

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

ESCUELA POLITÈCNICA SUPERIOR DE GANDIA

Grado en Ciencias Ambientales



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



“USO DE ZEOLITAS PARA LA REDUCCIÓN DE FOSFATOS EN EL AGUA”

TRABAJO FINAL DE GRADO

Autor/a:

Tamara Ferrando Beneyto

Tutor/a:

Juan Andrés González Romero

Jesús Mengual Cuquerella

GANDIA, 2020

Índice

RESUMEN	iii
SUMMARY	iv
RESUM	v
LISTADO DE FIGURAS	iv
LISTADO DE TABLAS	vi
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. FÓSFORO	1
1.1.1 Formas del fósforo	2
1.1.2 El ciclo del fósforo	3
1.2 PROBLEMÁTICA AMBIENTAL. EUTROFIZACIÓN	5
1.2.1 Causas de la eutrofización	6
1.2.2 Estado trófico del ecosistema	7
1.3 ELIMINACIÓN Y RECICLAJE DE FÓSFORO	8
1.3.1 Procesos biológicos	9
1.3.2 Procesos físico-químicos	10
1.3.2.1 <i>Precipitación química</i>	10
1.3.2.2 <i>Adsorción</i>	12
1.3.2.2.1 <i>Tipos de adsorción</i>	12
1.3.2.2.2 <i>Tipos de adsorbentes</i>	13
1.4 ZEOLITA	14
1.5 ETAPAS DEL PROCESO DE ADSORCIÓN	17
2. OBJETIVOS	18
2.1. OBJETIVO GENERAL	18
2.2. OBJETIVOS PARTICULARES	18
3. EXPERIMENTAL	19
3.1. MATERIALES	19

3.1.1 Zeolita MCM-22 -----	19
3.1.2 Muestra de agua problema -----	20
3.2. MÉTODOS Y PROCESOS DE FABRICACIÓN -----	20
3.2.1 Incorporación de lantano a la zeolita -----	20
3.2.1.1 Intercambio iónico -----	20
3.2.2 Caracterización de la muestra -----	22
3.3. TÉCNICAS Y ENSAYOS DE CARACTERIZACIÓN -----	24
3.3.1 Estudios de adsorción -----	24
3.3.2. Condiciones experimentales -----	27
3.3.3 Análisis de las muestras -----	27
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN -----	29
4.1. Ensayos preliminares -----	29
4.2. Impregnación de la zeolita MCM22 con Lantano -----	30
4.3. Estudio cinético del proceso de adsorción de fósforo -----	31
4.3.1. Influencia de la temperatura -----	32
4.3.2. Influencia de la concentración de zeolita -----	34
4.4. Estudio del equilibrio del proceso de adsorción de fósforo -----	35
4.4.1. Equilibrio de adsorción para una temperatura de 20°C -----	36
4.4.1.1. Retención de fósforo -----	36
4.4.1.2. Conductividad y pH -----	38
4.4.2. Equilibrio de adsorción para una temperatura de 30°C -----	39
4.4.2.1. Retención de fósforo -----	39
4.4.2.2. Conductividad y pH -----	41
4.4.3. Análisis comparativo de la influencia de la temperatura -----	42
5. CONCLUSIONES -----	44
5.1 Propuesta de trabajos futuros -----	45
6. REFERENCIAS -----	46

RESUMEN

El fósforo es un elemento esencial para la vida ya que el fosforo inorgánico forma parte de los seres vivos. Además, este elemento, junto al nitrógeno y el potasio, forman el componente principal de los fertilizantes aportados por el hombre, generalmente en la agricultura. Debido a su amplio uso, la presencia excesiva de fósforo en el agua, junto con el nitrógeno, se ha convertido en la principal causa de la eutrofización, causando un trastorno tanto en el equilibrio de los organismos acuáticos como en la calidad del agua resultando perjudicial para el medio ambiente.

Por este motivo, en el presente trabajo se ha estudiado la capacidad de eliminación del fósforo presente en el agua utilizando la zeolita MCM22, una zeolita sintética elaborada a partir de materiales naturales de base silíceas, para evaluar la viabilidad de este tratamiento como una alternativa de alta efectividad y bajo coste. En este sentido, se ha estudiado la necesidad del pretratamiento de la zeolita, con el objetivo de mejorar la eficiencia del proceso de retención de fósforo, así como la influencia de la temperatura y dosificación sobre el proceso de retención de fósforo. Para ello se ha realizado un estudio cinético así como uno en condiciones de equilibrio.

Palabras clave: fosfatos, eutrofización, zeolita, MCM22, adsorción.

SUMMARY

Phosphorus is an essential element for life since inorganic phosphorus is part of living beings. In addition, this element, together with nitrogen and potassium, form the main component of fertilizers provided by man, generally in agriculture. Due to its wide use, the excessive presence of phosphorus in water, together with nitrogen, has become the main cause of eutrophication, causing a disturbance both in the balance of aquatic organisms and in the quality of the water and resulting harmful to the environment.

For this reason, in the present work the ability to eliminate phosphorus present in water has been studied using the MCM22 zeolite, a synthetic zeolite made from natural silica-based materials, to evaluate the viability of this treatment as an alternative to high effectiveness and low cost. In this sense, the need for zeolite pretreatment has been studied, with the aim of improving the efficiency of the phosphorus retention process, as well as the influence of temperature and dosage on the phosphorus retention process. For this, a kinetic study has been carried out as well as one under equilibrium conditions.

Key words: phosphates, eutrophication, zeolite, MCM22, adsorption

RESUM

El fòsfor és un element essencial per a la vida ja que el fòsfor inorgànic forma part dels éssers vius. A més, aquest element, al costat del nitrogen i el potassi, formen el component principal dels fertilitzants aportats per l'home, generalment en l'agricultura. A causa del seu ampli ús, la presència excessiva de fòsfor a l'aigua, juntament amb el nitrogen, s'ha convertit en la principal causa de l'eutrofització, causant un trastorn tant en l'equilibri dels organismes aquàtics com en la qualitat de l'aigua resultant perjudicial per al medi ambient.

Per aquest motiu, en el present treball s'ha estudiat la capacitat d'eliminació del fòsfor present en l'aigua utilitzant la zeolita MCM22, una zeolita sintètica elaborada a partir de materials naturals de base silicea, per avaluar la viabilitat d'aquest tractament com una alternativa d'alta efectivitat i baix cost. En aquest sentit, s'ha estudiat la necessitat del pretractament de la zeolita, amb l'objectiu de millorar l'eficiència del procés de retenció de fòsfor, així com la influència de la temperatura i dosificació sobre el procés de retenció de fòsfor. Per això s'ha realitzat un estudi cinètic així com un en condicions d'equilibri.

Paraules clau: fosfats, eutrofització, zeolita, MCM22, adsorció.

LISTADO DE FIGURAS

Figura 1- Ciclo del fósforo ¹	4
Figura 2- Eliminación de fósforo en los procesos de depuración de aguas residuales ²⁰	10
Figura 3 - Unidad estructural básica de una zeolita ²⁵	15
Figura 4 - Esquema de las moléculas que forman la celda unitaria de la mordenita ²⁵ . 16	
Figura 5 – a) Perspectiva de los canales y supercaja con altura de 18.1Å; b) Dos capas de MCM-22 ²⁷	19
Figura 6- a) Pesado de LaCl ₃ . b) Disolución de 100 ml de LaCl ₃	21
Figura 7 –a) 25 ml de la disolución de LaCl ₃ junto a 1g de zeolita MCM22. b) Impregnación de la zeolita MCM22 con LaCl ₃	21
Figura 8 – a) Centrifugación de la disolución y disposición de los viales. b) estufa.	22
Figura 9-. Difractograma de XRD de los precursores así como de las muestras obtenidas tras calcinación de los mismos.	23
Figura 10-. Isotermas de adsorción de nitrógeno de ambos soportes.	23
Figura 11- Agitación de matraces en el interior de cámara termostatzada.	25
Figura 12 - Equipo de filtración. 1- Jeringuilla; 2- Microfiltro; 3- Portador.	26
Figura 13 - a) Espectrofotómetro de un solo haz modelo UV-1600PC. b) Spectroquant NOVA 60.	28
Figura 14 - a) CRISON PH-Meter BASIC 20+. b) CRISON CM35.....	28
Figura 15- Fósforo eliminado (izq.) y fósforo retenido (dcha.) por la zeolita MCM-22 en función de la concentración inicial de fósforo a 20 y 30°C.....	29
Figura 16- Cantidad de fósforo retenido por la zeolita MCM-22-La en función del tiempo. T=20°C.	31
Figura 17- Cantidad de fósforo retenido por la zeolita MCM-22-La en función del tiempo a distintas temperaturas.....	32
Figura 18- Valores de pH (izq.) y conductividad (dcha.) en función del tiempo a distintas temperaturas.	33

Figura 19- Cantidad de fósforo retenido en función del tiempo a distintas concentración de zeolita. T= 20°C.	34
Figura 20- Cantidad de fósforo retenido en función del tiempo a distintas concentración de zeolita. T= 20°C.	35
Figura 21- Fósforo remanente tras el equilibrio en función del fósforo inicial. T=20°C.	36
Figura 22- Cantidad de fósforo retenido en función del fósforo inicial. T=20°C.	37
Figura 23- Porcentaje de fósforo eliminado por la zeolita MCM-22-La en función del fósforo inicial en solución. T= 20°C.	37
Figura 24- Evolución de la conductividad en función del fósforo inicial para cada zeolita=20°C.	38
Figura 25- Evolución del pH en función del fósforo inicial para cada zeolita. T=20°C..	39
Figura 26- Fósforo remanente tras el equilibrio en función del fósforo inicial. T=30°C.	39
Figura 27- Cantidad de fósforo retenido en función del fósforo inicial. T=30°C.	40
Figura 28- Porcentaje de fósforo eliminado por la zeolita MCM-22-La en función del fósforo inicial en solución. T= 30°C.	41
Figura 29- Evolución de la conductividad en función del fósforo inicial para cada zeolita=30°C.	41
Figura 30- Evolución del pH en función del fósforo inicial para cada zeolita. T=30°C..	42
Figura 31- Fósforo retenido (izq.) y porcentaje eliminado (dcha.) en función del fósforo inicial para 20 y 30°C.	43

LISTADO DE TABLAS

Tabla 1- Efectos potenciales de la eutrofización causados por el ingreso excesivo de nitrógeno y fósforo en lagos, depósitos y ríos ¹⁵	6
Tabla 2 - Relación entre niveles tróficos y características en los cuerpos de agua ¹⁸	8
Tabla 3- Descripción de los términos de la fórmula.....	15
Tabla 4-. Propiedades texturales de las zeolitas MCM-22.	24
Tabla 5- Condiciones experimentales iniciales.....	27

1. INTRODUCCIÓN

1.1. FÓSFORO

El fósforo de símbolo P, es un elemento químico perteneciente a los no metales multivalentes cuyo número atómico es el 15 y que por tanto pertenece al grupo del nitrógeno (nitrogenoideos). Su peso atómico es el 30,97 g/mol, y está situado el decimoquinto elemento de la tabla periódica. φῶς [fos] (luz) y φόρος [foros] (portador), son palabras griegas que dan el nombre al fósforo¹. Este elemento fue descubierto por el alquimista Hennig Brand en 1669 en Hamburgo mientras destilaba urea y arena en búsqueda de la piedra filosofal. En la naturaleza se encuentra combinado con fosfatos inorgánicos y organismos vivos, pero nunca en estado fundamental. Esto es debido a su alta reactividad, además el fósforo se oxida espontáneamente en contacto con el oxígeno atmosférico emitiendo luz. Este elemento suele ser de color blanco, aunque el puro es incoloro¹.

El fósforo es esencial para la vida, esto lo podemos ver mediante el fosforo inorgánico, el cual forma parte de las moléculas de ADN y ARN propias de seres vivos y animales. Este elemento es además un macronutriente que desempeña un papel importante en el transporte y almacenaje de energía mediante el adenosín trifosfato (ATP) en la flora y fauna¹.

El fósforo junto al nitrógeno y el potasio forman el componente principal de los fertilizantes y esto es debido a que es un nutriente esencial en las plantas, es decir, imprescindible para determinados organismos y por tanto, esenciales para la agricultura moderna ².

En cuanto a los depósitos de "roca fosfática" (que son formas de fosfatos de calcio naturales), podemos decir no son ilimitados. De hecho, estudios revelan que las reservas naturales se agotarán entre la segunda mitad de este siglo y los próximos siglos^{3,4,5}. Además, la calidad de la "roca fosfática" ya no tiene la calidad que presentaba hace años, ha empeorado⁶. Todo esto hace que la extracción de fósforo sea más difícil cada vez. Puesto que el fósforo cuenta con multitud de aplicaciones, siendo la producción de fertilizantes, detergentes y procesamiento de alimentos, unas de las más importantes, su sostenibilidad es motivo de preocupación².

1. Introducción

Todas sus transformaciones, desde la extracción en la mina hasta su reciclaje o su vuelta al medio terrestre se pueden ver en el ciclo del fósforo que se describe en el apartado 1.1.2.

1.1.1 Formas del fósforo

El fósforo se puede encontrar de dos formas desde el punto de vista del tipo de materia y estas son el fósforo inorgánico y el orgánico. El fósforo orgánico se presenta en los primeros centímetros del suelo y está constituido por los residuos vegetales y animales que se depositan en el suelo y entre ellos los más relevantes son las nucleoproteínas, fosfolípidos y fosfoazúcares. Pasando al fósforo inorgánico, este se clasifica en fósforo soluble, intercambiable (lábil o adsorbido) e insoluble. Este último forma parte de los minerales primarios y secundarios. Analizando los tipos de fósforo inorgánico, podemos decir que el fósforo intercambiable tiene un proceso más lento de disposición para las plantas, en cuanto al fósforo soluble, este son las formas aprovechables para las plantas de forma inmediata, es decir, son fosfatos en la solución del suelo. Sin embargo, tienen una baja concentración de nutrientes en el suelo, lo que hace que no haya suficientes para que las plantas crezcan y se desarrollen correctamente. Por tanto, para que el suelo disponga de la cantidad suficiente y aprovechable de fósforo debe existir un equilibrio dinámico entre las tres formas del fósforo nombradas anteriormente ⁷.

Los procesos de oxidación natural y biológica generalmente transforman formas más complejas de fósforo en ortofosfatos (única forma de fósforo que es asimilable por las plantas) que pueden ser monovalentes (H_2PO_4^-), bivalentes (HPO_4^{2-}) y trivalentes (PO_4^{3-}), Pero solo una pequeña fracción de los iones ortofosfatos monovalentes y bivalentes puede ser asimilado por las plantas².

