

Síntesis de un compuesto pollucita/ferrihidrita/hematita: pellets para la adsorción de fosfatos a partir de agua residual sintética

Diana Guaya¹, Rocío Jiménez², Adriana Angamarca¹

¹Universidad Técnica Particular de Loja. San Cayetano Alto, Loja, Ecuador

²Universidad Regional Amazónica Ikiam, Napo, Ecuador

Autor para correspondencia: deguaya@utpl.edu.ec

Recibido: 04/01/2023 Aprobado:

DOI: <https://doi.org/10.26621/ra.v1i28.867>

RESUMEN

Ante el crecimiento de la eutrofización, es necesario contar con tecnologías orientadas al tratamiento terciario de aguas residuales. En este estudio se emplea una moscovita natural, de la que se obtiene un compuesto pollucita/ferrihidrita/hematita en forma de pellets como principales fases mineralógicas. En un sistema batch, se valoró la efectividad de la adsorción de fosfatos por parte de la moscovita en polvo (P1M2—Fe—Al) y del compuesto (pellets). La adsorción ocurrió mediante adsorción física y química, lo cual fue corroborado mediante ensayos de fraccionamiento de fosfato; los mecanismos de adsorción fueron: atracción electrostática y reacciones de complejación monodentada y bidentada. La adsorción de fosfato es viable en condiciones normales del agua residual tratada, ya que no requiere ajuste de pH. El adsorbente en pellets presentó una adsorción relativamente lenta, debido a la difusión intraparticular, mecanismo que rige la adsorción de fosfato; en dos horas de adsorción, fue posible adsorber el 50 % de fosfato. El adsorbente en polvo presentó mejor adsorción en comparación con los pellets, ya que la calcinación bloquea los canales de acceso para la adsorción de fosfato a grupos oxi-hidróxido de Al³⁺-Fe³⁺. La regeneración de los pellets fue limitada, lo que evidenció la posibilidad de disposición final del adsorbente como mejorador de suelos, aportando nutrientes para el crecimiento de plantas. El uso del compuesto pollucita/ferrihidrita/hematita puede contribuir a solventar la problemática de las altas concentraciones de nutrientes en el agua residual tratada y a la recuperación de fosfatos que pueden ser devueltos al suelo.

Palabras clave: eutrofización, pollucita, óxido de hierro, adsorción, fosfato

ABSTRACT

Due to the water eutrophication, it is necessary to develop technologies aimed at the tertiary treatment of wastewater. In this study, a natural muscovite is used, obtaining a pollucite/ferrihydrite/hematite composite in the form of pellets as the main mineralogical phases. In a batch arrangement, the effectiveness of the adsorption of phosphates by the powdered muscovite (P1M2—Fe—Al) and the composite (pellets) was evaluated. The adsorption occurred by physical and chemical adsorption which was corroborated by phosphate fractionation tests; the adsorption mechanisms were: electrostatic attraction and monodentate and bidentate complexation reactions. that governs phosphate adsorption; in two hours of adsorption it was possible to adsorb 50 % of phosphate. The powdered adsorbent presented better adsorption compared to the pellets since calcination blocks the access channels for the adsorption of phosphate to iron and aluminum oxyhydroxide groups. The regeneration of the pellets was limited, which evidenced the possibility of final disposal of the adsorbent as a soil improver, providing nutrients for plant growth. The use of the pollucite/ ferrihydrite/hematite composite can contribute to solving the problem of high concentrations of nutrients in the treated wastewater and to the recovery of phosphates that can be returned to the soil.

Keywords: eutrophication, pollucite, iron oxide, adsorption, phosphate

Diana Guaya  orcid.org/0000-0002-5872-7208

Rocío Jiménez  orcid.org/0000-0001-5335-8987



INTRODUCCIÓN

El fósforo (P) es clave en la producción de fertilizantes y su demanda anual se ha incrementado debido al crecimiento poblacional. Por tanto, se prevé que las rocas fosfóricas se agoten y que la producción de fertilizantes fosfatados disminuya dramáticamente en unos años (Khan y Ansari, 2005). La eutrofización es un grave problema de los cuerpos de agua superficiales, que provoca la alteración del entorno natural y de la diversidad biológica. Si bien la eutrofización es un fenómeno natural, este puede acelerarse por el aumento de la concentración de nutrientes, nitrógeno (amonio) y fósforo (fosfatos), en la descarga de aguas residuales sobre fuentes de agua dulce (Guaya et al., 2017).

El fósforo, como nutriente, es parte del desarrollo sostenible; por tanto, su recuperación a partir de aguas residuales recibe considerable atención. La necesidad de reciclar el fósforo a partir de agua residual es inminente y, a la vez, contribuye al cuidado de fuentes hídricas susceptibles de eutrofización (Verstraete et al., 2009; Bacelo et al., 2020). Son varios los métodos utilizados para remover fosfatos a partir de aguas residuales: adsorción, tratamientos químicos, intercambio iónico, tratamientos biológicos y cristalización (Yeoman et al., 1988). Entre estos, la adsorción es la técnica más viable debido a su accesibilidad económica, eficacia y fácil aplicación. El éxito de este proceso depende mayormente del adsorbente; para este fin, se investigan materiales como los siguientes: zeolitas (Guaya et al., 2016; Yin et al., 2018), residuos industriales (cenizas volantes, escorias de acero) y arcillas.

Las arcillas son minerales filosilicatos naturales de bajo costo distribuidos ampliamente en la naturaleza. Estos minerales dependen, en su mayoría, de sus propiedades físico-químicas, estructura, composición química, capacidad de intercambio iónico y área superficial (Karimi y Salem, 2011). La carga negativa de la superficie de las arcillas las convierte en potenciales adsorbentes catiónicos. El uso de arcillas en aplicaciones medioambientales se enfoca en remover contaminantes de aguas residuales —metales pesados, contaminantes orgánicos, biocidas y colorantes (Awad et al., 2019)— y fosfatos (Reitzel et al., 2013; Buzetky et al., 2017). La modificación de arcillas incorporando cationes a su estructura es una técnica habitual, siendo el hierro efectivo para la remoción de fosfatos desde soluciones acuosas (Guaya et al., 2016).

La remoción de fosfato usando bentonitas naturales y modificadas con hierro (Zamparas et al., 2012) mostró que la bentonita modificada incrementó su capacidad en un 350 % respecto a la natural. La capacidad de adsorción de seis bentonitas modificadas con hierro (Fe) y aluminio (Al), y una mezcla de estos metales (Shanableh y Elsergany, 2013), mostró que los adsorbentes modificados alcanzaron mayor capacidad de adsorción de fosfatos.

