitación por una hora en un agitador magnético Velp Scientifica, luego se colocó en una mufla Thermolyne a temperatura de 90 °C por cuatro horas para su cristalización. Se filtró al vacío y se lavó repetidamente el sólido hasta tener un pH neutro. Finalmente se lo dejó deshidratar en una estufa Pol-Eko a 90 °C hasta poder pulverizarlo.^{68, 68b}

2.1.2. Síntesis de zeolita tipo X.

Para la síntesis de zeolita faujasita tipo X, se usó el método hidrotermal, a través de las siguientes relaciones:

$$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3} = 4 \quad \frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{SiO}_2} = 2 \quad \frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Na}_2\text{O}} = 46$$

Se disolvió 55.5 gramos de metasilicato de sodio noahidratado en 222 gramos de agua para formar la solución de silicato de sodio, mismo que es colocado en un recipiente plástico en el que se realiza la preparación. Se agregó 99 gramos de solución de aluminato de sodio de forma controlada a temperatura ambiente bajo agitación, a fin de mantener una mezcla homogénea. Posteriormente, se mantuvo en agitación por una hora empleando un agitador magnético Velp Scientifica, para luego someter la mezcla a envejecimiento a temperatura ambiente por veinte y cuatro horas. El recipiente cerrado se mantuvo a temperatura constante de 90 °C por ocho horas en una mufla Thermolyne. Una vez concluido el tiempo de cristalización se filtró al vacío. El sólido resultante fue lavado con agua destilada para eliminar el exceso de NaOH, hasta registrar un pH entre 7 y 8, finalmente se secó a 90 °C en una estufa Pol-Eko.⁶⁹

2.2. Modificación de zeolita a la forma de Fe (III) mediante intercambio iónico.

Se empleó una adaptación del método usado por Jiménez-Cedillo MJ ⁷⁰. Para esto 30 g de zeolitas se trataron con 250 ml de una solución de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.1 mol L^{-1}) por un lapso de tres horas ajustando el pH a 7. Dicho procedimiento se realizó con una repetición en similares condiciones, refrescando la solución modificante. Finalmente, se lavó la muestra hasta no detectar la presencia de cloruros, y se procedió al secado de la zeolita modificada tipo A (LTA Fe^{3+}) y tipo X (FAU Fe^{3+}).

2.3. Caracterización fisicoquímica de zeolitas

2.3.1. Difracción de rayos X

Se empleó una muestra de zeolita sintética y modificada en un equipo difractor de rayos X D8 Advance marca Bruker. La muestra se leyó en el rango desde 4 hasta 50 en la escala del ángulo 2θ . Los resultados para ambas zeolitas se analizaron con el programa OriginPro 8, y se compararon con los patrones DRX simulados de la Asociación Internacional de Zeolitas.

2.3.2. Fluorescencia de rayos x

Se colocó una muestra de zeolita sintética y modificada en un equipo de fluorescencia S1-turbosd Hand-held XRF Analyser de Bruker, con la finalidad de obtener los porcentajes de óxidos que conformaban cada muestra.

2.3.3. Microscopia de barrido electrónico

Se introdujo una muestra de zeolita sintética y modificada en un equipo de microscopia de barrido electrónico de emisiones de campo JEOL JSM-7001F, mismo que estaba acoplado a un sistema de espectroscopia de energía dispersiva Oxford Instruments X-Max, a fin de visualizar la morfología de los sólidos.

2.3.4. Punto de carga cero

A una masa de 0.1 g de zeolita sintética y modificada se llevó a agitación con 25 mL de solución electrolítica (agua, 0.01 M y 0.05 M NaCl) ajustadas en un intervalo de pH de 2 a 11. Se empleó un agitador rotatorio Heidolph para llevar al equilibrio que se consideró se alcanza en veinte y cuatro horas. Al final se centrifugó la suspensión a 1188 rpm por diez minutos en una centrífuga Sigma y se midió el pH final en el sobrenadante con un pH-metro OAKTON pH 700.⁷¹ Con lo cual se determina las propiedades ácido-base de los materiales utilizados en el estudio.

2.4. Evaluación de la capacidad de adsorción de fosfatos

2.4.1. Optimización de condiciones experimentales

Se llevó a cabo un diseño experimental de tipo factorial 2^2 . En el cual se usó dos niveles de variación, con 2 variables independientes (Tabla 4), como son la cantidad de zeolita y la velocidad de agitación; y la variable dependiente o de respuesta fue la capacidad de adsorción de fosfatos en la zeolita. Para todos los tratamientos se usó 25 mL de solución acuosa.

Tabla 4. Diseño factorial 2^2 para la optimización de las variables (Cantidad de zeolita y velocidad de agitación).

Factor	Nivel bajo	Nivel alto
Cantidad de zeolita (g)	0.25	0.50
Velocidad de agitación (rpm)	72	96

Fuente: Adaptado de Guaya, Valderrama, Farran, Armijos and Cortina⁴¹

Elaboración: Autores.

En la Tabla 5 se muestran los tratamientos realizados durante el diseño experimental.

Tabla 5. Número de tratamientos para la optimización de las variables (Cantidad de zeolita y velocidad de agitación).

Tratamiento	Cantidad de zeolita (g)	Velocidad de agitación (rpm)
1	0.25	72
2	0.25	96
3	0.50	72
4	0.50	96

Fuente: Adaptado de Guaya, Valderrama, Farran, Armijos and Cortina⁴¹

Elaboración: Autores.

2.4.2. Adsorción en función del pH.

Se llevó al equilibrio las zeolitas sintéticas y modificadas en 25 mL de una solución acuosa de NaH_2PO_4 ($25 \text{ mg L}^{-1} \cdot \text{PO}_4^{3-}$) en un intervalo de pH de 2 a 11, usando NaOH y HCl. Luego las suspensiones se separaron por centrifugación, filtrando el sobrenadante a través de un filtro de membrana de celulosa de $45 \mu\text{m}$. Se registró en las soluciones el pH así como concentración inicial y final de fosfato, para determinar la capacidad de adsorción con base en la ecuación (11):

$$Q_{eq} = \frac{(C_i - C_f)V}{m} \quad (11)$$

Dónde:

Q_{eq} ($\text{mg PO}_4^{3-} \cdot \text{g}^{-1}$) es la cantidad de fosfato adsorbido por la zeolita en el equilibrio, C_i y C_f ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) son la concentración inicial y final de la solución, respectivamente, V (L) es el volumen de la solución y m (g) es la masa de zeolita usada.³⁰

2.4.3. Adsorción de fosfatos en el equilibrio

Se sometió al equilibrio las zeolitas con 25 mL de solución acuosa de fosfatos en un rango de concentración que va desde 10 a 2000 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de PO_4^{3-} con pH 7.5. Finalmente, en el sobrenadante se registró el pH así como las concentraciones inicial y final para determinar la capacidad de adsorción según la ecuación (11), y ajustar estos datos a las ecuaciones de Freundlich (2) y Langmuir (4).

2.4.4. Cinética de adsorción de fosfatos

Una cantidad determinada de zeolitas modificadas se puso en contacto con 250 mL de una solución de 25 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de fosfato a pH 7.5. Con lo cual a intervalos de tiempo establecidos desde los treinta segundos hasta las veinte y cuatro horas, se tomó alícuotas de 5 mL. Así posteriormente al filtrado de las soluciones se le registró el pH y la concentración de fosfatos para finalmente ajustar los datos a los modelos de pseudo-primer orden (6), pseudo-segundo orden (8), Elovich (9) y difusión intraparticular (10).⁷²

2.5. Fraccionamiento del fósforo

Las zeolitas modificadas se llevaron al equilibrio con una solución de 25 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de fosfato hasta alcanzar el equilibrio; seguidamente se filtró la solución analizando el sobrenadante, y el sólido resultante fue lavado y secado. Para determinar la fracción de fósforo débilmente unida a la estructura, a la muestra cargada se realizaron dos extracciones consecutivas con 20 mL de NH_4Cl (1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ y pH 7). La fracción de fósforo unida al hierro y aluminio se determinó con dos extracciones consecutivas con 20 mL de una solución de NaOH (0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), seguido de una extracción con NaCl (1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$); el fósforo unido al sodio y a los metales alcalinotérreos tuvo lugar con dos extracciones consecutivas de HCl (0.5 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$). Finalmente el fósforo residual se calculó mediante un balance de materia entre el fósforo adsorbido y las fracciones extraídas previamente.⁷³ En todas las fracciones extraídas se registró el pH así como

las concentraciones de fósforo para determinar la capacidad de desorción en $\text{mg P} \cdot \text{g}^{-1}$, a través de la ecuación (12):

$$Q_{des} = \frac{C_f * V}{m} \quad (12)$$

2.6. Regeneración del adsorbente

Se realizó la adsorción de fosfatos al equilibrio empleando las zeolitas modificadas en 25 mL de solución de fosfato ($25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$). Posteriormente, se procedió con el filtrado, lavado y secado de estas muestras de zeolitas saturadas, cuya capacidad de adsorción previamente se conoce. La desorción consistió en equilibrar las zeolitas saturadas con fosfatos en 10 mL de solución de NaHCO_3 ($0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ y pH 8.5).⁴¹ Finalmente en la solución resultante se registró el pH así como las concentraciones de fósforo para determinar la capacidad de desorción (12), y su porcentaje mediante la ecuación (13):

$$\%_{des} = \frac{Q_{des}}{Q_e} * 100 \quad (13)$$

2.7. Métodos analíticos

Se emplearon los métodos descritos por la Asociación Americana de Salud Publica en Métodos Estándar para el Análisis de Agua y Agua Residual ⁷⁴ para la determinación de los diferentes iones.

2.7.1. Determinación de fosfatos

Se determinó la concentración de fosfatos en las diferentes soluciones a través del método colorimétrico del ácido vanadomolybdofosfórico 4500-P C, utilizando un espectrofotómetro Jenway 7305 a una longitud de onda de 420 nm. (Anexo 1).

2.7.2. Determinación de cloruros

Se determinó la concentración de cloruros a través del método argentométrico 4500-Cl B, usando como titulante nitrato de plata y cromato de potasio como indicador. (Anexo 2).

CAPÍTULO III
RESULTADOS Y DISCUSIONES.

3.1. Síntesis de Zeolitas

En la Tabla 6 se muestran las cantidades de zeolitas obtenidas luego del proceso de síntesis, así como los rendimientos obtenidos a partir de la fuente de silicio.

Tabla 6. Cantidad de zeolitas obtenidas

Zeolita	Peso (g)	Rendimiento (g zeolita·g Na₂O₃Si·9H₂O⁻¹)
LTA	55	0.55
FAU-X	52	0.47

Fuente: Autores

Elaboración: Autores

3.2. Capacidad de adsorción de fosfato posterior a la modificación de zeolitas

En la Tabla 7, se muestra un porcentaje de incremento en la capacidad de adsorción del 67 % para la zeolita LTA y 75 % para la zeolita FAU, demostrando por que se llevó a cabo la modificación de ambos sólidos.

Tabla 7. Comparación de la Q_e de zeolitas LTA y FAU sin modificar y modificada Fe^{3+} a $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Zeolita	Q_e (mg-P · g⁻¹) sin modificar	Q_e (mg-P · g⁻¹) modificada
LTA	0.3	0.9
FAU	0.2	0.8

Fuente: Autores

Elaboración: Autores

3.3. Caracterización fisicoquímica de zeolitas

3.3.1. Difracción de rayos X

Como se puede observar en la Figura 5, los picos característicos entre la zeolita tipo A sintetizada y los de la zeolita modificada, se desvían muy poco o casi nada de los picos característicos del difractograma presentado en Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites⁷⁵ (Anexo 3) disponible en la Asociación Internacional de Zeolitas. En la Tabla 8 mediante la desviación estándar se evidencia que efectivamente se logró sintetizar el material en las condiciones establecidas y que el sólido tras ser modificado a la forma de Fe^{3+} no ha perdido su carácter zeolítico.

