

# Trabajo Fin de Máster

## Máster en Ingeniería Química

Bentonitas y Zeolitas sintéticas con propiedades adsorbentes de iones mejoradas. Aplicaciones en tratamientos de aguas contaminadas.

Autora: María García Baena

Tutores: Yolanda Luna Galiano

Constantino Fernández Pereira

Departamento de Ingeniería Química y Ambiental  
Escuela Técnica Superior de Ingeniería  
Universidad de Sevilla

Sevilla, 2020





Trabajo Fin de Máster  
Máster en Ingeniería Química

**Bentonitas y Zeolitas sintéticas con propiedades adsorbentes de iones mejoradas. Aplicaciones en tratamientos de aguas contaminadas.**

Autora:

María García Baena

Tutores:

Yolanda Luna Galiano

Constantino Fernández Pereira

Departamento de Ingeniería Química y Ambiental

Escuela Técnica Superior de Ingeniería

Universidad de Sevilla

Sevilla, 2020



Trabajo Fin de Máster: Bentonitas y Zeolitas sintéticas con propiedades adsorbentes de iones mejoradas.  
Aplicaciones en tratamientos de aguas contaminadas.

Autora: María García Baena

Tutores: Yolanda Luna Galiano  
Constantino Fernández Pereira

El tribunal nombrado para juzgar el Proyecto arriba indicado, compuesto por los siguientes miembros:

Presidente:

Vocales:

Secretario:

Acuerdan otorgarle la calificación de:

Sevilla, 2020

El Secretario del Tribunal



*A mi familia*

*A mis tutores*





# Agradecimientos

---

En primer lugar me gustaría dar las gracias a mis padres, sin ellos no hubiera sido todo esto posible. Gracias por vuestro esfuerzo para darme una formación, creer en mí siempre y sobre todo por enseñarme los valores más importantes de la vida.

A mis hermanos, Diego y Miguel Ángel, gracias por hacerme el camino más fácil y preocuparos siempre por mí.

A mi chico, por tu apoyo incondicional y por darme fuerzas en los momentos más duros.

A mis chicas del máster, gracias por hacerme el camino más fácil, por apoyarnos entre nosotras y salir adelante, creo que no pude tener más suerte de encontraros en mi camino.

A mis compañeras de piso, mis Aracelis, gracias por hacerme sentir una más desde el principio.

Por ultimo, a mis tutores, Constantino y Yolanda, por vuestro tiempo, dedicación y esfuerzo. Os quiero agradecer la ayuda prestada durante el desarrollo de este Trabajo Fin de Máster.



En los últimos años, la descarga excesiva de fosfato al medio ambiente acuático se ha convertido en el principal problema ambiental que amenaza a todo tipo de organismos vivos. La alta concentración de fosfato en ríos y lagos acelera el crecimiento de plantas y organismos acuáticos. Este crecimiento excesivo reduce el oxígeno disuelto y provoca la muerte de organismos acuáticos, y es conocido con el nombre de eutrofización. En consecuencia, se requieren técnicas eficientes para eliminar fosfatos y así evitar la eutrofización en las aguas residuales.

Los procesos más utilizados para eliminar fosfatos son los tratamientos biológicos y los tratamientos físico-químicos, siendo la precipitación química el procedimiento más usado.

Pero estos métodos son demasiados caros o no son efectivos para eliminar fosfatos en bajas concentraciones. Sin embargo, los últimos estudios han demostrado que la adsorción, es una de las técnicas de eliminación más eficiente y económica en la eliminación de fosfato debido a su simplicidad y flexibilidad de diseño.

La bentonita es un tipo de arcilla, la cual se compone de alúmina y sílice principalmente. Esta ha sido estudiada debido a las buenas propiedades adsorbentes, como consecuencia de su capacidad de intercambio catiónico y su alta superficie específica. Además de dispersarse fácilmente en medio acuoso, lo cual aumenta la eficacia del tratamiento.

Debido al alto contenido en sílice y alúmina que presenta la zeolita, se ha querido comparar su capacidad de adsorción con la de la bentonita. Además, la búsqueda actualmente de adsorbentes altamente eficientes, respetuosos con el medio ambiente y rentables, se ha querido comparar también con la geopolímeros basados en subproductos industriales o residuos, ya que estos se consideran similares a la zeolita en su estructura química y mineralógica.

Por tanto, se ha llevado a cabo, un estudio bibliográfico de la adsorción de fosfato en aguas residuales a partir de distintos adsorbentes como son la bentonita, zeolitas y geopolímeros.



In recent years, the excessive discharge of phosphate into the aquatic environment has become the main environmental problem that threatens all kinds of living organisms. The high concentration of phosphate in rivers and lakes accelerates the growth of plants and aqueous organisms. This overgrowth reduces dissolved oxygen and causes the death of aquatic organisms, this is known as eutrophication. Consequently, efficient techniques are required to avoid eutrophication in wastewater.

The most used processes to remove phosphates are biological treatments and physical-chemical treatments, with chemical precipitation being the most widely used procedure. But these methods are too expensive or ineffective at removing phosphate in low concentrations. However, the latest studies have shown that adsorption is one of the most efficient and economical removal techniques in phosphate removal due to its simplicity and design flexibility.

Bentonite is a type of clay, which mainly consists of alumina and silica. This has been studied due to the good adsorbing properties, as a consequence of its cation exchange capacity and its high specific surface. In addition to being easily dispersed in an aqueous medium, which increases the effectiveness of the treatment.

Due to the high content of silica and alumina, which zeolite present, this has been compare its adsorption capacity with that of bentonite. However, due to the current search for highly efficient, environmentally friendly and cost-effective adsorbents, it has also been comparate with geopolymers based on industrial by-products or residues, since these are considered similar to zeolite in their chemical and mineralogical structure.

Therefore, a bibliographic study of phosphate adsorption in wastewater from different adsorbents such as bentonite, zeolites and geopolymers has been carried out.

<b>Agradecimientos</b>	<b>ix</b>
<b>Resumen</b>	<b>xi</b>
<b>Abstract</b>	<b>xiii</b>
<b>Índice</b>	<b>xiv</b>
<b>Índice de Tablas</b>	<b>xvi</b>
<b>Índice de Figuras</b>	<b>xvii</b>
<b>1 Objetivo y Alcance</b>	<b>1</b>
<b>2 Fósforo</b>	<b>3</b>
2.1 <i>Fósforo como agente contaminante</i>	3
2.2 <i>Métodos para eliminar fósforo en aguas residuales</i>	5
2.2.1 Precipitación química	5
2.2.2 Eliminación biológica	5
2.2.3 Cristalización	7
2.2.4 Adsorción	7
<b>3 Adsorción</b>	<b>9</b>
3.1 <i>Tipos de adsorción</i>	9
3.1.1 Fisorción	9
3.1.2 Quimisorción	9
3.2 <i>Cinética y mecanismo de adsorción</i>	10
3.2.1 Isotermas de adsorción	10
3.2.2 Modelización de la cinética de adsorción	11
<b>4 Adsorbentes para fosfato</b>	<b>15</b>
4.1 <i>Bentonita</i>	15
4.1.1 Definición	15
4.1.2 Historia	15
4.1.3 Estructura	16
4.1.4 Características fisico-químicas	17
4.1.5 Clasificación de bentonitas	20
4.1.6 Usos de la bentonita	21
4.2 <i>Zeolitas</i>	24
4.2.1 Definición	24
4.2.2 Historia	24
4.2.3 Estructura	25
4.2.4 Características	26
4.2.5 Formación y síntesis	27
4.2.6 Síntesis de zeolitas a partir de cenizas volantes	28
4.2.7 Propiedades y aplicaciones	29
4.3 <i>Nuevos materiales adsorbentes: Geopolímeros</i>	30
4.3.1 Definición	30
4.3.2 Mecanismo de Geopolimerización	31

4.3.3	Propiedades generales de los geopolímeros y sus aplicaciones	33
4.3.4	Adsorción de metales pesados utilizando geopolímeros	34
<b>5</b>	<b>Adsorción de fosfato a partir de distintos adsorbentes</b>	<b>37</b>
5.1	<i>Adsorción de fosfato mediante bentonita</i>	37
5.1.1	Adsorción de fosfato mediante bentonita activada con sodio, modificada con aluminio y estabilizada con alginato de calcio (Al-NaBT-CA)	37
5.1.2	Adsorción de fosfato mediante bentonita pretratada con Na <sup>+</sup> y Ca <sup>2+</sup> y modificada con circonio.	40
5.1.3	Adsorción de iones fosfato mediante el uso de bentonita modificada con hidróxido de magnesio	43
5.1.4	Adsorción de fosfato usando como adsorbente bentonita-alumbre.	45
5.2	<i>Adsorción de fosfato mediante cenizas volantes</i>	48
5.2.1	Adsorción de fosfato por cenizas volantes y palygorskita modificadas con ácido en solución acuosa.	48
5.3	<i>Adsorción de fosfato mediante zeolitas</i>	50
5.3.1	Zeolita modificada con quitosano como un adsorbente versátil para la eliminación de diferentes contaminantes del agua.	50
5.3.2	Adsorción de fosfato utilizando zeolita porosa modificada con lantano.	51
5.4	<i>Adsorción de fosfato usando geopolímeros</i>	54
<b>6</b>	<b>Discusión</b>	<b>55</b>
6.1	<i>Comparativa de los adsorbentes mediante bentonita, cenizas volantes y zeolitas modificadas, y geopolímeros en la adsorción de fosfato.</i>	55
<b>7</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>57</b>
	<b>Referencias</b>	<b>55</b>

# ÍNDICE DE TABLAS

---

Tabla 4.1. Superficie específica para diferentes tipos de arcillas.	18
Tabla 4.2. Características físicas y químicas de una bentonita natural.	20
Tabla 4.3. Composición de algunas zeolitas naturales y sintéticas.	27
Tabla 4.4. Diferentes geopolímeros usados en la adsorción de metales pesados	36
Tabla 5.1. Resumen de parámetros obtenidos con los adsorbentes Al-NaBT-CA, Al-NaBT y RBT.	39
Tabla 5.2. Resumen de parámetros obtenidos con los adsorbentes ZrRBT, ZrNaBT, ZrCaBT.	42
Tabla 5.3. Resumen de parámetros obtenidos con los adsorbentes bentonita cruda y bentonita modificada con hidróxido de magnesio.	45
Tabla 5.4. Resumen de parámetros obtenidos con el adsorbente Bentonita-alumbre.	47
Tabla 5.5. Resumen de parámetros obtenidos con los adsorbentes de cenizas volantes y Palygorskita .	49
Tabla 5.6. Resumen de parámetros obtenidos con los adsorbentes de zeolita volante y zeolita con quitosano.	51
Tabla 5.7. Resumen de parámetros obtenidos con los adsorbentes de zeolita activada con HCl y la misma zeolita modificada con lantano.	53
Tabla 5.8. Resumen de parámetros obtenidos con los adsorbentes de geopolímeros.	54
Tabla 6.1. Comparación de la adsorción de fosfato por adsorbentes de bentonita, cenizas volantes y zeolitas modificadas en la adsorción de fosfato.	56



# ÍNDICE DE FIGURAS

---

Figura 2.1. Ciclo de eutrofización (A) y Río eutrofizado (B).	4
Figura 2.2. Variación de la concentración de fosfato a lo largo del proceso de eliminación biológica del fósforo.	6
Figura 2.3. Esquema A/O en la eliminación de fósforo en las aguas residuales.	7
Figura 4.1. Arcilla bentonita.	15
Figura 4.2: Modelo de un estructura de capa 2:1.	16
Figura 4.3: Estructura de la capa octaédrica para: (a) lamina trioctaédrica y (b) lamina dioctaédrica.	17
Figura 4.4: Unidad estructural primaria de una Zeolita.	25
Figura 4.5: Proceso de formación de la estructura de una zeolita.	26
Figura 4.6. a) Unidad estructural de Sodalita, en el que aparecen los átomo de oxígeno (o) y los de aluminio y silicio (•). (b) Caja base de la Sodalita que constituye a su vez la estructura de (c) zeolita A que presenta un tamaño de poro de 4.2 Å; (d) zeolita X y Y (7.3 Å) y (e) hidroxí-sodalita (2.3 Å).	29
Figura 4.7. Balance de carga negativa en la estructura tetraédrica, que confiere a la zeolita la capacidad de intercambiar cationes.	30
Figura 4.8. Red de sialato.	31
Figura 4.9. Tipos de polisialatos.	31
Figura 4.10. Modelo Conceptual de Geopolimeriación.	33
Figura 5.1 Capacidad de adsorción usando Al-NaBT-Ca (a), Al-NaBT y RBT (b).	38
Figura 5.2. Capacidad de adsorción para un rango de concentración de fosfato inicial, mediante ZrRBT, ZrNaBT y ZrCaBT.	41
Figura 5.3. Adsorción de fosfato en función del tiempo de contacto mediante ZrRBT, ZrNaBT, ZrCaBT.	42
Figura 5.4. Efecto del pH sobre la adsorción de fosfato con bentonita modificada (MB) y bentonita cruda (RB).	43
Figura 5.5. Capacidad de adsorción para un rango de concentración de fosfato inicial, mediante bentonita cruda y bentonita modificada con Mg(OH) <sub>2</sub> .	44
Figura 5.6. Efecto del pH inicial sobre la adsorción de fosfato con benonita-alumbre adsorbente.	46
Figura 5.7. Adsorción de fosfato en función del pH inicial.	48
Figura 5.8. Curvas de cinéticas de adsorción de fosfato en MFA y MPal.	49
Figura 5.9. Cinética de adsorción de pseudo-primer orden (a) y pseudo-segundo orden (b) para diferentes concentraciones de fosfato (dosis de adsorbente de La-Z 2,0 g/L, tiempo de reacción 6h y T de 30°C).	52



# 1 OBJETIVO Y ALCANCE

---

El objetivo principal de este proyecto es realizar una revisión bibliográfica sobre los últimos avances científicos en la eliminación de fósforo en las aguas residuales, para evitar el problema de contaminación de las aguas, como es el caso de la eutrofización.

Para dicha eliminación de fósforo, el cual se encuentra en forma de fosfato en las aguas, se ha estudiado el método de adsorción, el cual ha atraído el interés por los investigadores en los últimos años, debido a sus buenas características, como su simplicidad, alta selectividad, excelente rendimiento cinético y bajos costos de funcionamiento.

Para ello, se ha querido investigar el uso de la bentonita y zeolitas, las cuales han sido utilizadas ampliamente para eliminar fosfato. Sin embargo, estas han presentado bajas capacidad de adsorción en la eliminación de fosfato. Por lo tanto, se ha querido investigar en los últimos estudios realizados sobre bentonitas y zeolitas modificadas, las cuales han presentado una mejora de su capacidad de adsorción.

Además de ello, se ha querido investigar también en el uso de geopolímeros basados en subproductos industriales o residuos como adsorbentes de fosfato, los cuales se encuentran en continuo desarrollo.

En definitiva, se ha realizado un estudio de la capacidad de adsorción de fosfato en aguas residuales, mediante los adsorbentes anteriormente mencionados, con la finalidad de preservar la salud humana, animal y vegetal.



# 2 FÓSFORO

El fósforo (P) es un elemento esencial para la nutrición animal y vegetal. Este elemento es necesario para que algunos organismos del cuerpo humano realicen sus funciones básicas. Además es transformado en la industria, para ser usado en detergentes, jabones, fertilizantes y abonos para la agricultura.

El fósforo se puede encontrar en forma de fosfato, que a su vez se clasifican en ortofosfatos ( $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{PO}_4\text{H}^{2-}$ ,  $\text{PO}_4\text{H}_2^-$ ), polifosfatos ( $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ ) y fosfatos orgánicos, los cuales se presentan generalmente diluidos, siendo normalmente la proporción de ortofosfato la más elevada [1].

El uso de fósforo en los fertilizantes utilizados en la agricultura supone más del 80% del total del fósforo empleado en la actualidad. Su uso excesivo conduce a la contaminación de las aguas residuales.

Una cantidad mayor de 1 ppm en el agua da lugar a la proliferación de algas y finalmente a la degeneración de la calidad del agua, este proceso es bien conocido como eutrofización [1].

## 2.1 Fósforo como agente contaminante

La descarga excesiva de fosfato en los ecosistemas naturales y el medio ambiente acuático se ha convertido recientemente en el principal problema ambiental que amenaza a todo tipo de organismos vivos, dando lugar a la eutrofización [2].

Según el Real Decreto 509/1996, de 15 de marzo, de desarrollo del Real Decreto-ley 11/1995, de 28 de diciembre, por el que se establecen las normas aplicables al tratamiento de las aguas residuales urbanas, modificado por última vez el 12 de septiembre de 2015, se debe realizar distintos tratamiento a las aguas residuales antes de su vertido a las aguas continentales o marítimas [3].

Estos tratamientos tienen en cuenta si los vertidos se efectúan en “zonas sensibles” o en “zonas menos sensibles”, lo que determinará un tratamiento más o menos riguroso. Decir, que los criterios que deben tomarse para la declaración de las “zonas sensibles” y “zonas menos sensibles”, corresponde bien a la Administración General del Estado o las Comunidades Autónomas, siendo las Comunidades Autónomas, las responsables de efectuar un seguimiento para garantizar que se cumple este Real Decreto. Para ello, las Administraciones públicas competentes deberán elaborar y publicar cada dos años un informe de situación sobre el vertido de las aguas residuales urbanas y de fangos en sus respectivos ámbitos [3].

En primer lugar, este Real Decreto define la eutrofización como el aumento de nutrientes en el agua, especialmente de los compuestos de nitrógeno o de fosforo, que provoca un crecimiento acelerado de algas y especies vegetales superiores, con el resultado de trastornos no deseados en el equilibrio entre organismos presentes en el agua y en la calidad de la misma a la que afecta [3].

Una vez definida la eutrofización, se considerará “zona sensible” a cualquier medio acuático, como lagos, lagunas, embalses, estuarios y aguas marítimas que sean eutróficos o que podrían llegar a ser eutróficos en un futuro próximo si no se adoptan medidas de protección. También, se consideran como “zona sensible” las aguas continentales superficiales destinadas a la obtención de agua potable que podrían contener una concentración de nitratos superior a 50 mg/l [3].

Por otro lado, un medio o zona de agua marina podrá definirse como “zona menos sensible” cuando el vertido de aguas residuales no tengan efectos negativos sobre el medio ambiente debido a la morfología, hidrología o condiciones hidráulicas específicas existentes en esta zona, efectos negativos tales como eutrofización o agotamiento del oxígeno. Al determinar esta zona, además se tomará la consideración del riesgo de que la carga vertida pueda desplazarse a zonas adyacentes y ser perjudicial para el medio ambiente [3].

Por tanto, el tratamiento de fosforo solo se realizará en el caso de las “zonas sensibles”. Se deberá cumplir con el valor de una concentración mínima o un porcentaje de reducción. Para el caso de la concentración mínima deberá ser de 2 mg/l P para el rango de 1000 a 100000 h-e, o 1 mg/l P para más de 100000 h-e, siendo h-e, el número de habitantes equivalentes, que es calculado a partir del valor medio diario de carga orgánica biodegradable, correspondiente a la semana de máxima carga del año, sin tener en consideración situaciones producidas por lluvias intensas u otras circunstancias excepcionales. En cambio, el porcentaje mínimo de reducción es de 80%, este porcentaje es la reducción relacionada con la carga del caudal de entrada. Se considerará que las aguas residuales tratadas se ajustan a estos parámetros cuando la media anual de las muestras realizadas respete estos valores [3].

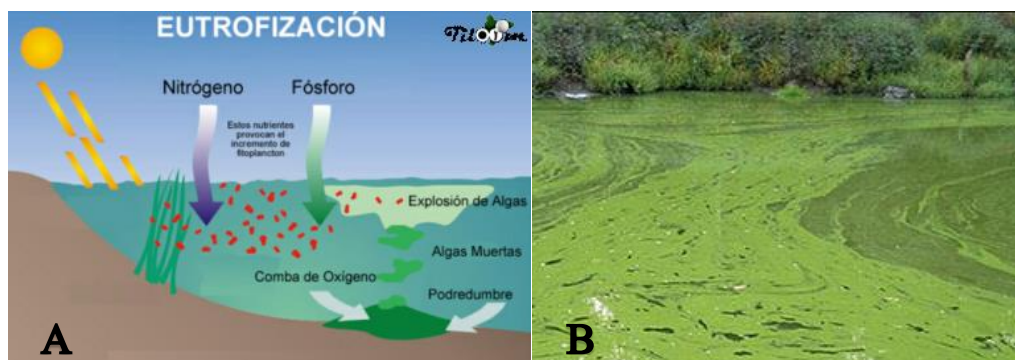
El número mínimo anual de muestras se establecerá según el tamaño de la instalación de tratamiento, así de 2000 a 9999 h-e, se realizará 12 muestras durante el primer año y cuatro muestras durante los siguientes años, siempre demostrando que el agua del primer año cumple las disposiciones del presente Real Decreto; de 10000 a 49999 h-e serán 12 muestras; y de 50000 h-e o más serán 24 muestras [3].

En cuanto al fósforo total presente a las aguas residuales corresponde a la suma tanto del fósforo orgánico como inorgánico. El fosforo orgánico corresponde a los residuos de excreciones humanas y animales, en cambio el fósforo inorgánico corresponde al uso de detergentes, jabones y agua de lluvia que contiene residuos de fertilizantes agrícolas, estos últimos se componen de ortofosfatos y polifosfatos [2].

La eutrofización puede ser causada por la descarga continua de desechos municipales de las áreas urbanas, debido al aumento del uso de detergentes, pesticidas o fertilizantes. Por lo tanto, la eliminación de las especies de fosfato en las fuentes de aguas y aguas residuales es motivo de preocupación [4].

El uso de fertilizantes en forma de  $P_2O_5$  generalmente, no pueden ser degradados por los microorganismos presentes en el agua, dando lugar a un crecimiento masivo de algas y otras especies vegetales, éstas al morir se descomponen consumiendo oxígeno, por lo que el agua experimenta condiciones anaerobias. Estas condiciones anaerobias, produce las muertes de peces, además de otra fauna y flora acuática. También, el exceso de floraciones de algas puede ser tóxico para la salud humana, ya que puede promover la producción de cianotoxinas, toxinas producidas por un grupo de bacterias denominadas cianobacterias, las cuales pueden ser ingeridas si el agua se encuentra contaminada [5].

En la Figura 2.1. se puede observar el esquema que sigue el proceso de eutrofización (A), y el aspecto visual que presenta un río eutrofizado (B).



**Figura 2.1. Ciclo de eutrofización (A) y Río eutrofizado (B) [6].**

## 2.2 Métodos para eliminar fósforo en aguas residuales

Entre el 10% y 30% del fósforo presente en las aguas residuales urbanas se elimina mediante el tratamiento biológico secundario, siendo insuficiente para cumplir con los requisitos establecidos de vertido a zona sensible.

La eliminación de fósforo puede realizarse mediante varios métodos, siendo los más comunes la eliminación biológica y la precipitación química. En estos dos casos, el fósforo insoluble, que supone aproximadamente el 10% del fósforo total, se elimina en la decantación primaria, y posteriormente, en la etapa secundaria se eliminan los ortofosfatos, los cuales suponen el 15-20% del fosforo total, incorporado a las células del fango activo [7].

Estudios específicos han relevado que la concentración de fósforo en aguas no debería exceder la concentración de 0,03 mg/L de P [7, 8]. Por lo que se requieren técnicas eficientes de eliminación de fosfato para el control de la eutrofización.

### 2.2.1 Precipitación química

En Europa, tradicionalmente se han utilizado procesos físico-químicos que consisten en la adición de sales de hierro o aluminio, y en menor medida de calcio. Al añadir estas sales, se consiguen precipitados mixtos de hidróxidos y fosfatos que decantan rápidamente [9].

El único inconveniente de este proceso es la gran producción de fangos, a los cuales pueden llegar sustancias tóxicas que precipitan, dando lugar a que no se produzca la degradación biológica. Esto complica su vertido y dificulta su aprovechamiento agrícola.

La adición de estas sales puede realizarse antes de la decantación primaria o antes de la decantación secundaria. El objetivo de añadir este reactivo es obtener fosfatos e hidróxidos metálicos que decanten rápidamente [9].

Los productos químicos comúnmente utilizados para la eliminación de fósforo son:

- Sales metálicas: Las más comunes son el cloruro de hierro y el sulfato de aluminio. También se utilizan el cloruro ferroso y el sulfato de hierro, los cuales se pueden obtener como subproductos en la fabricación de aceros (aguas de decapado). Además, la combinación de polímeros combinados con sales de hierro y aluminio también ha presentado resultados satisfactorios [9].
- Cal: La cal no suele ser empleada con demasiada frecuencia debido al aumento de la cantidad de fango producido y la presencia de problemas de explotación y almacenamiento relacionados con su manejo, almacenamiento y dosificación [9].

### 2.2.2 Eliminación biológica

Este método se viene desarrollando desde finales de los años 50. Está ligado a la proliferación de bacterias acumuladoras de polifosfatos (PAOs), las cuales son capaces de almacenar en su interior fósforo en forma de polifosfatos, en unas cantidades muy superiores a las necesarias para la síntesis celular. Para que esto se lleve a cabo, el fango es sometido a una alternancia de condiciones aerobias y anaerobias, además de a una presencia importante de ácidos grasos volátiles durante la etapa anaerobia [10].

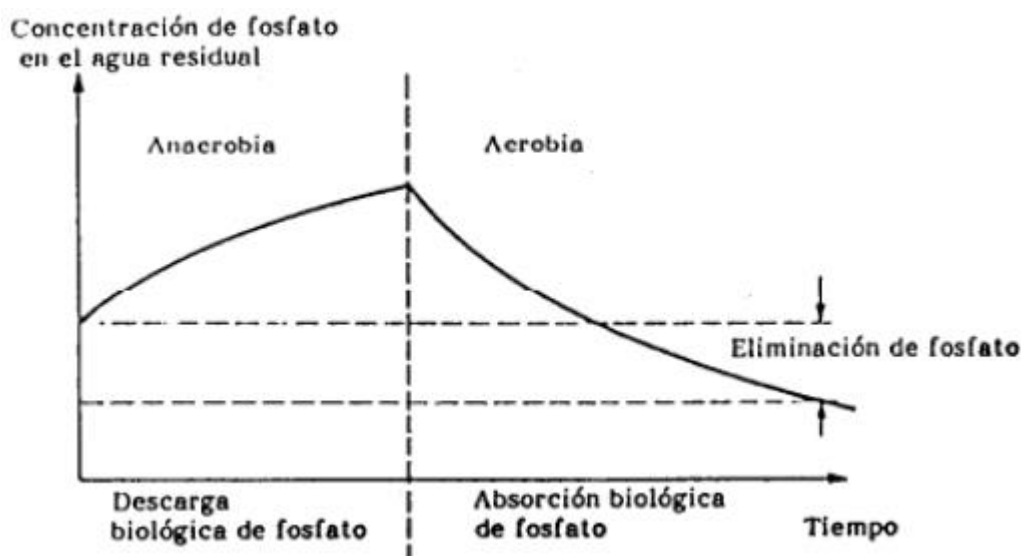
En condiciones anaerobias, las bacterias PAOs toman del medio ácidos grasos volátiles (AGV) y los almacenan en forma de poli-hidroxi-alcanoatos (PHA). Estos ácidos volátiles se encuentran en el agua residual o son generados por las bacterias ácido-génicas a partir de la materia orgánica fácilmente biodegradable. La energía necesaria para el almacenamiento de los ácidos se obtiene por la descomposición de los polifosfatos almacenados previamente, descargándolos al medio.

En la fase aerobia, el sustrato almacenado en la fase anterior, es utilizado por las bacterias PAOs, dando lugar al crecimiento de las mismas. Este sustrato almacenado es utilizado para acumular fósforo intracelular en forma de polifosfatos, asegurando las reservas necesarias para la siguiente fase anaerobia [10].

En resumen, en el proceso de eliminación biológica de fósforo ocurren las siguientes etapas:

- Fase anaerobia: La célula utiliza su energía acumulada para metabolizar los ácidos volátiles, llenando así su stock de sustrato carbonoso y vaciando su stock de polifosfatos en forma de fosfatos, los cuales son vertidos al agua [10].
- Fase aerobia: La célula asimila los fosfatos presentes en el agua. Aquí los fosfatos inorgánicos son convertidos en polifosfatos con un alto contenido energético, los cuales son acumulados en la célula. Para llevarlo a cabo, las células metaboliza las materias carbonosas acumuladas, retornando al agua  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . La célula vacía su stock de sustratos carbonosos, y llena su stock de polifosfatos, los cuales se multiplican [10].

En la Figura 2.2. se puede observar una representación esquemática de la variación de fósforo en un reactor discontinuo como consecuencia de la alternancia entre las condiciones anaerobias y aeróbicas.