El objeto del presente trabajo es la evaluación de la capacidad de adsorción de fosfatos empleando una moscovita natural en polvo y un composito derivado de este material. Por lo tanto, en este estudio se pretende la obtención de un composito y su posterior evaluación en la adsorción de fosfatos, con los siguientes objetivos: a) modificar una moscovita natural con Al^{3+} - Fe^{3+} , b) obtener pellets calcinados, c) evaluar la temperatura de calcinación, d) evaluar la capacidad de adsorción de fosfato en función del pH, e) determinar las isoterms de adsorción, f) determinar la cinética de adsorción, g) fraccionar el fosfato adsorbido en el composito, y h) evaluar la capacidad de regeneración del composito.

MÉTODOS

Colección de arcilla

La arcilla natural (P_1M_2) fue colectada en la cuenca sedimentaria miocénica de Loja (Ecuador), en el afloramiento San Cayetano (700 306E; 9 561 302N; 2 097msnm). Inicialmente, el material arcilloso se trató en un molino de discos vibratorios y se tamizó por vía seca, por malla # 200 ($\varnothing=0.075$ mm). La muestra se calcinó a una temperatura de 500 °C para eliminar materia orgánica.

Obtención del composito

Se añadieron 30 gramos de arcilla natural a 250 mL en una solución de $FeCl_3$ 0.1 M y de $AlCl_3$ 0.1 M, ajustando a pH 7.5 con NaOH (1 M). En un sistema de reflujo, se mantuvo en agitación constante a 400 rpm durante tres horas, a 150 °C (Guaya, Cobos, Valderrama et al., 2022). Finalmente, la arcilla en la forma de Al^{3+} - Fe^{3+} (P_1 - M_2 - Fe - Al) se lavó con agua destilada hasta no detectar cloruros mediante la prueba de $AgNO_3$ y, posteriormente, se realizó el secado a 100 °C.

Obtención de pellets

La adaptación morfológica del composito en forma de pellets se realizó empleando 46 % de P_1 - M_2 - Fe - Al , 54 % de agua desionizada y 0.5 % de carboximetilcelulosa, hasta conseguir una mezcla homogénea. Con ayuda de una jeringuilla, se formaron pellets, con secado posterior en una estufa a 80 °C por 12 horas. Finalmente, se calcinó a temperaturas de 1000 °C, 1050°C y 1100°C con rampa de calentamiento de 2.5 °C \cdot min⁻¹ durante 3 horas.

Caracterización físico-química de los materiales

El área superficial se determinó usando el método de adsorción de punto simple en un equipo de quimisorción automático (Chemisorb 2720), con una mezcla de gas, 30 % N_2 y 70 % He. La composición química de las muestras se analizó mediante fluorescencia de rayos X (Bruker S1-TURBOSD Hand-held XRF Analyzers). Además, el punto de carga cero (PZC) se obtuvo mediante el método del cambio de pH en un rango de 4–10. Los adsorbentes (0.25 g) se equilibraron en 25 mL de solución con diferentes fuerzas iónicas (H_2O desionizada; 0.01 y 0.05 M NaCl) durante 24 h a 200 rpm y 18 \pm 2 °C (Guaya et al., 2015). La caracterización mineralógica se efectuó mediante difracción de rayos X (BRUKER D8 ADVANCE). Se realizó microscopía electrónica de barrido a fin de conocer la morfología de los materiales. Finalmente, los grupos funcionales de los adsorbentes se caracterizaron por espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR, Thermo scientific).

Adsorción de fosfatos

Se preparó una solución patrón de fosfato (1000 mg-L⁻¹, $P-PO_4^{3-}$) a partir de NaH_2PO_4 . Los ensayos de adsorción se realizaron a temperatura ambiente (18 \pm 2 °C), a 400 rpm. Una vez culminados los ensayos de adsorción, se empleó una centrífuga (Sigma 2-16P) para separar el sobrenadante a 2000 rpm por 10 min; el sobrenadante se filtró a través de membrana de 0.45 μ m. Se determinó el pH y la concentración inicial y final de los experimentos. La concentración del anión fosfato (PO_4^{3-}) se determinó por el método colorimétrico del ácido vanadomolibdofosfórico 4500-P C (McCrary, 2011), usando un espectrofotómetro UV/Visible (Jenway). Los ensayos se realizaron por triplicado y los valores promedio se reportan.

Efecto de la temperatura de calcinación

Los pellets calcinados (0.25 g) a las temperaturas de 1000, 1050 y 1100 °C se equilibraron durante 24 horas con 25 mL de solución de fosfato de 25 mg·L⁻¹. Se determinó la capacidad de adsorción de fosfato en el equilibrio (Q_e) en mg de fosfato (P-PO₄³⁻) adsorbido por unidad de masa en g de adsorbente mediante la Ec. 1:

$$Q_e = \frac{(C_i - C_f) \times v}{m} \quad \text{Ec. 1}$$

Donde:

C_i y C_f concentración inicial y final de fosfato en la solución (mg·L⁻¹)

m : masa del adsorbente (g)

v : volumen de solución (L)

Efecto del pH en la adsorción de fosfatos

Se pesaron 0.25 g de adsorbente en 25 mL de solución de 25 mg·L⁻¹ (P-PO₄³⁻) con pH en el rango de 4 a 10, empleando NaOH y HCl, según fuese necesario. La suspensión se colocó en un agitador rotatorio a 200 rpm hasta alcanzar el equilibrio en 24 h. Se calculó la capacidad de adsorción en función de la Ec. 1.

Cinéticas de adsorción

Se emplearon 0.25 de adsorbente en 25 mL de solución de 50 mg·L⁻¹ (P-PO₄³⁻) a pH 7.5±0.2 (conforme a las condiciones esperadas en agua residual tratada). La suspensión se colocó en un agitador rotatorio a 200 rpm. Se extrajeron muestras de forma periódica en intervalos de tiempo previamente definidos hasta alcanzar el equilibrio a las 24 h. Los datos experimentales se ajustaron a varios modelos cinéticos. El modelo de pseudo-primer orden propone que la adsorción con el tiempo es directamente proporcional a la diferencia en la concentración de saturación, según la Ec. 2:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad \text{Ec. 2}$$

Donde:

Q_t : Cantidad adsorbida por unidad de masa de adsorbente (mg·g⁻¹)

k_1 : Constante cinética de primer orden (min⁻¹)

El modelo cinético de pseudo-segundo orden propone la quimisorción y es aplicado a sistemas heterogéneos, de acuerdo con la Ec. 3:

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

Donde:

k_2 : Constante cinética de segundo orden [mg·(g·min)⁻¹]

El modelo de difusión intraparticular descrito por Webber y Morris considera que el proceso es lento, contiene múltiples etapas y se fundamenta en el transporte de las moléculas de la fase acuosa hacia la superficie sólida, según la Ec. 4:

$$Q_t = k_i t^{1/2} \quad \text{Ec. 4}$$

Donde:

k_i = constante de velocidad de difusión (mg·(g·min)^{-1/2})

Capacidad máxima de adsorción

La capacidad máxima de adsorción es una medida de la eficacia del adsorbente. El adsorbente 0.25 g se equilibró en 25 mL de solución (1 a 2000 mg·L⁻¹ P-PO₄³⁻), ajustada a pH 7.5±0. La descripción de los mecanismos ocurridos durante la adsorción se realizó en función de los modelos isotérmicos de Langmuir y Freundlich (Liang et al., 2013).