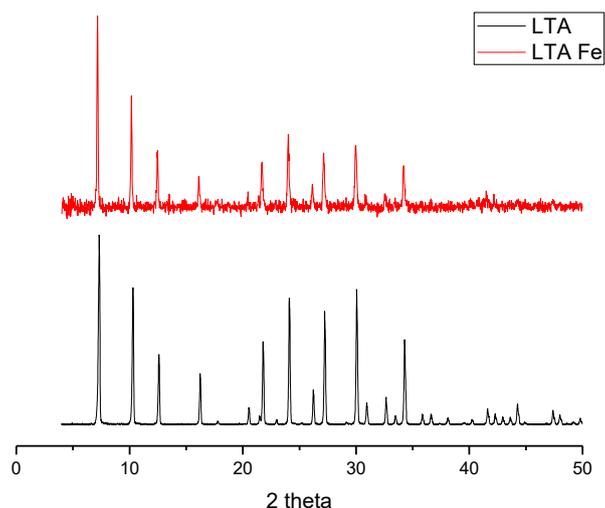


Figura 5. Difractogramas de zeolita LTA y LTA Fe³⁺.
Fuente: X D8 Advance Bruker
Elaboración: Autores

Tabla 8. Desviación estándar entre picos característicos de zeolita LTA

2θ LTA – IZA*	2θ LTA	2θ LTA Fe ³⁺	Desviación estándar
7.20	7.22	7.17	0.03
10.19	10.21	10.16	0.03
12.49	12.48	12.48	0.01
16.14	16.12	16.12	0.01
21.72	21.67	21.69	0.03
24.04	23.99	24.01	0.03
27.18	27.12	27.12	0.04
30.01	29.95	29.95	0.04
34.26	34.19	34.19	0.04

Fuente: *Treacy and Higgins⁷⁵
Elaboración: Autores

Analizando la Figura 6, los picos característicos de la zeolita tipo X sintetizada y modificada, se desvían muy poco de los picos característicos del difractograma presentado en Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites⁷⁵ (Anexo 3). En la Tabla 9 se evidencia que al igual que en la zeolita LTA la desviación no es considerable, siendo los puntos que más varían: 30.93 respecto a 31.15 y 30.99; y 31.95 frente a 32.59 y 32.07.

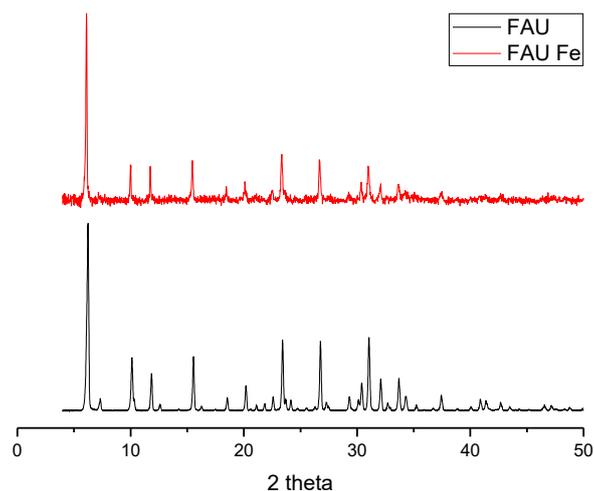


Figura 6. Difractogramas de zeolita FAU y FAU Fe³⁺.
Fuente: X D8 Advance Bruker
Elaboración: Autores

Tabla 9. Desviación estándar entre picos característicos de zeolita FAU

2θ FAU – IZA*	2θ FAU	2θ FAU Fe ³⁺	Desviación Estándar
6.12	6.13	6.11	0.01
10	9.98	10.02	0.02
11.73	11.72	11.74	0.01
15.43	15.41	15.47	0.03
18.42	18.36	18.44	0.04
20.07	20.04	20.08	0.02
23.31	23.29	23.35	0.03
26.65	26.63	26.67	0.02
30.3	30.25	30.35	0.05
31.15	30.93	30.99	0.11
32.59	31.95	32.07	0.34
33.59	33.57	33.65	0.04

Fuente: *Treacy and Higgins⁷⁵
Elaboración: Autores

En la zeolita FAU se observó un pico de DRX a 7.22 grados 2θ con baja intensidad, indicando la presencia de zeolita A, en baja proporción. Cabe mencionar que es normal que tras la síntesis aparezca este pico de baja intensidad, el cual es considerado como una impureza, debido a que, según se reporta en un estudio previo, la región de síntesis de la zeolita X está dentro de la región de formación de zeolita A, tal como podemos observar en la Figura 7.

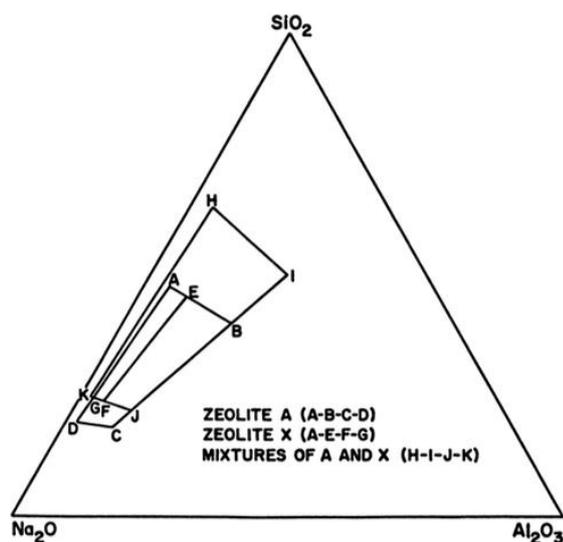


Figura 7. Rangos de síntesis de zeolitas A & X.
Fuente: Kostínko⁷⁶
Elaboración: Kostínko⁷⁶

3.3.2. Fluorescencia de rayos X

En la Tabla 10 se muestran los resultados del análisis de fluorescencia de la zeolita LTA y FAU sin ser modificadas y modificadas a la forma de Fe³⁺.

Tabla 10. Composición química de la zeolita LTA y FAU

Tipo de Óxido	LTA (%)	LTA-Fe ³⁺ (%)	FAU (%)	FAU-Fe ³⁺ (%)
Al ₂ O ₃	23.6	26.1	19.6	25.0
SiO ₂	31.4	31.1	31.1	34.5
Fe ₂ O ₃	0.02	12.9	0.02	15.8
P ₂ O ₅	0.00	0.00	0.00	0.00
MnO	0.03	0.09	0.03	0.10

Fuente: S1-turbosd Hand-held XRF Analyser Bruker.
Elaboración: Autores.

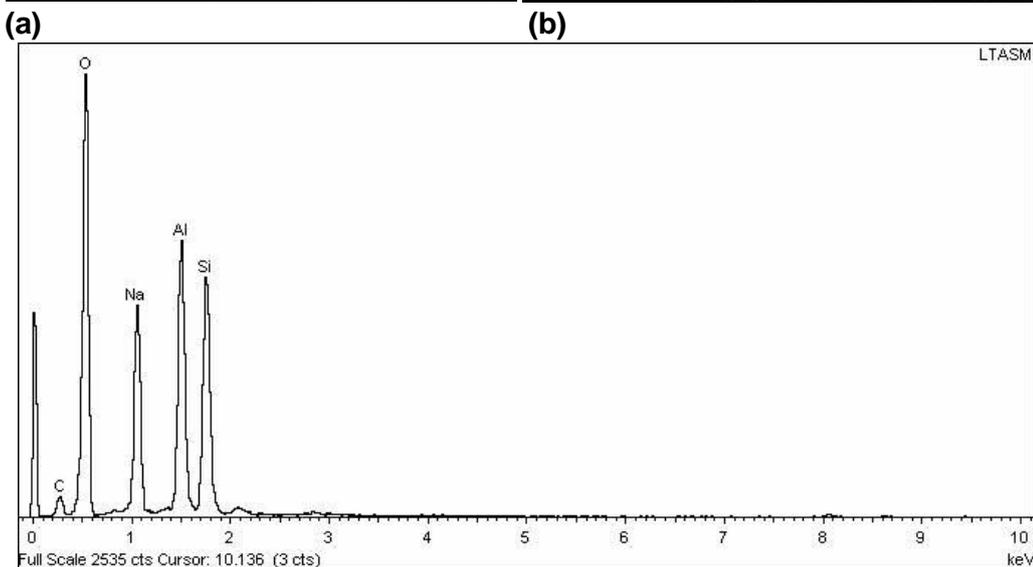
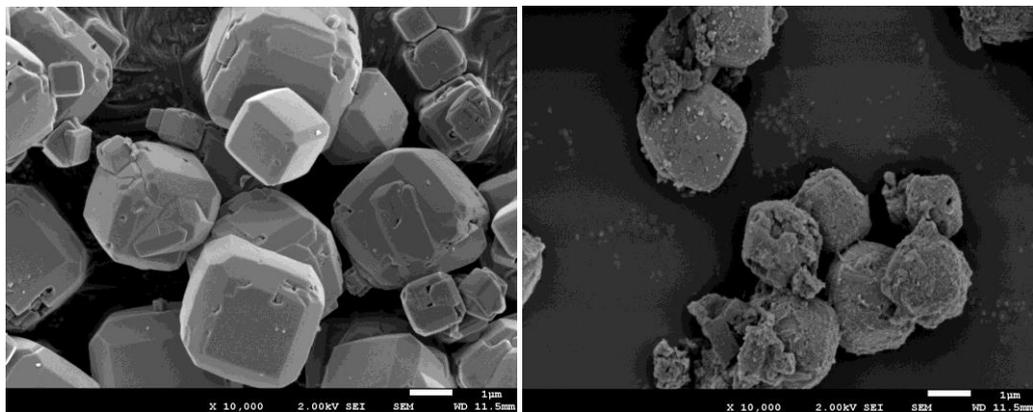
En la zeolita sintetizada se observa que la mayor cantidad de óxidos presentes son los de silicio y aluminio, esto se debe a que son los componentes de formación de la misma. Al modificarla con FeCl₃·6H₂O, la cantidad de Fe₂O₃ aumenta considerablemente en un 12.88 % en LTA y 15.48% en FAU.

3.3.4. Microscopia de barrido electrónico SEM.

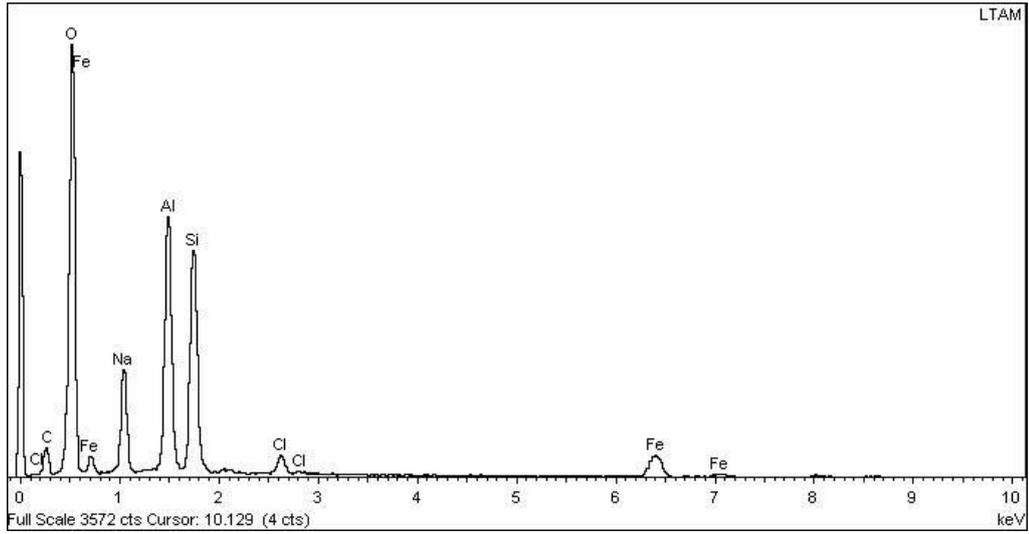
Como podemos observar en la Figura 8 el sólido sin modificar presenta una morfología constituida por cristales cúbicos, característicos de la zeolita A, así como lo menciona Baerlocher en su trabajo Atlas of Zeolites Framework Types.⁵⁰ En la Figura 9 el

material sintetizado muestra cristales cúbicos superpuestos, característicos de la zeolita X.