**Figura 2.2. Variación de la concentración de fosfato a lo largo del proceso de eliminación biológica del fósforo [9].**

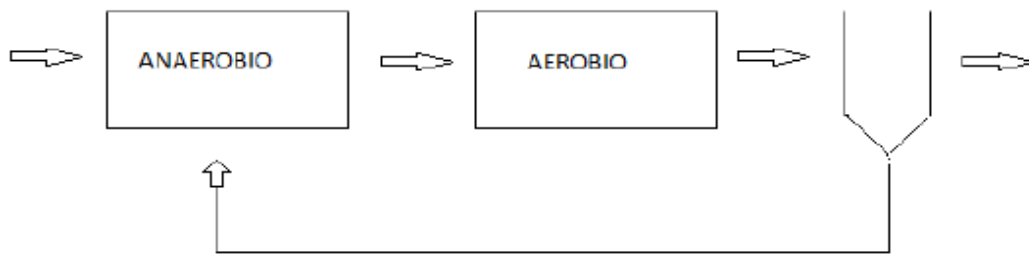
Este proceso de eliminación biológica presenta una serie de ventajas frente al proceso de precipitación química [10].

- No supone gastos de coste de reactivos.
- Producción de fango menor.
- No hay presencia de altas concentraciones de aluminio y hierro en el efluente.
- Fangos con alto porcentaje de fósforo.

En la siguiente Figura 2.3. se representa el proceso de eliminación biológica, que consiste en una secuencia de etapa anaerobia/aerobia, como se ha comentado anteriormente. Así en la etapa anaerobia tiene lugar la captación de ácidos grasos volátiles, la ruptura de polifosfatos, y posteriormente, la liberación de P al agua. En la etapa aerobia, se consume la materia orgánica almacenada, al tiempo que la concentración de ortofosfatos se reduce en el medio extracelular como consecuencia de su almacenamiento y ruptura en el medio intracelular [11].

Por otro lado, la presencia de nitrato en el reactor anaerobio, introducido por la corriente de recirculación de fango, disminuye el rendimiento del proceso. Sin embargo, el contenido de nitrato en esta corriente suele ser mínimo, debido a las bajas edades de fango utilizadas.





**Figura 2.3. Esquema A/O en la eliminación de fósforo en las aguas residuales [10].**

Sin embargo, la eliminación biológica presenta una serie de factores que limitan su rendimiento [12]:

- Concentración escasa de ácidos orgánicos en el agua residual. La tasa de fósforo liberado en la fase anaerobia depende de la cantidad de sustrato disponible para captar y almacenar en forma de polifosfato.
- Tiempo de retención celular elevado. Esto provoca que las bacterias acaben muriendo finalmente y liberen el fósforo que habían almacenado.
- Presencia de nitratos y nitritos a la entrada del tanque anaerobio. Esto provocará que los microorganismos consuman rápidamente toda la cantidad de sustrato posible por vía anóxica, provocando que la liberación de fósforo se va inhibida al producirse una reparación anóxica a base de nitratos.

### 2.2.3 Cristalización

En el proceso de cristalización se podría separar el fosfato del agua residual, debido a una precipitación en forma de un sólido cristalino. Este método es muy utilizado, sobre todo en la eliminación de la estruvita ( $NH_4MgPO_4$ ), la cual puede añadirse directamente al suelo en forma de fertilizante. Los precipitantes añadidos suele ser normalmente cloruro de magnesio para favorecer su cristalización [13] a partir de su reacción de formación:



La concentración de calcio y carbonatos afectan a la cantidad de fosfato eliminado, así como a la pureza del producto obtenido, obteniéndose una cristalización de un 90% de fosfato magnésico amónico (estruvita) y fosfato cálcico a partir de vertidos de aguas de elevada concentración inicial provenientes de la industria porcina [14].

La estruvita también es posible obtenerla de una celda electrolítica sencilla, pero con un rendimiento menor de aproximadamente 40% [15].

### 2.2.4 Adsorción

La precipitación química y el tratamiento biológico generalmente no son eficientes para la eliminación de fosfato en niveles bajos. Recientemente, debido a la necesidad de reducir la cantidad de fosfato en las aguas residuales, se busca el desarrollo de nuevos adsorbentes eficaces y económicos. Hay que decir que la adsorción es una de las técnicas de eliminación más eficientes y económicas en la eliminación de fosfato, debido a su simplicidad, flexibilidad de diseño y menor producción de lodo [16]. Además, el fosfato adsorbido por el adsorbente podría recuperarse mediante el método de desorción adecuado para su uso posterior [17].

Este TFM se va a centrar en la eliminación de fosfatos a través de procesos de adsorción, por ello en el siguiente apartado se va a describir de forma resumida el proceso de adsorción.



# 3 ADSORCIÓN

---

La adsorción se define como la acumulación de una sustancia en la interfase entre un líquido y un sólido o un gas y un sólido. En el tratamiento de aguas, la adsorción se produce cuando las impurezas del agua se acumulan en la interfaz sólido-líquido.

En este proceso se extrae materia de una fase y se concentra sobre la superficie de otra fase, generalmente sólida. Se denomina adsorbato a la sustancia que se está eliminando de la fase líquida y adsorbente a la fase sólida sobre la que se produce la acumulación [18].

## 3.1 Tipos de adsorción

La adsorción de una sustancia sobre el adsorbente se debe a que existen fuerzas que atraen al adsorbato sobre la superficie sólida de la solución. Los mecanismos por los cuales el adsorbato se puede atraer a una interfaz sólida pueden implicar una adsorción física (fisisorción) o adsorción química (quimisorción).

### 3.1.1 Fisisorción

La adsorción física se produce como resultado de la acción de las fuerzas de Van der Waals entre la superficie del adsorbente y el adsorbato. Este método no implica un intercambio o transferencia de electrones (no hay reacción química), por lo que siempre se mantiene la individualidad de las especies que interactúan. Las interacciones se consideran completamente reversibles, permitiendo que la desorción se produzca a la misma temperatura, aunque el proceso puede ser lento debido a los efectos de difusión.

En la adsorción física las moléculas de adsorbatos son libres para cubrir toda la superficie, por lo tanto, permite la medición del área superficial de los adsorbentes sólidos.

El calor de la fisisorción es bajo comparado con el de quimisorción, típicamente entre 10 y 40 kJ/mol. Además, cuando la superficie está a baja temperatura, el proceso de fisisorción se ve favorecido [18].

### 3.1.2 Quimisorción

La adsorción química es el proceso por el que se forma un enlace químico fuerte entre la superficie y el adsorbato. Esto implica un intercambio de electrones entre la molécula a adsorber y la superficie, es por tanto, irreversible.

Como se ha mencionado anteriormente, los calores de adsorción en la quimisorción son generalmente más grandes que en la fisisorción, típicamente en la región de 40 a 1000 kJ/mol. Se encuentran que las capas quimisorbidas con grandes calores de adsorción tienden a ser estables a temperaturas altas. Los enlaces pueden ser covalentes o iónicos, o una mezcla de ambos.

En la quimisorción los adsorbatos enlazados a una superficie, en general, no se pueden acumular en más de una capa molecular (monocapa), debido a una especificidad en la unión entre el adsorbato y la superficie. Además, este enlace puede ser también específico para sitios particulares o grupos funcionales en la superficie del adsorbente [19].

En general, la adsorción de un sólido se lleva a cabo en varias etapas [18]:

- Difusión externa: La transferencia de masa tiene lugar por difusión de las moléculas de adsorbato de la fase fluida, a través de una capa límite que rodea cada partícula de adsorbente, a la superficie externa del sólido.
- Difusión interna: Transferencia del adsorbato al interior de la partícula, debido a la migración de las moléculas de adsorbato desde la superficie externa del adsorbente a las superficies de los poros dentro de cada partícula y/o por difusión de las moléculas de adsorbato a través de los poros de las partículas.

- Proceso de adsorción: Las moléculas en los poros se adsorben desde la solución a la fase sólida. Esta etapa se considera relativamente rápida, en comparación con las dos primeras etapas.

## 3.2 Cinética y mecanismo de adsorción

### 3.2.1 Isotermas de adsorción

Durante el proceso de adsorción se produce una acumulación de soluto en la superficie sólida, que va acompañado de una disminución de la concentración del mismo en el seno de la disolución. La velocidad de adsorción aumenta a medida que aumenta la diferencia de concentración entre ambas fases. Cuando ambas velocidades se igualan y ya no se produce más acumulación en la superficie del sólido, se dice que se ha alcanzado el equilibrio de adsorción. Este equilibrio es dinámico y es característico de cada sistema adsorbente/adsorbato. Generalmente, las cantidades adsorbidas aumentan con las concentraciones de adsorbato en la fase líquida [20].

Las isotermas de adsorción describen las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente que ocurren en el equilibrio, así como la capacidad máxima de adsorción [20, 21]. Estos se utilizan para optimizar el uso de adsorbentes. Dos modelos de isotermas de adsorción, a saber, Langmuir y Freundlich, se usan comúnmente para describir los procesos de adsorción.

#### 3.2.1.1 Modelo de Langmuir

El modelo de isoterma de Langmuir se basa en los supuestos de disponibilidad de sitios de adsorción homogéneos y la ocurrencia de procesos por formación de monocapa sin interacciones internas entre los iones adsorbidos [22]. La ecuación de isoterma de Langmuir [23] suele escribirse como:

$$q_e = \frac{Q_0 K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3.1.)$$

Siendo  $q_e$  la cantidad retenida de adsorbato por unidad de masa de adsorbente (mg/g),  $Q_0$  la capacidad de adsorción correspondiente a la formación de la monocapa (mg/g),  $K_L$  una constante relacionada con la energía de adsorción ( $K_L \propto e^{-\Delta H/RT}$ ) y  $C_e$  la concentración de equilibrio de la disolución de adsorbato en contacto con el adsorbente (mg/L).

La ecuación (3.1.) se puede reordenar quedando de la forma:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_0} + \frac{1}{Q_0 K_L C_e} \quad (3.2.)$$

Cuando se representa  $1/q_e$  frente a  $1/C_e$ , para un cierto intervalo de valores de  $1/C_e$ , se define una línea recta de pendiente  $1/Q_0$  y ordenada en el origen  $1/Q_0 K_L$ .

Una de las principales características de la isoterma de adsorción de Langmuir es que puede expresarse en términos de un factor de separación adimensional ( $R_L$ ), o parámetro de equilibrio, definido por Weber y Chakravorti [24] como:

$$R_L = \frac{1}{1 + (1 + K_L C_0)} \quad (3.3.)$$

donde  $K_L$  es la constante de Langmuir (L/mg) y  $C_0$  es la concentración inicial de la disolución de adsorbato (mg/L). El parámetro  $R_L$  indica la forma de la isoterma:  $R_L > 1$ , no favorable;  $R_L = 1$ , lineal;  $0 < R_L < 1$ , favorable;  $R_L = 0$ , irreversible.

#### 3.2.1.2 Modelo de Freundlich

El modelo de Freundlich supone que la adsorción ocurre en una superficie heterogénea con una distribución no uniforme de sitios de adsorción activos [22, 25]. Se puede utilizar para describir un proceso de adsorción no ideal con sitios de adsorción activos de diferentes energías y la formación de una multicapa en la superficie

adsorbente [26].

La ecuación de la isoterma de Freundlich [27] fue una de las primeras en relacionar la cantidad adsorbida de una especie química determinada por una cantidad dada de adsorbente con la concentración de dicha especie en la disolución. La ecuación de isoterma de Freundlich suele definirse como:

$$q_e = k_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3.4.)$$

donde  $q_e$  es la cantidad retenida de soluto por gramo de adsorbente (mg/ g) en condiciones de equilibrio,  $C_e$  es la concentración de equilibrio (mg/ L), y  $k_F$  (mg/g) y  $1/n$  ( $0 < 1/n < 1$ ) son dos constantes relacionadas con la capacidad de adsorción del adsorbente y la intensidad de adsorción. Los valores de dichas constantes pueden obtenerse mediante la siguiente expresión en forma logarítmica (3.5.):

$$\log q_e = \log k_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3.5.)$$

Cuando se representa  $\log q_e$  frente a  $\log C_e$  se obtiene  $1/n$  de la pendiente y  $k_F$  de la ordenada en el origen. El valor de  $1/n$  es un parámetro de heterogeneidad, cuanto menor es  $1/n$ , mayor es la heterogeneidad. Esta expresión es reducida a una isoterma de adsorción lineal cuando  $1/n = 1$ . Por otro lado si  $n$  se encuentra entre 1 y 10, esto indica que el proceso de adsorción es favorable [28].

### 3.2.2 Modelización de la cinética de adsorción

Una variedad de modelos como pseudo primer orden, pseudo segundo orden, modelo de difusión intrapartícula y el modelo de Elovich se utilizan para determinar la cinética de adsorción.

#### 3.2.2.1 Modelo cinético de pseudo primer orden

El modelo de pseudo primer orden supone que la tasa de adsorción es directamente proporcional al número de sitios de adsorción activos en el adsorbente. Depende de la concentración del adsorbato y suele atribuirse a procesos físicos de adsorción [29].

Para describir esta cinética se puede emplear la siguiente ecuación propuesta hace ya bastante tiempo por Lagergren y Svenska [30].

$$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (3.6.)$$

donde  $k_1$  es la constante de velocidad de adsorción ( $h^{-1}$ ),  $q_t$  y  $q_e$  son las cantidades adsorbidas de soluto por gramo de adsorbente (mg/g) a un tiempo dado  $t$  y en condiciones de equilibrio. El valor de  $q_t$  puede estimarse efectuando el siguiente balance de masas:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{W} V \quad (3.7.)$$

siendo  $C_0$  la concentración inicial de la disolución de adsorbato,  $C_t$  la concentración de esta misma disolución después de haber transcurrido el tiempo  $t$  (h),  $W$  la masa de adsorbente (g) y  $V$  el volumen de la disolución.

Finalmente integrando la ecuación (3.6.) entre los límites:  $t=0$  y  $t=t$ , y  $q=0$  y  $q=q_e$ , se obtiene la siguiente expresión (3.8.):

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (3.8.)$$

La validez de este modelo suele verificarse por la recta que suele definirse al representar  $\log (q_e - q_t)$  frente a  $t$ , de cuyo ajuste se obtienen los diferentes parámetros.

### 3.2.2.2 Modelo cinético de pseudo segundo orden

Este modelo describe el paso determinante que controla el proceso de adsorción y la naturaleza de los enlaces entre el adsorbato y adsorbente. Depende de procesos donde la etapa que limita la velocidad es una reacción de intercambio y, se asume que la velocidad de adsorción está controlada por la adsorción química y que la capacidad de adsorción es proporcional al número de centros activos del adsorbente [29].

Su cinética se propuso mucho más recientemente por Ho y McKay [31] mediante la siguiente expresión.

$$\frac{dq}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (3.9.)$$

donde  $K_2$  es la constante de velocidad para el proceso (g/mg/h),  $q_e$  y  $q_t$  tienen los mismos significados anteriores.

Integrando (3.9.) como antes entre:  $t=0$  y  $t=t$ , y  $q=0$  y  $q=q_e$ , resulta que:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3.10.)$$

Cuando se representa  $t/q_t$  frente a  $t$  puede definirse una línea recta de cuya pendiente ( $1/q_e$ ) se obtiene casi directamente el valor de  $q_e$  (la cantidad adsorbida en el equilibrio por gramo de adsorbente) y de la ordenada en el origen ( $1/K_2 q_e^2$ ) se estima la constante  $K_2$ . El producto  $h = K_2 q_e^2$  suele conocerse como la velocidad de adsorción inicial [32].

### 3.2.2.3 Modelo de Elovich

La ecuación de Elovich fue presentada originalmente en 1939. Esta ecuación cumple con los procesos de adsorción química y es adecuada para sistemas con superficies adsorbentes heterogéneas. El comportamiento cinético de sistemas de adsorción con una leve tendencia de crecimiento se ha descrito adecuadamente por la ecuación de Elovich [33].

La ecuación se define por la expresión:

$$\frac{dq}{dt} = \alpha \cdot e^{-\beta \cdot q} \quad (3.11.)$$

Integrando la ecuación 3.11 para una condición inicial  $t=0 \rightarrow q=0$ , se obtiene la expresión 3.12:

$$q = \frac{1}{\beta} \cdot \ln(\alpha \cdot \beta) + \frac{1}{\beta} \cdot \ln t \quad (3.12.)$$

donde  $\alpha$  es la velocidad inicial de adsorción (mg/g/min) y  $\beta$  está relacionada con la superficie cubierta (g/mg) y la energía de activación por quimisorción,  $q$  y  $t$  tienen los mismos significados de antes [33].

### 3.2.2.4 Modelo cinético de difusión intra-partícula

El proceso de adsorción se puede describir por las siguientes etapas consecutivas [29]:

1. Transporte del soluto a través de la solución
2. Transferencia de masa del soluto desde la capa límite a la superficie del adsorbente.
3. Difusión del soluto en el líquido contenido en los poros de las partículas del adsorbente y a lo largo de las paredes del poro (difusión intrapartícula).
4. Adsorción y desorción de las moléculas de soluto en y desde la superficie del adsorbente. A este paso también se le denomina reacción superficial.

Este modelo asume que la difusión externa o la transferencia de masa son despreciables, y que la difusión intra-partícula es el único paso que controla la velocidad de adsorción [29].

En general se considera que uno de los factores más limitantes de este proceso es la difusión. La influencia de la difusión intrapartícula se puede analizar mediante la siguiente relación:

$$q_t = K_{id} t_e^{1/2} + C \quad (3.13.)$$

donde  $K_{id}$  es la constante de velocidad de difusión intrapartícula ( $\text{mg/g h}^{1/2}$ ) y  $C$  ( $\text{mg/g}$ ) es un parámetro relacionado con el efecto de la “capa límite” o “capa fronteriza” (también conocida bajo su denominación inglesa de “boundary layer”).

Si la representación de  $q_t$  frente a  $t^{1/2}$  da lugar a una línea recta que pasa por el origen (es decir, con un valor de  $C$  muy próximo o igual a cero) puede asumirse que el proceso de adsorción está controlado exclusivamente por fenómenos de difusión intrapartícula.

Por el contrario, si los datos muestran una serie de representaciones multilineales se puede concluir que el proceso de adsorción global consta de dos o más etapas individuales [29].





# 4 ADSORBENTES PARA FOSFATO

## 4.1 Bentonita

### 4.1.1 Definición

La bentonita también llamada montmorillonita, es una mezcla de minerales arcillosos, en los cuales la esmectita es el mineral principal. Se compone principalmente de alúmina, sílice, calcio y óxido de magnesio, que es similar a la composición de la zeolita. La montmorillonita en general es el componente principal y está asociada con otros minerales arcillosos como la caolinita, la illita, la cristobalita, etc. Estructuralmente, la montmorillonita consiste en una capa de alúmina octaédrica entre dos láminas de sílice tetraédrica. Debido al reemplazo isomorfo de  $Mg^{2+}$  y/o  $Fe^{2+}$  por  $Al^{3+}$  en la capa octaédrica y  $Al^{3+}$  por  $Si^{4+}$  en la capa tetraédrica, la montmorillonita posee cargas negativas permanentes en la superficie de su estructura. Estas cargas negativas permanentes son neutralizadas por los cationes intercambiables como  $Na^+$  y  $Ca^{2+}$ , por lo que resulta que la montmorillonita tiene capacidad de intercambio catiónico. La bentonita presenta la propiedad de hincharse en contacto con el agua dando lugar a un gel más o menos denso [34, 35].

En forma natural, la bentonita es una roca blanda, que tiene aproximadamente la consistencia de un caolín, es decir, deleznable y untuosa. Generalmente tiene un color beige claro a oscuro, amarillo verdoso y excepcionalmente blanco cremoso o verdoso. Las innumerables e importantes aplicaciones industriales de este grupo de minerales se basan en sus propiedades físico-químicas [36].



**Figura 4.1. Arcilla bentonita [37].**

### 4.1.2 Historia

Antiguamente se conocían algunas propiedades de las denominadas bentonitas. Ya los romanos aprovechaban las propiedades de las “Tierra de Bataneros”, tanto en cerámica, como en la limpieza de tejidos y como desengrasante, por sus propiedades jabonosas. Unos siglos antes, los egipcios y los griegos, también aplicaron estos mismos productos en idénticas o similares utilidades.

En la Edad Media, por las calles de París se vendían las Tierras Esmectíticas como un producto desengrasante. Es probable que como tales se comercializaran arcillas de alto poder coloidal [38].

El término “bentonita” fue aplicado por primera vez por el geólogo norteamericano Knight en 1898, a una clase de arcilla muy particular que tenía propiedades jabonosas, que poseía una gran plasticidad y era altamente coloidal. Esta arcilla procedía de la Formación Benton Shale, en el Cretácico de Wyoming, USA

[39].

Esta roca estaba dotada particularmente de la facultad de hincharse aumentando varias veces su volumen cuando se ponía en contacto con el agua, y además de formar geles tixotrópicos cuando se le añadía agua en pequeñas cantidades.

Las propiedades físicas de estas arcillas (especiales) de Wyoming le dieron rápidamente un alto valor comercial y sus usos en lodos para sondeos, aglomerante de arenas de moldeo, decoloración de aceites, etc. originaron un desarrollo de un gran complejo industrial en Wyoming, lo que por otra parte indujo a la búsqueda de nuevos yacimientos. Pronto fueron encontradas bentonitas en Misissipi, Texas, Arizona y California, como así también en Inglaterra, Alemania, Italia, España, Rusia y Japón. Es notable, que antes de tener un nombre propio de estas destacadas arcillas, ya se conocían algunas de sus propiedades y usos, como lo demuestra el hecho, que en 1888 se hizo desde Rock Creek, Wyoming, el primer embarque con interés comercial [40].

Posteriormente, con el nombre de "bentonita" se definió a la roca compuesta esencialmente por un mineral arcilloso formado por la desvitrificación y la alteración química de un material vítreo, ígneo, en la mayoría de los casos una toba o ceniza volcánica.

Tal vez la mejor definición de bentonita como mineral industrial es la dada por R.E. Grim en la Conferencia Internacional de Arcillas (AIPEA) en Madrid en 1972: "Bentonita es una arcilla compuesta esencialmente por minerales del grupo de las esmectitas, con independencia de su génesis y modo de aparición". Desde este punto de vista la bentonita es una roca compuesta por varios minerales, aunque son las esmectitas sus constituyentes esenciales (montmorillonita y beidellita), que confieren las propiedades características a la roca, acompañadas por otros minerales menores como: cuarzo, feldespato, mica, illita y caolín [41].

La denominación montmorillonita, se debe a que el primer yacimiento que se descubrió en Europa, está ubicado en la localidad de Montmorillon, al sur de Francia [38].

### 4.1.3 Estructura

La montmorillonita está formada por una capa de filosilicatos 2:1, que consiste en una lámina octaédrica intercalada entre dos láminas tetraédricas opuestas, donde la capa se encuentra cargada negativamente con una carga entre 0,2 y 0,6 por celda unidad media.

Cada tetraedro consiste en un catión, T, coordinado a cuatro átomos de oxígeno y unido a un tetraedro adyacente al compartir tres esquinas (los denominados átomos de oxígeno basales,  $O_b$ ) para formar un patrón de malla 'hexagonal' bidimensional infinito a lo largo de  $a$ ,  $b$  direcciones cristalográficas. Los octaedros, M, comparten lados para formar una capa con simetría hexagonal o pseudo hexagonal. Las esquinas libres de los tetraedros (los denominados átomos de oxígeno apicales,  $O_a$ ) apuntan al mismo lado de la lámina y conectan las láminas tetraédricas y octaédricas. Algunas esquinas de los octaedros no son compartidas entre ellos para formar la capa, ni con los tetraedros para unir ambas capas. Estas esquinas se denominan posiciones aniónicas del octaedro  $O_{oct}$ , y suelen ocuparse mayoritariamente con OH, y en menor medida con F, Cl y O. Las posiciones aniónicas del octaedro se encuentran en el mismo plano que los oxígenos apicales, encontrándose en la posición central de las estructuras hexagonales de tetraedros. En la Figura 4.2. se puede observar una representación de una estructura de capa 2:1 [42].

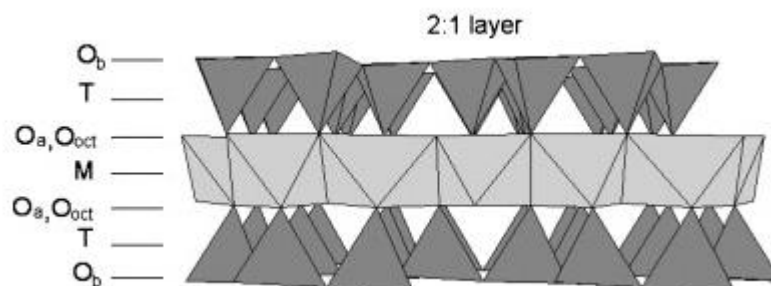
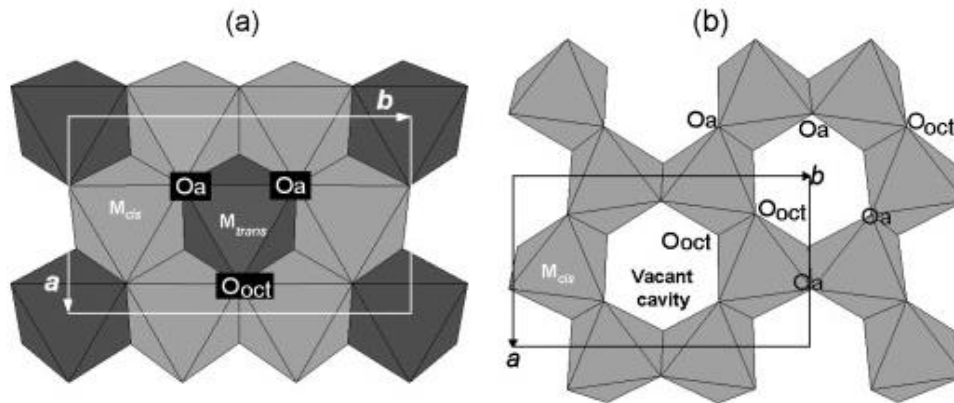


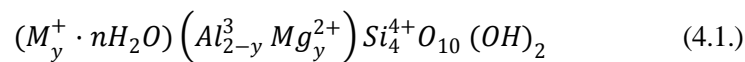
Figura 4.2: Modelo de un estructura de capa 2:1 [42]

Seis sitios octaédricos y ocho sitios tetraédricos caracterizan la celda unitaria de capa 2:1. Las estructuras con los seis sitios octaédricos ocupados, se conocen como trioctaédricos, mientras que aquellas en las cuales solo cuatro de los seis sitios octaédricos contienen un átomo central, se denominan dioctaédricos. La lámina octaédrica puede estar ocupada predominantemente por cationes trivalentes (esmectitas dioctaédricas) o cationes divalentes (esmectitas trioctaédricas). En la Figura 4.3. puede verse la estructura de la capa octaédrica para arcillas trioctaédricas y dioctaédricas.



**Figura 4.3: Estructura de la capa octaédrica para: (a) lamina trioctaédrica y (b) lamina dioctaédrica [42].**

La montmorillonita forma parte de las esmectitas dioctaédricas, siendo la composición general de una montmorillonita:



donde M se refiere a un catión monovalente genérico entre capas.

La hinchazón de las esmectitas ocurre de manera gradual, a través de la formación secuencial de hidratación entre capas. En las montmorillonitas intercambiadas con  $Na^+$ , cada ion  $Na^+$  está rodeado por cinco moléculas de agua, donde  $Na^+$  se encuentra por encima de la cavidad hexagonal, justo por encima del octaedro donde  $Mg^{2+}$  sustituye a  $Al^{3+}$  [42].

#### 4.1.4 Características fisico-químicas

Las importantes aplicaciones industriales de este grupo de minerales dependen de sus propiedades fisico-químicas. Dichas propiedades que caracterizan a una bentonita se derivan, principalmente de [43]:

- Tamaño de partícula extremadamente pequeño, inferior a 2  $\mu m$ .
- Morfología laminar de filosilicatos.
- Sustituciones isomorfas, dando lugar a la aparición de carga en las láminas y a la presencia de cationes, débilmente ligados en el espacio interlaminar.
- Elevado potencial eléctrico.

Estos factores proporcionan un alto valor de área superficial y la presencia de una gran superficie activa, con enlaces no saturados. Esto provoca que puedan interaccionar con sustancias diferentes, en especial compuestos polares, presentando un comportamiento plástico en mezclas arcilla-agua con elevada proporción sólido/líquido. El desarrollo de propiedades reológicas en suspensiones acuosas permite la capacidad de hincharse [43].

Además las cargas existentes en láminas se compensa con la entrada de cationes débilmente ligados en el espacio interlaminar, con un estado variable de hidratación, esta propiedad se conoce como capacidad de intercambio catiónico [43].

#### 4.1.4.1 Superficie específica

La superficie específica se define como el área de la superficie externa, más el área de la superficie interna (en el caso de que exista) de las partículas constituyentes, por unidad de masa, expresada en  $\text{m}^2/\text{g}$ .