El modelo de Langmuir sugiere la adsorción en monocapa sobre una superficie con número finito de sitios idénticos, de acuerdo con la Ec. 5:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_m} + \frac{1}{K_L Q_m} \quad \text{Ec. 5}$$

Donde:

C_e : concentración en equilibrio de la solución fosfato (mg·L⁻¹)

K_L : constante de equilibrio (L·mg⁻¹)

Q_m : cantidad máxima que puede ser adsorbida (mg·g⁻¹)

El modelo isotérmico de Freundlich asume que la superficie del adsorbente es heterogénea y posee distintas afinidades, ocurriendo adsorción física, según la Ec. 6:

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad \text{Ec. 6}$$

Donde:

K_F : constante en equilibrio de Freundlich (mg·g⁻¹) (g·L⁻¹)^{-1/n}

n : exponente de Freundlich ($n > 1$ representa una adsorción favorable)

Fraccionamiento de fosfato

Los adsorbentes (0.25 g) se equilibraron con 25 mL de una solución de 25 mg·L⁻¹ (P-PO₄³⁻) y pH 7.5±0.2. El sobrenadante y los sólidos resultantes se recuperaron para ensayos posteriores. El sobrenadante se destinó a análisis de la concentración, mientras que el sólido se lavó repetidas veces y, finalmente, fue llevado a secado para los ensayos posteriores. La fracción de fosfato débilmente unida a la estructura se extrajo en 20 mL de cloruro de amonio (NH₄Cl) (1 mol·L⁻¹ y pH 7). La fracción unida al Al³⁺-Fe³⁺ se determinó con dos extracciones consecutivas, con 20 mL de una solución de hidróxido de sodio (NaOH) (0.1 mol·L⁻¹) seguida de una extracción de cloruro de sodio (NaCl) (1 mol·L⁻¹). El fosfato unido al sodio a los metales alcalinos tuvo lugar con dos extracciones consecutivas de ácido clorhídrico (HCl) (0.5 mol·L⁻¹). Finalmente, el fósforo residual se calculó mediante un balance de materia entre el fósforo adsorbido y las fracciones extraídas previamente.

Estudios de desorción

Los adsorbentes (0.25 g) se equilibraron con 25 mL de una solución de 25 mg·L⁻¹ (P-PO₄³⁻) y pH 7.5±0.2. El sobrenadante y el sólido resultante se recuperaron para ensayos posteriores; el sólido se lavó repetidas veces y, finalmente, fue llevado a secado. El adsorbente recuperado (0.25 g) fue equilibrado con 20 mL de solución de regeneración de 0.1 M NaHCO₃ (pH 8.5) durante 24 h. La cantidad de PO₄³⁻ recuperado fue calculada con la Ec. 8:

$$Q_{des} = C_{eq} \times \frac{m}{v} \quad \text{Ec.8}$$

Donde:

Q_{des} : capacidad de desorción (mg·g⁻¹)

C_{eq} : concentración en el equilibrio en la solución desorbente (mg·L⁻¹)

m: masa de adsorbente (g)

v: volumen de solución regenerante (L)

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de materiales

La composición química de los materiales (Tabla 1) muestra como elementos mayoritarios a SiO₂, Al₂O₃ y Fe₂O₃. En P₁M₂-Fe-Al se comprobó el incremento de la composición en Al₂O₃ y Fe₂O₃, con ligera reducción de potasio y calcio tras la modificación con Al₃+Fe₃⁺, lo cual se atribuye a los mecanismos de intercambio iónico. En los pellets de arcilla es posible verificar que la composición química se mantiene prácticamente constante tras la calcinación.

Tabla 1. Composición química de los adsorbentes

Elemento	P ₁ -M ₂	P ₁ -M ₂ -Fe-Al	Pellets
	%	%	%
Al ₂ O ₃	10.9	12.6	12.9
SiO ₂	63.4	52.2	56.4
K ₂ O	2.1	1.5	1.6
CaO	0.8	0.4	0.4
TiO ₂	0.4	0.4	0.4
Fe ₂ O ₃	6.7	13.1	13.5
AS	51	104	3

AS: área superficial de los materiales (m²·g⁻¹)

El área superficial fue 51 m²·g⁻¹ de la arcilla natural, comparable a otros materiales de origen natural. Tras la incorporación de Al³⁺-Fe³⁺ en la arcilla, se incrementó el área superficial hasta 104 m²·g⁻¹, lo que se atribuye a la incorporación de estos elementos en el espaciado interlamilar y a la formación de (oxi)hidróxido de Al³⁺-Fe³⁺, que aumentan el área superficial (Guaya, Cobos, Valderrama et al., 2022). Tras la calcinación de P₁-M₂-Fe-Al, se produce un cambio repentino en el área superficial a valores de 3 m²·g⁻¹. Este efecto es causado por la pérdida de agua y la deshidroxilación de los materiales arcillosos (Guaya, Maza et al., 2022).

El punto de carga cero de los adsorbentes se representa en la Figura 1; en el caso de P₁-M₂-Fe-Al tiene un valor de punto de carga cero de pH 7.8, en comparación con el determinado para los pellets, cuyo valor es de pH 7.5. La ligera variación del punto de carga cero respecto al valor de 7.5 que corresponde a los pellets puede estar asociada a la sustitución de los átomos de silicio, que genera un cambio en las cargas (Guaya, Maza et al., 2022).

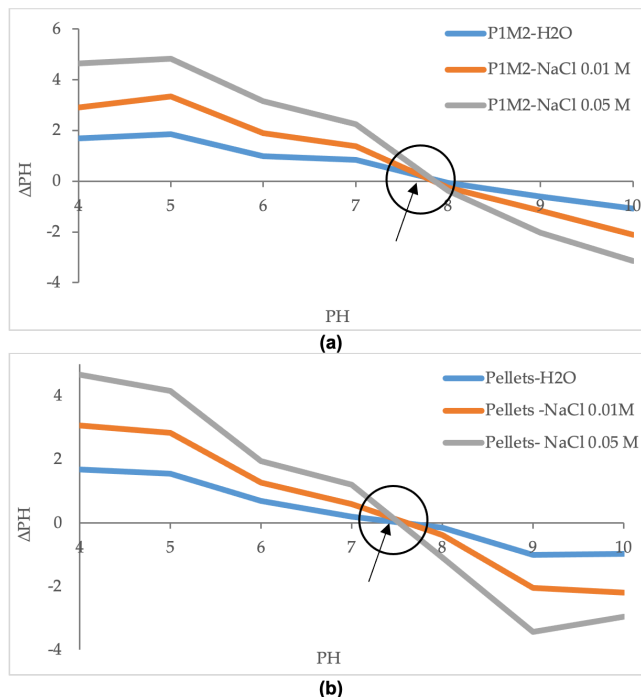


Figura 1. Punto de carga cero de los adsorbentes: (a) arcilla natural P₁-M₂, (b) compuesto (pellets)