Se observa que luego de la modificación, en los cristales existe la presencia de precipitados de hierro, mismos que cubren la estructura de la zeolita. Los espectros de las zeolitas sintéticas en su estado original muestran que la composición de los materiales están formados de Si, Na, Al y O, como elementos principales; mientras que tras la modificación se incorporan elementos como el Fe y Cl. Si bien los sólidos fueron lavados en repetidas ocasiones a fin de eliminar cloruros, comprobándose su ausencia a través del método argentométrico (Anexo 2), la presencia de Cl^- se debe a que la modificación se realizó con una solución de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, en el que existe la presencia de complejos Fe-Cl como FeCl_2^+ y FeCl_2^+ , mismos que a través de una reacción se intercambian con el sodio presente en la estructura desplazándolo.⁷⁷



(c)

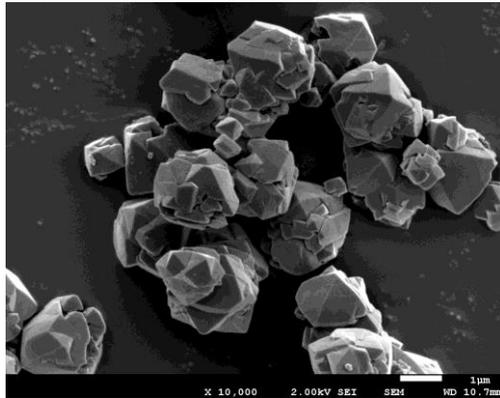


(d)

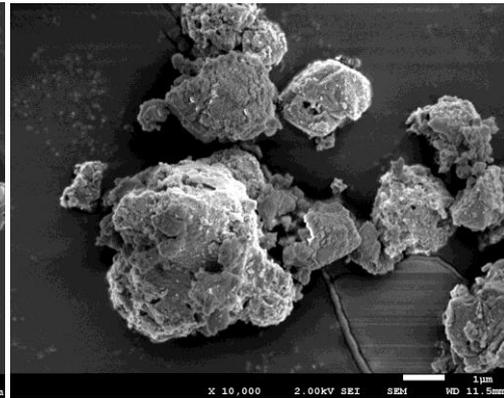
Figura 8. SEM-EDS de zeolita A (a) Zeolita sin modificar; (b) Zeolita modificada; (c) Espectro de zeolita sin modificar; (d) Espectro de zeolita modificada.

Fuente: JEOL JSM-7001F.

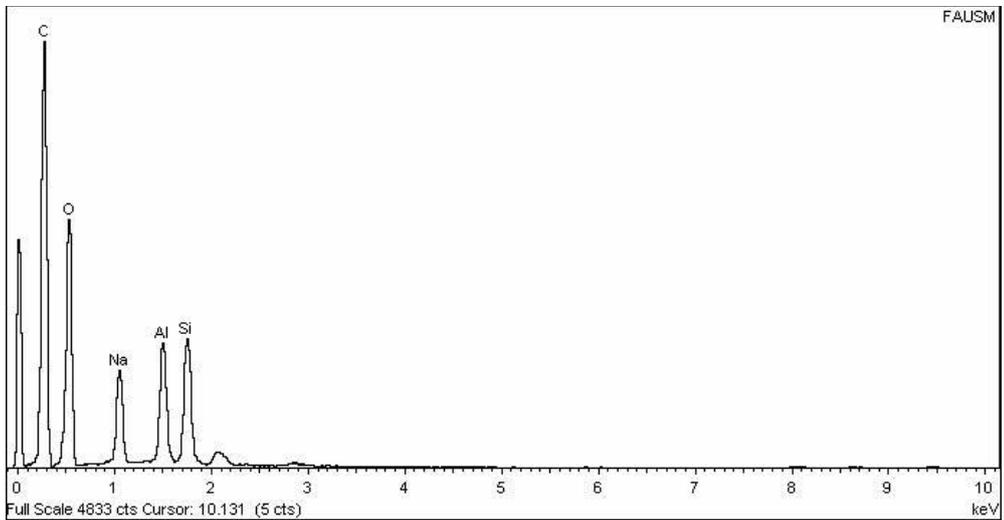
Elaboración: JEOL JSM-7001F.



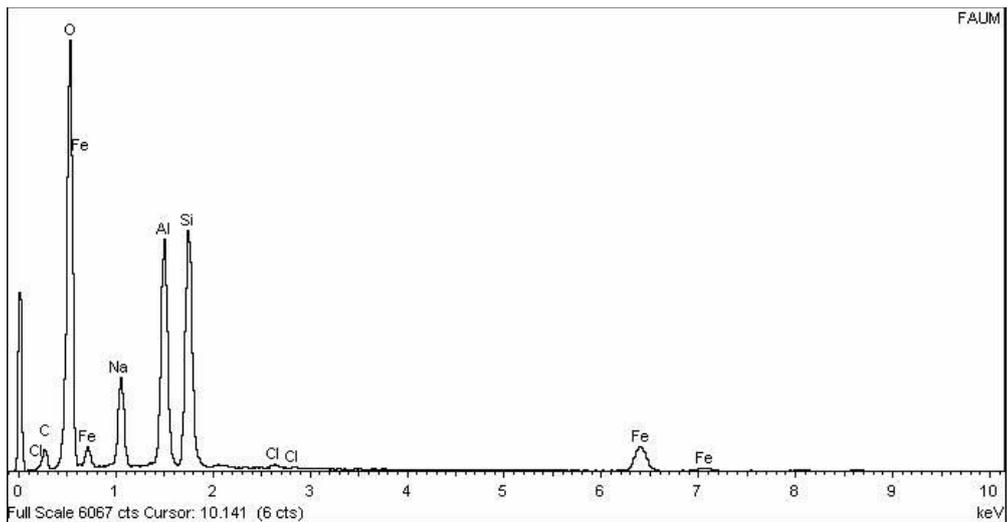
(a)



(b)



(c)

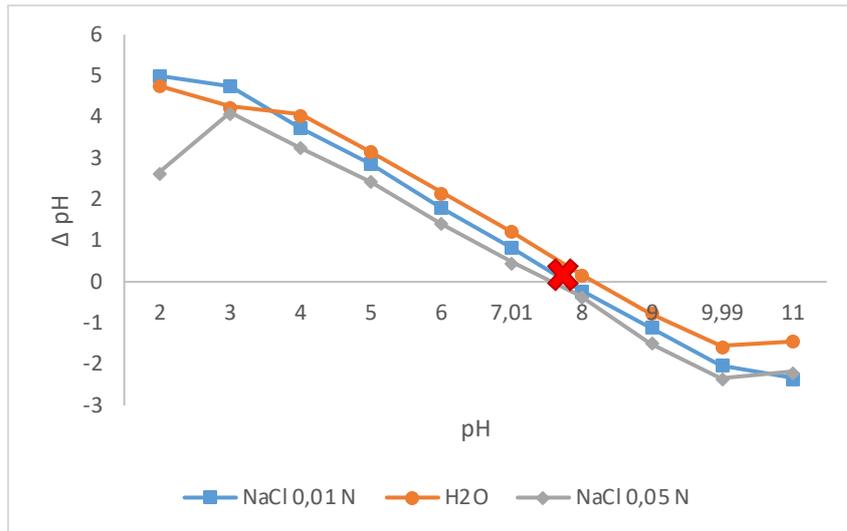


(d)

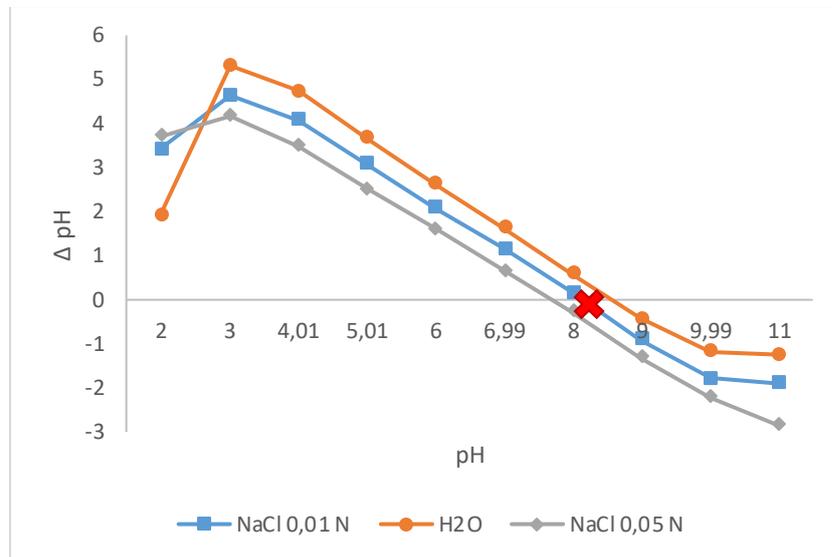
Figura 9. SEM-EDS de zeolita X (a) Zeolita sin modificar; (b) Zeolita modificada; (c) Espectro de zeolita sin modificar; (d) Espectro de zeolita modificada.
Fuente: JEOL JSM-7001F.
Elaboración: JEOL JSM-7001F.

3.3.5. Punto de carga cero

El punto de carga cero reportado de la zeolita A se obtuvo a pH 7.9, mientras que el de la zeolita X, fue pH 8.2 como se muestra en la Figura 10. Los valores se asemejan a los reportados por Bonaccorsi, et al.⁷⁸ quienes recalcan que las zeolitas sintetizadas a partir de aluminio y silicio suelen tener un punto de carga cero ubicado entre pH 8 y pH 9 aproximadamente.



(a)



(b)

Figura 10. Propiedades ácido base (a) LTA-Fe³⁺; (b) FAU-Fe³⁺
Fuente: Autores
Elaboración: Autores

3.4. Diseño experimental y análisis estadístico

Previo a realizar los ensayos de adsorción se llevó a cabo el diseño factorial 2², cuyos resultados se muestran en la Tabla 11. Aquí podemos evidenciar que la velocidad de agitación no incide en el proceso de adsorción de fosfatos en ambas zeolitas. En cuanto a la masa, se puede observar que en ambos casos la capacidad de adsorción mejora con el nivel más bajo de masa; es así que, se obtuvo resultados de 1.1 mg-P·g⁻¹ para la zeolita LTA y 0.8 mg-P·g⁻¹ para la zeolita FAU, cantidades que aunque no varían con las diferentes velocidades se optó por la de menor magnitud para ahorrar energía.

Tabla 11. Resultados del diseño experimental 2² para las zeolitas LTA y FAU

Zeolita LTA				
Tratamiento	Masa de zeolita (g)	Velocidad de agitación (rpm)	Q _e (mg-P·g ⁻¹)	Desviación estándar
1	0.25	72	1.1	0.13
2	0.25	96	1.1	0.06
3	0.5	72	0.9	0.01
4	0.5	96	0.9	0.02
Zeolita FAU				
Tratamiento	Masa de zeolita (g)	Velocidad de agitación (rpm)	Q _e (mg-P·g ⁻¹)	Desviación estándar
1	0.25	72	0.8	0.00
2	0.25	96	0.8	0.02
3	0.5	72	0.6	0.01
4	0.5	96	0.6	0.04

Fuente: Autores.

Elaboración: Autores.

En la Figura 11 se puede evidenciar de mejor manera las capacidades de adsorción obtenidas en los diferentes tratamientos empleados en la parte experimental. Por su parte, en la Figura 12 se puede corroborar que contrario a la masa, la velocidad de agitación para ambos casos de estudio, afecta en menor medida la adsorción de fosfatos.