En la siguiente Tabla 4.1. se muestran valores comparativos de superficies específicas de algunos minerales con respecto de la montmorillonita [38].

**Tabla 4.1. Superficie específica para diferentes tipos de arcillas [38].**

Minerales de la familia de arcillas	Sup. Espec. $\text{m}^2/\text{g}$
Caolinita de elevada cristalinidad	15
Caolinita de baja cristalinidad	60
Halloisita	60
Illita	50
Sepiolita	100-240
Montmorillonita	80-300
Paligorskita	100-200

Por lo que se observa que la montmorillonita presenta una alta superficie específica en comparación con otras arcillas. Esto es muy importante en ciertos usos industriales en los que la interacción sólido-fluido depende directamente de esta propiedad.

#### 4.1.4.2 Capacidad de intercambio catiónico

Esta propiedad es fundamentalmente alta en las esmectitas. Los iones fijados en la superficie exterior de sus cristales, en los espacios interlaminares, o en otros espacios interiores de las estructuras son cambiados fácilmente, por otros existentes en las soluciones acuosas envolventes.

La capacidad de intercambio catiónico se define como la suma de todos los cationes de cambio que un mineral puede adsorber a un determinado pH. Es equivalente a la medida del total de cargas negativas del mineral. Estas cargas negativas pueden ser generadas de tres formas diferentes [38]:

- Sustituciones isomorfas dentro de la estructura.
- Enlaces insaturados en los bordes y superficies externas.
- Disociación de los grupos de hidroxilos accesible.

El primer caso es conocido como carga permanente y supone un 80% de la carga neta de la partícula. Esta es independiente del pH y de la actividad iónica del medio. Para los dos últimos casos de origen, varían en función del pH y de la actividad iónica. Estos últimos representa el 20% de la carga total de la partícula [38, 44].

#### 4.1.4.3 Hidratación e hinchamiento

La bentonita presenta una alta capacidad de hinchamiento en presencia de agua, formando masas gelatinosas. Este fenómeno ocurre por la hidratación del espacio interlaminar, y depende de la naturaleza del catión interlaminar y de la carga de la lámina [38].

A medida que se intercalan las capas de agua, la separación entre láminas va aumentando, predominando las fuerzas de repulsión electrostática entre láminas. Esto puede dar lugar a que el proceso de hinchamiento pueda llegar a disociar completamente unas láminas de otras.

Cuando el catión interlaminar es el sodio, las bentonitas tienen una alta capacidad de hinchamiento, pudiendo

llegar a producirse la completa disociación de cristales individuales de la bentonita, obteniéndose como resultado un alto grado de dispersión y un máximo desarrollo de propiedades coloidales. Si por el contrario el catión interlamina es calcio o magnesio su capacidad de hinchamiento será mucho más reducida.

Normalmente una bentonita de buena calidad se hincha en agua de 10 a 20 veces su volumen, en casos excepcionales esta relación llega a 30. Si se compara este valor con el de otras arcillas que normalmente aumenta 5 veces su volumen, las bentonitas presentan una alta capacidad de hinchamiento [38, 44].

#### **4.1.4.4 Plasticidad**

Las arcillas y particularmente las bentonitas son altamente plásticas. La bentonita presenta de 20 a 40 veces mayor cantidad de materias arcillosas en forma coloidal que las arcillas plásticas usuales. Incluso en pequeñas proporciones ejerce una acción considerable sobre la plasticidad de los materiales cerámicos, aumentándola significativamente.

Una bentonita contiene un 80 a 90% de partículas coloidales, mientras que otras arcillas solo contiene de 40 a 45% como máximo [44].

Esta propiedad se debe a que el agua forma una envoltura sobre las partículas laminares produciendo un efecto lubricante que facilita el deslizamiento de unas partículas sobre otras cuando se ejerce un esfuerzo sobre ellas [38].

#### **4.1.4.5 Tixotropía**

Esta propiedad se emplea para describir el fenómeno mediante el cual, las partículas coloidales en estado de reposo forman geles y cuando estos son sometidos a agitaciones energéticas, los geles se destruyen y forman fluidos viscosos. Cuando esta agitación se detiene y la suspensión permanece inmóvil, se regeneran las características del gel original.

En la bentonita, las partículas coloidales se encuentran atrapadas en una posición de equilibrio eléctrico cuando se forma el gel, donde sus cargas son balanceadas mediante la acción de cationes del medio. Cuando una agitación energética rompe la orientación de los cationes, aumentando la distancia que separa a las partículas de bentonita, se rompe el equilibrio estructural formado anteriormente y su consistencia disminuye. Esta consistencia se regenera progresivamente, cuando la suspensión pasa al estado reposo. Como resultado la bentonita presenta una gran tixotropía [38, 45].

En la Tabla 4.2. se puede observar un ejemplo de las propiedades físicas y químicas de una bentonita.

**Tabla 4.2. Características físicas y químicas de una bentonita natural [46].**

Parámetros	Bentonita natural
<b>Características físicas</b>	
Pérdida por ignición (%)	12.66 ± 0.66
Densidad	1 ± 0.02
Granulometría (µm)	1-2 ± 0.03
Capacidad de hinchamiento Cg	8.31 ± 0.08
pH para 10 g/L	9.6 ± 0.02
Conductancia (µS) para 0.5 g/L	63.5 ± 0.03
Área superficial específica, BET (m <sup>2</sup> /g)	33.52 ± 0.02
<b>Composición química (wt%)</b>	
SiO <sub>2</sub>	55.70 ± 0.03
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.5 ± 0.08
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.5 ± 0.09
MgO	5.6 ± 0.06
TiO <sub>2</sub>	0.84 ± 0.08
CaO	3.15 ± 0.04
PO <sub>4</sub>	0.75 ± 0.05
K <sub>2</sub> O	0.51 ± 0.04
Na <sub>2</sub> O	3.75 ± 0.08
MnO	1.56 ± 0.2
FeO	0.82 ± 0.04
C	1.47 ± 0.02
S	0.85 ± 0.03

#### 4.1.5 Clasificación de bentonitas

La bentonita se clasifica en función de su comportamiento y sus propiedades físico-químicas, siendo la clasificación más utilizada [38]:

- a) Bentonitas naturales altamente hinchables o sódicas  
Montmorillonita constituida naturalmente por iones intercambiables de sodio. Estas bentonitas son usadas en lodos para perforación y como ligante en la pelletización de mineral de hierro.
- b) Bentonitas naturales poco hinchables o cálcicas  
Montmorillonita constituidas principalmente por iones intercambiables de calcio. Estas presentan una menor capacidad de hinchamiento que las bentonitas sódicas. Este tipo es muy importante para el uso en pastas cerámicas.
- c) Bentonitas con activación alcalina  
Estas bentonitas se obtienen por el intercambio de cationes alcalino-térreos por cationes alcalinos en la montmorillonita. Esta activación provoca una mayor viscosidad, tixotropía y plasticidad de la bentonita, así como una gran capacidad de hinchamiento.
- d) Bentonitas con activación ácida  
Son montmorillonitas cálcicas que han sido tratadas con ácido sulfúrico o clorhídrico para eliminar impurezas, reemplazar iones intercambiables por hidrogeno, incrementar su área superficial y mejorar sus propiedades de absorción y adsorción.
- e) Bentonitas organofílicas  
Son montmorillonita en las cuales sus iones intercambiables son reemplazados por iones orgánicos,

como por ejemplo compuestos de aminas cuaternarias.

Para las montmorillonitas de sodio, las propiedades importantes relacionadas con su uso son la viscosidad, la capacidad de hinchamiento, impermeabilidad y la dispersabilidad. Mientras que para las montmorillonitas de calcio, las propiedades importantes relacionadas con su uso son la alta capacidad de absorción, la fuerza de unión y la capacidad de blanqueo [47].

#### 4.1.6 Usos de la bentonita

La bentonita es uno de los minerales industriales que posee una amplia gama de aplicaciones. Algunas de sus aplicaciones más importantes se encuentran detalladas a continuación:

- **Lodos de perforación**

Las funciones que un lodo de perforación debe cumplir son:

- Eliminación de los recortes del orificio de perforación para evitar que los fluidos de formación penetren en el lodo de perforación.
- Lubricar y enfriar la broca.
- Construir una torta de filtro impermeable en la pared del orificio de perforación para evitar la penetración del fluido de perforación en las formaciones porosas.

Para ello, un lodo de perforación requiere las siguientes propiedades:

- Una alta viscosidad para eliminar los recortes del agujero.
- Debe ser tixotrópico. Cuando cesa la perforación, el lodo debe formar rápidamente un gel para evitar que los recortes se depositen en el fondo de los agujeros de perforación y congelen la broca. Debiendo volverse fluido cuando la perforación comienza nuevamente.

La bentonita de sodio cumple con estas propiedades por lo que se utiliza ampliamente en fluidos de perforación en todo el mundo. Una de sus aplicaciones es en lodos de perforación de agua dulce [47].

- **Arenas de moldeo (Industria de Fundición)**

Las arenas de moldeo compuestas de arena de sílice y bentonita se utilizan ampliamente en la conformación de metales en el proceso de fundición. La bentonita se usa para proporcionar la fuerza de unión y la plasticidad a la mezcla de arena y arcilla. Se agrega agua templada a la mezcla para hacerla plástica y cohesiva para que se pueda moldear alrededor de un patrón. La mezcla de arena y arcilla debe ser lo suficientemente fuerte como para mantener la forma moldeada después de quitar el patrón y mientras el metal fundido se vierte en el molde.

Las propiedades importantes que una mezcla de arena y arcilla debe cumplir son la resistencia a la compresión en húmedo la resistencia a la compresión en seco, la resistencia al calor, la fluidez y la permeabilidad. Tanto las montmorillonitas de sodio como las de calcio se utilizan como enlaces para la arena de fundición. Cada una de estas montmorillonitas tiene diferentes propiedades, y en muchos casos, las mezclas de estas dos bentonitas proporcionan las propiedades óptimas que se necesitan en una fundición particular. Así la bentonita de calcio tiene una mayor resistencia en húmedo, una menor resistencia en seco, menor resistencia al calor y mejor fluidez que la bentonita de sodio [47].

- **Peletización**

La bentonita de sodio se usa para peletizar mineral de hierro. La bentonita de sodio constituye aproximadamente el 0,5% en el peso de mineral granulado. La razón por la que la bentonita de sodio es la arcilla preferida para la granulación es por su mayor resistencia en seco y en húmedo, así como una resistencia mecánica elevada tras la calcinación [47].

- **Adsorbentes**

Las bentonitas de calcio se consideran buenas arcillas adsorbentes, esto se debe a su carga superficial y área de superficie. Tienen gran importancia en los procesos industriales de purificación de aguas que contengan diferentes tipos de aceites industriales y contaminantes orgánicos.

Le bentonita de calcio absorben hasta el 100% de su peso seco de agua y hasta aproximadamente el 80% de su peso de aceite. La mayoría de las bentonitas de calcio comercializadas para su uso como adsorbentes se producen en forma granular [47].

- **Material de sellado**

Las bentonitas de sodio se usan ampliamente para evitar el paso de agua debido a su alta capacidad de hinchamiento. La bentonita de sodio de alta hinchazón, llena los poros vacíos en el material en el que se incorpora, evitando que el agua u otros líquidos se muevan a través de la barrera.

Sus usos comunes son en estructuras de tierra como presas, para sellar zanjas de riego, para evitar la filtración de agua de estanques, y para evitar que el agua entre en los sótanos de las casas. Además la bentonita de sodio también se usa en vertederos y depósitos de residuos tóxicos y peligrosos como revestimiento para evitar la entrada de agua y la salida de líquidos [47].

- **Cerámica**

La bentonita no es un componente importante en los productos cerámicos, pero en muchos casos es un aditivo importante. En algunas arcillas de ladrillo, hay una falta de plasticidad, la cual es mejorada mediante la adición de bentonita de sodio o calcio. Además la bentonita también mejora la resistencia en seco.

Por lo tanto, los fabricantes de cerámica deben determinar que propiedades necesitan mejorar mediante la adición de un pequeño porcentaje de bentonita [47].

- **Ingeniería Civil**

Las bentonitas deben cumplir una serie de características como un diámetro pequeño de partícula, una alta superficie específica, impermeabilidad, carácter tixotrópico y estabilidad química. Las bentonitas sódicas son las que se usan principalmente para estas aplicaciones [47].

Los diferentes usos de la bentonita es este campo son:

- Prevención de hundimientos. Las paredes son lubricadas con lechadas de bentonita para evitar su desplome.
- Creación de membranas como soportes de excavaciones.
- En cementos aumenta su plasticidad y capacidad de ser trabajado.
- En túneles ayuda a su estabilización y sirve de soporte de construcción de túneles
- Protección en tuberías como lubricante y relleno de grietas.
- Transporte de sólidos en suspensión.

- **Alimentación animal**

Las bentonitas de sodio y calcio se utilizan en pequeñas cantidades (1-5%) como agentes aglutinantes en la peletización de los piensos para animales y como agentes de suspensión en los piensos del tipo de pasta húmeda. Se emplea en la alimentación de pollos, cerdos, pavos y cabras fundamentalmente.

La bentonita actúa como promotor del crecimiento y como atrapador de toxinas. Debido a su gran capacidad de adsorción, el alimento permanece más tiempo en el estómago, siendo mayor su rendimiento de producción. Por otro lado adsorben toxinas, no pudiendo estas atravesar las paredes de la zona intestinal [47].

- **Catalizadores**

El empleo de bentonita como catalizador se utiliza en diferentes procesos químicos.

La bentonita de calcio es utilizada en reacciones de desulfuración de gasolina, polimerización de olefinas, cracking de petróleo, etc. Por otro lado las montmorillonitas tratadas con ácido se utilizan en reacciones como la alquilación de fenoles.

Las propiedades catalíticas de las bentonitas son resultado directo de su elevada superficie específica y tipo de centros activos [47].



- **Medicina**

La bentonita se usa como agente de suspensión en varias formulaciones medicinales. Debido a que no son tóxicas, ni irritantes y no pueden ser absorbidas por el cuerpo humano son utilizadas en la elaboración de medicinas tanto de uso oral como tópico.

Se utiliza como adsorbente, estabilizante, espesante, agente suspensor y como modificador de la viscosidad.

Una de sus aplicación es aliviar las úlceras en el estómago o promover la movilidad y flexibilidad de las articulaciones.

La concentración de bentonita generalmente como adsorbente es del 1-2% y del 0,5-5% cuando se usa como agente de soporte [47].

- **Otros usos**

Las posibles aplicaciones de las bentonitas son tan numerosas, que resulta casi imposible citarlas todas. Además de los campos de aplicación anteriormente citados, las bentonitas se utilizan en [47]:

- **Adhesivos:** Las altas características de dispersión y suspensión de las bentonitas las hacen útiles en algunos adhesivos como los hechos con látex y material asfáltico. Los usos principales son en adhesivos para productos de papel y en cementos para revestimientos de pisos como caucho y baldosas de asfalto.
- **Cemento:** La adición de 1-2% de bentonita de sodio al cemento Portland y a las lechadas de cemento mejora la viabilidad, disminuye la segregación de agregados y aumenta la impermeabilidad.
- **Cosmética:** La bentonita de sodio y calcio activada por ácido y las organoarcillas se usan en numerosas formulaciones cosméticas. Proporciona ayudas tixotrópicas y de suspensión para mejorar la estructura de los sistemas líquidos.
- **Detergentes:** La bentonita de sodio se usa como detergente en la limpieza en seco de telas muy sucias. La bentonita absorbe la suciedad y otros materiales de tinción y se elimina de la tela con el líquido de limpieza en seco.
- **Fertilizantes:** Las bentonitas se usan como aditivos para fertilizantes químicos como diluyentes para proporcionar la concentración óptima de los elementos necesarios.
- **Herbicidas, Insecticidas y Pesticidas:** La bentonita se utiliza como soporte de productos químicos, en herbicidas, insecticidas y pesticidas proporcionando una distribución homogénea del producto tóxico.
- **Pinturas:** Uso de bentonita en algunos tipos de pinturas, como pinturas para coches, añadiéndole propiedades valiosas como suspensión de pigmentos, viscosidad y espesamiento.
- **Papel:** La bentonita de sodio se usa en el proceso de desentintado para recuperar fibras de celulosa
- **Agricultura:** Recubrimiento de la semilla con una suspensión de bentonita que proporcionará una rápida perforación de la semilla cuando se siembra.
- **Clarificación del agua:** Las bentonitas se usan para clarificar el agua porque se dispersan fácilmente y tiene buenas propiedades de adsorción. Las bentonitas de sodio puede adsorber tintes, desechos de fábricas de papel, metales pesados en aguas residuales y ciertos residuos industriales. Los metales pesados eliminados de las aguas residuales por bentonita de Ca y Na son Cr, Cu, Ni, Zn y Cd [47].

## 4.2 Zeolitas

### 4.2.1 Definición

La zeolita se define como un aluminosilicato cristalino perteneciente a la familia de los tectosilicatos, formado por cationes del grupo I y II (principalmente Na, K, Mg, Ca, Sr y Ba), que dan lugar a una estructura de red tridimensional.

Por tanto, solo se consideraran zeolitas los materiales constituidos por silicio y aluminio. Los materiales que solo están constituidos por sílice en su estructura, como los metalosilicatos, metaloaluminatos, aluminofosfatos e incluso la silicalita, no pueden ser considerados en esta definición. Este tipo de materiales, similares en sus estructuras y propiedades a la zeolita, pero que no contienen únicamente Si y Al se designa mediante el término zeotipo. Además los aluminosilicatos amorfos, tampoco se consideran estrictamente zeolitas[47].

### 4.2.2 Historia

Las zeolitas fueron descritas por primera vez por el geólogo sueco Axel Fredrick Cronstedt en 1756, al descubrir un nuevo mineral (Estilbita) que perdía agua cuando se calentaba, un proceso ahora denominado como intumescencia [48]. Este mineral se denominó *zeolite*, del griego “*zeo*” (hervir) y “*lithos*” (piedra) porque hervía al calentarse. A partir de entonces, se consideraron a las zeolitas como un grupo de minerales aparte, compuestos por una gran variedad de especies [49], ya que se han encontrado más de 50 especies diferentes [50].

A continuación se observó que estos minerales eran capaces de intercambiar sus iones metálicos en disoluciones acuosas, pudiendo adsorber selectivamente distintos compuestos. En las últimas décadas, las zeolitas han sido investigadas por científicos y técnicos, realizando estudios sobre su síntesis, estructura y propiedades. Estos estudios han dado lugar a un gran número de patentes sobre catalizadores basados en zeolitas y la preparación de distintos tipos de zeolitas, así como una gran variedad de aplicaciones industriales [51].

En 1858 tuvo lugar un trabajo de gran importancia llevado a cabo por Eichom sobre la chabazita, se comprobó que contenía metales alcalinos y alcalinotérreos, lo cuales podían ser fácilmente intercambiados por otros iones. Este trabajo mostró que las zeolitas eran aluminosilicatos, y tanto la propiedad de intercambiar iones como la pérdida reversible de agua, sugirió una estructura abierta.

En el siglo XX, han tenido lugar la mayoría de los progresos en la síntesis de zeolitas, debido al desarrollo de nuevas tecnologías como técnicas de caracterización. La aplicación de la difracción de rayos X que tuvo lugar en 1930, permitió la determinación de la estructura cristalina en zeolitas naturales analcita y natrolita [52, 53]

En 1938, Barrer comenzó a estudiar las propiedades adsorbentes de las zeolitas naturales [54] y en 1948, Milton y colaboradores comenzaron a trabajar en la síntesis de las zeolitas, obteniéndose unas análogas a las naturales y otras nuevas, denominadas zeolitas A y X [55].

La preparación de zeolitas con una elevada relación silicio/aluminio, superior a 10 tuvo lugar en los años setenta. Se inició con un estudio sobre la síntesis de la zeolita Beta por la compañía Mobil Oil [56], dando lugar posteriormente a estructuras nuevas: ZSM-5, zeolita rica en sílice con propiedades como catalizador [57], ZSM-21 [58], ZSM-34 [59], etc.

En los años ochenta, el interés se centró en la síntesis de materiales zeolíticos en los que el aluminio o el silicio eran parcial o totalmente sustituido por otros elementos como el boro (B), galio (Ga), titanio (Ti), etc. Además la sustitución isomorfa del silicio por fósforo condujo a la síntesis de dos importantes grupos de tamices moleculares como son aluminofosfatos [60] y silicoaluminofosfatos [61].

El Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid de España, fue pionero en la investigación de la síntesis de los materiales zeolíticos [62, 63], realizando trabajos sobre síntesis, caracterización y aplicaciones catalíticas de diferentes materiales zeolíticos.

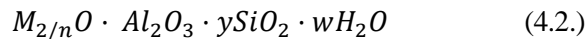
En los noventa, continúan apareciendo nuevas zeolitas sintéticas y materiales relacionados con nuevas topologías y nuevas propiedades en adsorción y catálisis [64, 65, 66].

Toneladas de zeolitas se utilizan cada año, pero de todos los diferentes tipos existentes, solo se comercializan doce, de las cuales las más importantes son las zeolitas tipo A y las del grupo de la faujasita (X e Y), por el volumen que ellas presentan.

Actualmente, la investigación en zeolitas se centra en la síntesis, las propiedades de intercambio catiónico y en sus aplicaciones como catalizadores.

### 4.2.3 Estructura

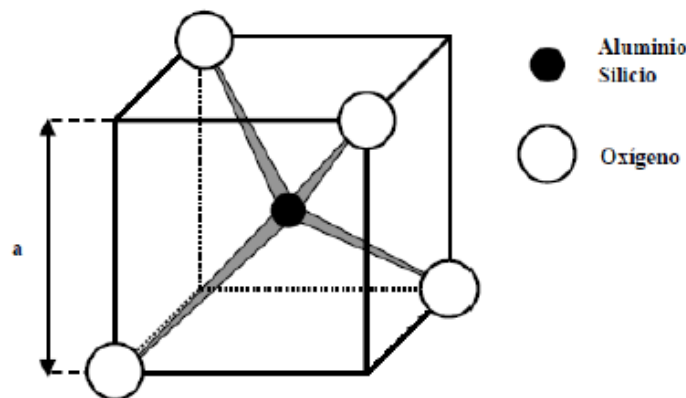
Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos representados mediante la siguiente fórmula empírica [67]:



donde  $M$  representa el ión intercambiable,  $n$  su estado de oxidación (es 2 o mayor) y  $w$  representa el agua contenida en los orificios de la zeolita.

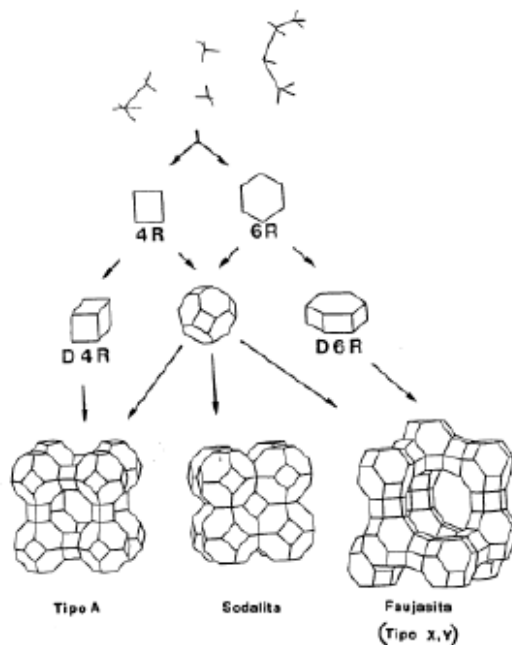
La estructura tiene una relación de oxígeno a metal de 2, con tetraedros de composición de Si y Al, además de una carga negativa igual al número de átomos de aluminio en posiciones estructurales. La relación sílice/alúmina determina la carga de la red y para compensar la carga negativa en exceso se introduce cationes (alcalinos:  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ; alcalinotérreos:  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ; no metálicos:  $NH_4^+$ ,  $H_3O^+$ ; y orgánicos: tetrametilamonio ( $TMA^+$ , etc)) en posiciones externas a la red.

Así la estructura de una zeolita consiste en una red tridimensional cuya unidad básica son tetraedros de  $[SiO_4]^{4-}$  y  $[AlO_4]^{5-}$ , con átomos de silicio o aluminio en el centro, los denominados átomos T, los cuales se unen entre sí compartiendo los iones de oxígeno en los vértices [68], tal y como se muestra en la Figura 4.4.



**Figura 4.4: Unidad estructural primaria de una Zeolita [68].**

Estos tetraedros de  $[SiO_4]^{4-}$  y  $[AlO_4]^{5-}$  (unidad básica) formados mediante una estructura primaria se enlazan por los átomos de oxígeno originando estructuras poliédricas (poliedros simples), dando lugar a estructuras secundarias. Finalmente, estos poliedros se unen formando estructuras terciarias más o menos complejas. Según la relación Si/Al y las diferentes formas de coordinación de los tetraedros, originan distintos tipos de zeolitas como se muestra en la Figura 4.5. Si la unión tiene lugar mediante cubos, la estructura se ensancha dando lugar a un empaquetamiento menos denso (Zeolita A) con un tamaño de poro superior a 4,2 Å. Por otro lado si se une mediante estructuras hexagonales, dicha estructura es menos densa y más compleja (Zeolita X) con poros de 7,3 Å. Esta característica le da a las zeolitas la propiedad de ser utilizada como tamices moleculares [67].



**Figura 4.5: Proceso de formación de la estructura de una zeolita [68].**

En dicho proceso se forman cavidades donde se alojan los cationes y moléculas de agua, estos se encuentran conectados entre sí por medio de aberturas o poros de dimensiones constantes. Cada átomo de aluminio,  $\text{Al}^{3+}$ , que sustituye isomórficamente a uno de silicio,  $\text{Si}^{4+}$ , proporciona una carga negativa que se neutraliza con las cargas positivas que aportan los cationes intercambiables [69].

#### 4.2.4 Características

Según Breck, 1974, las zeolitas presentan las siguientes propiedades:

- Gran capacidad de hidratación.
- Densidad baja, de  $2,1 - 2,2 \text{ g/cm}^3$ .
- Estabilidad de estructura cristalina cuando se deshidrata.
- Capacidad de intercambio de catión alta: 0 a  $950 \text{ meq/100g}$ .
- Capacidad de adsorción ( $<0,35 \text{ cm}^3/\text{g}$ ).
- Presenta propiedades catalíticas y de tamices moleculares excelentes.
- Estabilidad térmica ( $200-1000^\circ\text{C}$ ).
- Selectividad de catión.

Algunas de sus características físicas son:

- Diámetro de poro: 2 a  $12 \text{ \AA}$ .
- Diámetro de cavidades: 6 a  $12 \text{ \AA}$ .
- Superficie interna: 500 a  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Estas características físicas le dan a las zeolitas la capacidad de adsorber pequeñas moléculas, limitada por la forma del poro, tamaño y sistema de canales. Las moléculas muy pequeñas, como el metano, se adsorberán en zeolitas con poros de 8, 10 y 12 tetraedros; moléculas mayores, como el ciclohexano serán adsorbidas por zeolitas con poros de 10 y 12 tetraedros; y moléculas más grandes, como el mesitileno, se adsorberán en zeolitas con poros de 12 tetraedros [65].

Uno de los parámetros más importantes, es el tamaño de poro, así como el número de tetraedros que lo forman. El tamaño de poro depende de:

- La relación sílice/alúmina.
- La sucesión de tetraedros que configuran el poro.
- El tamaño y localización del catión.
- La temperatura.

En general el tamaño de poro aumenta con el número de tetraedros, pero la sucesión de tetraedros en el poro, además de modificar su tamaño, modifica su forma. Esto es debido a la diferencia de tamaños entre el  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  y el  $[\text{AlO}_4]^{5-}$ .

Otro de los parámetros más importantes, es el catión que compensa la carga de la estructura. Cada catión tiene un tamaño, por lo que el tamaño y número de cationes modificará también el tamaño del poro [65].

#### 4.2.5 Formación y síntesis

Las zeolitas se pueden clasificar en naturales y sintéticas. Las zeolitas naturales se encuentran en ambientes geológicos, sobre materiales silíceos, como rocas volcánicas, arcillas, sílice biogénica y otras formas de sílice. La mezcla de estos materiales geológicos con soluciones alcalinas da lugar a la formación de zeolitas naturales en el registro geológico [67, 49, 70]. Las zeolitas naturales más comercializadas son la clinoptilolita, chabazita, mordenita, filipsita y erionita, ya que son las que más abundan en la naturaleza y tiene un tamizado molecular y capacidad de intercambio de catión favorable (Tabla 4.3.).