Los difractogramas de rayos X de los materiales (Figura 2) muestran que P₁-M₂ se encuentra constituida por moscovita, cuarzo y anortita como principales fases mineralógicas. Los picos en P₁-M₂ corresponden con los del patrón de moscovita (Ref. Cod. 1 538 776). Se identificó sistema cristalino de tipo monoclinico correspondiente al grupo espacial C 1 2/c 1, con parámetros de celda a[Å]: 5.21, b[Å]: 8.99, c[Å]: 20.07. Los principales picos de moscovita en 2θ: 8.87 (002), 20.84 (111), 22.87 (112), 25.46 (11-4), 27.84 (114), 31.23 (115), 34.96 (116), 36.52 (13-3), 42.41 (04-3), 45.78 (224) y 54.85 (048). Tras la activación con Al³⁺-Fe³⁺ (P₁-M₂-Fe-Al), se conserva la moscovita acompañada de cuarzo, sin que se hayan podido identificar nuevas formas cristalinas. Se evidencia un ligero incremento de d002, que se atribuye al aumento de la distancia de la interlamilar de la moscovita, lo que hace referencia a la sustitución isomórfica del silicio con Al³⁺-Fe³⁺. Particularmente, el potasio que contiene la moscovita no es posible intercambiarlo fácilmente, en comparación con otros iones metálicos. Tras la calcinación a 1100°C, se identificaron nuevas fases cristalinas: pollucita, hematita y ferrihidrita, compatibles con los patrones Ref. Cod. 9 013 674, Ref. Cod. 1 526 260 y Ref. Cod. 9 011 571, respectivamente. Se ha identificado, para pollucita, un sistema cristalino cúbico correspondiente al grupo espacial I a - 3 d, con parámetros de celda a[Å]: b[Å]: c[Å]: 13.65, con principales picos en 2θ: 24.33 (321), 30.92 (332), 33.31 (431), 35.76 (521), 40.94 (611), 42.37 (541), 45.72 (444), 50.08 (642), 57.73 (753). La hematita se corresponde a un sistema trigonal con grupo espacial I a - 3 d, con parámetros de celda a [Å]: b[Å]: c[Å]: 5.14 y c[Å]: 14.06, con picos principales en 2θ : 20.79 (101), 35.10 (110), 40.22 (113), 49.74 (107), 54.38 (211). Para ferrihidrita, se identifica un sistema hexagonal correspondiente al grupo espacial P 63 m c, con parámetros de celda a[Å]: b[Å]: c[Å]: 5.89 y c[Å]: 9.12, con picos principales en 2θ: 26.58 (102), 36.50 (201), 39.40 (004).

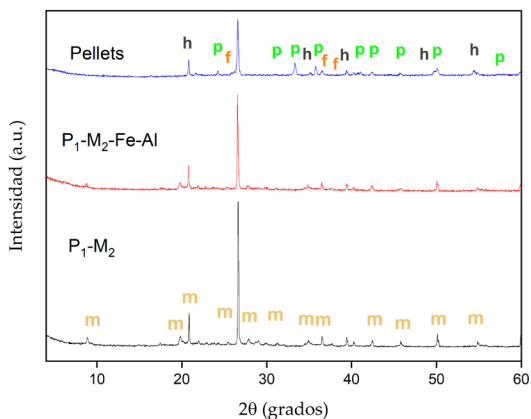


Figura 2. Difractogramas de rayos X de los materiales adsorbentes: (a) arcilla natural (P₁-M₂), (b) arcilla activada Fe-Al (P₁-M₂-Fe-Al), (c) compuesto (pellets)

Las microfografías de microscopía electrónica de barrido (Figura 3) demuestran una morfología heterogénea. El material en estado natural contiene partículas de diferentes tamaños, con agregados de forma plana y alargada desde 10 μm hasta 90 μm. Tras la incorporación de Al³⁺-Fe³⁺ cambia su morfología, asociando la precipitación de pequeñas partículas depositadas en la superficie. Así, la precipitación de (oxi)hidróxidos de Al³⁺-Fe³⁺ podrían actuar como sitios específicos de adsorción para el fosfato. Tras la calcinación del material, se generan formas poliédricas y otras más o menos esféricas y cúbicas, con tamaños entre 2 μm hasta 30 μm.

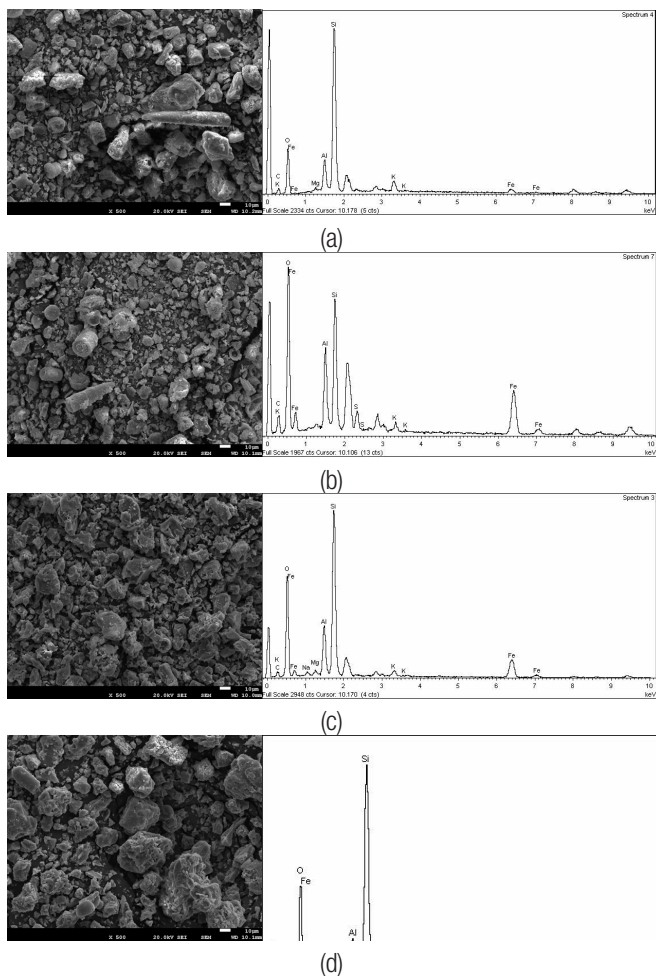


Figura 3. Microscopía electrónica de barrido de los materiales adsorbentes: (a) arcilla natural P₁-M₂, (b) arcilla activada P₁-M₂-Fe-Al, (c) compuesto (pellets) y (d) pellets saturados con fosfato

