



Asociación de Universidades  
GRUPO MONTEVIDEO



UNIVERSIDAD  
DE LA REPÚBLICA  
URUGUAY

# Remoción de fósforo en agua mediante adsorción

Pablo González<sup>a</sup>, Carolina De Los Santos<sup>b</sup>, Andrea De León<sup>c,\*</sup>

<sup>a</sup> Grupo de Instrumentación y Automatización en Química Analítica, Área Química Analítica, DEC, Facultad de Química, Universidad de la República, Uruguay, [pablog@fq.edu.uy](mailto:pablog@fq.edu.uy).

<sup>b</sup> Laboratorio de Fisicoquímica de Superficies, Área Fisicoquímica, DETEMA, Facultad de Química, Universidad de la República, Uruguay, [adeleon@fq.edu.uy](mailto:adeleon@fq.edu.uy).

**RESUMEN:** La presencia de fósforo en agua genera serios problemas ambientales, ya que elevadas concentraciones de este elemento, sumado a la influencia de otros factores como el pH y la temperatura, provocan la eutrofización de los cursos de agua y la proliferación de cianobacterias. Frente a esta problemática, se hace necesaria la búsqueda de alternativas para su remoción, siendo la adsorción de fosfato una de las técnicas más promisorias. En el presente trabajo se preparó un adsorbente a partir de una arcilla natural disponible en Uruguay. Esta arcilla se modificó con aluminio y se obtuvo una arcilla pilareada (Al-PILC), que se caracterizó por microscopía electrónica de barrido, isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno y difracción de rayos X. El sólido mantuvo la estructura laminar de la arcilla y se constató su estructura microporosa con una elevada área específica ( $235 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). La Al-PILC demostró tener capacidad para remover fosfato en solución acuosa mediante adsorción. La cinética de adsorción se ajustó a un modelo de pseudo primer orden, mientras que la adsorción de fosfato siguió el modelo de Freundlich. La máxima capacidad de remoción fue  $48.7 \text{ mg P g}^{-1}$  y se logró con una concentración de equilibrio de  $275 \text{ mg P L}^{-1}$ .

**PALABRAS CLAVE:** fosfato, tratamiento de aguas, adsorción, montmorillonita, arcilla pilareada.

## 1 INTRODUCCIÓN

La presencia de fósforo en aguas ambientales está generando serios problemas en muchas regiones del planeta, ya que cargas elevadas de este elemento y de otros nutrientes, junto a otras variables como el pH y la temperatura, provocan la eutrofización de los cursos de agua. Concentraciones de fósforo superiores a  $0.1 \text{ mg L}^{-1}$  son suficientes para inducir una proliferación de cianobacterias [1], como la ocurrida recientemente en las costas de nuestro país. Si bien en el medioambiente el fósforo existe bajo diversas formas químicas, en los cursos de agua este elemento se encuentra mayoritariamente como ortofosfatos [2]. En general en aguas ambientales las cargas de fósforo elevadas son de origen antropogénico y pueden proceder del uso de fertilizantes en suelos próximos a cursos de agua, del uso de detergentes que contienen polifosfatos como aditivos e incluso del uso de fosfatos en tratamientos de agua.

La problemática planteada requiere el control de la presencia de fósforo en agua y, a la vez, la búsqueda de alternativas para lograr su remoción. En ese sentido, se han desarrollado varios procesos para eliminar fosfato en aguas residuales: intercambio iónico, precipitación química, adsorción y tratamientos biológicos con organismos acumuladores de fósforo, entre otros. En particular, la adsorción, debido a su simplicidad y eficiencia, es una de las técnicas más promisorias. Entre los materiales utilizados como adsorbentes se encuentran, por ejemplo, resinas y sílice [3,4]. En particular, en los últimos años se han desarrollado estudios sobre el uso de diferentes materiales basados en arcillas modificadas mediante diferentes técnicas [5-9].

Las arcillas son materiales naturales y abundantes, que se encuentran disponibles y a un bajo costo. Se caracterizan por su estructura laminar y su elevada capacidad de intercambio iónico.