**Tabla 4.3. Composición de algunas zeolitas naturales y sintéticas [67].**

Zeolita	Fórmula
<b>Naturales</b>	
Chabazita	$\text{Ca}_2[(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_8] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$
Clinoptilolita	$\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{30}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$
Erionita	$(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Na}_2, \text{K}_2)_{4,5}[(\text{AlO}_2)_9(\text{SiO}_2)_{27}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$
Faujasita	$\text{Na}_{12}\text{Ca}_{12}\text{Mg}_{11}[(\text{AlO}_2)_{59}(\text{SiO}_2)_{133}] \cdot 235\text{H}_2\text{O}$
Mordenita	$\text{Na}_8[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{40}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$
<b>Sintéticas</b>	
Zeolita A	$\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$
Zeolita X	$\text{Na}_{86}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}] \cdot 264\text{H}_2\text{O}$
Zeolita Y	$\text{Na}_{56}[(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{136}] \cdot 250\text{H}_2\text{O}$
Zeolita P (o NaP1)	$\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{10}] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$
KM (equivalente a Filipsita)	$(\text{Ca}, \text{Na}_2, \text{K}_2)_5[(\text{AlO}_2)_{10}(\text{SiO}_2)_{22}] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$
Analcima	$\text{Na}_{16}[(\text{AlO}_2)_{16}(\text{SiO}_2)_{32}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$

Por otro lado las zeolitas sintéticas se obtienen en el laboratorio imitando las condiciones naturales de activación alcalina. Esto se lleva a cabo, mediante la cristalización de un gel a partir de agua, una fuente de sílice y una fuente de alúmina en medio alcalino. El producto final se define por su estructura cristalina, su relación sílice/alúmina y su contenido en agua, en función de la presión, pH, temperatura y las concentraciones de reactivos utilizados durante la cristalización.

Se han publicado numerosos artículos técnicos y patentes sobre diferentes procesos de síntesis de zeolita a escala industrial, estos diferentes procesos se pueden clasificar en los tres grupos que se resumen a continuación:

- Procesos hidrogel: Se preparan hidrogéles heterogéneos a partir de alúmina o sílice reactivas en forma sólida, o bien, hidrogeles homogéneos a partir de reactivos solubles [71, 72, 73, 74]. La fuente de aluminio es normalmente un aluminato de metal alcalino, y el de silicio, un silicato sódico o un gel de sílice coloidal. Estos reactivos se mezclan estequiométricamente en función de la proporción del material deseado hasta formar un gel que, una vez envejecido y polimerizado, se somete a cristalización en un recipiente cerrado a temperaturas entre 25-200 °C.
- Conversión de arcillas: Los procesos que emplean caolín como fuente de silicio y aluminio son los procesos más conocidos. El procedimiento más común consiste en transformar mediante un tratamiento térmico el caolín en otra fase mucho más fácilmente degradable, el metacaolín [67, 73, 75, 76].

Conversión de otras materias primas: Son numerosas las materias primas existentes como el vidrio [77], productos obtenidos de la industria metalúrgica con elevados contenidos de Si y Al [78] y cenizas volantes de centrales térmicas de carbón.

#### 4.2.6 Síntesis de zeolitas a partir de cenizas volantes

A principios de los años 80 [79] se empezaron a experimentar distintos métodos de la síntesis de zeolitas a partir de residuos, debido a similitud entre algunos materiales volcánicos y la composición de las cenizas volantes. A partir de entonces se han publicado numerosos artículos de diferentes métodos para sintetizar zeolitas a partir de cenizas volantes. La activación hidrotermal alcalina, mediante soluciones de NaOH o KOH, es el principal método utilizado para su síntesis.

A continuación se mejoró la conversión tradicional introduciendo una fase de fusión alcalina, anterior a la síntesis. Con esto se consiguió que se aumentara el rendimiento de conversión y la posibilidad de sintetizar diferentes zeolitas [80, 81]. Otros estudios consiguieron reducir el tiempo de síntesis de horas a minutos mediante uso de microondas, esto podría reducir los costes de producción [82]. Finalmente, el uso de sistema de conversión en seco, mejoró el método de conversión [83, 84]. Sin embargo las zeolitas obtenidas hasta el momento por este método tienen una capacidad de intercambio iónico baja y un tamaño de poro pequeño.

El tipo de zeolita que se desea sintetizar depende de varios parámetros, como la concentración de los reactivos alcalinos, la relación líquido/sólido, la temperatura, el tiempo de reacción y la presión. Así pues variando estos parámetros se pueden sintetizar más de 15 tipos de zeolitas diferentes a partir de cenizas volantes. El contenido de zeolita obtenido en el producto puede variar entre el 20 y 65% en función de las propiedades de las cenizas volantes y las condiciones utilizadas [85].

Sin embargo, debido a la conversión incompleta, el producto zeolítico contiene fracciones no reactivas de ceniza volante, que se encuentran en forma de aluminatos o silicatos no activados como mullita ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ), magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) y cal ( $\text{CaO}$ ). Además, la ceniza volante puede contener elementos de lixiviados, tales como B, Mo, As, V, Cr y Se, que pueden limitar el uso de zeolitas en procesos de purificación de aguas residuales. Debido a esto, estudios sobre la síntesis de zeolitas puras a partir de extractos de sílice obtenidos de cenizas volantes han sido investigados recientemente [86]. Los resultados de estas investigaciones han permitido desarrollar un procedimiento de dos etapas, basado en una extracción inicial de sílice a partir de la ceniza volante mediante un tratamiento alcalino, seguida de la síntesis de zeolita pura mediante la combinación con otras soluciones portadoras de aluminato sódico. El residuo sólido que permanece después de la extracción de sílice puede convertirse también en un producto zeolítico mediante el método tradicional de conversión, siendo la capacidad de intercambio iónico de este producto residual inferior a la de la zeolita pura.

Se podría decir que las zeolitas obtenidas a partir de los procesos anteriormente mencionados, son zeolitas de tipo NaP1, A, X, philipsita, (hidroxi-)sodalita, (hidroxi-)cancrinita, nefelina, analcima, chabazita (potásica y sódica), herschelita, tobermorita, linde F y faujasita.

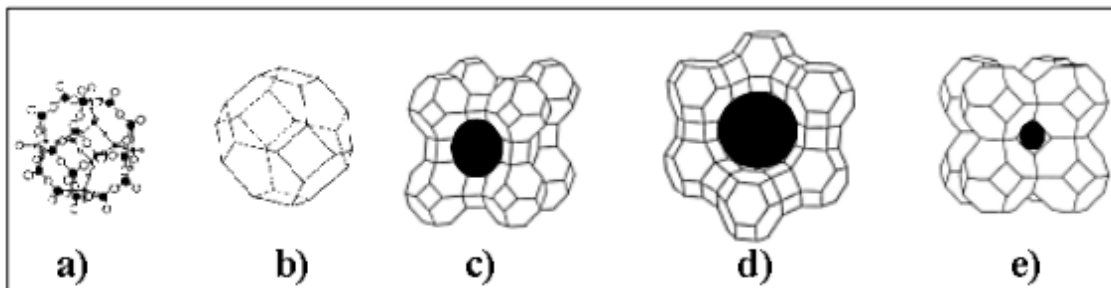
Paralelamente a la investigación sobre los métodos de síntesis, estudios sobre las posibles aplicaciones de las zeolitas sintetizadas a partir de cenizas volantes, se han llevado a cabo. La elevada relación aluminio/silicio de estas zeolitas, confiere una elevada capacidad de intercambio catiónico (hasta 5 meq/g) de algunas de éstas

(NaP1, A, X, linde F, chabazita, herschelita). Por ello, parte de la investigación que se ha llevado a cabo, se ha centrado en la extracción de metales pesados y amonio en aguas contaminadas [87, 80, 88, 89, 90, 81].

Gracias al estudio de estos trabajos, se ha demostrado un elevado potencial de aplicaciones de los materiales zeolíticos preparados, a pesar de ser estudios llevados a cabo con soluciones mono-catiónicas preparadas en el laboratorio. Por tanto, es posible que los resultados no sean extrapolables a matrices reales. Así, la competición iónica que se produce entre los cationes mayoritarios de diferentes soluciones ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{K}^+$ ) y los cationes a retener podría disminuir mucho la eficacia de la utilización del producto zeolítico. Sin embargo, algunas zeolitas presentan una gran eficiencia de intercambio con metales pesados, aunque estos se encuentren en soluciones con elevados niveles de cationes mayoritarios [91, 92, 85, 93].

#### 4.2.7 Propiedades y aplicaciones

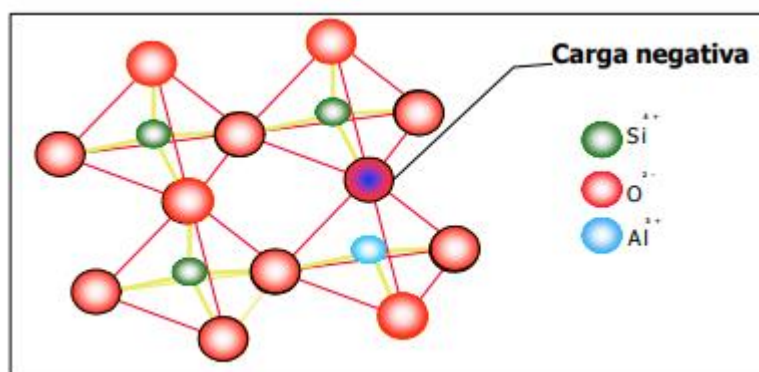
Las zeolitas presentan una característica muy interesante desde el punto de vista de sus posibles aplicaciones, y es su capacidad para actuar como tamices moleculares dada su propiedad de adsorber otras moléculas dentro de su estructura. Las zeolitas pueden perder agua con facilidad, dejando de este modo más espacios libres para albergar otras moléculas en su micro-porosidad [67, 73]. Esta propiedad presente en las zeolitas permite su uso en procesos de separación. Sin embargo, otros materiales, tales como la alúmina, el carbón o el vidrio poroso, también presentan estas propiedades, pero ningún material es tan versátil como las zeolitas, principalmente debido al tamaño de poro. En la Figura 4.6. se puede observar que el tamaño de poro en las zeolitas viene determinado por el tipo de zeolita. Por tanto, debido a la capacidad de adsorción (fisi-sorción) que presentan las zeolitas, estas se emplean para la purificación de  $\text{CO}_2$  (eliminación de  $\text{CO}_2$  presente), en la retención de compuestos azufrados ( $\text{H}_2\text{S}$  y  $\text{SO}_2$  generalmente), nitrogenados ( $\text{NO}_x$  y  $\text{NH}_3$ ) [94, 95, 96, 97, 98].



**Figura 4.6.** a) Unidad estructural de Sodalita, en el que aparecen los átomo de oxígeno (o) y los de aluminio y silicio (•). (b) Caja base de la Sodalita que constituye a su vez la estructura de (c) zeolita A que presenta un tamaño de poro de 4.2 Å; (d) zeolita X y Y (7.3 Å) y (e) hidroxi-sodalita (2.3 Å) [96].

Otra propiedad muy interesante es la de intercambiar cationes [67, 73, 49, 70]. Esto es debido a la presencia de iones aluminio trivalentes (sustituyendo silicio tetravalente en los tetraedros) que origina un desequilibrio en la estructura caracterizado por el exceso de cargas negativas (Figura 4.7.). Para compensar este exceso de cargas negativas, las zeolitas incorporan en sus estructuras cationes de tipo  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  y  $\text{Ca}^{2+}$ , [67, 73]. Estos cationes son intercambiados con otros fácilmente, lo que le confiere a la zeolita una elevada capacidad de intercambio catiónico (CIC). Mediante dicho intercambio, otros cationes metálicos pueden introducirse en la zeolita [94, 95, 96, 97], y así modificar sus propiedades catalíticas o de tamiz molecular. También pueden introducirse cationes orgánicos, por ejemplo en la fábrica de tintes [99].

Actualmente se comercializan detergentes de zeolitas ricas en aluminio, como las zeolitas A y X, principalmente para disminuir la dureza de aguas domesticas e industriales y como tensioactivos [94, 95, 96, 97]. Esta capacidad de intercambio también se ha aprovechado en los últimos años para utilizar a ciertas zeolitas como soporte de fertilizantes (favorecen la nutrición mineral y la retención de humedad) y para la separación y purificación de radioisótopos de cesio y estroncio [94, 95, 96, 97].



**Figura 4.7. Balance de carga negativa en la estructura tetraédrica, que confiere a la zeolita la capacidad de intercambiar cationes [67].**

La presencia de sitios ácidos en la red y su posibilidad de inducir nuevos sitios ácidos convierte a las zeolitas en catalizadores excelentes con enormes aplicaciones, principalmente en la industria petroquímica y farmacéutica, catalizando reacciones de craqueo, de alquilación, de isomerización, hidrogenación y conversión del metanol en gasolina entre otras [67, 73, 51].

Finalmente, también se ha estudiado la adición de zeolitas en piensos animales por su efecto anti-aflatoxinas en hígado y en páncreas [100], por su control en el metabolismo mineral y perfiles sanguíneos [101], además de sus efectos sobre el crecimiento y producción [102].

### 4.3 Nuevos materiales adsorbentes: Geopolímeros

#### 4.3.1 Definición

El término de geopolímero fue definido en 1980 para designar a polímeros sintéticos inorgánicos de aluminosilicatos procedentes de la geopolimerización. Sin embargo en 1950 en la Unión Soviética, estos compuestos ya habían sido desarrollados con el nombre de Cemento de Suelo (Soil Cements).

La geopolimerización es una reacción química en la que tiene lugar la activación alcalina de materiales aluminosilicatos como metacaolín, cenizas volantes y escoria granulada de alto horno, dando lugar a un nuevo aluminosilicato alcalino sintético a temperatura ambiente o ligeramente elevada. Los activadores alcalinos usados comúnmente incluyen hidróxido de sodio y potasio con silicato de sodio y potasio. Además decir que se están descubriendo continuamente nuevos materiales de aluminosilicato, como cenizas volantes de biomasa, cenizas de fondo, residuos de vidrio, cenizas de cáscara de arroz, arcillas y polvo de roca sedimentaria que podrían tener potencial como precursores de geopolímeros [103, 104, 105].

Los geopolímeros presentan un elevado potencial para ser utilizado en numerosos campos, entre los que predomina su uso como sustituto del cemento Portland. El cemento geopolimérico (GC) se ha investigado durante muchos años para sustituir el cemento Portland tradicional por su amplia variedad de propiedades y características, que incluyen alta resistencia a la compresión, baja contracción, fraguado rápido o lento, resistencia al ácido, resistencia al fuego y baja conductividad térmica [106].

Una de las ventajas que presentan los geopolímeros es una baja emisión de  $\text{CO}_2$  en su producción, gran resistencia química y térmica, y buenas propiedades mecánicas, tanto a temperatura ambiente como a temperaturas extremas. Además el uso de materiales residuales o subproductos, contribuyen a la preservación de recursos minerales naturales. Sin embargo presenta una desventaja al utilizar soluciones y silicatos en la fabricación de geopolímeros, en lugar de agua usada en el proceso de producción de cemento, ya que el uso de estas soluciones produce un aumento en el coste de fabricación [103].



### 4.3.2 Mecanismo de Geopolimerización

El proceso de geopolimerización surge de poner en contacto un material sólido de naturaleza silico-aluminosa con una solución activadora alcalina, dando lugar a una estructura de cadenas poliméricas. Las cadenas poliméricas son resultado de la policondensación de iones silicato y aluminato, los cuales producen una red compuesta de unidades tetraédricas de silicato y aluminato, esta red fue denominada sialato por Davidovits [107].

En la Figura 4.8. se puede observar la representación de la red de sialato.

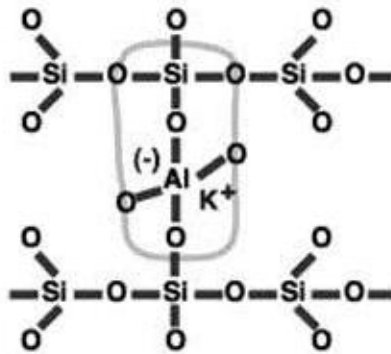


Figura 4.8. Red de sialato [107].

La red de sialato (silicio-oxo-aluminato) consiste en tetraedros de  $\text{SiO}_4$  y  $\text{AlO}_4$  unidos alternativamente al compartir todos los átomos de oxígeno. Los iones positivos como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  y  $\text{Ca}^{++}$  deben estar presentes en las cavidades estructurales para equilibrar la carga negativa de  $\text{Al}^{3+}$ . Los poli (sialatos) son polímeros de cadena y anillo con  $\text{Si}^{4+}$  y  $\text{Al}^{3+}$  en coordinación 4 veces con oxígeno y su fórmula empírica se muestra como:

$$M_n[-(\text{SiO}_2)_z - \text{AlO}_2]_n \cdot w \text{H}_2\text{O} \quad (4.3.)$$

Donde  $z$  (puede ser 1, 2 o 3) determina el tipo de geopolímero resultante, lo cual significa que si  $z=1$ , la red es de tipo polysilicato, si  $z=2$ , la red es poli (sialato-siloxo) y si  $z=3$ , la red es poli (sialato-disiloxo),  $M$  es un catión monovalente tal como  $\text{K}^+$  o  $\text{Na}^+$ ,  $n$  es el grado de policondensación y  $w$  el número de moléculas de agua asociadas.

Los tipos de polysialatos distintos se ilustran en la Figura 4.9. Por lo tanto, la estructura compleja del geopolímero consiste en cadenas, redes en forma de láminas y tridimensionales formadas por varios tipos de unidades Q de 3 tetraedros de  $\text{SiO}_4$  y  $\text{AlO}_4$  conectados [108, 109].

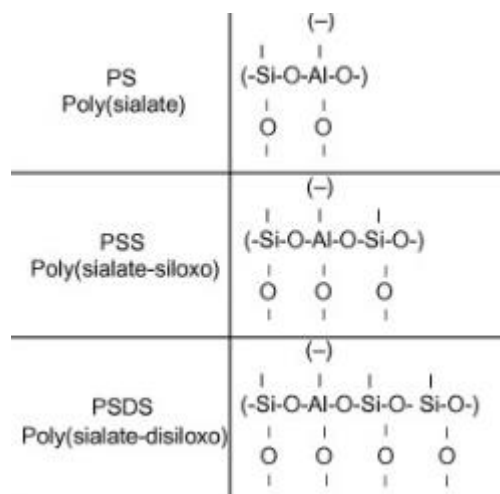


Figura 4.9. Tipos de polysialatos [108].

El mecanismo de reacciones de polimerización no ha sido todavía determinado completamente, aunque de forma general se ha aceptado que la síntesis se lleve a cabo por medio de la polimerización de especies que contienen monómeros de alúmina y silicato. Estas especies se originan tras una disolución parcial de las materias primas en un medio fuertemente alcalino, seguido de la formación de una red macromolecular tridimensional a partir de las estructuras unitarias [110].

Glukhovskiy [111] fue uno de los pioneros en lo que él denominó “Soil cements”, quien propuso un modelo de mecanismo general para la activación alcalina de materiales que contienen alúmina y sílice, el cual se divide en tres etapas: destrucción-coagulación, condensación de las especies y cristalización.

Como resultado este modelo ha sido usado recientemente para explicar el modelo de geopolimerización, al que se le ha añadido más detalles. En la Figura 4.10. se describe los procesos clave que ocurren en la transformación de una fuente de aluminosilicato sólido en un aluminosilicato alcalino sintético. En este modelo todas las etapas pueden ocurrir a la vez, por lo que es un modelo no lineal [112, 113].

- La primera etapa consiste en la disolución de la parte amorfa del aluminosilicato sólido, producido mediante una solución activadora alcalina, en la que se consume agua y da lugar a monómeros de aluminato y silicato, gracias a la acción de los iones hidroxilo. Esta disolución tiene lugar en la superficie de las partículas del sólido, pudiendo quedar el sólido total o casi completamente consumido, además de poder quedar partículas sin reaccionar.
- Una vez que los monómeros se encuentran en solución acuosa, los cuales pueden contener también silicatos que provengan de la solución activadora, se forma una mezcla de aluminatos, silicatos y aluminosilicatos en equilibrio, dando lugar a los primeros oligómeros de aluminosilicatos.
- Cuando la solución se encuentra muy concentrada se produce la condensación de grandes grupos de oligómeros, dando lugar a un gel desordenado. Durante este paso se libera el agua consumida durante la disolución. El gel es resultado de una mezcla bifásica de agua y aluminosilicato que ocupa el espacio entre las distintas partículas sin reaccionar.
- El gel formado es llamado “gel geopolomérico” o “gel N-A-S-H”, tras la formación de este gel, el sistema se reestructura y reorganiza, produciéndose un aumento de las conexiones de sus cadenas, apareciendo finalmente una estructura tridimensional de aluminosilicato alcalino.
- Finalmente en el último paso ocurre la polimerización y posterior endurecimiento de todo el sistema en una estructura inorgánica polimérica.

En conclusión el proceso de geopolimerización conlleva la disolución, migración y polimerización de especies precursoras de aluminio y silicio, además de una reacción superficial, en la que se obtiene finalmente el gel de aluminosilicato. En algunas investigaciones, se ha demostrado que pueden aparecer aglomeraciones de nanocristales zeolíticos en el geopolimero, además del gel de aluminosilicato [114].

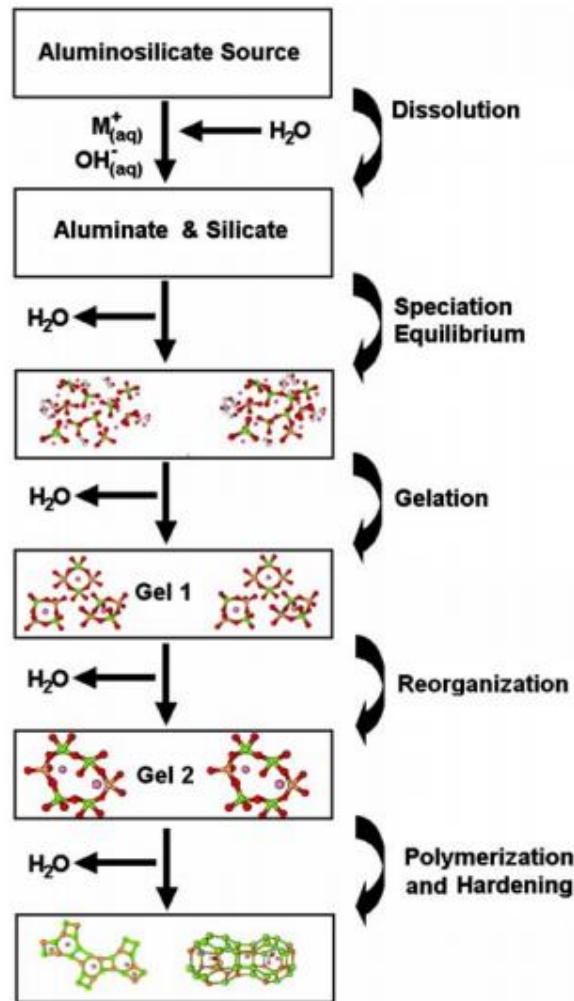


Figura 4.10. Modelo Conceptual de Geopolimerización [112].

### 4.3.3 Propiedades generales de los geopolímeros y sus aplicaciones

Los geopolímeros están presentes en una gran variedad de campos, siendo una de sus principales aplicaciones el sector de la construcción. Anteriormente se comentó que los geopolímeros presentan unas propiedades que los hacen competitivos con los productos basados en el cemento Pórtland. Algunas de esas propiedades son:

- Alta resistencia térmica y química [115, 116].
- Buena resistencia a la compresión y elevada integridad estructural [117].
- Endurecimiento y curados rápidos y controlados. En general, la integridad estructural y la resistencia se alcanza a corto plazo. El 70% de la resistencia a compresión se alcanza a las 4 horas en la mayoría de los casos, por lo que se puede hablar de tiempos cortos de fraguado o endurecimiento. Estos tiempos reducidos de curado pueden ser una ventaja o desventaja, dependiendo de las aplicaciones en las que los geopolímeros van a ser utilizados [118].
- Resistencia al fuego, además de la no emisión de humos tóxicos cuando es calentado [119].
- Buena resistencia al ataque de diferentes ácidos y sales [120].
- Baja permeabilidad [121].
- Alta resistencia a ciclos de hielo-deshielo [122].
- Baja conductividad térmica [123].
- Fácil adhesión a hormigones, acero, vidrio y cerámicas [124].
- Alta suavidad en superficies y moldeabilidad, lo que hace que estos geopolímeros sean utilizados en el tallado y moldeado de objetos artísticos [108].
- Bajo consumo de energía y baja emisiones de gases durante su fabricación [125].

No todos los geopolímeros poseen todas las propiedades detalladas anteriormente, esto depende de los materiales precursores utilizados y de las condiciones de geopolimerización. A pesar de ello, estas propiedades hacen que los geopolímeros puedan ser utilizados en distintos campos, desde la industria de la construcción a la industria aeroespacial. Sin embargo, es el campo de la construcción, donde una aplicación inmediata parece más real, como una alternativa al cemento Portland [106].

Sin embargo, existe una serie de barreras, las cuales justifican por qué los geopolímeros no han sido difundidos ampliamente en la industria de la construcción. En primer lugar, los geopolímeros se preparan en muchos casos a partir de materiales residuales, tales como cenizas volantes o escorias, los cuales varían de una fuente a otra, por lo que sería necesario conseguir la certificación de cada una de las primeras materias. En segundo lugar, se considera que este campo de estudio todavía es muy joven, lo que conlleva una falta de datos cuantitativos relacionados con la durabilidad del producto. Por último, la principal barrera a tener en cuenta tiene que ver con el hecho de que la industria de la construcción es muy conservadora con respecto a la introducción de nuevos productos. La tecnología de los geopolímeros está bastante probada a nivel tecnológico, medioambiental e incluso comercial, por lo que su introducción en el mercado de la construcción, está más en mano de la industria de la construcción que en las de la investigación y desarrollo [106].

A pesar de las barreras anteriores, la tecnología de la geopolimerización presenta una ventaja frente a la del cemento Portland que la hace atractiva medioambientalmente. La fabricación de geopolímeros produce menos emisiones de CO<sub>2</sub> (alrededor del 80% menos, es decir 6 veces menos), que la tecnología de producción de cemento Portland. Sin embargo, aunque el uso de soluciones alcalinas y de silicatos, en lugar de agua aumente el coste, la cantidad de CO<sub>2</sub> no emitido se considera más significativa. También decir que aunque el uso de metacaolín como precursor de geopolímeros aumente las emisiones de CO<sub>2</sub> con respecto a la de otros sistemas de geopolimerización, el balance global sigue siendo más favorable que en el sistema de cemento Portland.

En cuanto a los costes de fabricación de los geopolímeros, si se compara con los costes de fabricación de cemento Portland, la fabricación de geopolímeros presenta un ahorro significativo, ya que los costes de ceniza volante son relativamente bajos (excluyendo el transporte). Se estima que el ahorro mediante producción de hormigón geopolímero basado en cenizas volantes podría ser entre un 10-30% más barato que la producción de cemento Portland [126].

Recientemente, los geopolímeros se aplican ampliamente para el tratamiento de aguas residuales debido a la estructura porosa y al bajo costo. Por lo tanto, los geopolímeros se han utilizado con éxito para la adsorción de metales pesados como Cd, Ni, Pb(II), boro, fluoruro, fosfato, NO<sub>x</sub>, radionúclidos de <sup>137</sup>Cs y <sup>90</sup>Sr, Cu<sup>2+</sup> y Ni<sup>2+</sup> y colorantes como el azul de metileno (MB), rojo congo (CR), violeta de metilo (MV) y naranja de metilo (MO) de aguas residuales. La estructura porosa, la naturaleza sintonizable y la carga negativa sobre el aluminio juegan un papel vital en la eliminación de metales pesados y colorantes en aguas residuales. La presencia de carga negativa por desequilibrio de carga en su Al permite a los geopolímeros atraer cationes. La naturaleza sintonizable permite adaptar las propiedades de los geopolímeros de acuerdo con aplicaciones específicas, como modificar los rangos de tamaño de poro de acuerdo con los tamaños moleculares de los adsorbatos. Los materiales de aluminosilicato poseen cierta capacidad de adsorción, pero la geopolimerización mejora esta capacidad debido a los poros y cargas generales generadas. El uso de geopolímeros como adsorbentes y fotocalizadores comenzó en la última década y se ha llevado a cabo muchas investigaciones específicas sobre la eliminación de metales pesados y colorantes [105].

#### 4.3.4 Adsorción de metales pesados utilizando geopolímeros

La adsorción es la técnica más utilizada para la eliminación de metales pesados, colorantes y otros contaminantes de las aguas residuales debido a su efectividad, procedimiento simple y económico. Una gran cantidad de adsorbentes como zeolitas, carbón activado, resinas, cenizas volantes, quitosano y otros se han utilizado para la eliminación de metales pesados, colorantes y otros contaminantes de las aguas residuales. El carbón activado es el adsorbente más utilizado para la eliminación de contaminantes de las aguas residuales debido a su alta superficie, estabilidad y durabilidad [127]. La costosa síntesis y la difícil regeneración limitan su aplicación en el tratamiento de aguas residuales a gran escala [128, 129, 130]. Por lo tanto, la búsqueda de adsorbentes altamente eficientes, respetuosos con el medio ambiente y rentables está en constante expansión.