Los espectros de infrarrojo (Figura 4) muestran los principales grupos funcionales del material arcilloso en estado natural, ubicados en los números de onda a: 520, 625, 686, 696, 778, 796, 922, 1007, 1629, 3624 y 3390 cm⁻¹. En el material modificado P₁-M₂-Fe-Al existen cambios en ubicación e intensidad de las bandas. En el material modificado, las bandas entre 520 y 625 cm⁻¹ corresponden al estiramiento por vibración del enlace Si-O en el plano (Albukhari et al., 2021). Los cambios comprendidos entre 686 y 796 cm⁻¹ corresponden a enlaces Al-Al-OH y Al-Fe-OH, debido al intercambio iónico y a la sustitución isomórfica de Al³⁺-Fe³⁺ (Kumar y Jena, 2022). En la región correspondiente al estiramiento por vibración del enlace Si-O en el plano, en el rango comprendido entre 922 y 1007 cm⁻¹, existen cambios importantes tanto en el material arcilloso modificado P₁-M₂-Fe-Al como en los pellets calcinados del material. Las bandas en la región de 1629 cm⁻¹, correspondientes a frecuencias OH de moléculas de agua, sufren cambios; en P₁-M₂-Fe-Al, la banda cambia a 1632 cm⁻¹, mientras que en los pellets esta banda prácticamente desaparece. También ocurren cambios en las bandas 3624 y 3390 cm⁻¹ de estiramientos por vibración de los grupos hidroxilos (OH) y agua (Robben y Gesing, 2013). El material, tras la modificación con Al³⁺-Fe³⁺, muestra la interacción de estos grupos OH, lo que se atribuye a la formación de (oxi)hidróxidos de Al³⁺-Fe³⁺. Las altas temperaturas provocan la pérdida de agua y de grupos hidroxilos con cambios entre 3624 y 3390 cm⁻¹.

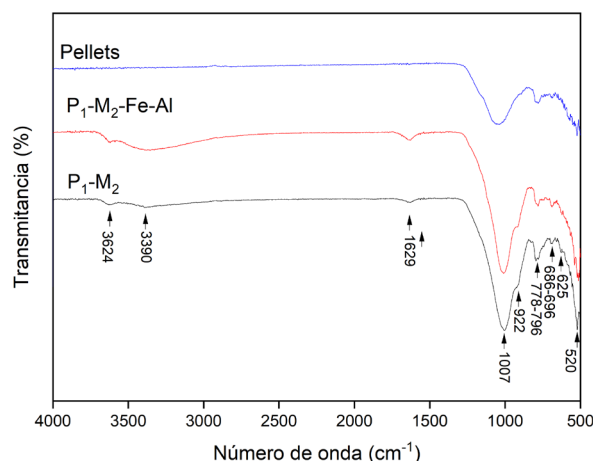


Figura 4. Espectros de infrarrojo de los materiales adsorbentes: (a) arcilla natural P₁-M₂, (b) arcilla activada P₁-M₂-Fe-Al y (c) compuesto (pellets)

Temperatura de calcinación

La capacidad de adsorción de fosfato en los pellets en función de su temperatura de calcinación (Figura 5) denota que, a mayor temperatura, la capacidad de adsorción disminuye progresivamente.

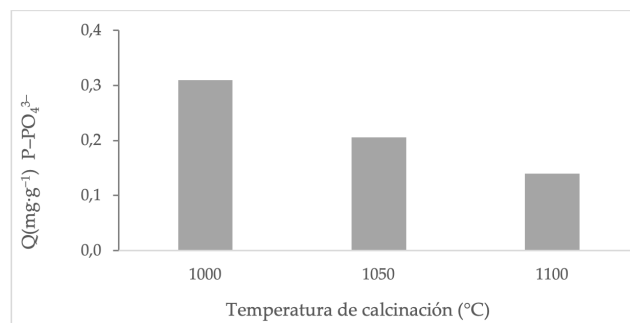


Figura 5. Relación entre la temperatura de calcinación y la capacidad de adsorción de compuesto (pellets)

Tomando como referencia la capacidad de adsorción que se obtuvo a 1000 °C, al incrementar la temperatura de calcinación a 1050 °C y 1100 °C, se reduce considerablemente la adsorción, en un 34 y 55 %, respectivamente; el área superficial es igual a 3 m²·g⁻¹ a una temperatura de 1100 °C. Por tanto, la reducción de la porosidad y del área superficial es causada por la temperatura de calcinación, debido a los efectos de vitrificación por las altas temperaturas, lo que promueve la reducción de la capacidad de adsorción de fosfato (Eden y Daramola, 2021). Al evaluar la estabilidad de los pellets en suspensión, a 1000 °C y 1050 °C los pellets son frágiles y se disgregan fácilmente. Sin embargo, a 1100 °C los pellets no se destruyen, por lo que se consideró como la condición óptima para trabajar con las pruebas de adsorción en batch. La estabilidad y resistencia de estos materiales son determinadas por la forma de preparación que tienen (Hosseini et al., 2020).

Efecto del pH sobre la capacidad de adsorción

El efecto del pH de la solución sobre la capacidad de adsorción de fosfato (Figura 6) muestra que los pellets tienen mayor capacidad de adsorción en la zona de pH ácido, en la que el fosfato se encuentra en la forma de ácido H₃PO₄ y aniónica H₂PO₄⁻, respectivamente. La adsorción se reduce conforme avanza hacia la zona neutra de pH con las formas aniónicas de fosfato (H₂PO₄⁻ y HPO₄²⁻) y es menor aún en la zona de pH básico (HPO₄²⁻ y PO₄³⁻) (Guaya, Cobos, Camacho et al., 2022). La adsorción se explica en términos de adsorción física, mediante atracción electrostática. El punto de carga cero del compuesto pollucita/ferrihidrita/hematita es igual a pH_{PZC} a 7.5; por tanto, debajo del pH_{PZC}, en la zona ácida, se generan cargas positivas sobre la superficie del adsorbente por la protonación de grupos OH⁺. En la zona básica, por encima del pH_{PZC}, se generan cargas negativas por la deprotonación de los grupos OH⁻ (Guaya et al., 2016). El anión fosfato es atraído electrostáticamente hacia las cargas positivas del adsorbente, incrementando potencialmente la capacidad de adsorción. Los grupos protonados (—OH⁺) de la superficie del adsorbente se desplazan, siendo ocupados por iones fosfato. Mientras que, por repulsión electrostática, se reduce la adsorción de fosfato a la superficie de los pellets; debido al incremento de iones hidroxilo (—OH⁻), se genera una fuerte competición con aniones fosfato (Guaya et al., 2017).

