

# USO DE ARCILLAS NATURALES PARA LA RECUPERACIÓN DE FOSFATOS A PARTIR DE SOLUCIONES ACUOSAS

Karina Peña<sup>1,2</sup>, Tania Erreyes<sup>1</sup>, Diana Guaya<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Universidad Técnica Particular de Loja. Departamento: Química y Ciencias Exactas. Loja-Ecuador

<sup>2</sup> Instituto Nacional de Investigaciones Agropecuarias (INIAP), Estación Experimental Tropical Pichilingue, Departamento de Manejo de Suelos y Aguas. Los Ríos- Ecuador

\*Autor para correspondencia: deguaya@utpl.edu.ec

Recibido: 2019/06/28

Aprobado: 2020/05/29

DOI: <https://doi.org/10.26621/XVI22.2020.06.A02.PUCESI.2550.6684>

## RESUMEN

Una arcilla natural (CN) constituida principalmente por cuarzo, muscovita y montmorillonita se modifica mediante intercambio iónico a sus formas C-FeMn y C-FeMnAl para la adsorción de fosfato a partir de soluciones acuosas. Las fases minerales que constituyen a las arcillas en sus formas modificadas generan grupos funcionales que potencian la capacidad de adsorción de fosfatos. La capacidad máxima de adsorción de fosfato se reporta en 34.8 mg y 18.2 mg P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/g para C-FeMn y C-FeMnAl, respectivamente. El pH de la solución a tratar es determinante para la adsorción de fosfatos y por ende determina la ocurrencia de diferentes mecanismos según lo indica el modelo isotérmico de Langmuir y la cinética de difusión intraparticular. En inicio, existe una rápida adsorción asociado con el fenómeno de atracción electrostática seguido por otra fase de adsorción lenta que involucra reacciones con formación de complejos de tipo químico. La desorción de fosfato a partir C-FeMn y C-FeMnAl revela una recuperación del 20% correspondiente a la fracción lábil de fósforo. Por tanto, este material evidencia la posibilidad de emplearlo en el tratamiento de aguas residuales aunque la limitación para efectuar varios ciclos de adsorción – desorción señala la posibilidad de disponerlos como material de mejoramiento de suelos.

**Palabras clave:** arcilla natural, aluminio, hierro, manganeso, adsorción, fosfato

## ABSTRACT

A natural clay (NC) mostly identified for quartz, muscovite y montmorillonite is modified by means of ionic exchange to the C-FeMn y C-FeMnAl forms for the phosphate adsorption from aqueous solutions. The mineralogical composition of modified clays determines the formation of new mineralogical phases which are functional groups that improves the phosphate sorption capacity. The maximum sorption capacity is reported at 34.8 mg y 18.2 mg P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/g for C-FeMn y C-FeMnAl, respectively. The phosphate adsorption is highly influence by the pH of the work solution, so some sorption mechanisms are associated which is validate by the Langmuir isotherm model and intraparticular diffusion kinetic model. First a fast adsorption phase is associated with electrostatic attraction which is followed by a second slow adsorption phase due to the chemical complexation reactions. The phosphate desorption from C-FeMn y C-FeMnAl forms was 20 % which corresponds to the phosphorous labile fraction. C-FeMn y C-FeMnAl can be used for wastewater treatment however their limited use for phosphate sorption – desorption cycles evidence they can be evaluated amendment materials for soils.

**Keywords:** natural clay, aluminum, iron, manganese, adsorption, phosphate



## INTRODUCCIÓN

El fósforo es un nutriente fundamental para los seres vivos; sin embargo, se constituye también en uno de los principales contaminantes de ríos, lagos y océanos a causa del excesivo uso de fertilizantes en la agricultura, transportados a través de la lluvia de escorrentía; este elemento también proviene del vertido de efluentes de aguas residuales de tipo doméstico (Rolle, Huang, Clark, y Johnson, 2019). Es así que, junto a otros elementos como nitrógeno y carbón, se brindan condiciones favorables para el crecimiento de algas y otros organismos que promueven el deterioro de la calidad del agua, conocido como el fenómeno de eutrofización (Yuan, Bai, Xia, y An, 2014). Principalmente, el fósforo en agua se encuentra en forma inorgánica formando el anión fosfato, en virtud de lo cual en los últimos años gran atención se ha brindado al estudio de técnicas de remediación como la adsorción para reducir la concentración de este elemento (Cumbal, Greenleaf, Leun, y SenGupta, 2003). Diversos materiales, tales como resinas poliméricas, fibras poliméricas y otros materiales alternativos se han evaluado con esta finalidad (Zhao y Sengupta, 1998). También diversos tipos de óxidos metálicos se han probado con finalidad de adsorber fosfatos gracias a los grupos funcionales que dan lugar a la adsorción mediante formación de complejos o interacciones de Lewis (Yamani, Miller, Spaulding, y Zimmerman, 2012). Es así que el hierro, aluminio y manganeso han sido ampliamente utilizados con finalidad de adsorber aniones (por ejemplo arsénico y fósforo) debido a la afinidad existente con sus óxidos hidratados (Zhu et al., 2015).