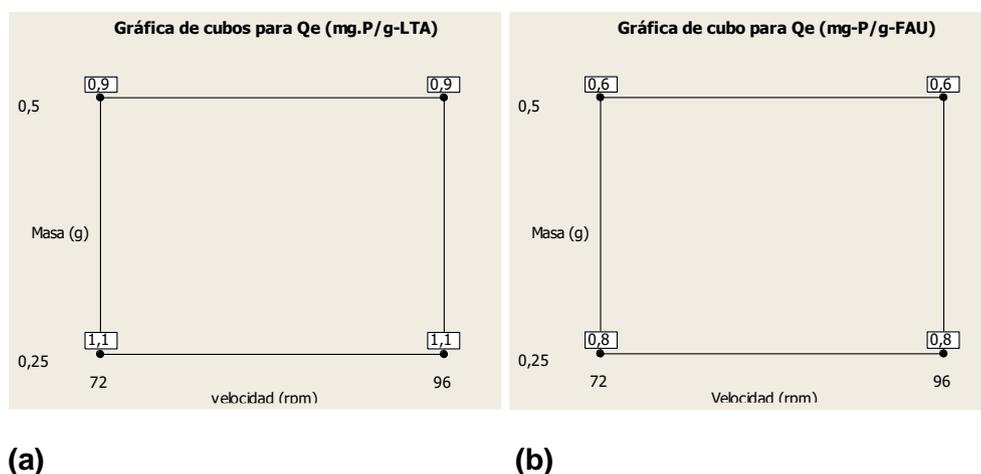


Figura 11. Gráfica de cubos de: (a) zeolita LTA y (b) Zeolita FAU

Fuente: Minitab14.

Elaboración: Minitab14.

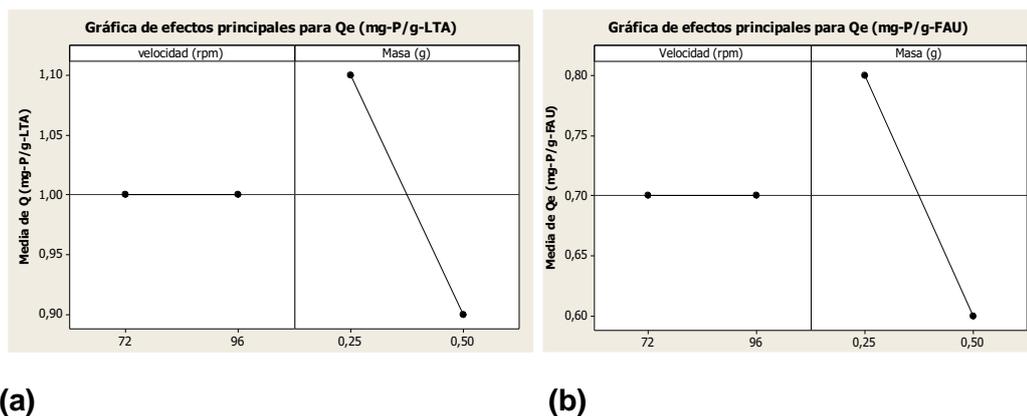


Figura 12. Gráfica de efectos principales de: (a) zeolita LTA y (b) Zeolita FAU
Fuente: Minitab14
Elaboración: Minitab14

Para poder aceptar o rechazar las hipótesis de partida, es necesario realizar un Análisis de varianza (ANOVA), cuyos resultados se muestran en la Tabla 12

Tabla 12. Resultados de análisis de varianza de zeolita LTA y FAU.

Zeolita	Fuente	GL	Suma de cuadrados	Media de cuadrados	Fisher	P
LTA	Factor	2	37014.6	18507.3	337.30	0
	Error	21	1152.2	54.9	--	--
	Total	23	38166.8	--	--	--
FAU	Factor	2	37152.4	18576.2	338.57	0
	Error	21	1152.2	54.9	--	--
	Total	23	38304.6	--	--	--

Fuente: Minitab14
Elaboración: Autores

Al comparar el valor de Fisher: 337.30 y 338.57 de las zeolitas A y X respectivamente, con el valor de Fisher crítico determinado en Microsoft Excel, mismo que es 161.45 para ambos casos, se puede concluir que al ser el valor de Fisher calculado mayor que el Fisher crítico, se rechaza la hipótesis nula. Por ende se acepta la hipótesis alternativa, en la que se menciona que la velocidad de agitación y la cantidad de material influyen en la capacidad de adsorción de fosfatos.

3.5. Evaluación de la capacidad de adsorción y desorción de fosfatos

3.5.1. Adsorción en función del pH

En la Figura 13 se observa que la mayor capacidad de adsorción para ambas zeolitas ocurre a pH ácidos, inferiores a 5, siendo 2.3 mg $\text{PO}_4^{3-} \cdot \text{g}^{-1}$ de LTA y 2.8 mg $\text{PO}_4^{3-} \cdot \text{g}^{-1}$ de FAU las mayores capacidades de adsorción a pH 2. En cambio si hacemos énfasis

a pH básicos se nota una disminución considerable de la capacidad de adsorción; es por ello que, a pH 11 se desarrolla una capacidad de adsorción de 0.5 mg $\text{PO}_4^{3-}\cdot\text{g}^{-1}$ de LTA y 0.3 mg $\text{PO}_4^{3-}\cdot\text{g}^{-1}$ de FAU. Por lo que al estar el pH del agua residual comprendido entre 6⁷⁹ y 8⁸⁰, en este escenario la aplicación de este adsorbente a nivel industrial será aún favorable con niveles intermedios de adsorción comprendidos en valores de ~1 mg $\text{PO}_4^{3-}\cdot\text{g}^{-1}$ de LTA y ~0.5 mg $\text{PO}_4^{3-}\cdot\text{g}^{-1}$ de FAU.

El fenómeno arriba descrito, es común en la adsorción de fosfatos, y se puede comparar con estudios realizados por Du, et al.⁸¹ y Ping, et al.⁸² en cuyos resultados determinan que pH ácidos favorecen la adsorción, lo que se puede deber al acoplamiento entre la adsorción de aniones, como en el caso del fosfato, y la liberación de aniones hidroxilo, o explicado de otra manera, a que los sitios con carga positiva del sólido aumentan por el aumento de protones lo que potencia la atracción entre el adsorbente y el anión.

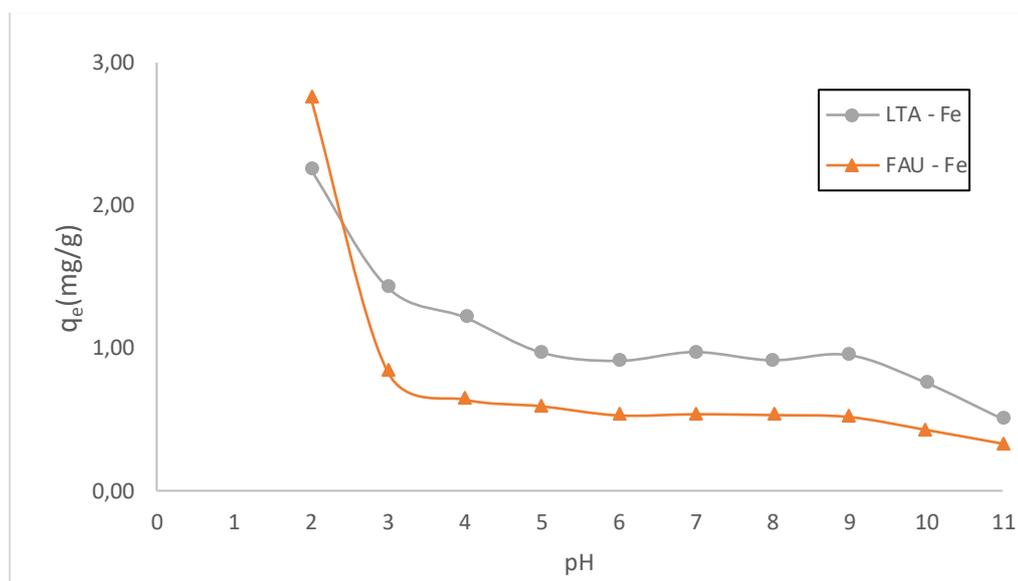


Figura 13. Capacidad de adsorción de fosfatos en función del pH de LTA – Fe^{3+} y FAU – Fe^{3+} .

Fuente: Autores.

Elaboración: Autores.

Al relacionar la adsorción en función del pH con el punto de carga cero podemos evidenciar que a pH inferior a 7.9 para zeolita A y 8.2 para zeolita X, se da una adsorción física a través de la reacción de la Figura 14, que explica la atracción electrostática entre protones, debido a que el medio es ácido y los aniones del fosfato.

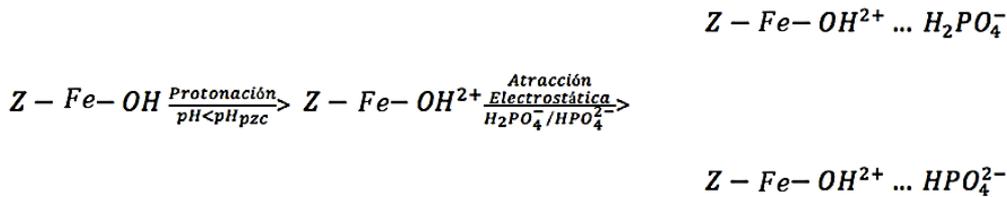


Figura 14. Reacción de atracción electrostática

Fuente: Adaptación de Guaya, Valderrama, Farran, Armijos and Cortina ⁴¹
 Elaboración: Autores.

Por otro lado a pH superiores a los puntos de carga cero, existe la presencia de hidroxilos, haciendo que ocurra repulsión entre el fosfato y la zeolita, lo que en teoría desembocaría en una adsorción nula, sin embargo como se observa en la Figura 13 sigue habiendo adsorción, esto se puede deber a dos factores: la precipitación química o la complejación. Se descarta la primera ya que no se han observado ningún tipo de precipitados, por lo tanto se asume que la adsorción ocurre a través de reacciones de complejación como se muestra en la

Figura 15.

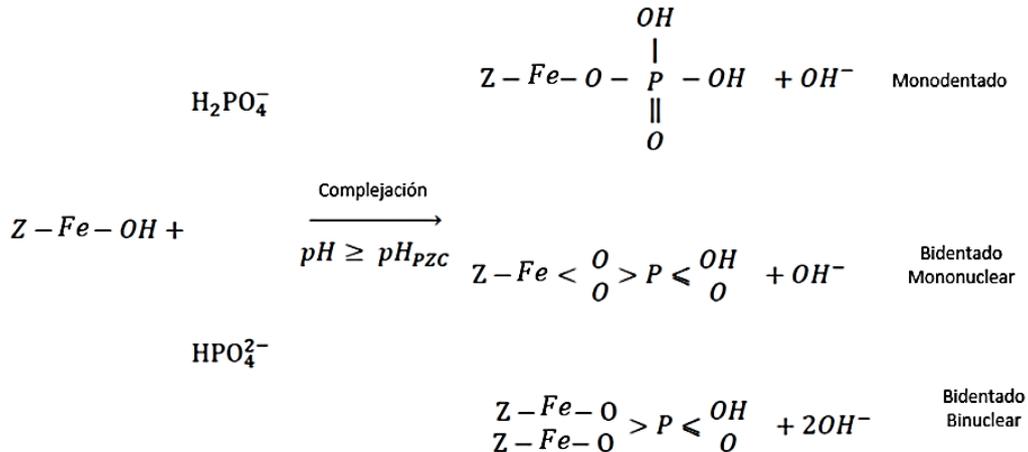


Figura 15. Reacciones de complejación

Fuente: Adaptación de Guaya, Valderrama, Farran, Armijos and Cortina ⁴¹
 Elaboración: Autores.

3.5.2. Isotermas de Adsorción

Una vez ajustados los modelos isotérmicos en las zeolitas A y X (Figura 16), podemos determinar que para ambos casos se ajustan al modelo de Freundlich con un R² de 0.92 y 0.85, respectivamente; según se puede observar en la Tabla 13. Por lo que se asume que la adsorción se da en multicapa y que la superficie es heterogénea, es

decir la adsorción se realiza simultáneamente en diferentes sitios de la zeolita con diferente energía de adsorción, llevándose a cabo un proceso de fisorción.²⁹

La capacidad máxima experimental de los materiales fue de 36.4 y 35.1 mg-P·g⁻¹ de zeolita, respectivamente. Resultados que no se asemejan para nada a la capacidad máxima determinada a través de la isoterma de Langmuir 64.56 y 9.19 mg-P·g⁻¹ de zeolita, pero que son cercanas a los valores de 31.1 mg-P·g⁻¹ de zeolita, reportados por Wendling, Blomberg, Sarlin, Priha and Arnold ⁵⁹, para zeolitas sintéticas modificadas.

