



Centro Universitario de la Defensa en la Escuela Naval Militar

TRABAJO FIN DE GRADO

*Recuperación de fosfatos de aguas residuales con zeolitas en
ensayos en discontinuo*

Grado en Ingeniería Mecánica

ALUMNO: Luis Domínguez Gómez

DIRECTORES: Rosa Devesa Rey
Santiago Urréjola Madriñán

CURSO ACADÉMICO: 2019-2020

Universida_{de}Vigo



Centro Universitario de la Defensa en la Escuela Naval Militar

TRABAJO FIN DE GRADO

*Recuperación de fosfatos de aguas residuales con zeolitas en
ensayos en discontinuo*

Grado en Ingeniería Mecánica
Intensificación en Tecnología Naval
Cuerpo General

Universida_{de}Vigo

RESUMEN

EL fósforo es un recurso limitado, pero que tiene gran importancia para los seres humanos. A su vez también puede ser un contaminante, ya que si se deposita en grandes cantidades en el agua puede dañar el ecosistema acuático y generar graves problemas de eutrofización y a mayores propiciar el desarrollo de toxinas como la microcistina que pueden afectar a la salud humana. Por ello en la actualidad, se ha desarrollado la Directiva Marco del Agua que limita la cantidad de fosfatos y otros contaminantes que pueden ser expulsados al agua.

En la actualidad, existen diversos métodos para la eliminación de fosfatos de las aguas residuales que son la precipitación química, el tratamiento biológico, la cristalización y el uso de adsorbentes. Este último método suelen ser métodos que suelen presentar multitud de ventajas tanto económicas como medioambientales.

Este trabajo pretende estudiar la capacidad de adsorción de las zeolitas para retener fosfatos que se encuentren en aguas residuales en diferentes condiciones. Además se plantea estudiar las condiciones óptimas mediante un diseño factorial de Box-Behnken y un estudio de su cinética en la condición óptima para definir un pseudo modelo capaz de adaptarse a los resultados obtenidos.

PALABRAS CLAVE

Fosfatos, adsorción, zeolita, Box-Behnken, eutrofización, cinética, pseudo modelo.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quisiera agradecer a mis directores, Dra. Rosa Devesa Rey y Dr. Santiago Urréjola Madriñán, que sin su gran dedicación y ayuda además de disposición, no hubiera podido elaborar este trabajo satisfactoriamente.

A mi hermano Manuel que gracias a sus conocimientos y disponibilidad me ha ayudado resolver muchas dudas y me ha ayudado a enfocar el trabajo desde diferentes perspectivas.

A mi familia que me ha sabido apoyar en todo momento y que sin su dedicación y su paciencia no podría haber llegado a donde estoy ahora.

A mis compañeros de promoción, quienes me han apoyado siempre al igual que mi familia, en especial a los de mi camareta por aguantarme.

Y por último a mis amigos del Puerto de Santa María que aunque nos veamos poco han sido un gran apoyo y motivación.

CONTENIDO

Contenido	1
Índice de Figuras	3
Índice de Tablas.....	4
Índice de Ecuaciones	5
1 Introducción y objetivos	7
1.1 Justificación	7
1.2 Introducción	7
1.3 Fósforo	8
1.4 Ciclo del fósforo en las aguas residuales	10
1.5 Los fosfatos como contaminantes	12
1.6 Eutrofización	14
1.7 Legislación sobre los fosfatos en las aguas residuales.....	15
1.8 Objetivos	16
2 Estado del arte	17
2.1 Precipitación química.....	17
2.1.1 Líneas de precipitados	19
2.2 Tratamiento biológico	19
2.2.1 Procesos de eliminación	20
2.3 Cristalización	20
2.4 Adsorción.....	20
2.4.1 Tipos de adsorción	21
2.4.2 Adsorbentes	21
2.4.3 Tipos de adsorbentes.....	22
2.5 Aplicación de la zeolita como método de eliminación de fosfatos.....	22
2.5.1 Definición de zeolita.....	22
2.5.2 Zeolita como adsorbente.....	23
3 Desarrollo del TFG.....	25
3.1 Metodología	25
3.1.1 Preparación de la disolución problema.....	25
3.1.2 Determinación de fosfato.....	26
3.1.1 Recta de calibrado del fosfato.....	27
3.1.2 Diseño experimental: Optimización de Box-Behnken	27
3.1.3 Optimización.....	28

3.1.4 Cinética	30
3.1.5 Ciclos	30
3.1.6 Software Statgraphics plus	31
4 Resultados	33
4.1 Resultados	33
4.1.1 Recta de calibrado del fosfato.....	33
4.1.2 Resultados de la optimización	34
4.1.3 Resultados de la cinética.....	38
4.1.4 Resultado de los ciclos.....	42
5 Conclusiones y líneas futuras	43
5.1 Conclusiones	43
5.2 Líneas futuras	43
6 Bibliografía.....	45

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-1 Esquema del ciclo del P [16]	9
Figura 1-2 Reserva de fosfatos por países [17]	10
Figura 1-3 Diagrama de distribución de especies, concentración y pH para el fosfato [20].....	11
Figura 1-4 Estructura de la microcistina [27]	13
Figura 1-5 Proceso de eutrofización [32]	14
Figura 1-6 Efectos de eutrofización [33].....	15
Figura 2-1 Zeolita	23
Figura 3-1 Fosfato utilizado en los experimentos (K_2HPO_4).....	26
Figura 3-2 Muestras de la recta de calibrado.....	27
Figura 4-1 Recta de calibrado del fosfato	34
Figura 4-2 Recta de probabilidad para el fosfato	35
Figura 4-3 Gráfico de pareto estandarizado para los fosfatos	36
Figura 4-4 Superficie de respuesta estimada	37
Figura 4-5 Gráfica del pseudo modelo de primer orden.....	39
Figura 4-6 Gráfica del pseudo modelo de segundo orden	39
Figura 4-7 Gráfica del pseudo modelo de Chien-Clayton.....	40
Figura 4-8 Gráfica del pseudo modelo de intrapartículas	41
Figura 4-9 Gráfica del pseudo modelo de Bangham	41

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1-1 Requisitos para los vertidos procedentes de instalaciones de depuración de aguas residuales urbanas mediante tratamiento más riguroso (RD 509/1996) [35].....	16
Tabla 2-1 Agentes químicos empleados en la eliminación de fósforo [37]	18
Tabla 2-2 Variables del control de la precipitación química de fósforo [37].....	19
Tabla 3-1 Variables que se han usado para la realización del experimento.....	29
Tabla 4-1 Datos obtenidos para la recta de calibrado del fosfato.....	33
Tabla 4-2 Resultado de concentración de fosfatos para los 15 experimentos.....	35
Tabla 4-3 Coeficientes significativos ($p < 0.05$)	36
Tabla 4-4 Tabla de valor óptimo	37
Tabla 4-5 Resultado de la cinética.....	38
Tabla 4-6 Ciclos con zeolita húmeda	42
Tabla 4-7 Ciclos con zeolita seca	42

ÍNDICE DE ECUACIONES

Ecuación 2-1 Precipitación química con sal de calcio	17
Ecuación 2-2 Precipitación química con aluminio	18
Ecuación 2-3 Precipitación química con hierro.....	18
Ecuación 2-4 Reacción de cristalización del fosfato	20
Ecuación 3-1 Función lineal de Box-Behnken	27
Ecuación 3-2 Función de segundo orden de Box-Behnken	28
Ecuación 3-3 Función de segundo orden por inclusión de términos cuadráticos.....	28
Ecuación 3-4 Función cuadrática obtenidas de las tres variables.....	28
Ecuación 3-5 Cálculo de la capacidad de adsorción	30
Ecuación 4-1 Ecuación del modelo	37
Ecuación 4-2 Ecuación del pseudo modelo de primer orden	38
Ecuación 4-3 Ecuación del pseudo modelo de segundo orden.....	39
Ecuación 4-4 Ecuación del pseudo modelo de Chien-Clayton	40
Ecuación 4-5 Ecuación del pseudo modelo de intrapartículas	40
Ecuación 4-6 Ecuación del pseudo modelo de Bangham.....	41

1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1 Justificación

El fósforo (P) es un elemento clave en la gestión de los ecosistemas acuáticos. En concentraciones por debajo de los límites recomendados condiciona el crecimiento de las plantas y actúa como elemento limitante en el rendimiento de cultivos. Por otro lado, un incremento de fósforo conduce a un excesivo crecimiento de las algas y a la aparición de la eutrofización. Así, el control de este elemento es un factor muy importante para el equilibrio medioambiental y conocer los mecanismos de eliminación de este compuesto en las aguas residuales permitirá un mayor control de su concentración y de la gestión de los recursos acuáticos. [1]

El fósforo que, en ambientes superficiales, aparece típicamente como fosfato puede ser eliminado mediante diferentes técnicas. Con este objetivo se han utilizado técnicas de adsorción sobre resinas de intercambio iónico [2], materiales naturales como fangos deshidratados; o carbón activo con óxido de hierro [3], entre otros soportes. Este trabajo propone la utilización de zeolitas naturales, por tratarse de un compuesto de bajo coste y con una estructura microporosa que favorece la adsorción de los iones en disolución. Puesto que, en condiciones ambientales naturales, las propiedades del medio pueden cambiar, en este trabajo se propone evaluar la eficacia en la adsorción en diferentes valores de pH, ensayando valores de 4 hasta 8. Se omiten valores más extremos ya que, sólo en condiciones excepcionales (vertidos, roturas de balsas de contención, etc) pueden alcanzarse estos valores. Se ensayan también diferentes tiempos de exposición de la zeolita al agua contaminada, así como diferentes dosis de adsorbente.

Para optimizar el tiempo de estudio y limitar el número de experimentos a realizar, el trabajo se realizará mediante una optimización Box-Behnken [4], que consiste en un diseño factorial incompleto 3^3 , en el que se estudian 15 combinaciones diferentes de las tres variables de estudio (pH, dosis de zeolitas y tiempo) de forma que se obtienen por un lado, unas superficies de respuesta que permiten predecir los resultados en experimentos no ensayados y, por otro lado, ecuaciones predictivas que resaltan los factores más influyentes en el proceso.

Una vez conocidas las condiciones más favorables para la eliminación de los fosfatos, se estudia de forma más detallada el proceso de adsorción, mediante una cinética ensayada en las condiciones óptimas. Asimismo, se analizará la capacidad de la zeolita para realizar ensayos de adsorción repetitivos antes de perder su eficacia, de forma que podrá darse una estimación de su durabilidad.

1.2 Introducción

En la actualidad se desarrolla un variado número de actividades que necesitan una gran demanda de agua con lo que implica en muchas ocasiones liberización de contaminantes al medio ambiente,

estas actividades suelen ser principalmente de origen industrial, domésticas o agrícolas [5]. Los contaminantes se pueden clasificar en tres tipos que son químicos, físicos y biológicos. Por lo tanto para evitar el aumento de la contaminación se debe llevar a cabo un buen tratamiento de las aguas residuales, ya que estas acabarán en diversos lugares como en pantanos, lagos, o en el mar [6]. Si estas aguas residuales llegan a los medios receptores sin ser tratadas pueden provocar desequilibrios, por ejemplo un cambio del pH o una aportación extra de nutrientes que pueden estimular el crecimiento de plantas acuáticas y provocar un proceso de eutrofización, por ello es importante un control continuo de dichas aguas [7].

La presencia de los fosfatos en el medio ambiente es debido a que el fosfato es un material que se utiliza a gran escala en la fabricación de detergentes, productos de limpieza [8] y no solo eso sino que también hay fosfatos en las excreciones humanas y animales y en fertilizantes [9]. Todos estos fosfatos acaban en las aguas residuales debido a la expulsión de estos por la red sanitaria o en el caso de los productos agrícolas a que han sido arrastrados por el viento o por el agua. Por lo tanto al acabar en el ecosistema marino provocará un crecimiento acelerado de algas superficiales que a la larga impedirá que el resto de organismos se puedan desarrollar de forma adecuada y como ya se mencionó con anterioridad acelerando el proceso de eutrofización.

La importancia que se ha de tomar en la eliminación de los fosfatos en medios saturado es significativo. Esto se debe que no solo adelantara el proceso de eutrofización, sino que debido a este proceso se desarrollan toxinas como microcistina que puede provocar problemas en los seres humanos. Debido a la peligrosidad que conlleva tener una gran tasa de fosfatos en los medios acuáticos, se han desarrollado leyes que regulan como se deben expulsar las aguas residuales a lagos, ríos un ejemplo de ella es la directiva de la Unión Europea 91/271/CEE [10].

La eliminación de contaminantes de las aguas residuales se realiza en base a diferentes procesos físicos, químicos y biológicos. Dichos procesos se agrupan y se forman los llamados tratamientos primarios, secundarios y terciarios. En los diferentes procesos se van a ir eliminando el fosfato, que es el material que se analizará en este Trabajo de Fin de Grado, desde el tratamiento primario de forma parcial, pasando por el tratamiento secundario con tratamientos biológicos o en el terciario haciendo un proceso más centrado en la eliminación específica de este compuesto [11].

Entre todos los métodos y procesos que existen en el tratamiento de aguas residuales para la eliminación del fósforo destacan principalmente la eliminación biológica de fosfatos [12] y la precipitación química de fosfatos junto con el nitrógeno [11], así como la precipitación química de fosfatos. Esta última tiene asociada una desventaja, que implica el uso de reactivos además de que el lodo final tiene mayor concentración de metales, ya que los reactivos utilizados para la precipitación del fosfato suelen ser sales de hierro o aluminio, por lo que se suele utilizar una combinación de ambos procesos para mejorar el rendimiento. Además de estos procesos en menor medida está la cristalización mediante el cloruro de magnesio para la obtención de estruvita [13].

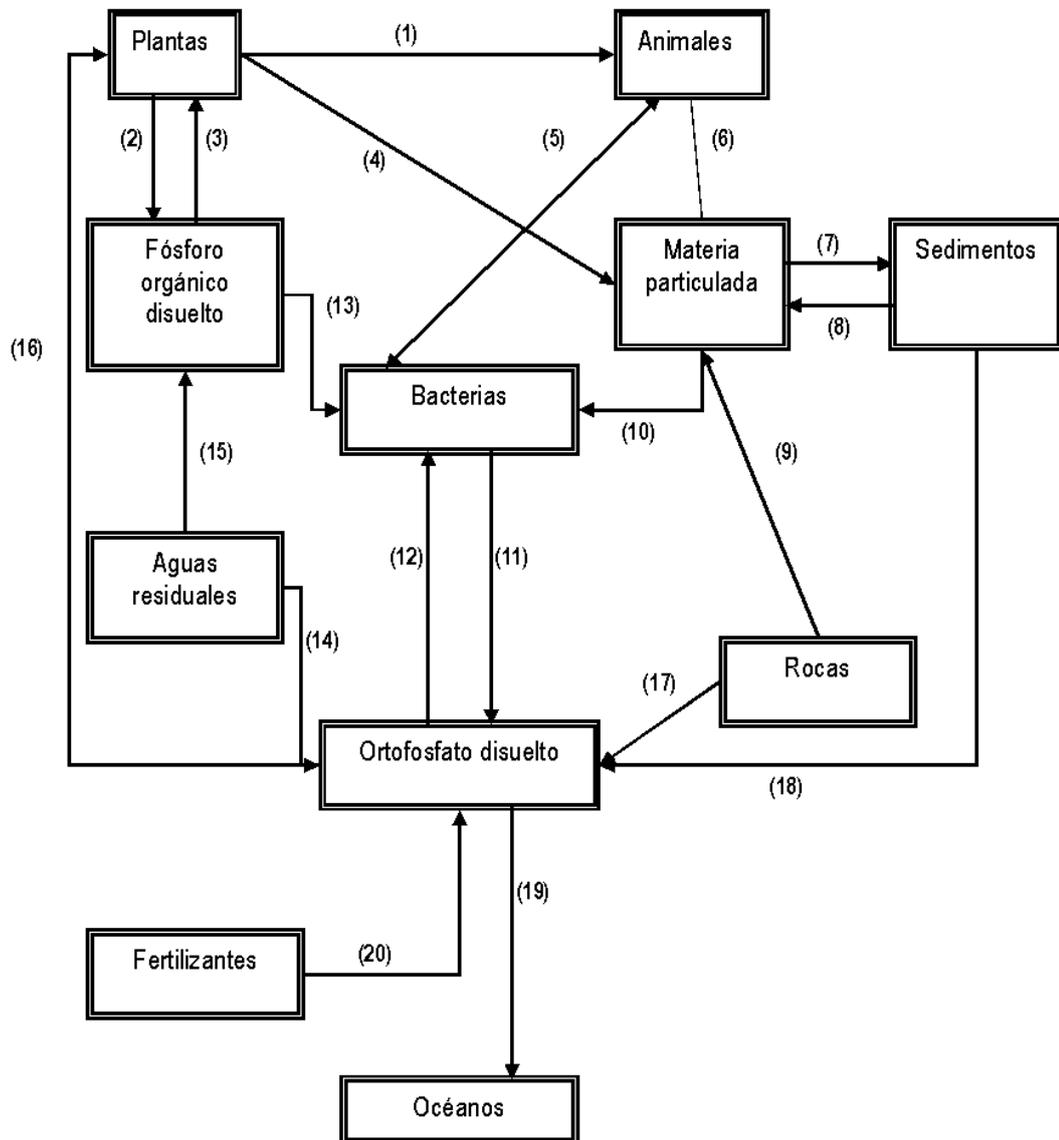
Por último, en la actualidad se está desarrollando un gran número de experimentos usando diferentes tipos de adsorbentes como pueden ser la zeolita [14] o las resinas de intercambio iónico. En conclusión, se está buscando un método nuevo que sea capaz de eliminar los fosfatos del medio y que posteriormente puedan estos ser reutilizados como fertilizante o con otra aplicación.