La forma soluble del fósforo se encuentra en equilibrio dinámico en el suelo, pero este equilibrio depende del pH del suelo y de la presencia de iones calcio (Ca^{2+}), hierro (Fe^{3+}), Aluminio (Al^{3+}) y Magnesio (Mg^{2+}).

1. Introducción

1.1.2 El ciclo del fósforo

El ciclo del fósforo se puede entender como el ciclo biogeoquímico mediante el cual el fósforo pasa a través del suelo, agua y organismos creando un círculo al que llamamos ciclo del fósforo¹. En este ciclo, la vida y los elementos inorgánicos mantienen un balance para que se puedan reciclar y reaprovechar ciertos elementos químicos. Por ese motivo, este ciclo no sería posible sin las cadenas tróficas de los ecosistemas. Este es un ciclo lento en comparación con el del nitrógeno, carbono o agua debido a que el fósforo no forma compuestos volátiles que se puedan desplazar con facilidad⁸, además, contrariamente a lo que ocurre en el ciclo del nitrógeno, el del fósforo no conlleva cambios en la valencia⁹.

Una de las características del ciclo es que es sedimentario, por tanto, su principal depósito proviene de las rocas sedimentarias y no la atmósfera¹. El fósforo tiene su origen en las apatitas y los depósitos naturales de fósforo. Este elemento puede ser liberado al medio natural con procesos de meteorización, lixiviación, erosión y extracción industrial como fertilizante⁹. Estos efectos hacen que estas reservas de fósforo presentes en el suelo salgan a la superficie que posteriormente son transportadas hasta los ecosistemas⁸. La ceniza volcánica, los aerosoles y el polvo mineral también pueden ser fuentes significativas de fosfatos, aunque este no tiene realmente una fase gaseosa como el carbono, el nitrógeno y el azufre.

El fósforo liberado paulatinamente de las apatitas lo absorben las plantas desde las terrestres hasta las marinas y la biomasa microbiana en forma de fosfatos. Posteriormente es fijado en sus organismos y es transmitido a los animales que usan las plantas como alimento, en cuyos cuerpos también es almacenado y del mismo modo pasa a sus depredadores, repartiéndose a lo largo de la cadena trófica. Además, las excreciones de estos animales presentan gran cantidad de compuestos orgánicos, los cuales son descompuestos por los descomponedores y así se realiza un reciclaje natural que vuelve a producir fosfatos aprovechables. Estos procesos están influenciados por una combinación de factores como las especies vegetales, el tipo de suelos y los factores ambientales⁸.

Por otra parte, los compuestos fosfatados también pueden ser transportados en los escurrimientos hacia los ríos, lagos y océanos, donde son absorbidos por los organismos acuáticos que se alimentan unos de otros y así el mineral pasa a través de

1. Introducción

las cadenas alimentarias marinas. Cuando estos compuestos fosfatados o desechos de organismos marinos se acumulan en el suelo del océano, se forman nuevas capas sedimentarias, que tras millones de años y su fosilización pueden crear levantamientos geológicos⁸.

El ciclo del fósforo es una cadena cerrada en la naturaleza, pero la intervención de los seres humanos genera residuos en los que abunda este elemento. Por ejemplo, la minería puede generar un aumento de la presencia de este material en la superficie terrestre, los fertilizantes usados en la agricultura que generan un exceso que es lavado por el agua y llega a los depósitos de agua, ríos o mares, y el aumento de los fosfatos y nitrógeno que aumentan la cantidad de algas y microorganismos que lo aprovechan generando eutrofización, la cual se explica a continuación. Todo esto puede generar graves problemas en el medio ambiente que tienen que ser gestionados mediante normativas^{1,8}.

En la figura 1 se puede observar de forma simplificada el ciclo del fósforo que se ha descrito anteriormente.

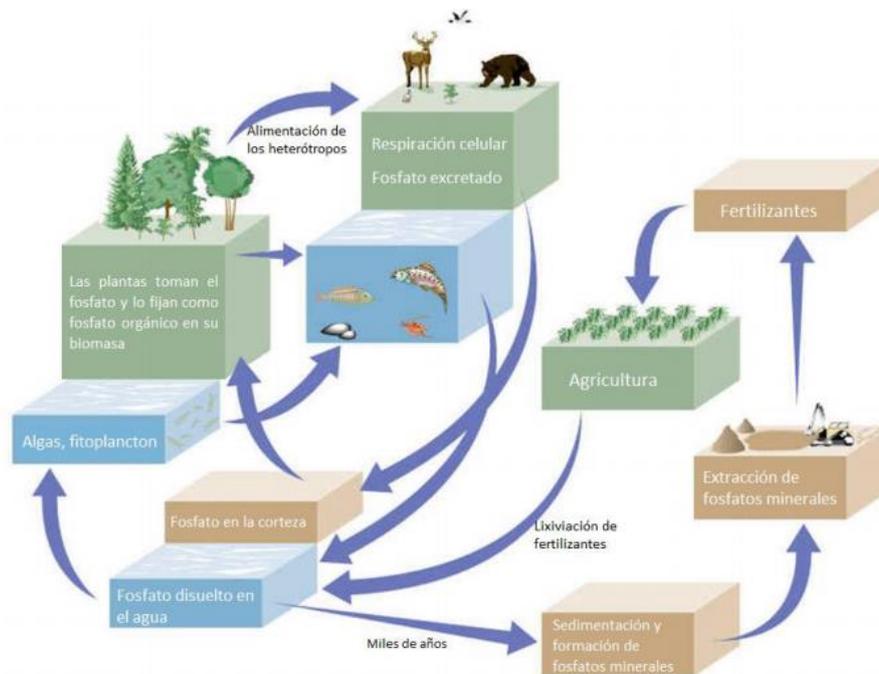


Figura 1- Ciclo del fósforo¹.

1.2 PROBLEMÁTICA AMBIENTAL. EUTROFIZACIÓN

Como hemos visto anteriormente, este elemento es un nutriente mineral, esencial para el buen crecimiento y desarrollo de las plantas y, por lo tanto, necesario para la agricultura moderna^{10,11}. Pero también es considerado un contaminante de gran importancia debido a que puede acumularse y alcanzar concentraciones peligrosas en los cuerpos de agua como pueden ser ríos². Los principales causantes de la eutrofización son la materia orgánica, el fósforo y el nitrógeno¹².

Según la Directiva Marco del Agua, (91/271/CEE), la eutrofización se define como el “aumento de nutrientes en el agua, especialmente de los compuestos de nitrógeno y/o fósforo, que provoca un crecimiento acelerado de algas y especies vegetales superiores, con el resultado de trastornos no deseados en el equilibrio entre los organismos presentes en el agua y en la calidad del agua a la que afecta”.

Este es un proceso natural de envejecimiento del agua superficial con exceso de nutrientes y en el que se acumula material vegetal en descomposición. Este proceso tiene lugar, principalmente, en algunas zonas de aguas tranquilas o estancadas, como lagos y lagunas ya que no hay suficiente movimiento del agua. Además, la elevada temperatura es un factor que favorece este proceso. Por otra parte, la gran cantidad de fertilizantes que son aportados al suelo en forma de nitratos y fosfatos, no pueden ser degradados por los microorganismos que se encuentran presentes en el agua, produciendo un crecimiento descontrolado de algas, particularmente algas verdeazuladas (es decir, cianobacterias) y otras especies vegetales^{13,2}.

La eutrofización termina conduciendo a una disminución drástica del oxígeno disuelto en el agua debido a la ausencia de luz solar y, posteriormente, junto con la muerte de las algas y las especies vegetales presentes se genera más consumo de oxígeno durante su descomposición. Esto generará condiciones anaeróbicas en el agua, que posteriormente inducirá a la despoblación de especies acuáticas, creando "zonas muertas", pérdida de biodiversidad acuática, generación de sustancias que pueden resultar tóxicas las cuales son generadas por las algas, problemas de sabor y olor, es decir, provoca desequilibrios y alteraciones en la composición química del agua.

1. Introducción

Por tanto, un ecosistema eutrofizado va a generar problemas a la hora de gestionarlo^{14,12}.

Los efectos de la eutrofización se pueden observar de forma resumida en la siguiente tabla:

Tabla 1- Efectos potenciales de la eutrofización causados por el ingreso excesivo de nitrógeno y fósforo en lagos, depósitos y ríos¹⁵.

Aumento de la biomasa del fitoplancton	Aumento de la frecuencia de mortandad de peces
Crecimiento de especies de algas potencialmente tóxicas o no comestibles	Reducción de la diversidad de especies
Crecimiento de la biomasa de algas bentónicas y epifíticas	Reducción de la transparencia del agua.
Crecimiento excesivo de macrófitas acuáticas	Dilución de oxígeno disuelto
Disminución de la biomasa de peces y moluscos cultivables	Reducción del valor estético del cuerpo de agua

1.2.1 Causas de la eutrofización

La eutrofización es un proceso que ocurre tanto por causas naturales como antropogénicas. A continuación se muestran una serie de causas:

a) Naturales:

- Aportes atmosféricos como la precipitación, que genera un arrastre de suelo, el cual puede contener pesticidas o fertilizantes usados en la agricultura.
- Proliferación de fitoplancton en la superficie del agua que impide la entrada de la luz produciendo turbidez y oscuridad, por tanto se restringe la actividad en la parte inferior del lago o río.
- El excesivo crecimiento de plantas que posteriormente mueren, junto con la gran cantidad de materia orgánica existente, provocan un consumo elevado de oxígeno disuelto generando una disminución de las especies

1. Introducción

del lugar, además de posibles bolsas anóxicas en el fondo. Todo esto produce lo que se entiende por “zonas muertas”

- Incremento de forma natural de nutrientes y materia orgánica.

b) Antropogénicas:

- Vertidos de residuos industriales, agrícolas, urbanos y de plantas de tratamiento. Esto se puede incrementar si hay asentamientos poblacionales cercanos al medio acuático.
- Otros vertidos como las aguas residuales de granjas (silos).
- Excesivo uso de fertilizantes que contienen nitrógeno y fósforo.
- La deforestación, que aumenta la erosión y disminuye el reciclaje de nutrientes en la cuenca, aumentando su ingreso al cuerpo de agua.
- Uso de detergentes con grandes cantidades de fósforo¹⁶.

1.2.2 Estado trófico del ecosistema

El estado trófico de un ecosistema acuático es un conjunto de relaciones que suceden entre los nutrientes propios del ecosistema junto con el aumento de materia orgánica de este mismo. Por tanto, para poder gestionar de forma correcta un ecosistema, es imprescindible conocer su estado trófico. La clasificación de estos estados suele establecerse a partir de la limitación que representa un nutriente¹⁷.

En muchas ocasiones, para las aguas dulces el factor limitante, o el causante de la eutrofización es el fósforo y en aguas salinas suele ser el nitrógeno (excepto en el mar Mediterráneo donde el limitante es el fósforo)¹⁴.

El estado trófico puede ir desde la oligotrofia, donde presenta un bajo nivel de nutrientes hasta la hipertrofia con abundancia de nutrientes (tabla 2).

1. Introducción

Tabla 2 - Relación entre niveles tróficos y características en los cuerpos de agua¹⁸.

Estado trófico	Materia orgánica	Promedio total de fósforo (mg/m ³)	Máximo de clorofila (mg/m ³)	Profundidad de Secchi (m)
Oligotrófico	bajo	8,0	4,2	9,9
Mesotrófico	medio	26,7	16,1	4,2
Eutrófico	alto	84,4	42,6	2,45
Hipertrófico	muy alto	750-1200		0,4-0,5

Para poder controlar y gestionar el correcto estado de las aguas debido al exceso de nutrientes, se plantean diferentes soluciones, pero en este trabajo nos centramos en el tratamiento del agua.

Para tener un buen estado de las aguas tenemos que prevenir su contaminación con agentes externos que puedan alterar su equilibrio y, además, hay que saber tratarla una vez se ha roto el equilibrio natural para así poder hacer un uso adecuado de este recurso.

El fósforo se considera uno elemento causante de la eutrofización, por ese motivo se han creado distintos métodos para su eliminación o reciclaje. Estos métodos se analizan en el siguiente apartado.

1.3 ELIMINACIÓN Y RECICLAJE DE FÓSFORO

Actualmente, la importancia de la recuperación de fósforo crece, pero los costos de este proceso siguen siendo elevados. Por tanto, el desarrollo de nuevas tecnologías más eficientes y alternativas son imprescindibles para la eliminación y recuperación de fosfato².

Hasta ahora, los métodos principales de eliminación de fósforo se han basado en convertir el fósforo disuelto en un compuesto insoluble que sea fácilmente separable de una disolución acuosa¹. Estos métodos se pueden clasificar en tres formas:

- Tratamientos físico-químicos: consisten en la adición de diferentes precipitantes (generalmente cloruro férrico u otras sales metálicas). Esta adición puede realizarse en diferentes puntos del tratamiento, causando la

1. Introducción

precipitación de ortofosfatos como un fósforo insoluble, que se puede separar por filtración del agua residual¹³.

- Tratamientos biológicos: se incorpora el fósforo a la biomasa donde las bacterias absorben grandes cantidades de fósforo y se elimina a través del fango. Para que esto se pueda llevar a cabo, se necesita una zona anaerobia(sin oxígeno) en el proceso de fangos activados^{1,13}.
- Combinación de tratamientos químicos y biológicos: se suelen utilizar para conseguir un rendimiento más elevado de eliminación que el que se conseguiría utilizando estos métodos de forma individual¹³.

1.3.1 Procesos biológicos

Para los mecanismos biológicos de eliminación de fósforo se necesitan las siguientes características en el agua:

- Forma soluble o particulada y el conocimiento de la concentración de fósforo en la entrada.
- Que el carbono sea fácilmente asimilable, es decir, que los ácidos grasos sean de cadena corta, más concretamente acetonas¹⁹.

Durante el proceso, parte del fósforo particulado se adsorbe en el fango. Esto no se considera eliminación, por eso es esencial el conocimiento de las formas en las que se presenta el fósforo.

Normalmente el rendimiento del proceso de desfosfatación varía entre el 40% y el 70% dependiendo de las características del agua. Por tanto, este tratamiento biológico no alcanza los requisitos que se exigen en la Directiva Marco, la cual indica un 80% de eliminación. Es por esto por lo que la eliminación biológica de fósforo es considerada como un medio de limitar el consumo de reactivos¹⁹.

Para lograr manipular la eliminación biológica del fósforo se necesita una zona anóxica (la cual mejora la decantabilidad de los fangos activos) exenta de nitrato y oxígeno, aunque para que el proceso se realice de forma adecuada se debe combinar con un control de las reacciones de nitrificación-desnitrificación¹⁹. Para lograr las condiciones necesarias para el correcto funcionamiento se necesitan ciclos y

1. Introducción

condiciones anaeróbicas, para que así los organismos presentes puedan absorber el fósforo en exceso durante el ciclo aeróbico y así almacenar energía. Finalmente, el fósforo se separa junto con un porcentaje de los organismos al final de la fase aeróbica cuando los organismos se han saturado de fósforo¹. En la figura 2 se puede observar este proceso de eliminación.

