

UNIVERSIDADE DA CORUÑA

FACULTAD DE CIENCIAS

Grado en Química

Memoria del Trabajo de Fin de Grado

TÍTULO: Remediación de la contaminación por fosfatos mediante métodos de adsorción

TÍTULO: Remediación da contaminación por fosfatos mediante métodos de adsorción

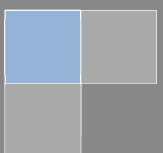
TITLE: Remediation of phosphate pollution by sorption methods

Directores: José Luis Barriada Pereira

Roberto Herrero Rodríguez

ANTÍA VILLARINO ROMÓN

Curso: 2014/2015 – Convocatoria: Julio



1989
2014



**UNIVERSIDADE
DA CORUÑA**

El presente trabajo “Remediación de la contaminación por fosfatos mediante métodos de adsorción” ha sido realizado por la alumna Antía Villarino Romón, bajo la tutorización académica de los profesores Dr. José Luis Barriada Pereira y Dr. Roberto Herrero Rodríguez, profesores titulares del Departamento de Química Física e Ingeniería Química I de la Universidad de A Coruña.

A Coruña, 17 de Julio de 2015

Dr. José Luis Barriada Pereira

Dr. Roberto Herrero Rodríguez

Agradecimientos

A mis tutores, Dr. José Luis Barriada Pereira y Dr. Roberto Herrero Rodríguez, por su supervisión y orientación durante el transcurso de este Trabajo de Fin de Grado, así como su disponibilidad y paciencia permanente.

A la doctorando, María Martínez Cabanas, por su acogida, ayuda e implicación. Y por amenizar las horas en el laboratorio.

A mis compañeros, Dafne, Manuel y Arturo, por aportar cada uno su grano de arena y regalarme tantos buenos momentos.

A Lucía, por "haberte quedado" y darme siempre una salida.

A Andrea, por inspirarme, acompañarme y alumbrarme el camino.

A mis padres, por su apoyo incondicional, en especial a mi madre por su paciencia y comprensión infinita. Os admiro.

A mi abuelo Daniel, por estar siempre. Aunque fuese imposible.

Gracias.

Índice

1. Resumen	1
2. Objetivo	3
3. Cronograma.....	4
4. Introducción	5
4.1 Introducción histórica	5
4.2 El fósforo y los fosfatos.....	7
4.2.1 El ciclo del fósforo.....	8
4.2.2 Movilización antropogénica del P.....	9
4.2.3 La eutrofización y sus consecuencias.....	11
4.3 Adsorción.....	12
4.3.1 Fisorción y Quimisorción.....	13
4.3.2 Isotermas de adsorción.....	14
4.4 Materiales.....	18
4.4.1 Lodo rojo	18
4.4.2 Alúmina granulada.....	19
4.5 Determinación de fosfatos	20
5. Antecedentes.....	22
6. Materiales y procedimiento experimental.....	24
6.1 Equipos	24
6.2 Determinación de fosfatos	24
6.3 Reactivo de combinación.....	25

6.4	Recta de calibrado.....	25
6.5	Selección de materiales.....	26
6.6	Estudio de pH.....	26
6.7	Estudio cinético.....	27
6.8	Isoterma de adsorción	28
7.	Resultados y discusión.....	29
7.1	Recta de calibrado.....	29
7.2	Barrido de materiales.....	31
7.3	Estudio de pH.....	33
7.4	Estudio cinético.....	40
7.5	Isoterma.....	42
7.5.1	Lodo rojo	42
7.5.2	Alúmina	48
8.	Conclusiones.....	56
9.	Bibliografía.....	60

1. Resumen

En este estudio se han elegido diversos biomateriales y materiales inorgánicos y se ha ensayado su capacidad de eliminación de fosfatos en medio acuoso. Con base en los resultados obtenidos se han seleccionado dos de ellos para su estudio en profundidad: el lodo rojo y la alúmina.

En la parte experimental se ha realizado un estudio de pH, en el cual se han obtenido los intervalos óptimos de eliminación de fosfatos para el lodo rojo y la alúmina, siendo 4-5 y 3-7, respectivamente.

A continuación, se ha llevado a cabo un estudio cinético, a los pHs de máxima adsorción de fosfatos de cada material, con el fin de conocer el tiempo de reacción necesario para que se alcance el equilibrio. Tras los ensayos se encontró que para el lodo rojo son necesarias 7 horas para alcanzar niveles de eliminación del 90%, mientras que la alúmina necesitó 30 minutos, empleando una relación de 2.5 g adsorbente/L y una concentración inicial de 10 mg P/L.

Por último, sabiendo el pH óptimo y el tiempo necesario para que se alcance el equilibrio, se han realizado las isotermas correspondientes para determinar la capacidad máxima de adsorción de fosfatos, siendo 15 ± 12 mg P/g para el lodo rojo y 11.5 ± 0.5 mg P/g para la alúmina tras el ajuste de los datos al modelo matemático de Langmuir-Freundlich. Estos valores se corresponden con capacidades de adsorción moderadas, presentando un valor intermedio entre los distintos materiales previamente estudiados.

1. Abstract

In this work several biomaterials and inorganic materials have been chosen and their phosphate removal ability in solution have been tested. According to these results two of them have been selected for their study in depth: red mud and alumina.

In the experimental part a pH study has been done, in which the optimal phosphate removal range for red mud and alumina has been obtained, being 4-5 and 3-7, respectively.

Next, a kinetic study, at the highest phosphate adsorption pH of each material, has been done in order to know the reaction time required for reaching the equilibrium. After these experiments it was found that red mud needed 7 hours to achieve a removal of 90%, while the alumina needed 30 minutes for reaching the equilibrium, employing a 2.5 g adsorbent/L relationship and an initial concentration of 10 mg P/L.

Finally, knowing the optimal pH and the time required for reaching the equilibrium, a sorption isotherm has been carried out to establish the maximum phosphate adsorption capacity, being 15 ± 12 mg P/g for red mud and 11.5 ± 0.5 mg P/g determined from the fitting of the experimental values to the Langmuir-Freundlich model. These values correspond to moderate sorption capacities, showing an intermediate value between several materials which had been studied before.

2. Objetivo

El presente estudio tiene como propósito la eliminación de fosfatos en medio acuoso mediante métodos de adsorción, empleando materiales de bajo coste, y su comparación con materiales comercialmente disponibles.

Para ello se realizará un barrido de diversos materiales inorgánicos y biomateriales con el fin de evaluar su capacidad para adsorber fosfatos. Una vez determinada esta capacidad, se seleccionarán dos de ellos, en función de su potencial de eliminación de fosfatos, para definir las condiciones óptimas de trabajo. Con tal finalidad, se analizaron 3 tipos de parámetros para estudiar el efecto de los mismos sobre la capacidad de adsorción de cada material:

1. Estudio de pH. Con el objetivo de hallar los rangos de pH a los cuales la adsorción de fosfatos es mayor.
2. Estudio cinético. Mediante este estudio se puede establecer el tiempo que tarda la reacción en alcanzar el equilibrio.
3. Isotherma de adsorción. El estudio de la concentración de contaminante permite determinar la capacidad máxima de eliminación de fosfatos por gramo de adsorbente.

3. Cronograma

Actividad	Calibrado	Selección de materiales	pH lodo rojo	Cinética lodo rojo	Isoterma lodo rojo	pH alúmina	Cinética alúmina	Isoterma alúmina
Día 1								
Día 2								
Día 3								
Día 4								
Día 5								
Día 6								
Día 7								
Día 8								
Día 9								
Día 10								
Día 11								
Día 12								
Día 13								
Día 14								
Día 15								
Día 16								
Día 17								
Día 18								
Día 19								
Día 20								
Día 21								
Día 22								
Día 23								
Día 24								
Día 25								
Día 26								
Día 27								
Día 28								
Día 29								
Día 30								
Día 31								
Día 32								
Día 33								
Día 34								
Día 35								
Día 36								

4. Introducción

4.1 Introducción histórica

El fósforo -del griego φῶς [fos] 'luz' y φόρος [foros] 'portador'- fue descubierto en Hamburgo por el alquimista alemán Hennig Brandt en 1669, mientras buscaba la legendaria "Piedra Filosofal", en un intento de convertir el metal en oro. Evaporó la urea contenida en la orina, calentó los residuos hasta estar al rojo vivo, y destiló los vapores obteniendo la forma pura de fósforo (Emsley, J., 2013); un material blanco que brillaba en la oscuridad y ardía con una llama brillante. Desde entonces, las sustancias que brillan en la oscuridad sin emitir calor se les llama fosforescentes.

Después de mantenerlo en secreto durante años, en 1675 reveló su existencia, y su colega Daniel Kraft se llevó la fama, obteniendo el interés de la nobleza europea, mostrando esta nueva y misteriosa forma de luz. En 1676 Johann Kunckel ya era capaz de crear fósforo, seguido, en 1680, por Robert Boyle en Londres. Antoine Lavoisier, fundador de la química moderna, reconoció finalmente el fósforo como un elemento, un siglo después del descubrimiento de Brandt.

El uso principal del fósforo en los siglos XVII y XVIII, desde que Brandt consiguió aislarlo, era para cuestionables aplicaciones médicas. En el siglo XIX, el descubrimiento de que los huesos eran una fuente más abundante de fósforo mineral que la orina, condujo a una producción en relativamente elevadas cantidades, y originó la manufacturación en masa de cerillas de fósforo. Como forma elemental de fósforo, el P blanco es altamente reactivo y, por tanto, no se encuentra libre en la naturaleza.