1.3 Fósforo

El fósforo es un recurso esencial e insustituible en los seres vivos. Se encuentra en abundancia en la naturaleza y existen grandes cantidades de este elemento, sin embargo su uso descontrolado ha hecho que crezca la preocupación de cómo reciclarlos o reducir su uso, debido a que sus reservas no son infinitas [15]. El ciclo del P es único entre los ciclos de los elementos mayoritarios, esto se debe a que no tiene componentes gaseosos. Por esta razón es muy difícil encontrar grandes cantidades de P en la atmósfera, además que los compuestos de P son inestables en estado gaseoso, por lo que en la atmósfera sólo existe adsorbido a partículas. El fósforo debido a las precipitaciones se verá arrastrado

al medio terrestre y acuático. El ciclo terrestre del P comienza con una meteorización de las rocas que contienen fosfatos y su incorporación al terreno, de aquí será absorbida por las plantas y transferida a lo largo de la cadena trófica, y finaliza con los desechos de plantas y animales [16].

El P que se encuentra en el suelo es llevado a las aguas por lixiviación y erosión. Además a estos se le añaden aquellos procedentes de aguas domésticas e industriales. Una parte de los materiales erosionados se depositan como sedimentos de ríos y lagos. Muchos de estos sedimentos pueden actuar reteniendo P mediante diversos mecanismos de absorción, o como fuente de P, si se encuentra en condiciones óptimas para la desorción. También el P actuará sobre los conjuntos de organismos vivos acuáticos. Un porcentaje del P llegará al mar, que se le sumarán los aportes de P procedentes de la atmósfera, de la descomposición de la biota marina y de los ríos. En la Figura 1-1 se muestra un esquema del ciclo del P.



- (1)Grazing; (2)Excreciones metabólicas; (3)Consumo; (4)Muerte; (5)Alimentación; (6)Excreción y muerte; (7)Sedimentación; (8)Resuspensión; (9)Transporte por el río; (10) Heterótrofos; (11)Autólisis; (12)Consumo; (13)Heterótrofos; (14)Eliminación de residuos; (15)Eliminación de residuos; (16)Fotosíntesis; (17)Meteorización; (18)Tamponamiento; (19)Eliminación; (20)Escoorrentía.

Figura 1-1 Esquema del ciclo del P [16]

Actualmente, el fósforo que se utiliza proviene de minas naturales que están situadas principalmente en Estados Unidos, Marruecos, China y Sudáfrica. La producción de estos países corresponde al 83% de las reservas mundiales. Después hay otros países que son productores en menor medida como puede ser Rusia, Brasil, Israel, Jordania y Túnez. Las mayores reservas de fósforo en la actualidad son las de Marruecos, donde se dispone más de un 50% del total de la reservas, mientras que la reservas de Estados Unidos y China solo suma un 20% [17]. El fósforo también se puede encontrar en el suelo en formas combinadas como son compuestos salinos o en compuestos más complejos como puede ser la estruvita. A modo resumen en la Figura 1-2 se observa la reserva de fosfatos por países.

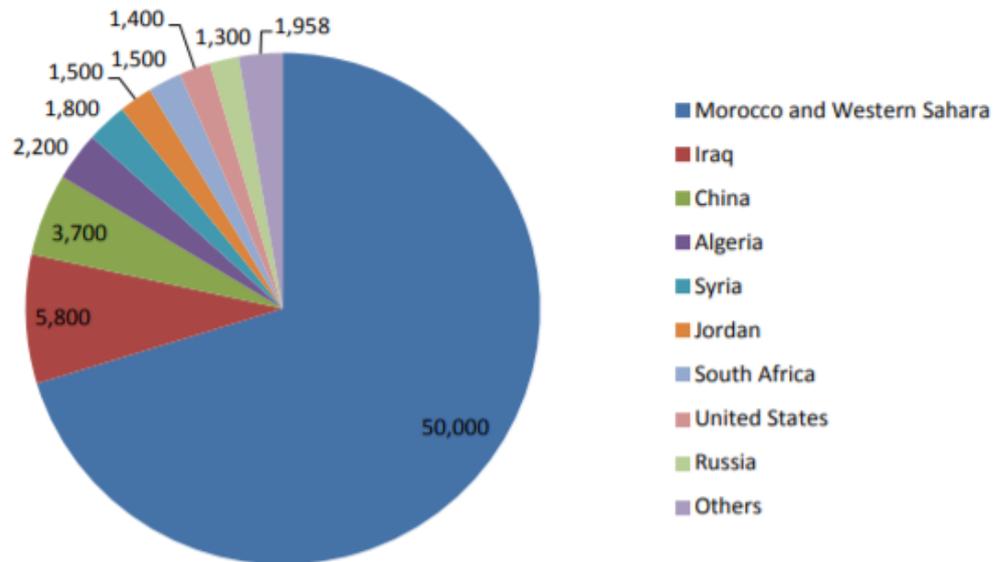


Figura 1-2 Reserva de fosfatos por países [17]

Ante esta situación de dificultad y escasez de obtener fósforo a esto se le añade lo perjudicial que es para los medios acuáticos. Por este motivo, se están desarrollando nuevas técnicas que sean capaces de recuperar fósforo y nitrógeno de las aguas residuales con la intención de ser utilizado de nuevo en la agricultura [18]. La recuperación del fósforo es el objetivo principal del presente Trabajo Fin de Grado.

1.4 Ciclo del fósforo en las aguas residuales

El fósforo, como ya se ha comentado con anterioridad, puede llegar a un tratamiento de aguas residuales provenientes, principalmente, de la agricultura, industria o bien de desechos humanos o vegetales. El fósforo que se encuentra principalmente en las aguas aparece en forma de fosfatos que, a su vez, se pueden clasificar en ortofosfatos, polifosfatos o fosfatos orgánicos [11]. La forma principal de presentación es en forma de disolución, aunque también pueden presentarse en forma de partículas granuladas.

Los ortofosfatos se encuentran alrededor del 15% al 35% del fósforo total disuelto, siendo el restante polifosfatos hasta llegar al 100%. Sin embargo los polifosfatos pueden convertirse mediante hidrólisis en ortofosfatos siendo este un proceso lento [19].

La Figura 1-3 muestra la especie química predominante según el pH que haya en las aguas, así como la sucesión de especies desde pH ácido a básico.

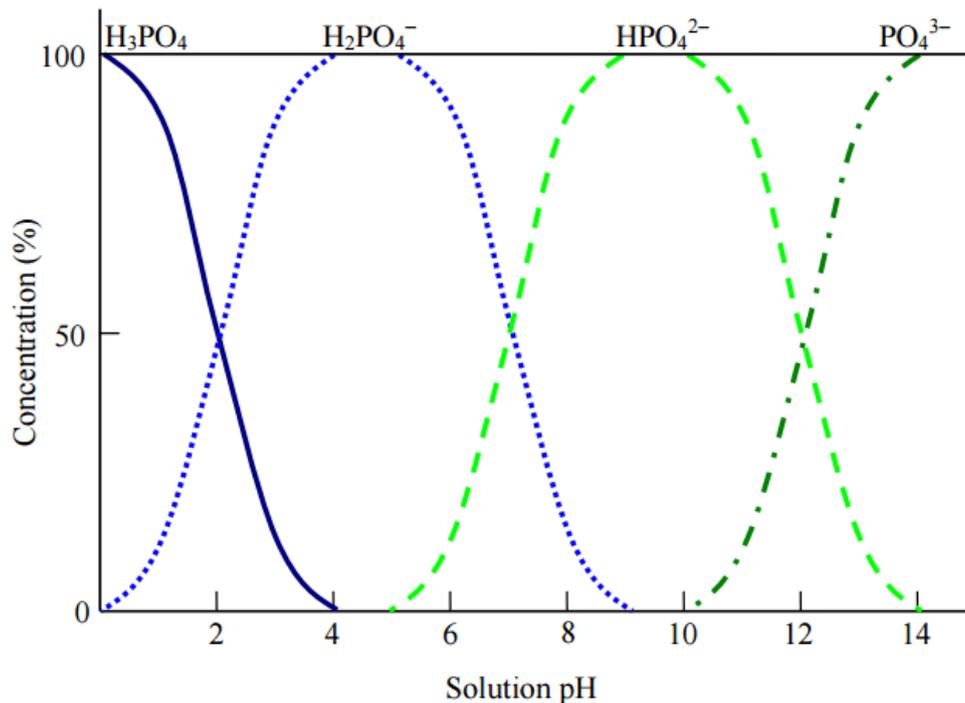


Figura 1-3 Diagrama de distribución de especies, concentración y pH para el fosfato [20]

Por lo tanto en aguas residuales podemos encontrar en diferentes concentraciones y forma química de los fosfatos, es decir, de origen orgánico e inorgánico. Esto dependerá principalmente de la procedencia de estos residuos, es decir, si son de aguas domésticas, industriales o agrícolas. Todo ello da como resultado que, en promedio, en las aguas residuales de origen doméstico se encuentran una concentración de media de 10 mg/L y en las aguas industriales 12 mg/L [21]. Aunque estas concentraciones pueden oscilar llegando en casos más extremos hasta a concentraciones de 50 mg/L. Esto sucede sobre todo en zonas cercanas a explotaciones agrícolas.

En lo que respecta a los fosfatos inorgánicos que se encuentran en las aguas residuales suelen pertenecer a detergentes, fertilizantes agrícolas que hayan sido arrastrados por la lluvia o jabones. Mientras que los fosfatos orgánicos suelen estar asociados a residuos alimenticios o a desechos humanos o animales. Estos suelen aparecer en concentraciones que oscilan entre 1-5 mg/L, mientras que el resto del fosfato presente es inorgánico [11].

La eliminación de fosfatos de las aguas residuales puede realizarse mediante diferentes métodos. La precipitación química que se utiliza para eliminar los fosfatos inorgánicos mediante la acción de un coagulante. Los iones metálicos usados más frecuentemente son calcio, aluminio y hierro. Con este método se pueden alcanzar grandes tasas de eliminación del fósforo alcanzando incluso el 95% y dejando el agua con concentración de fosfatos de 0,5 mg/L. Este proceso puede llevarse a cabo con un coste relativamente bajo y se trata de un proceso sencillo. Sin embargo, se generan grandes cantidades de lodos con gran cantidad de metales y se necesitan tanques de sedimentación de gran tamaño.

Por otro lado está el tratamiento biológico, que se ocupa de eliminar el fósforo de origen biológico y que presenta un coste menor. Se distinguen dentro de este tratamiento dos fases: una anaeróbica, en la que se busca la fermentación y captación de residuos fermentados para así conseguir la liberación de los fosfatos y la otra fase aeróbica que consiste en acumular los polifosfatos en el interior de la célula bacteriana gracias a la energía generada por la oxidación de los productos almacenados. La cantidad de fosfatos almacenados en la célula serán eliminados junto al lodo residual.

Por último, otro método utilizado consiste en un proceso de cristalización con el que se busca separar el fosfato del agua residual mediante su cambio de fase de líquido a sólido debido a la precipitación en forma de cristales. Es un método bastante utilizado en la obtención de estruvita, que se utiliza como fertilizante para los suelos [13]. Aunque este método se podría encuadrar dentro de la precipitación química.

También en la actualidad hay un gran número de experimentos y estudios que están usando nuevos compuestos utilizados como adsorbentes como puede ser el uso de zeolitas, materiales naturales o métodos de eliminación como la ósmosis inversa [22] o el uso de resinas de intercambiador magnético. Con estos métodos se busca cumplir con la normativa vigente respecto los límites de vertidos, evitando así el problema del proceso de eutrofización. Además, estos procesos nos permiten recuperar los fosfatos adsorbidos y reutilizar de nuevo el adsorbente.

1.5 Los fosfatos como contaminantes

Los fosfatos aunque tenga una importancia relevante para el desarrollo de organismos, también pueden ser agentes contaminantes principalmente asociados al empleo extensivo en la fabricación de detergentes. Los detergentes son productos químicos desarrollados de forma sintética que se utilizan en grandes cantidades para la limpieza doméstica e industrial y que en el momento de arrojarlo en las aguas residuales actúan como contaminantes. Estos detergentes permanecerán en el medio debido a la dificultad de ser descompuestos por la acción bacteriana. Los detergentes están formados por dos elementos principales: por fosfatos que tienen un efecto ablandador del agua y son capaces de disolver las partículas adheridas; y un agente tensioactivo que actúa como modificador de la tensión superficial [23].

El tripolifosfato de sodio es uno de los compuestos más utilizado en los detergentes sólidos, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ que contiene al ion $[\text{O}_3\text{POP}(\text{O})_2\text{OPO}_3]^{5-}$. El ion trifosfato es capaz de formar complejos solubles con los iones de calcio, hierro, magnesio y manganeso, siendo de gran utilidad para eliminar manchas que estos ocasionan en distintas superficies como puede ser la ropa, con lo que se logra que las partículas de suciedad se mantengan en suspensión de manera que estas puedan ser eliminadas fácilmente durante el lavado [24]. Por otro lado en los detergentes líquidos se utiliza el pirofosfato de sodio ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) o de potasio debido a que se hidroliza en el ion fosfato (PO_4)³⁻ este lo hace a menor rapidez que el tripolifosfato de sodio.

La utilización de fosfatos en los detergentes provoca que a la hora de ser liberado en un medio acuático contamine de manera extraordinaria, ya que la presencia de fosfatos en grandes cantidades en el ecosistema acuático provoca un desequilibrio ecológico, debido a que se desarrolla una superpoblación de algas en superficie y disminuye la cantidad de oxígeno disuelto en el medio acuático. El resultado final es que las algas subacuáticas no pueden desarrollar de forma correcta la fotosíntesis, lo que origina la muerte de estas y la destrucción de la flora y la fauna, acelerando el proceso de la eutrofización y favorece el desarrollo de microcistinas [25].

La microcistina es una sustancia tóxica con estructura basada en heptapéptidos cíclicos y que contiene tanto aminoácidos proteicos como no proteicos. Existe una gran variedad de microcistinas, del orden de 70 tipos [26]. Uno de los factores que provoca el desarrollo de esta toxina es el proceso de eutrofización. En la Figura 1-4 se observa la estructura de la microcistina.