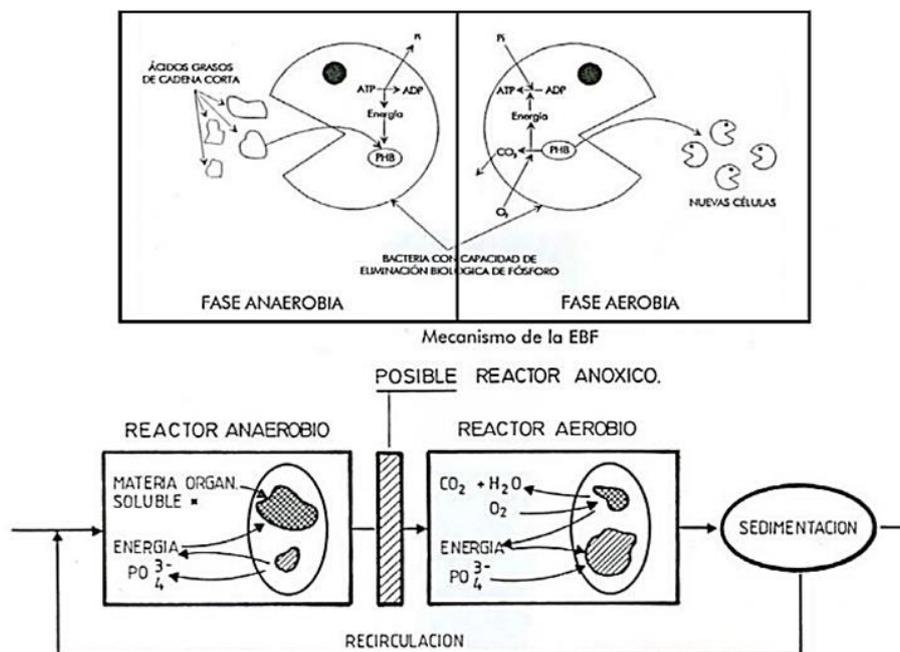


Figura 2- Eliminación de fósforo en los procesos de depuración de aguas residuales²⁰.

Podemos observar una eliminación de fósforo que puede variar entre un 70% a un 90% en procesos biológicos. Esto se correspondería a un buen funcionamiento de una planta donde se realizan estos trataminetos. Los resultados son distintos de una planta a otra y, por tanto, no es fácil predecir la tasa de eliminación de fósforo. Es por esto por lo que un gran número de plantas de tratamiento tienen instalaciones auxiliares que permitan conseguir un aumento de la precipitación del fósforo mediante la adición de productos químicos cuando el proceso biológico no da los resultados necesarios¹.

1.3.2 Procesos físico-químicos

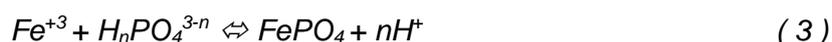
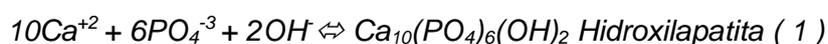
1.3.2.1 Precipitación química

Para lograr esta eliminación se añaden productos químicos como sales metálicas de valencia múltiple que forma precipitados de fosfatos poco solubles y cal, los cuales producen la precipitación de los fosfatos. Las sales metálicas más comunes

1. Introducción

son el cloruro de hierro y el sulfato de aluminio. Por otra parte, la cal no se emplea con mucha frecuencia debido a que causa un aumento del fango producido.

Cuando se añade cal al agua (normalmente en forma de $\text{Ca}(\text{OH})_2$), suele precipitar como CaCO_3 al reaccionar con la alcalinidad natural. Por otra parte, cuando el pH alcanza valores superiores a 10, la existencia de un exceso de iones calcio producirá una reacción con el fosfato, tal como se muestra en la ecuación 1, lo que genera un precipitado de hidroxilapatita. En el caso del aluminio y el hierro, 1 mol de estos precipitará 1 mol de fosfato, ecuaciones 2 y 3.



La cal reacciona con la alcalinidad del agua residual, por tanto, la cantidad necesaria de este elemento para efectuar el proceso será dependiente de la cantidad de fósforo y alcalinidad presentes en el agua residual.

Para que se produzca la precipitación del fósforo en el agua residual, se necesita una cantidad de cal de entre 1,4 a 1,5 veces la alcalinidad total expresada como CaCO_3 .

La coprecipitación no suele ser apropiada para especies con un pH elevado. Para añadir cal a un proceso secundario es necesario realizar un reajuste del pH y para ello se suele recarbonatar el agua con CO_2 antes de realizar la evacuación o algún tratamiento posterior.

Por otro lado, se producen multitud de reacciones secundarias que junto a las constantes de equilibrio asociadas a estas reacciones pueden hacer que estas ecuaciones sean ligeramente engañosas. Como consecuencia, para estimar las dosis necesarias, deben realizarse ensayos a escala de laboratorio²⁰.

Si comparamos estos dos métodos podemos observar que el coste del proceso de precipitación química es más elevado que el proceso de eliminación biológica ya que en el segundo no se suelen añadir productos químicos a no ser que sea necesario, en

1. Introducción

cambio en la precipitación química se añade sales metálicas y se reajustan los pH. Por otra parte, en la precipitación química se genera una mayor cantidad de fangos que aumentan los costes de bombeo y tratamiento. Además, este fango presenta una calidad más baja por lo que limita su uso posterior.

1.3.2.2 Adsorción

En los últimos años se han buscado soluciones más económicas para recuperar el fosfato de medios acuosos y una de ellas es la adsorción.

La adsorción es un proceso mediante el cual un sólido adsorbente produce la atracción y retención en su superficie de iones, moléculas o átomos pertenecientes a una fase fluida. Mediante este proceso las moléculas de la fase fluida son capturadas y se mantienen en la superficie del sólido hasta que este esté saturado y ya no es posible alcanzar la separación deseada debido a que la velocidad de adsorción y desorción se igualan.

Este proceso puede llevarse a cabo de distintas maneras, de acuerdo con el vínculo que establecen el adsorbato (la sustancia que se concentra en la superficie o se adsorbe) y el adsorbente (la fase adsorbente)^{21,13}. La adsorción es fácil de operar, con un bajo coste inicial, con una alta selectividad, no toxicidad, simplicidad, disponibilidad de una amplia gama de adsorbentes y concentraciones, además no genera grandes cantidades de lodos².

1.3.2.2.1 Tipos de adsorción

Los tipos de adsorción dependen de la superficie del sólido sobre la que existe una fuerza determinada. En la práctica, existen muchos tipos de adsorción, pero a continuación se muestra una clasificación ampliamente aceptada^{22,12}:

- Adsorción física (fisisorción): En esta, las fuerzas intermoleculares de atracción que se generan en la superficie sólida son generalmente fuerzas de Van der Waals. En este caso no se fija la molécula adsorbida a un punto en particular de la superficie y, por esta razón, tiene la libertad de moverse en la interfase. Además, el proceso es reversible debido a que no hay compartición ni transferencia de electrones. Este tipo de adsorción predomina a

1. Introducción

temperaturas bajas. Un ejemplo de este tipo de adsorción es la que ocurre mediante carbón activado.

- Adsorción química (quimiosorción): En esta, las fuerzas generadas son enlaces químicos. Su fuerza de atracción es normalmente mayor respecto a otros tipos de fuerzas. Tiene lugar cuando en los centros activos del adsorbente se produce la formación de fuertes enlaces por parte del adsorbato. Este tipo de adsorción es favorecida con temperaturas elevadas debido a que es un proceso activado. En él se generan nuevos compuestos químicos, es por eso por lo que se trata de un proceso lento e irreversible.
- Adsorción por intercambio (tipo eléctrico): En este proceso los iones de una sustancia se concentran en una superficie debido a la atracción electrostática en los lugares que presentan carga de la superficie. En el caso de dos adsorbatos iónicos, con las mismas cargas, el tamaño molecular es el determinante del orden de preferencia para la adsorción, mientras que para los que presentan otros factores iguales, la propia carga del ión es el factor determinante¹³.

En cuanto a los factores que influyen en el proceso de adsorción cabe destacar la naturaleza del adsorbente, la superficie específica, el tamaño del adsorbato, el pH y la temperatura entre otros más²³.

En este trabajo se va a estudiar la adsorción de fosfato disuelto en agua, por tanto, se trata de un proceso de adsorción sólido-líquido.

1.3.2.2.2 Tipos de adsorbentes

Hay una gran cantidad de adsorbentes de fosfato, algunos de ellos son las zeolitas, algunos hidróxidos, cenizas volantes, alumbre, silicatos mesoporosos, materiales a base de calcio, etc.²⁴.

Los adsorbentes más eficaces suelen tener un elevado contenido de hierro, calcio y aluminio.

Actualmente, la síntesis de materiales que contienen lantano ha cobrado mucha fuerza. Entre estos materiales, las zeolitas modificadas con lantano han sido las más investigadas. La ventaja que aporta el uso de este tipo de adsorbente para

1. Introducción

tratar aguas contaminadas o residuales es su rentabilidad, además, al tratar las zeolitas con lantano conseguimos aumentar su capacidad de sorción hacia el fósforo. El lantano es un elemento de tierras raras que se considera ecológico, y es menos costoso que otros elementos de estas tierras, además tiene una alta afinidad por el fosfato. Incluso cuando se dispone de bajas concentraciones de iones PO_4^{3-} en la solución, el lantano es capaz de producir compuestos complejos²⁴.

El objetivo de este trabajo ha sido el desarrollo de un adsorbente de zeolita de bajo costo y efectivo, que ha sido modificado con lantano para la eliminación de fosfato de soluciones acuosas.

1.4 ZEOLITA

Las zeolitas naturales (del griego “piedra que ebulle”, zeo: “que hierve” y lithos: “piedra”) se encuentran generalmente en depósitos o yacimientos volcánicos. El descubrimiento de este elemento se debe al geólogo A. Crosnstedt, en 1756, quien le dio su nombre en el siglo XVIII. Sus investigaciones se basaron en confirmar si la zeolita servía como tamiz molecular y su nombre hace referencia al hecho de que son los únicos silicatos de la familia que ebulen al ser calcinados²⁵.

Las zeolitas son minerales de aluminosilicatos hidratados de sodio, calcio, magnesio, potasio y otros alcalinos y alcalinos térreos que podemos encontrar en la tierra. Poseen una estructura cristalina tridimensional, cuyos poros poseen un diámetro mínimo de 3 a 10 angstroms. Esta estructura está eléctricamente cargada y puede retener cationes y aniones en las aguas. Su estructura forma cavidades que son ocupadas por iones grandes y moléculas de agua que presentan libertad de movimiento dentro de estas estructuras, y que además permite el intercambio iónico y la deshidratación reversible^{25,26}.

Cuando se forman las zeolitas, se sustituyen algunos compuestos silíceos por aluminios. En este proceso se genera un balance de cargas fruto de la sustitución de una carga negativa por una positiva (catión cargado positivamente) en la estructura de la zeolita. Cuanto más grande sea la densidad de la carga negativa, la afinidad por la positiva aumentará²⁶.

1. Introducción

Este elemento es más variado y extenso de los que podemos encontrar formando la corteza terrestre. En la figura 3 que se muestra a continuación podemos ver su unidad estructural básica.

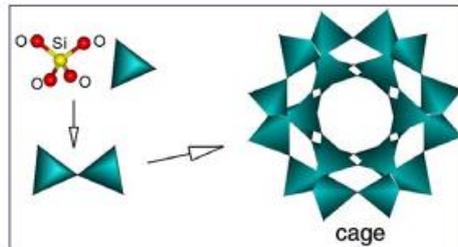


Figura 3 - Unidad estructural básica de una zeolita ²⁵.

La fórmula empírica de una zeolita es:



Donde:

Tabla 3- Descripción de los términos de la fórmula.

M	Catión de valencia n
x	Número de átomos de aluminio; toma valores entre 2 y 10
y	Número de átomos de silicio; toma valores entre 2 y 8

Los cationes que son representados por M reciben el nombre de cationes de intercambio, sin embargo, los que son representados por “x” e “y” son llamados cationes estructurales.

El agua que podemos encontrar en la estructura de una zeolita presenta de un 10% a un 20% en peso de este material²⁵ y se puede extraer por calentamiento, por lo que los canales quedan vacíos y por ese motivo son capaces de absorber cationes o radicales de un determinado tamaño (figura 4).

1. Introducción

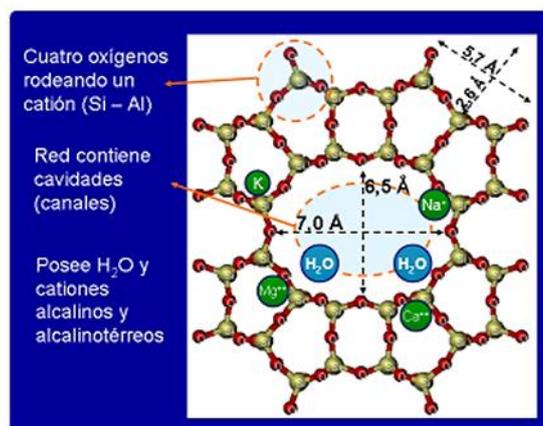


Figura 4 - Esquema de las moléculas que forman la celda unitaria de la mordenita²⁵.

Hay tres propiedades fundamentales de las zeolitas que son:

- Intercambio catiónico, proceso por el cual no sufren cambios apreciables en su estructura.
- Adsorción (tamiz molecular). Proceso mediante el cual adsorber moléculas de determinados tamaños dependiendo del tamaño de sus poros.
- Hidratación-deshidratación (un tipo especial de adsorción). Proceso mediante el cual tiene la capacidad para ganar y perder agua reversiblemente.

El tamaño de los poros permite la transferencia. Por tanto, para que las moléculas puedan entrar o salir del espacio intracristalino deben tener un diámetro inferior a cierto valor crítico. Las moléculas de gran tamaño no pueden ser adsorbidas, solo pasan alrededor de la partícula (efecto conocido como tamiz molecular). Los espacios vacíos que se generan pueden llegar hasta un 50%. Pero todo esto depende de las propiedades físicas y químicas que presenta cada zeolita, ya que cada una tiene una estructura característica²⁵.

Además de la adsorción por tamaño, podemos encontrar la adsorción por afinidad dipolar, la cual se genera debido a la distribución de las cargas en los canales de una zeolita seca.

1. Introducción

Teniendo en cuenta todas las propiedades las zeolitas, podemos decir que han sido usadas en muchos ámbitos como en la industria, la agricultura y en la prevención de la contaminación²⁵.