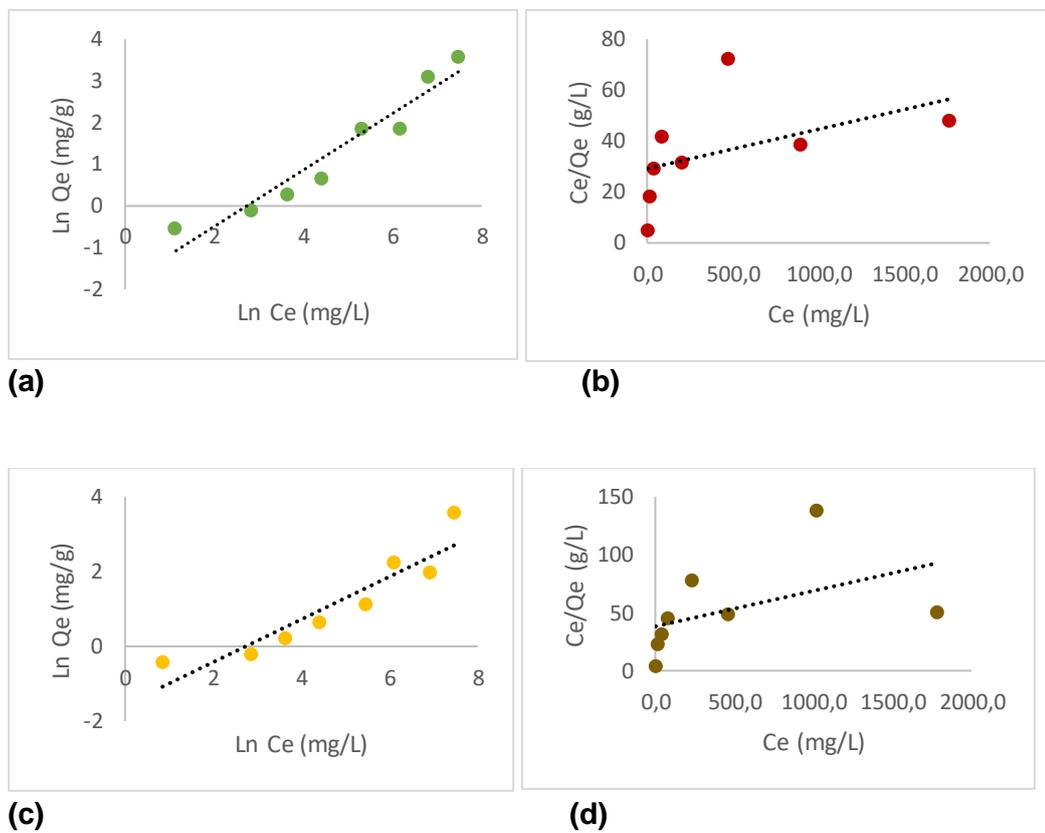


Figura 16. Ajuste de isothermas de: (a) Freundlich; (b) Langmuir de zeolita LTA y (c) Freundlich; (d) Langmuir de zeolita FAU
Fuente: Autores.

Elaboración: Autores.

Tabla 13. Parámetros de isothermas de Langmuir y Freundlich de zeolitas

Zeolita	$Q_{\max - \text{exp}}$ (mg-P·g ⁻¹)	Langmuir			Freundlich		
		Q_m (mg·g ⁻¹)	K_L (L·mg ⁻¹)	R^2	K_F (mg·g ⁻¹)	1/n	R^2
LTA	36.4	64.56	0.001	0.22	0.16	0.68	0.92
FAU	35.1	9.19	0.005	0.23	0.29	0.47	0.85

Fuente: Autores.

3.5.3. Cinéticas de adsorción

En la Figura 17 correspondiente a la zeolita A podemos observar que el sólido se satura a las dos horas, tiempo que es comparable al de el estudio realizado por Hamdi and Srasra ⁸³, en el que una zeolita A se satura con fosfato en el mismo lapso de tiempo. Por otra parte en la zeolita X, esta se satura rápidamente, en un tiempo de 30 minutos, comportamiento parecido a los reportados por Svilović, et al. ⁸⁴ y Nibou, et al. ⁸⁵ en la adsorción de iones de cobre y zinc, en la que la zeolita tipo X se satura en lapsos de 20 a 30 minutos.

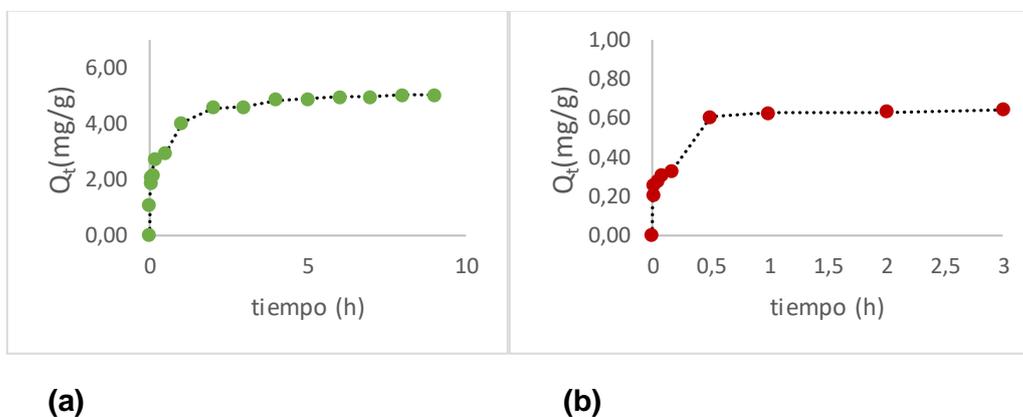


Figura 17. Cinéticas de adsorción de fosfato en: (a) Zeolita A y (b) Zeolita X
 Fuente: Autores.
 Elaboración: Autores.

Se ajustaron los datos obtenidos en los ensayos de cinéticas descritos en el capítulo 2, a los modelos de pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden, Elovich y difusión intraparticular, obteniendo los resultados mostrados en la Tabla 14.

Tabla 14. Parámetros cinéticos de los modelos cinéticos ajustados

Modelo	Parámetros Cinéticos	Zeolita	
		LTA	FAU
	Q _{exp} (mg·g ⁻¹)	5.99	0.92
Pseudo-primer orden	Q _e (mg·g ⁻¹)	3.51	0.58
	k ₁ (h ⁻¹)	0.12	0.13
	R ²	0.85	0.92
Pseudo-segundo orden	Q _e (mg·g ⁻¹)	5.78	0.92

	k_2 ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)	0.030	1.176
	R^2	0.99	0.99
Difusión intraparticular	k_{t1} ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1/2}$)	3,00	0.68
	R^2	0.88	0.70
	k_{t2} ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1/2}$)	0.5	0.05
	R^2	0.91	0.82
	k_{t3} ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1/2}$)	--	0.09
	R^2	--	0.99
Elovich	α ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)	464.73	--
	β ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	1.72	--
	qt ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	4.46	0.34
	R^2	0.98	0.94

Fuente: Autores.

Elaboración: Autores.

De los datos presentados podemos resolver que ambos adsorbentes se ajustan con R^2 de 0.99 al modelo cinético de pseudo-segundo orden, seguido del modelo de Elovich con un R^2 de 0.98, los mismos que permiten describir que la adsorción del anión fosfato en las zeolitas se da a través de un proceso de quimisorción heterogénea.³⁹ Este resultado es similar a los reportados por Hamdi and Srasra⁸³ en el estudio de remoción de fosfato con zeolita A, y por Svilović, Rušić and Stipišić⁸⁴ en el modelado cinético de adsorción de iones con zeolita X.

Por otro lado la difusión intraparticular nos ayuda a entender como ocurre la adsorción en las zeolitas. En el caso de la LTA podemos observar que la adsorción se lleva a cabo en dos momentos, por lo cual se reportan dos constantes de velocidad K, en primera instancia se da una remoción de fosfato rápida K_1 de $3 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1/2}$, disminuyendo a K_2 $0.5 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1/2}$ para el segundo momento. Para la FAU se distinguen en cambio 3 momentos, donde los dos primeros momentos tienen el mismo comportamiento que la LTA (0.68 y $0.05 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1/2}$), con la particularidad que en el tercer momento la velocidad aumenta a $0.09 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1/2}$. Esto se puede deber a que como se evidenció, la adsorción de fosfatos ocurre rápidamente en la superficie, saturando a la misma, esta sobresaturación hace que las partículas de fosfato penetren la estructura, ingresando a los poros y dejando sitios libres en la superficie del adsorbente.⁸⁶

3.5.4. Fraccionamiento de fósforo

Los resultados del fraccionamiento tanto para la zeolita A como para la zeolita X se muestran en la Tabla 15.

Tabla 15. Fraccionamiento de fósforo de zeolitas LTA y FAU

Zeolita	Q _e (mg·g ⁻¹)	LB		(Fe + Al) P		(Na) P		R – P	
		(mg·g ⁻¹)	%	(mg·g ⁻¹)	%	(mg·g ⁻¹)	%	(mg·g ⁻¹)	%
LTA	17.5	3.5	19.8	11.7	66.8	1.3	7.3	1.1	6.0
FAU	22.1	7.3	33.2	13.0	58.9	1.4	6.5	0.3	1.5

Fuente: Autores.

Elaboración: Autores.

Como podemos observar en ambos casos la mayor cantidad de fosfato se encuentra adherido a las fracciones que contienen metales de Fe y Al, constituyendo el 66.80 % y 58.89 % para la zeolita LTA y FAU, respectivamente. Seguidamente, se encuentra el fosfato adsorbido a la parte débil de las estructuras con un valor de 19.84 % y 33.19 % en cada caso, lo cual representaría el fósforo lábil que estaría disponible para las plantas. Para el fosfato fijado al Na y metales alcalinotérreos contamos con un porcentaje de 7.34 y 6.45 %. Finalmente el fosfato residual que se obtuvo a través del balance del materia, representa una fracción mínima del 6.02 % y 1.50 %, respectivamente.

3.5.5. Regeneración del adsorbente

La regeneración del adsorbente tiene como objetivo darle una aplicación industrial a las zeolitas a gran escala, así como obtener a la par un beneficio económico. Los resultados de los ensayos de desorción de las zeolitas se muestran en la Tabla 16, donde se representa los porcentajes de desorción de la zeolita LTA y FAU. Como se puede apreciar, los valores de regeneración obtenidos son relativamente bajo, por lo que se limita su uso en ciclos de operación continuos.

Tabla 16. Regeneración de Zeolita LTA y FAU

Zeolita	Q _{e1} (mg-P·g ⁻¹)	Q _{des} (mg-P·g ⁻¹)	% Des	Q _{e2} (mg-P·g ⁻¹)	Regeneración (%)
LTA	1.1	0.17	15.01	0.5	50
FAU	0.8	0.38	48.33	0.2	25

Fuente: Autores.

Elaboración: Autores

Aunque la zeolita FAU presenta un porcentaje de desorción mayor al de la zeolita LTA, al momento de realizar la segunda adsorción el comportamiento de las zeolitas cambia

y es la LTA la que puede adsorber la mitad de lo que adsorbió en un inicio, mientras que la adsorción de la zeolita FAU se ve reducida a un cuarto de su capacidad inicial.

Tabla 17. Composición química de las zeolitas A & X luego de proceso adsorción – desorción.