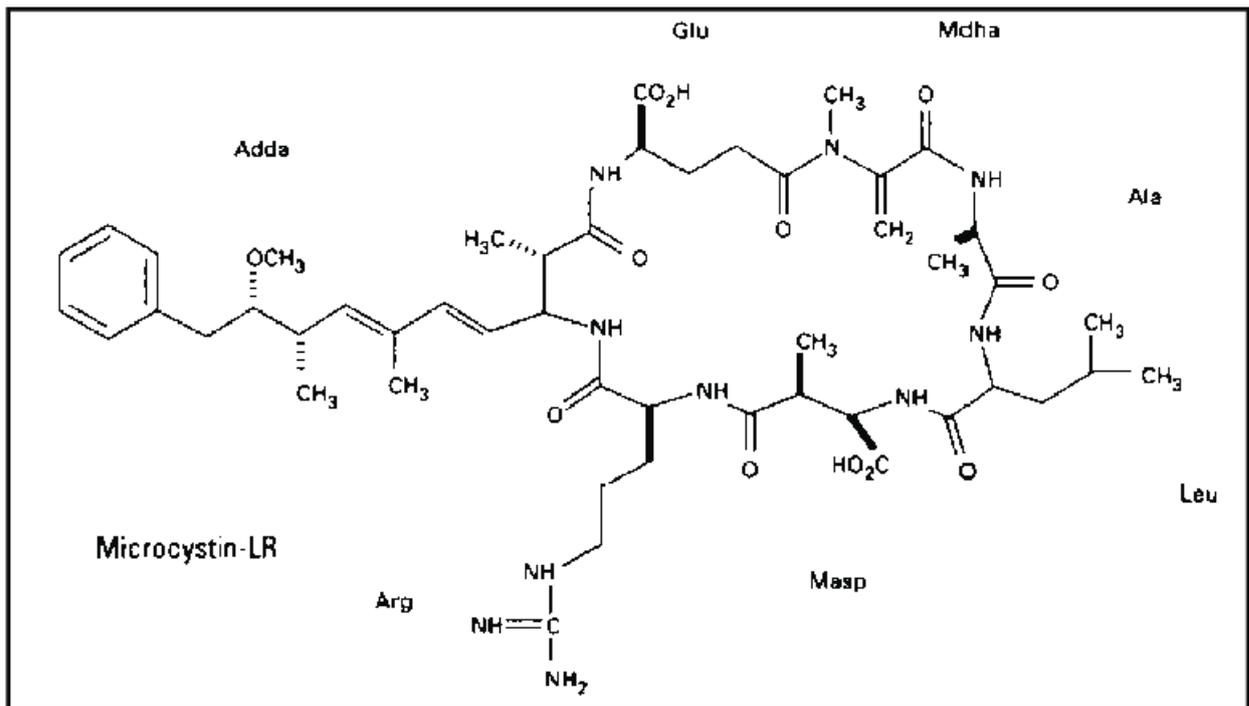


Figura 1-4 Estructura de la microcistina [27]

En diversos estudios de laboratorio han demostrado que tener una elevada concentración de fosfatos favorece el desarrollo de la microcistina, de la que ya se mencionó que hay más de 70 variantes diferentes, siendo las más estudiadas las variantes MC-LR, MC-RR, MC-YR, debido a que presenta una gran toxicidad y su poder patógeno sobre el ser humano. A modo de ejemplo, se citan algunos casos de mayor relevancia atribuidos a esta toxina [28]:

- En 1931, en los ríos de Ohio y Potomac en EEUU, hubo un florecimiento masivo de microcystis, afectó entre 5000 y 8000 personas que consumieron agua potable procedente de dichos ríos. El tratamiento del agua potable mediante precipitación, filtración y cloración no fue efectivos para eliminar las toxinas.
- En 1989, Reino Unido diez de veinte soldados que realizaban natación y piragüismo se enfermaron debido a que en las aguas había un fuerte florecimiento de *Microcystis* spp. Como consecuencia dos de ellos desarrollaron una neumonía severa atribuida a la inhalación de la toxina *Microcystis* y tuvieron que ser hospitalizados e ingresar en la unidad de cuidados intensivos. La gravedad de la enfermedad está relacionada con las habilidades de natación y la cantidad de agua ingerida.
- En 1996, en Caruaru (Brasil) se detectaron 130 casos de pacientes expuestos a microcistinas a través del agua que usaban para realizar la diálisis como resultado murieron 56 personas. De las víctimas al menos 44 mostraban los síntomas típicos relacionados con microcistinas, actualmente denominados 'Síndrome de Caruaru' y el contenido de microcistinas en el hígado correspondía al de animales de laboratorio que habían recibido una dosis letal de microcistina.

Pero no solo podemos encontrar la microcistina en el agua que ingerimos, sino que puede presentarse en algunos alimentos, como moluscos, pescado y hortalizas, debido a que estos están relacionados con la contaminación de las aguas [29].

Por consiguiente, por lo efectos que provocan los fosfatos en el medio ambiente y en los seres humanos, algunos países han empezado a prohibir el empleo de detergentes que contengan compuesto fosfatados.

1.6 Eutrofización

La eutrofización se define como el proceso natural de envejecimiento de los lagos, ríos o aguas tranquilas con poca circulación [30]. Sin embargo la contaminación de las aguas acelera este proceso, y esto es debido a un aumento de los nutrientes principalmente nitrógeno y fósforo. Además, se ve favorecido por las estaciones cálidas ya que el aumento de temperatura provoca el crecimiento de las algas.

También la eutrofización se define según la Directiva Marco del Agua, (2000/60/CE) como “*el aumento de nutrientes en el agua, especialmente de los compuestos de nitrógeno y/o fósforo, que provoca un crecimiento acelerado de algas y especies vegetales superiores, con el resultado de trastornos no deseados en el equilibrio entre organismos presentes en el agua y en la calidad del agua a la que afecta*” [31].

Este proceso está compuesto por etapas que siguen una progresión gradual (sucesión ecológica), basadas en cambios en el grado de nutrición y productividad. La primera etapa se caracteriza por tener una baja concentración de nutrientes de las plantas y una productividad biológica reducida. Esta fase se define con el nombre oligotrófica. La fase sucesiva si una fase intermedia donde hay una concentración aceptable de nutrientes y una productividad media alta, esta fase es conocida como mesotrófica. Finalmente si en las aguas hay una gran concentración de nutrientes y una alta productividad se induce a un crecimiento masivo de algas y otras especies vegetales, que al morir estos consumen gran cantidad de oxígeno durante el proceso de descomposición, por lo que con el paso del tiempo, el agua tiende a alcanzar condiciones anaeróbicas.

Debido a que el agua se encuentra en condiciones anaeróbicas, es decir con falta de oxígeno debido al consumo de la biota provoca la muerte de peces y demás flora. Además con el paso del tiempo se irán rellenando los fondos acumulando las plantas y sedimentación provocando una pérdida de volumen o incluso la desaparición del medio que sufre la eutrofización. En la Figura 1-5 podemos ver un resumen de todo el proceso de eutrofización.



Figura 1-5 Proceso de eutrofización [32]

Se puede encontrar gran cantidad de agua en proceso de eutrofización en las cuencas cercanas a las explotaciones agrícolas, donde se usan gran cantidad de fertilizantes o en industrias que utilizan una importante cantidad de detergentes. Un ejemplo visual de lo sucedido en este proceso es la Figura 1-6 .



Figura 1-6 Efectos de eutrofización [33]

Se podrían implementar ciertas medidas para evitar la aparición de este fenómeno como las siguientes [34]:

- Mejorar los tratamientos de las aguas centrado en la eliminación de fosfatos y nitratos.
- Almacenar de forma adecuada el estiércol usado como fertilizante.
- Usar los fertilizantes con mayor eficiencia.
- Reducir el uso de detergentes con polifosfatos.
- Evitar la erosión del suelo y mantenerlo con vegetación.

1.7 Legislación sobre los fosfatos en las aguas residuales

En la actualidad, se ha desarrollado gran cantidad de normativa tanto nivel europeo como a nivel nacional, en lo que respecta al ámbito de regulación de la cantidad máxima de residuos que puede albergar las aguas residuales que sale de una planta EDAR y el tipo de zonas en las que se pueden verter las aguas residuales.

Dentro del marco europeo se han desarrollado diferentes directivas debido a la problemática surgida por el poco control de los vertidos, con lo que se buscó controlar ciertos vertidos y realizar diferentes tratamientos para evitar la expulsión de dichos productos al medioambiente. Entre las directivas a destacar nos encontramos la directiva 91/271/CEE y la 2000/60 /CE.

La directiva 91/271/CEE tiene como objetivo proteger el medio ambiente de la Unión Europea de los efectos negativos que provocan la mala gestión de las aguas residuales uno de los temas que se trata es la eutrofización. Además, también hay normas referentes a la recogida, tratamiento y vertido de las aguas residuales. Las aguas residuales que recoge el documento son tanto de origen urbano, industrial como agrícola. En el caso del fosfato se ve restringido a la hora de verterse en el medio ambiente con un porcentaje de reducción de la carga de al menos 75% del total de fósforo y de nitrógeno del agua residual [10].

Por otro lado, la directiva 2000/60CE trata de establecer un marco para la protección de aguas de diferentes tipos tanto superficiales continentales, de transición, costeras y subterráneas. Con la finalidad de establecer zonas sensibles y de variar el tratamiento que se va a realizar en ellas a corto, medio o largo plazo [31].

En la legislación española nos encontramos con el Real Decreto 509/1996 [35] y su modificación que es el Real Decreto 2116/1998 [36]. En este real decreto se establecen los tipos de tratamientos que se van a realizar según la sensibilidad de la zona, que se encuentra en el “*Plan Nacional de saneamiento de aguas residuales*”. La sensibilidad de la zona se divide en dos, por un lado, que serán lagos, lagunas, embalses, estuarios y aguas marinas que sean eutróficas o con posibilidad que en un futuro lo sean y, por otro lado, las zonas menos sensibles que se asimilaran a zonas de agua donde no habrá efectos negativos a la hora de verter aguas y esto es debido a la morfología, hidrología o condiciones hidráulicas de la zona. Como se observa en la Tabla 1-1.

Parámetros	Concentración	Porcentaje mínimo de reducción	Método de medida de referencia
Fósforo total	2mg/L P (de 10000 a 100000 h-e)	80	Espectrofotometría de absorción molecular.
	1mg/L P (más de 100000 h-e)		
Nitrógeno total	15 mg/L N (de 10000 a 100000 h-e)	70-80	Espectrofotometría de absorción molecular.
	10mg/L N (más de 100000 h-e)		

Tabla 1-1 Requisitos para los vertidos procedentes de instalaciones de depuración de aguas residuales urbanas mediante tratamiento más riguroso (RD 509/1996) [35]

1.8 Objetivos

En este trabajo se estudia la eliminación de fosfatos en aguas residuales mediante una combinación de técnicas experimentales en laboratorio, optimización del proceso con un software específico y tratamiento de datos. Así, los objetivos que se plantean para el presente Trabajo Fin de Grado son los siguientes:

1. Evaluar la eliminación de fosfatos en aguas utilizando zeolitas sintéticas como material adsorbente. El trabajo se realizará en laboratorio, preparando un agua contaminada utilizando como referencia las concentraciones de la bibliografía y, para su determinación, un método colorimétrico.
2. Optimizar la eliminación del fosfato en aguas en función del tiempo de extracción, la cantidad de zeolita empleada y el pH. El trabajo se realizará con el programa informático Statgraphics Plus, que permite deducir la combinación de variables óptima para la máxima reducción del fosfato, así como la generación de unas ecuaciones predictivas para estimar la concentración de fosfato en situaciones no estudiadas.
3. Estimar la velocidad de adsorción del fosfato, mediante diferentes modelos cinéticos: primer orden, segundo orden, Chien-Clayton, intrapartículas y Bangham.
4. Valorar la capacidad de las zeolitas para su reutilización en varios ciclos de adsorción.

2 ESTADO DEL ARTE

En la actualidad, existen un número elevado de tratamientos enfocados hacia la eliminación de fosfatos y otras sustancias que se encuentran en las aguas residuales, por lo que se tratará de explicar los métodos más empleados en la actualidad que son la precipitación química, el tratamiento biológico, la cristalización y absorción; y el fundamento de la utilización de las zeolitas como nuevo método de eliminación de fosfatos y su posterior obtención.

2.1 Precipitación química

La precipitación química es el proceso tradicionalmente utilizado para la eliminación de fosfatos mediante la utilización de sales de hierro o aluminio y, en menor cantidad calcio. Con estas sales se consiguen formaciones de precipitados mixtos de hidróxidos y fosfatos que decantan con gran rapidez. La primera etapa del proceso tiende a presentar mayor cantidad de hidróxidos para, posteriormente reaccionar con los fosfatos solubles y enriquece el precipitado de fosfatos de hierro. Por lo que puede ser conveniente recircular los sólidos precipitados ya que pueden contener cierta cantidad de reactivos así conseguir mayor eficiencia en la formación de precipitados de fosfatos [37].

Las sales más comunes utilizadas en este proceso son el cloruro de hierro y el sulfato de aluminio. También, se utilizan el sulfato de hierro y el cloruro ferroso. Por otro lado para mejorar el proceso se puede añadir polímeros combinados con las sales, mientras que se va intentar evitar el uso de cal, puesto que aumenta la cantidad de fango producido, así como otros problemas de explotación, almacenamiento y dosificación.

El calcio que participa en la eliminación de los fosfato se añade en forma de cal ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Para que reaccione con el fosfato se necesita tener un pH con valores superiores de 10, precipitando en hidroxilapatita como se muestra en la Ecuación 2-1.

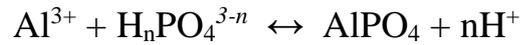


Ecuación 2-1 Precipitación química con sal de calcio

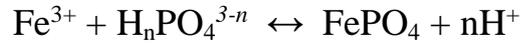
La cantidad de calcio necesaria para la eliminación de fosfatos depende de la alcalinidad del agua residual y normalmente para que el fosfato precipite necesita una cantidad de cal de 1,5 veces a la alcalinidad total [11].

A la hora de precipitar el aluminio y del hierro, será necesario un mol por cada mol de fosfatos, Aunque parezca simple en un mismo proceso se están produciendo reacciones secundarias por lo que hay que tener en cuenta las constantes de equilibrio asociadas a dichas reacciones como los efectos de la alcalinidad, pH, elementos en estado traza y ligantes presentes en el agua residual. Por lo tanto a la

hora de introducir tanto el hierro como el aluminio habría que estimar la dosis a emplear. Las ecuaciones que describen estas precipitaciones son las siguientes Ecuación 2-2 y Ecuación 2-3.



Ecuación 2-2 Precipitación química con aluminio



Ecuación 2-3 Precipitación química con hierro

En la Tabla 2-1 se hace referencia a los agentes químicos más empleados en la eliminación de fosfatos en las aguas residuales.

Reactivos	Dosis (mg/L)
Sulfato de aluminio (granulado o solución)	144-161
Cloruro de aluminio (solución 40%)	65
Aluminio de sodio (solución 40%)	57
Sulfato ferroso II (granulado)	126-135
Cloruro férrico III (solución 30-40%)	79-131
Sulfato de hierro III (solución 40%)	97
Sulfato cloruro de hierro III (solución 40%)	91
Cal (polvo)	50-150
Hidróxido de calcio (polvo)	50-150

Tabla 2-1 Agentes químicos empleados en la eliminación de fósforo [37]

En la Tabla 2-2 se hace referencia a las variables de mayor importancia en la precipitación del fósforo, entre las que se ha de destacar el pH, cómo se hace la mezcla, la floculación, el tiempo de decantación y las adiciones tanto primaria como secundaria.

Variables	Valor
pH agua residual	6,6-8,5
Mezcla rápida inicial	Re > 10 ⁵
Floculación	
• Velocidad de floculación (m/s)	50-80
• Tiempo de floculación (min)	5-15
Tiempo de decantación (min)	20-30
Adición en decantación primaria:	
• Incremento de fango primario (%)	50-100
• Incremento fango global 1° + 2° (%)	60-70
Adición en decantación secundaria:	
• Incremento de fango secundario (%)	35-45

- Incremento fango global 1° +2° (%) 5-25

Tabla 2-2 Variables del control de la precipitación química de fósforo [37]

2.1.1 Líneas de precipitados

Dentro de las diferentes etapas que conforman el tratamiento de las aguas residuales, la precipitación química puede ocurrir en diversos puntos que son: pre-precipitación, coprecipitación y post-precipitación [11].