1.5 ETAPAS DEL PROCESO DE ADSORCIÓN

Debido al carácter superficial de la adsorción, el adsorbente utilizado en la práctica es un sólido poroso que posee un elevado desarrollo superficial. Este hecho motiva que en el proceso global de adsorción intervengan diversas etapas además de la adsorción superficial propiamente dicha. En un proceso de adsorción de un soluto disuelto en fase líquida, se pueden distinguir las siguientes etapas consecutivas:²³

- Difusión externa del adsorbato desde el seno de la disolución hasta la superficie externa de las partículas de adsorbente.
- Difusión interna, debido a que la superficie externa expuesta por las partículas tiende a ser menor al 1% del total, el adsorbato migra a través de la red porosa del sólido desde la superficie externa del adsorbente hasta los centros activos de adsorción.
- Adsorción de las moléculas sobre la superficie de los poros internos del adsorbente (etapa de adsorción).

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GENERAL

Conforme a lo expuesto anteriormente, el presente trabajo tiene como objetivo general estudiar la capacidad de eliminación del fósforo presente en el agua utilizando zeolitas sintéticas elaboradas a partir de materiales de base silíceas, más concretamente se pretende estudiar el uso de la zeolita MCM22 obtenida a partir de ceniza de la quema de cáscara de arroz.

2.2. OBJETIVOS PARTICULARES

A continuación, se han enumerado los objetivos particulares que se han fijado para cumplir el objetivo general y estos son:

1. Pretratar la zeolita para mejorar la eficiencia del proceso de retención de fósforo.
2. Analizar la influencia del tratamiento previo de la zeolita sobre la retención de fósforo.
3. Determinar la capacidad de adsorción del fósforo por parte de la zeolita modificada.
4. Estudiar la influencia de algunas variables significativas sobre el proceso de retención de fósforo, como sería el caso de la temperatura y dosificación.
5. Determinar el proceso cinético y el estado de equilibrio de dicho proceso de tratamiento.

3. EXPERIMENTAL

A continuación se describen los materiales y métodos empleados en este estudio.

3.1. MATERIALES

3.1.1 Zeolita MCM-22

La zeolita MCM-22 tiene una estructura cristalina característica, además de ser un tamiz molecular el cual cristaliza como láminas o placas delgadas. Los cristales delgados que se forman tienen una morfología hexagonal. Su topología se compone por dos sistemas de poros independientes. En la figura 5.a podemos ver un sistema de poros formado por canales sinusoidales bidimensionales, los cuales tienen en toda la estructura un diámetro de 10 anillos. En la figura 5.b vemos otro sistema de poros, pero esta vez se trata de supercajas con un diámetro libre interno, 7.1 Å. La estructura está definida por 12 anillos con una altura interna de 18.2 Å. En la figura 5.b se muestra una visualización de dos capas de la zeolita MCM-22 formando las supercajas (A) con sus 10 anillos abiertos y los bolsillos presentes en la superficie (B) que son unidos a través de seis anillos dobles (C)²⁷.

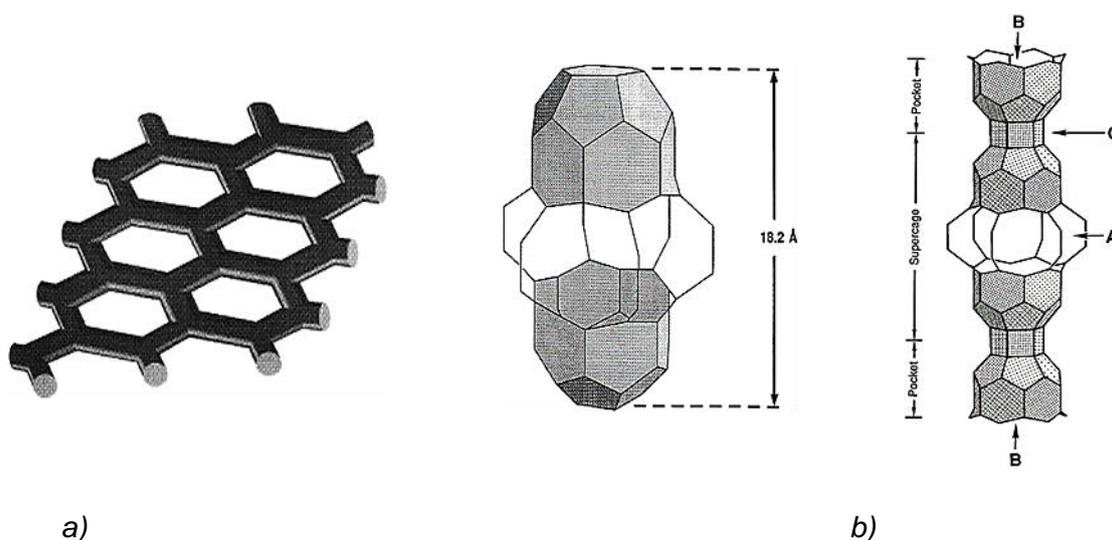


Figura 5 – a) Perspectiva de los canales y supercaja con altura de 18.1Å; b) Dos capas de MCM-22²⁷.

3. Experimental

La muestra de zeolita empleada en este trabajo fue suministrada por el Instituto de Tecnología Química UPV-CSIC, de muestras sintetizadas a partir de sílice procedente de ceniza de la quema de cáscara de arroz, como forma más sostenible de la obtención de estos materiales a partir de residuos agrícolas.

3.1.2 Muestra de agua problema

Para poder realizar estas pruebas de adsorción se necesita un agua que contenga el elemento a eliminar, es decir, que contenga fósforo. En este caso se decide trabajar con un agua sintética creada a partir de agua Milli-Q a la que se añade una determinada cantidad de sal de fosfato, dihidrogenofosfato (KH_2PO_4), dependiendo de la concentración requerida para el experimento que se llevará a cabo. El uso de esta agua sintética es debido a que un agua real puede presentar otros elementos y compuestos que podrían interferir en el proceso de adsorción del fósforo. Por lo tanto, inicialmente se emplea esta agua sintética para en estudios posteriores utilizar agua con adición de otras especies, presentes en aguas reales, con el fin de analizar el efecto que sobre el proceso de adsorción presentan.

3.2. MÉTODOS Y PROCESOS DE FABRICACIÓN

3.2.1 Incorporación de lantano a la zeolita

3.2.1.1 Intercambio iónico

En esta parte del trabajo, la zeolita se impregnó con una solución de cloruro de lantano (LaCl_3) realizando dos intercambios consecutivos.

Para el intercambio, en un primer baño se puso en contacto 1 g de zeolita MCM-22 con 25 mL de la disolución de LaCl_3 0,3M (figura 6) en un reactor agitado. Este intercambio se llevó a cabo a temperatura controlada de 90°C durante 2 horas (figura 7) Pasado este tiempo se centrifugó 4 veces la muestra durante 5 minutos a 5000 rpm (figura 8.a), cambiando el agua de lavado cada vez, para eliminar el exceso de sal remanente. La primera de ellas solo se centrifuga la disolución, y a las siguientes 3 se les añade agua destilada para realizar un correcto lavado. Por último, se dejó secar la muestra a 105°C durante 12 h en una estufa de secado marca Memmert (figura 8.b).

3. Experimental

Para el segundo intercambio se realiza el mismo procedimiento anterior utilizando el material previamente secado y añadiendo de nuevo 25 ml de LaCl_3 0,3M. En este caso, la última etapa de centrifugación se llevó a cabo utilizando agua Milli-Q. De este modo, tras el secado se obtiene la zeolita modificada (MCM22-La) que se utilizará para los ensayos de retención de fósforo.

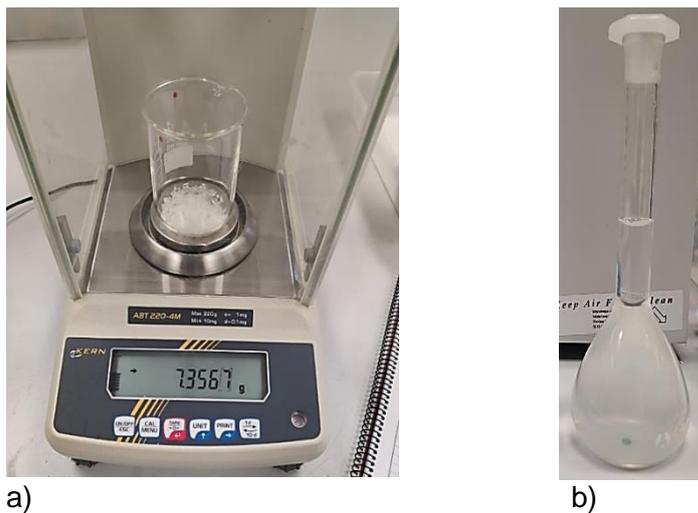


Figura 6- a) Pesado de LaCl_3 . b) Disolución de 100 ml de LaCl_3 .

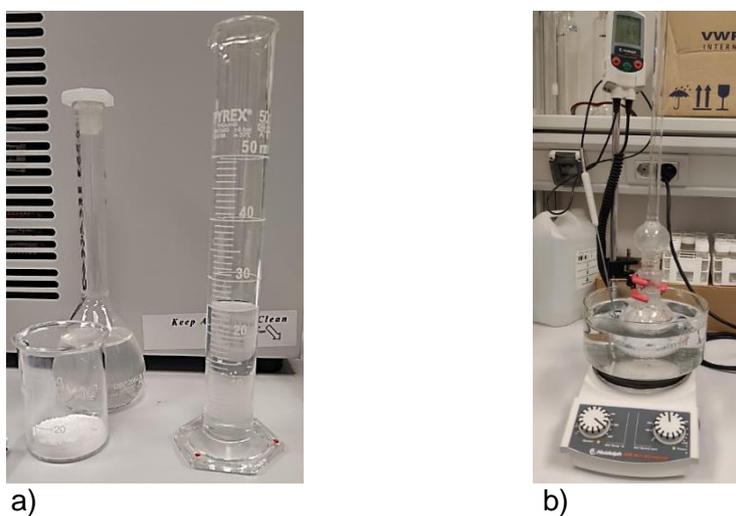


Figura 7 –a) 25 ml de la disolución de LaCl_3 junto a 1g de zeolita MCM22. b) Impregnación de la zeolita MCM22 con LaCl_3 .

3. Experimental

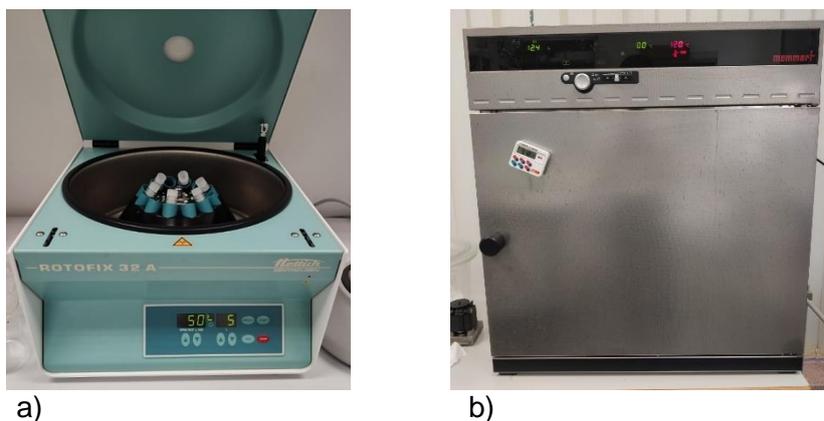


Figura 8 – a) Centrifugación de la disolución y disposición de los viales. b) estufa.

3.2.2 Caracterización de la muestra

Una vez se incorporó el lantano a la zeolita, se procedió a realizar un análisis de caracterización donde se establecieron las peculiaridades de este material.

La muestra de la zeolita objeto del presente estudio ha sido suministrada por el Instituto de Tecnología Química UPV-CSIC. Se basa en una zeolita MCM-22, la cual, para su síntesis emplea una fuente de sílice de bajo costo, como es la sílice extraída de la cáscara de arroz, lo que permite añadir valor a los residuos de esta naturaleza.

Los difractogramas de rayos X de los precursores zeolíticos de MCM-22 (MCM-22P) así como el resultado tras la calcinación de estos precursores, tanto para las zeolitas obtenidas a partir de sílice procedente de la cáscara de arroz (CAC) como aquella obtenida a partir de una fuente comercial (Trad), se muestran en la figura 9. Ambos precursores obtenidos a partir de las diferentes fuentes de silicio muestran los mismos picos de difracción característicos del apilamiento laminar de esta estructura zeolítica tipo MWW.

3. Experimental

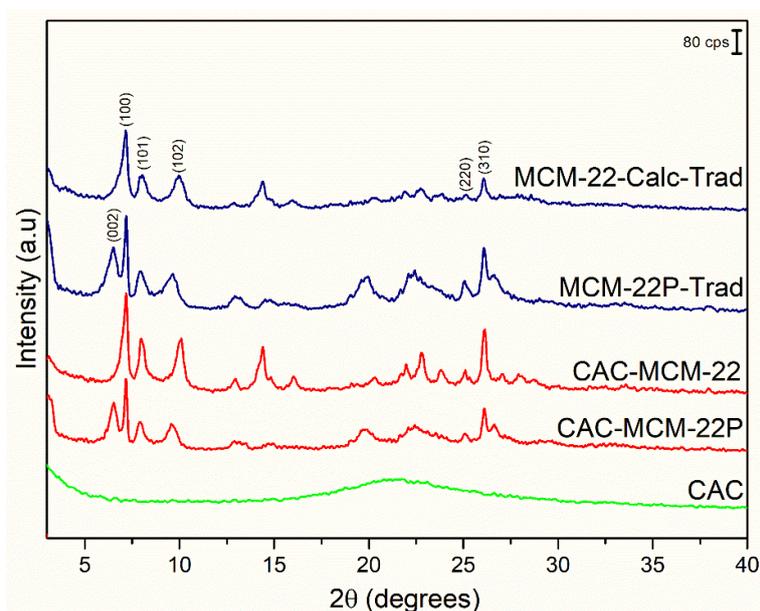


Figura 9-. Difractograma de XRD de los precursores así como de las muestras obtenidas tras calcinación de los mismos.

En cuanto a las propiedades texturales del soporte, se muestran en la siguiente figura las isotermas de adsorción de N_2 de los materiales anteriormente analizados, el tradicional y el procedente de la cáscara de arroz. Podemos ver por tanto que la zeolita de cáscara de arroz (CAC) presenta una adsorción mayor que la procedente de una fuente comercial (Trad).