Es inflamable en contacto con el aire, puede arder espontáneamente y es un veneno mortal en bajas dosis. El P se convirtió en el “elemento del Diablo” debido a sus propiedades dañinas sobre los seres humanos cuando es empleado con fines militares. En el siglo XX se convirtió en un “elemento común de guerra” y fue usado en las bombas de fósforo lanzadas sobre Hamburgo durante la Segunda Guerra Mundial. (Ashley, K. *et al.*, 2011)

El uso del P, en forma de fosfato, dio un cambio radical cuando Liebig lo “declaró” nutriente limitante en el crecimiento de las plantas. Un siglo después, el P se convirtió, junto con el nitrógeno y el potasio, en uno de los componentes esenciales de los fertilizantes comerciales. Su importancia fue tal, que el uso de fertilizantes se sextuplicó entre los años 1950-2000. También se transformó la limpieza doméstica gracias al descubrimiento y la consecuente introducción de los fosfatos en los detergentes. Los fosfatos, generalmente en la forma de tripolifosfato sódico, se añaden a los detergentes para contrarrestar la dureza del agua y maximizar la eficacia de la limpieza; el tripolifosfato sódico actúa como agente quelatante de los iones Ca, Mg, Fe y Mn, que impedirían la acción de las moléculas surfactantes encargadas del lavado. Solamente en las últimas décadas, debido a las severas consecuencias del exceso de movilización de los nutrientes hacia el medio ambiente, se ha tenido en consideración su uso indiscriminado (Cordell, D., 2010). En el siglo XXI, el uso sostenible de fósforo constituye uno de los mayores retos de conservación del medio ambiente (Sharpley, A. y Tunney, H., 2000).

4.2 El fósforo y los fosfatos

El fósforo está presente en la naturaleza principalmente como fosfato, pudiendo ser tanto orgánico -cuando se encuentra formando compuestos orgánicos con lípidos, proteínas y glúcidos- como inorgánico -en la forma orto-, piro-, meta- u otros polifosfatos-, desde la forma más sencilla a la forma más compleja pero nunca como fósforo elemental debido a su reactividad. La corteza terrestre es el mayor depósito de fósforo, constituyendo alrededor del 0.04%, siendo uno de los elementos más comunes. Por su abundancia está en el puesto 17 y se encuentra, en su mayoría, formando parte del mineral apatito ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F, Cl, OH}$), un fosfato cálcico, en sus formas de cloroapatito, fluoroapatito e hidroxiapatito.

Es uno de los elementos químicos fundamentales para que la vida surgiese y se estableciera en la Tierra ya que cumple un rol fundamental dentro de los sistemas vivos; prácticamente todas las formas de intercambio de energía dentro de la célula se llevan a cabo mediante la creación y la ruptura de enlaces que unen los óxidos de fósforo a los compuestos de carbono o compuestos de C-N. En todos los procesos biológicos o fisiológicos está implicada la pérdida o la ganancia de energía, y en consecuencia debemos asumir que estos enlaces de P, altamente energéticos, siempre han desempeñado un rol crucial, desde el inicio de la más primitiva manifestación de vida ([Gulick, A., 1955](#)).

Los derivados químicos del P tienen un papel clave en los procesos bioquímicos dentro de los sistemas celulares: almacenamiento y transporte de energía mediante el adenosín trifosfato (ATP), participación en reacciones metabólicas regulando la

actividad de las proteínas intracelulares (adición -fosforilación- y eliminación -desfosforilación- de grupos fosfato a las proteínas), como componente principal de las membranas celulares (fosfolípidos), y por formar parte de los enlaces fosfodiéster que unen las unidades mononucleótidas de los ácidos nucleicos (ácido desoxirribonucleico, ADN y ácido ribonucleico, ARN).

También juegan un rol crucial en los ciclos energéticos: En la fotosíntesis transforman la energía solar en energía química y en la biosíntesis de las plantas actúan como proveedores de energía química.

Fue llamado "el cuello de botella de la vida" por el escritor científico Isaac Asimov. "La vida puede multiplicarse hasta que se acabe todo el fósforo; después hay un alto inexorable que nada puede evitar", escribió (Lougheed, T., 2001). Su baja concentración y su baja solubilidad en suelos, lo convierten en un nutriente de vital importancia y clave en la limitación del crecimiento de las plantas tanto en suelos como en aguas.

4.2.1 El ciclo del fósforo

El ciclo de fósforo es un ciclo sedimentario –al contrario que el carbono, el nitrógeno y el azufre- ya que no forma ningún compuesto atmosférico longevo, por tanto, su ciclo global es solamente una parte del gran, y lento, proceso de denudación y levantamiento geotectónico; pero a pequeña escala, el elemento es rápidamente reciclado a formas orgánicas e inorgánicas en suelos y organismos acuáticos (Smil, V., 2002). El elemento se almacena en rocas fosfatadas y a medida que éstas son erosionadas se van liberando compuestos fosfatados hacia el suelo y el agua, que a

posteriori son absorbidos por las plantas, a través de las raíces, incorporándose a los componentes vivos del sistema, a medida que pasan por los distintos niveles tróficos. Una vez que los organismos mueren, se descomponen y se libera el fósforo contenido en la materia orgánica.

El fósforo, junto con el nitrógeno y el carbono, regula la actividad biológica. La productividad óptima para el fitoplancton se alcanza cuando las proporciones atómicas son iguales a la relación de Redfield: C: N: P = 106: 16: 1 (Geider, R. y La Roche, J., 2002) aunque algunos autores lo consideran un promedio general (Arrigo, K., 2005). De los numerosos minerales requeridos en el desarrollo de las plantas, el N y el P inorgánicos son los dos principales nutrientes que limitan el crecimiento de éstas, no sólo en los ecosistemas terrestres sino también en los ecosistemas acuáticos.

Mientras que el N es el nutriente limitante en los ecosistemas de agua salada, el P es el factor determinante en los ecosistemas de agua dulce. A pesar de que el requerimiento de fósforo es el menor de los tres, la ausencia de reservas atmosféricas para este elemento, al contrario que para el C y el N, hace que sea el nutriente limitante en los ecosistemas de agua dulce (Hession, W.C. y Storm, D.E., 2000).

4.2.2 Movilización antropogénica del P

Las actividades humanas consumen a día de hoy 4 veces más fósforo del que se consumía mediante procesos naturales durante la era preagrícola (Smil, V., 2002). Estas actividades han causado graves alteraciones en la estructura y función del medio ambiente. El crecimiento de la población humana ha traído como consecuencia una demanda de los ecosistemas acuáticos y terrestres cada vez

mayor, y entre un tercio y un medio de la superficie terrestre ha sido transformada (Smith, V.H., 1999).

Los fertilizantes usados para subsanar la deficiencia de P han permitido una agricultura sedentaria intensiva, caracterizada por elevadas densidades de animales y altos niveles de cultivos, que alimenta a grandes poblaciones urbanas. Grandes cantidades de minerales de P son extraídos y procesados para la fabricación de fertilizantes, y usados basta e indiscriminadamente en el mundo entero, incluso en suelos con amplias reservas de P, fomentando su acumulación e intensificando los flujos de P de la biosfera, con importantes consecuencias en el control, tratamiento y gestión de los sistemas acuáticos puesto que la cantidad total de P transportada a través de las escorrentías hasta las aguas superficiales se incrementa linealmente con la concentración de P (Smith, V.H., 1999).

Este hecho, unido a la aceleración de la erosión causada por conversiones a gran escala de los ecosistemas naturales -principalmente bosques y praderas a tierras cultivables-, la limpieza de los bosques, los cultivos extensivos, la combustión de biomasa y combustibles fósiles, la emisión de residuos urbanos e industriales, sin tratamiento o insuficientemente tratados, a ríos y masas de agua, el reciclado de residuos orgánicos -residuos de cultivos, estiércol animal y orina y heces humanas- para el campo (Smil, 2000) y los sistemas de desagüe, han provocado un aumento en el transporte de P desde el medio ambiente terrestre hasta el acuático.

Los efectos negativos del uso del P están, en su mayoría, asociados a la redistribución del fósforo en los ecosistemas acuáticos, en donde el P limita la bioproductividad y el

exceso de éste puede producir importantes efectos en el ciclo del carbono, nitrógeno y azufre (Tiessen, H., 1995).

4.2.3 La eutrofización y sus consecuencias

El incremento del P orgánico contenido en los vertidos surge como resultado de la acumulación de materia orgánica en la superficie de los suelos de cultivo y en la aplicación continuada de fertilizantes. Este exceso de fósforo biodisponible - entendiéndose por biodisponible la cantidad de nutriente que es absorbida por un organismo y transformada a una forma biológicamente activa, disponible para el organismo- junto con el exceso de nitrógeno, es un factor determinante en la eutrofización de las aguas. Se define la eutrofización como un incremento en el nivel de fertilidad de las aguas naturales que causan un crecimiento acelerado de algas o plantas acuáticas (Pierzynski, G.M. *et al.*, 2005). En las aguas superficiales, concentraciones de fósforo superiores a 0.05 mg/L pueden desencadenar condiciones eutróficas (Sousa, A.F.D. *et al.*, 2012). Como consecuencia, la calidad del agua se degrada, incluyendo la disminución del oxígeno disuelto y afectando directamente a la salud ecológica, reduciendo la diversidad de la flora y fauna acuáticas.

La habilidad de las algas para absorber eficientemente el fósforo y su uso para la producción de biomasa provocan que los ecosistemas acuáticos sean especialmente sensibles a los incrementos en el suministro de P, manifestándose mediante el crecimiento desmesurado de algas.

Este crecimiento descontrolado de plantas fotosintéticas puede incrementar la cantidad de CO₂ que se libera a la atmósfera. Las grandes cantidades de biomasa

resultantes pueden causar un aumento en los ratios de respiración y el desarrollo de aguas anóxicas en los niveles profundos de los lagos. Las condiciones anóxicas favorecen la metanogénesis, reducción de sulfatos, producción de amonio, y liberación de Fe^{2+} de los sedimentos. Además, el enriquecimiento de P puede reducir la relación N:P, favoreciendo el crecimiento de cianobacterias, que fijan el N.

4.3 Adsorción

Se llama adsorción al fenómeno de acumulación de partículas sobre una superficie; la sustancia que se adsorbe es el adsorbato y el material sobre el cual lo hace es el adsorbente o el sustrato. El proceso inverso de la adsorción es la desorción.