Diferentes geopolímeros se han utilizado para la adsorción de níquel, zinc, cadmio, cobre, plomo, cromo, calcio, cobalto, magnesio, arsénico, amonio y sulfato de las aguas residuales. Se utilizan en forma de polvo,

granulado, monolito y esfera. La adsorción de metales pesados por geopolímeros se discute a continuación.

Un geopolímero a base de escoria preparado utilizando la escoria LD (escoria de conversión Linz Donawitz) por primera vez para la eliminación de níquel (Ni(II)) mostró una capacidad de adsorción de 85.29 mg/g. Esta adsorción se obtuvo para una concentración inicial de níquel de 175 mg/L, a una temperatura de 318 K y un pH de 10 [131].

El geopolímero basado en metacaolín mostró una capacidad de adsorción de 74,53 y 42,61 mg/g para Zn(II) y Ni(II) con tiempos de equilibrio de 40 y 50 min. Un aumento de la fuerza iónica de la solución disminuyó la eficiencia de eliminación del geopolímero debido al aumento de la competencia en los sitios activos por electrolitos y metales pesados. La adsorción de estos metales pesados fue mayor a una temperatura de 25°C en comparación con 10°C, 20°C, 40°C y 50°C [132]. Además esferas de geopolímero poroso (PGS) basado en metacaolín eliminó Cu (II), Pb (ii) y Ca(II) con capacidades de adsorción de 34,5, 45,1 y 24,0 mg/g con tiempos de equilibrio de 50, 50 y 60h [133].

La modificación del geopolímero metacaolín utilizando CTBA (bromuro de cetiltrimetilamonio) eliminó los iones Cu(II) con una capacidad de adsorción de 40 mg/g, para una concentración inicial de cobre de 120 ppm [134]. Sin embargo esferas de geopolímero preparada con metacaolín y alginato de sodio aumentó la capacidad de adsorción de iones  $\text{Cu}^{2+}$ , el cual mostró una capacidad de adsorción máxima de 60,8 mg/g [135]. Por lo que el geopolímero de metacaolín y alginato presentó una capacidad de adsorción de Cu(II) mayor, en comparación con el geopolímero de metacaolín modificado por CTBA.

Otro geopolímero a base de cenizas volantes y zeolita eliminó Cd(II) con una capacidad de adsorción de 26,246 mg/g. El aumento de la temperatura de 25 a 45 °C aumentó la adsorción de Cd (II) debido al aumento de las fuerzas de adsorción entre los sitios activos de adsorbente y adsorbato [136].

El geopolímero preparado con metacaolín y zeolita de clinoptilolita natural como relleno aumentó las capacidades de adsorción de Pb(II), Cd(II), Zn(II) de 247,14 a 261,22 mg/g, de 74,36 a 98,10 mg/g y de 30,52 a 35,88 mg/g. Se mostró que el contenido de metacaolín en los geopolímeros aumentaba la adsorción de metales pesados [137].

Un geopolímero a base de cenizas volantes desarrollado para la adsorción de plomo mostró una capacidad de adsorción de 118,6 mg/g con un tiempo de equilibrio de 150 min [138]. Otro geopolímero formado por microsferas de escoria presentó la máxima capacidad de adsorción, con un valor de 629,21 mg/g [139].

Además un geopolímero a base de cenizas volantes/ escorias sintetizado por tratamiento hidrotérmico mostró una capacidad de adsorción de 15,24 mg/g para iones Cs(I). Aproximadamente el 96% de Cs (I) se eliminó del agua residual a un pH de 4 y un tiempo de contacto de 24 h [26]. Por otro lado geopolímeros formados por cascarilla de arroz y metacaolín mostraron una capacidad de adsorción de 50,8 de Cs(I), siendo estos geopolímeros el que mayor capacidad de adsorción de Cs(I) presentó [140].

Otro estudio de geopolímeros a base de cenizas volantes mostró capacidades de adsorción de 85,68 y 58,76 mg/g para Sr (II) y Co (II) de aguas residuales [141].

Respecto a la adsorción de amonio, un geopolímero de metacolina mostró una capacidad de adsorción de 21,07 mg/g para  $\text{NH}_4^+$ , que fue más alta que la zeolita natural de clinoptilolita-heulandita (14,42 mg/g) [20]. Sin embargo un geopolímero sintetizado con 50 g de metacaolín, 8,67 g de álcali (NaOH) y 9,72 g de silicato mostraron una capacidad de adsorción de 19,7 mg/g de amonio en aguas residuales [142].

Para la eliminación de sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), geopolímero a base de escoria de alto horno modificado con bario (Ba-BFS-GP) una capacidad de adsorción de 91,1 mg/g. La modificación del geopolímero con bario cambió su afinidad de sustancias catiónicas a sustancias aniónicas [143].

Finalmente, para el ablandamiento de aguas, geopolímeros a base de caolín mostraron un buen rendimiento como suavizante del agua para la eliminación de la dureza de Ca(II) y Mg(II), obteniéndose unas capacidades de adsorción de 76,34 mg/g y 39,68 mg/g a 45°C para Ca(II) y Mg(II), respectivamente. La mayor eliminación de iones de calcio se debió a una mayor atracción de Ca (II) hacia el geopolímero en comparación con Mg (II) [144].

En la siguiente tabla se encuentra un resumen de la capacidad de adsorción de cada uno de los geopolímeros mencionados anteriormente.

**Tabla 4.4. Diferentes geopolímeros usados en la adsorción de metales pesados**

Adsorbente	Adsorbato	Capacidad de adsorción (mg/g)	Ref
Geopolímero de metacaolín (CTBA)	Cu(II)	40	[134]
Geopolímero de metacaolín / Alginato		60,8	[135]
Geopolímero de metacaolín		34,5	[133]
Geopolímero de cenizas volantes (ZFA)/Zeolita	Cd (II)	26,246	[136]
Geopolímero de metacaolín y zeolita clinoptilolita		98,10	[137]
Geopolímero de escoria LD (LDSGP)	Ni(II)	85,29	[131]
Geopolímero de metacaolín (MKG)		42,61	[132]
Geopolímero de metacaolín	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	21,07	[20]
Geopolímero de metacaolín/alcali		19,7	[142]
Geopolímero de metacaolín (MKG)	Zn(II)	74,53	[132]
Geopolímero de metacaolín y zeolita de clinoptilolita		35,88	[137]
Microesferas de geopolímero de escoria	Pb(II)	629,21	[139]
Geopolímero de metacaolín y zeolita clinoptilolita		261,22	[137]
Geopolímero de cenizas volantes		118,6	[138]
Geopolímero de metacaolín		45,1	[145]
Geopolímero de cascarilla de arroz / metacaolín	Cs(I)	50,8	[140]
Geopolímero a base de cenizas volantes/escorias		15,24	[26]
Geopolímero de cenizas volantes	Sr(II)	85,68	[141]
Geopolímero de cenizas volantes	Co(II)	58,76	[141]
Geopolímero a base de escoria modificado con bario (Ba-BFS-GP)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	91,1	[143]
Geopolímero de metacaolín	Ca(II)	24,0	[133]
Geopolímero de caolín		76,34	[144]
Geopolímero de caolín	Mg(II)	39,68	[144]

# 5 ADSORCIÓN DE FOSFATO A PARTIR DE DISTINTOS ADSORBENTES

## 5.1 Adsorción de fosfato mediante bentonita

La bentonita es uno de los minerales más estudiados para eliminar fosfato en fase acuosa. Sin embargo, aunque la bentonita tiene una excelente afinidad con los cationes debido a su alta capacidad de intercambio catiónico, tiene un bajo rendimiento de adsorción para aniones como el fosfato. Por tanto, para conseguir una mejora de su capacidad de adsorción, eficiencia de separación y viabilidad del proceso, se lleva a cabo una serie de modificaciones en la bentonita, como las mostradas a continuación [4].

### 5.1.1 Adsorción de fosfato mediante bentonita activada con sodio, modificada con aluminio y estabilizada con alginato de calcio (Al-NaBT-CA)

Algunos autores [146] han estudiado la modificación de la bentonita con aluminio para mejorar la capacidad de intercambio catiónico y la eficiencia de la bentonita con aluminio. Para ello, se hizo una primera activación de la bentonita con una solución de 1 M de NaCl. Siendo esta muestra lavada con agua ultrapura para eliminar el residuo de cloruro.

A continuación, la muestra de bentonita activada con NaCl (NaBT), se modificó con una solución de aluminio preparada con una relación molar  $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$  de 2,4. Se obtuvo una muestra de bentonita de  $\text{Na}^+$  modificada con aluminio (Al-NaBT).

Finalmente, se prepararon perlas de Al-NaBT atrapadas en alginato de Ca, siendo el alginato de calcio (CA) un material de estabilización no tóxico, biodegradable y de bajo costo [146]. La tecnología de estabilización es un método prometedor para obtener una buena eficiencia de separación de polvo de bentonita durante el proceso de tratamiento de aguas residuales [147].

Las perlas de Al-NaBT atrapadas en alginato de Ca se prepararon de acuerdo con estudios previos [148], [149]. Para ello, se utilizó alginato de sodio y cloruro de calcio como vehículo de atrapamiento y agente de reticulación, respectivamente. Brevemente, se añadieron 3 g de Al-NaBT a 50 ml de solución de alginato de sodio al 2% (p/v) y se homogenizó. Esta mezcla se añadió a una solución de cloruro de calcio al 3% (p/v), formándose finalmente perlas de Al-NaBT atrapadas en alginato de Ca (Al-NaBT-CA) con un diámetro de aproximadamente 3,0 mm [146].

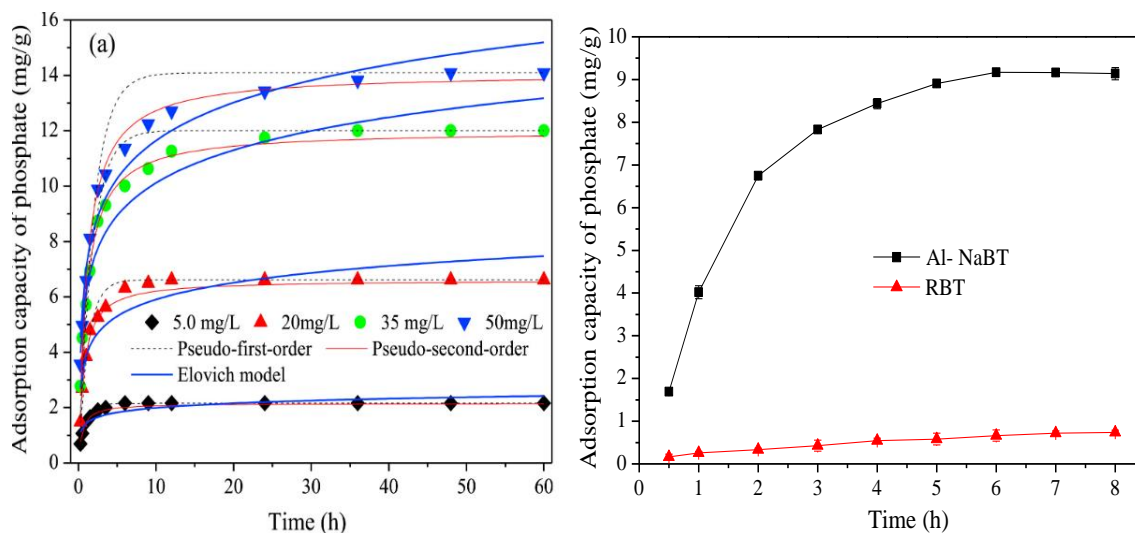
El Al-NaBT en polvo y las perlas Al-NaBT-CA se caracterizaron midiendo la porosidad y la superficie específica usando isotermas de adsorción/desorción de  $\text{N}_2$  mediante el método BET. Se observó una gran cantidad de mesoporos en ambos adsorbentes. El volumen total de poros de las perlas de Al-NaBT-CA fue de  $0,04\text{cm}^3/\text{g}$  y su superficie específica fue de  $17,01\text{ m}^2/\text{g}$ . Sin embargo, el Al-NaBT en polvo presentó un volumen total de poros de  $0,15\text{ cm}^3/\text{g}$  y una superficie específica de  $113,59\text{ m}^2/\text{g}$ . Estos resultados sugirieron que la estabilización con alginato de Ca redujo el área superficial de la bentonita cruda [146].

Estos autores estudiaron el equilibrio de la adsorción en función del pH inicial y de la concentración inicial de fosfato. La eliminación de fosfato usando las perlas de Al-NaBT-CA mostró a un pH inicial de 1, siendo el  $\text{H}_3\text{PO}_4$  la especie dominante (>90%). A medida que el pH se incrementó de 1 a 2, el rendimiento de eliminación de fosfato aumentó como consecuencia del aumento de la abundancia de iones  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , lo que sugiere que  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  podría haber aumentado la afinidad por el adsorbente en comparación con el  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Finalmente, cuando el pH inicial fue de 3, se logró la mayor tasa de eliminación de fosfato mediante perlas de Al-NaBT-CA (98,46 %). Por otro lado, la cantidad de fosfato eliminada del agua residual por perlas de Al-NaBT-CA, aumentó a medida que aumenta la concentración inicial de fosfato. Por tanto, estos resultados sugieren que las perlas de Al-NaBT-CA son adecuadas para la eliminación de fosfato del agua residual a altas concentraciones y aun pH inicial de 3 [146].

En este estudio también se evaluó la capacidad de adsorción de fosfato usando perlas de Al-NaBT-CA, Al-NaBT en perlas y RBT (bentonita cruda) para una concentración de 20 mg/L de fosfato, y fue de 6,61, 9,16 y 0,74 mg/g de fosfato, respectivamente, las cuales se pueden observar en la Figura 5.1. Estos resultados indicaron que las perlas Al-NaBT-CA proporcionan una mayor afinidad por el fosfato que el RBT, mientras que Al-NaBT proporciona una mayor afinidad por el fosfato que las perlas Al-NaBT-CA. Esta capacidad reducida de adsorción de fosfato de las perlas pudo deberse a la reducción en el área de superficie específica que ocurrió después del atrapamiento en alginato de calcio (de 113,59 m<sup>2</sup>/g a 17,01 m<sup>2</sup>/g) [146].

En cuanto a los valores de eficiencia de eliminación de fosfato mediante perlas de Al-NaBT-CA, polvo de Al-NaBT y RBT fueron de 91.51 %, 91.82 % y 7.36%, respectivamente. Estos hallazgos sugirieron que una gran cantidad de Ca<sup>2+</sup> en el alginato de Ca no promovió la adsorción de fosfato, porque el CaCl<sub>2</sub> actuó como agente de reticulación para las perlas y no como un modificador de la bentonita. Sin embargo, la cantidad máxima de fosfato adsorbido por las perlas de Al-NaBT-CA fue similar al valor obtenido mediante el polvo de Al-NaBT.

Además, en comparación con el polvo de Al-NaBT, las perlas de bentonita atrapadas en alginato de Ca fueron más fáciles de separar después de la adsorción debido a su buena resistencia mecánica (100%). Estas perlas que contienen fosfato abundante podrían devolverse al suelo directamente como fertilizante agrícola o una enmienda del suelo debido a su rentabilidad y rendimiento respetuoso con el suelo. Por lo tanto, las perlas de Al-NaBT-CA utilizadas para la remediación de aguas residuales contaminadas por fosfato podrían emplearse fácilmente como fertilizante de tierras de cultivo [146].



**Figura 5.1** Capacidad de adsorción usando Al-NaBT-Ca (a), Al-NaBT y RBT (b) [146].

La cinética de adsorción también fue estudiada. El tiempo de equilibrio se extendió a medida que la concentración de fosfato se incrementó de 5 a 50 mg/L, como se ha podido observar en la Figura 5.1.(a). Los tiempos de equilibrio para las concentraciones iniciales de fosfato de 5, 20, 35 y 50 mg/L fueron 6h, 12h, 36h y 48h, respectivamente.

Como se ha observado en la Figura 5.1.(a) la adsorción de fosfato por las perlas de Al-NaBT-CA se produjo en un proceso de adsorción de múltiples etapas. La primera etapa fue la adsorción de superficie instantánea, la segunda etapa fue la adsorción lenta de fosfato, y la tercera etapa abarcó la adsorción de fosfato en equilibrio final [146].

Para caracterizar el proceso de adsorción, los datos de adsorción de fosfato de las perlas Al-NaBT-CA se ajustaron utilizando modelos cinéticos de pseudo-primer orden, cinética de pseudo-segundo orden, cinética Elovich y difusión intrapartículas.

El coeficiente de correlación ( $R^2$ ) obtenido para el modelo cinético de pseudo-segundo orden ( $R^2 = 0,98-0,99$ ) fue mayor que el obtenido para la cinética de pseudo-primer orden ( $R^2 = 0,88-0,97$ ) y modelos cinéticos de Elovich ( $R^2 = 0,75-0,95$ ). Además la capacidad de adsorción ( $q_e = 2,14 - 13,84$  mg/g) adquirida en el modelo



cinético de pseudo-segundo orden fue similar a la obtenida experimentalmente ( $q_e=2,16 - 14,09$  mg/g). Por lo tanto, el modelo cinético de pseudo-segundo orden se ajustaba mejor al proceso de adsorción de fosfato por perlas atrapadas en alginato de Ca (Al-NaBT-CA), en comparación con los modelos cinéticos de pseudo-primer orden y Elovich cinético.

Por otro lado los valores de  $R^2$  obtenidos con el modelo intrapartículas mostró un coeficiente de correlación cercano a uno ( $R^2 = 0,98-1,0$ ). Estos resultados indican que la tasa de adsorción de fosfato de las perlas de Al-NaBT-CA se controló principalmente por difusión intrapartícula en las condiciones experimentales utilizadas [146].

Se investigaron las isotermas de adsorción de las perlas Al-NaBT-CA para varias concentraciones iniciales de fosfato (5, 20, 35 y 50 mg / L) a diferentes temperaturas, utilizando los modelos de isoterma de Langmuir y Freundlich.

El coeficiente de correlación ( $R^2$ ) obtenido en los modelos de Langmuir y Freundlich a diferentes temperaturas (20°C, 30°C y 40°C) fueron 0,94-0,97 y 0,91-0,94, respectivamente. Estos resultados mostrarán que el modelo Langmuir se ajusta mejor a los datos de adsorción en comparación con el modelo de Freundlich. Además, la capacidad de adsorción máxima obtenida usando los modelos de Langmuir y Freundlich aumentó a medida que la temperatura aumentó de 20 a 40 °C, lo que sugirió que la temperatura de operación tuvo un efecto significativo sobre la adsorción de fosfato [146].

En la tabla 5.1. se puede observar un resumen de los parámetros obtenidos en este estudio.

**Tabla 5.1. Resumen de parámetros obtenidos con los adsorbentes Al-NaBT-CA, Al-NaBT y RBT [146].**

Parámetros	Adsorbente		
	Al-NaBT-CA	Al-NaBT	RBT (Bentonita cruda)
Área de superficie específica (m <sup>2</sup> /g)	17,01	113,59	-
Volumen total de poros (cm <sup>3</sup> /g)	0,04	0,15	-
Tamaño medio de poro (nm)	13,41	8,11	-
pH inicial	3	No se observa	-
Concentración inicial de fosfato	↑ Capacidad de adsorción, cuando ↑ [fosfato] inicial	-	-
Capacidad de adsorción (mg/g) para una concentración inicial de fosfato de 20 mg/L.	6,61	9,16	0,74
Cinética de adsorción	Modelo cinético pseudo-segundo orden	-	-
Isoterma de adsorción	Langmuir		

### 5.1.2 Adsorción de fosfato mediante bentonita pretratada con $\text{Na}^+$ y $\text{Ca}^{2+}$ y modificada con circonio.

En algunos estudios [150, 151], se ha evaluado la modificación de bentonita cruda con circonio, pero no hay estudios sobre el papel del pretratamiento de bentonita con  $\text{Na}^+$  y  $\text{Ca}^{2+}$  y modificación con circonio en la adsorción de fosfato, por ello se ha querido investigar sobre la influencia del pretratamiento con  $\text{Na}^+$  y  $\text{Ca}^{2+}$  en la bentonita modificada con circonio [34]. En los últimos años, el uso de materiales que contienen circonio como adsorbentes para eliminar fosfatos de las aguas residuales ha traído una gran atención entre los investigadores, ya que el óxido de circonio hidratado (HZO) no es tóxico, es ecológico, no se disuelve en agua y muestra una alta capacidad de adsorción de fosfato a través del intercambio de ligandos [152, 153].

En el estudio [34], la bentonita fue pretrada con 1 mol/L de NaOH (o con solución de  $\text{CaCl}_2$ ), en una proporción sólido/líquido de 100 g/L. A continuación la bentonita pretratada con NaCl o pretratada con  $\text{CaCl}_2$  se mezcló con  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ , solución con una concentración de 100 g/L en una relación sólido/líquido de 200g/L [34]. Después de la bentonita pretratada con NaCl o  $\text{CaCl}_2$  y mezclada con circonio, ZrNaBT y ZrCaBT, respectivamente, el valor del pH de la solución se ajustó a 10,0 usando una solución de 1 mol/L de NaOH, separando el sólido por centrifugación y lavándolo con agua desionizada [34].

Finalmente también se preparó una muestra de bentonita modificada con circonio, ZrRBT, la cual se preparó mediante el mismo procedimiento pero sin el pretratamiento de bentonita cruda con solución de NaCl o  $\text{CaCl}_2$  [34].

Tras un estudio de porosidad y de superficie específica usando la metodología BET se observó que los materiales ZrRBT, ZrNaBT y ZrCaBT, tenían tanto microporos como mesoporos [34].

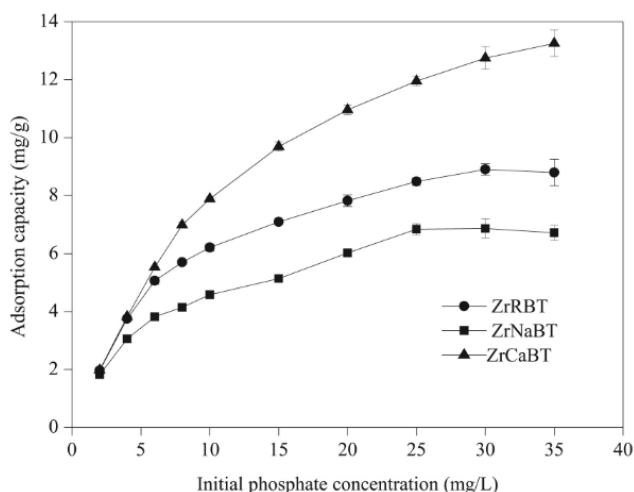
La superficie específica fue de 108, 88 y 108  $\text{m}^2/\text{g}$  para ZrRBT, ZrNaBT y ZrCaBT, respectivamente. Así como unos volúmenes totales de poros de 0,1134, 0,0979 y 0,1163  $\text{cm}^3/\text{g}$  para ZrRBT, ZrNaBT y ZrCaBT, respectivamente. Se pudo observar que la superficie específica y el volumen total de poro para ZrNaBT fueron menores que para ZrRBT, lo que indica que el pretratamiento de bentonita cruda con NaCl durante el proceso de preparación de ZrNaBT puede resultar una disminución de su área superficial específica y volumen total de poros. Sin embargo, si se compara ZrCaBT con ZrRBT, sugirieron que el pretratamiento de bentonita cruda con  $\text{CaCl}_2$  no conduce a cambio en el área superficial específica y volumen total de poros [34].

Se realizó un estudio sobre el efecto del pH de la solución inicial en la adsorción de fosfato en ZrRBT, ZrNaBT y ZrCaBT, respectivamente. Se demostró que en ambas mezclas, la máxima adsorción de fosfato se produjo a una solución de pH inicial de 4. Cuando el pH inicial de la solución aumento de 4 a 11, las capacidades de adsorción para en ZrRBT, ZrNaBT y ZrCaBT, respectivamente, disminuyeron gradualmente. Como la solución de pH inicial aumentó de 4 a 11, el contenido de las especies  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  disminuirá, pero el contenido de especies  $\text{HPO}_4^{2-}$  aumentará, resultando una mayor capacidad de adsorción de fosfato mediante especies  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ . Por lo que se demostró que las especies  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  presentaban una mayor afinidad por el adsorbente.

También se demostró que ZrCaBT tenía el mejor rendimiento de adsorción para fosfato a diferentes valores de pH, seguido de ZrRBT y finalmente de ZrNaBT [34].

Las capacidades de adsorción de fosfato para ZrRBT, ZrNaBT y ZrCaBT aumentaron a medida que aumentaba la concentración inicial de fosfato, hasta alcanzar un valor máximo. Esto se debe a que una mayor concentración de fosfato puede proporcionar una mayor fuerza impulsora para superar la resistencia de transferencia de masa en la interfaz del sólido y la fase acuosa. Además se mostró que ZrCaBT exhibe la mejor capacidad de adsorción para fosfato, seguido de ZrRBT y finalmente de ZrNaBT [34].

En el equilibrio, la capacidad de adsorción de fosfato usando ZrRBT, ZrNaBT y ZrCaBT para una concentración de 20 mg/L de fosfato como en el experimento anterior, se puede observar en la Figura 5.2. fue de 8,50, 6,50 y 12,50 mg/g de fosfato, respectivamente. Estos resultados indicaron que ZrCaBT tiene la mejor capacidad de adsorción de fosfato, seguido de ZrRBT, y finalmente ZrNaBT. Esto sugiere que el pretratamiento de bentonita con  $\text{Na}^+$  reduce la capacidad de adsorción de fosfato para ZrBT, mientras que el pretratamiento de bentonita con  $\text{Ca}^{2+}$  aumenta la capacidad de adsorción de fosfato para ZrBT. Esto pudo deberse a que el pretratamiento de bentonita con  $\text{Na}^+$  presentaba una menor área superficial y una menor cantidad de  $\text{Ca}^{2+}$  intercambiable [34].



**Figura 5.2. Capacidad de adsorción para un rango de concentración de fosfato inicial, mediante ZrRBT, ZrNaBT y ZrCaBT [34].**

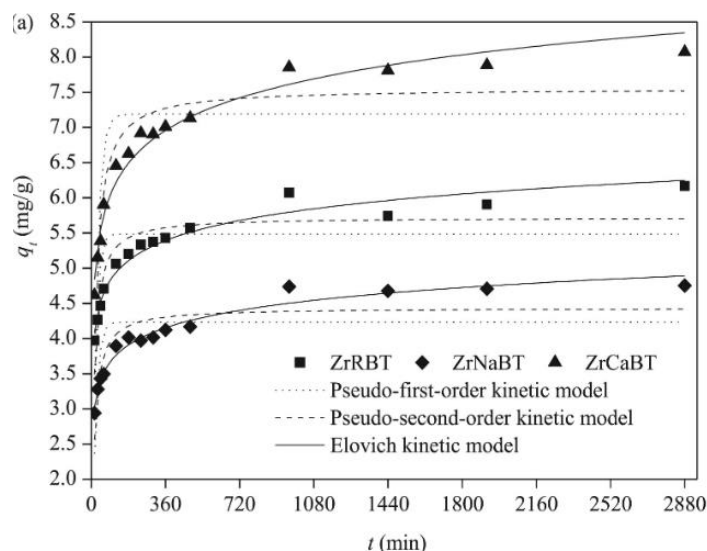
En relación a la cinética, para los tres ZrBT, la capacidad de adsorción aumentó rápidamente con el aumento del tiempo de reacción, las tres curvas cinéticas exhibieron una tendencia similar, alcanzando ambas un tiempo de equilibrio de 24 h.

La adsorción se produjo en un proceso de múltiples etapas como se puede observar en la Figura 5.3. La etapa inicial fue adsorción rápida, en la segunda etapa tras el aumento de la capacidad de adsorción al aumentar el tiempo de reacción se hizo más lento como resultado de la disminución de los sitios activos de adsorción libre, y finalmente la adsorción alcanzó un equilibrio. Además, la capacidad de adsorción de fosfato al mismo tiempo de reacción disminuyó en el orden de  $ZrCaBT > ZrRBT > ZrNaBT$ . Este fenómeno indica que ZrCaBT tiene una mayor afinidad hacia el fosfato que ZrRBT, mientras que ZrRBT exhibe una mayor afinidad hacia el fosfato que ZrNaBT [34].

Con el fin de obtener información sobre la adsorción del mecanismo, así como para determinar la velocidad de adsorción, se aplicaron los modelos de difusión de pseudo primer orden, pseudo segundo orden, Elovich e intrapartículas para analizar los datos cinéticos

Como resultado se encontró que el modelo de Elovich ( $R^2 = 0,956-0,969$ ) dió el mejor ajuste a los datos cinéticos, seguido por el modelo de pseudo-segundo orden ( $R^2 = 0,779-0,865$ ) y finalmente el modelo de pseudo primer orden ( $R^2 = 0,489-0,603$ ). Además la capacidad de adsorción adquirida en el modelo de Elovich fue similar a la obtenida experimentalmente.