Zeolita LTA		
Tipo de Óxido	Adsorbida. (%)	Desorbida (%)
Al ₂ O ₃	23.3	23.3
SiO ₂	26.5	29.4
Fe ₂ O ₃	12.0	12.9
P ₂ O ₅	10.4	0.22
MgO	0.08	0.09
Zeolita FAU		
Tipo de Óxido	Adsorbida. (%)	Desorbida (%)
Al ₂ O ₃	22.5	22.7
SiO ₂	27.0	32.6
Fe ₂ O ₃	12.6	15.7
P ₂ O ₅	14.1	0.17
MgO	0.09	0.10

Fuente: S1-turbosd Hand-held XRF Analyser Bruker.

Elaboración: Autores.

Para ejemplificar lo anteriormente descrito y según se muestra mediante la Tabla 17, el análisis de fluorescencia de rayos X, permite evidenciar la presencia de P₂O₅ en ambas zeolitas luego de realizarse el proceso de adsorción de fosfatos. De igual forma al caracterizar el material una vez desorbido se ve que la cantidad de P₂O₅ disminuye, permitiéndonos constatar que el material efectivamente tiene la capacidad desorber.

CONCLUSIONES

En el presente trabajo de investigación se evaluó el uso de zeolitas sintéticas tipo A y tipo X en la adsorción de fosfatos de lo cual podemos concluir lo siguiente:

- ❖ Se sintetizó dos zeolitas con baja relación sílice–alumina a través de una adaptación del método hidrotermal, mismas que fueron modificadas a la forma de Fe^{3+} .
- ❖ Se logró comprobar que los materiales sintetizados efectivamente corresponden a la zeolita tipo A y tipo X; siendo así que, en su forma sintética y modificada fueron caracterizadas mediante técnicas fisicoquímicas como: difracción de rayos X, fluorescencia de rayos X, y microscopia de barrido electrónico, dando resultados característicos de este tipo de materiales.
- ❖ La capacidad de remoción de fosfatos se ve muy favorecida a pH ácidos, y disminuye conforme aumenta la basicidad del medio. La zeolita LTA posee una capacidad máxima de adsorción de $36.4 \text{ mg-P} \cdot \text{g}^{-1}$ y la zeolita FAU una capacidad máxima de $35.1 \text{ mg-P} \cdot \text{g}^{-1}$. En el estudio isotérmico ambos sólidos se ajustaron al modelo de Freundlich, por lo que se concluye que la atracción del fosfato a la superficie del material ocurre mediante fuerzas físicas.
- ❖ En la adsorción de ambos materiales, los resultados experimentales se ajustan de mejor manera a los modelos cinéticos: pseudo-segundo orden y Elovich, demostrando también que existe adsorción química. La difusión intraparticular se constituye en el mecanismo que rige la adsorción, siendo así que deja entrever que la adsorción de la zeolita LTA ocurre en dos momentos, y de la zeolita FAU en tres, siendo el primer momento en ambos casos de adsorción rápida.
- ❖ Se determinó que la mayor cantidad de especies de fosfato en ambas estructuras son adsorbidas por la fracción metálica constituida por Al y Fe, que se constituye en el principal promotor de la adsorción. En segundo lugar se encuentra la fracción de fosfato lábil, lo cual deja sentado una posible aplicación fertilizante. En menor medida se encuentra aquella fracción ligada a alcalinotérreos y de tipo residual.

- ❖ De la regeneración de los adsorbentes, se puede concluir que la zeolita LTA y FAU tienen ciertas limitaciones en cuanto a regeneración se refiere, por lo cual la aplicación fertilizante se constituye en la principal alternativa.
- ❖ Finalmente cabe mencionar que si se desea aplicar los productos a nivel industrial, se debe tener en cuenta que la zeolita LTA presenta una síntesis de cuatro horas, se satura a las dos horas y puede adsorber la mitad de lo que adsorbe en un primer ciclo de adsorción. Por otro lado la zeolita FAU se sintetiza en treinta y dos horas, se satura en treinta minutos y adsorbe un cuarto de lo que adsorbió en el primer ciclo de adsorción.

RECOMENDACIONES

- ❖ Demostrando a través del diseño experimental que la masa y la velocidad son factores significativos en la adsorción de fosfatos, tomar en cuenta otros parámetros al momento de realizar el mismo, tales como: volumen de solución acuosa y pH.
- ❖ Buscar la forma de adaptar los materiales morfológicamente sin que estos pierdan sus características de zeolita A y zeolita X, para realizar ensayos de adsorción en continuo a través de columnas, ya que a nivel industrial los sólidos en forma de polvo representan un problema, por lo que si queremos dimensionar el siguiente proyecto a escala industrial resultará beneficioso trabajar a través de pellets o esferas.
- ❖ Probar el adsorbente en aguas procedentes de industrias de detergentes, fertilizantes, mataderos y alimentarias, ya que en el agua de desecho, se puede encontrar cantidades considerables de fósforo.

BIBLIOGRAFÍA

1. Ashley, K.; Cordell, D.; Mavinic, D., A brief history of phosphorus: From the philosopher's stone to nutrient recovery and reuse. *Chemosphere* **2011**, *84* (6), 737-746.
2. Ober, J. A. *Mineral commodity summaries 2016*; US Geological Survey: 2016.
3. Cooper, J.; Lombardi, R.; Boardman, D.; Carliell-Marquet, C., The future distribution and production of global phosphate rock reserves. *Resources, Conservation and Recycling* **2011**, *57*, 78-86.
4. Cordell, D., The Story of Phosphorus: Sustainability implications of global phosphorus scarcity for food security. **2010**.
5. Childers, D. L.; Corman, J.; Edwards, M.; Elser, J. J., Sustainability challenges of phosphorus and food: solutions from closing the human phosphorus cycle. *BioScience* **2011**, *61* (2), 117-124.
6. Ulrich, A. E.; Frossard, E., On the history of a reoccurring concept: phosphorus scarcity. *Science of the Total Environment* **2014**, *490*, 694-707.
7. Cordell, D.; Neset, T.-S., Phosphorus vulnerability: a qualitative framework for assessing the vulnerability of national and regional food systems to the multi-dimensional stressors of phosphorus scarcity. *Global Environmental Change* **2014**, *24*, 108-122.
8. Conley, D. J.; Paerl, H. W.; Howarth, R. W.; Boesch, D. F.; Seitzinger, S. P.; Karl, E.; Lancelot, C.; Gene, E., Controlling eutrophication: nitrogen and phosphorus. *Science* **2009**, *123*, 1014-1015.
9. Khan, F. A.; Ansari, A. A., Eutrophication: an ecological vision. *The botanical review* **2005**, *71* (4), 449-482.
10. Serediak, N.; Prepas, E.; Putz, G., 11.8-Eutrophication of Freshwater Systems. **2014**.
11. De la Lanza-Espino, G., *Diccionario de hidrología y ciencias afines*. Plaza y Valdes: 1999.
12. Uruguay, R., Contaminación y eutrofización del agua. ISBN: 2010.
13. McQuatters-Gollop, A.; Gilbert, A. J.; Mee, L. D.; Vermaat, J. E.; Artioli, Y.; Humborg, C.; Wulff, F., How well do ecosystem indicators communicate the effects of anthropogenic eutrophication? *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **2009**, *82* (4), 583-596.
14. Toming, K.; Jaanus, A., Selecting potential summer phytoplankton eutrophication indicator species for the northern Baltic Sea. *Proc. Estonian Acad. Sci. Biol. Ecol* **2007**, *56* (4), 297-311.
15. Gannon, J. E.; Stemberger, R. S., Zooplankton (Especially Crustaceans and Rotifers) as Indicators of Water Quality. *Transactions of the American Microscopical Society* **1978**, *97* (1), 16-35.
16. Dale, B.; Thorsen, T. A.; Fjellsa, A., Dinoflagellate Cysts as Indicators of Cultural Eutrophication in the Oslofjord, Norway. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **1999**, *48* (3), 371-382.
17. Canosa, A.; Pinilla, G., Bacteriological eutrophication indicators in four Colombian water bodies (South America). *Lakes & Reservoirs: Research & Management* **1999**, *4* (1-2), 23-27.
18. Penning, W. E.; Mjelde, M.; Dudley, B.; Hellsten, S.; Hanganu, J.; Kolada, A.; van den Berg, M.; Poikane, S.; Phillips, G.; Willby, N., Classifying aquatic macrophytes as indicators of eutrophication in European lakes. *Aquatic Ecology* **2008**, *42* (2), 237-251.
19. Huang, H.; Liu, J.; Ding, L., Recovery of phosphate and ammonia nitrogen from the anaerobic digestion supernatant of activated sludge by chemical precipitation. *Journal of Cleaner Production* **2015**, *102*, 437-446.

20. Muster, T.; Douglas, G.; Sherman, N.; Seeber, A.; Wright, N.; Güzükara, Y., Towards effective phosphorus recycling from wastewater: quantity and quality. *Chemosphere* **2013**, *91* (5), 676-684.
21. Benjumea, J.; Sánchez-Oneto, J.; Portela, J.; Jiménez-Espadafor, F.; de la Ossa, E. M., Simulation of supercritical water oxidation reactor in transitory state: Application to time-dependent processes. *The Journal of Supercritical Fluids* **2016**, *117*, 219-229.
22. Al-Duri, B.; Alsoqyani, F.; Kings, I., Supercritical water oxidation (SCWO) for the Removal of N- Containing Heterocyclic Hydrocarbon Wastes. Part I: Process Enhancement by Addition of Isopropyl Alcohol. *The Journal of Supercritical Fluids* **2016**.
23. Lapeña, M. R., *Tratamiento de aguas industriales: aguas de proceso y residuales*. Marcombo: 1989; Vol. 27.
24. Zhang, D.; Fung, K. Y.; Ng, K. M., Reverse osmosis concentrate conditioning for microalgae cultivation and a generalized workflow. *Biomass and Bioenergy* **2017**, *96*, 59-68.
25. Weber, W. J., *Control de la calidad del agua: procesos fisicoquímicos*. Reverté: 1979.
26. Thomas, W. J.; Crittenden, B. D., *Adsorption technology and design*. Butterworth-Heinemann: 1998.
27. McCabe, W. L. S.; Julian, C.; Harriott, P.; Arriola, L.; Aurora, M., *Operaciones unitarias en ingeniería química*. 2002.
28. Pau Gamarra, J., *Equilibrio de adsorción de mezclas gaseosas en tamices moleculares*. Universidad Complutense de Madrid, Servicio de Publicaciones: 2002.
29. Villarino Romón, A., Remediación de la contaminación por fosfatos mediante métodos de adsorción. **2015**.
30. Triantafyllidis, K. S.; Peleka, E. N.; Komvokis, V. G.; Mavros, P. P., Iron-modified hydrotalcite-like materials as highly efficient phosphate sorbents. *Journal of Colloid and Interface Science* **2010**, *342* (2), 427-436.
31. Freundlich, H.; Hatfield, H. S., *Colloid and capillary chemistry*. **1926**.
32. Quintero, C. E.; Boschetti, N. G.; Benavidez, R. A., Estimación de la capacidad máxima de adsorción de fosfatos en suelos de Entre Ríos (Argentina). *Ciencia del Suelo* **1996**, *14* (2), 79-82.
33. Olsen, S. R.; Watanabe, F. S., A method to determine a phosphorus adsorption maximum of soils as measured by the Langmuir isotherm. *Soil Science Society of America Journal* **1957**, *21* (2), 144-149.
34. Lagergren, S., *Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe*. PA Norstedt & söner: 1898.
35. Rodrigues, A. E.; Silva, C. M., What's wrong with Lagergreen pseudo first order model for adsorption kinetics? *Chemical Engineering Journal* **2016**, *306*, 1138-1142.
36. Simonin, J.-P., On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. *Chemical Engineering Journal* **2016**, *300*, 254-263.
37. Gosset, T.; Trancart, J.-L.; Thévenot, D. R., Batch metal removal by peat. Kinetics and thermodynamics. *Water Research* **1986**, *20* (1), 21-26.
38. Ho, Y.-S.; McKay, G., Pseudo-second order model for sorption processes. *Process biochemistry* **1999**, *34* (5), 451-465.
39. Inyang, H. I.; Onwawoma, A.; Bae, S., The Elovich equation as a predictor of lead and cadmium sorption rates on contaminant barrier minerals. *Soil and Tillage Research* **2016**, *155*, 124-132.
40. Weber, W. J.; Morris, J. C., Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division* **1963**, *89* (2), 31-60.
41. Guaya, D.; Valderrama, C.; Farran, A.; Armijos, C.; Cortina, J. L., Simultaneous phosphate and ammonium removal from aqueous solution by a hydrated aluminum oxide modified natural zeolite. *Chemical Engineering Journal* **2015**, *271*, 204-213.