Una estrategia utilizada para la adsorción de fosfatos es la incorporación de estas partículas a la superficie de diversos soportes entre los que se reportan alúminas, zeolitas (Jeon, Baek, Park, Oh, y Lee, 2009) y arcillas (Haque, Morrison, Cano-Aguilera, y Gardea-Torresdey, 2008) debido su gran accesibilidad, asequibilidad y fácil aplicación (Alshameri et al., 2014).

Adicionalmente, un factor a considerar en la adsorción de fosfato es la posibilidad de recuperarlo e intentar generar nuevas alternativas frente al agotamiento de fuentes naturales de fósforo que -se prevé- ocurrirá dentro de los próximos 50 años (Álvarez, Roca, Valderrama, y Cortina, 2018) siendo así que es necesario dar lugar al reciclaje y uso eficiente de este elemento.

De manera que el propósito de este trabajo es emplear una arcilla natural modificada a las formas bimetálicas C-FeMn y trimetálica C-FeMnAl para evaluar en batch la adsorción de fosfato a partir de soluciones acuosas, siendo así que se propone: (i) caracterizar las arcillas en estudio, (ii) verificar el efecto del pH en la adsorción de fosfato, (iii) determinar la capacidad máxima de adsorción de fosfatos, (iii) conocer la cinética de adsorción de fosfato y (iv) evaluar la regeneración del adsorbente y sus posibilidades de disposición final.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Recolección de arcillas y tratamiento

Se obtiene una muestra representativa de arcilla natural (CN) de la formación geológica San Cayetano (Longitud 3° 57' 55.4" O; Latitud 79° 11' 45.2" S), en Loja, Ecuador. El pretratamiento de CN incluye el paso por tamiz malla 200 para homogenizar el sólido y se realiza la eliminación de materia orgánica con calcinación a 400 °C. Posteriormente, se modifica a las formas bimetálica C-FeMn (hierro- manganeso) y trimetálica C-FeMnAl, respectivamente. Se trata CN (60 g) en 250 mL de soluciones combinadas de FeCl<sub>3</sub> - MnCl<sub>2</sub> (0.1 M) y FeCl<sub>3</sub> - MnCl<sub>2</sub> - AlCl<sub>3</sub> (0.1 M) por separado, con ajuste de pH a 7 en dos ciclos consecutivos en condiciones de reflujo (Guaya, Valderrama, Farran, y Cortina, 2017).

Finalmente, las muestras se lavan hasta no detectar cloruros mediante la prueba de AgNO<sub>3</sub>, para posterior secado y lavado.

### Caracterización fisicoquímica y mineralógica

El método de adsorción con nitrógeno permite determinar el área específica superficial de los adsorbentes en un analizador automático. El punto de carga cero (PZC, por sus siglas en inglés) se determinó por el método del cambio de pH en un rango de 4–10. Las arcillas en las formas modificadas (0.05 g) se equilibraron durante 24h a 200rpm y 20 °C en 20 mL de soluciones con diferentes fuerzas iónicas (H<sub>2</sub>O desionizada; 0.01, 0.05 y 0.1M NaCl) (Guaya, Valderrama, Farran, Armijos, y Cortina, 2015). La composición química de las muestras se realiza por fluorescencia de rayos X; mientras que la caracterización mineralógica de las arcillas se efectúa mediante difracción de rayos X. Todos los ensayos se efectúan por triplicado para cada muestra y se reportan valores promedio.

### Adsorción de fosfatos

Los ensayos de adsorción usando diferentes pesos de arcillas modificadas C-FeMn y CN-FeMnAl se llevan a agitación por 24 horas hasta conseguir el equilibrio en soluciones de sal sódica de fosfato (NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) y agua desionizada. Las suspensiones resultantes de la adsorción se centrifugan por 10 minutos y el sobrenadante se filtra a 0.45 μm previo a la determinación de iones fosfato mediante los métodos estándar para determinación en agua y agua residual, acorde al método colorimétrico de vanadomolibdofosfórico (4500-P C) (American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA), y Water Environment Federation (WEF), 1999). Los ensayos se realizan a temperatura ambiente 20 °C a 200 rpm por triplicado controlando el pH y para los cuales se reportan los valores promedio.