Por otro lado, el modelo intrapartícula mostró un coeficiente de correlación  $R^2$  de (0,956, 0,968 y 0,969) para ZrRBT, ZrNaBT y ZrCaBT, respectivamente. Además sus valores de C fueron mayores que cero, por lo que el proceso de adsorción se rige por la combinación de difusión intrapartícula y difusión de película [34].



**Figura 5.3. Adsorción de fosfato en función del tiempo de contacto mediante ZrRBT, ZrNaBT, ZrCaBT [34].**

Las isotermas de adsorción para los diferentes ZrBT fueron examinados cambiando la concentración inicial de fosforo en un rango de 2 y 35 mg/L. Estos se analizaron adicionalmente mediante el análisis lineal de Langmuir y Freundlich.

Los coeficientes de correlación ( $R^2$ ) obtenido en ambos modelos para los diferentes ZrBT fueron mayores a 0,970, por lo que los se podría describir por cualquiera de los dos modelos. Sin embargo las capacidades máximas de adsorción de fosfato para ZrRBT, ZrNaBT y ZrCaBT predichas por la ecuación de Langmuir fueron básicamente similares a los datos experimentales. Por lo que se demostró que es confiable predecir la saturación monocapa de adsorción utilizando el modelo de isoterma de Langmuir. Presentando ZrCaBT una capacidad de adsorción de monocapa de fosfato de mayor saturación, seguido de ZrRBT y finalmente de ZrNaBT [34].

En la tabla 5.2. se puede observar un resumen de los parámetros obtenidos en este estudio.

**Tabla 5.2. Resumen de parámetros obtenidos con los adsorbentes ZrRBT, ZrNaBT, ZrCaBT [34].**

Parámetros	Adsorbente		
	ZrRBT	ZrNaBT	ZrCaBT
Área de superficie específica ( $m^2/g$ )	108,022	88,607	108,449
Volumen total de poros ( $cm^3/g$ )	0,1134	0,0979	0,1163
Tamaño medio de poro (nm)	-	-	-
pH inicial	4	4	4
Concentración inicial de fosfato	↑ Capacidad de adsorción, cuando ↑ [fosfato] inicial	↑ Capacidad de adsorción, cuando ↑ [fosfato] inicial	↑ Capacidad de adsorción, cuando ↑ [fosfato] inicial
Capacidad de adsorción (mg/g) para una concentración inicial de fosfato de 20 mg/L.	8,50	6,50	12,5
Cinética de adsorción	Modelo cinético de Elovich	Modelo cinético de Elovich	Modelo cinético de Elovich
Isoterma de adsorción	Isoterma de Langmuir	Isoterma de Langmuir	Isoterma de Langmuir

### 5.1.3 Adsorción de iones fosfato mediante el uso de bentonita modificada con hidróxido de magnesio

En otros estudios se evaluó la modificación de la bentonita con hidróxido de magnesio, porque el catión magnesio tiene una mayor afinidad por el fosfato [46, 153], que los cationes  $Fe^{3+}$  o  $Al^{3+}$ .

Se sumergieron 10 g de bentonita cruda en 150 ml de hidróxido de magnesio 2,0 M. El polvo obtenido se enjuaga con solución acuosa de HCl 0,01 M para eliminar el exceso de  $Mg(OH)_2$  precipitado en la superficie externa de la bentonita y se lavó adicionalmente con agua desionizada.

Tras un análisis de la superficie BET se obtuvieron los siguientes resultados: superficie específica para la bentonita cruda y la bentonita modificada fue de 33,52 y 51,72  $m^2/g$ , respectivamente. Por lo que se pudo observar que el pretratamiento de bentonita cruda con hidróxido de magnesio aumentaba la superficie específica, debido a la eliminación de impurezas inorgánicas por la interacción de  $Mg(OH)_2$  [46].

La adsorción de fosfato por bentonita cruda y modificada se investigó en el rango de pH 4-9. La eficiencia de adsorción de la bentonita modificada aumentó gradualmente en el rango de pH de 4-7 y alcanzó un valor máximo cuando el valor de pH era de 7, lo cual se puede observar en la Figura 4.4. A valores de pH superiores a 8, la superficie de la bentonita modificada se cargó negativamente, por lo que la adsorción de fosfato cae drásticamente.

Aunque el aumento de la eficiencia de adsorción en esta región fue muy pronunciado para la bentonita modificada, dicho incremento no se observó para la bentonita cruda. La eficiencia de adsorción de la bentonita cruda cambió muy poco dentro del rango de pH de 4-6 y disminuyó en soluciones con valores de pH más altos. Esto es debido a que con el aumento del pH, las cargas negativas en la superficie de la bentonita cruda hicieron una repulsión electrostática entre iones fosfatos con  $SiO_2$  que se había formado a un pH alto. Pero en pH ácido, la superficie está cargada positivamente debido a alto radio hidratado, que hizo atracción electrostática con iones  $PO_4^{3-}$  [46].

Finalmente se pudo observar en la Figura 5.4. que la bentonita modificada presentaba una mayor capacidad de adsorción que la bentonita cruda [46].

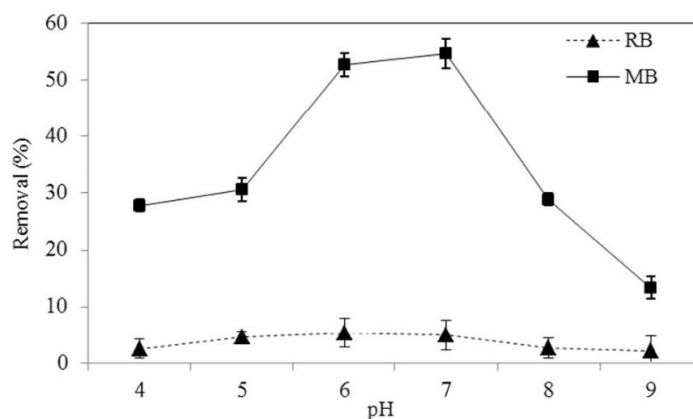


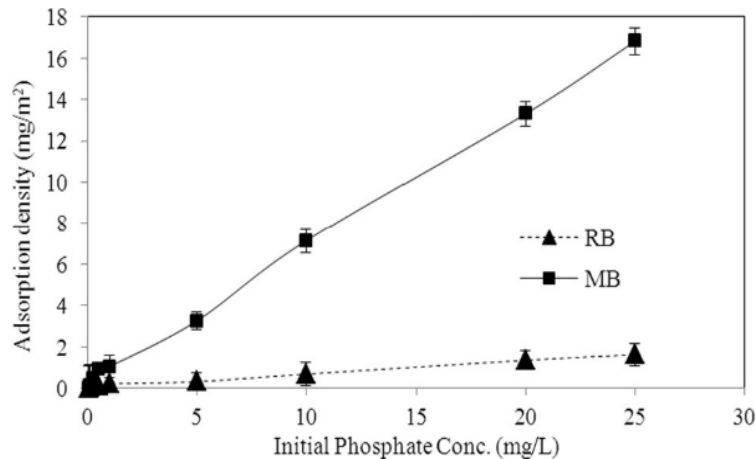
Figura 5.4. Efecto del pH sobre la adsorción de fosfato con bentonita modificada (MB) y bentonita cruda (RB) [46].

La eliminación de iones de fosfato en los adsorbentes en función de sus concentraciones se investigó a temperatura constante de 45°C variando la concentración inicial de fosfato de 0,05 a 25 mg/L.

Las capacidades de adsorción de fosfato para bentonita cruda y bentonita modificada aumentaron a medida que aumentaba la concentración inicial de fosfato. Para una concentración de fosfato de 20 mg/L la capacidad máxima adsorbida mediante la bentonita modificada fue mayor que mediante la bentonita cruda. Por lo que la bentonita modificada presenta una mayor capacidad de adsorción [46].

Los valores de eficiencia de eliminación de fosfato para una concentración de 20 mg/L fueron de 5,44% en la bentonita cruda y 54,42 % en la bentonita modificada, respectivamente. Así su densidad de adsorción de fosfato fue de 1,62  $mg/m^2$  mediante la bentonita cruda (RB) y 14,33  $mg/m^2$  mediante la bentonita modificada con hidróxido de magnesio (MB). En la Figura 5.5. se puede observar que la bentonita cruda presentó una

mayor capacidad de adsorción. Por lo que la bentonita modificada tuvo un efecto significativo sobre la eficiencia de eliminación del fosfato [46].



**Figura 5.5. Capacidad de adsorción para un rango de concentración de fosfato inicial, mediante bentonita cruda y bentonita modificada con  $Mg(OH)_2$  [46].**

En relación a la cinética de adsorción, el estudio de la eficiencia de adsorción de fosfato con el tiempo en la bentonita cruda y modificada mostró, que aumentaba con el aumento del tiempo de contacto. En la cual una gran parte de los iones fosfato se adsorbían en bentonita cruda en unos pocos minutos (20 minutos), mientras que la bentonita modificada alcanzó el equilibrio casi al final de 2 h.

Además la adsorción de fosfato al principio fue aproximadamente 2,3 veces mayor para la bentonita modificada que para bentonita cruda. Sin embargo, al final del experimento, la capacidad de adsorción de la bentonita modificada alcanzó un valor cinco veces mayor que la bentonita cruda [46].

Las isotermas de adsorción describieron la distribución de iones fosfato en la bentonita cruda y bentonita modificada en equilibrio. El equilibrio de adsorción de iones fosfato fue estudiado por la isoterma de adsorción de Freundlich y Langmuir. Por lo tanto las isotermas de adsorción para bentonita cruda y bentonita modificada fueron examinados para un rango de concentración inicial de fosforo de 0,05 a 25 mg/L y un rango de temperatura de 25 a 45 °C.

En general, el modelo de isoterma de Langmuir tuvo un coeficiente de regresión ( $R^2$ ) más alto en comparación con el modelo de isoterma de Freundlich. Por lo que se sugirió que la adsorción de fosfato era potencialmente monocapa, es decir seguía el modelo de isoterma de Langmuir, presentando la bentonita modificada una capacidad de adsorción mayor a la bentonita cruda [46].

En la tabla 5.3. se puede observar un resumen de los parámetros obtenidos en este estudio.

**Tabla 5.3. Resumen de parámetros obtenidos con los adsorbentes bentonita cruda y bentonita modificada con hidróxido de magnesio [46].**

Parámetros	Adsorbente	
	Bentontia cruda	Bentonita modificada con hidróxido de magnesio
Área de superficie específica (m <sup>2</sup> /g)	33,52	51,72
Volumen total de poros (cm <sup>3</sup> /g)	-	-
Tamaño medio de poro (nm)	-	-
pH inicial	No se observa	7
Concentración inicial de fosfato	↑ Capacidad de adsorción, cuando ↑ [fosfato] inicial	↑ Capacidad de adsorción, cuando ↑ [fosfato] inicial
Capacidad de adsorción (%)	5,44	54,42 o 14,33
Densidad de adsorción mg/m <sup>2</sup> para una concentración de fosfato de 20 mg/L	1,62	14,33
Cinética de adsorción	-	-
Isoterma de adsorción	-	Isoterma de Langmuir

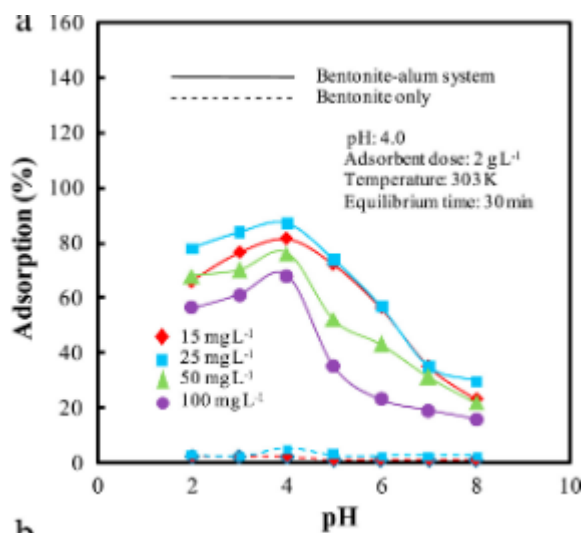
#### 5.1.4 Adsorción de fosfato usando como adsorbente bentonita-alumbre.

Muchos autores informaron de la eliminación efectiva de especies de fosfato por bentonitas modificadas [154, 154, 155, 156], estos autores observaron que aproximadamente el 80 % de las especies de fosfato se eliminaron para un periodo de tiempo de contacto de 1 h. Por lo que se propuso un nuevo sistema de adsorción de fosfato con una mezcla de bentonita y alumbre. Se realizaron varios experimentos con diferentes cantidades de alumbre. A medida que aumentaba la concentración de alumbre, la adsorción de fosfato sobre la bentonita aumentaba, alcanzando la etapa de equilibrio a una dosis de alumbre de 0,029 g [4].

La superficie específica de la bentonita con alumbre fue de 11,89 m<sup>2</sup>/g, calculada por adsorción/desorción de nitrógeno. El diámetro promedio de poro fue de 21,33 nm, por lo que estaba formado por microporos [4].

Para distintas concentraciones de fosfato variables (15-100 mg/L) se ajustó el pH de 2,0-8,0 usando 0,1 g de bentonita y 0,029 g de alumbre en 50 ml de solución de fosfato. En la Figura 5.6. se observó que la adsorción aumentaba bruscamente a medida que el pH aumentaba, alcanzando la máxima capacidad de adsorción para un pH de 4. Para este pH se obtuvo que para una concentración de 15 y 25 mg/L de fosfato, se eliminó el 98,5 y 99,3% de fosfato.

A pH 4, los iones fosfato se encontraban como H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> y los de aluminio como Al<sup>3+</sup> y Al (OH)<sup>2+</sup>, presentando estas especies una mayor afinidad por el adsorbente [4].



**Figura 5.6. Efecto del pH inicial sobre la adsorción de fosfato con bentonita-alumbre adsorbente [4].**

La capacidad de adsorción de fosfato aumentó a medida que aumentaba la concentración inicial de fosfato. Este aumento en la cantidad de adsorción con respecto a la concentración inicial de especies de fosfato, pudo deberse a que la relación de sitios activos de adsorción disponibles y la de los moles iniciales de especies de fosfatos era alta, a concentraciones iniciales altas [4].

La máxima capacidad de adsorción del sistema bentonita-alumbre fue de 11,52 mg/g, para una concentración inicial de 20 mg/L de fosfato [4].

La adsorción de fosfato en el sistema bentonita-alumbre, se llevaron a cabo varios experimentos para un rango de concentración de fosfato de (10-200 mg/L) a pH 4, alcanzando ambos la etapa de equilibrio a los 30 min.

La cinética de adsorción de especies de fosfato en bentonita en presencia de alumbre se evaluó utilizando diferentes expresiones cinéticas como la de pseudo primer orden, pseudo segundo orden, modelo de Elovich y difusión intrapartícula [4].

Los valores de regresión de la cinética de pseudo-segundo orden presentaron valores extremadamente altos, además el valor obtenido de la cantidad adsorbida de especies de fosfato en la etapa de equilibrio fueron similares a los experimentales y el coeficiente de regresión fue  $>0.99$ , lo que indica que este modelo fue útil para predecir este experimento.

Finalmente el modelo intrapartícula fue ligeramente multilíneo, lo que indicó no solo la difusión intrapartícula sino también una transferencia de masa externa [4].

Se analizaron las isotermas de adsorción mediante los modelos de isotermas de Langmuir y Freundlich. Estos estudios se realizaron para un rango de concentración inicial de fosfato de 10-250 mg/L, a unas condiciones óptimas de pH 4 y tiempo de contacto de 30 min.

La isoterma de Langmuir presentó un mejor ajuste que la isoterma de Freundlich, ya que el modelo de Langmuir presentó un coeficiente de regresión (0,952, 0,974, 0,911, 0,992) mayor a al modelo de Freundlich (0,952, 0,931, 0,776, 0,962) para las temperaturas de 283, 293, 303 y 313 K. Como resultado el adsorbente bentonita-alumbre siguió el modelo de Langmuir, presentando una adsorción de monocapa para el fosfato [4].

En la tabla 5.4. se puede observar un resumen de los parámetros obtenidos en este estudio



**Tabla 5.4. Resumen de parámetros obtenidos con el adsorbente Bentonita-alumbre [4].**

Parámetros	Adsorbente
	Bentonita-alumbre
Área de superficie específica (m <sup>2</sup> /g)	11,89
Volumen total de poros (cm <sup>3</sup> /g)	-
Tamaño medio de poro (nm)	21,3
pH inicial	4
Concentración inicial de fosfato	↑ Capacidad de adsorción, cuando ↑ [fosfato] inicial
Capacidad de adsorción (mg/g) para una concentración de fosfato de 20 mg/L	11,52
Cinética de adsorción	Modelo cinético pseudo-segundo orden
Isoterma de adsorción	Isoterma de Langmuir

## 5.2 Adsorción de fosfato mediante cenizas volantes

### 5.2.1 Adsorción de fosfato por cenizas volantes y palygorskita modificadas con ácido en solución acuosa.

Las cenizas también han sido estudiadas como material adsorbente de fosfato. En algunos estudios [157] se utilizaron cenizas volantes de clase F (FA, ceniza volante con un contenido >20% de CaO) y palygorskita. La palygorskita, es un mineral de silicato de aluminio disponible en capas de origen natural cuya fórmula es  $(\text{Pal}, (\text{Mg}, \text{Al})_5 (\text{Si}, \text{Al})_8 \text{O}_{20} (\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O})$ , el cual fue ampliamente utilizado en catalizadores [158] y adsorbentes [159].

Estos dos materiales, es decir, cenizas volantes y palygorskita fueron acidificados con tres tipos de solución ácida, incluyendo  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2 mol/L), HCl (2 mol/L) y una mezcla de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - HCl (1 mol/L de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 1 mol/L de HCl). Pero tanto las cenizas volantes, como la palygorskita presentaron una mayor adsorción de fosfato (para una concentración inicial de fosfato de 10 mg/L) cuando fue modificada con una mezcla de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - HCl (1 mol/L de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 1 mol/L de HCl). Por tanto, finalmente se decidió acidificar estos materiales con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -HCl para realizar el experimento. El objetivo de acidificar las cenizas volantes era disolver las partículas esféricas silíceas amorfas que se encontraban en la cenizas y que limitaba la adsorción de fosfato [157].

Para 10 mg/L de solución de fosfato a 298 K, las especies que se observaron fueron  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  y  $\text{HPO}_4^{2-}$ , respectivamente, para  $\text{pH} < 2,15$ ,  $2,15 < \text{pH} < 7,2$  y  $7,2 < \text{pH} < 12,3$ , de acuerdo con la Figura 5.7. Cuando el pH fue de 5,5 se logró la mayor tasa de adsorción de fosfato, presentando las cenizas volantes una mayor capacidad de adsorción que palygorskita [157].

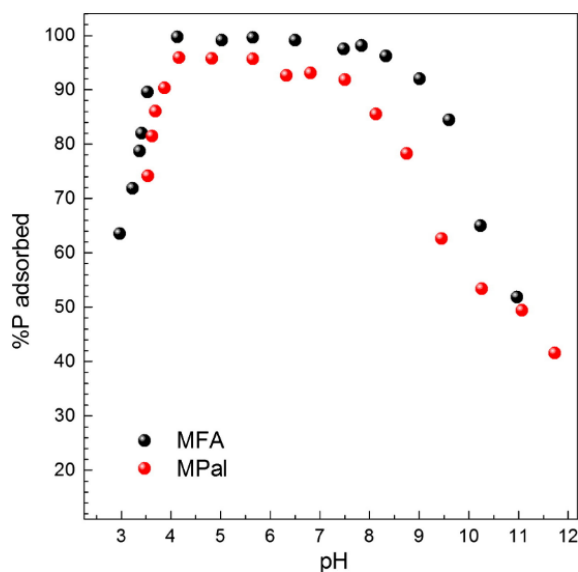


Figura 5.7. Adsorción de fosfato en función del pH inicial [157].

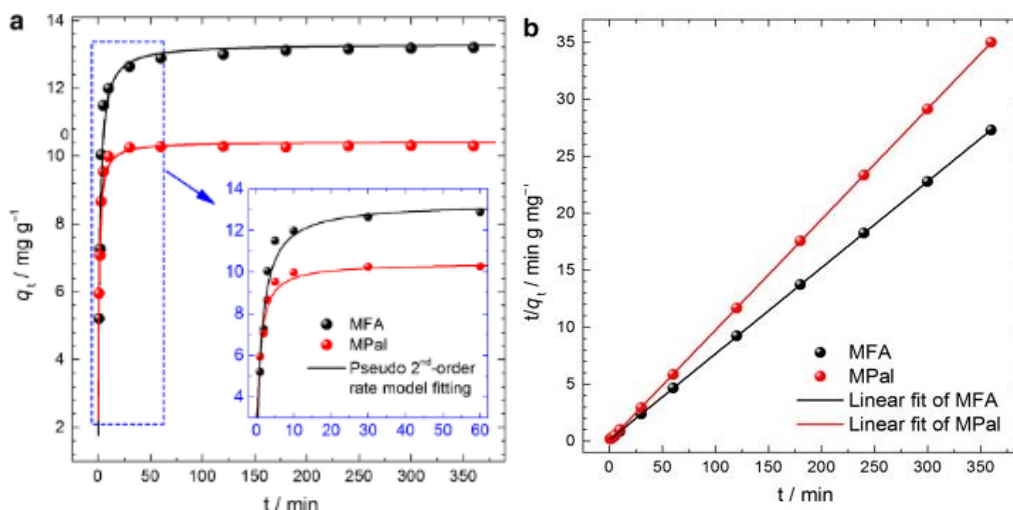
Esta observación está de acuerdo con otros informes que muestran que la adsorción de fosfato es más eficiente en el rango de pH ácido que en el rango de pH alcalino [160, 161].

La cantidad de fosfato eliminada tanto por cenizas volantes como palygorskita, aumentó a medida que aumenta la concentración inicial de fosfato [157].

La capacidad de adsorción de fosfato usando MFA (cenizas volantes modificadas) y MPal (palygorskita modificada) para una concentración de fosfato variable de 5-30 mg/L fue de 13,3 mg/g para MFA y 10,5 mg/g para MPal respectivamente [157]. Por tanto, las cenizas volantes presentaron una mayor adsorción de fosfato [157].

Las curvas cinéticas de adsorción de fosfato por MFA y MPal se presentan en la Figura 5.8. Para una concentración de fosfato de 10 mg/L y 2 g/L de adsorbente el proceso de adsorción aparentemente se puede dividir en dos etapas: una etapa de adsorción rápida inicial en la que se adsorbió más del 90 % de fosfato en los primeros 10 min y una etapa de adsorción lenta que duro aproximadamente 60 minutos para alcanzar un

estado de equilibrio.



**Figura 5.8. Curvas de cinéticas de adsorción de fosfato en MFA y MPa [157].**

Los datos cinéticos de adsorción mostraron un buen ajuste mediante el modelo de pseudo –segundo orden como lo indican los altos coeficientes de correlación ( $R^2 > 0,99$ ) obtenidos tanto para MFA y MPa [157].

Las isotermas de adsorción se realizaron para varias concentraciones de fosfato (5-30 mg/L) a diferentes temperaturas. Los resultados de ajuste mostraron un mejor ajuste con el modelo de adsorción de Langmuir ( $R^2 > 0,99$ ), en lugar del modelo de Freundlich, tanto para MFA, como para MPa. Lo que sugirió que la adsorción de fosfato se produjo en una monocapa.

Las capacidades máximas de adsorción de fosfato a 298 K calculado por la ecuación de Langmuir fueron de 13,3 mg/g para MFA y 10,5 mg/g para MPa, respectivamente. Estas capacidades de adsorción de fosfato fueron mayores que los adsorbentes de cenizas volantes de clase F sin acidificar (6,6 mg/g) y Palygorskita natural ( 4 mg/g) ,respectivamente [157].

En la tabla 5.6. se puede observar un resumen de los parámetros obtenidos en este estudio.

**Tabla 5.5. Resumen de parámetros obtenidos con los adsorbentes de cenizas volantes y Palygorskita [157].**

Parámetros	Adsorbente	
	Cenizas volantes	Palygorskita
Área de superficie específica (m <sup>2</sup> /g)	-	-
Volumen total de poros (cm <sup>3</sup> /g)	-	-
Tamaño medio de poro (nm)	-	-
pH inicial	5,5	5,5
Concentración inicial de fosfato	↑ Capacidad de adsorción, cuando ↑ [fosfato] inicial	↑ Capacidad de adsorción, cuando ↑ [fosfato] inicial
Capacidad de adsorción (mg/g) para una concentración de fosfato de 5-30 mg/L	13,3	10,5
Cinética de adsorción	Modelo cinético pseudo-segundo orden	Modelo cinético pseudo-segundo orden
Isoterma de adsorción	Isoterma de Langmuir	Isoterma de Langmuir

### 5.3 Adsorción de fosfato mediante zeolitas

Las zeolitas son minerales de aluminosilicatos tridimensionales con una estructura porosa que presentan unas características valiosas, como el intercambio catiónico, el tamizado molecular, la catálisis y la adsorción [162]. Debido a estas propiedades, en los últimos años, las zeolitas naturales y sintetizadas han ganado mucho interés. Estudios anteriores de adsorción de fosfato con zeolitas mostraron una excelente capacidad de adsorción [163, 164]. Recientemente, se han llevado a cabo los siguientes estudios.

#### 5.3.1 Zeolita modificada con quitosano como un adsorbente versátil para la eliminación de diferentes contaminantes del agua.

Recientemente, las zeolitas sintetizadas a partir de subproductos de la combustión del carbón, como las cenizas volantes, han sido estudiadas, ya que estos subproductos tienen una composición similar a las zeolitas.

En este estudio [165], la zeolita (ZFA) fue sintetizada a partir de cenizas volantes (CFA) por el método de activación hidrotérmica.

El quitosano es un tipo de poliaminosacárido natural producido a partir de la desacetilación de la quitina, que es el segundo polímero más abundante en la naturaleza. Se puede extraer de crustáceos como los langostinos, cangrejos, hongos e insectos. Con los grupos hidroxilo y amino reactivos, se ha demostrado que el quitosano es útil para la eliminación de contaminantes como el ácido tánico, el ácido húmico (HA) y los colorantes [166, 167]. Por ello, se ha querido estudiar la versatilidad de zeolita modificada con quitosano como adsorbente en la eliminación de fosfato.

Para la modificación de ZFA con quitosano, se preparó primero una solución de quitosano (10 g/L) disolviendo 2 g de quitosano en 200 ml de solución de ácido acético/acetato de sodio a pH 4,37. A continuación, se añadió 5 g de ZFA a la solución de quitosano (100 ml), esta mezcla fue mezclada y lavada con agua destilada. Finalmente, se obtuvo la zeolita modificada con quitosano (CMZFA) secando el sólido obtenido en un horno a 105 °C durante 24 h y pasando un tamiz de malla 80 [165].

La ceniza volante presentó una superficie específica de 1,02 m<sup>2</sup>/g, mientras que la zeolita sintetizada a partir de esta ceniza presentó una superficie específica de 91,50 m<sup>2</sup>/g. Por tanto el área superficial de la zeolita aumentó bastante en comparación con la ceniza volante [165].

La eliminación máxima de fosfato se obtuvo para un pH de 11,53 para el caso de ZFA, mientras que para CMZFA la adsorción máxima se tuvo lugar para un pH de 6,15 [165].

La zeolita (ZFA) presentó una capacidad de adsorción máxima de fosfato de 3,48 mg/g, mientras que la zeolita modificada con quitosano (CMZFA) presentó una capacidad de adsorción de fosfato de 4,05 mg/g. Se pudo observar que CMZFA presentó una capacidad de adsorción mayor que ZFA. Además ambos adsorbentes presentaron una eficiencia de eliminación de fosfato superiores al 80 % [165].

Los datos de isoterma de adsorción fueron bien ajustados mediante el modelo de Langmuir, presentando un coeficiente de correlación de ( $R^2 = 0,9947$  y  $0,9946$ ), mientras que el modelo de isoterma de Freundlich presentó un coeficiente de correlación menor ( $R^2 = 0,9882$  y  $0,9708$ ) para el adsorbente ZFA y CMZFA, respectivamente. Por tanto, este sistema de adsorción siguió el modelo de isoterma de Langmuir [165].

En la tabla 5.7. se puede observar un resumen de los parámetros obtenidos en este estudio.