La adsorción tiene lugar cuando una superficie sólida está expuesta a un líquido o a un gas y se define como el enriquecimiento de uno o más componentes en la región entre dos fases, denominada la interfase ([Rouquerol, J. et al., 2014](#)). La adsorción de surfactantes sobre una superficie está determinada por diversas fuerzas entre las que se incluyen: atracción electrostática, enlace covalente, enlace de hidrógeno, enlace hidrofóbico y solvatación/desolvatación de varias especies. El alcance y el tipo de fuerzas involucradas varía dependiendo del adsorbato y del adsorbente, además de la composición y otras características del disolvente y de los componentes disueltos en él ([Somasundaran, P. et al., 1998](#)).

4.3.1 *Fisisorción y Quimisorción*

En función de qué tipo de fuerza esté implicada en el proceso de adsorción, se puede hablar de fisisorción o de quimisorción. En la fisisorción las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente son de tipo van der Waals. Es una interacción de largo alcance, pero débil, y la energía desprendida cuando se adsorbe una partícula físicamente es del mismo orden de magnitud que la entalpía de condensación (5-20 kJ/mol). La entalpía de fisisorción es insuficiente para producir la rotura del enlace, por lo que una molécula adsorbida físicamente mantiene su identidad, aunque podría estar distorsionada debido a la presencia de la superficie.

En la quimisorción las partículas se unen en la superficie formando un enlace químico (generalmente covalente) y tienden a buscar posiciones que maximicen sus números de coordinación con el sustrato. La entalpía de quimisorción es mucho mayor que la de fisisorción (200-500 kJ/mol); una molécula adsorbida químicamente se puede disociar ante la demanda de las valencias no saturadas de los átomos superficiales. Estos hechos provocan que las características difieran entre cada tipo de adsorción.

Mientras que en la fisisorción el grado de especificidad es relativamente bajo, en la quimisorción se puede conseguir un mayor grado de especificidad. Las moléculas quimisorbidas se encuentran enlazadas a los sitios activos de la superficie y la adsorción se produce en monocapa. Por lo general, si una molécula quimisorbida es sometida a una disociación o a una reacción, pierde su identidad y no puede ser recuperada por desorción. Sin embargo, a presiones relativamente elevadas, la fisisorción generalmente ocurre en multicapa. Una molécula fisisorbida mantiene su

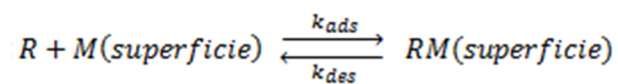
identidad y cuando es desorbida vuelve a la fase fluida en su forma original. (Rouquerol, J. et al., 2014).

4.3.2 Isotermas de adsorción

La adsorción se describe frecuentemente mediante isotermas, que representan la relación, en el equilibrio, entre la concentración del adsorbato y la cantidad adsorbida a temperatura constante.

- Isoterma de Langmuir

Uno de los modelos más sencillos que describe el proceso de adsorción se conoce como el modelo de Langmuir, en el que se describe la adsorción mediante el siguiente mecanismo:



donde R es el reactivo, M es un sitio de adsorción desocupado en la superficie del sustrato, RM es un sitio de adsorción ocupado, k_{ads} es la constante de velocidad de adsorción y k_{des} es la constante de velocidad de desorción.

En el modelo de Langmuir se emplean tres aproximaciones:

1. La adsorción se completa una vez que se ha logrado la cobertura de una monocapa, momento en el que se consigue la saturación del adsorbente.
2. Todos los sitios de adsorción son equivalentes y la superficie es uniforme.

3. La adsorción y desorción son procesos no cooperativos. La ocupación de los sitios de adsorción no afectan a la probabilidad de adsorción o desorción de los sitios adyacentes.

La ecuación que lo representa es la siguiente:

$$q_{eq} = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot K_L \cdot C_{eq}}{1 + K_L \cdot C_{eq}}$$

donde q_{eq} es la cantidad de adsorbato adsorbido en el equilibrio; $q_{m\acute{a}x}$, comúnmente expresada en mg de adsorbato/g de adsorbente, es la capacidad máxima de adsorción correspondiente a la saturación de la monocapa. Varía dependiendo de los compuestos adsorbidos de acuerdo con las diferencias de tamaño y afinidades; K_L es una constante relacionada con el equilibrio de adsorción; y C_{eq} es la concentración de la disolución en el equilibrio.

Las desviaciones con respecto a la expresión de Langmuir se suelen atribuir al no cumplimiento de las aproximaciones. En los sistemas heterogéneos reales, las suposiciones empleadas pueden no ser rigurosamente obedecidas. Primero, las superficies generalmente no son uniformes, resultando la presencia de más de un tipo de sitio de adsorción. Segundo, la velocidad de adsorción y desorción puede depender del estado de ocupación de los sitios de adsorción cercanos. Finalmente, se ha observado que las moléculas adsorbidas se pueden difundir por la superficie y entonces el proceso cinético de adsorción es más complicado que el considerado en el mecanismo de Langmuir.

Debido a las limitaciones del modelo de Langmuir se han propuesto otros modelos de equilibrio.

- Isoterma de Freundlich

En general, en sistemas que siguen la isoterma de Freundlich la adsorción ocurre con la formación de multicapas sobre superficies heterogéneas, en lugar de sólo una monocapa (Vadi, M. y Namavar, V., 2013).

Es un modelo normalmente destinado a representar, usando los datos obtenidos experimentalmente, la relación entre la cantidad adsorbida en el equilibrio y la concentración restante en disolución. La ecuación empleada es la siguiente:

$$q_{eq} = K_F \cdot C_{eq}^n$$

en donde n ($1 \geq n \geq 0$) es una constante empírica relacionada con el índice de heterogeneidad del adsorbente; cuando $n \cong 1$, el adsorbente es homogéneo, mientras que cuando $n \ll 1$ es heterogéneo. K_F es la constante de Freundlich, una constante empírica que está relacionada con la capacidad del adsorbente para adsorber el adsorbato; q_{eq} es la cantidad de adsorbato adsorbido en el equilibrio y C_{eq} es la concentración de la disolución en el equilibrio.

Este modelo asume que hay distintos tipos de sitios actuando simultáneamente, cada uno con diferente energía libre de adsorción, y que hay una gran cantidad de sitios disponibles. Además, supone que hay un número ilimitado de sitios de adsorción, con la misma energía, que pueden ser saturados. Es decir, la q_{eq} puede aumentar

indefinidamente con la concentración de adsorbato, C_{eq} (García Zubiri, I.X. y González Gaitano, G., 2009).

- Isoterma de Langmuir-Freundlich

En algunas ocasiones, especialmente cuando se cubre un amplio rango de concentraciones, la adsorción no puede ser descrita ni por una ecuación lineal ni por los modelos de Langmuir y Freundlich. En esos casos, puede ser necesario aplicar la combinación de ambas ecuaciones como por ejemplo el modelo de equilibrio de Langmuir-Freundlich. La isoterma de LF es una expresión versátil que puede simular tanto el comportamiento de Langmuir como el de Freundlich (Jeppu, G.P. y Clement, T.P., 2012).

Este modelo describe la relación, en el equilibrio, entre el adsorbato adsorbido, q_{eq} , y el que permanece en disolución, C_{eq} , en sistemas heterogéneos, mediante tres coeficientes distintos, según la siguiente ecuación:

$$q_{eq} = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot K_{LF} \cdot C_{eq}^n}{1 + K_{LF} \cdot C_{eq}^n}$$

en donde q_{eq} es la cantidad de adsorbato adsorbido en el equilibrio; C_{eq} es la concentración de la disolución en el equilibrio; $q_{m\acute{a}x}$ es la capacidad máxima de adsorción del sistema, es una medida del número total de sitios disponibles por gramo de adsorbente; K_{LF} es una constante relacionada con la afinidad de adsorción; y n es una constante empírica relacionada con el índice de heterogeneidad del adsorbente. Para un material homogéneo, $n \cong 1$ mientras que cuando $n \ll 1$ el material es más heterogéneo.

Para materiales homogéneos ($n \cong 1$), la isoterma de LF se reduce a la isoterma de Langmuir. Por el contrario, cuando $n \ll 1$, la isoterma de LF se asemeja a la isoterma de Freundlich (Turiel, E. et al., 2003).

La ventaja de este modelo frente a los anteriores es que se pueden obtener los valores de $q_{m\acute{a}x}$ y n en una misma ecuación, parámetros de gran interés para la caracterización de los adsorbentes. Además, es válido tanto para materiales homogéneos como heterogéneos y cubre un amplio rango de concentraciones. Por el contrario, la inclusión de un nuevo parámetro en el modelo de ajuste, conlleva a obtener errores asociados más altos a dichos parámetros durante el proceso de ajuste de los datos experimentales.

4.4 Materiales

4.4.1 Lodo rojo

El lodo rojo es el subproducto principal del proceso Bayer. El proceso Bayer se emplea para extraer alúmina (Al_2O_3), el precursor del aluminio, a partir de bauxita. El lodo rojo es el subproducto insoluble de la digestión de la bauxita con hidróxido sódico, a presión y temperatura elevadas, para la producción aluminato sódico, de tal modo que, mediante precipitación, se obtenga finalmente hidróxido de aluminio (Pascual, J. et al., 2009). Este proceso fue desarrollado y patentado por el químico australiano Karl Josef Bayer hace 127 años y a día de hoy sigue siendo una etapa clave en la industria del aluminio a nivel mundial (Anjier, J.L., 2014).

Debido al aumento de la demanda de alúmina durante el desarrollo económico, cada vez se producen más residuos de lodo rojo. Por cada tonelada de alúmina producida, se generan entre 1 y 2 toneladas, en peso seco, de lodo rojo como residuo (Hind A.R. *et al.*, 1998). Se estima que la producción global de lodo rojo es de aproximadamente 90 millones de toneladas (Yue, Q. *et al.*, 2010). La cantidad almacenada en Galicia es alrededor de 15 millones de toneladas, con un incremento de 1 millón de toneladas por año (Pascual, J. *et al.*, 2009).