Las mismas pueden ser modificadas mediante la técnica de pilareado, que consiste en introducir, mediante intercambio iónico, policationes voluminosos en el espacio interlamilar y transformarlos en pilares de óxido por tratamiento térmico. De esta manera se obtienen materiales nanoestructurados de elevada área específica, conocidos como arcillas pilareadas (PILCs), que pueden ser utilizados como catalizadores o adsorbentes.

Este trabajo plantea la obtención de un adsorbente microporoso de elevada área específica, mediante el pilareado con aluminio de una arcilla natural disponible en Uruguay, y el estudio de su aplicación para remover fosfato en agua. De esta forma, se busca aprovechar un recurso mineral nacional y contribuir a la búsqueda de soluciones a los problemas de contaminación del agua.

## 2 EXPERIMENTAL

### 2.1 *Preparación y caracterización de la Al-PILC*

La Al-PILC se preparó a partir de una arcilla natural extraída de Bañado de Medina, Departamento de Cerro Largo, Uruguay. La arcilla está constituida por más de un 80% de una montmorillonita rica en calcio, con bajo contenido de sodio y potasio [10]. La arcilla se secó durante 24 h a 105 °C, se molió y tamizó para seleccionar la fracción con tamaños de agregados menores a 250 µm. Se preparó una solución de intercambio agregando una solución de NaOH 0.4 mol L<sup>-1</sup> sobre una solución de AlCl<sub>3</sub> 1.0 mol L<sup>-1</sup>, hasta obtener una relación molar OH<sup>-</sup>/Al<sup>3+</sup> = 2. La solución resultante se envejeció a 50 °C durante 1 hora. La misma fue incorporada a una suspensión acuosa de arcilla 10% p/p, hasta tener una proporción de 5 mmol de Al por gramo de arcilla. El pH se ajustó a 5.5 y la suspensión se llevó a 80 °C por 3 h y se dejó 16 h a temperatura ambiente. La arcilla intercambiada obtenida se lavó varias veces con agua desionizada, se secó en estufa y se calcinó a 600 °C durante 2 h. La arcilla pilareada obtenida se identificó como Al-PILC.

La Al-PILC se caracterizó mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), con un microscopio JEOL JS M-5900LV, operado a 30 kV. Las propiedades texturales se determinaron a partir de isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno, obtenidas a -196 °C. Los datos de difracción de rayos X en polvo se determinaron en un difractómetro Rigaku Ultima IV con geometría Bragg Brentano, utilizando radiación CuKα (0.15418 nm).

### 2.2 *Ensayos de adsorción de fosfato*

El estudio de la cinética de adsorción de fosfato sobre la Al-PILC se realizó suspendiendo 0.5 g de Al-PILC en 150 mL de solución acuosa de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, con una concentración inicial de fósforo de 50 mg P L<sup>-1</sup>. El sistema se colocó en un agitador orbital a 20 °C y 200 rpm y se tomaron muestras a diferentes tiempos. Además, se realizaron ensayos para determinar la isoterma de adsorción. Se suspendieron, en cada caso, 0.13 g de Al-PILC en 50 mL de solución acuosa de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> con diferentes concentraciones iniciales. Los sistemas se colocaron en un agitador orbital durante 24 h a 20 °C y 200 rpm y se tomaron muestras del sobrenadante al final de las experiencias. Todas las muestras se filtraron inmediatamente y la concentración de fosfato se determinó mediante el método espectrofotométrico del ácido vanadomolibdofosfórico (Método estándar 4500-P C) [11], utilizando un espectrofotómetro UV-Vis HP 8453.

## 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 muestra una imagen de la Al-PILC, obtenida por microscopía electrónica de barrido, en la cual se puede apreciar su morfología. Se observa que la Al-PILC conserva la estructura laminar característica de la montmorillonita, mostrando cierto grado de hinchazón y

desorden estructural. Además, presenta un aspecto poroso debido posiblemente al aumento de la microporosidad asociada a la incorporación de pilares de óxido de aluminio en el espacio interlaminar.

La Figura 2 muestra la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno obtenida para la Al-PILC.

Se observa una importante adsorción a presiones relativas bajas, característica de isothermas Tipo I y representativo de la presencia de microporosidad [12].