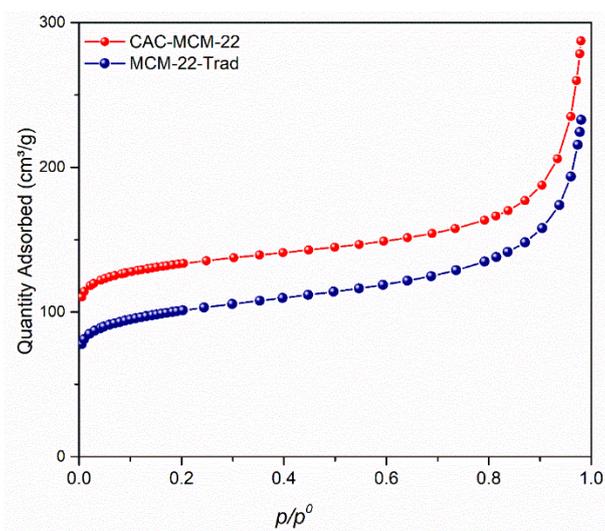


Figura 10-. Isotermas de adsorción de nitrógeno de ambos soportes.

3. Experimental

Los resultados obtenidos a partir de los datos de las isotermas, para ambas muestras, se presentan en la siguiente tabla.

Tabla 4-. Propiedades texturales de las zeolitas MCM-22.

Muestra	$S_{BET}(M^2 G^{-1})$	$S_{ext}(M^2 G^{-1})$	$V_{micro}(CM^3 G^{-1})$	$V_{tp}(CM^3 G^{-1})$
CAC-MCM-22	511,1	130,0	0,150	0,431
MCM-22-trad	379,6	129,9	0,099	0,347

Como puede observarse, el empleo de fuentes de silicio procedentes de cáscara de arroz presenta la ventaja de generar una mayor área superficial (S_{BET}) que la muestra obtenida a partir de fuentes comerciales, por lo que es de esperar que dicha muestra presente mejores propiedades de adsorción. También el volumen de microporo generado (V_{MICRO}) es mayor, facilitando la difusión de grandes moléculas a su interior.

La determinación de la composición de las muestras estudiadas se llevó a cabo mediante espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES). Para la realización de los análisis, las muestras fueron previamente disgregadas en una mezcla $HNO_3:HF:HCl$.

A partir de los resultados obtenidos se puede determinar que la relación Si/Al del soporte original empleado es de aproximadamente 22.

3.3. TÉCNICAS Y ENSAYOS DE CARACTERIZACIÓN

3.3.1 Estudios de adsorción

El objetivo de los ensayos de adsorción es analizar el rendimiento del adsorbente en la eliminación de fosfatos en diferentes condiciones de concentración de fósforo, dosificación de zeolita y temperatura, entre otras.

La forma de proceder a la hora de realizar los ensayos sigue siempre los mismos pasos. Estos son la puesta en contacto de una cantidad de adsorbente con un volumen de muestra de concentración inicial de fósforo conocida. Posteriormente se mantiene en agitación durante un tiempo determinado a una temperatura constante. Finalmente, se separa el sólido del líquido para conocer la contracción de fósforo residual que

3. Experimental

permanece en la disolución, para así estimar la cantidad de fósforo que ha sido eliminado por el adsorbente en un determinado tiempo.

El primer paso a realizar es determinar la cantidad de zeolita necesaria para cada experimento a realizar. De este modo obtenemos una concentración idónea de adsorbente para una solución de fósforo que se ha preparado en el laboratorio (0,5 L de KH_2PO_4 con una concentración de 400 mg/L). Para este trabajo las concentraciones deseadas de adsorbente a líquido se encuentran entre 0,25 g/L y 1,0 g/L de zeolita. Cantidades mayores implicarían una adsorción total del analito, mientras que cantidades menores no permitirían observar con cierta precisión la eliminación del mismo. Una vez determinada esta masa, se deposita en un recipiente Erlenmeyer la masa de adsorbente elegida en función de la relación anterior y posteriormente se añade un volumen determinado de agua sintética, la cual tiene una concentración inicial de fósforo seleccionada.

Se han empleado erlenmeyers con capacidades de 50 mL para el estudio del equilibrio y de 100 mL para el estudio de la cinética. Posteriormente se añadió un agitador, se taparon los recipientes y se colocaron en el agitador para que así entraran en contacto de forma homogénea el adsorbente y la disolución (figura 11). Finalmente, se colocó dentro de la cámara termostatzada correspondiente a distintas temperaturas, asegurando así que esta fuera constante y que el equilibrio de adsorción o la cinética no se vieran afectados por posibles variaciones ambientales del lugar de trabajo. Las temperaturas del ensayo seleccionadas fueron de 10°C, 20°C y 30°C respectivamente, para así observar las diferencias en el proceso de adsorción.



Figura 11- Agitación de matraces en el interior de cámara termostatzada.

3. Experimental

Los periodos de agitación fueron de 24h y 18h dependiendo del ensayo que se realizó en cada momento. Durante este tiempo se tomaron muestras con el fin de poder estudiar la evolución del proceso de adsorción con el tiempo de contacto. Para el estudio de la cinética, las muestras se tomaron con un intervalo de tiempo de menor a mayor, hasta llegar a las 24h y, aproximadamente, se tomaron un total de 10 muestras. Para el estudio de equilibrio, la duración del ensayo fue de 18h y no se tomó ninguna muestra durante dicho tiempo, ya que se analizaron todas al finalizar el tiempo de contacto deseado (alcance del estado de equilibrio).

Las muestras se tomaron durante la agitación y dentro de la estufa para así evitar que se interrumpiera la mezcla y afectara el resultado. Además, se tomaron más medidas en los instantes iniciales del proceso y, posteriormente, con un rango de tiempo más amplio, ya que estos procesos suelen ser más rápidos al inicio y, por tanto, se necesitan más puntos para evaluar su estado hasta el equilibrio.

Una vez finalizado el tiempo de contacto especificado se filtran las muestras con una jeringuilla de la marca BIBRAUN (figura 12) con capacidad de 50 mL que sirve para la toma de la muestra y lo vierte en un vial, previamente haciéndola pasar por un microfiltro de 1,2 μ m de tamaño de poro y un diámetro de 25mm que va acoplado a un portador.



Figura 12 - Equipo de filtración. 1- Jeringuilla; 2- Microfiltro; 3- Portador.

3. Experimental

3.3.2. Condiciones experimentales

En la tabla 5 se muestran las condiciones experimentales iniciales sobre las que se ha desarrollado este trabajo.

Tabla 5- Condiciones experimentales iniciales.

Estudio	Adsorbente	Concentración adsorbente (g/L)	Concentración inicial P-PO4 (mg/L)	Temperatura (°C)	Tiempo de contacto (h)
Cinética	Zeolita MCM-22-La	0,5 y 1,0	25	10, 20 y 30	50
Equilibrio	Zeolita MCM-22	0,25	2 – 10	20 y 30	18
Equilibrio	Zeolita MCM-22-La	0,25	2 – 10	20 y 30	18

3.3.3 Análisis de las muestras

Una vez obtenidas las muestras filtradas se procedió a determinar la cantidad de fósforo residual y así estudiar el rendimiento en la adsorción.

En este punto se realizaron mediciones de pH y conductividad de la muestra filtrada y, posteriormente, la determinación de la absorbancia tras la etapa de reacción para conocer la concentración de fósforo presente en el agua empleando un método colorimétrico.

Para las mediciones de absorbancia y concentración del fósforo se emplearon dos espectrofotómetros para comprobación y chequeo. El fósforo se determinó siguiendo el procedimiento indicado en un test comercial de determinación de fosfatos de la marca MERCK, código 1.14842.001. El método se basa en que en solución sulfúrica los iones ortofosfato forman con vanadato amónico y heptamolibdato amónico ácido molibdatovanadatofosfórico de color amarillo anaranjado, el cual puede determinarse fotométricamente. Para la medición de la absorbancia de la muestra se empleó un espectrofotómetro de la misma casa comercial, modelo NOVA 60 (figura 13.b), el cual indica directamente el valor de la concentración de analito, dado que tiene ya pre-registradas las rectas de calibrado. El segundo equipo empleado fue un espectrofotómetro de la marca VWR, modelo UV-1600P (figura 13.a) Este último se usó

3. Experimental

para comprobar y chequear las mediciones realizadas en el primero, debido a un posible incorrecto funcionamiento, y así tener unos datos más precisos y seguros.

Las mediciones de pH se realizaron con un pH-metro de la marca CRISON, modelo pH-Meter BASIC 20+ (figura 14.a) y finalmente, para las mediciones de conductividad se empleó un conductímetro de la marca CRISON, modelo CM 35 (figura 14.b).



a)



b)

Figura 13 - a) Espectrofotómetro de un solo haz modelo UV-1600PC. b) Spectroquant NOVA 60.



a)



b)

Figura 14 - a) CRISON PH-Meter BASIC 20+. b) CRISON CM35.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Ensayos preliminares

En este apartado se muestra el proceso de eliminación de fósforo para la zeolita sin dopar. El estudio se ha realizado en condiciones de temperatura controlada a 20 y 30°C.

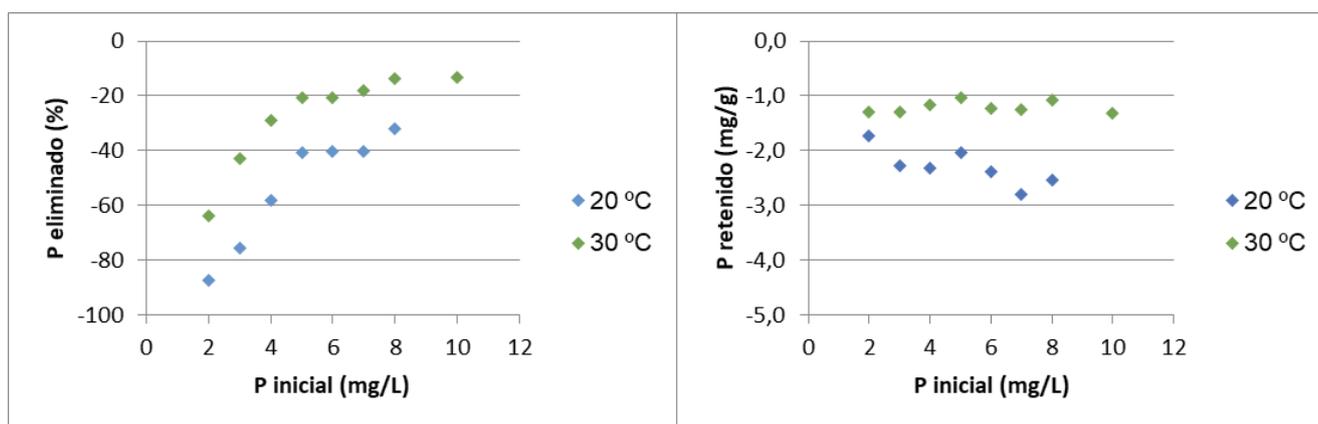


Figura 15- Fósforo eliminado (izq.) y fósforo retenido (dcha.) por la zeolita MCM-22 en función de la concentración inicial de fósforo a 20 y 30°C.

Como se muestra en la figura 15, los resultados obtenidos siguen un patrón similar para las dos temperaturas.

En cuanto al porcentaje de fósforo eliminado podemos ver que en la figura 15 (izquierda), en la que se representa el porcentaje de fósforo eliminado, los valores de eliminación de fósforo se sitúan en el rango de valores negativos, que varía entre el -10% y -90%. En consecuencia, analizando los resultados de fósforo eliminado, podemos decir que la zeolita MCM-22 no dopada no permite eliminar fósforo.

En la figura 15 (derecha) se ha representado el fósforo que habría sido retenido por masa de zeolita. En este caso, dado que los valores se mantienen entre valores de -3 y -1 mg/g, se trataría del fósforo liberado por parte de la zeolita. Puede observarse que, en general, la liberación es bastante uniforme independientemente de la concentración de fósforo inicial. Además, se observa una mayor liberación de fósforo para una temperatura de 20°C que para temperatura de 30°C.

4. Resultados y discusión

En este sentido, dado que lo que se pretende es conseguir eliminar fósforo de una solución, a continuación, se procedió a realizar una impregnación de la zeolita MCM-22 con cloruro de lantano (LaCl_3) para obtener así una zeolita modificada MCM-22-La. Los resultados de este proceso se muestran en el siguiente apartado.

Por otra parte, se ha observado que la temperatura es una variable a tener en cuenta en el resto de estudios a realizar, ya que la eficiencia del proceso puede depender en cierta manera de este parámetro.

4.2. Impregnación de la zeolita MCM22 con Lantano

Tras la incorporación de lantano vía intercambio iónico, la concentración de este elemento, finalmente incorporada ha sido del 1% en peso, determinada esta mediante el análisis de ICP-OES previamente descrito.

Debido a la situación excepcional sufrida durante el año 2020 debido a la pandemia, no se han podido llevar a cabo más analíticas relacionadas con la muestra finalmente intercambiada, aunque la intención era haber hecho más análisis de caracterización y mejorar el intercambio con lantano, como se verá posteriormente arreglo a los resultados, para así aumentar su cantidad en peso. Por este motivo se realiza una búsqueda bibliográfica para poder comparar nuestro resultado con otros ensayos y observar la eficiencia del intercambio realizado.

En el trabajo de Goscińska *et al.*²⁴, utilizado como referencia para la comparación, se crean dos tipos de zeolitas modificadas que son la Na-P1 y Na-A, esta última fue producida añadiendo polvo de aluminio. Con estas dos zeolitas se realiza posteriormente un intercambio iónico para incorporar lantano generando las zeolitas La-P1 y La-A. Estos autores observan que el uso de intercambio iónico para la modificación de zeolita permitió la introducción de aproximadamente 16,0% en peso de lantano en la muestra La-P1. La muestra La-A contenía 9,5% en peso de lantano. El contenido más bajo de lantano, de 4,6% en peso, se determinó en la zeolita natural – clinoptilolita (CLP)²⁴.

Según los resultados obtenidos en dicho trabajo, el intercambio iónico para la modificación de zeolita permitió la introducción de aproximadamente un 16,0% en peso de lantano en la muestra La-P1. La muestra La-A contuvo un 9,5% en peso de lantano.

4. Resultados y discusión

Comparando estos resultados podemos decir que la impregnación realizada en el laboratorio no ha sido eficaz ya que tenemos una incorporación del 1% en peso para nuestra zeolita. Este resultado es incluso menor que para la zeolita que no ha sido modificada, es decir la zeolita natural (CLP) del artículo analizado, la cual tenía un contenido de lantano del 4,6% de peso.

Un estudio más detallado sería necesario para poder identificar los motivos de dicho resultado y mejorar, posteriormente, la cantidad de lantano introducida, que seguro afectará a la capacidad de adsorción de este material, tal y como posteriormente se verá.