Debido al tratamiento con hidróxido sódico, el lodo rojo tiene un pH muy elevado, normalmente superior a 11. Los principales componentes elementales son el Fe y en menor proporción el Si y Al, que se encuentran formando parte de: hematita (Fe_2O_3), goethita ($\alpha\text{-FeO(OH)}$), cuarzo (SiO_2), gibbsita ($\gamma\text{-Al(OH)}_3$), boehmita (AlO(OH)), anatasa (TiO_2), calcita (CaCO_3) y productos secundarios de la eliminación de silicio. La superficie específica varía entre 7.3 y 34.5 m^2/g . La naturaleza de la bauxita y las condiciones del proceso Bayer condicionan las propiedades y la composición del lodo rojo (Snars, K. y Gilkes, R.J., 2009).

4.4.2 Alúmina granulada

La alúmina, Al_2O_3 , se produce a partir de la bauxita mediante el proceso Bayer. La bauxita es lavada, pulverizada y disuelta en NaOH a alta presión y temperatura; el líquido resultante con una solución de aluminato de sodio y residuos de bauxita que contienen Fe, Si, y Ti. Estos residuos se van depositando gradualmente en el fondo del tanque y son conocidos como lodo rojo, mencionado más arriba.

La solución de aluminato de sodio clarificada es bombeada dentro de un enorme precipitador. Se añaden finas partículas de alúmina con el fin de inducir la precipitación de partículas de alúmina puras, una vez que el líquido se enfría. Las partículas se depositan en el fondo del tanque, se extraen y luego se someten a 1100°C en un horno, a fin de eliminar el agua que contiene. El resultado es un polvo blanco, alúmina pura.

Su estructura termodinámicamente más estable es de tipo corindón, los oxígenos presentan una estructura hexagonal compacta con iones aluminio ocupando dos tercios de los huecos octaédricos.

Aunque uno de sus usos más importantes es emplearla como material de partida para la obtención de aluminio metálico, también se utiliza como relleno de las columnas cromatográficas debido a sus propiedades anfóteras, capacidad de adsorción y elevada superficie específica.

4.5 Determinación de fosfatos

La determinación de fósforo disuelto como ortofosfato se realiza por espectrofotometría UV-VIS mediante el método del ácido ascórbico, siguiendo el procedimiento 4500-P de Standard Methods ([Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 4500-P E., 1999](#)).

El fósforo está en su mayoría presente en las aguas naturales y en las aguas residuales como fosfato, pudiendo encontrarse como ortofosfatos, fosfatos condensados (piro-, meta-, y otros polifosfatos), y como fosfatos orgánicos.

Se conoce al "fósforo reactivo" como los fosfatos que responden a los test colorimétricos sin digestión oxidativa ni hidrólisis previa de la muestra.

La medición del fósforo reactivo se corresponde, en su mayoría, con la forma de ortofosfato, aunque una pequeña fracción del fósforo presente como fosfato condensado es, inevitablemente, hidrolizada en el procedimiento.

El molibdato amónico y el antimonil tartrato potásico reaccionan en medio ácido con el ortofosfato para formar un heteropoliácido – ácido fosfomolibdico - que es reducido por el ácido ascórbico a azul de molibdeno, compuesto de composición exacta desconocida que contiene una mezcla de Mo(VI) y Mo(V), de coloración intensa, y que es susceptible de una determinación colorimétrica. La determinación de la concentración de fósforo como fosfato en las muestras se realiza por lectura de absorbancia a 880 nm en un espectrofotómetro UV-Visible.

Tanto los arseniatos – reaccionan con el molibdato produciendo un color azul similar al formado con el fosfato - como los nitritos y el cromo hexavalente pueden producir interferencias en el método y como consecuencia provocar errores en la medida.

5. Antecedentes

En las últimas tres décadas, la eliminación de los iones fosfato en sistemas de aguas naturales ha despertado un gran interés (Fagundes, T. *et al.*, 2001), (Yang, Y. *et al.*, 2008), (Delaney, P. *et al.*, 2011), (de Lima, A.C.A. *et al.*, 2012) y (Zhang, L. *et al.*, 2012).

Los fosfatos en aguas residuales han sido eliminados empleando técnicas como: ósmosis inversa, floculación con Al, Fe y Ca como componentes principales (Dolar, D. *et al.*, 2011), (de Bashan, L. y Bashan, Y., 2004), (Adin, A., 1998), precipitación química (Yan, L. *et al.*, 2010), intercambio iónico (Milmlie, S.N. *et al.*, 2011) y tratamiento biológico (Bassin, J. *et al.*, 2012). Estos métodos han acarreado muchos problemas, tales como inestabilidad, operaciones sofisticadas y contaminación secundaria. Como consecuencia, la adsorción ha sido considerada como una técnica prometedora debido a su simplicidad, flexibilidad de diseño, facilidad operacional y su relación coste-efectividad (Liu, X. y Zhang, L., 2015).

El principal problema de muchos métodos de adsorción es encontrar un adsorbente eficiente (Yan, L. *et al.*, 2010). Muchos materiales de bajo coste o fácilmente disponibles, materiales de desecho y subproductos tales como zeolitas (Wu, D. *et al.*, 2006), paligorskitas (Ye, H. *et al.*, 2006), cenizas volantes (Chen, J. *et al.*, 2007), desechos de altos hornos (Oguz, E., 2004), lodos con hidróxidos de metales (Golder, A.K. *et al.*, 2006), óxidos activados de aluminio e hidróxidos de hierro (Genz, A., 2004) han sido extensiva y sistemáticamente estudiados.

En las últimas décadas, los estudios sobre adsorción realizados se centraban principalmente en cationes. Este trabajo pretende, además de aportar características y propiedades sobre los materiales comerciales, biomateriales y materiales de desecho, facilitar una mayor información sobre la adsorción de aniones.

6. Materiales y procedimiento experimental

6.1 Equipos

- pHmetro portátil Hanna HI 8424
- pHmetro Crison GLP 22
- Espectrofotómetro Zuzi 4211/20
- Agitador magnético IKA color squid
- Agitador orbital Elmi Sky Line Shaker Dos-20M
- Centrífuga Minivite 2716
- Balanza analítica Salter electroscale AB180

6.2 Determinación de fosfatos

Para la realización de la medida de fosfatos en la muestra, se trasvasan, a un Eppendorf, 1.5 mL de muestra y se centrifuga, durante 3 minutos, a 10000 r.p.m..

En un matraz aforado de 10 mL se añade una alícuota de la muestra problema. A continuación, se añaden 1.6 mL del reactivo de combinación, descrito a continuación, y se enrasa a 10 mL con agua desionizada. Se deja desarrollar el color aproximadamente 20-30 minutos y se miden las absorbancias en el espectrofotómetro a 880 nm utilizando cubetas de vidrio.

6.3 Reactivo de combinación

Para preparar 100 mL del reactivo de combinación se mezclan las siguientes disoluciones en la proporción:

- 50 mL de ácido sulfúrico, H_2SO_4 , 5N (96%, PA, Panreac)
- 5 mL de antimonil tartrato potásico, $C_8H_4K_2O_{12}Sb_2 \cdot 3H_2O$, 4 mM (PA, Panreac)
- 15 mL de molibdato amónico, $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, al 4% (PA, Panreac)
- 30 mL de ácido ascórbico, $C_6H_8O_6$, 0.1 M (pro análisis, Merck)

Siguiendo el orden descrito y agitando después de la adición de cada reactivo.

6.4 Recta de calibrado

En matraces aforados de 10 mL se prepararon una serie de 5 patrones de fosfato con concentraciones comprendidas entre 0.1-1 mg/L de P: 0.10 mg P/L, 0.25 mg P/L, 0.5 mg P/L, 0.75 mg P/L y 1 mg P/L a partir de una disolución patrón de 2.5 mg P/L.

La disolución patrón se preparó utilizando KH_2PO_4 (pro análisis, Merck), secado previamente durante 24 horas.

Para la medida de la absorbancia se siguió el mismo procedimiento que el de "determinación de fosfatos" a excepción del centrifugado.

6.5 Selección de materiales

Para cada material probado se realizaron 5 ensayos distintos:

En un matraz Erlenmeyer seco y previamente tarado, se pesaron 0.1000g de material y se añadieron 40 mL de disolución de concentración conocida, de tal manera que la relación sea de 2.5 mg adsorbente/mL.

En 3 de ellos se añadieron 40 mL de una disolución de 10 mg P/L y se ajustó el pH a 3, 5 y 7 respectivamente, añadiendo la cantidad necesaria de HNO_3 o NaOH , según convenga.

Otros 2 ensayos se realizaron añadiendo 40 mL de agua destilada, de esta manera se consigue saber si la propia muestra desprende fosfatos. Al primero de ellos se le ajustó el pH entre 4-5, ya que será el rango de trabajo usado para la realización del estudio cinético y la isoterma, mientras que al segundo no se le ajustó el pH.

Las muestras se dejaron 24 horas con agitación orbital a 175 r.p.m. Transcurridas las 24 horas, se tomó una alícuota y se siguió el procedimiento para la determinación de fosfatos, descrito anteriormente.

6.6 Estudio de pH

Para el estudio del pH se realizó el mismo procedimiento que el de "selección de materiales". Se hicieron 8 ensayos, pesando 0.1000g de adsorbente y añadiendo 40 mL de una disolución de 10 mg P/L, manteniendo la relación de 2.5 mg adsorbente/mL.

Se ajustaron las muestras a pH: 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 y 10 respectivamente, añadiendo HNO_3 o NaOH según convenga. Una vez ajustado el pH, las muestras se dejaron 24 horas con agitación orbital a 175 r.p.m., corrigiendo el pH en aquellos casos donde fue necesario para mantener los valores deseados. Transcurridas las 24 horas, se tomó una alícuota y se determinó la cantidad de fosfatos remanentes en disolución.

6.7 Estudio cinético

Manteniendo la relación de 2.5 mg adsorbente/mL, se pesaron, en un vaso de precipitados, 0.2500g de adsorbente y se añadieron 100 mL de una disolución de 10 mg P/L. En este estudio se empleó un volumen mayor para minimizar los efectos debidos a la retirada de disolución al tomar alícuotas.

El pH se midió en continuo y se mantuvo, usando HNO_3 , a valores comprendidos entre 4 y 5 unidades durante todo el estudio; en este caso se empleó agitación magnética para asegurarnos de que todo el adsorbente entraba en contacto con la disolución.