42. Curi, A.; Granda, W. J.; Lima, H. M.; Sousa, W. T., Las Zeolitas y su Aplicación en la descontaminación de efluentes Mineros. *Información Tecnológica* **2006**, 17 (6), 111-118.
43. Guisnet, M.; Gilson, J.-P., *Zeolites for cleaner technologies*. World Scientific: 2002; Vol. 3.
44. Morante Carballo, F. E. Las zeolitas de la costa de Ecuador (Guayaquil): Geología, caracterización y aplicaciones. Minas, 2004.
45. Gavilanes, A. G.; Velasco, J., Explotación de zeolitas a cielo abierto. **2002**.
46. Demirci, S.; Ustaoglu, Z.; Yilmazer, G. A.; Sahin, F.; Baç, N., Antimicrobial properties of zeolite-X and zeolite-A ion-exchanged with silver, copper, and zinc against a broad range of microorganisms. *Applied biochemistry and biotechnology* **2014**, 172 (3), 1652-1662.
47. Alfaro, S.; Valenzuela, M. A., CRISTALIZACIÓN DE ZEOLITA BETA MEDIANTE CONVERSIÓN ASISTIDA POR VAPOR: INFLUENCIA DE LOS PARÁMETROS DE SÍNTESIS. *Quim. Nova* **2013**, 36 (7), 984-988.
48. Shevtsova, G., Zeolitas en catálisis. *Revista de Química* **2013**, 5 (2), 149-161.
49. Cortés, A. C., La importancia de las zeolitas. *Cuadernos del Tomás* **2009**, (1), 211-227.
50. Baerlocher, C.; McCusker, L. B.; Olson, D. H., *Atlas of zeolite framework types*. Elsevier: 2007.
51. Carballo, L., Introducción a la catálisis heterogénea. *Editorial Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Primera edición, Colombia* **2002**, 172-180.
52. KNTgroup Tipos y estructura de las zeolitas sintéticas (tamices moleculares). <http://www.kntgroup.ru/es/informacion-util/tipos-y-estructura-de-las-zeolitas-sinteticas-tamices-moleculares> (accessed Diciembre 12).
53. Pak, A.; Mohammadi, T., Zeolite NaA membranes synthesis. *Desalination* **2006**, 200 (1), 68-70.
54. Adzabe, F. J. K. Synthesis Of Linde-Type X Zeolite And Its Application To Improve Soil Nutrients. 2011.
55. Robson, H., *Verified Synthesis of Zeolitic Materials: Second Edition*. Elsevier Science: 2001.
56. Valtchev, V.; Rigolet, S.; Bozhilov, K. N., Gel evolution in a FAU-type zeolite yielding system at 90 C. *Microporous and Mesoporous Materials* **2007**, 101 (1), 73-82.
57. COLO, Zeolites. *The Abbey Newsletter* 1996.
58. ZEO Two Kinds of Zeolites: Natural and Synthetic. <http://zeoinc.com/resources/about-zeolites/> (accessed Diciembre 20).
59. Wendling, L. A.; Blomberg, P.; Sarlin, T.; Priha, O.; Arnold, M., Phosphorus sorption and recovery using mineral-based materials: sorption mechanisms and potential phytoavailability. *Applied Geochemistry* **2013**, 37, 157-169.
60. JOGEGUEBA Zeolita Natural. http://articulo.mercadolibre.com.ec/MEC-410471599-zeolita-natural-_JM (accessed Diciembre 20).
61. MASCOTAMODA Zeolita Original Para Acuarios Marinos Y Dulces Filtración. http://articulo.mercadolibre.com.ec/MEC-410294246-zeolita-original-para-acuarios-marinos-y-dulces-filtracion-_JM (accessed Diciembre 20).
62. Shahbazi, A.; Gonzalez-Olmos, R.; Kopinke, F.-D.; Zarabadi-Poor, P.; Georgi, A., Natural and synthetic zeolites in adsorption/oxidation processes to remove surfactant molecules from water. *Separation and Purification Technology* **2014**, 127, 1-9.
63. Payra, P.; Dutta, P. K., Zeolites: a primer. *Handbook of zeolite science and technology* **2003**, 1-19.
64. Flanigen, E. M., Molecular sieve zeolite technology-the first twenty-five years. *Pure and applied chemistry* **1980**, 52 (9), 2191-2211.
65. Galarneau, A.; Di Renzo, F.; Fajula, F.; Vedrine, J., *Zeolites and mesoporous materials at the dawn of the 21st century: proceedings of the 13th International Zeolite Conference, Montpellier, France, 8-13 July 2001*. Elsevier: 2001; Vol. 135.

66. Dávila-Jiménez, M.; Elizalde-González, M.; Mattusch, J.; Morgenstern, P.; Pérez-Cruz, M.; Reyes-Ortega, Y.; Wennrich, R.; Yee-Madeira, H., In situ and ex situ study of the enhanced modification with iron of clinoptilolite-rich zeolitic tuff for arsenic sorption from aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science* **2008**, *322* (2), 527-536.
67. Simsek, E. B.; Özdemir, E.; Beker, U., Zeolite supported mono-and bimetallic oxides: promising adsorbents for removal of As (V) in aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal* **2013**, *220*, 402-411.
68. (a) Jacas, A.; Ortega, P.; Velasco, M. J.; CambLor, M. A.; Rodríguez, M. A., Síntesis de zeolita LTA sobre soportes de corindón: Evaluación preliminar para la eliminación de metales pesados de efluentes acuosos. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr* **2012**, *51*, 249-254; (b) Quintana, J. H.; Aparicio, A. P.; Parra, L. K.; Henao, J. A.; Ríos, C. A., Estudio de Parámetros de Síntesis de las estructuras zeolíticas Linde Tipo A (LTA) y Faujasita (FAU) X a partir de aluminio post-consumo y diatomita, para la remoción de metales pesados. *Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales* **2014**, *38*, 167-180.
69. Gallardo, F.; Mendoza, A., Síntesis, caracterización y evaluación de zeolitas de baja relación Si/Al par su uso como adsorbente. *Caracas: Universidad Central de Venezuela* **2011**.
70. Jiménez-Cedillo MJ, O. M. F. C., Adsorption kinetic of arsenates as water pollutant on iron, manganese and iron–manganese-modified clinoptilolite-rich tuffs. *Hazard Mater* **2009**, *163*, 939–945.
71. Appel, C.; Ma, L. Q.; Dean Rhue, R.; Kennelley, E., Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility. *Geoderma* **2003**, *113* (1–2), 77-93.
72. Kim, K. S. P., Jung O; Nam, Sang Chul, Synthesis of Iron-loaded Zeolites for Removal of Ammonium and Phosphate from Aqueous Solutions. *Environmental Engineering Research* **2013**, *18* (4), 267-276.
73. Hietjes, A. H.; Lijklema, L., Fractionation of inorganic phosphates in calcareous sediments. *Journal of Environmental Quality* **1980**, *9* (3), 405-407.
74. APHA, A., WEF, Standard methods for the examination of water and wastewater American Public Health Association, American Water Works Association, and Water Environment Federation. 2000.
75. Treacy, M. M.; Higgins, J. B., *Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites fifth (5th) revised edition*. Elsevier: 2007.
76. Kostinko, J. A., Factors influencing the synthesis of zeolites A, X, and Y. ACS Publications: 1983.
77. Guaya, D.; Valderrama, C.; Farran, A.; Cortina, J. L., Modification of a natural zeolite with Fe(III) for simultaneous phosphate and ammonium removal from aqueous solutions. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* **2016**, *91* (6), 1737-1746.
78. Bonaccorsi, L.; Calabrese, L.; Freni, A.; Proverbio, E.; Restuccia, G., Zeolites direct synthesis on heat exchangers for adsorption heat pumps. *Applied Thermal Engineering* **2013**, *50* (2), 1590-1595.
79. ORTIZ, D., Manual de tratamientos biológicos de aguas residuales para poblaciones medianas de la región sur del ecuador. *Presentada en la Universidad técnica de Loja, para obtener el grado de título en ingeniero civil. Loja* **2011**.
80. Granda, T., Estudio de Impacto Ambiental Ex Post y Plan de Manejo Ambiental “Alcantarillado Sanitario y Planta de Tratamiento de Aguas Residuales para la Parroquia San Lucas. LOJA, G. A. M. D., Ed. LOJA, 2010; p 13.
81. Du, X.; Han, Q.; Li, J.; Li, H., The behavior of phosphate adsorption and its reactions on the surfaces of Fe–Mn oxide adsorbent. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **2017**, *76*, 167-175.
82. Ping, N.; Hans-Jörg, B.; Bing, L.; Xiwu, L.; ZHANG, Y., Phosphate removal from wastewater by model-La (III) zeolite adsorbents. *Journal of Environmental Sciences* **2008**, *20* (6), 670-674.

83. Hamdi, N.; Srasra, E., Removal of phosphate ions from aqueous solution using Tunisian clays minerals and synthetic zeolite. *Journal of Environmental Sciences* **2012**, *24* (4), 617-623.
84. Svilović, S.; Rušić, D.; Stipišić, R., Modeling batch kinetics of copper ions sorption using synthetic zeolite NaX. *Journal of Hazardous Materials* **2009**, *170* (2), 941-947.
85. Nibou, D.; Mekatel, H.; Amokrane, S.; Barkat, M.; Trari, M., Adsorption of Zn 2+ ions onto NaA and NaX zeolites: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Journal of Hazardous Materials* **2010**, *173* (1), 637-646.
86. Jaafar, S. N. S. Adsorption study-dye removal using clay. KUKTEM, 2006.

ANEXOS

Anexo 1

Determinación de Fosfatos

Método Colorimétrico del Ácido Vanadomolibdofosfórico 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 vanadomolibdofosfórico 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 1000 mg/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^{3-} , Br^- , CO_3^{2-} , ClO_4^- , CN^- , IO_3^- , SiO_4^{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 $\mu\text{g P/L}$ 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 18. 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 ⁷⁴

Elaboración: APHA ⁷⁴

- b. *Material de vidrio lavado con ácido:* para determinar concentraciones bajas de fósforo, se debe utilizar material de vidrio lavado con ácido. Evítese el uso de detergentes comerciales que contengan fosfatos; 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 fosfatos 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 fenoltaleína*
- 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 (1 mL = 50 µg 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 del color de la muestra:* Eliminar el exceso de color en la muestra agitando 50 mL con 200 mg de carbón activado en un matraz Erlenmeyer por 5 minutos y filtrar para eliminar el 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 de 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 19. Datos de absorbancia obtenidos a 420 nm para cada estándar.

Concentración (mg P/L)	Absorbancia
0	0.414
10	0.783
20	1.126
30	1.459
40	1.793
50	2.109
60	0.414

Fuente: Autores.

Elaboración: Autores.