4.3. Estudio cinético del proceso de adsorción de fósforo

Una vez obtenida la zeolita modificada MCM-22-La, se procedió a realizar un estudio cinético del proceso de retención, con el objetivo de establecer el tiempo de contacto necesario, así como la influencia de la dosis de zeolita y la temperatura en dicho proceso cinético. El estudio de cinética de adsorción consistió en medir el descenso de la concentración de fósforo con el tiempo, como consecuencia de su adsorción por parte de la zeolita, a una temperatura determinada.

En la figura 16 se muestra el fósforo retenido por la zeolita MCM-22-La en función del tiempo de reacción.

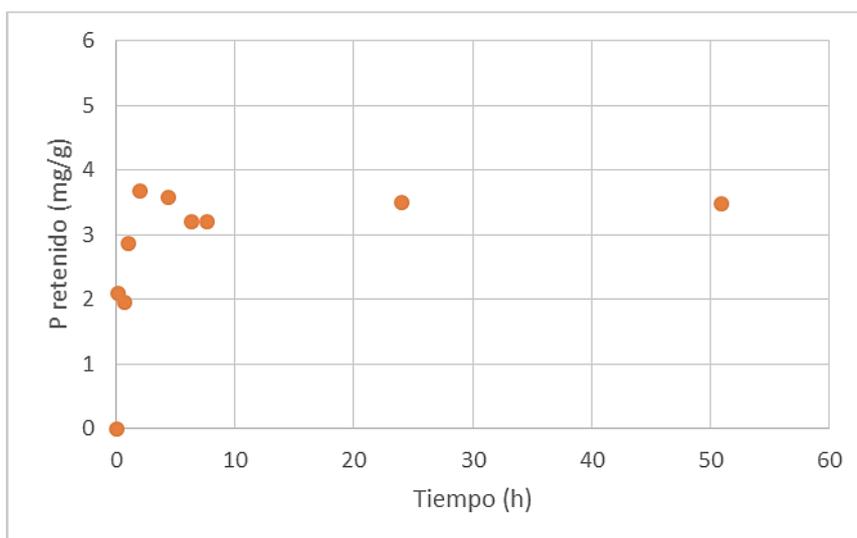


Figura 16- Cantidad de fósforo retenido por la zeolita MCM-22-La en función del tiempo. $T=20^{\circ}\text{C}$.

4. Resultados y discusión

Como se puede ver en la figura 16 la mayor retención de la zeolita se produce durante las primeras 4-5 horas. Posteriormente, la evolución del proceso se estabiliza y ya no se muestran cambios en la cantidad de fósforo retenido acumulada.

4.3.1. Influencia de la temperatura

En este apartado se va a analizar el efecto de la temperatura sobre el proceso cinético de adsorción para ver cómo afecta esta sobre la capacidad de adsorción de la zeolita MCM-22-La. Además de la concentración de fósforo, se ha evaluado la evolución del pH y conductividad durante el proceso. El estudio se ha realizado en tres condiciones de temperatura, 10°C, 20°C y 30°C.

En la figura 17 podemos ver la cantidad de fósforo retenido por parte de la zeolita, en función del tiempo, para las temperaturas estudiadas.

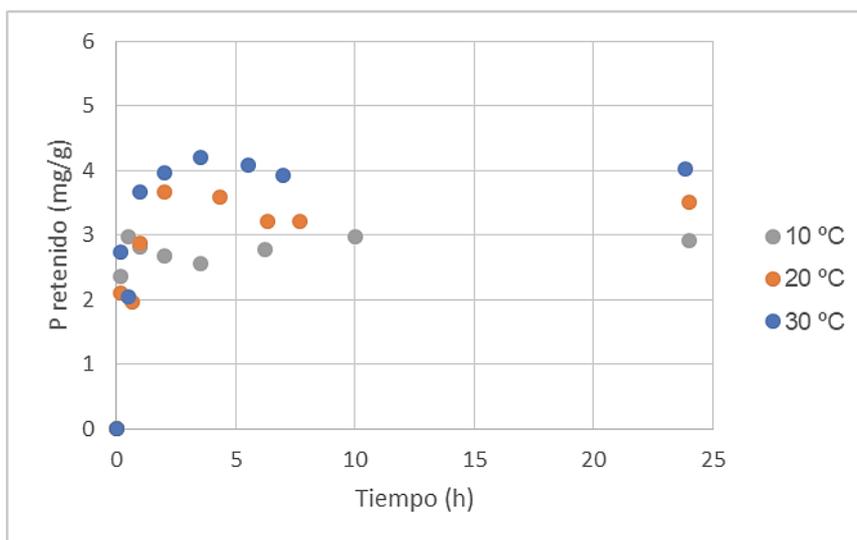


Figura 17- Cantidad de fósforo retenido por la zeolita MCM-22-La en función del tiempo a distintas temperaturas.

Como se puede ver en la figura 17, una temperatura de 30°C favorece la retención, además, se puede observar que en un periodo de tiempo de 5h alcanza el punto máximo de adsorción el cual se sitúa en torno a los 4 mg/g. En cuanto a las temperaturas de 20°C y 10°C, podemos ver que la retención de fósforo se reduce al

4. Resultados y discusión

disminuir la temperatura. En consecuencia, en condiciones de bajas temperaturas el proceso de retención se mostraría menos efectivo. En todas las condiciones, se aprecia un rápido aumento inicial de la retención, observándose un punto de máxima retención para, posteriormente, producirse una estabilización en un valor ligeramente inferior (salvo a 10°C, donde se apreciaría un ligero aumento posterior). Ello, sugeriría la presencia de múltiples procesos simultáneos de interacción entre el fósforo y la zeolita.

Durante el proceso también se realizaron mediciones de pH y conductividad, las cuales se pueden ver en la figura 18.

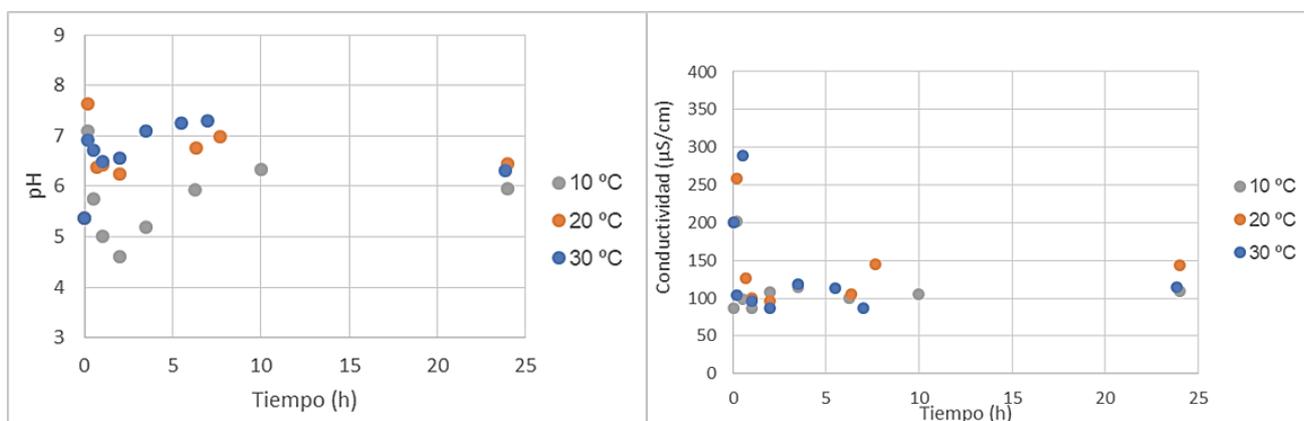


Figura 18- Valores de pH (izq.) y conductividad (dcha.) en función del tiempo a distintas temperaturas.

Como podemos ver en la figura 18, en la gráfica de la izquierda, los valores de pH se encuentran en un rango situado entre 6 y 8. En todas las condiciones, se observa que el pH sigue el mismo patrón, el cual desciende durante las primeras horas y posteriormente aumenta hasta llegar a las 5h donde se estabilizaría. Por otra parte, se observa que a medida el valor del pH es superior al aumentar la temperatura, siendo la temperatura de 30°C la que presenta valores más elevados. En cuanto a la gráfica de la derecha, podemos ver que la conductividad es muy elevada al inicio del ensayo y, posteriormente, se mantiene constante sobre un intervalo comprendido 100-150 µS/cm. Ello sugeriría algún proceso de intercambio iónico al inicio del proceso. En el caso de la conductividad, no se observa una variación significativa para las tres temperaturas estudiadas.

4.3.2. Influencia de la concentración de zeolita

En este apartado se muestra la evolución del proceso cinético dependiendo de la concentración de zeolita MCM-22-La empleada para este ensayo. En la figura 19 podemos ver la cantidad de fósforo retenido en función de las concentraciones de 0,5 g/L y 1,0 g/L de zeolita. Por otra parte, en la figura 20 se muestran los resultados obtenidos de pH y conductividad para cada una de las dosis de zeolita estudiadas.

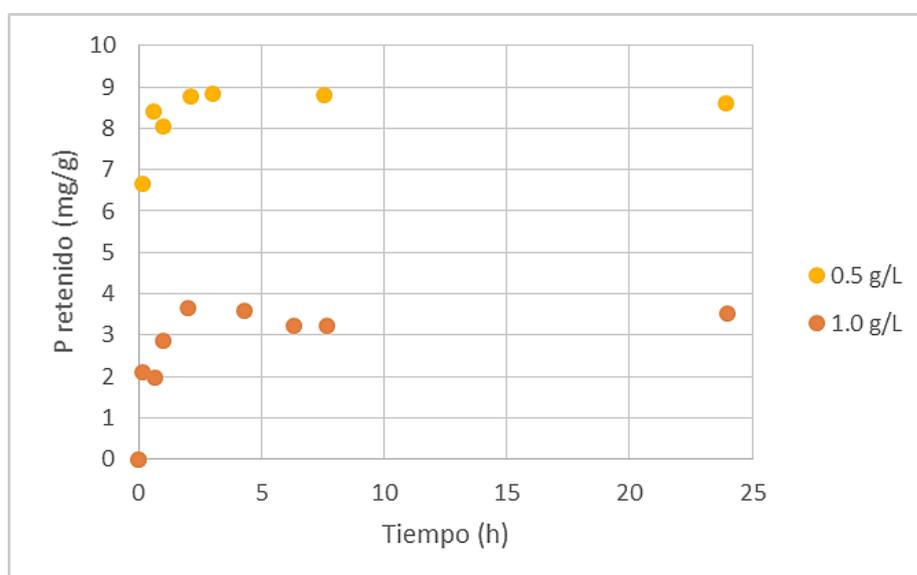


Figura 19- Cantidad de fósforo retenido en función del tiempo a distintas concentración de zeolita. T= 20°C.

Como podemos ver en la figura 19, la retención de fósforo para las dos concentraciones de zeolita sigue una tendencia similar, aumentando rápidamente durante las primeras horas y, posteriormente, estabilizándose para alcanzar un equilibrio de adsorción. Se observa que para una concentración de 0,5 g/L se consigue retener alrededor de 8,5 mg/g, mientras que para una concentración de 1,0 g/L el valor máximo se sitúa por debajo de los 3,5 mg/g. No obstante, si bien la retención específica aumentaría al disminuir la dosis de zeolita, la menor presencia de zeolita conlleva que la masa total de fósforo eliminado sea similar en ambos casos.

4. Resultados y discusión

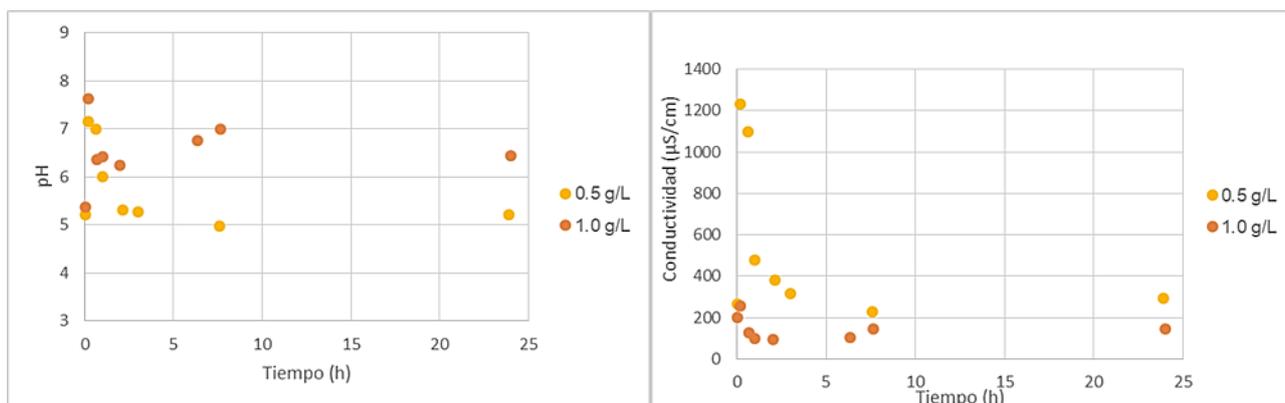


Figura 20- Cantidad de fósforo retenido en función del tiempo a distintas concentración de zeolita. T= 20°C.

Como podemos ver en la figura 20, la retención de fósforo para las dos concentraciones de zeolita sigue una tendencia similar, aumentando rápidamente durante las primeras horas y, posteriormente, estabilizándose para alcanzar un equilibrio de adsorción. Se observa que para una concentración de 0,5 g/L se consigue retener alrededor de 8,5 mg/g, mientras que para una concentración de 1,0 g/L el valor máximo se sitúa por debajo de los 3,5 mg/g. No obstante, si bien la retención específica aumentaría al disminuir la dosis de zeolita, la menor presencia de zeolita conlleva que la masa total de fósforo eliminado sea similar en ambos casos.

4.4. Estudio del equilibrio del proceso de adsorción de fósforo

En el apartado anterior se ha determinado que, durante la adsorción se produce una disminución de la concentración de fósforo en la solución. En consecuencia, la velocidad de adsorción irá disminuyendo y la velocidad de desorción aumentará. Finalmente, se establecerá un punto en el que ambas velocidades se igualen y ya no se produzca más adsorción de fósforo por parte de la zeolita. Una vez alcanzado ese punto, podemos decir que se ha alcanzado el equilibrio de adsorción.

En los siguientes apartados se ha estudiado el equilibrio de adsorción entre la zeolita y el fósforo presente en la solución acuosa. El estudio de equilibrio se ha realizado para la zeolita MCM-22 y la zeolita MCM-22-La utilizando una dosis constante de 1g/L. Se ha estudiado el equilibrio de ambas zeolitas en dos condiciones de temperatura, 20 y 30°C.