A diferentes tiempos, t , se tomaron alícuotas de 1.5 mL de disolución, que se centrifugaron inmediatamente después para intentar, en la medida de lo posible, detener la adsorción. Finalizada la cinética, se midió la absorbancia de las muestras siguiendo el método de determinación de fosfatos.

6.8 Isotherma de adsorción

En matraces Erlenmeyer secos y previamente tarados, se pesaron 0.1000g de material y se añadieron 40 mL de la disolución de fosfatos a cada muestra, variando la concentración de fosfatos en cada muestra.

El pH se ajustó a un valor comprendido entre 4 y 5, empleando HNO_3 . Se dejó interaccionar el adsorbente con la disolución de fosfato, usando agitación orbital, 24 horas para el lodo rojo y 40 minutos para la alúmina granulada.

Una vez transcurrido el tiempo mencionado, se tomaron alícuotas que, tras centrifugarse, se analizaron siguiendo el procedimiento anteriormente descrito.

7. Resultados y discusión

7.1 Recta de calibrado

Inicialmente, se ha realizado un espectro de absorción, con el fin de verificar que el azul de molibdeno -compuesto formado por la reacción del molibdato amónico y el antimonil tartrato potásico con los fosfatos y su posterior reducción con el ácido ascórbico- absorbe a la longitud de onda de trabajo, 880 nm.

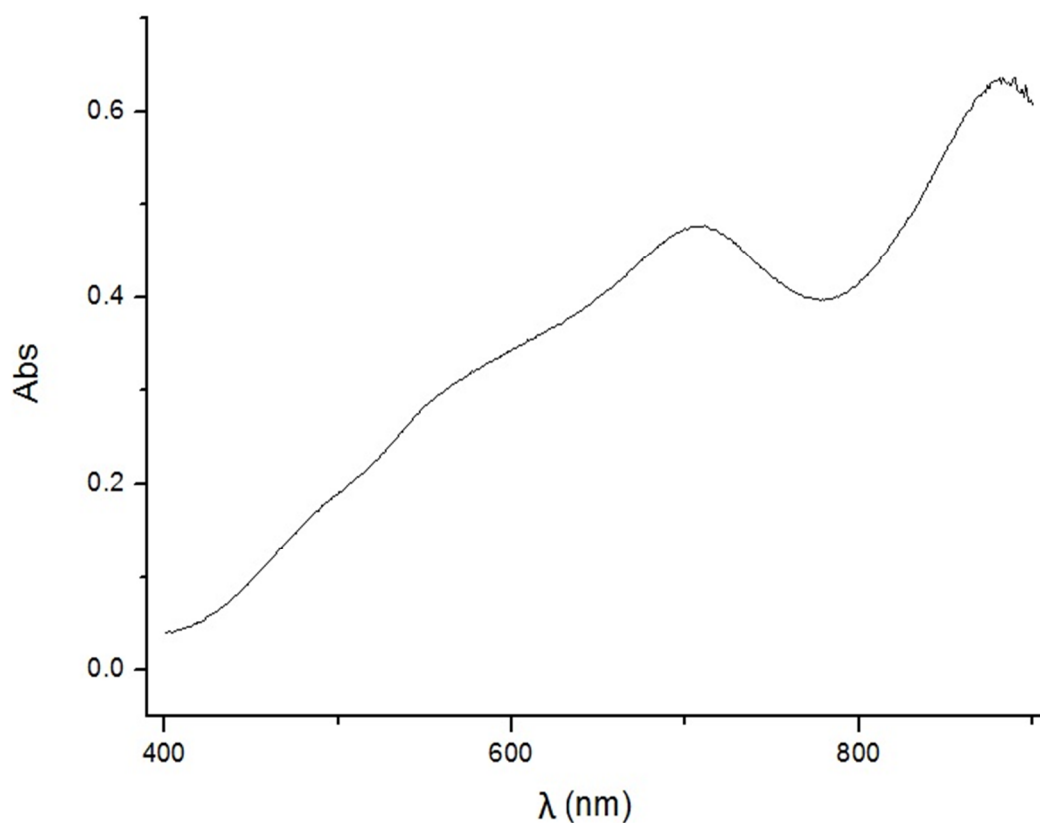


Figura 1. Espectro de absorción correspondiente a una disolución de 1 mg P/L.

En la *figura 1* se comprueba que efectivamente el azul de molibdeno presenta un máximo de absorción a una longitud de onda de 880 nm.

A continuación, se realizaron varias rectas de calibrado. En la *figura 2* se muestra una recta de calibrado típica, empleada para la cuantificación de las muestras.

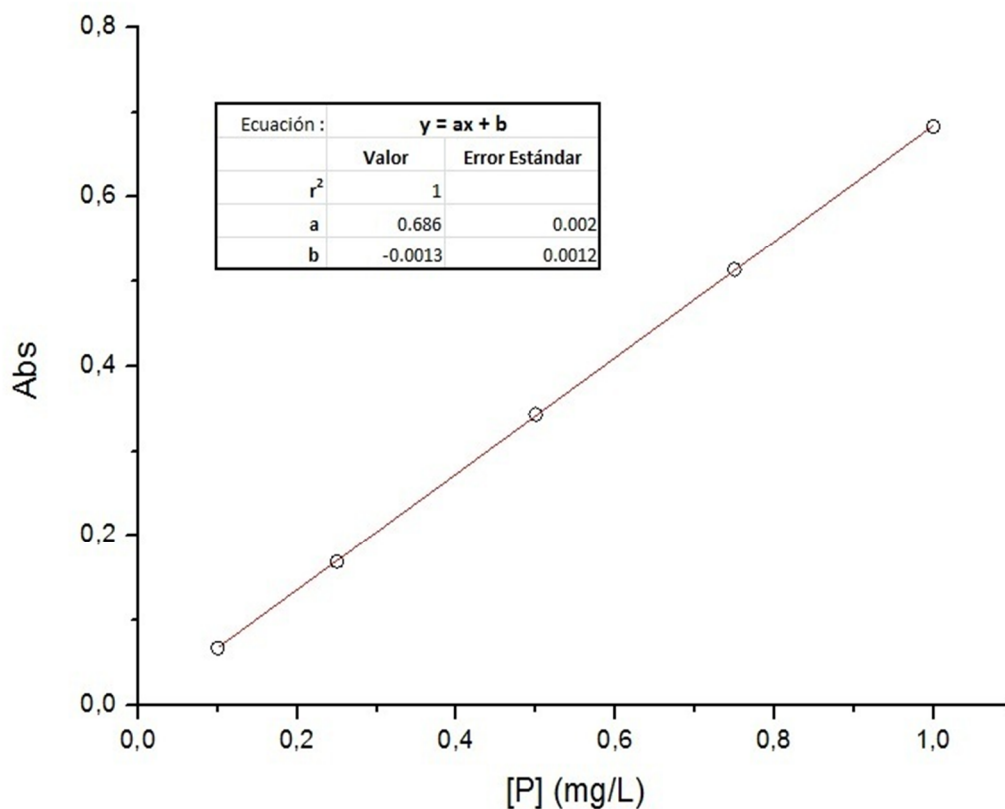


Figura 2. Recta de calibrado de fósforo.

El rango de concentraciones está comprendido entre 0.1 y 1 mg P/L.

Puesto que el fósforo en disolución está presente en su mayoría como ortofosfato, en el estudio colorimétrico se determina la concentración de fosfatos presentes en disolución, que a posteriori son referidos a concentración de P.

7.2 Barrido de materiales

Se realizó un barrido de materiales con el fin de determinar la capacidad de eliminación de fosfatos. Para cada material se realizaron 5 ensayos; a 3 de ellos se le añadió una disolución de concentración de fosfatos conocida y se ajustó el pH a 3, 5 y 7 con el fin de cubrir el rango de pHs en torno al pH de eliminación óptimo (entre 4 y 5).

A los otros 2 ensayos se le añadió agua desionizada. A uno de ellos se le ajustó el pH entre 4-5, similar al pH de trabajo en los ensayos posteriores. Y al otro no se le modificó el pH. De esta manera se consigue saber si la propia muestra desprende fosfatos, tanto al pH "natural" del material como al pH de trabajo.

Los resultados obtenidos se reflejan en la *figura 3*:

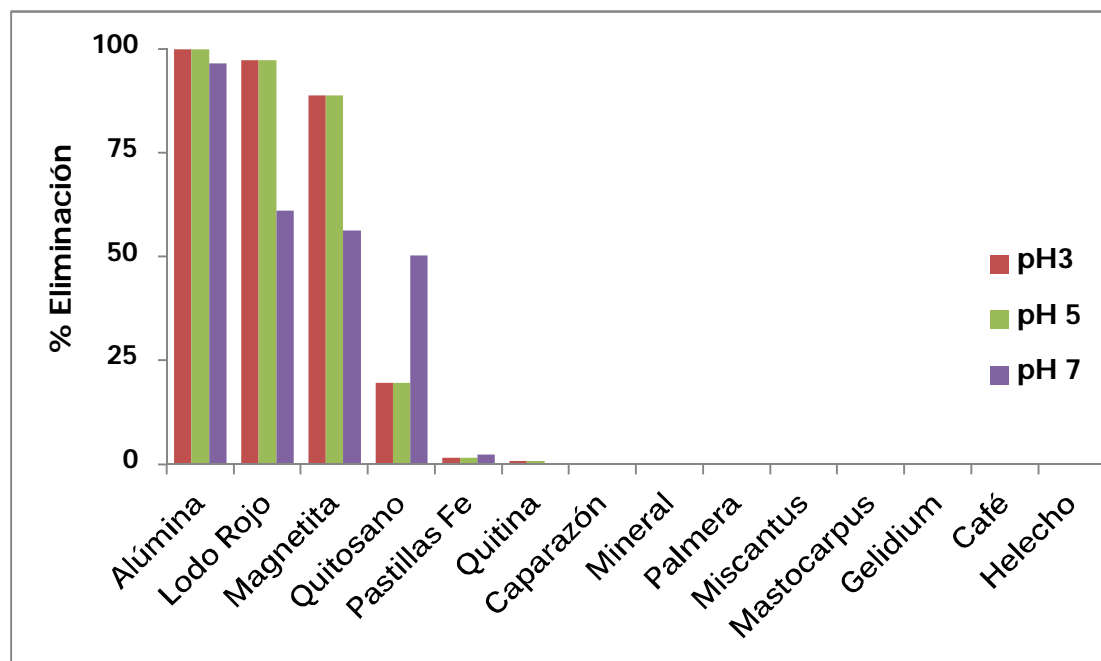


Figura 3. %Eliminación de fosfatos, a pH 3, 5 y 7, de distintos materiales inorgánicos y biomateriales.