**Tabla 5.6. Resumen de parámetros obtenidos con los adsorbentes de zeolita volante y zeolita con quitosano [165].**

Parámetros	Adsorbente	
	Zeolita volante	Zeolita con quitosano
Área de superficie específica (m <sup>2</sup> /g)	91,50	-
Volumen total de poros (cm <sup>3</sup> /g)	-	-
Tamaño medio de poro (nm)	-	-
pH inicial	11,53	6,15
Concentración inicial de fosfato	-	-
Capacidad de adsorción (mg/g)	3,48	4,05
Cinética de adsorción	-	-
Isoterma de adsorción	Isoterma de Langmuir	Isoterma de Langmuir

### 5.3.2 Adsorción de fosfato utilizando zeolita porosa modificada con lantano.

El lantano ha llamado la atención para la adsorción de fosfato en las aguas residuales debido a su alta capacidad de adsorción, operativo para un amplio rango pH y alta tasa de eliminación, pero es benigno para el medio ambiente [168].

En estudios previos [169], el lantano ha proporcionado un gran número de sitios activos y exhibe una buena sensibilidad hacia el fosfato incluso a concentraciones baja. Por lo tanto, la incorporación de lantano en adsorbentes mejora tanto la capacidad de adsorción, como la cinética de adsorción [170]. Sin embargo, la mayoría de adsorbentes con una alta cantidad de lantano han mostrado capacidades significativas de lixiviados de lantano durante la adsorción de fosfato, pero muy pocas investigaciones investigaron el rendimiento de fosfato a baja concentración.

Por ello, el objetivo principal de este estudio fue preparar un soporte poroso y respetuoso con el medio ambiente para mejorar la dispersión de La y promover la eliminación fosfato de bajo nivel. Así se encontró que la zeolita era un soporte ideal para el lantano debido a su estructura porosa y su superficie específica alta para la impregnación de sitios de unión activos y la mejora de dispersión de La, como el aumento de la eficiencia de utilización de La [5].

Existe un estudio [5] donde, el adsorbente de zeolita porosa incorporada en lantano (La-Z) fue preparada mediante síntesis hidrotermal de la siguiente manera: en primer lugar, se disolvió 1,6 g cloruro de lantano (LaCl<sub>3</sub>) en 200 ml de agua desionizada (contiene 20% de etanol) y posteriormente, se añadieron 5 g de zeolita activada con HCl 1,0 M, siendo dicha mezcla agitada. Mientras tanto, se añadió una solución de NaOH 5,0M para ajustar el pH de la solución a 10. Finalmente, el material resultante se enjuagó con agua desionizada hasta un pH neutro, seguido de un secado al aire a 105 °C durante 12 h [5].

La superficie específica y la distribución del tamaño de poro de La-Z se determinaron por la isoterma de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> a 77 K. Tanto la zeolita incorporada con lantano (La-Z) y la zeolita activada con HCl estaba formada por mesoporos, ya que presentaron un diámetro medio de poro de 5,78 y 7,01 nm, respectivamente.

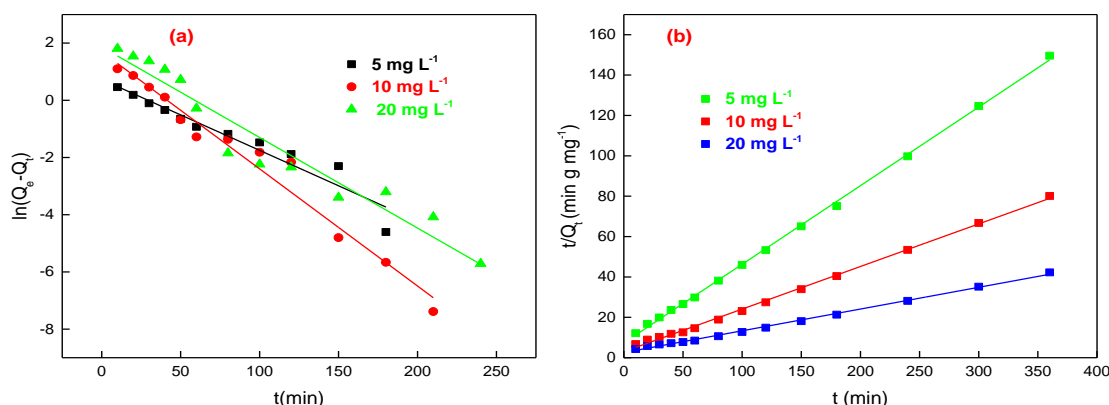
La superficie específica de La-Z fue de 52,75 m<sup>2</sup>/g y su volumen total de poros fue de 0,076 cm<sup>3</sup>/g. Por otro lado, la zeolita activada con HCl presentó un área superficial de 64,52 m<sup>2</sup>/g y un volumen total de poros de 0,116 cm<sup>3</sup>/g. Esta disminución de área y volumen en La-Z puede atribuirse a la incorporación de óxido de lantano dentro del mesoporo. Sin embargo, los resultados obtenidos sugirieron que el lantano se puede incorporar con éxito en el mesoporo de la zeolita [5].

La eliminación de fosfato mediante zeolita modificada con lantano aumentó a medida que el pH incrementó de 2 a aproximadamente a 7,02. A partir de 7,02 la eficiencia de disminución disminuyó, alcanzando la mayor tasa de adsorción de fosfato para un pH de 7,02. En resumen, la adsorción de fosfato era favorable para un pH entre 2 y 7,02, siendo desfavorable para un pH alcalino [5].

La adsorción de fosfato por zeolita modificada con lantano, aumentó a medida que aumentó la concentración inicial de fosfato [5].

La mayor capacidad de adsorción de fosfato obtenida por zeolita porosa incorporada en lantano fue 17,02 mg/g para un pH 6. Además presentó una eficiencia de eliminación del 95 % de fosfato de concentración 5,34 mg/L [5]

La cinética de adsorción de fosfato de La-Z se investigó para diferentes concentraciones iniciales de 5, 10, 20 mg/L variando el tiempo de contacto como se puede observar en la Figura 5.9.



**Figura 5.9. Cinética de adsorción de pseudo-primer orden (a) y pseudo-segundo orden (b) para diferentes concentraciones de fosfato (dosis de adsorbente de La-Z 2,0 g/L, tiempo de reacción 6h y T de 30°C) [5].**

Era evidente que el proceso de adsorción podía dividirse en dos etapas, una etapa rápida al comienzo, seguida de una etapa gradualmente más lenta hasta que se alcanzaba el equilibrio de adsorción con el aumento del tiempo. El equilibrio de adsorción se pudo alcanzar a las 4h [5].

Los datos cinéticos se ajustaron mejor al modelo de pseudo-segundo orden con  $R^2$  mayor que 0,99 para las distintas concentraciones iniciales de fosfato. Mientras que el modelo de pseudo primer orden presentó un coeficiente de correlación menor. Por tanto, se sugirió que se produjo una quimisorción entre el fosfato y zeolita La-Z.

Para aclarar el modelo de difusión e investigar el proceso cinético, los datos de adsorción cinética se ajustaron al modelo de difusión intrapartícula. Este proceso de adsorción indicó que ocurrió en dos etapas, difusión de película y difusión intrapartícula. La primera etapa podría atribuirse a la ocupación instantánea de la mayoría de los sitios de superficie disponibles por adsorción de superficie externa. A medida que la superficie externa del adsorbente alcanzó la saturación, el fosfato entró en la porción interna de La-Z y se adsorbió en los sitios de adsorción internos. La primera etapa presentó una constante de velocidad de difusión intrapartícula (0,03, 0,63, 1,07 mg g<sup>-1</sup> min<sup>1/2</sup>) mayor a la segunda etapa (0,03, 0,63, 1,07 mg g<sup>-1</sup> min<sup>1/2</sup>), lo que indica que la difusión intrapartícula ocupó el papel dominante [5].

La capacidad de adsorción de La-Z se investigó mediante el estudio de isotermas de adsorción de equilibrio, se ajustaron tanto con el modelo de Langmuir como el modelo de Freundlich. Fueron estudiadas para unas temperaturas de 20, 30, 40 °C, a pH 6 y tiempo de reacción de 24 h. El modelo de Langmuir dio un mejor ajuste que el modelo de Freundlich, en función de sus coeficientes de correlación. El coeficiente de correlación para una temperatura de 20, 30, 40 °C para la isoterma de Langmuir fue 0,997, 0,990, 0,992 y para la isoterma de Freundlich 0,951, 0,962, 0,939, respectivamente. Por tanto, el proceso de adsorción ocurrió en la superficie homogénea de La-Z a través de interacciones químicas, de acuerdo con otros informes anteriores

sobre la adsorción de fosfato de materiales modificados con lantano [171].

Además se observó que la capacidad de adsorción para 30°C fue 14,8 mg/g y para 40°C fue 17,2 mg/g, por lo que el aumento de la temperatura era favorable para la adsorción de fosfato [5].

En la tabla 5.8. se puede observar un resumen de los parámetros obtenidos en este estudio.

**Tabla 5.7. Resumen de parámetros obtenidos con los adsorbentes de zeolita activada con HCl y la misma zeolita modificada con lantano [5].**

Parámetros	Adsorbente	
	Zeolita activada con HCl	Zeolita con lantano
Área de superficie específica (m <sup>2</sup> /g)	64,52	52,75
Volumen total de poros (cm <sup>3</sup> /g)	0,116	0,076
Tamaño medio de poro (nm)	7,01	5,78
pH inicial	-	7,02
Concentración inicial de fosfato	-	↑ Capacidad de adsorción, cuando ↑ [fosfato] inicial
Capacidad de adsorción (mg/g) para una concentración de fosfato de 20 mg/L	-	17,2
Cinética de adsorción	-	Modelo cinético pseudo-segundo orden
Isoterma de adsorción	-	Isoterma de Langmuir

## 5.4 Adsorción de fosfato usando geopolímeros

Se desarrolló una serie de adsorbentes que emplean subproductos industriales. Los subproductos sólidos industriales como la ceniza volante F, la escoria de alto horno y el lodo de la fábrica de papel con alto contenido de calcio se eligieron como materias primas para la fabricación de geopolímeros. Los geopolímeros fabricados (geopolímero con cenizas volantes F (FAF-GP), con escoria de alto horno (BFS-GP) y con lodos de fibra (FSHCa-GP)) se emplearon para la adsorción de fosfato en fase acuosa.

Para evaluar la eficiencia de eliminación de fosfato se estudiaron el efecto del pH inicial, la dosis de adsorbente, concentración inicial de fosfato, y el tiempo de adsorción [172].

El proceso de adsorción fue relativamente rápido para FAF-GP, se alcanzó el equilibrio a las 1,5 h de tiempo de contacto, mientras que para BFS-GP y FSHCa-GP la tasa máxima se logró a las 5 h y las 24 h, respectivamente. Ambos adsorbentes presentaron unas isotermas con aspectos diferentes que reflejaban diferentes mecanismos de adsorción.

Para una concentración de 100 mg/L de fosfato la capacidad de adsorción de fosfato fue de 26 mg/g de  $\text{PO}_4^{3-}$  para BFS-GP, 36 mg/g de  $\text{PO}_4^{3-}$  para FAF-GP y 43 mg/g de  $\text{PO}_4^{3-}$  para FSHCa-GP, respectivamente. Se logró una proporción de eliminación de más del 98% con una dosis de adsorbente de 2g/l para FAF-GP y FSHCa-GP, y 4 g/L para BFS-GP.

En todos los casos, la capacidad de los geopolímeros para eliminar iones fosfato aumentó con el aumento de los valores de pH hasta 9 y luego disminuyó hasta pH 12 [172].

En la tabla 5.10. se puede observar un resumen de los parámetros obtenidos en este estudio

**Tabla 5.8. Resumen de parámetros obtenidos con los adsorbentes de geopolímeros [172].**

Parámetros	Adsorbente		
	FAF-GP	BFS-GP	FSHCa-GP
pH inicial	9	9	9
Capacidad de adsorción (mg/g) para una concentración inicial de fosfato de 100 mg/L.	8,50	6,50	12,5



# 6 DISCUSIÓN

## 6.1 Comparativa de los adsorbentes mediante bentonita, cenizas volantes y zeolitas modificadas, y geopolímeros en la adsorción de fosfato.

En la Tabla 6.1. se muestra un resumen de las distintas capacidades de adsorción de fosfato a partir de distintos adsorbentes.

Si se compara los estudios anteriores mencionados a partir de distintas modificaciones de bentonita, se puede observar claramente en la Tabla 6.1., que la bentonita pretratada con  $\text{Ca}^{2+}$  y modificada con circonio (ZrCaBT) presentó la mayor tasa de adsorción (12,5 mg/g) [34]. Por tanto, se puede concluir, que el pretratamiento de la bentonita con  $\text{Ca}^{2+}$  aumentó la capacidad de adsorción de fosfato, mientras que el pretratamiento de bentonita con  $\text{Na}^+$  redujo la capacidad de adsorción (6,50 mg/g), lo cual pudo deberse a que este último presentó una menor área superficial y una menor cantidad de  $\text{Ca}^{2+}$  intercambiable. Además, el circonio no es tóxico, es respetuoso con el medio ambiente y no se disuelve en agua. Por tanto, el adsorbente de bentonita pretrada con  $\text{Ca}^{2+}$  y modificada con circonio podría resultar un buen adsorbente en la adsorción de fosfato en las aguas residuales, como ya fue indicado en estudios anteriores [152, 173].

También se puede concluir que la bentonita mezclada con alúmina presentó una buena capacidad de adsorción (11,52 mg/g), por tanto esta modificación también podría resultar útil para la adsorción de fosfato [4].

En general, se puede observar que cualquier modificación realizada a la bentonita, presentó una mayor capacidad de adsorción en comparación con la bentonita cruda, como en el caso de bentonita modificada con  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (14,33 mg/m<sup>2</sup>) frente a bentonita cruda (1,62 mg/m<sup>2</sup>) [46].

Para el estudio realizado de bentonita activada con sodio, modificada con aluminio y estabilizada con alginato de calcio [146], la bentonita activada con sodio y modificada con aluminio (Al-NaBT) si presentó una mayor capacidad de adsorción (9,16 mg/g) que la misma bentonita pero estabilizada con alginato de calcio (Al-NaBT-CA) (6,61 mg/g). Esto pudo deberse a que el alginato de calcio, redujo el área superficial de la bentonita, además de que el  $\text{CaCl}_2$  actuó como agente reticulante y no como un modificador de la bentonita, pero dicho estudio, ha demostrado que posteriormente, las perlas Al-NaBT-CA, fueron más fáciles de separar tras la adsorción, además de que podía devolverse al suelo directamente como fertilizante agrícola, debido a su propiedad respetuosa con el medio ambiente. Por tanto, sería más conveniente utilizar las perlas Al-NaBT-CA, que Al-NaBT en polvo, en la adsorción de fosfato [146].

En cuanto a los resultados obtenidos mediante adsorbentes de cenizas volantes acidificadas, se puede concluir, que las cenizas volantes presentan una mayor capacidad de adsorción (13,3 mg/g) que la palygorskita (10,5 mg/g), por lo tanto se demostró que este tratamiento ácido disolvía eficientemente las partículas esféricas silíceas amorfas presentes en las cenizas [157]. Este resultado es positivo, porque las cenizas volantes se obtienen como subproductos en la combustión de carbón, mientras que la Palygorskita es un mineral de silicato de aluminio (de composición similar a la cenizas volantes) disponible en capas de origen natural, por lo tanto, esto ayudaría a preservar y no seguir explotando estos recursos minerales.

Por otro lado, se puede observar una comparación de los distintos adsorbentes mediante zeolitas modificadas. Se puede concluir, que la zeolita con lantano presentó la mayor capacidad de adsorción (17,2 mg/g) [5]. Por tanto, la modificación de la zeolita con lantano mejoró la capacidad de adsorción como ya se había mostrado en estudios anteriores [170], además, de que en este estudio no se observaron lixiviados de lantano, por lo que podría ser considerado un buen adsorbente de fosfato [5].

También, si se compara el estudio realizado de zeolita sintetizadas a partir de cenizas volantes y modificada con quitosano [165], se puede concluir que la modificación de esta zeolita con quitosano (4,06 mg/g) apenas mostró mejora en su capacidad de adsorción en comparación con la zeolita sin modificar (3,48 mg/g). Además, ambos mostrarán una capacidad de adsorción de fosfato superior al 80% [165], por lo que quizás su modificación con quitosano podría ser irrelevante, además de ayudar a preservar el quitosano en la naturaleza.

Por último, si se compara los adsorbentes a partir de geopolímeros, el geopolímero a partir de lodos de fibra presentó la mayor capacidad de adsorción con un valor de 12,50 mg/m<sup>2</sup>, en comparación con el geopolímero a

partir de cenizas volantes F (8,50mg/g) y con el geopolímero de escoria de alto horno (6,50 mg/g). Por lo que el uso de subproductos industriales, podría resultar útil en la adsorción de fosfato de las aguas residuales, además de ayudar a preservar los recursos minerales.

Finalmente, si se compara la adsorción de fosfato a partir de: la bentonita modificada con circonio y pretratada con  $\text{Ca}^{2+}$  (12,5 mg/g) [34], las cenizas volantes (13,3 mg/g) [157], zeolita con lantano (17,2 mg/g) [5] y geopolímero de lodos de fibra (12,50 mg/g) [172], se concluye que la mejor capacidad de adsorción fue conseguida mediante el adsorbente de zeolita con lantano, por lo que este se considera un buen adsorbente de fosfato en la eliminación de aguas residuales, presentando una mayor capacidad de eliminación en comparación con los otros adsorbentes estudiados.

Por lo tanto, la zeolita modificada con lantano, daría lugar a un adsorbente poroso, respetuoso con el medio ambiente, ya que este adsorbente no emite lixiviados de lantano durante el proceso de adsorción [5].

**Tabla 6.1. Comparación de la adsorción de fosfato por adsorbentes de bentonita, cenizas volantes y zeolitas modificadas en la adsorción de fosfato.**

Adsorbente	Capacidad de adsorción (mg/g)	Densidad de adsorción ( $\text{mg}/\text{m}^2$ )	Ref
Al-NaBT-CA	6,61	-	[146]
Al-NaBT	9,16	-	[146]
ZrRBT	8,50	-	[34]
ZrNaBT	6,50	-	[34]
ZrCaBT	12,5	-	[34]
RB (Bentonita cruda)	-	1,62	[46]
MB (Bentonita modificada con $\text{Mg}(\text{OH})_2$ )	-	14,33	[46]
Bentonita-alumbre	11,52	-	[4]
Cenizas volantes	13,3	-	[157]
Palygorskita	10,5	-	[157]
Zeolita volante	3,48	-	[165]
Zeolita con quitosano	4,06	-	[165]
Zeolita con lantano	17,2	-	[5]
Geopolímero de cenizas volantes F (FAF-GP)	8,50	-	[172]
Geopolímero de escoria de alto horno (BSF-GP)	6,50	-	[172]
Geopolímero de lodos de fibra (FSHCa-GP)	12,50	-	[172]

# 7 CONCLUSIONES

---

Esta revisión bibliográfica se ha centrado en la evaluación del proceso de eliminación de fosfatos a través del proceso de adsorción usando bentonitas y zeolitas.

Estos adsorbentes presentan buenas propiedades de intercambio catiónico, además de presentar una elevada relación aluminio/sílice. Se ha añadido un apartado donde se presentan los geopolímeros, ya que en los últimos tiempos se está estudiando la aplicación de los geopolímeros para eliminar contaminantes en fase acuosa. Los geopolímeros muestran una composición química similar a las zeolitas y parte de su estructura mineralógica está formada por material zeolítico. Están han sido las razones consideradas para estudiar la adsorción de fosfato a partir de estos tres adsorbentes.

Estos adsorbentes han sufrido una serie de modificaciones para mejorar la capacidad de adsorción, ya que la bentonita y la zeolita son adsorbentes eficaces para los cationes, pero muestra una menor afinidad hacia los grupos negativos, como el fosfato, debido a la ausencia de sitios de adsorción efectivos para los aniones en el agua. Por lo tanto, estas modificaciones dan lugar a cargas positivas en la superficie de la bentonita y zeolitas, las cuales son usadas para neutralizar las cargas negativas de fosfato.

La bentonita pretratada con  $\text{Ca}^{2+}$  y modificada con circonio presentó la mejor capacidad de adsorción en comparación con las otras modificaciones de bentonita, el cual pudo deberse a que presentaba una superficie específica mayor y una mayor afinidad de los cationes  $\text{Ca}^{2+}$  hacia el fosfato, por tanto, se indicó que el pretratamiento de bentonita con  $\text{Ca}^{2+}$  era adecuado para la eliminación de fosfato.

Se demostró además, que la acidificación de las cenizas volantes también mejoraba su capacidad de adsorción, debido a que este ácido disolvía eficientemente las partículas esféricas silíceas amorfas que presentaba las cenizas y que se encontraba integradas en los componentes activos para la adsorción de fosfato. En cuanto a las zeolitas modificadas con lantano presentaron una mejor capacidad de adsorción que las zeolitas modificadas con quitosano, debido a que el lantano proporcionó un mayor número de sitios activos y mejor sensibilidad hacia el fosfato.

Los geopolímeros se consideran similares a las zeolitas, los cuales se encuentran en continuo desarrollo, además de su uso como sustituto del cemento, actualmente se están estudiando como adsorbentes de contaminantes en las aguas residuales. Los geopolímeros estudiados usaron subproductos industriales, como cenizas volantes, escoria de alto horno o lodos de fibra procedentes de la fábrica de papel, presentaron ambas buenas capacidades de adsorción, siendo mayor la del geopolímero de lodos de fibra.

Si se comparan los 3 adsorbentes estudiados, la zeolita modificada con lantano fue el que mejor capacidad de adsorción presentó (17, 2 mg/g), seguido del geopolímero de lodos de fibra (12,50 mg/g) y bentonita pretratada con  $\text{Ca}^{2+}$  y modificada con circonio (12,5 mg/g).

Por tanto, se puede concluir, que, si se quiere preservar los recursos minerales y reutilizar los residuos generados en otras industrias, el geopolímero de lodos de fibra procedente de la fabricación de papel podría ser un buen adsorbente. La siguiente opción sería la bentonita modificada con circonio y pretratada con  $\text{Ca}^{2+}$  que, aunque la bentonita proceda de un recurso minero, su pretratamiento con circonio ha atraído una gran atención entre los investigadores, ya que el óxido de circonio hidratado no es tóxico y no se disuelve en agua, además de ser más ecológico que otros aditivos.

En conclusión, aunque la zeolita modificada con lantano presentará la mejor capacidad de adsorción, esta procede de un recurso minero, sin embargo con el geopolímero de lodos de fibra y bentonita modificada con circonio, ayudaríamos a no explotar los recursos mineros y no generar productos tóxicos en el agua.



# REFERENCIAS

---

- [1] Correll, David L. , «The role of phosphorus in the eutrophication of receiving waters: a review.,» *Journal of environmental quality*, 1998, vol. 27, no 2, p. 261-266.
- [2] Conley, Daniel J., et al., «Controlling eutrophication: nitrogen and phosphorus,» 2009.
- [3] Hedo, Eva Blasco., «Real Decreto 1290/2012, de 7 de septiembre, por el que se modifica el Reglamento del Dominio Público Hidráulico, aprobado por el Real Decreto 849/1986, de 11 de abril, y el Real Decreto 509/1996, de 15 de marzo, de desarrollo del Real Decreto-ley 11/1995,» Por el que se establecen las normas aplicables al tratamiento de las aguas residuales urbanas.(BOE núm. 227, de 20 de septiembre de 2012). *Actualidad Jurídica Ambiental*, 2012, no 17, p. 16-18.
- [4] Mahadevan, Harsha, et al. , «Optimization of retention of phosphate species onto a novel bentonite–alum adsorbent system,» *Environmental Technology & Innovation*, 2018, vol. 9, p. 1-15.
- [5] He Yinhai, et al., «Preferable adsorption of phosphate using lanthanum-incorporated porous zeolite: Characteristics and mechanism,» *Applied Surface Science*, 2017, vol. 426, p. 995-1004.
- [6] Marley García Lozano, «Eutrofización: una visión global,» *CienciAcierta. Revista científica, tecnología y humanística*.
- [7] Qiu, Hui, et al., «Preferable phosphate sequestration by nano-La(III) (hydr)oxides modified wheat straw with excellent properties in regeneration,» *Chemical Engineering Journal*, 2017, vol. 315, p. 345-354.
- [8] Shang, Yanan, et al., «Preferable uptake of phosphate by hydrous zirconium oxide nanoparticles embedded in quaternary-ammonium Chinese reed,» *Journal of colloid and interface science*, 2017, vol. 496, p. 118-129.
- [9] Suárez, J; Jácome, A., «Eliminación de fósforo en los procesos de depuración de aguas residuales,» 2007.
- [10] Morse, G. K., et al., «Phosphorus removal and recovery technologies,» *Science of the total environment*, 1998, vol. 212, no 1, p. 69-81.
- [11] Krichen, D. J.; Wilson, K. D.; Tracy, K. D., «Application of expert system technology to control of biological phosphorus removal plant,» *Instrumentation, Control and Automation of Water and Wastewater Treatment and Transport Systems*. Pergamon, 1990. p. 195-201.
- [12] Castillo de Castro, Pedro A.; Tejero Monzón, Iñaki., «Consideraciones de diseño para la eliminación biológica de fósforo empleando procesos biopelícula,» *Ingeniería del agua*, 1999, vol. 6, no 1, p. 69-80.
- [13] Liu, J. C., et al., «Recovery of phosphate and ammonium as struvite from semiconductor wastewater,» *Separation and Purification Technology*, 2009, vol. 64, no 3, p. 368-373.
- [14] Qiu, Guanglei, et al., « Phosphorus recovery from fosfomycin pharmaceutical wastewater by wet air

- oxidation and phosphate crystallization,» *Chemosphere*, 2011, vol. 84, no 2, p. 241-246.
- [15] Cusick, Roland D.; Logan, Bruce E. , «Phosphate recovery as struvite within a single chamber microbial electrolysis cell,» *Bioresource technology*, 2012, vol. 107, p. 110-115.
- [16] Yang, Jie, et al., «A designed nanoporous material for phosphate removal with high efficiency,» *Journal of Materials Chemistry*, 2011, vol. 21, no 8, p. 2489-2494.
- [17] Loganathan, Paripurnanda, et. al., «Removal and recovery of phosphate from water using sorption,» *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2014, vol. 44, no 8, p. 847-907.
- [18] McCabe, Warren; Smit, J. C.; Harriott, P. , «Operaciones Unitarias en Ingeniería Química,» Editorial McGraw-Hill. Inc., España, 1998.
- [19] Suksabye, P. Thiravetyan y P., «Treatment of chromium contamination in the environment. En Margaret P. Salen,» *Chemical engineering methods and technology: Chromium Environmental, medical and materials studies*, 2011, p. 1-38.
- [20] Luukkonene, Tero, et al. , «Metakaolin geopolymer characterization and application for ammonium removal from model solutions and landfill leachate,» *Applied Clay Science*, 2016, vol. 119, p. 266-276.
- [21] Shamsuddin, Rashid M.; Verbeek, Casparus JR; Lay, Mark, C., «Producing protein intercalated bentonite — equilibrium, kinetics and physical properties of gelatin–bentonite system,» *Applied clay science*, 2014, vol. 87, p. 52-60.
- [22] Liu, Minmin, et al., «Synthesis, characterization, and mercury adsorption properties of hybrid mesoporous aluminosilicate sieve prepared with fly ash,» *Applied surface science*, 2013, vol. 273, p. 706-716.
- [23] Langmuir, Irving., «The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum.,» *Journal of the American Chemical Society*, 1918, vol. 40, no 9, p. 1361-1403.
- [24] Morris, W.J.; Webery J.C., «Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers.,» *Journal of the Sanitary Engineering Division: American Society of Civil Engineers*, 1964, vol. 90, no 3, p. 79-107.
- [25] Al-Zboon, Kamel; Al-Harashseh, Mohammad S.; Hani, Falah Bani., «Fly ash-based geopolymer for Pb removal from aqueous solution,» *Journal of hazardous materials*, 2011, vol. 188, no 1-3, p. 414-421.
- [26] Lee, Nam-kon; Khalid, Hammad R.; Lee, Haeng-Ki. , «Adsorption characteristics of cesium onto mesoporous geopolymers containing nano-crystalline zeolites,» *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017, vol. 242, p. 238-244.
- [27] Freundlich, Herbert. , «Über die adsorption in lösungen.,» *Journal of Physical Chemistry*, 1985, vol. 57, no 1, p. 387-470.
- [28] Dada, A.O., et al., «Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zinc unto phosphoric acid modified rice husk.,» *Journal of Applied Chemistry*, 2012, vol. 3, no 1, p.38-45.
- [29] Rojas Rodríguez, Raquel, «Desarrollo de métodos para la reducción de la contaminación por plaguicidas en aguas subterráneas mediante la adición de residuos orgánicos a los suelos (Tesis doctoral),» *Universidad de Sevilla. Escuela Técnica Superior de Ingenieros. Departamento de Ingeniería Química y*

*Ambiental*, 2016.