4. Resultados y discusión

4.4.1. Equilibrio de adsorción para una temperatura de 20°C

4.4.1.1. Retención de fósforo

En relación a la determinación del equilibrio de adsorción de fósforo mediante el uso de zeolitas modificadas y no modificadas a una temperatura de 20°C, podemos ver en la figura 21 la cantidad de fósforo inicial en comparación con el fósforo final presente en la solución.

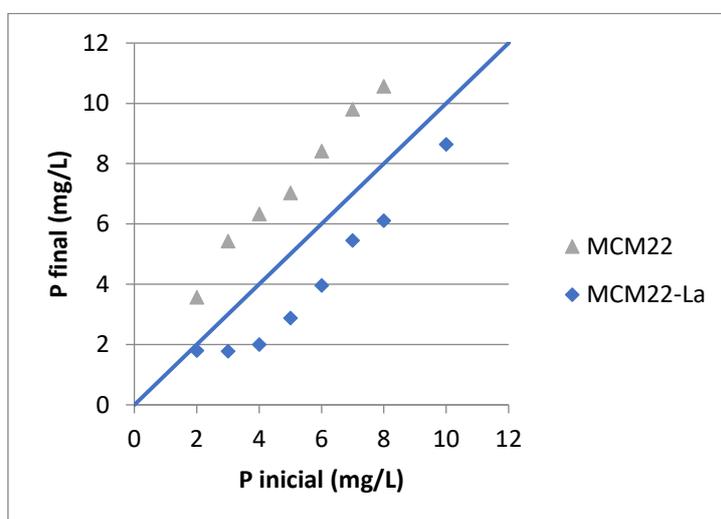


Figura 21- Fósforo remanente tras el equilibrio en función del fósforo inicial. T=20°C.

Con los resultados de la figura 21 podemos decir que mientras que la zeolita MCM22 incrementa la cantidad de fósforo presente, la zeolita MCM22-La sí que consigue disminuir el fósforo final.

4. Resultados y discusión

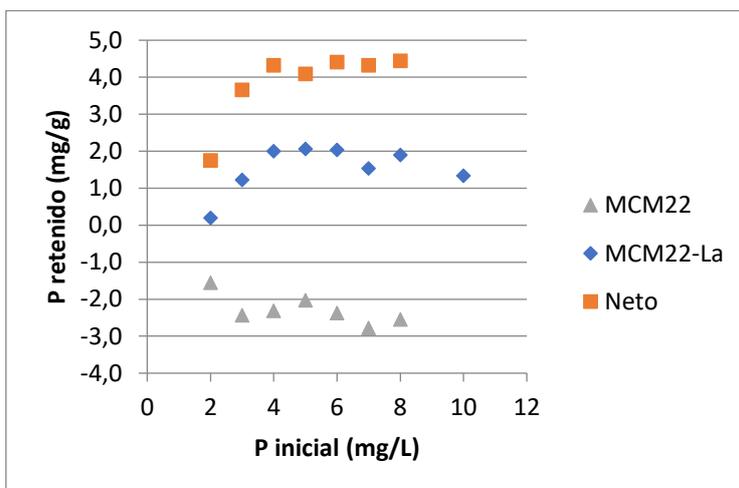


Figura 22- Cantidad de fósforo retenido en función del fósforo inicial. $T=20^{\circ}\text{C}$.

En la figura 22 se ha representado el fósforo retenido en función del fósforo inicial en la solución. Analizando los resultados, podemos decir que, a temperatura de 20°C , la zeolita MCM22 no retiene fósforo, esto lo podemos ver porque su retención varía entre el -1 mg/g y -3 mg/g , lo que implicaría una liberación de fósforo al medio. Por otra parte, la zeolita MCM22-La consigue retener fósforo, aunque no en grandes cantidades, ya que varía en un rango de 0 mg/g a 2 mg/g . Además, se observa que la tendencia de la zeolita modificada aumenta a medida que hay más fósforo en la solución. En esta figura se ha representado la variación en la retención de fósforo presente entre ambos materiales, en términos netos.

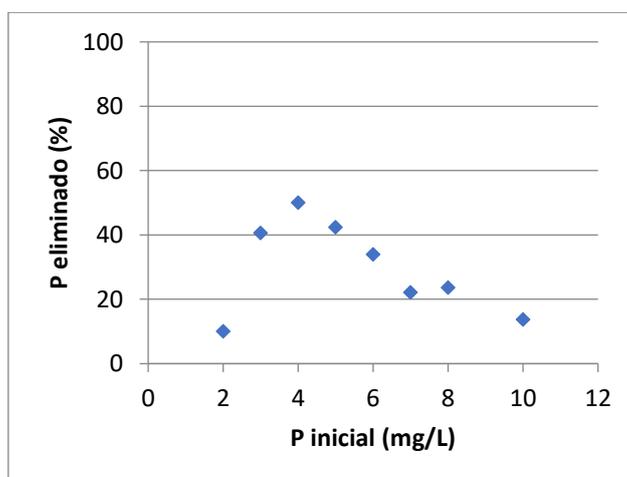


Figura 23- Porcentaje de fósforo eliminado por la zeolita MCM-22-La en función del fósforo inicial en solución. $T=20^{\circ}\text{C}$.

4. Resultados y discusión

En la figura 23 se ha representado el porcentaje del fósforo inicial en el agua que sería eliminado durante el tratamiento con la zeolita MCM-22-La. En ella, vemos que la máxima eliminación se corresponde con una concentración inicial de 4 mg/L de fósforo en la solución, llegando a alcanzarse una eliminación del orden del 50% del fósforo presente. Sin embargo, para el resto de condiciones iniciales no se alcanzaría un porcentaje elevado de eliminación de fósforo. Por ello, en caso de disponer una concentración inicial superior a 4 mg/L, sería conveniente llevar a cabo un acondicionamiento previo para favorecer la eliminación de fósforo.

4.4.1.2. Conductividad y pH

Durante este ensayo de equilibrio se realizaron medidas de pH y conductividad al final del proceso, las cuales se pueden observar en las figuras 24 y 25.

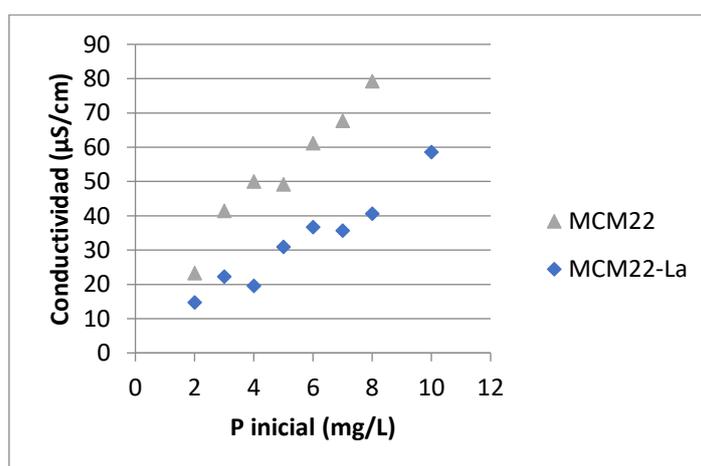


Figura 24- Evolución de la conductividad en función del fósforo inicial para cada zeolita=20°C.

Como podemos observar en la figura 24, los valores de conductividad, si bien ambas zeolitas siguen una tendencia parecida, muestran una diferencia en cuanto a su valor. Podemos decir que la conductividad del sistema tiende a aumentar junto con la concentración de fósforo inicial. Por su parte, el agua tratada con la zeolita MCM22 presenta una conductividad más elevada, en un rango entre 20 y 80 µS/cm, mientras que el agua tratada con la zeolita MCM22-La varía en el rango entre 10 y 60 µS/cm.

En la figura 25 se muestran los valores de pH que presentarían las aguas tratadas con estos dos materiales.

4. Resultados y discusión

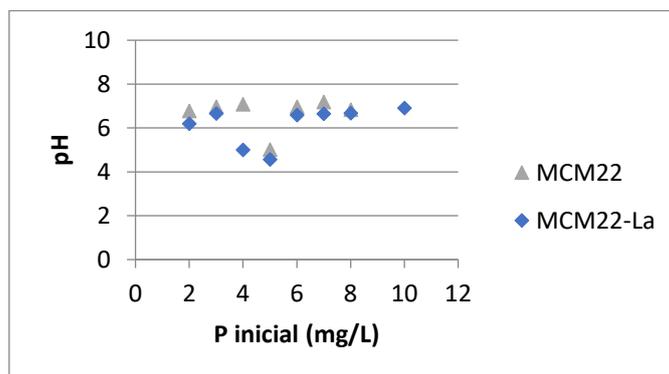


Figura 25- Evolución del pH en función del fósforo inicial para cada zeolita. $T=20^{\circ}\text{C}$.

Como podemos observar, el pH resultante tras el tratamiento sigue la misma tendencia para los dos materiales de zeolita estudiados. En cuanto a los valores de pH resultante, vemos que para los dos materiales el pH se encuentra en un rango entre 6 y 7, si bien la zeolita MCM22 presenta unos valores ligeramente superiores. Por otra parte, se observan que un descenso de pH coincidente con la concentración inicial de fósforo correspondiente a 4 mg/L en la que mayor eliminación de fósforo se produce.

4.4.2. Equilibrio de adsorción para una temperatura de 30°C

4.4.2.1. Retención de fósforo

Siguiendo con la determinación del equilibrio de adsorción a una temperatura de 30°C , podemos ver en la figura 26 la cantidad de fósforo final en comparación con el fósforo inicial en comparación con el fósforo final presente en la solución.

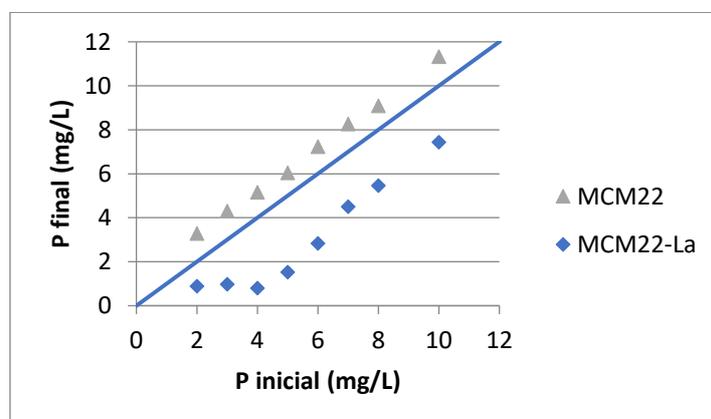


Figura 26- Fósforo remanente tras el equilibrio en función del fósforo inicial. $T=30^{\circ}\text{C}$.

4. Resultados y discusión

Observando los resultados de la figura 26, podemos decir que mientras que la zeolita MCM22 aumenta la cantidad de fósforo presente, la zeolita MCM22-La sí que llega a disminuir el fósforo final de la solución.

En la figura 27 que se encuentra a continuación se ha representado el fósforo retenido en función del fósforo inicial presente en la solución a una temperatura de 30°C. Además se muestra la variación en la retención de fósforo entre las dos zeolitas en términos netos.

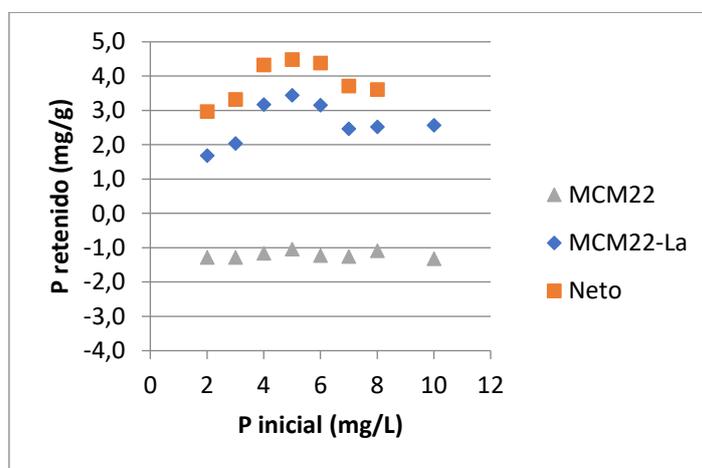


Figura 27- Cantidad de fósforo retenido en función del fósforo inicial. T=30°C.

Observando los datos de la figura 27, podemos decir que la zeolita MCM22 tiene una retención de fósforo que se sitúa alrededor de -1 mg/g. Esto quiere decir que este material no retiene fósforo, más bien lo libera al medio. Siguiendo con la zeolita MCM22-La, podemos decir que su retención de fósforo varía entre 1 mg/g y 4 mg/g, por tanto, puede retener pero no grandes cantidades. Finalmente se puede apreciar una tendencia para la zeolita modificada que aumenta a medida que aumenta la concentración de fósforo en la solución, presentando una eliminación óptima para una dosis de 5 mg/L, en la que se observa una retención de 3.5 mg/g.

4. Resultados y discusión

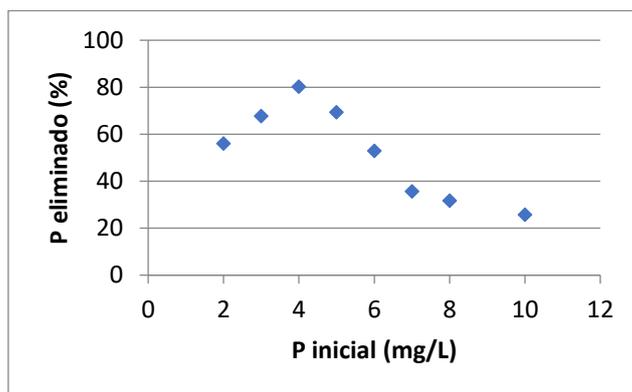


Figura 28- Porcentaje de fósforo eliminado por la zeolita MCM-22-La en función del fósforo inicial en solución. $T=30^{\circ}\text{C}$.

En la figura 28 podemos ver el porcentaje del fósforo inicial en la solución, el cual sería eliminado durante el tratamiento con la zeolita MCM22-La. Analizando la gráfica podemos decir que el punto máximo de eliminación corresponde a una concentración inicial de 4 mg/L de fósforo en la solución, el cual llega a alcanzar una eliminación del 80% del fósforo presente. Para el resto de concentraciones iniciales podemos ver que sus porcentajes de eliminación son inferiores.

4.4.2.2. Conductividad y pH

En las figuras 29 y 30 se representa la conductividad y el pH analizado durante el estudio de equilibrio.