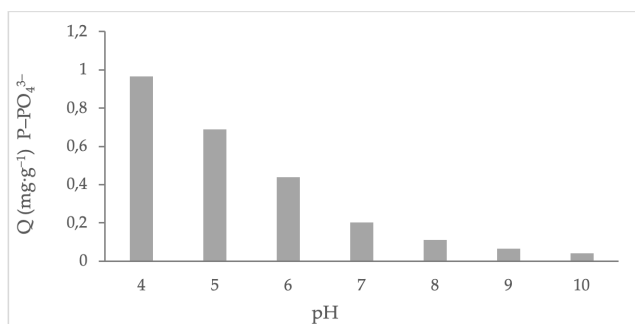


Figura 6. Adsorción en función del pH inicial de la solución

Capacidad máxima de adsorción

Los datos experimentales de la capacidad de adsorción de fosfato, ajustados a las isotermas de Langmuir y Freundlich (Tabla 2), muestran R² ~1 para Langmuir, para P₁—M₂—Fe—Al y el compuesto.

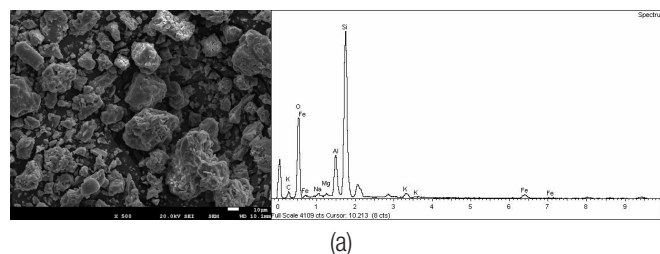
Tabla 2. Parámetros de las isotermas de Langmuir y Freundlich

Material	Q _{max} (mg·g ⁻¹)	Langmuir			Freundlich		
		Q _{max} (mg·g ⁻¹)	K _L (L·mg ⁻¹)	R ²	K _F (L·mg ⁻¹)	n	R ²
P ₁ —M ₂ —Fe—Al	4.9	4.6	0.02	0.99	1.7	6.3	0.93
Pellets	1.5	1.3	0.14	0.99	0.54	8.3	0.74

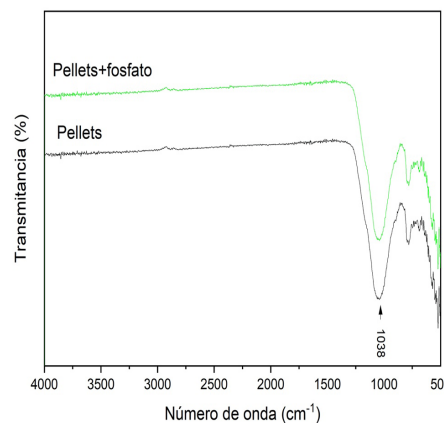
Se produce la adsorción en monocapa sobre la superficie de los pellets debido a la existencia de los grupos Fe—(OH) y Al—(OH), mediante complejación de esferas internas. Los resultados sugieren la intervención en menor medida de la adsorción física en multicapas, mediante complejación de esferas externas (Albayati y Jassam, 2019).

La capacidad máxima de adsorción obtenida en el compuesto pollucita/ferrihidrita/hematita (pellets) es muy baja en comparación con P₁—M₂—Fe—Al. El área superficial en los polvos es una ventaja frente a la reducida superficie específica de los pellets. Aunque los adsorbentes en polvo promueven altas capacidades de adsorción, su aplicación a gran escala se dificulta en reactores tipo batch; más aún en equipos en continuo, en los que se requieren grandes cantidades de energía. Al contar con formas estructuradas, como los pellets, se facilita el empaquetamiento en equipos para trabajo en continuo (Guaya, Maza et al., 2022).

En el compuesto se pudo constatar la presencia de fosfato como pequeñas partículas precipitadas en la superficie del adsorbente, cambiando la morfología del material a una superficie mayormente rugosa (Figura 7). La caracterización mediante infrarrojo muestra una variación de la intensidad y el desplazamiento de ciertas bandas específicas. La variación, específicamente en la zona de 3624 y 3390 cm⁻¹, corrobora que la adsorción ocurre en los grupos (Fe—(OH) y Al—(OH) existentes en la superficie del material (Awwal et al., 2011).



(a)



(b)

Figura 7. Microscopía electrónica de barrido de los materiales adsorbentes: (a) pellets saturados con fosfato y espectros de infrarrojo de los materiales adsorbentes, (b) compuesto (pellets) antes y después de la adsorción con fosfato

Cinéticas de adsorción

La cinética de adsorción de fosfato en el composito (Figura 8) ocurre de forma lenta; el equilibrio se alcanza en aproximadamente 2 horas, removiendo cerca del 50 % de fosfato inicial cuando se emplea una solución de 7 mg.L⁻¹ y 0.5 g de adsorbente, en comparación con el 23 % de remoción que se alcanza cuando se emplea una solución de 7 mg.L⁻¹ y se reduce la cantidad de adsorbente a 0.25 g. Asimismo, se debe señalar que cuando se empleó una solución con mayor concentración, a 25 mg.L⁻¹ y 0.25 g de adsorbente, únicamente se obtuvo el 7 % de remoción.

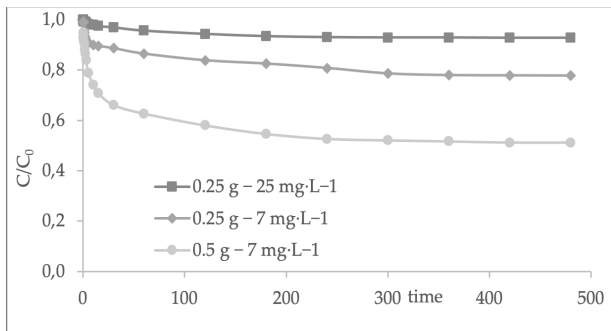


Figura 8. Cinética de adsorción de fosfato en composito (pellets)

Los datos experimentales ajustados a diversos modelos cinéticos (Tabla 3) muestran buen ajuste a pseudo-segundo orden, con R²=0.99. Por tanto, los resultados corroboran que la adsorción ocurre por quimisorción (Weber y Morris, 1963), debido a enlaces químicos entre el adsorbente y los grupos (oxi)hidróxido (Fe—(OH) y Al—(OH)). Sin embargo, también sugieren la ocurrencia de adsorción de tipo física, en vista de la atracción electrostática entre las cargas positivas existentes en el adsorbente y las cargas negativas del ión fosfato. Por otra parte, el mecanismo de difusión intraparticular describe la adsorción en tres fases. Primero, una adsorción instantánea (K¹¹), en la que el adsorbato se transporta hacia la superficie externa del adsorbente. En la segunda etapa (K¹²), el adsorbato se difunde en los poros del adsorbente con una tasa de adsorción lenta. Finalmente, la tercera etapa (K¹³) representa el equilibrio; la difusión hacia el interior del adsorbente ocurre lentamente debido a la baja concentración de adsorbato (Guaya et al., 2021).