- [30] Lagergren, Stan, et al., «Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, B.K. Svenska Vetenskapsakademiens.,» 1898, vol 24 , no 4, p. 1-39.
- [31] Ho, Yuh-Shan; McKay, Gordon., «Pseudo-second order model for sorption processes.,» *Process Biochemistry*, 1999, vol. 34, no 5, p. 451-465.
- [32] Kavitha, D.; Namasivayam, C., «Experimental and Kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon.,» *Bioresource Tecnology*, 2007, vol. 98, no 1, p. 14-21.
- [33] WU.Feng-Chin; Tseng, Ru-Ling; Juang Ruey-Shin., «Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems.,» *Chemical Engineering Journal*, 2009, vol. 150, no 2-3, p. 366-373.
- [34] Lin, Jianwei; Jiang, Bohui; Zhan, Yanhui, «Effect of pre-treatment of bentonite with sodium and calcium ions on phosphate adsorption onto zirconium-modified bentonite,» *Journal of Environmental Manager*, 2018, vol. 217, p. 183-195.
- [35] Cao, Leipeng, et al., «Preparation and characteristics of bentonite–zeolite adsorbent and its application in swine wastewater,» *Bioresource technology*, 2019, vol. 284, p. 448-455.
- [36] Dériberé Maurice; Esme, A, La bentonita: arcillas coloidales y sus usos, Ed. Aguilar, 1952.
- [37] Cobeña, Juan C., et al., «Estudio de la mineralogía y microestructura de la bentonita compactada. Efectos de calentamiento e hidratación,» *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, 1999, vol. 22, no 2, p. 235-247..
- [38] Heiva, Roberto., «Bentonitas. Propiedades y usos industriales,» *Proyecto INTI-SEGEMAR, Unión Europea, 13pp*, <http://www-biblio.inti.gob.ar/gsd/cgi-bin/library.cgi>, 2007.
- [39] Vega Farfán, José Luis, et al., «Caracterización y propiedades de las bentonitas de Amotape (Región Grau-Perú),» *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 32 (6), 1993.
- [40] Sutherland, Wayne M. Wyoming bentonite., «Summary report,» Wyoming State Geological Survey, 2014.
- [41] Díaz, Luis A.; Torrecillas, Ramón., «Arcillas cerámicas: una revisión de sus distintos tipos, significados y aplicaciones,» 2002.
- [42] Brigatti, María Franca; Galan, E.; Theng, B. K. G., «Chapter 2 Structures and Mineralogy of Clay Minerals,» *Developments in Clay Science*, 2006, vol. 1, p. 19-86.
- [43] Murray, Haydn H. , «Structure and composition of the clay minerals and their physical and chemical properties,» *Developments in clay science*, 2006, vol. 2, p. 7-31.
- [44] De Castro, Angel Hoyos., « La bentonita y sus aplicaciones,» *Arbor*, 1944, vol. 2, no 6, p. 338.
- [45] Odom, I.E., «Smectite clay Minerals: Propierties and Uses.,» *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 1984, vol. 311, no 1517, p. 391-409.
- [46] El Bouraie, Mohamed; Masoud, Alaa A., «Adsorption of phosphate ions from aqueous solution by

- modified bentonited with magnesium hydroxide  $Mg(OH)_2$ ,» *Applied Clay Science*, 2017, vol. 140, p. 157-164.
- [47] Murray, Haydn H., *Applied clay mineralogy occurrences, processing, and application of kaolins, bentonites, palygorskite-sepiolite, and common calys*, Elsevier, 2007, p. 111-130.
- [48] Cronstedt, A.F. , «CRONSTEDT, A. F. Rön och beskrifning om en obekant bärg art, som kallas Zeolites, Svenska Vetenskaps akademien Handlingar,» Svenska Vetenskaps akademien Handlingar, Stockholm 17, 120 (1756).
- [49] Dyer, Alan. , « An introduction to zeolite molecular sieves,» 1988.
- [50] Mandarino, Joseph A., «The second list of additions and corrections to the Glossary of Mineral Species (1995),» *The Mineralogical Record*, 1998, vol. 29, no 3, p. 169-175.
- [51] Chen, Nai Y.; Degnan, T. F. , «Industrial catalytic applications of zeolites,» *Chemical engineering progress*, 1988, vol. 84, no 2, p. 32-41.
- [52] Pauling, Linus. , «PAULING, Linus. The structure of some sodium and calcium aluminosilicates,» *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 1930, vol. 16, no 7, p. 453.
- [53] Taylor, W. H. I. , «TAYLOR, W. H. I. The structure of analcite ( $NaAlSi_2O_6 \cdot H_2O$ ),» *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 1930, vol. 74, no 1-6, p. 1-19.
- [54] Barrer, Richard Maling. , «BARRER, Richard Maling. The sorption of polar and non-polar gases by zeolites,» *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 1938, vol. 167, no 930, p. 392-420.
- [55] Breck, D. W.; Eversole, W.G.; Milton, R.M., «New synthetic crystalline zeolites,» *Journal of the American Chemical Society*, 1956, vol. 78, no 10, p. 2338-2339.
- [56] Wadlinger, R. L., Kerr, G. T. y Rosinski, E. J., «Catalytic composition of a crystalline zeolite.,» U. S. Patent No. 3.308.069., 1967.
- [57] Argauer, Robert J.; Landolt, George R. , «Crystalline zeolite ZSM-5 and method of preparing the same,» U.S. Patent No 3,702,886, 14 Nov. 1972.
- [58] Plank, Charles J.; Rosinski, Edward J.; Rubin, Mae K., «Crystalline zeolite and method of preparing same,» U.S. Patent No 4,016,245, 5 Abr. 1977.
- [59] Rubin, Mae K.; Rosinski, Edward J.; Plank, Charles J. , «Crystalline zeolite ZSM-34 and method of preparing the same. U.S,» Patent No 4,086,186, 25 Abr. 1978.
- [60] Wilson, S. T., Lok, B. M. y Flanigen, E. M., «Crystalline metallophosphate compositions,» U. S. Patent No. 4.310.440. Washington, 1982.
- [61] Lok et al., «Crystalline silicoaluminophosphates,» . S. Patent No. 4.440.871. Washington, 1984.
- [62] Gutiérrez, M. L. , «Síntesis de zeolita A de sodio,» 1977. Tesis Doctoral. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias Químicas. Departamento de Ingeniería Química. Universidad Complutense de Madrid.



- [63] Zamorano, María Ángeles Uguina., «Síntesis de zeolitas X e Y de sodio,» 1979. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid.
- [64] Sasidharan, M.; Kumar, R. , «Effect of various inorganic cations (Li, Na, K and Cs) and silica sources on the synthesis of the silica analogue of zeolite NCL-1 (Si-NCL-1),» *Microporous materials*, 1997, vol. 8, no 1-2, p. 43-47.
- [65] Lee, Yongjae; Kim, Sun Jin; Parise, John B. , «Synthesis and crystal structures of gallium-and germanium-variants of the fibrous zeolites with the NAT, EDI and THO structure types,» *Microporous and mesoporous materials*, 2000, vol. 34, no 3, p. 255-271.
- [66] Tripathi, Akhilesh, et al., «Synthesis and single-crystal structure of a lithium aluminogermanate with the zeolite ABW topology,» *Microporous and mesoporous materials*, 2000, vol. 34, no 3, p. 273-279.
- [67] Breck, D.W., «Structure of zeolites. Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry, and Use,» 1974, p. 29-133..
- [68] Turro, Nicholas J., et al. , «Mechanism of dichlorination of n-dodecane and chlorination of 1-chlorododecane adsorbed on ZSM-5 zeolite molecular sieves. A supramolecular structural interpretation,» *Journal of the American Chemical Society*, 1995, vol. 117, no 17, p. 4881-4893.
- [69] Leyva-Ramos, Roberto, et al. , «Adsorption of chromium (VI) from an aqueous solution on a surfactant-modified zeolite,» *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2008, vol. 330, no 1, p. 35-41.
- [70] Bekkum, H. V.; Flanigen, E. M.; Jansen, J. C. , «Introduction to Zeolite Science Ana Practice,» 1991.
- [71] Milton, R. M. , «Molecular sieve adsorbents.,» U. S. Patent No. 2.882.243. Washington, DC: U. S. Patent and Trademark Office.
- [72] Acosta, Ismael, et al., «Remoción de Cromo (VI) en Solución Acuosa por la Biomasa de la Cáscara de Tamarindo (*Tamarindus indica*),» *Biotecnología*, 2010, vol. 15, no 3, p. 11-23.
- [73] Barrer, Richard Maling. , «Hydrothermal chemistry of zeolites,» Academic press, 1982.
- [74] Meier, Walter M.; Olson, David H.; Baerlocher, Christian. , «Atlas of zeolite structure types,» London: Elsevier, 1996.
- [75] Butter, S. A. y Kuznicku, S. M. , «Synthesis of maximum aluminium X zeolites,» U. S. Patent No. 4.606.899. Washington, DC: U. S. Patent and Trademark Office.
- [76] Colina, Fernando García. , «Procesos industriales de acondicionamiento de caolín para su utilización como materia prima en la síntesis de zeolita X. 2012,» Tesis Doctoral. Universitat de Barcelona.
- [77] Aiello, R., et al., «Zeolite formation from synthetic and natural glasses,» *Advances in Chemistry*, 1971, vol 101, p. 51-62..
- [78] Magolati, A. , «Processes for zeolite production,» European Patent Office, 1991, No 0.451.112..
- [79] Höller, H.; Wirsching, U., «Zeolite formation from fly ash. Fortschritte der mineralogie,» 1985, vol. 63, no 1, p. 21-43.

- [80] Shigemoto, N., et al. , «Preparation and characterisation of zeolites from coal ash,» Nippon Kagaku Kaishi, 1992, vol. 5, p. 484-492.
- [81] Berggaut, V.; Singer, A. , «High capacity cation exchanger by hydrothermal zeolitization of coal fly ash,» Applied clay science, 1996, vol. 10, no 5, p. 369-378.
- [82] Querol, Xavier, et al., «A fast method for recycling fly ash: microwave-assisted zeolite synthesis,» Environmental Science & Technology, 1997, vol. 31, no 9, p. 2527-2533.
- [83] Park, Man, et al. , «Molten-salt method for the synthesis of zeolitic materials: I. Zeolite formation in alkaline molten-salt system,» Microporous and Mesoporous Materials, 2000, vol. 37, no 1-2, p. 81-89.
- [84] Park, Man, et al. , «Molten-salt method for the synthesis of zeolitic materials: II. Characterization of zeolitic materials,» Microporous and Mesoporous Materials, 2000, vol. 37, no 1-2, p. 91-98.
- [85] Querol, Xavier, et al. , «Synthesis of zeolites from fly ash at pilot plant scale. Examples of potential applications,» Fuel, 2001, vol. 80, no 6, p. 857-865.
- [86] Hollman, G. G.; Steenbruggen, G.; Janssen-Jurkovivová, M., «A two-step process for the synthesis of zeolites from coal fly ash,» Fuel, 1999, vol. 78, no 10, p. 1225-1230.
- [87] Larosa, Judith L.; Kwan, Stephen; Grutzeck, Michael W. , «Zeolite formation in class F fly ash blended cement pastes,» Journal of the American Ceramic Society, 1992, vol. 75, no 6, p. 1574-1580.
- [88] Kolousek, D. et al. , «Ecological utilization of power-plant fly ashes by their alteration to phillipsite: hydrothermal alteration, application,» Acta Universitatis Carolinae Geologica, 1993, vol. 37, p. 167-178.
- [89] Singer, Arieh; Berggaut, Vadim. , «Cation exchange properties of hydrothermally treated coal fly ash,» Environmental science & technology, 1995, vol. 29, no 7, p. 1748-1753.
- [90] Shen, Zhijian. , «The conversion of class f fly ash into zeolite p,» 1995. Tesis Doctoral. Drexel University.
- [91] Moreno, Natalia, et al. , «Potential environmental applications of pure zeolitic material synthesized from fly ash,» Journal of environmental engineering, 2001, vol. 127, no 11, p. 994-1002.
- [92] Moreno, Natalia, et al., «Utilization of zeolites synthesized from coal fly ash for the purification of acid mine waters,» Environmental science & technology, 2001, vol. 35, no 17, p. 3526-3534.
- [93] Querol, X., et al., « Application of zeolitic material synthesised from fly ash to the decontamination of waste water and flue gas.,» Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology, 2002, vol. 77, no 3, p. 292-298.
- [94] Scott, Jeanette (ed.), «SCOTT, Jeanette (ed.). Zeolite Technology and Applications: Recent Advances,» Noyes Data Corporation/Noyes Publications, 1980.
- [95] Maggore, R. , «Zeolites, Uses and Perspectives,» En CHIMICA & L INDUSTRIA. VLE ABRUZZI 5, 20131 MILAN, ITALY: POLO, 1985. p. 349-349.
- [96] Puppe, Lothar. , « Zeolites-properties and technical applications,» Chemie in unserer Zeit, 1986, vol. 20, no 4, p. 117-127.

- [97] Kirk, E. E. , «Other DF, Ed. Encyclopedia of chemical technology,» Vol. 4. 1991.
- [98] Martínez, Javier García. , «Síntesis y caracterización de zeolitas y materiales compuestos zeolita/carbón: aplicaciones para la eliminación de SO<sub>2</sub>,» 2000. Tesis Doctoral. Universidad de Alicante.
- [99] Alvaro, Mercedes, et al. , «Intrazeolite photochemistry. 16. Fluorescence of methylviologen adsorbed within medium-and large-pore zeolites,» *The Journal of Physical Chemistry*, 1996, vol. 100, no 46, p. 18173-18176.
- [100] Harvey, R.B., et al., «Efficacy of zeolitic ore compounds on the toxicity of aflatoxin to growing broiler chickens,» *Avian diseases*, 1993, p. 67-73.
- [101] Ward, T. L., et al. , « Interactive effects of sodium zeolite-A and copper in growing swine: growth, and bone and tissue mineral concentrations,» *Journal of animal science*, 1991, vol. 69, no 2, p. 726-733.
- [102] Olver, M.D. , «Effect of feeding clinoptilolite (zeolite) to three strains of laying hens,» *British poultry science*, 1989, vol. 30, no 1, p. 115-121.
- [103] Davidovits, Joseph., «Geopolymers: inorganic polymeric new materials.,» *Journal of Thermal Analysis*, 1991, vol. 37, no 8, p. 1633-1656.
- [104] Li, Z.; Zhang, Lianyang., «Fly ash-based geopolymer with kappa-carrageenan biopolymer,» *En Biopolymers and biotech admixtures for eco-efficient construction materials*, Woodhead Publishing, 2016. p. 173-192.
- [105] Siyal, Ahmer Ali, et al., «A review on geopolymers as emerging materials for the adsorption of heavy metals and dyes.,» *Journal of environmental management*, 2018, vol. 224, p.327-339.
- [106] Duxson, Peter, et al., «Geopolymer technology: the current state of the art,» *Journal of materials science*, 2007, vol. 42, no 9, p. 2917-2933.
- [107] Davidovits, Joseph., «Chemistry of geopolymeric systems, terminology. In: Proceedings of 2nd International Conference Geopolymere.,» *In: Proceedings of 2nd International Conference Geopolymere.*, 1999, p. 9-39.
- [108] Davidovits, Joseph., «Geopolymer chemistry and properties.,» *In Geopolymer*, 1988, p.25-48.
- [109] Singh, Puyam S.; Bastow, Tim; Trigg, Mark., «Structural studies of geopolymers by 29 Si and 27 Al MAS-NMR,» *Journal of Materials Science*, 2005, vol. 40, no 15, p. 3951-3961.
- [110] Xu, Hua; Van Deventer, J.S.J., «The geopolymerisation of alumino-silicate minerals. Internacional Journal of Mineral Processing,» *International journal of mineral processing*, 2000, vol. 59, no 3, p. 247-266.
- [111] Glukhovski, V.D., «Soil silicates.,» *Gosstroyizdat*, Kiev, 1959, vol. 154.
- [112] Duxson, Peter, et al., «Geopolymer technology: the current state of the art,» *Journal of Materials Science*, 2007, vol. 42, no 9, p. 2917-2933.
- [113] Fernández-Jiménez, Ana. et al, «Fixing arsenic in alkali-activated cementitious matrices.,» *Journal of American Ceramic Society*, 2005, vol 88, no 5, p.1122-1126.

- [114] Provis, J. L., «The Role of Mathematical Modelling and Gel Chemistry in Advancing Geopolymer Technology,» *Chemical Engineering Research and Design*, 2005, vol. 83, no 7, p.853-860.
- [115] Palomo, A., et al., «Chemical stability of cementitious materials based on metakaolin,» *Cement and Concrete Research*, 1999, vol. 29, no 7, p. 997-1004.
- [116] Comrie, Douglas C.; Kriven, Waltraud M., «Composite cold ceramic geopolymer in a refractory application,» *Advances in Ceramic Matrix Composites IX, Proceedings.*, 2012, p. 211-225.
- [117] Wang, Hongling; Li, Haihong; Yan, Frengyuan., «Reduction in wear of metakaolinite-based geopolymer composite through filling of PTFE,» *Wear*, 2005, vol. 258, no 10, p. 1562-1566.
- [118] Sofi et al., «Stabilization and Solidification of Hazardous, Radioactive and Mixed Wastes. CRC Press,» 2007.
- [119] Duxson, Peter; Lukey, Grant C.; Van Deventer, Jannie SJ., «Thermal evolution of metakaolin geopolymers: Part 1–Physical evolution,» *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2006, vol. 352, no 52-54, p. 5541-5555.
- [120] Bakharev, Tanya., «Resistance of geopolymer materials to acid attack,» *Cement and concrete research*, 2005, vol. 35, no 4, p. 658-670.
- [121] Zhang, Zuhua; Yao, Xiao; Zhu, Huajun., «Potential application of geopolymers as protection coatings for marine concrete: I. basic properties,» *Applied clay science*, 2010, vol. 49, no 1-2, p. 1-6.
- [122] Sindhunata, et al., «Effect of curing temperature and silicate concentration on fly-ash-based geopolymerization,» *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006, vol. 45, no 10, p. 3559-3568.
- [123] Duxson, Peter; Lukey, Grant C.; Van Deventer, Jannie SJ., «Thermal evolution of metakaolin geopolymers: Part 1–Physical evolution,» *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2006, vol. 352, no 52-54, p. 5541-5555.
- [124] Bell, J.L; Gordon, M.; Kriven, W.M., «Use of geopolymeric cements as a refractory adhesive for metal and ceramic joins,» *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 2005, vol. 3, no 3, p. 407-413.
- [125] Khale, Divya, Chaudhary, Rubina., «Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: a review,» *Journal of materials science*, 2007, vol. 42, no 3, p. 729-746.
- [126] Davidovits, Joseph., «DAVIDOVITS, Joseph. Environmentally driven geopolymer cement applications,» *Proceedings of 2002 Geopolymer Conference. Melbourne. Australia. 2002.*
- [127] Badawi, M.A., et al., «Adsorption of aluminum and lead from wastewater by chitosan-tannic acid modified biopolymers: isotherms, kinetics, thermodynamics and process mechanism,» *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, vol. 99, p. 465-476.
- [128] Galán, J., et al., «Reactive dye adsorption onto a novel mesoporous carbon,» *Chemical engineering journal*, 2013, vol. 219, p. 62-68.
- [129] Holkar, Chandrakant R., et al., «A critical review on textile wastewater treatments: possible approaches,» *Journal of environment management*, 2016, vol. 182, p. 351-366.

- [130] Albayati, Talib Mohammed; Alwan, Ghanim Magbol; Mahdy, Omar Sabah., «High performance methyl orange capture on magnetic nanoporous MCM-41 prepared by incipient wetness impregnation method,» *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2017, vol. 34, no 1, p. 259-265.
- [131] Sarkar, Chayan; Basu, Jayanta Kumar; Samanta, Amar Nath, «Removal of Ni <sup>2+</sup> ion from waste water by geopolymeric adsorbent derived from LD slag,» *Journal of water process engineering*, 2017, vol. 17, p. 237-244.
- [132] Kara, İlknur; Yilmazer, Dilek; Akar, Sibel Tunali., «Metakaolin based geopolymer as an effective adsorbent for adsorption of zinc (II) and nickel (II) ions from aqueous solutions,» *Applied Clay Science*, 2017, vol. 139, p. 54-63.
- [133] Tang, Qing. et al., «Preparation and characterization of porous metakaolin-based inorganic polymer spheres as an adsorbent,» *Materials & Design*, 2015, vol. 88, p. 1244-1249.
- [134] Singhal, Aditi; Gangwar, Bhanu P.; Gayathry, J.M., «CTAB modified large surface area nanoporous geopolymer with high adsorption capacity for copper ion removal,» *Applied Clay Science*, 2017, vol. 150, p. 106-114.
- [135] Ge, Yuanyuan, et al., «Facile fabrication of green geopolymer/alginate hybrid spheres for efficient removal of Cu (II) in water: batch and column studies,» *Chemical Engineering Journal*, 2017, vol. 311, p. 126-134.
- [136] Javadian, Hamedreza, et al., «Study of the adsorption of Cd (II) from aqueous solution using zeolite-based geopolymer, synthesized from coal fly ash; kinetic, isotherm and thermodynamic studies,» *Arabian Journal of Chemistry*, 2015, vol. 8, no 6, p. 837-849.
- [137] Andrejkovičová, S., et al. , «The effect of natural zeolite on microstructure, mechanical and heavy metals adsorption properties of metakaolin based geopolymers,» *Applied Clay Science*, 2016, vol. 126, p. 141-152.
- [138] Liu, Yi, et al., «A comparative study on fly ash, geopolymer and faujasite block for Pb removal from aqueous solution,» *Fuel*, 2016, vol. 185, p. 181-189.
- [139] Tang, Qing, et al., «Synthesis of highly efficient porous inorganic polymer microspheres for the adsorptive removal of Pb<sup>2+</sup> from wastewater,» *Journal of Cleaner Production*, 2018, vol. 193, p. 351-362.
- [140] López, Francisco J.; Sugita, Satoshi; Kobayashi, Takaomi., «Cesium-adsorbent geopolymer foams based on silica from rice husk and metakaolin,» *Chemistry Letters*, 2014, vol. 43, no 1, p. 128-130.
- [141] Chen, Yi Lan, et al., «The research on adsorption behaviors and mechanisms of geopolymers on Sr<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> and Cs<sup>+</sup>,» *En Advanced Materials Research*, Trans Tech Publications Ltd, 2013. p. 313-318.
- [142] Luukkonen, Tero, et al., «Optimization of the metakaolin geopolymer preparation for maximized ammonium adsorption capacity,» *Journal of Materials Science*, 2017, vol. 52, no 16, p. 9363-9376.
- [143] Runtti, Hanna, et al. , «Sulphate removal over barium-modified blast-furnace-slag geopolymer,» *Journal of hazardous materials*, 2016, vol. 317, p. 373-384.
- [144] Naghsh, M.; Shams, K., «Synthesis of a kaolin-based geopolymer using a novel fusion method and its application in effective water softening,» *Applied Clay Science*, 2017, vol. 146, p. 238-245.

- [145] Tang, Qing, et al., «Preparation and characterization of porous metakaolin-based inorganic polymer spheres as an adsorbent,» *Materials & Design*, 2015, vol. 88, p. 1244-1249.
- [146] Xu, Xiaoyi, et al., «Removal of phosphate from wastewater by modified bentonite entrapped in Ca-alginate beads,» *Journal of Environmental Management*, 2020, vol. 260, p. 110-130.
- [147] Kwon, Oh-Hun, et al., «Adsorption of As(III), As(V) and Cu(II) on zirconium oxide immobilized alginate beads in aqueous phase,» *Chemosphere*, 2016, vol. 160, p. 126-133.
- [148] Wang, Bin, et al., «Degradation of phenanthrene and fluoranthene in a slurry bioreactor using free and ca-alginate-immobilized sphingomonas pseudosanguinis and pseudomonas stutzeri bacteria,» *Journal of environmental management*, 2019, vol. 249, p. 109388.
- [149] Xu, Xiaoyi, et al., «Biodegradation potential of polycyclic aromatic hydrocarbons by immobilized Klebsiella sp. in soil washing effluent,» *Chemosphere*, 2019, vol. 223, p. 140-147.
- [150] Huang, Weiya, et al., «Effective phosphate adsorption by Zr/Al-pillared montmorillonite: insight into equilibrium, kinetics and thermodynamics,» *Applied Clay Science*, 2015, vol. 104, p. 252-260.
- [151] Lin, Jianwei, et al., «Evaluation of sediment amendment with zirconium-reacted bentonite to control phosphorus release,» *Environmental Earth Sciences*, 2016, vol. 75, no 11, p. 1-17.
- [152] Chen, Liang, et al., «Preferable removal of phosphate from water using hydrous zirconium oxide-based nanocomposite of high stability,» *Journal of hazardous materials*, 2015, vol. 284, p. 35-42.
- [153] Fan, Huan-Jung; Anderson, Paul R., «Copper and cadmium removal by Mn oxide-coated granular activated carbon,» *Separation and purification technology*, 2005, vol. 45, no 1, p. 61-67.
- [154] Kuroki, Vivian, et al., «Use of a La (III)-modified bentonite for effective phosphate removal from aqueous media,» *Journal of hazardous materials*, 2014, vol. 274, p. 124-131.
- [155] Zamparas, Miltiadis, et al., «Removal of phosphate from natural waters using innovative modified bentonites,» *Applied Clay Science*, 2012, vol. 62, p. 101-106.
- [156] Su, Yu, et al., «Synthesis of mesoporous cerium–zirconium binary oxide nanoadsorbents by a solvothermal process and their effective adsorption of phosphate from water,» *Chemical Engineering Journal*, 2015, vol. 268, p. 270-279.
- [157] Li, Feihu, et al., «Adsorption of phosphate by acid-modified fly ash and palygorskite in aqueous solution: Experimental and modeling,» *Applied Clay Science*, 2016, vol. 132, p. 343-352.
- [158] Zhang, Lixia, et al., «H3PW12O40 immobilized on silylated palygorskite and catalytic activity in esterification reactions,» *Applied Clay Science*, 2010, vol. 47, no 3-4, p. 229-234.
- [159] J. Z. H. W. C. D. X. C. Gan, «Removal of phosphate from aqueous solution by thermally treated natural palygorskite,» *Water Research*, 2009, vol. 43, no 11, p. 2907-2915.
- [160] Gan, Fangqun, et al., «Removal of phosphate from aqueous solution by thermally treated natural palygorskite,» *Water Research*, 2009, vol. 43, no 11, p. 2907-2915.
- [161] Xue, Yongjie; Hou, Haobo; Zhu, Shujing., «Characteristics and mechanisms of phosphate adsorption

- onto basic oxygen furnace slag,» *Journal of Hazardous Materials*, 2009, vol. 162, no 2-3, p. 973-980.
- [162] Wang, Shaobin; Peng, Yuelian., «Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment,» *Chemical engineering journal*, 2010, vol. 156, no 1, p. 11-24.
- [163] Chen, Jiangang, et al., «Removal of phosphate from aqueous solution by zeolite synthesized from fly ash,» *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, vol. 300, no 2, p. 491-497.
- [164] Guan, Qingyun, et al., «Phosphate removal in marine electrolytes by zeolite synthesized from coal fly ash,» *Fuel*, 2009, vol. 88, no 9, p. 1643-1649.
- [165] Xie, Jie, et al., «Chitosan modified zeolite as a versatile adsorbent for the removal of different pollutants from water,» *Fuel*, 2013, vol. 103, p. 480-485.
- [166] Chang, Min-Yun; Juang, Ruey-Shin., «Adsorption of tannic acid, humic acid, and dyes from water using the composite of chitosan and activated clay,» *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, vol. 278, no 1, p. 18-25.
- [167] An, Jong-Hyok; Dultz, Stefan., «Adsorption of tannic acid on chitosan-montmorillonite as a function of pH and surface charge properties,» *Applied Clay Science*, 2007, vol. 36, no 4, p. 256-264.
- [168] Dong, Shuoxun; Wang, Yili., «Characterization and adsorption properties of a lanthanum-loaded magnetic cationic hydrogel composite for fluoride removal,» *Water research*, 2016, vol. 88, p. 852-860.
- [169] Zheng, Xudong, et al., «Fabrication of free-standing bio-template mesoporous hybrid film for high and selective phosphate removal,» *Chemical Engineering Journal*, 2016, vol. 284, p. 879-887.
- [170] Ji, Xiang, et al., « Fabrication of lanthanum-based phosphate binder using cross-linked alginate as a carrier,» *RSC Advances*, 2015, vol. 5, no 68, p. 55191-55200.
- [171] Koilraj, Paulmanickam; Sasaki, Keiko., «Selective removal of phosphate using La-porous carbon composites from aqueous solutions: batch and column studies,» *Chemical Engineering Journal*, 2017, vol. 317, p. 1059-1068.
- [172] Samarina, Tatiana; Takaluoma, Esther., «New Geopolymer Adsorbents for Phosphate Removal from Diluted Solutions and their Applications,» 2019.
- [173] Luo, Xubiao, et al., «Enhancement of phosphate adsorption on zirconium hydroxide by ammonium modification,» *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, vol. 56, no 34, p. 9419-9428.