### Evaluación del efecto del pH

Las arcillas modificadas C-FeMn y C-FeMnAl (0.1g) se suspenden en 25 mL de solución de 25 mg P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/L en pH comprendido entre 4 y 10; finalmente se determina la concentración inicial y al equilibrio, para evaluar capacidad de adsorción al equilibrio (Q<sub>e</sub>) acorde a la Ecuación 1:

$$Q_e \left( \frac{\text{mg PO}_4^{3-}}{\text{g}} \right) = (C_i - C_f) \times \frac{m}{V} \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde:

C<sub>i</sub> y C<sub>f</sub>: concentración inicial y final de fosfato en la solución (mg/L)

m: masa del adsorbente (g)

V: volumen de solución (L)

### Capacidad máxima de adsorción

Las arcillas C-FeMn and C-FeMnAl (0.25g) se agitan en soluciones de fosfatos ajustadas a pH 7±0.3 (conforme a las condiciones esperadas en un agua residual tratada) en un rango de concentraciones entre 1 a 1200 mgP-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/L para determinar la capacidad de adsorción al equilibrio. Se evalúa el modelo isotérmico de Langmuir que sugiere la adsorción en monocapa debido a una superficie con número finito de sitios idénticos y que se representa por la Ecuación 2:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_m} + \frac{1}{K_L Q_m} \quad \text{Ecuación 2}$$

C<sub>e</sub> (mg/L): concentraciones de equilibrio de adsorbato en la fase acuosa

Q<sub>m</sub> (mg/g): capacidad máxima de adsorción y

K<sub>L</sub>: es la constante de adsorción de Langmuir

El modelo isotérmico de Freundlich supone que la superficie del adsorbente es heterogénea y posee distintas afinidades en la que solo ocurre adsorción física y se representa por la Ecuación 3:

$$\text{Log}(q) = \text{log}(K_f) + \frac{1}{n} \text{log}(C) \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde:  
 $K_f$ : es la constante de capacidad de adsorción  
 $n$ : la constante de intensidad de adsorción

**Cinéticas de adsorción**

Las muestras de arcillas modificadas (2.5 g) se colocan en 500 mL de solución que contiene 25 mgP-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/L a pH 7±0.3. Se colectan 5 mL de muestra desde tiempo cero con intervalos de 5 minutos hasta las 24 horas para determinar la concentración de fosfato.

Los datos experimentales se ajustan al modelo isotérmico de pseudo-primer orden aplicado a un sistema sólido/líquido; dicho modelo propone que la adsorción con el tiempo es directamente proporcional a la diferencia en la concentración de saturación, según la Ecuación 4:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde:  
 $q_t$ : capacidad de adsorción de fosfato en el tiempo t (mg/g)  
 $k_1$ : constante de velocidad de pseudo-primer orden (1/h)

El modelo isotérmico de pseudo-segundo orden por su parte hace énfasis a un tipo de adsorción superficial que implica quimisorción y es aplicado a sistemas heterogéneos acorde a la Ecuación 5:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde:  
 $k_2$ : constante de velocidad de pseudo-segundo orden (g/(mg.min)).

El modelo cinético de Elovich, por su parte, se ha utilizado para describir un proceso de quimisorción de gases sobre superficies sólidas con sitios activos heterogéneos y por ello exhiben diferentes energías de activación, según describe la Ecuación 6:

$$q_t = \frac{1}{\beta} * \ln(\alpha * \beta) + \frac{1}{\beta} * \text{Int} \quad \text{Ecuación 6}$$

Donde:  
 $\alpha$ : la velocidad inicial de adsorción en (mmol.g<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>)  
 $\beta$ : la constante de desorción (mmol.g<sup>-1</sup>)

El modelo de difusión intraparticular descrito por Webber y Morris considera que el proceso es lento que contiene múltiples etapas y se fundamenta en el transporte de las moléculas de la fase acuosa hacia la superficie sólida, según la Ecuación 7:

$$q_t = kt^{1/2} \quad \text{Ecuación 7}$$

Donde:  
 $q_t$ : la cantidad de fosfato adsorbida por unidad de masa de adsorbente (mg/g)  
 $kd$ : la constante de difusión intraparticular (mg/g.min<sup>1/2</sup>)