En la gráfica se observa que la alúmina, el lodo rojo y la magnetita presentan un porcentaje de eliminación notablemente mayor al resto de materiales, entre el 80% y el 100% de eliminación, a pH 3 y 5. El porcentaje de eliminación disminuye ostensiblemente a pH 7, a excepción de la alúmina. Estos resultados concuerdan con los estudios ya realizados sobre la buena capacidad de adsorción de fosfatos por óxidos de hierro (lodo rojo y magnetita) y aluminio (alúmina) (Sousa, A.F.D., 2012), (Huang, X. *et al.*, 2009), (Borggaard, O.K. *et al.*, 2005) y (Borggaard, O.K., 1990). El fosfato se adsorbe, en gran parte, en superficies hidroxiladas $-FeOH$ y $-AlOH$. Estas superficies, conocidas como superficies de carga variable, son anfóteras, su carga está determinada por la adsorción de H^+ y OH^- , dependen del pH, por lo que la capacidad de adsorción estará íntimamente ligada al pH del medio.

En el caso del quitosano, el comportamiento frente al pH es opuesto a los materiales anteriores y su capacidad de adsorción es máxima cuando se encuentra a pHs cercanos al neutro tal y como se había predicho en estudios anteriores (Liu, X. y Zhang, L., 2015), (Leduc, J.F., 2014), (Dai, J. *et al.*, 2011) y (Fagundes, T. *et al.*, 2001).

Los demás materiales no se han tenido en consideración puesto que su capacidad para eliminar fosfatos era nula o prácticamente nula. En general, la biomasa presentó un comportamiento muy pobre respecto a la eliminación de fosfatos, que tampoco es de extrañar, ya que ésta se caracteriza por la presencia de grupos aniónicos, y por tanto no cabría esperar un buen comportamiento de eliminación de fosfatos, especies también aniónicas.

De acuerdo con estos resultados se han seleccionado, para su estudio en mayor profundidad, el lodo rojo -por su disponibilidad y relación efectividad-coste-, y la alúmina -por su conocida efectividad-.

7.3 Estudio de pH

La adsorción de fosfatos en los óxidos de Fe y Al (incluyendo hidróxidos de Fe y de Al) ha sido estudiada extensivamente usando tanto materiales naturales (Parfitt, R.L., 1989) como sintéticos (Zhu, Y. *et al.*, 2015).

La superficie de los óxidos y oxihidróxidos de Fe y Al está constituida por iones OH^- y moléculas de agua que están monocoordinadas, dicoordinadas o tricoordinadas a los iones Fe^{3+} o Al^{3+} . Los sitios más importantes para la adsorción de fosfato son los iones OH^- monocoordinados y los iones OH_2^+ formados por la protonación de iones OH^- bajo condiciones ácidas. Se sabe que el fosfato es adsorbido sobre hidróxidos desplazando ligandos acuo ($M - OH_2$) e hidroxilo ($M - OH$) y que su adsorción hace que la superficie del óxido sea menos positiva (Rajan, S.S.S., 1974)

La afinidad del fosfato por las superficies de los (hidr)óxidos depende por una parte de la capacidad para complejar aniones, lo que permite enlazarse a los grupos superficiales mediante reacciones de intercambio de ligando, y por otra parte de las interacciones electrostáticas atractivas o repulsivas con las superficies cargadas de los (hidr)óxidos.

En la *figura 4* se muestra la gráfica obtenida para el lodo rojo en función del pH del medio:

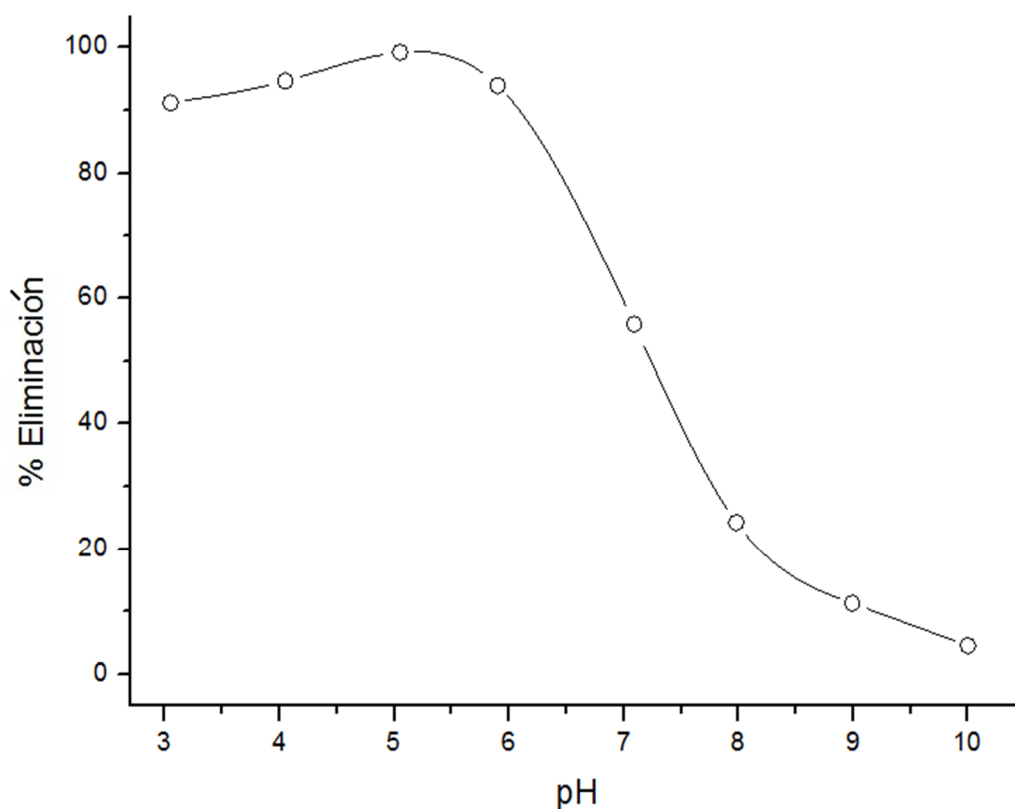


Figura 4. Representación del % de eliminación de fosfatos del lodo rojo frente al pH.

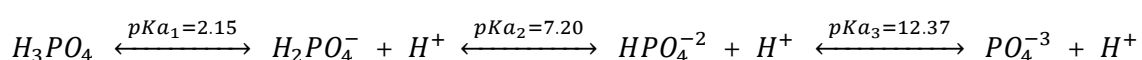
en donde se representa el porcentaje de eliminación de fosfatos frente al pH. Este porcentaje se obtiene al aplicar la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Eliminación} = \frac{[P \text{ inicial}] - [P \text{ muestra}]}{[P \text{ inicial}]} \times 100$$

en la gráfica se observa un porcentaje de eliminación muy elevado a pHs entre 3 y 6, con un máximo a pH 5. A partir de pH 6 la capacidad de eliminación de fosfatos decae drásticamente hasta ser prácticamente nula a pH 10.

Los átomos que pueden ser protonados o desprotonados en la superficie de los (hidr)óxidos son los átomos de oxígeno. En el caso de la goethita, el componente principal del lodo rojo, los átomos de oxígeno están enlazados a uno, dos o tres átomos de Fe formando simples, dobles o triples grupos coordinados respectivamente.

Las reacciones ácido-base del fosfato son las siguientes:



A los pH donde la adsorción es máxima, entre 3 y 6, la especie predominante es $H_2PO_4^-$ y la superficie de los óxidos de Fe se encuentra protonada, tendrá una carga neta positiva en la superficie, y podrá formar pares con electrolitos cargados negativamente (Antelo, J. *et al.*, 2005), en este caso con los grupos fosfato.

Esta diferencia en las cargas provoca interacciones electrostáticas de tipo atractivo, que favorecen la adsorción del fosfato sobre la superficie de los óxidos y permite enlazarse a ellos mediante reacciones de intercambio de ligando.

Como consecuencia, se forman complejos superficiales de esfera interna entre los grupos fosfato y el Fe (Ognalaga, M. *et al.*, 1994). Es decir, el fosfato se enlaza directamente al adsorbente, el Fe, sin la presencia de la esfera de hidratación (Violante, A. *et al.*, 2010). Este tipo de complejos de superficie están restringidos a iones que poseen una elevada afinidad por los sitios superficiales e incluyen específicamente iones adsorbidos que pueden enlazarse a la superficie a través de un enlace covalente.

La capacidad de adsorción de fosfatos en los óxidos de Fe depende lógicamente de su superficie específica. En el lodo rojo dominan los óxidos de hierro cristalinos, esencialmente la goethita y la hematita, aunque la adsorción de fósforo no viene determinada simplemente por la presencia o cantidad de goethita o hematita sino por la distinta superficie específica que pueden presentar ambas formas cristalinas (Karim, M.I., 1984) y por razones de tipo estructural y morfológico (Afif Khouri, E., 2005).

De cualquier forma, para bajas concentraciones de P presente en la disolución, los óxidos de Fe, independientemente de su naturaleza, tienen gran peso en la adsorción de fosfatos.