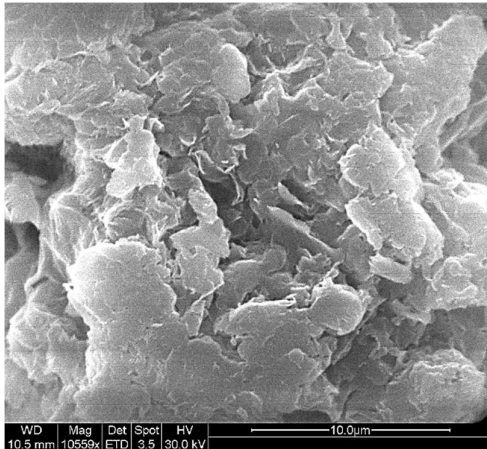


Figura 1. Imagen de la Al-PILC obtenida por microscopía electrónica de barrido.

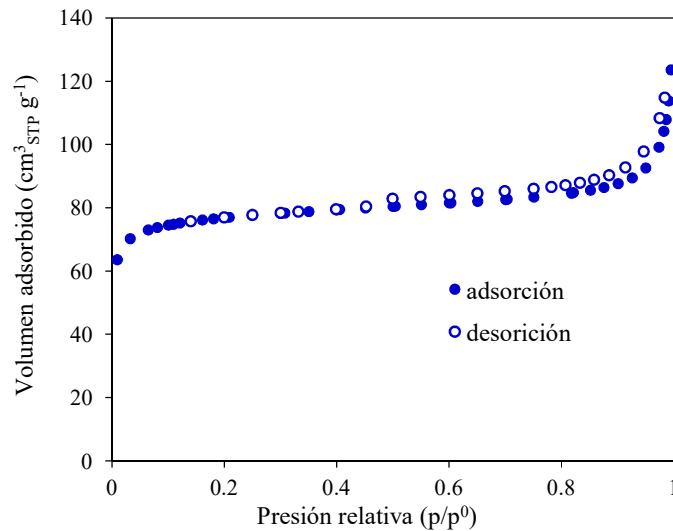


Figura 2. Isotherma de adsorción-desorción de nitrógeno para la Al-PILC.

La Figura 3 muestra los resultados del análisis de la Al-PILC por difracción de rayos-X. Se detectó un pico bien definido a  $2\theta = 5.05^\circ$  que corresponde a un valor de  $d_{001}$  de 1.75 nm. Este resultado confirma que el proceso de pilareado generó un espaciado basal térmicamente estable.

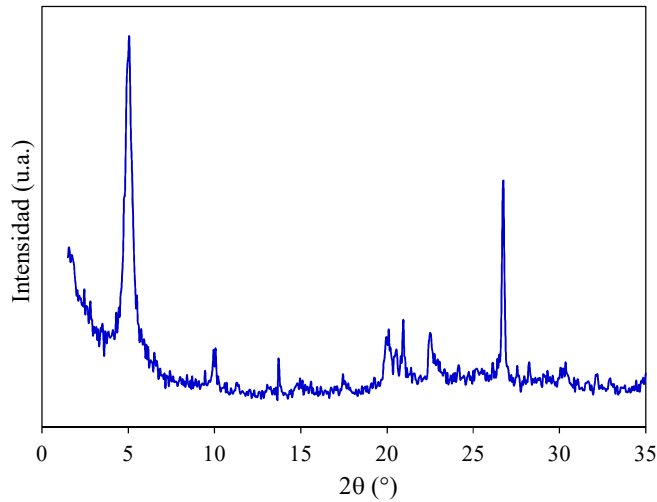


Figura 3. Diagrama de difracción de rayos X de la Al-PILC.

La Figura 4 muestra los resultados del ensayo realizado para estudiar la cinética de adsorción de fosfato.  $Q_t$  es la capacidad de adsorción determinada para diferentes tiempos de contacto a partir de la Ecuación 1:

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (1)$$

donde  $C_0$  es la concentración inicial de fosfato,  $C_t$  es la concentración de fosfato a un tiempo  $t$ ,  $V$  es el volumen de solución y  $m$  es la masa de Al-PILC. La capacidad de adsorción de fosfato de la Al-PILC aumenta con el tiempo de contacto. Se observa que el equilibrio de adsorción se alcanza en 24 h, siendo la capacidad de adsorción en el equilibrio ( $Q_{eq}$ )  $8.31 \text{ mg P g}^{-1}$ .