**Desorción de fosfato**

Las arcillas C-FeMn and C-FeMnAl (0.3 g) se llevan al equilibrio durante 24 horas de agitación en 25 mL de solución de 25 mgP-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/L. En el sobrenadante se determina la concentración y la capacidad de adsorción al equilibrio. En el adsorbente recuperado se filtra, lava y seca antes de ser puestas en contacto con 25 mL de solución desorbente 0.1 M at pH 8.5 de NaHCO<sub>3</sub> hasta el equilibrio, y así determinar la capacidad de desorción (Q<sub>des</sub>) según la Ecuación 8.

$$Q_{des} \left( \frac{\text{mg PO}_4^{3-}}{\text{g}} \right) = (C_{eq}) \times \frac{m}{V} \quad \text{Ecuación 8}$$

Donde:  
 $C_{eq}$ : concentración al equilibrio en solución desorbente (mg/L)  
 $m$ : masa del adsorbente (g)  
 $V$ : volumen de solución desorbente (L)

**RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

**Caracterización de arcillas**

La composición química, mineralógica y fisicoquímica de las arcillas en estado natural (CN) y sus formas modificadas C-FeMn and C-FeMnAl se detallan en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Caracterización química, mineralógica y fisicoquímica de materiales en estudio. Formas de arcilla

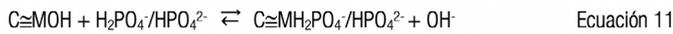
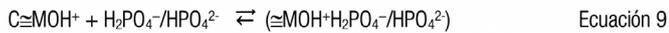
Elementos químicos	Formas de arcilla		
	CN	C-FeMn	C-FeMnAl
Composición Química			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	10.2	11.2	9.9
SiO <sub>2</sub> (%)	86.7	67.9	83.8
K <sub>2</sub> O (%)	0.1	2.6	1.0
CaO (%)	0.1	0.5	0.1
TiO <sub>2</sub> (%)	1.0	0.6	0.8
MnO (%)	0.1	2.8	0.6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	1.7	14.2	3.6
SnO <sub>2</sub> (%)	0.2	0.2	0.1
Fases minerales			
Composición Mineralógica			
Cuarzo	√	√	√
Muscovita	√	√	√
Montmorillonita	√	√	√
Ferrihidrita	-	√	√
Birnesita	-	√	√
Andradita	-	-	√
Vermiculita	-	√	-
Parámetros			
Propiedades fisicoquímicas			
pH <sub>PZC</sub> <sup>1</sup>	7.0	6.8	7.0
Superficie específica (m <sup>2</sup> /g)	21.8	51.4	27.3

<sup>1</sup>Potencial hidrógeno al que el adsorbente presenta carga cero (nula)

**Efecto del pH en la adsorción del fosfato**

El pH de la solución empleada para la adsorción es determinante sobre la capacidad de adsorción de los adsorbente C-FeMn y C-FeMnAl, según se muestra en la Figura 1. La arcilla C-FeMnAl elimina mayor porcentaje de fosfatos en comparación a C-FeMn en las condiciones de evaluación.

Considerando el  $pH_{PZC}$ , se concluye que en condiciones de  $pH < pH_{PZC}$  (zona ácida) la adsorción es mayor respecto a la zona en que  $pH > pH_{PZC}$  (zona básica). En ambos adsorbentes, en la zona ácida se genera atracción electrostática de anión fosfato con la carga positiva superficial del adsorbente (Ecuación 9) mientras que en la zona básica se genera repulsión con las cargas negativas (Ecuación 10). Por tanto, en la zona básica otro mecanismo involucrado en la adsorción de fosfatos a la superficie de la arcilla se asocia con las reacciones de formación de complejos fosfatados mono y bidentados (Ecuación 11) (Guaya et al., 2017).



Comportamientos similares se reportan por otros autores que evalúan el efecto del pH en la remoción de fosfato utilizando materiales tales como: zeolitas modificadas (Guaya, Valderrama, Farran, y Cortina, 2016), hidróxido de zirconio (Chitrakar et al., 2006), dolomita-montmorillonita (Gao et al., 2013) y bentonitas modificadas (Zamparas, Gianni, Stathi, Deligiannakis, y Zacharias, 2012).