Con los iones fosfatos, la difusión de película (D_f) tiene un valor superior a la difusión de partícula (D_p). La agitación disminuye el espesor de la película que rodea al adsorbente, dando lugar a la difusión de película. La difusión de partícula se encuentra limitada, disminuyendo la velocidad de difusión de fosfato hacia el centro del adsorbente, lo que genera una adsorción en monocapa (Valderrama et al., 2010).

Tabla 3. Parámetros de las cinéticas de adsorción de fosfato en pellets

Modelo	Parámetros cinéticos	Pellets
Pseudo-primer orden	Q _e (mg g ⁻¹)	0.10
	K ₁ (h ⁻¹)	0.59
	R ²	0.96
Pseudo-segundo orden	Q _e (mg g ⁻¹)	0.13
	K ₂ (g (mg h) ⁻¹)	0.02
	R ²	0.99

Modelo	Parámetros cinéticos	Pellets
Difusión intraparticular	K ₁₁ (g (mg.h) ^{-1/2})	0.24
	R ²	0.91
	K ₁₂ (g (mg h) ^{-1/2})	0.04
	R ²	0.96
Difusión de película	K ₁₃ (g (mg h) ^{-1/2})	0.03
	R ²	0.91
Difusión de partícula	D _f (m ² .s ⁻¹)	1.5610 ⁻⁰⁷
	R ²	0.90
Difusión de partícula	D _p (m ² .s ⁻¹)	2.6 x10 ⁻⁰⁹
	R ²	0.90

Fraccionamiento de fósforo

Se determinó un importante porcentaje de fosfato asociado de forma lábil al composito (Tabla 4). El 33.03 % corresponde al fosfato ligado físicamente al adsorbente, validándose así su aplicación como mejorador de suelo para el crecimiento de plantas.

Tabla 4. Porcentajes de fraccionamiento del fosfato a partir del adsorbente

Q _e (mg g ⁻¹)	LB (mg·g ⁻¹)	(Fe/Al)-P %	(Na/K/Ca)- P (mg·g ⁻¹)	R-P (mg·g ⁻¹)
0.141	0.045	33.03	0.02	42.98
			0.01	5.50
				0.02
				18.49

La fracción ligada a los elementos metálicos constituye el 42.98 % del total de fosfato ligado, promovido por la presencia de grupos (oxi)hidróxido (Fe—(OH) y Al—(OH)) mediante el mecanismo de complejación de esfera interna. El 5.50 % corresponde a la fracción de fosfato ligado a los elementos alcalinos a través de reacciones de precipitación. Finalmente, el fósforo residual, 17.2 %, representa la cantidad de fosfato unido al adsorbente por otros mecanismos diferentes a los antes descritos.

Desorción de fosfatos

El porcentaje de desorción equivalente al 41 % (Tabla 5) explica la limitada capacidad de regeneración del adsorbente. Se corrobora que el proceso de adsorción de fosfato está influenciado en su mayoría por adsorción de tipo química, que es irreversible. Sin embargo, el adsorbente, a pesar de tener una regeneración limitada, ofrece la posibilidad de ser aplicado como mejorador de suelo.

Tabla 5. Porcentajes de desorción de fosfato a partir del adsorbente

Q _e (mg·g ⁻¹)	Desorción %
0.13±0.02	41±0.9

CONCLUSIONES

Se empleó una moscovita natural para la obtención de un adsorbente que sirva para la recuperación de fosfato a partir de agua residual de tipo sintética. Se realizó la incorporación de Al3+-Fe3+ en la estructura de la zeolita mediante intercambio iónico, sustitución isomórfica y complejación de esfera interna y externa. Se obtuvo un composito pollucita/ferrihidrita/hematita en la forma de pellets. La formación de los pellets y su calcinación a diferentes temperaturas indican que, a mayor temperatura, crece la

estabilidad de los pellets y se reduce significativamente la capacidad de adsorción. La reducción del área superficial del composito ocurre por efecto de la temperatura, que provoca la deshidroxilación y pérdida de grupos funcionales, fundamentales para la adsorción. Los mecanismos relacionados con la adsorción de fosfato en el composito ocurren por formación de complejos de esfera interna y externa. Los datos cinéticos revelan que la adsorción se produce en tres etapas diferentes: la primera, de adsorción rápida de tipo física; en la segunda, se reduce la tasa de adsorción de tipo químico hasta finalmente, en la tercera etapa, alcanzar el equilibrio. La regeneración limitada y una fracción importante de fósforo lábil encontrado sugieren la posibilidad de aplicación al suelo como un liberador lento de nutrientes. Este material tiene el potencial de recuperar nutrientes a partir del agua residual, como el fósforo (fosfato), que puede ser utilizado para el mejoramiento de suelos.

Contribución de los autores: Conceptualización, Guaya, Jiménez; metodología, Guaya, Angamarca; validación, Guaya, Angamarca; investigación, Guaya, Angamarca; recursos, Guaya; curación de datos, Guaya, Angamarca; redacción y preparación del borrador original, Guaya, Jiménez; redacción, revisión y edición Guaya, Jiménez; visualización, Guaya, Jiménez; adquisición de financiación, Guaya. Todos los autores han leído y aceptado la versión publicada del documento.

Fuente de financiamiento: Esta investigación fue financiada por la Universidad Técnica Particular de Loja.

Conflicto de intereses: Los autores declaran no tener ningún conflicto de intereses.