- Pre-precipitación: Este nombre se debe a la adición de productos químicos al agua residual para la precipitación del fósforo en las instalaciones de decantación primaria. El fósforo se elimina junto con el fango primario. Como inconveniente en esta etapa es el uso elevado de reactivos.
- Coprecipitación: Este nombre se aplica cuando la adición de productos químicos para la formación de precipitados se eliminan junto con los fangos biológicos. Los reactivos se pueden añadir tanto al efluente de la decantación primaria, al licor mezcla de fangos activos como al efluente del proceso biológico antes de la decantación secundaria. Al aplicar la precipitación en esta etapa se pueden conseguir efluentes con concentraciones de fosfatos de 1 mg/L. Pero si con anterioridad se le somete a una filtración, previa adicción de una dosis de reactivo de menor cantidad y de coadyuvantes se pueden obtener efluentes finales con P total entre 0 y 0,5 mg/L.
- Post-precipitación: En este caso es la adición de reactivos al efluente del decantador secundario y posteriormente se procede a la eliminación del fosforo precipitado y que suele realizarse mediante filtración del efluente o en instalaciones de decantación.

2.2 Tratamiento biológico

Frente a la precipitación química del fósforo se encuentra los tratamientos biológicos que implican un coste menor en sustancias químicas y una producción menor de lodos.

La reducción biológica del fósforo se basa en la exposición de los microorganismos presentes en el agua residual a condiciones anaerobias y aerobias.

La desfosfatación biológica del fósforo se apoya en el desarrollo de bacterias que serán capaces de absorber fosfatos en cantidades mayores a la que el metabolismo de la bacteria necesita. Un tipo de bacteria usada es del género *Acinetobácter*. Estas bacterias necesitan ácidos volátiles para su crecimiento lo que implica estar en un medio anaerobio pero justo en esta fase el fósforo vuelve al medio acuoso [37].

Por lo tanto, lo que se busca con el reactor anaeróbico es estimular la conversión de la demanda baja de oxígeno que es fácilmente biodegradable en ácidos grasos volátiles y permitir el desarrollo de las bacterias desfosfatantes.

Posteriormente, la fase aerobia produce la mineralización de toda la materia orgánica recuperando las células su reserva de fósforo. En esta fase se obtiene mayor cantidad de fósforos que el la liberación efectuada en la zona anaerobia, aumentando el contenido de fósforos en los fangos en 1,5% a 2% de materia seca que en su proporción normal.

Con este proceso se puede conseguir eliminaciones biológicas de fósforo del orden del 70% al 90%, y los valores de salida pueden oscilar entre 1 y 3 mg/L.

Para mejorar la eficiencia y garantizar la estabilidad permanente de la calidad del agua de salida es necesario recurrir a la filtración. El contenido de sólidos en suspensión en un efluente filtrado esta entre 0 y 5 mg/L, por lo que la cantidad de fosforo oscila entre 0 y 0,5 mg/L

2.2.1 Procesos de eliminación

A lo largo del proceso es necesario cambiar las condiciones del medio, ajustando a cada proceso de eliminación, alternando en condiciones anaerobias, anóxicas y aerobias. En cada fase ocurrirá una variación de la cantidad de bacterias y de los nutrientes [37].

- *Fase anaerobia:* El Acinetobácter, toma ácidos grasos presentes en el agua y los acumula en forma de reservas carbonosas, liberando el fósforo en forma de fosfatos inorgánicos.
- *Fase anóxica:* En dicha fase participan las bacterias heterótrofas que oxidan el material carbonoso utilizando el oxígeno de los nitratos, liberando nitrógeno.
- *Fase aerobia:* Las Acinetobácter, toman los fosfatos inorgánicos del agua y los bioacumula, consumiendo las reservas carbonosas y se multiplican consiguiendo que la cantidad de fosfatos en el agua sea mínima.

Existen dos configuraciones básicas en este proceso, con las siguientes características fundamentales:

- *Sistema de corriente principal:* Es un sistema de eliminación biológico, donde se asimila y se almacenan los fósforos llevándose a cabo en una única línea de tratamiento. La extracción del fósforo se realiza con la purga del fango biológico. Se acumula en el fango del 6-7% del fósforo.
- *Sistema de corriente secundario:* Es un sistema que combina el tratamiento biológico con el químico, la extracción del fósforo se realiza desde una corriente secundaria y se eliminan mediante la vía química añadiendo Ca(OH)_2 añadiéndolo en la fase anaerobia. No existe gran acumulación de fósforos en el fango siendo este un 3,5%.

2.3 Cristalización

La cristalización es el proceso mediante el cual se podría separar el fosfato de las aguas residuales mediante la transfusión de fase líquida a fase sólida debido a su precipitación en forma de cristales. Es un método utilizado principalmente para obtener estruvita (NH_4MgPO_4). Dicha estruvita, que es un mineral formado por fosfatos hidratado de amonio y magnesio, se podrá reutilizar usándola como fertilizante [38]. Para obtener la cristalización se le añade cloruro de magnesio haciendo que precipite en forma de cristal a partir de su reacción de formación Ecuación 2-4.



Ecuación 2-4 Reacción de cristalización del fosfato

Dependiendo de la concentración que se encuentre de carbonatos y calcio afecta a la cantidad de fosfatos que conseguiremos eliminar, así como mayor pureza en el producto obtenido, pudiendo cristalizar un gran porcentaje en estruvita y fosfato de calcio, estas aguas tendrán gran cantidad de fosfatos [39].

Otra forma de obtener cristales (estruvita) es a través de una celda electrolítica pero se obtendría rendimientos de eliminación inferiores de la mitad [40].

También se están investigando con otros materiales en especial con la concha de mejillón, ya que aportan una gran cantidad de calcio al ser básicamente carbonato cálcico, con lo que se favorece la precipitación de los fosfatos rozando el 100% , consiguiendo estruvita para diferentes concentraciones iniciales, oscilando entre , 25mg/L a 1g/L [41].

2.4 Adsorción

La adsorción es el proceso por el cual los átomos o moléculas de una sustancia que se encuentran en una determinada fase, son retenidas en la superficie de otra sustancia o componente, que se

encuentra en otra fase, normalmente en estado sólido. Con lo que se consigue separar ciertos componentes de una fase líquida se transfiera hacia la superficie de un sólido adsorbente. En este proceso el fluido se busca que pase de forma continua por el adsorbente hasta que el sólido se sature y ya no pueda continuar adsorbiendo más material [42].

Con este proceso se intenta extraer materia de una fase y concentrarla sobre la superficie de un material en otra fase, generalmente sólida. Se denomina adsorbato la sustancia que se concentra en la superficie y el adsorbente a la fase. Lo que se consigue con este proceso es una reducción de residuos y un proceso de fácil operación.

La adsorción no produce sustancias nocivas y puede presentar ventajas frente a otras técnicas debido a su flexibilidad y simplicidad de diseño, además de que se reducen costes y no son contaminantes tóxicos [43]. Para la recuperación de los fosfatos hay que elegir el adsorbente adecuado teniendo en cuenta diferentes requisitos que deben cumplir que son: presentar alta capacidad, selectividad y volumen de adsorción, y poseer enlaces físicos y químicos fuertes. Generalmente se suelen utilizar derivado de óxidos de hierro como la goetita, aluminio activado, cenizas volantes, arcilla roja, zeolitas sintéticas y resinas de intercambio iónico.

2.4.1 Tipos de adsorción

Se pueden diferenciar tres tipos de adsorción, según el tipo de atracción entre el soluto y el adsorbente, que pueden ser de tipo eléctrico, de Van der Waals o de tipo químico.

- La adsorción por intercambio o tipo eléctrico es un proceso mediante el cual los iones de una sustancia se concentran en la superficie del sorbente debido a la atracción electrostática en los lugares cargadas de la superficie. Si se tienen dos adsorbatos iónicos iguales en varios factores, pero uno con mayor carga eléctrica, el de mayor carga será adsorbido. En caso que sean de la misma carga el factor determinante será el tamaño molecular.
- En la adsorción por fuerza de Van der Waals o también llamada adsorción física, el adsorbato no está fija en un lugar específico de la superficie, sino que tiene movilidad en la interfase. Un buen ejemplo de este tipo de adsorción es el que ocurre con el carbón activo en el agua.
- La adsorción química es un proceso que sucede cuando existe una interacción química entre el adsorbato y el adsorbente. La fuerza de la interacción es fuerte, casi como si fuera un enlace químico. Esta adsorción suele ocurrir cuando es favorecida por un aumento de temperatura.

Generalmente, el uso de la adsorción es para recuperar productos de reacción que no son fácilmente separables por procesos como la cristalización o destilación [44].

2.4.2 Adsorbentes

Los adsorbentes son materiales que en su mayor parte son porosos, como pueden ser las arcillas. El tamaño de los poros suelen ser de pequeñas dimensiones y el área de su superficie interna suele tener órdenes de magnitud mayores a la externa en torno a 2000 m²/g [44]. Para la adsorción de líquidos, se utilizan adsorbentes con mayor tamaño de poro que si fuera para la adsorción de un gas.

Se consigue la separación del compuesto debido a la diferencia de peso molecular o la polaridad que dan lugar a que las moléculas se adhieran más fuertemente a la superficie del adsorbente. En otros casos, el componente que se adsorbe se queda fijado consiguiendo una separación completa de dicho componente desde un fluido sin adsorción de los demás componentes. El adsorbente puede recuperarse con el fin de obtener el adsorbato en forma concentrada o prácticamente pura y así reutilizar el adsorbente para un nuevo ciclo [44].

2.4.3 Tipos de absorbentes

En la actualidad existen diferentes tipos de materiales adsorbentes utilizados para múltiples fines entre los cuales se destacan los siguientes:

Los materiales naturales, como puede ser el lodo rojo que destaca por sus características de rugosidad y porosidad. Se han utilizado gamas de lodos para diferentes fines donde se varía sus características y se someten a diferentes pH, como los limos procedentes de residuos mineros de Túnez para eliminar diferentes cantidades de fosfatos en aguas residuales donde había presencia de cloruros y sulfatos [45] o el lodo rojo utilizado en china con pH 3 para eliminar residuos procedentes de la industria alumínica [46].

Los materiales férricos se han utilizado debido a los buenos resultados debido a que el hierro tiene una especial afinidad con el fósforo, a la vez que posee una alta selectividad. Se ha utilizado carbón activo cargado con óxido de hierro, se pudo observar que el pH es un factor crucial para la eliminación de fosfatos siendo eficiente con concentraciones inferiores a 10 mg/L y superiores a 5 mg/L. También se ha utilizado una disolución de óxido de hierro con gran efectividad de eliminación de fosfatos pero con pH superiores a 6 [47].

También se han utilizado esponjas magnéticas donde se llevó a cabo un estudio del proceso de adsorción y desorción de fósforo, obteniendo un equilibrio de adsorción al cabo de 8 horas, consiguiendo un rendimiento del 98%. Posteriormente se realizó la desorción de la esponja, siendo un proceso lento debido a que el fósforo se une fuertemente al hierro que contiene las esponjas mediante enlace químico [48].

A día de hoy se siguen realizando cantidad de experimentos y estudios como la utilización de óxido metálicos granulados, procedentes de residuos volcánicos, para la eliminación de fosfatos procedentes de la agricultura e industria en Japón [49].

También se han desarrollado una cuantía de procesos como puede ser la utilización de membranas sintéticas, bien electrolíticas de nanofiltración [50] o bien membranas de ósmosis inversa [51].

Otros procesos utilizados son mediante un intercambiador de iones híbridos con óxido de hierro hidratado en columnas obteniendo estruvita en forma de fertilizante [52].

Por último se ha conseguido eliminar simultáneamente fósforo y ácidos orgánicos mediante el uso de resinas de intercambio magnético, pero que fueron ayudadas por coagulantes para que se pudiera precipitar la materia orgánica [53].

2.5 Aplicación de la zeolita como método de eliminación de fosfatos

2.5.1 Definición de zeolita

Las zeolitas son estructuras tridimensionales bien definidas, formadas por una estructura cristalina y microporosa. Este mineral tiene una estructura interna formada por silicio, aluminio y oxígeno, mientras que en los poros está formado por agua y cationes. Por lo tanto las zeolitas tienen la habilidad de retener y liberar agua e intercambiar iones sin modificar su estructura atómica, intercambian cationes como Ca^+ , Mg^{2+} , K^+ y NH_4^+ , así como diversos compuestos de fosfatos, amonio y componentes de la materia orgánica [54]. Las zeolitas se pueden encontrar en la naturaleza que serían las zeolitas naturales, que pueden encontrar en rocas sedimentarias como volcánicas y metamórficas; o se puede desarrollar de manera industrial en este caso sería zeolitas sintéticas. Hasta este momento se han clasificado 245 tipos de zeolitas con diferentes estructuras, entre ellas, cuarenta de ellas son de origen natural. En la Figura 2-1 se muestra un ejemplo de zeolita.



Figura 2-1 Zeolita

Respecto a su estructura interior la relación de sílice a alúmina es para las zeolitas sintéticas de 5 a 1 y para las zeolitas naturales es de 1 a 1. La estructura de las zeolitas naturales es más resistente que las sintéticas; por lo tanto, tiene una mayor aplicación en el sector agrícola, mientras que las sintéticas son más utilizadas en las industrias debido a sus múltiples aplicaciones, debido a su estructura y propiedades únicas. Se puede destacar la zeolita-A que es un tipo de zeolita con una estructura de Linde Tipo-A, que destaca por tener una estructura de poros 3D, es decir, que son perpendiculares entre sí. Este tipo de zeolita tiene un gran valor tecnológico y científico debido a su interacción [55].

En la actualidad las zeolitas tienen una multitud de aplicaciones desde adsorbentes comerciales aplicados en el refinado de petróleo, la coloración de líquidos y gases; o como el control de la contaminación. Además en la actualidad se están desarrollando un elevado número de experimentos enfocando a la zeolita como adsorbente, a modo de ejemplo el uso de la zeolita para la eliminación de fosfatos o en la adsorción de arsénico [56].

2.5.2 Zeolita como adsorbente

Las zeolitas constituyen un material de estudio debido a la importancia de sus características que le hacen destacar sobre el resto de los materiales naturales. El objetivo del uso de este tipo de material es favorecer la adsorción del fosfato. Dependiendo del pH de la disolución y del tipo de zeolita utilizada varía la cantidad de fósforo precipitado. A lo largo de los años, se han intentado desarrollar una mezcla de zeolita con goetita en forma de nanocomposite para ser utilizado como adsorbente catiónicos y aniónico, ya que la goetita tiene un buen rendimiento cuando hay fosfatos en gran cantidad [57].

También se han desarrollado estudios que han probado que las zeolitas sintéticas tienen mayor capacidad de adsorción para concentraciones iniciales entre 50-1000mg/L [58].

No solo son capaces de eliminar fosfatos sino también son aptas para eliminar el amonio aunque el cloruro cálcico y el fosfato potásico hace que sea más difícil el rendimiento de la eliminación, además se debe tener un las zeolitas en un tamaño pequeño para que puedan adsorber con mayor facilidad.

Se ha utilizado tratamientos con zeolitas con óxido de hierro para poder adsorber contaminantes tanto aniónico (fosfato); como catiónicos, aunque con una capacidad menor en la catiónica. Esta zeolita sintética con óxido de hierro demostró tener una alta capacidad de adsorción de los fosfatos [59]. Por otro lado también se probaron zeolitas con nanopartículas de hierro para la adsorción de fosfatos de agua de lluvia. Lo que se consiguió aumentar la capacidad de la zeolita en un 75% a la de una zeolita

natural por consiguiente mejoró la capacidad de adsorción de la materia, aunque se dificultó el proceso de desorción [60].

Algunas experiencias utilizando la zeolita ha sido verterla directamente como fertilizante en cultivos de albaricoques, [61] realizaron estudios entre varios cultivos, incluyendo entre ellos uno sin fertilizantes. Se realizó una comparativa de crecimiento entre los que tenían zeolita y los que no tenían fertilizantes donde las diferencias fueron significativas a favor de la zeolita.

Como último ejemplo del empleo de la zeolita como adsorbente se desarrolló un nuevo material formado por zeolita sintética, ferrihidrita, hormigón triturado, hierro ferroso, dióxido de titanio, zeolita natural y calcita con el objetivo de buscar un material económico y con un alto rendimiento en la eliminación de fosfatos y amonio de aguas eutróficas. Con este nuevo componente se pudo eliminar por completo en 50 mL de disolución con solo 0,2 g del composite y pudiendo reutilizarlo posteriormente [62].