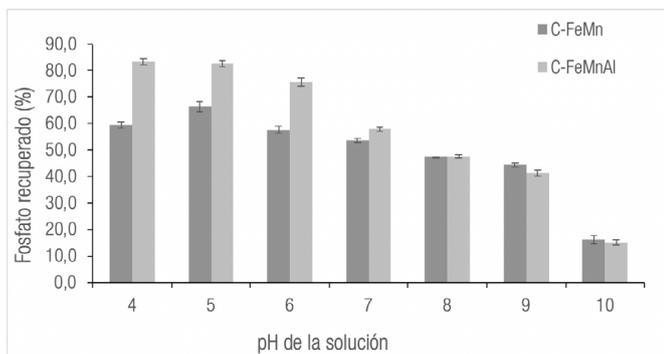


Figura 1. Porcentaje de remoción de fosfato como función del pH de la solución.

**Isotermas de adsorción de fosfato**

Las isotermas de adsorción de fosfatos en C-FeMn y C-FeMnAl se representan en la Figura 2.

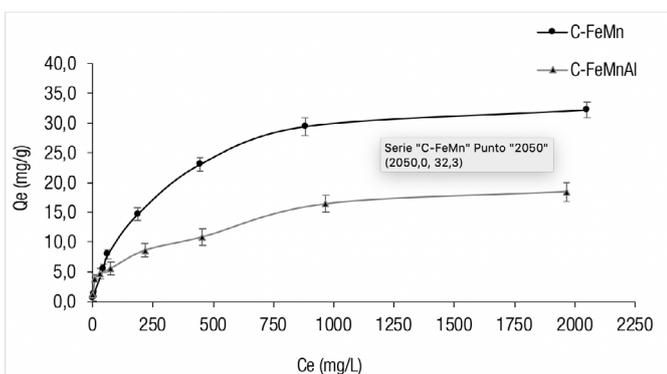


Figura 2. Isotermas de adsorción de fosfato en C-FeMn y C-FeMnAl. Qe: capacidad de adsorción de fosfato al equilibrio y Ce: concentraciones de equilibrio de fosfato en la fase acuosa.

El ajuste matemático a los modelos isotérmicos se resume para ambos adsorbentes en la Tabla 2, así valores de  $R^2$  cercano a 1 para el modelo de Langmuir. Los resultados sugieren que la adsorción de fosfato se efectúa en monocapa sobre la superficie del adsorbente; se da lugar

así a una distribución homogénea de centros activos idénticos que son capaces de retener una sola molécula de sorbato sin interacción entre ellas. El proceso de adsorción de fosfato es favorable toda vez que se cumple la condición de la constante  $K_L < 1$  (Foo y Hameed, 2010).

Tabla 2. Parámetros de isotermas de Langmuir y Freundlich de C-FeMn y C-FeMnAl.

Isotermas	Langmuir			Freundlich		
	$Q_m$	$K_L$	$R^2$	$K_F$	$1/n$	$R^2$
<b>C-FeMn</b>	34.8	0.006	0.99	1.64	0.57	0.88
<b>C-FeMnAl</b>	18.2	0.005	0.94	0.71	0.44	0.78

$Q_m$  (mg/g): capacidad máxima de adsorción y  
 $K_L$ : constante de adsorción de Langmuir  
 $K_F$ : constante de capacidad de adsorción  
 $n$ : constante de intensidad de adsorción

La capacidad de adsorción de fosfatos es mayor para C-FeMn respecto a C-FeMnAl, ya que los metales incorporados en la superficie de la arcilla dan lugar a características texturales de las que depende la interacción del adsorbente con el fosfato (Jiménez-Cedillo, Olgún, Fall, y Colín, 2011). Las arcillas en estado natural muestran por lo general baja capacidad de adsorción de fosfato; es así que, tras la impregnación de los elementos metálicos de Fe, Mn y Al en los soportes arcillosos, la capacidad de adsorción de fosfatos para C-FeMn y C-FeMnAl se hace comparable con otros materiales. Como se observa en la Tabla 3, se realiza una comparación entre la capacidad de adsorción de los adsorbentes en estudio frente a otros de similar naturaleza.

Tabla 3. Cuadro comparativo de capacidad de adsorción de fosfatos de diferentes adsorbentes.