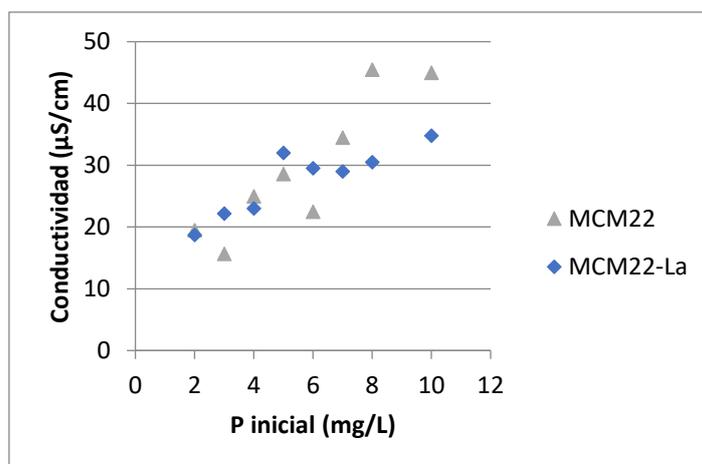


Figura 29- Evolución de la conductividad en función del fósforo inicial para cada zeolita= 30°C .

4. Resultados y discusión

Analizando la figura 29, correspondiente a los valores de conductividad, podemos decir que ambas zeolitas siguen una distribución parecida, aunque el valor varía dependiendo del material. Podemos decir que a medida que se aumenta la concentración inicial de fósforo, la conductividad del agua también tiene a aumentar. En cuanto al agua tratada con la zeolita MCM22 presenta una conductividad que varía entre 15 y 45 $\mu\text{S}/\text{cm}$, sin embargo el agua tratada con la zeolita MCM22-La presenta una conductividad menor, la cual varía en un rango de 20 a 35 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

En la figura 30 se muestran los valores de pH que presentarían las aguas tratadas con estos dos materiales a una temperatura de 30°C.

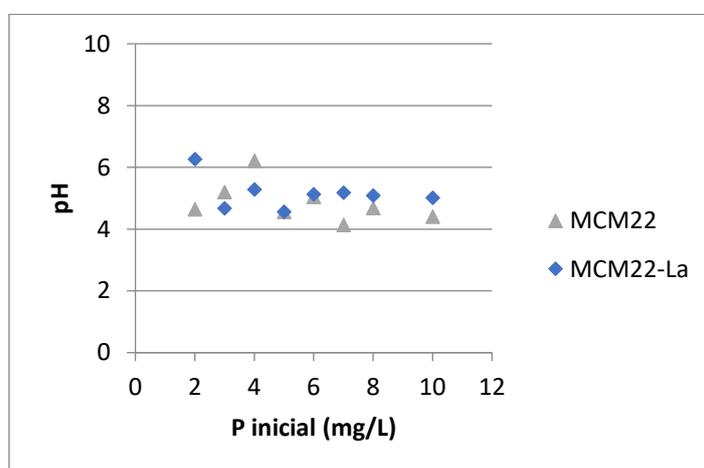


Figura 30- Evolución del pH en función del fósforo inicial para cada zeolita. $T=30^{\circ}\text{C}$.

Como podemos observar en la figura 30, los valores de pH siguen una misma tendencia para las dos zeolitas estudiadas. Analizando los valores de pH, podemos decir que para ambos materiales el rango se encuentra entre 4 y 6, aunque la zeolita MCM22-La presenta unos valores ligeramente superiores. Además, se observa una ligera disminución del pH al aumentar la concentración de fósforo inicial.

4.4.3. Análisis comparativo de la influencia de la temperatura

En este apartado se compara los resultados obtenidos en los estudios de equilibrio para la eliminación de fósforo mediante el uso de la zeolita modificada con lantano (MCM-22-La) en las dos condiciones de temperatura consideradas. Los resultados de esta comparación se muestran, a continuación, en la figura 31.

4. Resultados y discusión

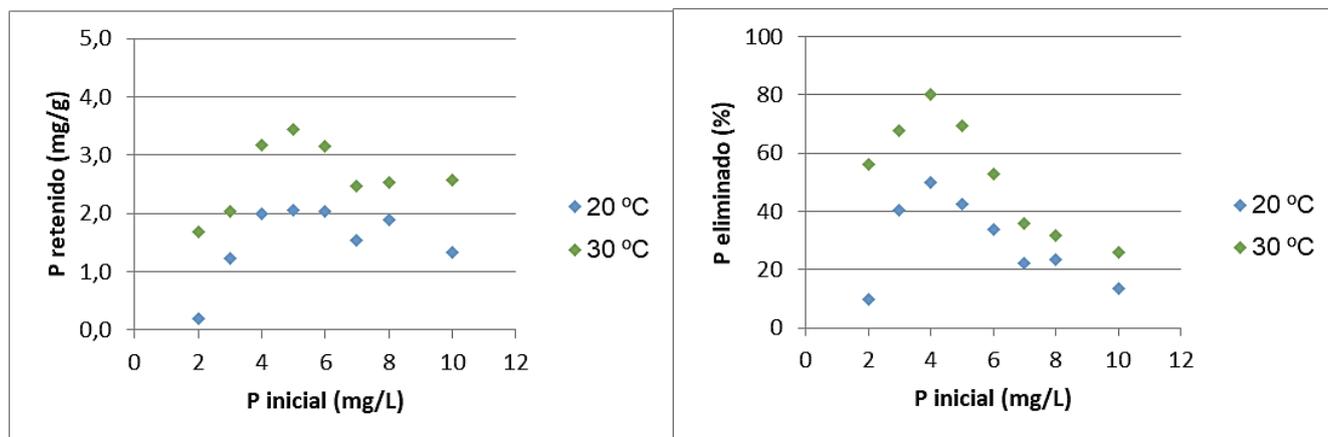


Figura 31- Fósforo retenido (izq.) y porcentaje eliminado (dcha.) en función del fósforo inicial para 20 y 30°C.

Como se muestra en la figura 31, el tratamiento en ambas condiciones de temperatura presenta una tendencia similar. No obstante, analizando estos resultados, podemos decir que en condiciones de temperatura de 30°C este proceso es más efectivo, ya que se consigue una mayor retención y porcentaje de eliminación de fósforo.

En la figura 31 (izquierda) vemos que la máxima retención se obtendría para unas condiciones iniciales de entre 4 mg/L y 6 mg/L de fósforo inicial, en la que para una temperatura de 30°C se llegaría a eliminar hasta el 80% del fósforo inicialmente presente.

Por último, cabe indicar que la eliminación observada en este estudio es inferior a la observada en otros trabajos, que muestran una capacidad de eliminación superior para este tipo de zeolita. No obstante, cabe considerar que, como se ha discutido anteriormente, el porcentaje de lantano contenido por dichas zeolitas era sensiblemente superior al 1% de lantano que estaba presente en la zeolita impregnada en este estudio. Aun así, cabe señalar que esta impregnación consigue mejorar sensiblemente la capacidad de retención de fósforo en comparación con la zeolita original. Por ello, sería conveniente estudiar procedimientos que permitiesen incrementar la presencia de lantano en la estructura de la zeolita.

5. CONCLUSIONES

Tras la realización de los experimentos llevados a cabo en este estudio, se ha llegado a diferentes conclusiones, las cuales reafirman los resultados obtenidos experimentalmente. A continuación se exponen las conclusiones extraídas del presente estudio:

- La zeolita MCM22 original (sin dopar) no presenta capacidad para la retención de fósforo, sino que da origen a una liberación de fósforo que incrementa la concentración de éste en el agua.
- Tras el intercambio iónico realizado para incorporar lantano en la estructura de la zeolita, podemos ver que la concentración de este elemento ha sido del 1% en peso, el cual es un valor muy bajo, por lo que debería considerarse estudiar diferentes condiciones del proceso de impregnación o, incluso, otros métodos para transferir el lantano a la zeolita que permitan un mayor porcentaje de lantano.
- La zeolita MCM22-La, a pesar de su escaso contenido en lantano, sí que presenta una capacidad de retención de fósforo. Esta capacidad de retención se sitúa en el rango 1,5 – 3,5 mg/g en función de la concentración de fósforo en el agua y la temperatura del proceso. La retención de fósforo óptima se corresponde con aguas con una concentración de fósforo entre 4 y 6 mg/L.
- La temperatura es un factor limitante a la hora de eliminar fósforo mediante las dos zeolitas. En condiciones de 30°C, se puede alcanzar eliminaciones hasta del 80% del fósforo presente en el agua, frente a un 50% que podría ser alcanzado en condiciones de 20°C.
- La cinética del proceso puede considerarse rápida, alcanzándose un estado de equilibrio en tiempo inferior a 5 h., con independencia de la temperatura o la dosis de zeolita utilizada. Durante dicho proceso cinético se observa un incremento inicial de la conductividad del agua y un ligero descenso del pH, a medida que tiene lugar la retención del fósforo.

5.1 Propuesta de trabajos futuros

Por último, debido a la situación excepcional sufrida durante el 2020 debido a la COVID-19, algunos de los ensayos a realizar en este trabajo no se han podido llevar a cabo. Por este motivo, como posibles líneas de investigación, se propone profundizar en el estudio sobre la capacidad adsorbente de la zeolita realizando los estudios que no han podido realizarse y profundizando en aspectos observados en el presente trabajo. Por ello, se propone:

- Estudiar otras condiciones metodológicas, así como otros métodos alternativos, para dopar este material y conseguir así aumentar su contenido en lantano y, en consecuencia, su capacidad de retención.
- Estudiar la influencia de otras variables en el proceso, como la dosificación de zeolita, sobre la capacidad de ésta para eliminar fósforo de agua.
- Analizar la influencia y/o interferencia de otros componentes que pudiesen estar presentes en el agua sobre la capacidad de retención de fósforo.

6. REFERENCIAS

1. Wanat, D. Eliminación de fósforo en aguas de proceso de concentración de roca fosfórica por el proceso de la estruvita. Universidad Politécnica de Madrid (2017).
2. Bacelo, H., Pintor, A. M. A., Santos, S. C. R., Boaventura, R. A. R. & Botelho, C. M. S. Performance and prospects of different adsorbents for phosphorus uptake and recovery from water. *Chem. Eng. J.* **381**, 122566 (2020) doi:10.1016/j.cej.2019.122566.
3. Van Vuuren, D. P., Bouwman, A. F. & Beusen, A. H. W. Phosphorus demand for the 1970-2100 period: A scenario analysis of resource depletion. *Glob. Environ. Chang.* **20**, 428–439 (2010) doi:10.1016/j.gloenvcha.2010.04.004.
4. Kauwenbergh, S. Van. World Phosphate Rock Reserves and Resources. Consultado: 15 de octubre de 2020. Disponible en: <https://ifdc.org/> (2010).
5. Cooper, J., Lombardi, R., Boardman, D. & Carliell-Marquet, C. The future distribution and production of global phosphate rock reserves. *Resour. Conserv. Recycl.* **57**, 78–86 (2011) doi:10.1016/j.resconrec.2011.09.009.
6. Cordell, D., Rosemarin, A., Schröder, J. J. & Smit, A. L. Towards global phosphorus security: A systems framework for phosphorus recovery and reuse options. *Chemosphere* **84**, 747–758 (2011) doi:10.1016/j.chemosphere.2011.02.032.
7. Sanzano, A. El fósforo del suelo. *Cátedra de Edafología. FAZ. UNT. Química del Suelo* 1–4 (1999).
8. Raffino, M. E. Ciclo del Fósforo - Concepto, etapas, importancia y alteraciones. Consultado: 20 de noviembre de 2020. Disponible en: <https://concepto.de/ciclo-del-fosforo/> (2019).
9. Laura Emilia Cerón & Gutiérrez, F. A. A. Dinámica del ciclo del nitrógeno y fósforo en suelos. *Revista Colombiana de Biotecnología* **XIV** 285–295 (2012).
10. Vance, C. P., Uhde-Stone, C. & Allan, D. L. Phosphorus acquisition and use: Critical adaptations by plants for securing a nonrenewable resource. *New Phytologist* **157** 423–447 (2003) doi:10.1046/j.1469-8137.2003.00695.x.
11. De-Bashan, L. E. & Bashan, Y. Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer (1997-2003). *Water Res.* **38**, 4222–4246

(2004) doi:10.1016/j.watres.2004.07.014.

12. Astasio de la Iglesia, C. Estudio del proceso de adsorción de fosfatos en hidróxidos dobles laminares. Universidad Politécnica de Madrid (2019).
13. Illana Gregori, M. Estudio de la adsorción de fosfatos en aguas de depuradora mediante intercambiadores iónicos. Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona (2014).
14. Inmaculada Romero, G. Eutrofización. Carga crítica de fósforo. Universitat Politècnica de Valencia (2019).
15. Vieira Barreto, L., Mariani Barros, F., Bonomo, P., Adenilson Rocha, F. & de Silva Amorim, J. Eutrofização em rios brasileiros. *Biosfera* 2179 (2013).
16. Pozo Moreta, J. C. La eutrofización de los lagos y sus consecuencias. Ibarra 2008. (2008).
17. USEPA. Nutrient Criteria Technical Guidance Manual: Lakes and Reservoirs, *EPA-822-B00-001*. 1–231 (2000).
18. USEPA. Restoration of lakes and inland waters. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water Regulations and Standards (1980).
19. Neveu, G., Desjobert, C. & Barbe, J. Eliminación de fosfatos en aguas residuales urbanas. *Elsevier Prensa* **197**, 66–81 (2000).
20. Suárez, J. & Jácome, A. Eliminación de Fósforo en los Procesos de Depuración de Aguas Residuales. Universidad de Coruña (2007).
21. Pérez Porto, J., & Gardey, A. Definición de adsorción. Consultado: 23 de octubre de 2020. Disponible en: <https://definicion.de/adsorcion/> (2015)
22. Molina-Sabio, M., de Lecea, C. S. M., Rodríguez-Reinoso, F., Puente-Ruiz, C. & Solano, A. L. A comparison of different tests to evaluate the apparent surface area of activated carbons. *Carbon N. Y.* **23**, 91–96 (1985) doi:10.1016/0008-6223(85)90202-7.
23. Garcia, N. Una nueva generación de carbones activados de altas prestaciones para aplicaciones medioambientales. Departamento de Ciencia y Tecnología de Materiales de la Universidad de Oviedo (2014).
24. Goscianska, J., Ptaszkowska-Koniarz, M., Frankowski, M., Franus, M., Panek, R.

- & Franus, W. Removal of phosphate from water by lanthanum-modified zeolites obtained from fly ash. *J. Colloid Interface Sci.* **513**, 72–81 (2018) doi:10.1016/j.jcis.2017.11.003.
25. Costafreda Mustelier, J. L. Tectosilicatos con características especiales: las zeolitas naturales. Fundación Gómez Oardo (2011).
 26. Del Campo J, N. Aplicaciones de zeolitas en la descontaminación del medio ambiente. *Minera Formas* (2004).
 27. Lawton, S., Leonowicz, M., Partridge, R., Chu, P. & Rubin, M. . Twelve-ring pockets on the external surface of MCM-22 crystals. *Microporous Mesoporous Mater.* **23**, 109–117 (1998) doi:10.1016/S1387-1811(98)00057-2.