3 DESARROLLO DEL TFG

El desarrollo de este trabajo de fin de proyecto se centrará en el estudio del uso de zeolitas para la eliminación de fosfatos en las aguas residuales, con el objetivo de reducir la proporción de fosfatos en las aguas y su posterior reutilización. Respecto a las zeolitas es algo interesante ver cómo reacciona dicho componente en un medio discontinuo y verificar cómo se comporta respecto a otros estudios ya desarrollados con anterioridad.

El estudio se ha dividido en diferentes etapas la primera la caracterización del agua con fosfatos, seguida de una optimización, cinética, la obtención de ciclos y por último la utilización de un software para la obtención de resultados.

3.1 Metodología

En este apartado se describen los diferentes procesos utilizados en el desarrollo experimental desde la preparación de la disolución de estudio, medición del fósforo, optimización, cinética y número de ciclos.

3.1.1 Preparación de la disolución problema

Se comenzó con la preparación de la disolución de estudio que es una disolución formada por de 10 mg/L de hidrógeno-fosfato de potasio (K_2HPO_4) por cada litro de agua destilada, este proceso se fue repitiendo a lo largo de todo el trabajo debido a la cantidad de agua requerida para las diferentes fases, teniendo K_2HPO_4 una riqueza del 99% como se observa en la Figura 3-1.

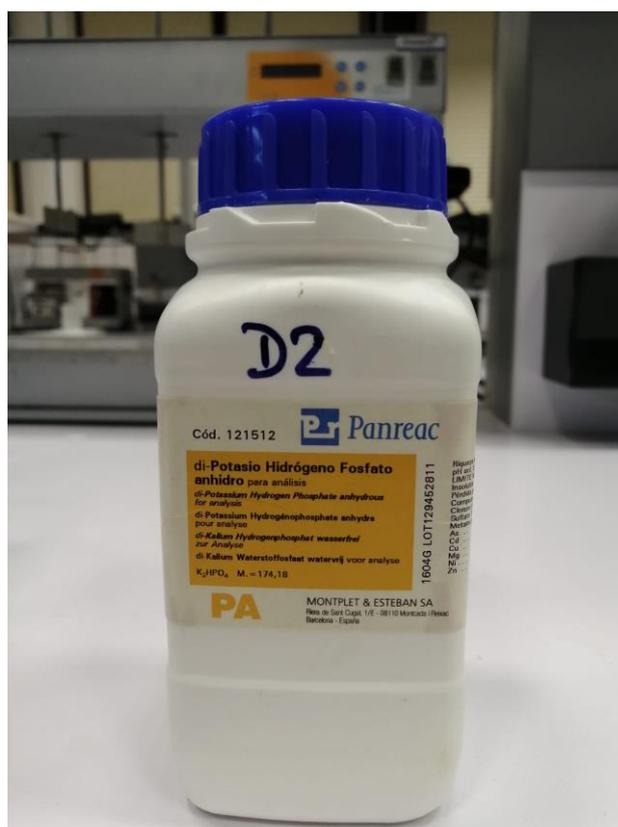


Figura 3-1 Fosfato utilizado en los experimentos (K₂HPO₄)

3.1.2 Determinación de fosfato

Para la determinación de fosfatos se utiliza la reacción que tiene el ion fosfato con el molibdato amónico, produciéndose ácido fosfomolibdico. A continuación, este por la acción del cloruro de estaño (II) se reduce a azul de molibdeno (Mo⁺³) que, como su nombre indica, describe muy bien la coloración que obtendrá al finalizar el proceso que será una coloración azul intensa que es directamente proporcional a la concentración de ión fosfato presente en el agua. La luz absorbida por la disolución se mide por el espectrofotómetro a 690 nm con referencia a un blanco que será agua destilada [63].

El proceso experimental para la determinación del fosfato requiere la preparación de dos reactivos, el Reactivo A que está formado por una disolución de 25 g de molibdato amónico más 280 ml de ácido sulfúrico concentrado en un litro de agua; y el Reactivo B que está formado por 2,5 g de cloruro de estaño dihidratado en 100 ml de glicerina.

Para la determinación de los fosfatos se necesita determinar con anterioridad la recta de calibrado del fosfato, que permitirá conocer nuestra concentración de ion fosfato a partir de la recta de calibrado.

Una vez preparados los reactivos se cogen 10 mL de muestra en un tubo de ensayo y se le añade 1 mL de reactivo A y 6 gotas de reactivo B. Se agita y finalmente se deja reposar durante 10 minutos para dar tiempo a que la reducción sea completa. Transcurrido el tiempo se introduce en una cubeta para poder así ser analizado en el espectrofotómetro a 690 nm con referencia a un blanco (el utilizado fue UV/VIS doble Haz. Marca Unico, modelo SQ4802). Una vez obtenida la absorbancia se obtiene la concentración de ión fosfato de la recta de calibrado.

3.1.1 Recta de calibrado del fosfato

Para la determinación de la recta de calibrado del fosfato, se realizaron 6 muestras de agua destilada con diferentes cantidades de fosfatos para poder así determinar la recta de calibrado del fosfato desde 0,33 mg/L hasta 2 mg/L repitiendo el proceso mencionado en apartado anterior. Se le añadió 1 mL de reactivo A y 6 gotas de reactivo B y se dejó en reposo 10 min y se analizaron las muestras en el espectrofotómetro con un longitud de onda de 690 nm, de esta manera se pudo obtener la concentración y absorbancia de las muestras, y poder calcular la recta de calibrado (para ello se utilizó el programa informático “Microsoft Excel 2013”).

Esta recta de calibrado representa la respuesta de un método analítico sobre muestras patrón en nuestro caso las 6 muestras con concentraciones conocidas de analito. Se prepara además una disolución blanco en nuestro caso una muestra de agua destilada, que contienen únicamente la matriz, es decir todos los reactivos y disolventes de la muestra salvo el analito de interés. En la Figura 3-2 se ilustra las muestras que salieron de la experimentación.



Figura 3-2 Muestras de la recta de calibrado

3.1.2 Diseño experimental: Optimización de Box-Behnken

El método de reacción superficial está formado por un conjunto de técnicas matemáticas y estadísticas basadas en modelos empíricos que adaptan los datos obtenidos experimentalmente en relación al diseño experimental utilizado. Los diseños de Box-Behnken son un tipo de diseño rotatables o casi rotatables de segundo orden que se basan en diseños factoriales incompletas en tres niveles. El número de experimentos (N) requeridos para un diseño con Box-Behnken completo viene dados por la fórmula $N = 2k(k-1) + C_0$, donde k es el número de factores utilizados y C_0 es el número de puntos centrales. En este caso se utilizaron tres puntos centrales. La ecuación más simple que lo describe es una función lineal que es descrita por la Ecuación 3-1.

$$y = \beta_0 \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \varepsilon$$

Ecuación 3-1 Función lineal de Box-Behnken

En el que β_0 es el factor constante; β_i representa los coeficientes de los parámetros lineales; k es el número de variables; x_i representa las variables, y ε es el factor residual asociado con los experimentos. En el caso de que los datos experimentales no se adecuen a una ecuación lineal, es necesario incluir niveles en las variables introducidas. Por lo tanto se generará un polinomio de reacción superficial. Los diseños experimentales Box-Behnken fueron desarrollados para las situaciones en las que es deseable encajar o buscar un modelo de segundo orden como lo describe la Ecuación 3-2.

$$y = \beta_0 \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \sum_{j \geq i}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon$$

Ecuación 3-2 Función de segundo orden de Box-Behnken

Donde β_{ij} representa los coeficientes de los parámetros de interacción. Estos diseños incluyen un punto central utilizado para determinar la curvatura, y las condiciones óptimas o críticas son deducidas por la ecuación de segundo orden por la inclusión de términos cuadráticos como describe la Ecuación 3-3.

$$y = \beta_0 \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j \geq i}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon$$

Ecuación 3-3 Función de segundo orden por inclusión de términos cuadráticos

El coeficiente β_{ii} representa los coeficientes de los términos cuadráticos. Por lo tanto los datos experimentales permiten desarrollar modelos empíricos que describen la interrelación que existe entre variables operacionales y experimentales en las ecuaciones, incluyendo términos lineales y de segundo orden, e interacciones.

Por lo que la función cuadrática obtenida de las tres variables es la descrita en la Ecuación 3-4

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{33} x_3^2$$

Ecuación 3-4 Función cuadrática obtenidas de las tres variables

Donde la variable dependiente es la y , como β se refiere a los coeficientes de regresión y x denota las variables independientes.

3.1.3 Optimización

Una vez realizada la disolución de agua con el fosfato se procedió a realizar los diferentes experimentos. A cada experimento se le asocia una cantidad de zeolita, un valor de pH y un determinado tiempo en el medio discontinuo (variables independientes), realizando un total de quince experimentos. Con esas tres variables se desarrollaron los experimentos para determinar qué era más limitante en el proceso y sacar el punto óptimo donde el proceso es más eficiente y así conseguir un diseño factorial de tipo Box-Behnken. Para ello se desarrolló la siguiente Tabla 3-1.

Exp	X ₁	X ₂	X ₃	Zeolita (g/L)	pH	Tiempo (min)
1	0	-1	-1	3	4	10
2	0	1	-1	3	8	10
3	0	-1	1	3	4	60
4	0	1	1	3	8	60
5	-1	-1	0	1	4	30
6	-1	-1	0	1	8	30
7	1	-1	0	5	4	30
8	1	1	0	5	8	30
9	-1	0	-1	1	6	10
10	-1	0	1	1	6	60
11	1	0	-1	5	6	10
12	1	0	1	5	6	60
13	0	0	0	3	6	30
14	0	0	0	3	6	30
15	0	0	0	3	6	30

Tabla 3-1 Variables que se han usado para la realización del experimento

En la Tabla 3-1, como se puede apreciar, consta de 15 experimentos, en donde se estudió la influencia de las tres variables siendo: X₁ se refiere a la cantidad de zeolita, X₂ se refiere al pH de la disolución y X₃ se refiere al tiempo que va a estar la zeolita con la disolución en el medio discontinuo. Se tuvieron en cuenta estas tres variables debido que la cantidad de zeolita puede ser un factor determinante a la hora de adsorber el fosfato, el pH se eligió debido a que el fosfato se presenta de diferentes formas según el pH en el que se encuentra en la disolución como se muestra en la Figura 1-3 y por último el tiempo debido a que se busca eliminar la mayor cantidad de fosfatos con el mejor rendimiento. Para cada variable se definieron un valor límite inferior (-1), un valor límite superior (+1) y un valor central (0). En el caso de la zeolita se utilizó de límite inferior 1g/L y de límite superior 5 g/L y con un valor central de 3 g/L; para el pH se utilizó de límite inferior 4 de pH y de límite superior 8 de pH además de un valor medio de 6 de pH; y por último el tiempo que estuvo en el medio discontinuo con su valor mínimo de 10 minutos y su valor superior de 60 minutos y con un valor intermedio de 30 minutos.

La Tabla 3-1 muestra los valores de cada variable de los 15 experimentos, tanto en valores reales como codificados, que son -1,0 y 1, que corresponde a los valores inferiores, central y superior. Los experimentos del 1 al 12 han sido distribuidos uniformemente por el espacio experimental que va a ser estudiado. Por otro lado, los experimentos comprendidos entre el 13 y el 15 se han realizado sobre el punto central, tienen como objetivo principal de evaluar el error experimental que conlleva este estudio.

Una vez establecidas la base del experimento se comenzó con el desarrollo. Cada una de las quince experiencias se desarrolló en un vaso de precipitado de 250 ml añadiéndole solo hasta 100 ml de disolución de agua destilada con fosfatos con zeolita. Para variar el pH de la disolución se utilizó gotas

de HCl para disminuir y NaOH para aumentar su valor para obtener así el valor necesario para el experimento.

Luego de haber realizado las condiciones de la disolución se le introdujo el imán y se le puso en el agitador magnético y así conseguir el medio discontinuo. Se tuvo durante el tiempo que se había marcado previamente. Una vez transcurrido el tiempo marcado se saca del medio discontinuo, se filtra la zeolita con un filtro y se coge una muestra de 10 mL para realizar su análisis.

Para realizar el análisis y medir la absorbancia y la concentración de fosfatos de la muestra se le añadió 1 mL de reactivo A y 6 gotas con una pipeta con el reactivo B para que reaccione y se pueda cuantificar la cantidad de fosfatos que queda en la disolución. Se agita y se deja en reposo durante 10 minutos para realizar su posterior análisis con el espectrofotómetro a 690 nm de longitud de onda, para poder así la concentración y absorbancia de cada muestra.

Con los datos obtenidos se introdujeron en un programa informático llamado “Statgraphics plus” donde se definieron las variables independientes (zeolita, pH, tiempo) y la variables dependiente (fosfato).

3.1.4 Cinética

Tras la obtención de las condiciones óptimas para el empleo de las zeolitas, se realizó una cinética en dichas condiciones. La cinética consiste en estudiar la rapidez con la que reacciona la disolución bajo unas condiciones variables y qué sucede en la disolución y encontrar ecuaciones que relacionen la celeridad de una reacción [64].

Con las condiciones óptimas que obtenidas en la etapa anterior, se introduce la cantidad óptima de zeolita en una disolución de 1L con un pH óptimo y durante un tiempo óptimo en el medio discontinuo. Para determinar la evolución de cómo se eliminaban los fosfatos se tomaron 10 muestras a intervalos regulares hasta el tiempo óptimo determinado en la etapa anterior para ver cómo iba evolucionando la eliminación de fosfatos. Cada muestra se tomó cada décima parte del tiempo óptimo así hasta completar el tiempo total.

Posteriormente con las 10 muestras se realizó el análisis para determinar la cantidad de fosfatos que quedaba en la disolución. Se realizó el mismo procedimiento que el apartado anterior: se tomaron 10 mL de la disolución, posteriormente se añadió 1mL de reactivo A y 6 gotas de reactivo B y se dejó reposar 10 minutos para después introducirlo en el espectrofotómetro con un longitud de onda de 690nm.

Para el cálculo de la de la capacidad de adsorción se calculó para cada momento de q_t (mg/g); definida por la siguiente Ecuación 3-5.

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

Ecuación 3-5 Cálculo de la capacidad de adsorción

Donde, C_0 Y C_t (mg/L) son las concentraciones iniciales y finales del fosfato que hay en la disolución, respectivamente, V es el volumen utilizado para el experimento y W (g) es la masa de zeolita.

3.1.5 Ciclos

Una vez realizada la cinética se pasó a realizar el número de ciclos que consiste en pesar determinar la cantidad de fosfatos que es capaz de absorber la zeolita. Se realizaron dos procesos en paralelo: uno con el que tras acabar un ciclo se pesaba y se secaba de forma parcial sin meterlo en una estufa y se pesaba y otra introduciéndolo en el calefactor durante 20 minutos a 60° también se pesaba antes de que pasara por el calefactor con el mismo método que la zeolita húmeda. Para ver la cantidad

de agua que absorbía la zeolita húmeda primero se introdujo en agua destilada durante el tiempo que se obtuvo en la optimización para saber qué agua absorbía y apreciar el fosfato absorbido en los ciclos.

3.1.6 Software Statgraphics plus

El software Statgraphics plus fue el utilizado para analizar los datos obtenidos en los diferentes experimentos en la fase de optimización. En el que se le introdujo las tres variables independientes, que se consideraron como más influyentes en el proceso de optimización, que fueron la cantidad de zeolita, el pH de la disolución y el tiempo que estuvo en el medio discontinuo. La variable de salida, dependiente, fue el fosfato.

4 RESULTADOS

4.1 Resultados

4.1.1 Recta de calibrado del fosfato

Los datos obtenidos para el desarrollo de la recta de calibrado del fosfato se recogen en la Tabla 4-1, en los que se muestran los valores de concentración y absorbancia.