Adsorbente	Capacidad de adsorción (mg-P/g)	Referencia
C-FeMn	34.8	Presente estudio
C-FeMnAl	18.2	Presente estudio
Esmectita natural	4.7	(Mbadcam, Anagho, Nsami, y Kammegne, 2011)
Arcillas Kaoliniticas	38.5	(Hamdi y Srasra, 2012)
Paligorskitas	3.7-8.3	(Ye, Chen, Sheng, Sheng, y Fu, 2006)
Bentonita en la forma $Al_2O_3$	18.1	(Osalo, Merufinia, y Saatio, 2013)
Oxido binario de Fe-Mn	33.2	(Zhang, Liu, Liu, y Qu, 2009)
Oxido trimetal Fe-Mn-Al	48.3	(Lu et al., 2013)
Oxido adsorbente de Fe-Mn-Si	47.8	(Maeng, Lee, y Dockko, 2013)

**Cinética de adsorción de fosfatos**

La reducción de la concentración de fosfato en función del tiempo se representa en la cinética de adsorción de la Figura 3; en aproximadamente quince minutos es posible eliminar el 50% del fosfato inicialmente contenido en la solución para ambos adsorbentes. La primera hora de contacto permite alcanzar el equilibrio con un 40% de remoción de fosfato para C-FeMn mientras que para C-FeMnAl el equilibrio se obtiene a las seis horas con un máximo de adsorción del 80% de fosfato.

Los datos cinéticos de los diversos modelos estudiados se resumen en la Tabla 4, donde el modelo de pseudo-segundo orden presenta el mejor ajuste cinético para C-FeMn y C-FeMnAl estableciendo la ocurrencia de quimisorción de fosfatos, corroborando los resultados ya descritos por las isotermas de adsorción.

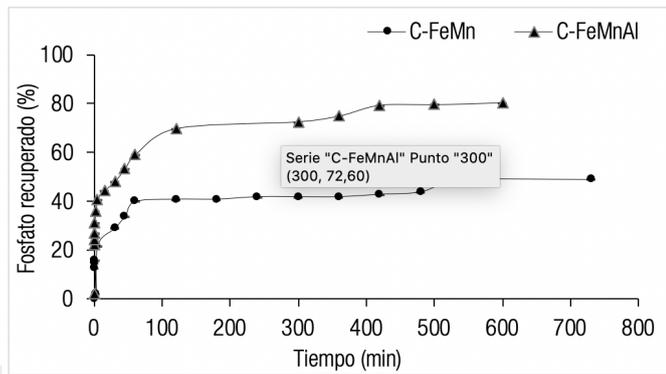


Figura 3. Cinética de adsorción de fosfatos.

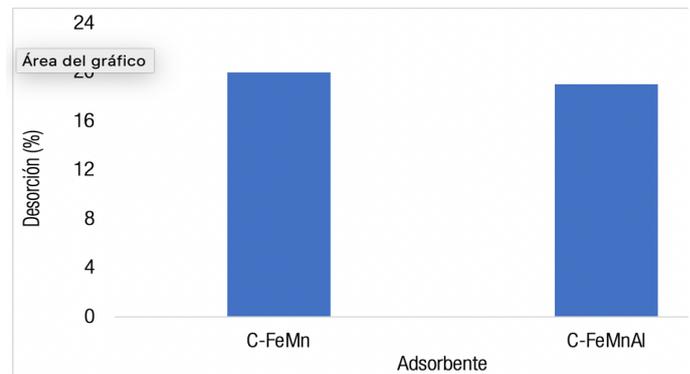


Figura 4. Porcentaje de desorción de fosfatos.

Tabla 4. Variables cinéticas de la adsorción de fosfatos en C-FeMn y C-FeMnAl.

Modelo cinético	Pseudo primer orden			Pseudo segundo orden			Elovich			Difusión intraparticular			
	$q_t$ (mg/g)	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$q_t$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$k_2$ ( $\text{g}(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$ )	$R^2$	$\alpha$ ( $\text{mmol}(\text{g}\cdot\text{min})^{-1}$ )	$\beta$ ( $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$R^2$	Primera etapa		Segunda etapa	
Material	$q_t$	$k_1$	$R^2$	$q_t$	$k_2$	$R^2$	$\alpha$	$\beta$	$R^2$	$k_1$	$R^2$	$k_2$	$R^2$
C-FeMn	1.6	0.004	0.87	2.5	0.03	0.99	8.9	4.1	0.96	0.15	0.95	0.03	0.98
C-FeMnAl	2.3	0.008	0.86	3.7	0.0004	0.99	12.5	2.8	0.95	0.21	0.94	0.08	0.99