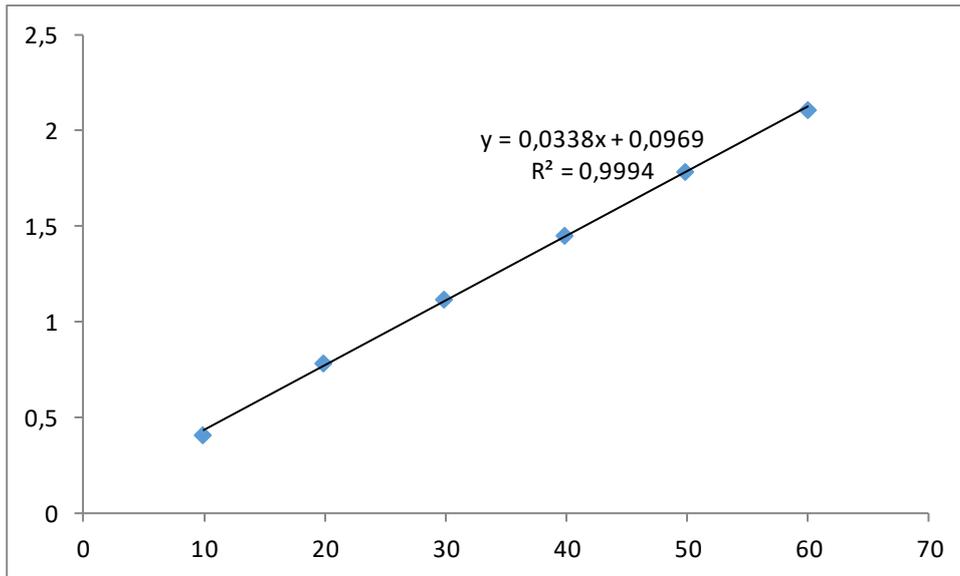


Figura 18. Curva de calibración de fosfatos.

Fuente: Autores.

Elaboración: Autores.

5. Cálculos

$$\text{mg P/L} = \frac{\text{mg P(en 50 ml de volumen final)} \times 1000}{\text{ml muestra}} \quad (14)$$

6. Precisión y Parcialidad

Ver tabla 4500-P: I.

7. Bibliografía

KITSON, R.E. & M.G. MELLON. 1944. Colorimetric determination of phosphorus as molybdovanadophosphoric acid. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* 16:379.

BOLTZ, D.F. & M.G. MELLON. 1947. Determination of phosphorus, germanium, silicon, and arsenic by the heteropoly blue method. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* 19:873.

GREENBERG, A.E., L.W. WEINBERGER & C.N. SAWYER. 1950. Control of nitrite interference in colorimetric determination of phosphorus. *Anal. Chem.* 22:499.

YOUNG, R.S. & A. GOLLEDGE. 1950. Determination of hexametaphosphate in water after threshold treatment. *Ind. Chem.* 26:13.

- GRISWOLD, B.L., F.L. HUMOLLER & A.R. MCINTYRE. 1951. Inorganic phosphates and phosphate esters in tissue extracts. *Anal. Chem.* 23: 192.
- BOLTZ, D.F., ed. 1958. Colorimetric Determination of Nonmetals. Interscience Publishers, New York, N.Y.
- AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION. 1958. Committee report. Determination of orthophosphate, hydrolyzable phosphate, and total phosphate in surface waters. *J. Amer. Water Works Assoc.* 50:1563.
- JACKSON, M.L. 1958. Soil Chemical Analysis. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J.
- ABBOT, D.C., G.E. EMSDEN & J.R. HARRIS. 1963. A method for determining orthophosphate in water. *Analyst* 88:814.
- PROFT, G. 1964. Determination of total phosphorus in water and wastewater as molybdovanadophosphoric acid. *Limnologica* 2:407.

Anexo 2

Determinación de Cloruros

Método Argentométrico 4500-Cl⁻ B

1. Discusión General

- a. *Principio:* En una solución neutra o ligeramente alcalina, el cromato potásico puede indicar el punto final de la titulación de cloruros con nitrato de plata. Se precipita cloruro de plata cuantitativamente antes de formarse el cromato de plata rojo.
- b. *Interferencias:* No interfieren las sustancias en las cantidades encontradas normalmente en el agua potable. El bromuro, yoduro y cianuro se registran como las concentraciones equivalentes de cloruro. Los iones sulfuro, tiosulfato y sulfito interfieren, pero se pueden eliminar con un tratamiento con peróxido de hidrógeno. El ortofosfato por encima de 25 mg/L interfiere por precipitar como fosfato de plata. El hierro por encima de 10 mg/L interfiere por enmascarar el punto final.

2. Instrumental

- a. *Erlenmeyer*, 250 mL
- b. *Bureta*, 50 mL

3. Reactivos

- a. *Solución indicadora de cromato de potásico:* Disolver 50 g de K_2CrO_4 en un poco de agua destilada. Añadir una solución de $AgNO_3$ hasta que se forme un claro precipitado rojo. Dejar reposar 12 h, filtrar y diluir a 1L con agua destilada.
- b. *Estándar titulante de nitrato de plata, 0.0141M (0.0141N):* Disolver 2.395 g de $AgNO_3$ en agua destilada y diluir a 1000 mL. Estandarizar frente a NaCl por el procedimiento descrito más adelante en 4b; 1 mL = 500 μ g Cl⁻. Conservar en frasco ámbar.
- c. *Estándar de Cloruro de sodio, 0.0141M (0.0141N):* Disolver 824 mg de NaCl (secado a 140 °C) en agua destilada y diluir a 1000 mL; 1mL = 500 μ g Cl⁻.
- d. *Reactivos especiales para eliminación de interferencias:*
 - 1) *Suspensión de hidróxido de aluminio:* Disolver 125 g de sulfato de aluminico potásico o sulfato aluminico amónico $AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ o $AlNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, en 1 L de agua destilada. Calentar a 60 °C y añadir 55 mL de hidróxido de amonio concentrado (NH_4OH) lentamente y con agitación. Dejar reposar durante 1 h, transferir a un frasco grande

y lavar el precipitado por adiciones sucesivas de agua destilada, mezclando bien y decantando hasta que esté libre de cloruros. Cuando está recién preparada la suspensión ocupa un volumen aproximado de 1L.

- 2) *Solución indicadora de fenolftaleína.*
- 3) *Hidróxido de sodio, NaOH, 1N*
- 4) *Ácido sulfúrico, H₂SO₄, 1N*
- 5) *Peróxido de hidrógeno, H₂O₂, 30%*

4. Procedimiento

- a. *Preparación de la muestra:* Utilizar una muestra de 100 mL o una porción adecuada diluida a 100 mL. Si la muestra tiene mucho color añadir 3 mL de suspensión de Al(OH)₃, mezclar, dejar sedimentar y filtrar. Si hubiera sulfuro, sulfito o tiosulfato presentes añadir 1 mL de H₂O₂ y agitar durante 1 min.
- b. *Titulación:* Valórense directamente las muestras con pH entre 7 y 10. Ajustar el pH a 7 y 10 con H₂SO₄ o NaOH, si no estuvieran en esa zona. Añadir 1 mL de solución indicadora de K₂CrO₄. Titular con el estándar de AgNO₃ hasta un punto final amarillo rosado, con un criterio constante relativo al punto final. Estandarice el AgNO₃ titulante y establezca el valor del blanco de reactivos por el método de titulación descrito anteriormente. Lo usual es un blanco de 0.2 a 0.3 mL.

5. Cálculos

$$\text{mg Cl}^-/\text{L} = \frac{(A - B) \times N \times 35450}{\text{mL muestra}} \quad (15)$$

Dónde:

A = mL de valoración para la muestra

B = mL de valoración para el blanco, y

N = normalidad del AgNO₃.

$$\text{mg NaCl/L} = (\text{mg Cl}^-/\text{L}) \times 1.65$$

6. Precisión y parcialidad

Una muestra sintética compuesta por 241 mg de Cl⁻ /L, 108 mg Ca/L, 82 mg Mg/L, 3.1 mg K/L, 19.9 mg Na/L, 1.1 mg NO₃⁻/L, 0.25 mg NO₂⁻/L, 259 mg SO₄²⁻/L y 42.5 mg de alcalinidad total/L (debida al NaHCO₃) en agua destilada

se analizó en 41 laboratorios por el método argentométrico, con una desviación relativa estándar de 4.2 % y un error relativo del 1.7 %.

7. Bibliografía

HAZEN, A. 1889. On the determination of chlorine in water. *Amer. Chem. J.* 11:409.

KOLTHOFF, I.M. & V.A. STENGER. 1947. *Volumetric Analysis*, 2nd ed. Vol. 2. Interscience Publishers, New York, N.Y., pp. 242–245, 256–258.

PAUSTIAN, P. 1987. A novel method to calculate the Mohr chloride titration. *In Advances in Water Analysis and Treatment*, Proc. 14th Annu. AWWA Water Quality Technology Conf.,

Anexo 3

Patrones de DRX simulados.

1. Zeolita A

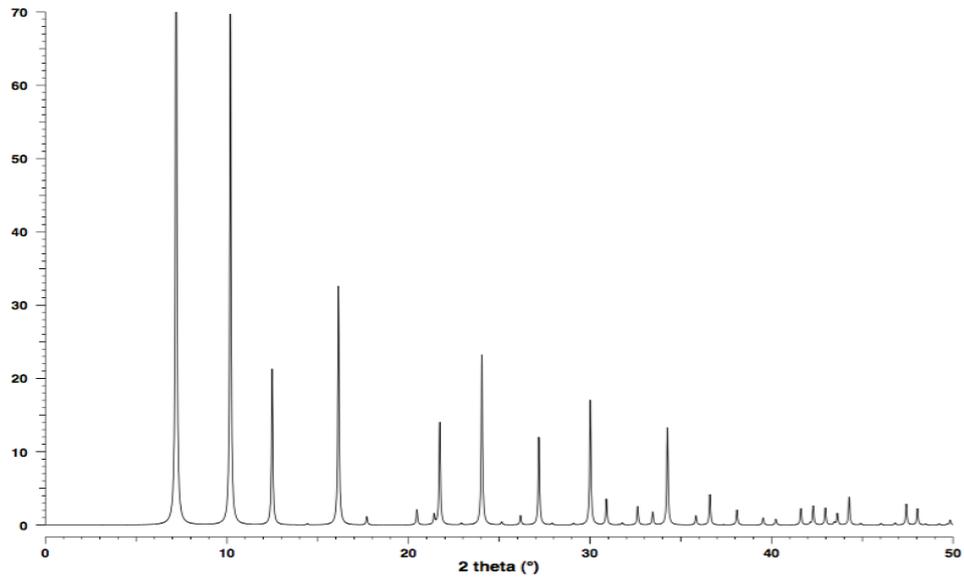


Figura 19. Difractograma simulado LTA
Fuente: Treacy and Higgins ⁷⁵
Fuente: Treacy and Higgins ⁷⁵

2. Zeolita X

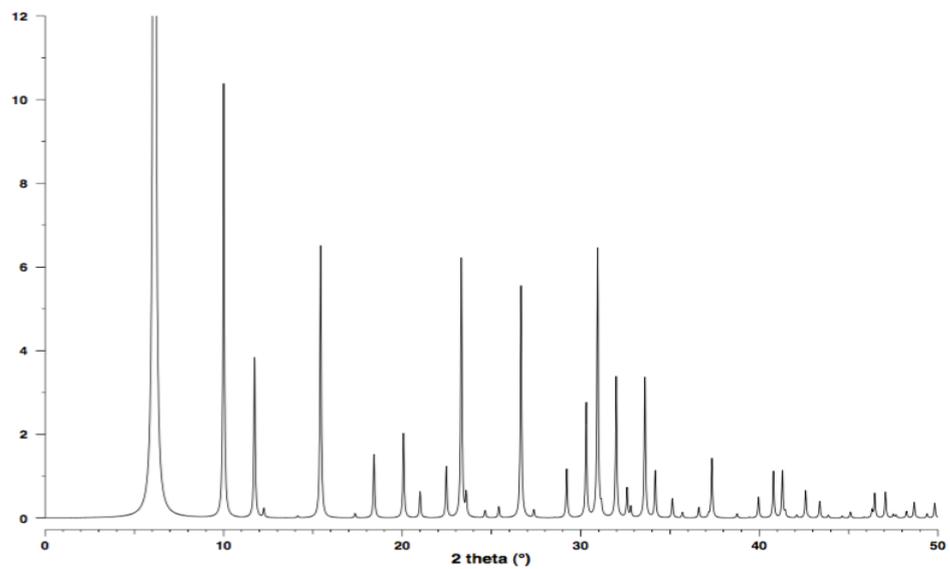


Figura 20. Difractograma simulado FAU
Fuente: Treacy and Higgins ⁷⁵
Elaboración: Treacy and Higgins ⁷⁵