Patrón	Concentración (mg/L)	Absorbancia (nm)
1	0,33	0,028
2	0,67	0,031
3	1,00	0,04
4	1,33	0,048
5	1,67	0,062
6	2,00	0,066

Tabla 4-1 Datos obtenidos para la recta de calibrado del fosfato

En la siguiente Figura 4-1 se muestra un gráfico en el que se puede apreciar la recta de calibrado especificando la ecuación de la recta y el valor de R cuadrado. Como puede observarse en la figura, los datos obtenidos presentan un buen ajuste, por encima de $R^2 > 0,9$, lo que da fiabilidad a los datos de fosfato obtenidos a lo largo del presente Trabajo Fin de Grado.

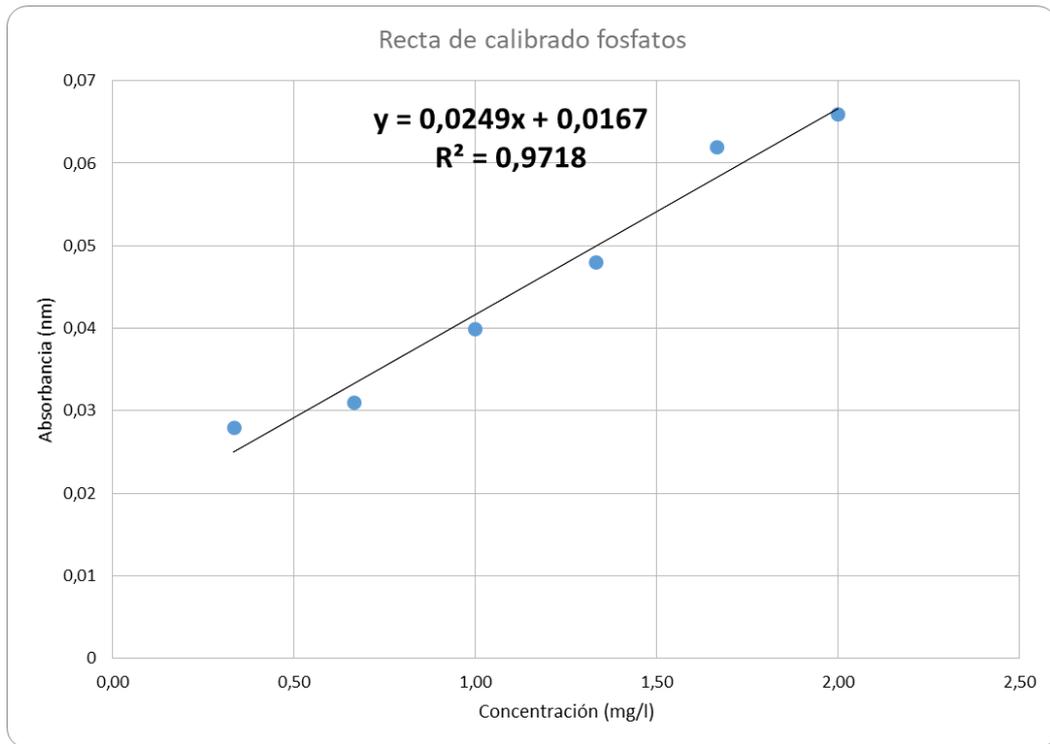


Figura 4-1 Recta de calibrado del fosfato

4.1.2 Resultados de la optimización

Con el software Statgraphics se ha creado un diseño Box-Behnken con el objetivo de desarrollar un diseño que estudiarán los efectos de 3 factores en 15 ejecuciones. El orden de los experimentos se ha aleatorizado totalmente de forma automática por el programa.

Los resultados obtenidos en el diseño experimental se muestran en la Tabla 4-2.

Exp	X ₁	X ₂	X ₃	Y ₁
1	0	-1	-1	3,69
2	0	1	-1	6,64
3	0	-1	1	0,26
4	0	1	1	0,50
5	-1	-1	0	1,58
6	-1	-1	0	1,95
7	1	-1	0	1,22
8	1	1	0	1,04
9	-1	0	-1	4,54
10	-1	0	1	2,97
11	1	0	-1	3,75
12	1	0	1	1,77

13	0	0	0	1,89
14	0	0	0	1,83
15	0	0	0	1,70

Tabla 4-2 Resultado de concentración de fosfatos para los 15 experimentos

Para la Tabla 4-2 X_1 , X_2 , X_3 son las variables independientes codificadas (zeolita, pH y tiempo, respectivamente) y Y_1 es la variable independiente que corresponde a la concentración de fosfato en cada uno de los experimentos.

4.1.2.1 Ajustes del modelo

La validez del modelo se estudió con los coeficientes de correlación para la variable dependiente ensayada. La Figura 4-2 muestra el ajuste de los datos obtenidos según al modelo ensayado, muestra un buen ajuste en la mayoría de las muestras.

El ajuste del modelo puede evaluarse comparando los valores predichos por el modelo frente a los observados. Los valores predichos aparecen reflejados mediante un ajuste lineal y los datos observados aparecen como puntos azules distribuidos a lo largo de la gráfica. La comparación de éstos frente al ajuste lineal sugiere un correcto ajuste del modelo.

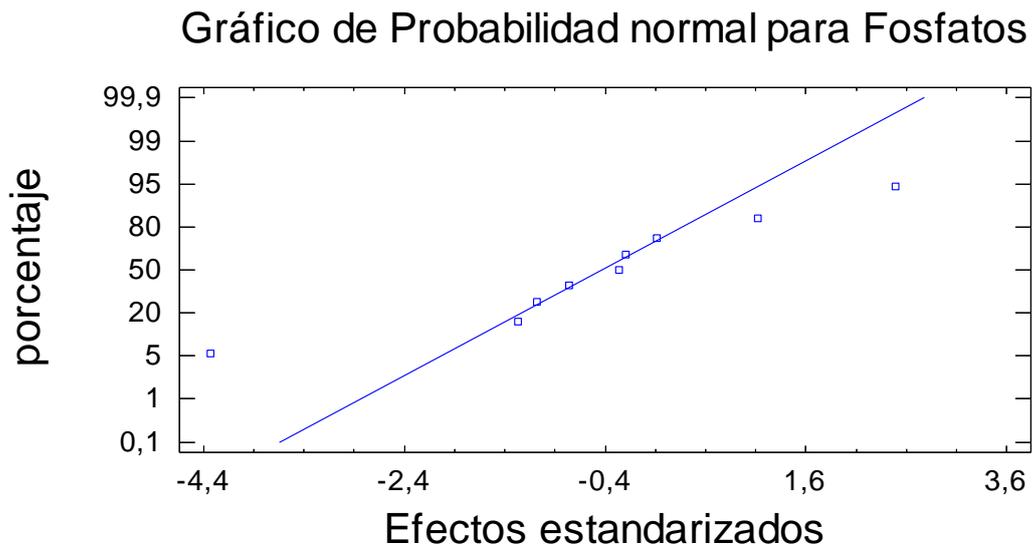


Figura 4-2 Recta de probabilidad para el fosfato

4.1.2.2 Análisis de variables con mayor influencia en el proceso

Gráfico de Pareto estandarizado para Fosfatos

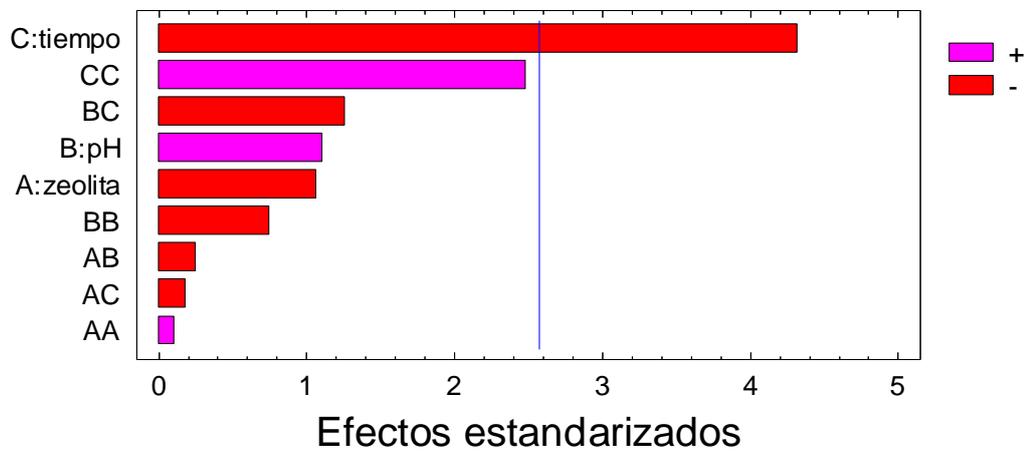


Figura 4-3 Gráfico de pareto estandarizado para los fosfatos

En la Figura 4-3 se muestra la gráfica de Pareto, donde se puede apreciar las variables más influyentes de la experimentación: en el experimento se observa que el tiempo es la variable más influyente, para un P-valor $\geq 0,05$, donde el tiempo obtuvo un valor de 0,0075; por lo que la zeolita y el pH influían en menor medida sin acercarse a la línea de 2,6 para que sea significativos. Los valores CC, BC, BB, AC y AB son la correlación de los valores de tiempo, zeolita y pH.

4.1.2.3 Predicción del valor óptimo

A partir de los resultados obtenidos se pueden deducir el nivel de significación de cada una de las variables que forman parte del proceso y así poder ajustar los datos a una ecuación que pueda describir el modelo. En dicha ecuación se incluyen los factores más influyentes, es decir, aquellos que muestran un p-valor inferior de 0,05 y también aquellos que pueden influir en menor medida. Los valores que debido a su peso es muy poco respecto a los otros no se tienen en cuenta.

Los valores que se utilizan para el desarrollo de la ecuación predictiva son los de la Tabla 4-3.

Fuente	Suma de cuadrados	GI	Cuadrado medio	F-ratio	P-valor
A: Zeolita	1,32845	1	1,32845	1,16	0,3331
B: pH	1,42805	1	1,42805	1,24	0,3154
C: tiempo	21,5168	1	21,5168	18,75	0,0075
AA	0,014616	1	0,014616	0,01	0,9145
AB	0,075625	1	0,075625	0,07	0,8076
AC	0,042025	1	0,042025	0,04	0,8558
BB	0,657801	1	0,657801	0,57	0,4831
BC	1,83603	1	1,83603	1,60	0,2617
CC	7,11254	1	7,11254	6,2	0,0552

Tabla 4-3 Coeficientes significativos ($p < 0,05$)

La ecuación del modelo ajustado es la siguiente:

$$Fosfatos = 1,80667 - 0,4075 * zeolita + 0,4225 * pH - 1,64 * tiempo + 0,0629167 * zeolita^2 - 0,1375 * zeolita * pH - 0,1025 * zeolita * tiempo - 0,422083 * pH^2 - 0,6775 * pH * tiempo + 1,38792 * tiempo^2$$

Ecuación 4-1 Ecuación del modelo

La zeolita se expresa en g/L, el pH en su valor de 4 a 8 y el tiempo en minutos. La ecuación anterior puede simplificarse para tener en cuenta sólo aquellos valores estadísticamente significativos.

Por lo tanto con la ecuación se pudo determinar el punto óptimo, dentro de las variables ensayadas, el cual es el valor mínimo de fosfatos que puede obtenerse y en qué condiciones se consigue Tabla 4-4:

Factor	Inferior	Mayor	Óptimo
Zeolita	-1	1	0,999964
pH	-1	1	-1
Tiempo	-1	1	0,383826

Tabla 4-4 Tabla de valor óptimo

Por lo tanto, para obtener el valor mínimo con mayor rendimiento es con los valores de zeolita de 1 que corresponde a 5g/L con un pH de -1 que corresponde con un pH de 4 y con un tiempo de 0,383826 que corresponde con un tiempo de ciclo de 42 minutos.

4.1.2.4 Análisis de valores de la superficie de respuesta

Las superficies de respuestas Figura 4-4 son una herramienta muy visual e intuitiva. Dicha superficie es generada mediante el cálculo del polinomio cuadrático del método de optimización de Box-Behnken, como ya se explicó en el punto 3.1.2. La Figura 4-4 representa la variación de la concentración de fosfato en función de la dosis de zeolita y del pH, fijando el tiempo en su valor medio. Tal y como puede observarse en la figura, la mínima concentración de fosfatos podrá conseguirse en el mínimo valor de pH y con la dosis más alta de zeolitas.

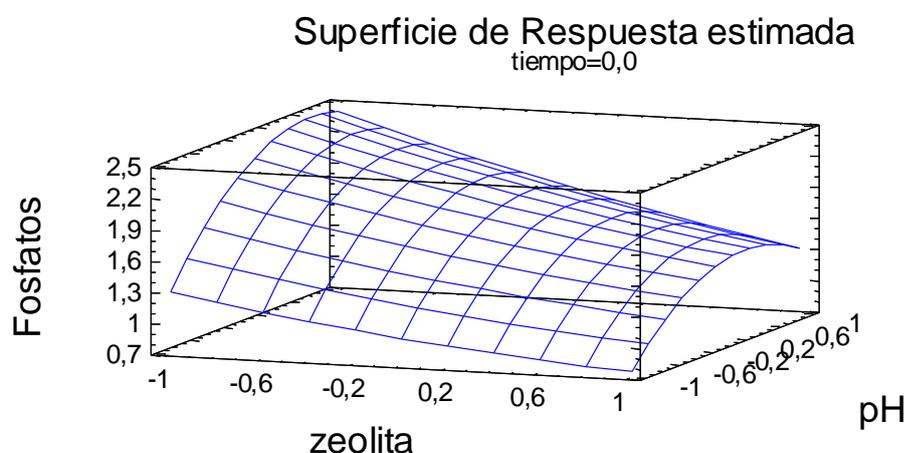


Figura 4-4 Superficie de respuesta estimada

4.1.3 Resultados de la cinética

Los resultados obtenidos de la cinética, realizada se muestran en la, Tabla 4-5:

Tiempo	Concentración corregida (mg/L)	Absorbancia (nm)
4min 12 seg	0,023	0,0345
8 min 24 seg	0,022	0,033
12 min 36 seg	0,021	0,0315
16 min 48 seg	0,0207	0,03105
21 min	0,0205	0,03075
25 min 12 seg	0,0203	0,03045
29 min 24 seg	0,0201	0,03015
33 min 36 seg	0,0197	0,02955
37 min 48 seg	0,0192	0,0288
42 min	0,0188	0,0282

Tabla 4-5 Resultado de la cinética

De estos resultados se han desarrollado pseudo modelos que se podrían utilizarse para predecir la velocidad y tipo de adsorción que se produce sobre las zeolitas y que pueden usarse como herramienta de predicción en estudios futuros.

4.1.3.1 Pseudo modelo de primer orden

Este pseudo modelo de primer orden está expresado en la siguiente Ecuación 4-2:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t$$

Ecuación 4-2 Ecuación del pseudo modelo de primer orden

donde q_e (mg/L) y q_t (mg/L) son la concentración del fosfato, la t es el tiempo en minutos y k_1 (1/min) es la constante de velocidad del pseudo modelo. Se obtuvo con esto modelo lo reflejado en la Figura 4-5.

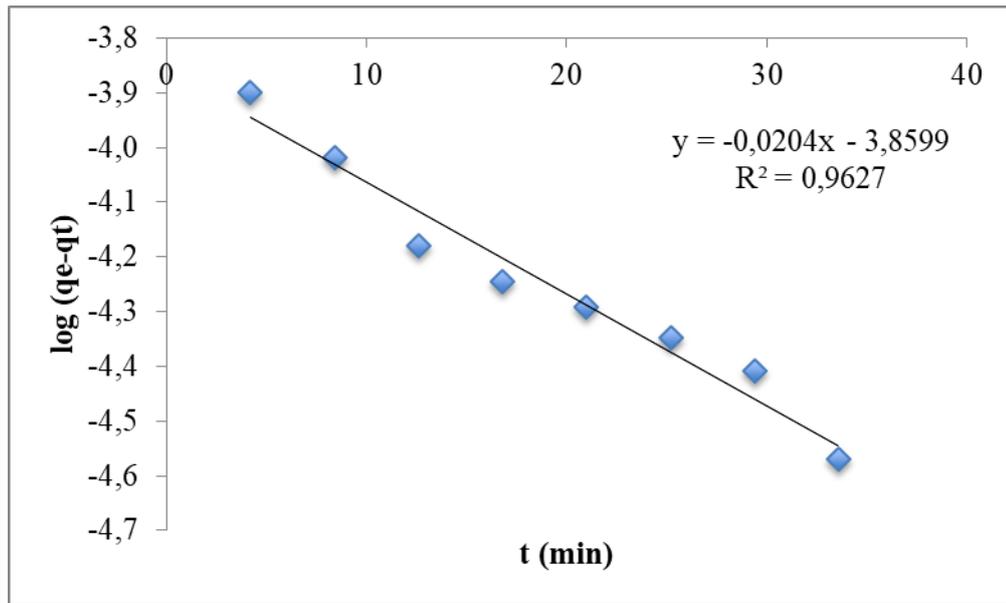


Figura 4-5 Gráfica del pseudo modelo de primer orden

Se obtuvo un R cuadrado de 0,9627 por lo que al ser mayor que 0,9 puede considerarse un modelo fiable. El K_1 fue de 0,047 (1/min).