$q_t$ : capacidad de adsorción de fosfato en el tiempo  $t$  (mg/g)  
 $k_1$ : constante de velocidad de pseudo-primer orden ( $1/h$ )  
 $k_2$ : constante de velocidad de pseudo-segundo orden ( $\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{min})$ )  
 $\alpha$ : velocidad inicial de adsorción en ( $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ )  
 $\beta$ : constante de desorción ( $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ )  
 $q_t$ : cantidad de fosfato adsorbida por unidad de masa de adsorbente (mg/g)  
 $k_{d1}, k_{d2}$ : constante de difusión intraparticular ( $\text{mg}/\text{g}\cdot\text{min}^{1/2}$ )

De forma simultánea, el modelo de difusión intraparticular presenta un  $R^2$  cercano a 1, el cual explica el mecanismo de adsorción de fosfatos en C-FeMn y C-FeMnAl que tiene lugar en dos etapas consecutivas. La primera fase involucrada hace referencia al mecanismo de adsorción de fosfato de tipo superficial y posterior ocurrencia de difusión hacia el interior de los poros del adsorbente (Weber, W.J. and Morris, 1963). Por tanto, en inicio ocurre una rápida adsorción de fosfatos en sitios específicos existentes en la superficie del adsorbente relacionado con la atracción electrostática (Lü et al., 2013). La segunda fase es más lenta y de mayor duración hasta alcanzar el equilibrio, ya que una vez saturados los sitios activos del exterior predomina la migración de fosfato a través de los microporos en la que tiene lugar la adsorción química (Su, Cui, Li, Gao, y Shang, 2013).

**Desorción de fosfato**

El porcentaje de desorción a partir de C-FeMn y C-FeMnAl usando una solución desorbente de bicarbonato de sodio se representa en la Figura 4. Se logra recuperar un aproximado al 20% del fosfato adsorbido en ambos adsorbentes. Se concluye que el proceso de adsorción no es reversible, ya que la mayor parte del fosfato se encuentra ligado a los adsorbentes por quimisorción. Es así que el porcentaje recuperado de fosfato corresponde a la fracción lábil, es decir, aquel unido al adsorbente mediante fuerzas electrostáticas. Estos resultados revelan la limitada reusabilidad de los adsorbentes en ciclos continuos de adsorción – desorción, siendo más factible su empleo en un único proceso, motivo por el cual se habrían que encontrar alternativas para su disposición final.

**CONCLUSIÓN**

En este trabajo se presenta la aplicación de una arcilla natural proveniente de la región sur del Ecuador como adsorbente de nutrientes, específicamente de fósforo en la forma de anión fosfato. La caracterización mineralógica de la arcilla en estado natural la identifica como una mezcla de cuarzo, montmorillonita y muscovita. Así, tras la incorporación de hierro, manganeso y aluminio (C-FeMn y C-FeMnAl) da lugar a la identificación de nuevas fases minerales: illita, ferrihidrita, birnesita y andradita; además, el proceso descrito genera un incremento significativo del área superficial específica de estos adsorbentes. Por otra parte, el estudio de las isotermas y cinética de adsorción han permitido establecer que los mecanismos regentes de la adsorción de fosfatos son la fisisorción y quimisorción. Dichos procesos son dependientes del pH de la solución de partida; por lo tanto, la adsorción de fosfatos con C-FeMn y C-FeMnAl se constituye en una interesante alternativa para aplicar al tratamiento de aguas residuales en el rango de pH 7 – 8. Sumado a ello, resulta favorable el fácil acceso a materias primas, con bajo costo y fácil operación, aunque su limitada reusabilidad en ciclos continuos de adsorción – desorción da lugar a pensar en su aplicación posterior como material de mejoramiento de suelos, al no contar en su estructura con componentes que entrañen riesgo de contaminar el suelo.

**REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

Alshameri, A., Ibrahim, A., Assabri, A. M., Lei, X., Wang, H., y Yan, C. (2014). The investigation into the ammonium removal performance of Yemeni natural zeolite: Modification, ion exchange mechanism, and thermodynamics. *Powder Technology*, 258, 20-31. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.powtec.2014.02.063>

Álvarez, J., Roca, M., Valderrama, C., y Cortina, J. L. (2018). A Phosphorous Flow Analysis in Spain. *Science of The Total Environment*, 612, 995-1006. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.299>

American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA), y Water Environment Federation (WEF).