A continuación, en la *figura 5*, se muestra el porcentaje de eliminación de fosfatos frente al pH para la alúmina:

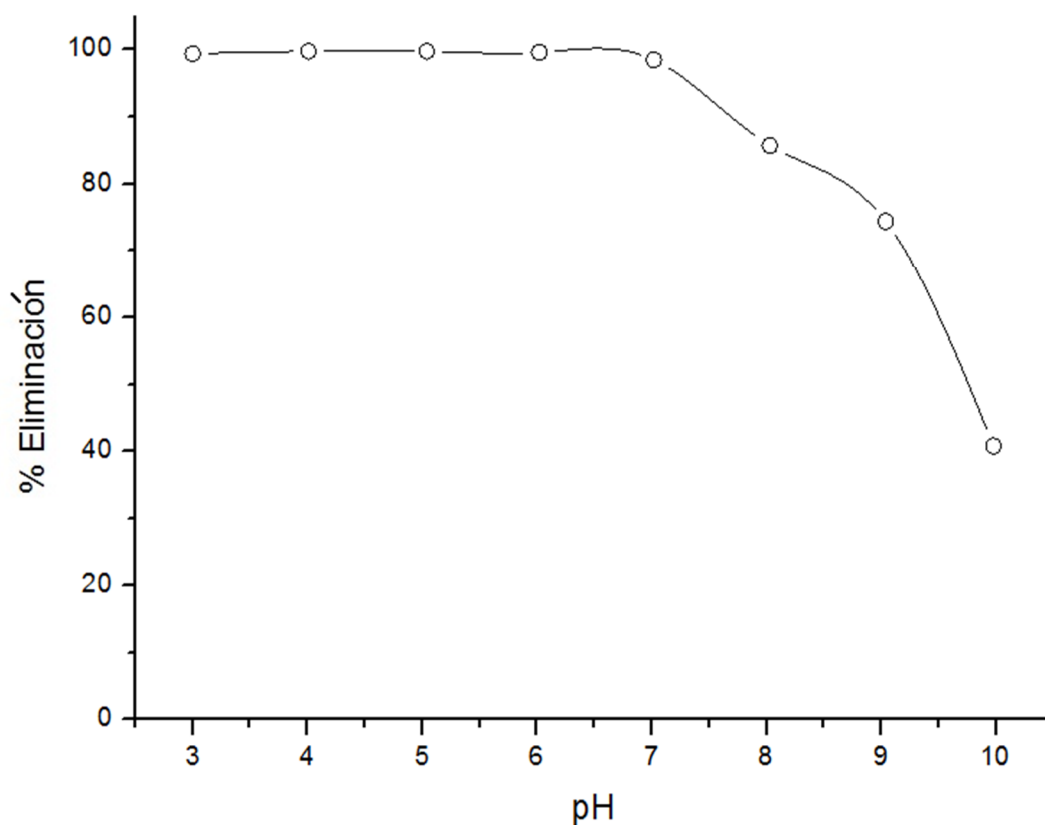


Figura 5. Representación del % de eliminación de fosfatos de la alúmina frente al pH.

La alúmina es capaz de eliminar el 100% de los fosfatos presentes en la disolución en el intervalo de pH de 3 a 7. A partir de pH 7, se observa un descenso brusco en la capacidad de adsorción de fosfatos.

El fósforo es adsorbido por los óxidos de Al mediante la sustitución de los grupos OH y moléculas superficiales. Otros autores han propuesto que las reacciones entre el fosfato y los grupos OH superficiales se producen por el mecanismo de intercambio de ligando (Sample, E.C. *et al.*, 1980).

Igual que en el caso del lodo rojo, los estudios de RMN apuntan a que la adsorción se realiza a través de complejos superficiales de esfera interna, pudiendo ser un complejo monodentado (I) o bidentado (II, III) (Coreño-Alonso, J. *et al.*, 2014), tal y como se muestra en la *figura 6*:

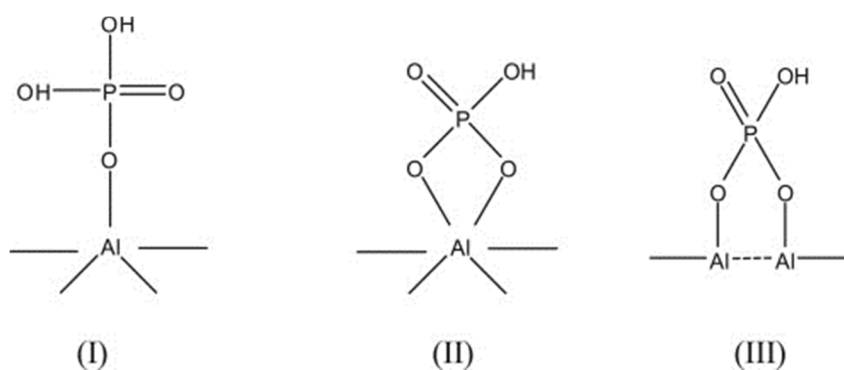
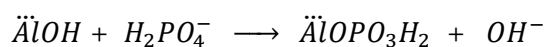


Figura 6. Formación de complejo superficial de esfera interna monodentado (I) y bidentado (II, III) entre el grupo OH enlazado al Al y el ion fosfato.

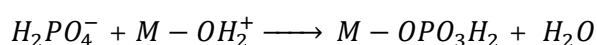
Estos complejos se forman mediante un mecanismo de intercambio de ligando entre los grupos OH de la superficie que se encuentran enlazados a un átomo de aluminio y un ion fosfato $H_2PO_4^-$, la especie predominante, y que transcurre mediante la siguiente reacción:



Experimentalmente se obtuvo que la adsorción de fosfato sobre la alúmina alcanza valores muy altos en un intervalo grande de pH (entre 3 y 7), hasta valores incluso un poco superiores al lodo rojo (entre 3 y 6) para después caer notablemente aunque no tanto como el lodo rojo, coincidiendo con los resultados obtenidos en otros estudios (He, L.M. *et al.*, 1997).

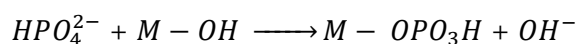
Tanto la alúmina como el lodo rojo presentan un comportamiento similar. En ambos casos la capacidad de eliminación de fosfatos es mayor cuando la especie presente en el medio es $H_2PO_4^-$, a pH entre 3 y 7, y disminuye bruscamente cuando comienza a predominar la especie HPO_4^{2-} , a pHs entre 7 y 12.

Cuando el pH es lo suficientemente bajo, los óxidos e hidroxíodos de Al y Fe de la superficie del adsorbente se encuentran protonados, lo que genera una carga neta positiva. Esta carga positiva provoca una interacción electrostática de tipo atractivo sobre los aniones $H_2PO_4^-$, que favorece la adsorción de éstos sobre la superficie del adsorbente. Como se mencionó anteriormente, la adsorción tiene lugar a través de un mecanismo de intercambio de ligando, mediante una reacción del tipo:



donde M representa al Al o Fe.

Por el contrario, cuando el pH es básico, la especie predominante es el HPO_4^{2-} . En este caso, la reacción de intercambio de ligando será:



la superficie de los óxidos de Al y Fe, a medida que aumenta el pH, se hace menos positiva, lo que produce una menor atracción electrostática que deriva en una menor capacidad de adsorción tal y como se observa en las *figuras 4 y 5*.

Por lo tanto, la capacidad de eliminación de fosfatos de los (hidr)óxidos de Fe y Al se ve altamente influenciada por las atracciones electrostáticas entre el adsorbente y el adsorbato. A pHs ácidos, en donde el adsorbente presenta una carga neta positiva, la

adsorción de fosfatos es máxima, mientras que a pHs básicos, la eliminación se ve drásticamente reducida debido a la disminución de la carga positiva sobre la superficie del adsorbente y la consiguiente disminución de las atracciones electrostáticas entre el adsorbato y el adsorbente.

7.4 Estudio cinético

Con el fin de conocer el tiempo que tardan el lodo rojo y la alúmina en alcanzar el equilibrio se realiza un estudio cinético.

Para el lodo rojo, los resultados obtenidos se muestran en la *figura 7*:

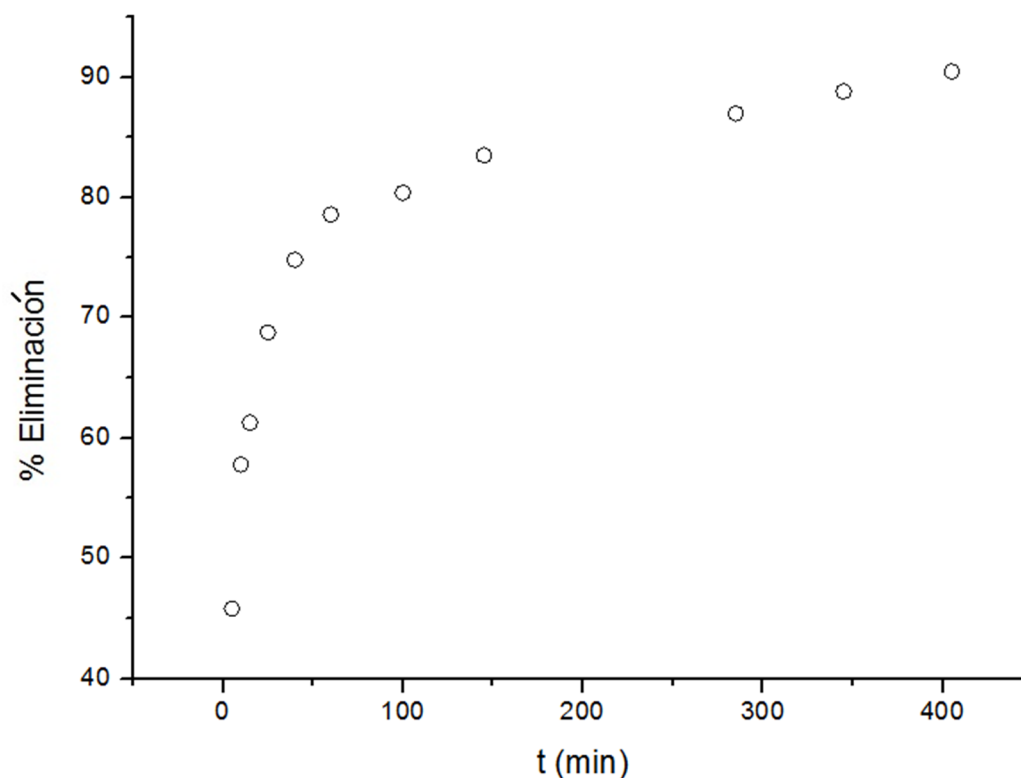


Figura 7. Estudio cinético de la eliminación de fosfatos por lodo rojo. Concentración inicial 10 mg P/L; 2.5 g adsorbente/L; pH entre 4 y 5.