4.1.3.2 Pseudo modelo de segundo orden

Este pseudo modelo de segundo orden está expresado en la siguiente Ecuación 4-3:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

Ecuación 4-3 Ecuación del pseudo modelo de segundo orden

donde k_2 (g/mg min) es la constante de velocidad del pseudo modelo. En este caso, Ecuación 4-3 no tiene el problema de asignar una q_e efectivo. Si el pseudo modelo de la ecuación cinética de segundo orden es aplicable, la gráfica de t/q_t contra t debería dar una lineal relación, a partir de la cual q_e y k_2 pueden determinarse a partir de la pendiente y la intersección gráfica, y no hay necesidad de conocer ningún parámetro de antemano. En este modelo se obtuvo la siguiente Figura 4-6.

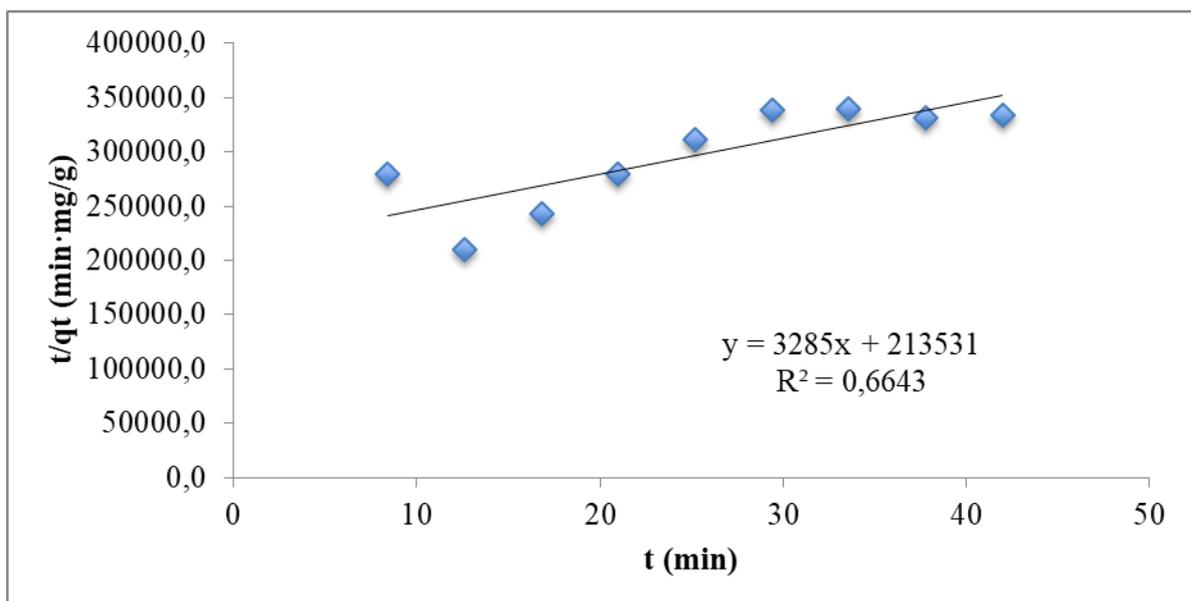


Figura 4-6 Gráfica del pseudo modelo de segundo orden

Se obtuvo un R cuadrado de 0,6643 por lo que al ser menor que 0,9 se descarta como una herramienta fiable de predicción de la velocidad de reacción. El K_2 fue de 50,54 (g/mg min).

4.1.3.3 Pseudo modelo de Chien-Clayton

Este pseudo modelo corresponde al desarrollado por Chien-Clayton está expresado por la siguiente Ecuación 4-4:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t)$$

Ecuación 4-4 Ecuación del pseudo modelo de Chien-Clayton

donde α (min mg/g) es la tasa de sorción y β (g/mg) está relacionado con el alcance de la cobertura de la superficie y la energía de activación para la quimisorción. Se obtuvo la siguiente gráfica reflejada en la Figura 4-7.

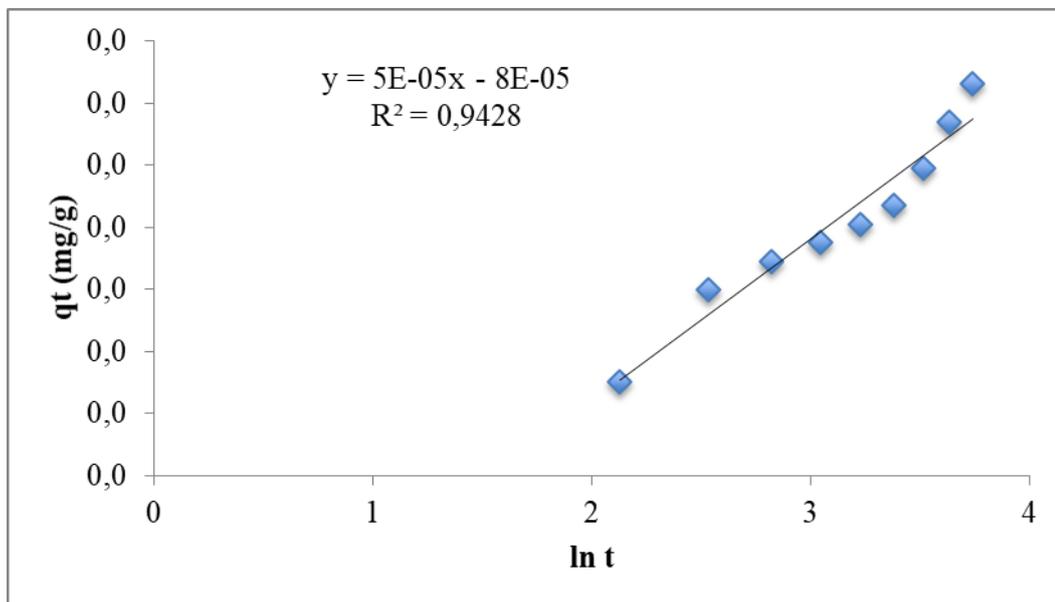


Figura 4-7 Gráfica del pseudo modelo de Chien-Clayton

Se obtuvo un R cuadrado de 0,9428 por lo que al ser mayor que 0,9 puede también considerarse un modelo fiable. La α fue de 0 y el β 19114,804 (g/mg).

4.1.3.4 Pseudo modelo de intrapartículas

Este pseudo modelo corresponde al de intrapartículas que está expresado por la siguiente Ecuación 4-5

$$q_t = k_p t^{0,5} + C$$

Ecuación 4-5 Ecuación del pseudo modelo de intrapartículas

donde k_p es constante de la velocidad de difusión de intrapartículas (mg/g min^{0,5}) y C es la intersección (mg/g) y está relacionado con el grosor de la capa límite. La pendiente de la parte lineal de la curva de q_t vs k_p indica la velocidad de adsorción controlada por la difusión de las intrapartículas. Cuando la C es igual a cero, entonces la difusión intrapartícula es la única paso de control. Sin embargo si C es no pasa por el origen, indica que hay otros procesos involucrados en la tasa de adsorción. Se obtuvo la siguiente gráfica reflejada en la Figura 4-8.

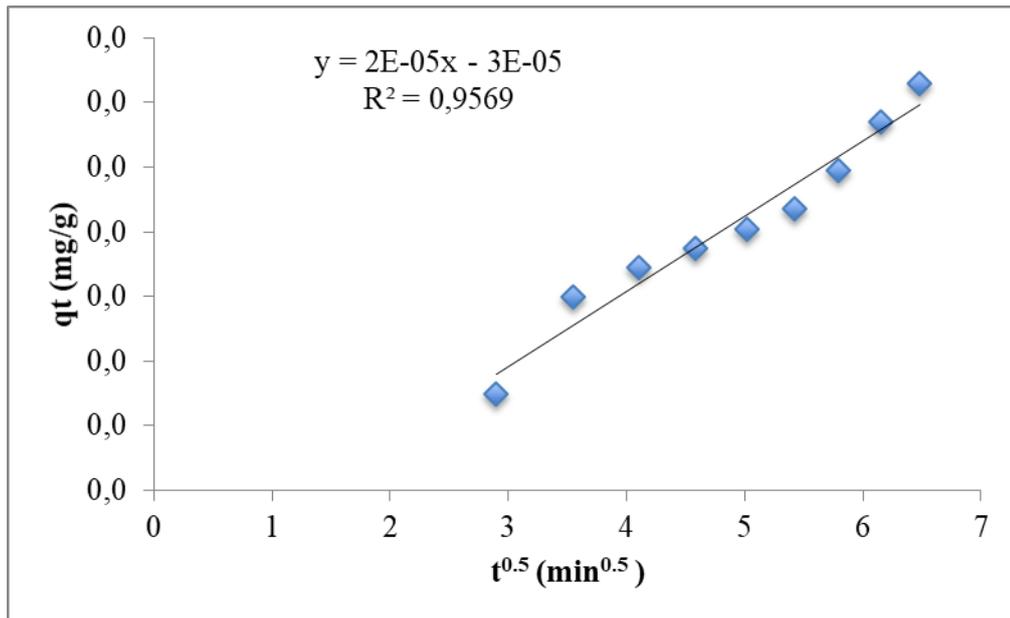


Figura 4-8 Gráfica del pseudo modelo de intrapartículas

Se obtuvo un R cuadrado de 0,9569 por lo que al ser mayor que 0,9 puede también considerarse como un modelo fiable. La K_p fue de 0 y el C fue 0.

4.1.3.5 Pseudo modelo de Bangham

Este pseudo modelo corresponde al de Bangham que está expresado por la siguiente

$$\log \left(\log \left(\frac{C_0}{C_0 - q_t m} \right) \right) = \log \left(\frac{K_0 m}{2,303V} \right) + \alpha \log t$$

Ecuación 4-6 Ecuación del pseudo modelo de Bangham

donde C_0 es la concentración inicial de la disolución (mg/L), V es el volumen de la disolución en litros (L), m es el peso del adsorbente por litro de disolución (g/L), q_t (mg/g) es la cantidad de adsorbente retenida en el tiempo, t es el tiempo, y α (<1) y K_0 son constantes. Se obtuvo la gráfica de la Figura 4-9.

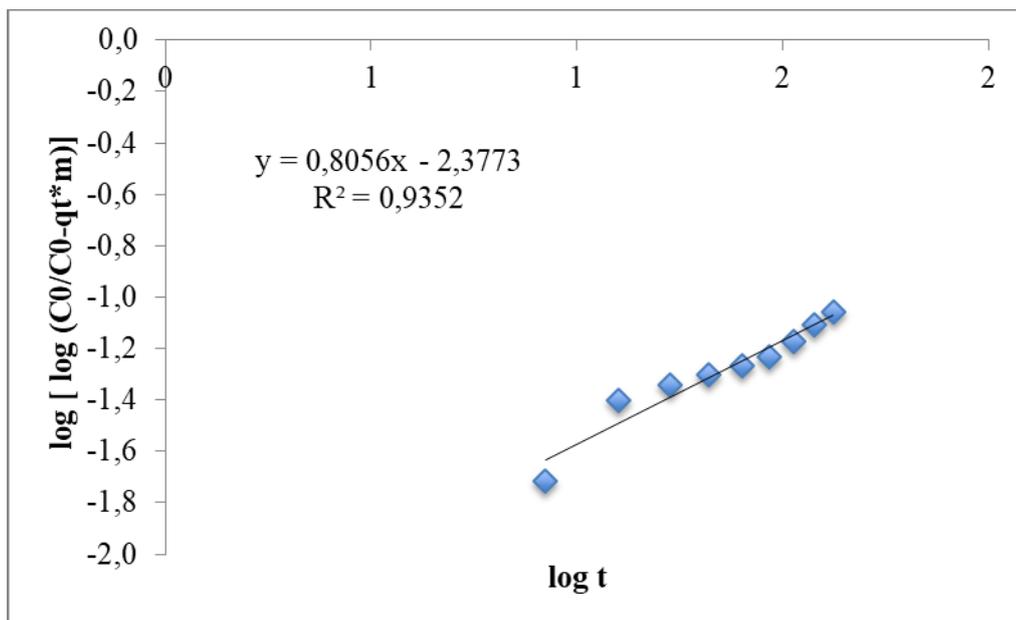


Figura 4-9 Gráfica del pseudo modelo de Bangham

Se obtuvo un R cuadrado de 0,9352 por lo que al ser mayor que 0,9 es un modelo fiable. La K_0 fue de 0 y la α de 0,806.

4.1.3.6 Conclusión de la cinética

Aunque en la mayoría de los valores sobre pasa el R cuadrado de 0,9 el que mejor definiría este proceso de adsorción con zeolita es el pseudo modelo de primer orden debido a su valor de 0,9627, ya que es el que mejor explica el comportamiento de adsorción.

Lo que implica que sea un pseudo modelo de primer orden es que la reacción se desarrolla de forma línea y el factor influyente de dicho pseudo modelo es el tiempo coincidiendo con la variable de mayor influencia de la optimización.

4.1.4 Resultado de los ciclos

Ciclos sin introducirlo en la estufa, según la Tabla 4-6.

Ciclo	Peso (g)
1	0,55
2	0,56
3	0,56

Tabla 4-6 Ciclos con zeolita húmeda

La zeolita húmeda introducida anteriormente pesaba 0,52 g.

Ciclo introducido en la estufa, según la Tabla 4-7.

Ciclo	Peso húmedo (g)	Peso Seco (g)
1	0,58	0,50
2	0,59	0,51
3	0,59	0,51

Tabla 4-7 Ciclos con zeolita seca

Como conclusión del desarrollo del número de ciclos podemos determinar que a partir del ciclo 1 la adsorbancia del fosfato es mínima ya que solo aumenta 0,01 g en el segundo ciclo y se mantiene. Por lo tanto sería necesario solo un ciclo para alcanzar su mayor eficiencia, aunque esta conclusión debería verificarse sometiendo a la muestra a un mayor número de ciclos para determinar con mayor claridad los resultados obtenidos.

5 CONCLUSIONES Y LÍNEAS FUTURAS

5.1 Conclusiones

En este trabajo se evalúa la eliminación de fosfatos en aguas residuales mediante experimentos de adsorción en laboratorio. Con respecto al grado de cumplimiento de los objetivos propuestos y las conclusiones alcanzadas se pueden citar las siguientes consideraciones:

1. Con respecto a la eficacia de las zeolitas para adsorber el fosfato disuelto en aguas se ha observado un alto grado de utilidad de este componente, llegando a eliminarse hasta el 95% del fosfato presente, lo que da idea de su idoneidad.
2. Con respecto a la optimización de la eliminación del fosfato, de entre las tres variables independientes analizadas (tiempo, cantidad de zeolita empleada y pH) se encontró que el tiempo es la variable más influyente, seguido de la cantidad de zeolita. Con respecto al pH se deduce que valores bajos (pH 4) favorecen la adsorción, aunque esta variable resulta ser la menos influyente del proceso de adsorción.
3. Con respecto a la velocidad de adsorción, se encontró que el fosfato es retenido en la zeolita mediante una cinética de primer orden, produciéndose una adsorción completa en un tiempo máximo de 42 min.
4. En lo que respecta al número de ciclos que pueden usarse las zeolitas, los experimentos arrojan resultados poco concluyentes y será esta una línea que se sugerirá como líneas futuras.