- (1999). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 20th Edition.
- Chitrakar, R., Tezuka, S., Sonoda, A., Sakane, K., Ooi, K., y Hirotsu, T. (2006). Phosphate adsorption on synthetic goethite and akaganeite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 298(2), 602-608. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.12.054>
- Cumbal, L., Greenleaf, J., Leun, D., y SenGupta, A. K. (2003). Polymer supported inorganic nanoparticles: characterization and environmental applications. *Reactive and Functional Polymers*, 54(1), 167-180. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1381-5148\(02\)00192-X](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1381-5148(02)00192-X)
- Foo, K. Y., y Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 2-10. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>
- Gao, Y., Chen, N., Hu, W., Feng, C., Zhang, B., Ning, Q., y Xu, B. (2013). Phosphate Removal from Aqueous Solution by an Effective Clay Composite Material. *Journal of Solution Chemistry*, 42(4), 691-704. <https://doi.org/10.1007/s10953-013-9985-x>
- Guaya, D., Valderrama, C., Farran, A., Armijos, C., y Cortina, J. L. (2015). Simultaneous phosphate and ammonium removal from aqueous solution by a hydrated aluminum oxide modified natural zeolite. *Chemical Engineering Journal*, 271, 204-213. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.03.003>
- Guaya, D., Valderrama, C., Farran, A., y Cortina, J. L. (2016). Modification of a natural zeolite with Fe(III) for simultaneous phosphate and ammonium removal from aqueous solutions. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 91(6), 1737-1746. <https://doi.org/10.1002/jctb.4763>
- Guaya, D., Valderrama, C., Farran, A., y Cortina, J. L. (2017). Simultaneous nutrients (N,P) removal by using a hybrid inorganic sorbent impregnated with hydrated manganese oxide. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(2), 1516-1525. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.02.030>
- Haque, N., Morrison, G., Cano-Aguilera, I., y Gardea-Torresdey, J. L. (2008). Iron-modified light expanded clay aggregates for the removal of arsenic(V) from groundwater. *Microchemical Journal*, 88(1), 7-13. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.microc.2007.08.004>
- Jeon, C.-S., Baek, K., Park, J.-K., Oh, Y.-K., y Lee, S.-D. (2009). Adsorption characteristics of As(V) on iron-coated zeolite. *Journal of Hazardous Materials*, 163(2), 804-808. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.07.052>
- Jiménez-Cedillo, M. J., Olguín, M. T., Fall, C., y Colín, A. (2011). Adsorption capacity of iron- or iron-manganese-modified zeolite-rich tuffs for As(III) and As(V) water pollutants. *Applied Clay Science*, 54(3), 206-216. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.09.004>
- Li, J., Liu, H., Liu, R., Zhao, X., Sun, L., y Qu, J. (2013). Adsorptive removal of phosphate by a nanostructured Fe-Al-Mn trimetal oxide adsorbent. *Powder Technology*, 233, 146-154. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.08.024>
- Rolle, K., Huang, W., Clark, C., y Johnson, E. (2019). Effects of nutrient load from St. Jones River on water quality and eutrophication in Lake George, Florida. *Limnologica*, 125687. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.limno.2019.125687>
- Su, Y., Cui, H., Li, Q., Gao, S., y Shang, J. K. (2013). Strong adsorption of phosphate by amorphous zirconium oxide nanoparticles. *Water Research*, 47(14), 5018-5026. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.05.044>
- Weber, W.J. and Morris, J. C. (1963). Kinetics of adsorption carbon from solutions. *Journal Sanitary Engineering Division Proceedings American Society of Civil Engineers*, (89), 31-60.
- Yamani, J. S., Miller, S. M., Spaulding, M. L., y Zimmerman, J. B. (2012). Enhanced arsenic removal using mixed metal oxide impregnated chitosan beads. *Water Research*, 46(14), 4427-4434. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.06.004>
- Yuan, X., Bai, C., Xia, W., y An, J. (2014). Acid-base properties and surface complexation modeling of phosphate anion adsorption by wasted low grade iron ore with high phosphorus. *Journal of Colloid and Interface Science*, 428, 208-213. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.04.045>
- Zamparas, M., Gianni, A., Stathi, P., Deligiannakis, Y., y Zacharias, I. (2012). Removal of phosphate from natural waters using innovative modified bentonites. *Applied Clay Science*, 62-63, 101-106. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.04.020>
- Zhao, D., y Sengupta, A. K. (1998). Ultimate removal of phosphate from wastewater using a new class of polymeric ion exchangers. *Water Research*, 32(5), 1613-1625. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(97\)00371-0](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0043-1354(97)00371-0)
- Zhu, J., Baig, S. A., Sheng, T., Lou, Z., Wang, Z., y Xu, X. (2015). Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and MnO<sub>2</sub> assembled on honeycomb briquette cinders (HBC) for arsenic removal from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 286, 220-228. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.01.004>