Los datos experimentales del estudio cinético mostraron un buen ajuste a un modelo cinético de pseudo primer orden, descrito por la Ecuación 2 [1]:

$$\ln(Q_{eq} - Q_t) = \ln Q_{eq} - k t \quad (2)$$

donde  $k$  es la constante de velocidad de pseudo primer orden. Esto se verificó a partir del gráfico  $\ln(Q_{eq} - Q_t)$  vs.  $t$ , para el que se obtuvo un coeficiente de correlación  $R^2 = 0.9917$  y un valor de constante cinética de  $0.120 \text{ h}^{-1}$ .

La isoterma de adsorción de fosfato para la Al-PILC se muestra en la Figura 5. La capacidad de adsorción de equilibrio ( $Q_{eq}$ ) se determinó según la Ecuación 3:

$$Q_{eq} = \frac{(C_0 - C_{eq})V}{m} \quad (3)$$

donde  $C_{eq}$  es la concentración de fosfato en la solución en equilibrio, y  $C_0$ ,  $V$  y  $m$  tienen el mismo significado que en la Ecuación 1.  $Q_{eq}$  aumenta significativamente con la concentración de fosfato en equilibrio en el rango de concentraciones bajas. En cambio, a altas concentraciones, el aumento en la cantidad adsorbida es lento debido a la progresiva ocupación de los sitios activos de la Al-PILC. La capacidad de remoción máxima fue  $48.7 \text{ mg P g}^{-1}$  y se logró con una concentración de equilibrio de  $275 \text{ mg P L}^{-1}$ .

Los datos de adsorción de equilibrio se correlacionaron con el modelo de Freundlich:

$$Q_{eq} = K_F C_{eq}^{1/n}$$

(4)

donde  $K_F$  y  $n$  son las constantes de Freundlich. Estos parámetros se determinaron a partir de la pendiente y la ordenada en el origen del gráfico  $\ln Q_{eq}$  vs.  $\ln C_{eq}$ , obteniendo los siguientes valores:  $K_F = 0.656$  y  $1/n = 0.78$ . De acuerdo con el valor del coeficiente de correlación obtenido ( $R^2 = 0.9955$ ), la isoterma presenta un buen ajuste al modelo de adsorción de Freundlich.

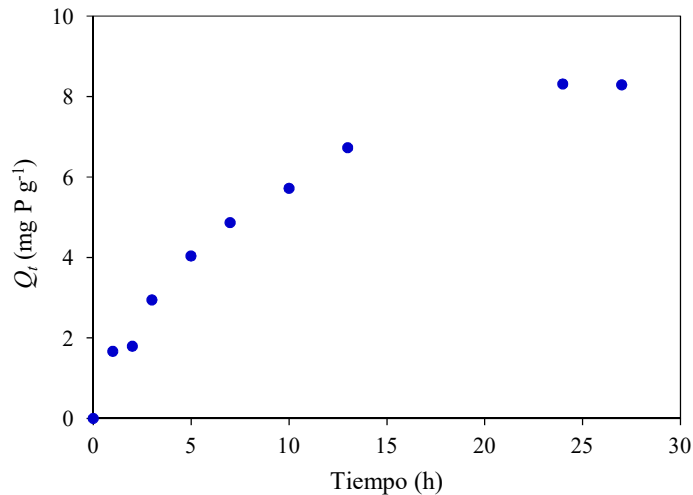


Figura 4. Adsorción de fosfato sobre la Al-PILC en función del tiempo.