5.2 Líneas futuras

A la vista de los resultados obtenidos, han demostrado que la zeolita puede ser un buen adsorbente de fosfatos. Por lo que se propone continuar la línea de estudio de la siguiente manera:

1. Realizar un mayor número de ciclos hasta determinar que la zeolita llega a saturación y determinar un resultado de forma más concluyente.
2. Realizar un estudio similar al realizado, es decir, recuperación de fosfatos de aguas residuales con zeolitas pero en vez de un medio discontinuo en un medio continuo, donde la zeolita se colocaría en modo de filtro y mediante una bomba peristáltica se recircularía el agua residual.

Posteriormente, se realizaría el mismo estudio que se ha realizado en este trabajo, con una optimización, cinética y número de ciclos.

3. Por otro lado, también se podría realizar un estudio utilizando la zeolita rica en fosfatos como fertilizante, y hacer una diferenciación entre en una planta o en cultivos usando zeolita como

fertilizante y otro sin utilizar nada, algo similar al experimento en los cultivos de albaricoques [61].

4. También se podría estudiar a la zeolita como adsorbente de otro material o componente, como podría ser amonio, realizando una experimentación similar a la utilizada en este trabajo.
5. Para finalizar se podría utilizar o buscar distintos tipos de zeolita y ver qué tipo de zeolita es mejor en diferentes condiciones o cual es la que adsorbe con mayor eficacia diferentes componentes como los fosfatos, nitrógeno, etc.

6 BIBLIOGRAFÍA

- [1] Alfons J P Smolders, E.C.H.E.T. Lucassen, Roland Bobbink, Jan G M Roelofs y Leon P. M. Lamers, «How nitrate leaching from agricultural lands provokes phosphate eutrophication in groundwater fed wetlands: the sulphur bridge,» *Biogeochemistry*, vol. 98, pp. 1-7, 2010.
- [2] Lidia G. de López Camelo, Diana B. de Tiraboschi, Zulema M. de Sesé y L. A. Barberis , «El uso de resinas de intercambio aniónico en la determinación del fósforo disponible en algunos suelos Argentinos,» *Cátedras de Edafología y Fertilidad y Fertilizantes, Departamento de Suelos, Facultad de Agronomía, Universidad de Buenos Aires*, vol. 3, n° 2, pp. 165-172, 1982.
- [3] Weiping Xiong, Jing Tong a, Zhaohui Yang, Guangming Zeng, Yaoyu Zhou, Dongbo Wang, Peipei Song, Rui Xu, Chen Zhang y Min Cheng, «Adsorption of phosphate from aqueous solution using iron-zirconium modified activated carbon nanofiber: Performance and mechanism,» *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 493, pp. 17-23, 2017.
- [4] S.L.C. Ferreira, R.E. Bruns, H.S. Ferreira, G.D. Matos, J.M. David, G.C. Brandão, E.G.P. da Silva, L.A. Portugal, P.S. dos Reis, A.S. Souza y W.N.L. dos Santos, «Box- Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods,» *Analytica Chimica Acta*, vol. 597, n° 2, pp. 176-186, 2007.
- [5] George Z. Kyzas y Margaritis Kostoglou, «Green Adsorbents for Wastewaters: A Critical Review,» *Materials*, vol. 7, pp. 333-36, 2014.
- [6] M. Espigares García, J. A. Pérez López y R. Gávez, Aspectos sanitarios del estudio de las aguas, Universidad de Granada, 1986.
- [7] J.A. Camargo y A. Alonso, «Contaminación por nitrógeno inorgánico en los ecosistemas acuáticos: problemas medioambientales, criterios de calidad del agua, e implicaciones del cambio climático,» *Ecosistema*, vol. 16, n° 2, pp. 1-13, 2007.
- [8] Roland W. Scholz, Andrea E. Ulrich, Marjatta Eilittä y Amit Roy, «Sustainable use of phosphorus: A finite resource,» in *Science of The Total Environment*, p. 461–462 799–803, 2013.
- [9] P. Pütz, «Informe práctico analítica de laboratorio y sistema de control de proceso nutrientes fosfato,» HACH LANGE, 2010.

- [10] Consejo de la Unión Europea, *Directiva 91/271/CEE del Consejo, sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas*, 1991.
- [11] Burton. Franklin L., Stensel y H. David, *Wastewater Engeneering*, Metcalf &Eddy, International Edition, 4th Edition ed., Mc Graw Hill, 2003.
- [12] J. Villaseñor Camacho, *Eliminación biológica de fósforo en aguas residuales urbanas*, Servicio de Publicaciones de la Universidad de Castilla-La Mancha, 2001.
- [13] L. Pastor Alcañiz, *Estudio de la precipitación y recuperación del fósforopresente en las aguas residuales en forma de estruvita*, Universidad Politecnica de Valencia, 2008.
- [14] Rafael Borja, Zhenia Milán, Silvio J. Montalvo y Loran E. Guerrero, «Nitrogen and phosphorus removal using a novel integrated system of natural zeolite and lime,» *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, vol. 46, nº 12, pp. 1385-1391, 2011.
- [15] V. Smil, «Phosphorus in the Environment: Natural Flows and Human Interferences,» *Annual Review of Energy and the Environment*, vol. 25, nº 1, pp. 53-58, 2000.
- [16] R. Devesa Rey, *Los sedimentos como registros de contaminación en el río Anllóns*, Universidade de Santiago de Compostela, 2008.
- [17] Marjolein de Ridder, Sijbren de Jong, Joshua Polchar y Stephanie Lingemann, «Risks and Opportunities in the Global Phosphate Rock Market,» The Hague Centre for Strategic Studies (HCSS), 2012.
- [18] A. Viadel Linuesa , *Estudio de alternativas para la eliminación de fósforo en la edar de Crispijana*, Universitat Politècnica de València, 2015.
- [19] R. Marín Galvín, *Fisicoquímica y microbiología de los medios acuáticos Tratamiento y control de calidad de aguas*, Diaz de Santos, 2019.
- [20] Marco Mng'ong'o, *Competition between Organic Matter and Phosphate for Binding Sites in Sandy Soils*, Ghent University, 2018.
- [21] *Apuntes de Tecnología medioambiental*, Centro Universitario de la Defensa ENM-Marín.
- [22] E. R. Silva Osuna, C. G. Alvarado Beltrán y A. Castro Beltrán, «Eliminación de fosfatos, mediante nanofiltración utilizando membranas de óxido de grafeno,» *Ingenierías*, vol. 22, nº 82, 2019.
- [23] «Aguamarketl,» 11 Abril 2007. [En línea]. Available: <http://www.aguamarket.com/tema-interes.asp?id=439&tema=Contaminacion+del+agua+por+detergentes..> [Último acceso: 15 Febrero 2020].
- [24] «Agua Org.mx Fondo para la comunicación y la educación ambiental,» [En línea]. Available: <https://agua.org.mx/biblioteca/contaminacion-del-agua-por-detergentes-eutrofizacion/>. [Último acceso: 15 Febrero 2020].
- [25] L. Lago, S. Barca, R. Vieira-lanero y F. Cobo, «Floraciones de cianobacterias y valores de microcistina-lr sestónica y disuelta en embalses de la cuenca hidrográfica del Miño-sil (nw-españa),» *Sociedad de ciencias de Galicia*, nº 16, pp. 113-125, 2016.
- [26] L. Vela, E. Sevilla, B. Martín, S. Pellicer, M. T. Bes, M. F. Fillat y M. L. Peleato, «Las microcistinas,» *Rev. Real Academia de Ciencias*, vol. 62, p. 135–146, 2007.
- [27] R. Rosales , M. Cayetano Arteaga y H. Cives, «Acción del cloro y carbón activado en

- polvo,» *Ciencia, Docencia y Tecnología*, vol. 23, nº 44, pp. 221-237, 2012.
- [28] Y. Vergara y A. Moya, «NUEVOS RIESGOS PARA EL AGUA POTABLE: MICROCISTINA,» OX-CTA S.L..
- [29] A. Prieto, L. Atencio, M. Puerto, S. Pichardo, A. Jos, I. Moreno y A. Cameán, «Efectos tóxicos producidos por las microcistinas en peces,» *Rev. Toxicol*, vol. 25, pp. 22-31, 2008.
- [30] R. Ramalho, Tratamiento de aguas residuales, Reverté S.A., 2009.
- [31] Consejo de la Unión Europea, *Directiva 2000/60/CE por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas.*, 2000.
- [32] R. Redondo, «www.csr servicios.es,» CSR Servicios Laboratorio, [En línea]. Available: http://www.csr servicios.es/joomla/index.php?option=com_content&view=article&id=98:aparicion-de-algas-y-bacterias-en-balsas-de-riego&catid=70:aguas-de-riego. [Último acceso: 1 Febrero 2020].
- [33] «iagua,» 2020. [En línea]. Available: <https://www.iagua.es/respuestas/que-es-eutrofizacion>. [Último acceso: 1 Febrero 2020].
- [34] «Greentech,» 2020. [En línea]. Available: <https://www.greentech.es/eutrofizacion/>. [Último acceso: 1 Febrero 2020].
- [35] BOE, *Real Decreto 509/1996 por el que se establecen las normas aplicables al tratamiento de las aguas residuales urbanas.*, 1996.
- [36] BOE, *Real Decreto 2116/1998, por el que se establecen las normas aplicables al tratamiento de las aguas residuales urbanas.*, 1998.
- [37] J. Suárez y A. Jácome, *ELIMINACIÓN DE FÓSFORO EN LOS PROCESOS DE DEPURACIÓN DE AGUAS RESIDUALES*, Universidade da Coruña, 2007.
- [38] Warmadewanthi y J. Liu, «Recovery of phosphate and ammonium as struvite from semiconductor wastewater,» *Separation and Purification Technology*, vol. 64, nº 3, pp. 368-373, 2009.
- [39] Yonghui Song, Peng Yuan, Binghui Zheng, Jianfeng Peng, Fang Yuan y Ying Gao, «Nutrients removal and recovery by crystallization of magnesium ammonium phosphate from synthetic swine wastewater,» *Chemosphere*, vol. 69, nº 2, pp. 319-324, 2007.
- [40] Roland D.Cusick y Bruce E.Logan, «Phosphate recovery as struvite within a single chamber microbial electrolysis cell,» *Bioresource Technology*, vol. 107, pp. 110-115, 2012.
- [41] N.A.Oladoja, I.A.Ololade, A.O.Adesina, R.O.A.Adelagun y Y.M.Sani, «Appraisal of gastropod shell as calcium ion source for phosphate removal and recovery in calcium phosphate minerals crystallization procedure,» *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 91, nº 5, pp. 810-818, 2013.
- [42] «La Guía,» 2010. [En línea]. Available: <https://quimica.laguia2000.com/conceptos-basicos/adsorcion>. [Último acceso: 20 Febrero 2020].
- [43] Crini grégorio, «Non-Conventional Low-Cost Adsorbents for Dye Removal: A Review,» *Bioresource Technology*, vol. 97, nº 9, pp. 1061-1085, 2006.
- [44] W. L. McCabe, J. C. Smith y P. Harriott, Operaciones unitarias en Ingeniería Química, McGrawHill, 2007.

- [45] Salah Jellali, Mohamed Ali Wahab, Makram Anane, Khalifa Riahi y Latifa Bousselmi, «Phosphate mine wastes reuse for phosphorus removal from aqueous solutions under dynamic conditions,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 184, n° 1-3, pp. 226-233, 2010.
- [46] Yaqin Zhao, Qinyan Yue, Qian Li, Xing Xu, Zhonglian Yang, Xiaojuan Wang, Baoyu Gao y Hui Yu, «Characterization of red mud granular adsorbent (RMGA) and its performance on phosphate removal from aqueous solution,» *Chemical Engineering Journal*, Vols. %1 de %2193-194, pp. 161-168, 2012.
- [47] Lamia Boukemara y Chahrazed Boukhalfa, «Phosphate Removal from Aqueous Solution by Hydrous Iron Oxide Freshly Prepared Effects of pH, Iron Concentration and Competitive Ions,» *Procedia Engineering*, vol. 33, pp. 163-167, 2012.
- [48] Cheng Jiang, Liyue Jia, Yiliang He, Bo Zhang, George Kirumba y Jie Xie, «Adsorptive removal of phosphorus from aqueous solution using sponge iron and zeolite,» *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 402, pp. 246-252, 2013.
- [49] Tsuyoshi Kinouchi, Ayaka Seino y Tsugiko Takase, «In-stream phosphate removal by suspended sediments transported from volcanic catchments,» *Journal of Hydrology*, vol. 448-449, pp. 129-138, 2012.
- [50] Seong Uk Hong, Lu Ouyang y Merlin L. Bruening, «Recovery of phosphate using multilayer polyelectrolyte nanofiltration membranes,» *Journal of Membrane Science*, vol. 327, n° 1-2, pp. 2-5, 2009.
- [51] Manish Kumar, Mohammad Badruzzaman, Samer Adham y Joan Oppenheimer, «Beneficial phosphate recovery from reverse osmosis (RO) concentrate of an integrated membrane system using polymeric ligand exchanger (PLE),» *Water Research*, vol. 41, n° 10, pp. 2211-2219, 2007.
- [52] Lee M. Blaney, Suna Cinar y Arup K. SenGupta, «Hybrid anion exchanger for trace phosphate removal from water and wastewater,» *Water Research*, vol. 41, n° 7, pp. 1603-1613, 2007.
- [53] Hyun-ChulKim, «High-rate MIEX filtration for simultaneous removal of phosphorus and membrane foulants from secondary effluent,» *Water Research*, vol. 69, n° 40-50, 2015.
- [54] . F. d. J. Chica Toro, L. M. Londoño Benítez y M. I. Álvarez Herrera, «La zeolita en la mitigación ambiental,» *Revista Lasallista de Investigación*, vol. 3, n° 1, pp. 30-34, 2006.
- [55] «Mechanistic Study of Phosphorus Adsorption onto Iron Z-A: Spectroscopic and Experimental Approach,» *Applied Sciences*, vol. 9, pp. 1-17, 2019.
- [56] F. MEJÍA-ZAMUDIO, J. L. VALENZUELA-GARCÍA, S. AGUAYO-SALINAS y D. MEZA-FIGUEROA, «Adsorción de arsénico en zeolita natural pretratada con óxidos de magnesio,» *Revista internacional de contaminación ambiental*, vol. 25, n° 4, pp. 218-227, 2009.
- [57] Joseph Kugbe, Naoto Matsue y Teruo Henmi, «Synthesis of Linde type A zeolite-goethite nanocomposite as an adsorbent for cationic and anionic pollutants,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 164, n° 2-3, pp. 929-935, 2009.
- [58] Noureddine Hamdi y Ezzeddine Srasra, «Removal of phosphate ions from aqueous solution using Tunisian clays minerals and synthetic zeolite,» *Journal of Environmental Sciences*, vol. 24, n° 4, pp. 617-623, 2012.

- [59] Erni Johan, Elvis Anup Shukla, Naoto Matsue y Teruo Henmi, «Fe-Treated Artificial Zeolite as an Adsorbent for Anionic and Cationic Pollutants,» *Procedia Environmental Sciences*, vol. 7, nº 285-290, 2013.
- [60] Lili Gan, Jiane Zuo, Bangmi Xie, Peng Li y Xia Huang, «Zeolite (Na) modified by nano-Fe particles adsorbing phosphate in rainwater runoff,» *Journal of Environmental Sciences*, vol. 24, nº 11, pp. 1929-1933, 2012.
- [61] Tomo Milošević, Nebojša Milošević y Ivan Glišić, «Tree growth, yield, fruit quality attributes and leaf nutrient content of ‘Roxana’ apricot as influenced by natural zeolite, organic and inorganic fertilisers,» *Scientia Horticulturae*, vol. 156, pp. 131-139, 2013.
- [62] Miltiadis Zamparas, Marios Drosos, Yiannis Deligiannakis y Ierotheos Zacharias, «A novel bentonite humic acid composite material Bephos™ as an environmental-friendly tool in phosphate and ammonium management,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 225, pp. 43-51, 2013.
- [63] DEPARTAMENTO DE ENXEÑERÍA QUÍMICA, *PRÁCTICA 4: DETERMINACIÓN DE FOSFATOS*, Universidad de Vigo.