REFERENCIAS

- Albayati, T. M. y Jassam, A. A. A. (2019). Synthesis and characterization of mesoporous materials as a carrier and release of prednisolone in drug delivery system. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 53, 101176. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jddst.2019.101176>
- Albukhari, S. M., Salam, M. A. y Abukhadra, M. R. (2021). Effective retention of inorganic Selenium ions (Se (VI) and Se (IV)) using novel sodalite structures from muscovite; characterization and mechanism. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 120, 116–126. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jtice.2021.02.026>
- Awad, A. M., Shaikh, S. M. R., Jalab, R., Gulied, M. H., Nasser, M. S., Benamor, A. y Adham, S. (2019). Adsorption of organic pollutants by natural and modified clays: A comprehensive review. *Separation and Purification Technology*, 228, 115719. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115719>
- Awual, Md. R., El-Safty, S. A. y Jyo, A. (2011). Removal of trace arsenic(V) and phosphate from water by a highly selective ligand exchange adsorbent. *Journal of Environmental Sciences*, 23(12), 1947–1954. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(10\)60645-6](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1001-0742(10)60645-6)
- Bacelo, H., Pintor, A. M. A., Santos, S. C. R., Boaventura, R. A. R. y Botelho, C. M. S. (2020). Performance and prospects of different adsorbents for phosphorus uptake and recovery from water. *Chemical Engineering Journal*, 381, 122566. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122566>
- Buzetzký, D., Nagy, N. M. y Kónya, J. (2017). Use of La-, Ce-, Y-, Fe-bentonites for removing phosphate ions from aqueous media. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, 61(1), 27–32. <https://doi.org/10.3311/PPCh.9871>
- Eden, C. L. y Daramola, M. O. (2021). Evaluation of silica sodalite infused polysulfone mixed matrix membranes during H₂/CO₂ separation. *Materials Today: Proceedings*, 38, 522–527. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.02.393>
- Guaya, D., Cobos, H., Camacho, J., López, C. M., Valderrama, C. y Cortina, J. L. (2022). LTA and FAU-X Iron-Enriched Zeolites: Use for Phosphate Removal from Aqueous Medium. In *Materials* (Vol. 15, Issue 15). <https://doi.org/10.3390/ma15155418>
- Guaya, D., Cobos, H., Valderrama, C. y Cortina, J. L. (2022). Effect of Mn²⁺/Zn²⁺/Fe³⁺ Oxy(Hydroxide) Nanoparticles Doping onto Mg-Al-LDH on the Phosphate Removal Capacity from Simulated Wastewater. In *Nanomaterials* (Vol. 12, Issue 20). <https://doi.org/10.3390/nano12203680>
- Guaya, D., Jiménez, R., Sarango, J., Valderrama, C. y Cortina, J. L. (2021). Iron-doped natural clays: Low-cost inorganic adsorbents for phosphate recovering from simulated urban treated wastewater. *Journal of Water Process Engineering*, 43, 102274. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102274>
- Guaya, D., Maza, L., Angamarca, A., Mendoza, E., García, L., Valderrama, C. y Cortina, J. L. (2022). Fe³⁺/Mn²⁺ (Oxy)Hydroxide Nanoparticles Loaded onto Muscovite/Zeolite Composites (Powder, Pellets and Monoliths): Phosphate Carriers from Urban Wastewater to Soil. *Nanomaterials*, 12(21). <https://doi.org/10.3390/nano12213848>
- Guaya, D., Valderrama, C., Farran, A., Armijos, C. y Cortina, J. L. (2015). Simultaneous phosphate and ammonium removal from aqueous solution by a hydrated aluminum oxide modified natural zeolite. *Chemical Engineering Journal*, 271, 204–213. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.03.003>
- Guaya, D., Valderrama, C., Farran, A. y Cortina, J. L. (2016). Modification of a natural zeolite with Fe(III) for simultaneous phosphate and ammonium removal from aqueous solutions. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 91(6), 1737–1746. <https://doi.org/10.1002/jctb.4763>
- Guaya, D., Valderrama, C., Farran, A. y Cortina, J. L. (2017). Simultaneous nutrients (N,P) removal by using a hybrid inorganic sorbent impregnated with hydrated manganese oxide. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(2), 1516–1525. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.02.030>
- Hosseini, S., Moghaddas, H., Masoudi Soltani, S. y Kheawhom, S. (2020). Technological Applications of Honeycomb Monoliths in Environmental Processes: A review. *Process Safety and Environmental Protection*, 133, 286–300. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.11.020>
- Karimi, L. y Salem, A. (2011). The role of bentonite particle size distribution on kinetic of cation exchange capacity. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 17(1), 90–95. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2010.12.002>
- Khan, F. y Ansari, A. A. (2005). Eutrophication: an ecological vision. *The Botanical Review*, 71(4), 449–482.
- Kumar, M. M. y Jena, H. (2022). Direct single-step synthesis of phase pure zeolite Na–P1, hydroxy sodalite and analcime from coal fly ash and assessment of their Cs⁺ and Sr²⁺ removal efficiencies. *Microporous and Mesoporous Materials*, 333, 111738. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.111738>
- Liang, X., Zang, Y., Xu, Y., Tan, X., Hou, W., Wang, L. y Sun, Y. (2013). Sorption of metal cations on layered double hydroxides. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 433, 122–131. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.05.006>
- McCrary, M. H. (2011). *Standard methods for the examination of water and wastewater (12th ed.)*.

- Moharami, S. y Jalali, M. (2013). Removal of phosphorus from aqueous solution by Iranian natural adsorbents. *Chemical Engineering Journal*, 223, 328–339. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.02.114>
- Reitzel, K., Andersen, F. Ø., Egemose, S. y Jensen, H. S. (2013). Phosphate adsorption by lanthanum modified bentonite clay in fresh and brackish water. *Water Research*, 47(8), 2787–2796. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.02.051>
- Robben, L. y Gesing, T. M. (2013). Temperature-dependent framework–template interaction of $\text{In}_6(\text{H}_2\text{O})_8[\text{ZnPO}_4]_6$ sodalite. *Journal of Solid State Chemistry*, 207, 13–20. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jssc.2013.08.022>
- Shanableh, A. M. y Elsergany, M. M. (2013). Removal of phosphate from water using six Al-, Fe-, and Al-Fe-modified bentonite adsorbents. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 48(2), 223–231. <https://doi.org/10.1080/10934529.2012.717820>
- Valderrama, C., Barios, J. I., Caetano, M., Farran, A. y Cortina, J. L. (2010). Kinetic evaluation of phenol/aniline mixtures adsorption from aqueous solutions onto activated carbon and hypercrosslinked polymeric resin (MN200). *Reactive and Functional Polymers*, 70(3), 142–150. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2009.11.003>
- Verstraete, W., Van de Caveye, P. y Diamantis, V. (2009). Maximum use of resources present in domestic “used water.” *Bioresource Technology*, 100(23), 5537–5545. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.05.047>
- Weber, W.J. y Morris, J. C. (1963). Kinetics of adsorption carbon from solutions. *Journal Sanitary Engineering Division Proceedings. American Society of Civil Engineers*, 89, 31–60.
- Yeoman, S., Stephenson, T., Lester, J. N. y Perry, R. (1988). The removal of phosphorus during wastewater treatment: A review. *Environmental Pollution*, 49(3), 183–233. [https://doi.org/10.1016/0269-7491\(88\)90209-6](https://doi.org/10.1016/0269-7491(88)90209-6)
- Yin, H., Yang, C., Jia, Y., Chen, H. y Gu, X. (2018). Dual removal of phosphate and ammonium from high concentrations of aquaculture wastewaters using an efficient two-stage infiltration system. *Science of the Total Environment*, 635, 936–946. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.218>
- Zamparas, M., Gianni, A., Stathi, P., Deligiannakis, Y. y Zacharias, I. (2012). Removal of phosphate from natural waters using innovative modified bentonites. *Applied Clay Science*, 62–63, 101–106. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.04.020>