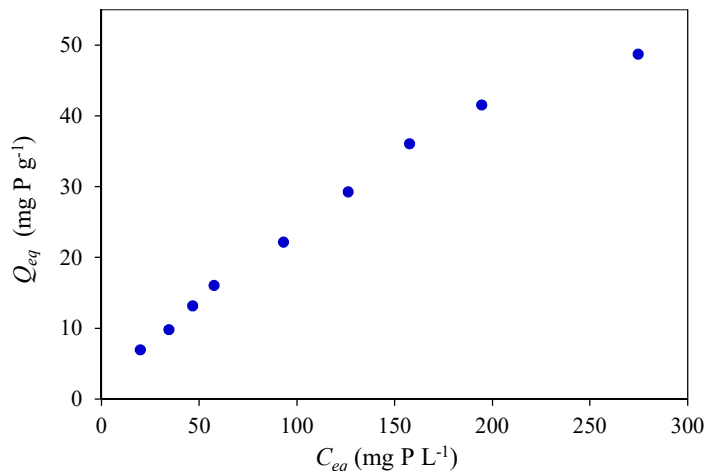


Figura 5. Isooterma de adsorción de fosfato sobre la Al-PILC.

#### 4 CONCLUSIONES

La modificación de la arcilla natural mediante pilareado con aluminio permitió obtener un sólido microporoso de elevada área específica. La Al-PILC demostró tener capacidad para remover fosfato en solución acuosa mediante adsorción. La cinética de adsorción se ajustó a un modelo de pseudo primer orden, mientras que la adsorción de fosfato siguió el modelo de Freundlich.

## 5 AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Dr. Ricardo Faccio (Cryssmat-Lab, Facultad de Química, UDELAR) por los análisis de difracción de rayos X y a PEDECIBA-Química.

## 6 REFERENCIAS

- [1] Deng, L. y Shi, Z., J. (2015). Synthesis and characterization of a novel Mg-Al hydrotalcite-loaded kaolin clay and its adsorption properties for phosphate in aqueous solution. *Journal of Alloys and Compounds* 637, 188-196.
- [2] Mattiensen, A., Galvao, J.A., Oetterer, M. (2014). Phosphates in Aquatic Systems. En L.M.L. Nollet, y L.S.P. De Gelder (Eds.), *Handbook of Water Analysis* (pp. 327-364). New York: CRC Press.
- [3] Ding, L., Wu, C., Deng, H. y Zhang, X. (2012). Adsorptive characteristics of phosphate from aqueous solutions by MIEX resin. *Journal of Colloid and Interface Science* 376, 224-232.
- [4] Zhang, J., Shen, Z., Shan, W., Mei, Z., Wang, W. (2011). Adsorption behavior of phosphate on lanthanum(III)-coordinated diamino-functionalized 3D hybrid mesoporous silicates material. *Journal of Hazardous Materials* 186, 76-83.
- [5] Hamdi, N. y Srasra, E. (2012). Removal of phosphate ions from aqueous solution using Tunisian clays minerals and synthetic zeolite. *Journal of Environmental Sciences* 24, 617-623.
- [6] Selim, A.Q., Sellaoui, L., Mobarak, M. (2019). Statistical physics modeling of phosphate adsorption onto chemically modified carbonaceous clay. *Journal of Molecular Liquids*, 279, 94-107.
- [7] Gładysz-Płaska, A., Grabias, E., Majdan, M. (2018). Simultaneous adsorption of uranium(VI) and phosphate on red clay. *Progress in Nuclear Energy*, 104, 150-159.
- [8] Hokkanen, S., Bhatnagar, A., Srivastava, V., Suorsa, V., Sillanpää, M. (2018). *International Journal of Biological Macromolecules*, 118, 903-912.
- [9] Kurzbaum, E., Shalom, O.B. (2016). The potential of phosphate removal from dairy wastewater and municipal wastewater effluents using a lanthanum-modified bentonite. *Applied Clay Science*, 123, 182-186.
- [10] Diano, W., Rubino, R. y Sergio, M. (1994). Al-pillared montmorillonite: preparation from concentrated slurries of homoionic Ca clay, characterization and thermal stability. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2, 179.
- [11] Clesceri, L.S., Greenberg, A.E., Eaton, A.D. (2017). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. Washington DC: American Public Health Association.
- [12] Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K.S.W., Llewellyn, P., Maurin, G. (2014). *Adsorption by Powders and Porous Solids Principles. Methodology and Applications*. 2<sup>nd</sup> edition. Elsevier.