En la gráfica se aprecia que inicialmente la adsorción se produce de manera bastante acentuada, consiguiendo un porcentaje de eliminación superior al 50% en un tiempo inferior a 10 minutos. Una vez que la adsorción ha transcurrido al 80%, aproximadamente una hora y media después de iniciarse, se observa que la adsorción se ralentiza considerablemente y que, transcurridas 7 horas, el aumento de la cantidad eliminada es muy paulatino, habiendo llegado a un 90% de eliminación al cabo de 405 minutos.

A continuación, en la *figura 8*, se muestran los resultados obtenidos para la alúmina, donde se puede observar un comportamiento diferente al observado para el lodo rojo:

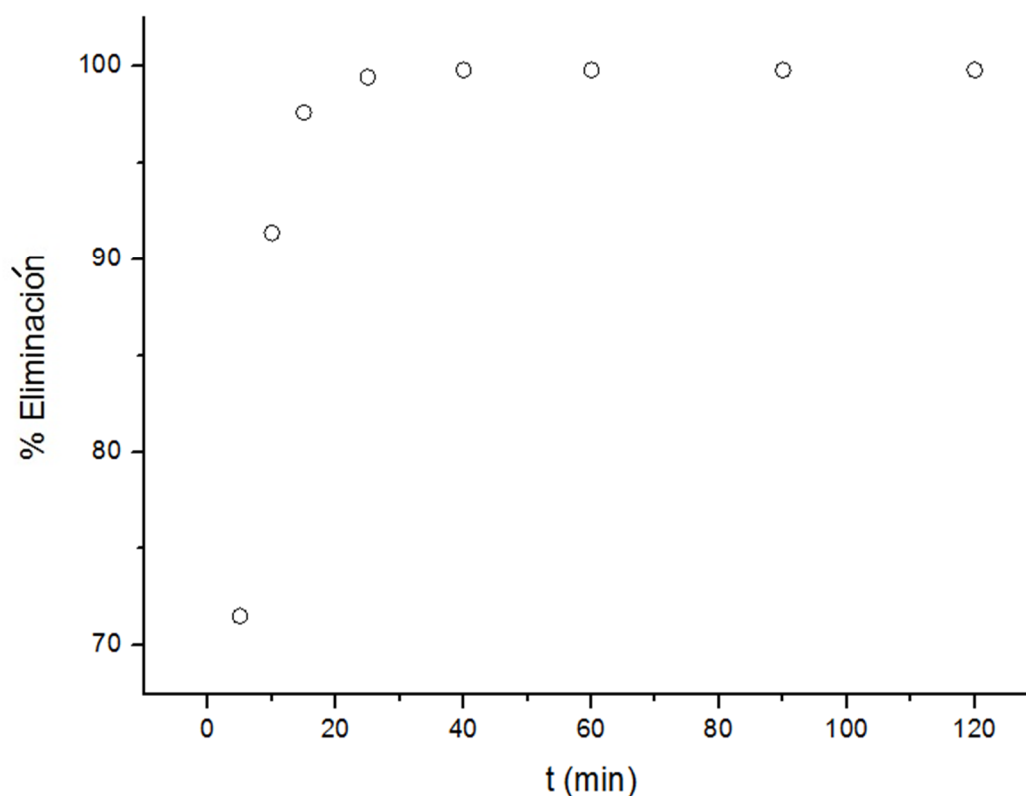


Figura 8. Estudio cinético de la eliminación de fosfatos por alúmina. Concentración inicial 10 mg P/L; 2.5 g adsorbente/L; pH entre 4 y 5.

El proceso de adsorción transcurre con mayor rapidez en la alúmina. En los primeros 15 minutos la reacción está prácticamente finalizada, alcanzándose el máximo de eliminación a los 25 minutos de iniciarse la adsorción.

La eliminación de los fosfatos es mucho más rápida en la alúmina. Esto podría ser debido a que físicamente, la alúmina es un polvo blanco muy fino que se reparte homogéneamente por toda la disolución. Además, las partículas de alúmina son uniformes y con un área específica muy elevada, que favorece el contacto de la disolución con el adsorbente y por consiguiente, una mayor eliminación en menor tiempo. Comparando los tiempos de reacción se intuye que la alúmina alcanza el equilibrio con mayor rapidez, por lo tanto su constante de velocidad de adsorción será mayor.

El lodo rojo es un material más heterogéneo. Algunas de las partículas se encuentran aglomeradas por lo que es más difícil que todas las partículas de lodo rojo entren en contacto con la disolución y como consecuencia, su velocidad de reacción es más lenta y su constante de velocidad menor.

7.5 Isoterma

7.5.1 *Lodo rojo*

Para la realización de la isoterma del lodo rojo se han dejado previamente reaccionar las muestras durante 24 horas. Como se vio en el estudio cinético, el lodo rojo necesitaba un tiempo de 7 horas para que la adsorción transcurriese con un

porcentaje considerable, por lo tanto, para asegurarse de que la adsorción alcanza el equilibrio se han dejado reaccionando durante 1 día.

Los datos experimentales obtenidos en el estudio de la influencia de la concentración inicial de fosfatos se ajustaron a los distintos modelos matemáticos descritos anteriormente, utilizando un método de ajuste no lineal.

- Modelo de Langmuir-Freundlich

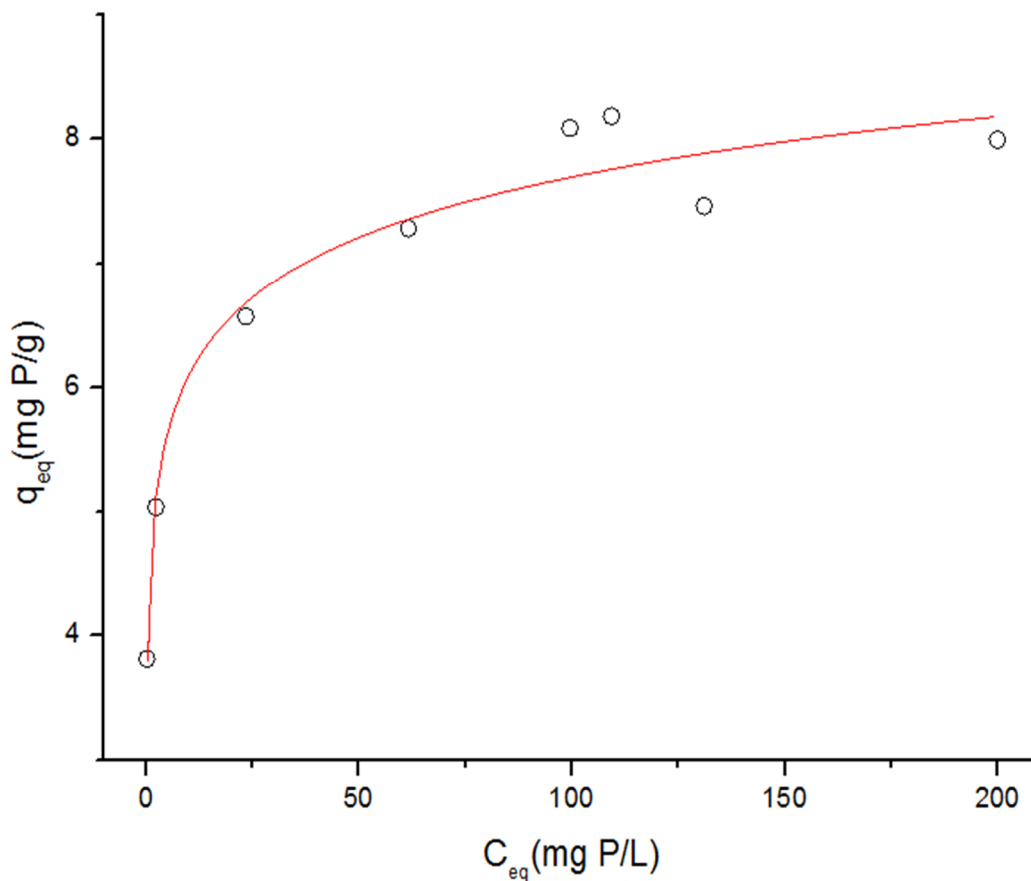


Figura 9. Isoterma Langmuir-Freundlich del lodo rojo. pH de trabajo entre 4.5 y 5; 2.5 g lodo rojo/L disolución; $t = 24$ horas

Se obtuvieron los siguientes parámetros tras el ajuste no lineal de los datos experimentales al modelo de Langmuir-Freundlich:

Tabla 1. Datos experimentales del modelo de ajuste de Langmuir-Freundlich del lodo rojo.

Ecuación:	$q_{eq} = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot K_{LF} \cdot C_{eq}^n}{1 + K_{LF} \cdot C_{eq}^n}$	
	Valor	Error estándar
r^2	0.95418	
K_{LF}	0.4	0.5
$q_{m\acute{a}x}$	15	12
n	0.19	0.11

El índice de heterogeneidad, n , tiene un valor de: $n = 0.19 \pm 0.11$. Como es un valor bajo, se deduce que es un adsorbente con un grado de heterogeneidad importante. Esta característica concuerda con la realidad puesto que el lodo rojo es una mezcla de muchos compuestos y su composición es variable.

La capacidad máxima del adsorbente varía en torno a: $q_{m\acute{a}x} = 15 \pm 12 \text{ mg P/g}$. Aunque hay que tener en consideración el error asociado a las medidas, este dato indica que por cada gramo de adsorbente se adsorben 15 mg de P.

La constante de Langmuir-Freundlich, $K_{LF} = 0.4 \pm 0.5$, aporta datos sobre la afinidad de adsorción de fosfatos del lodo rojo.

- Modelo de Langmuir

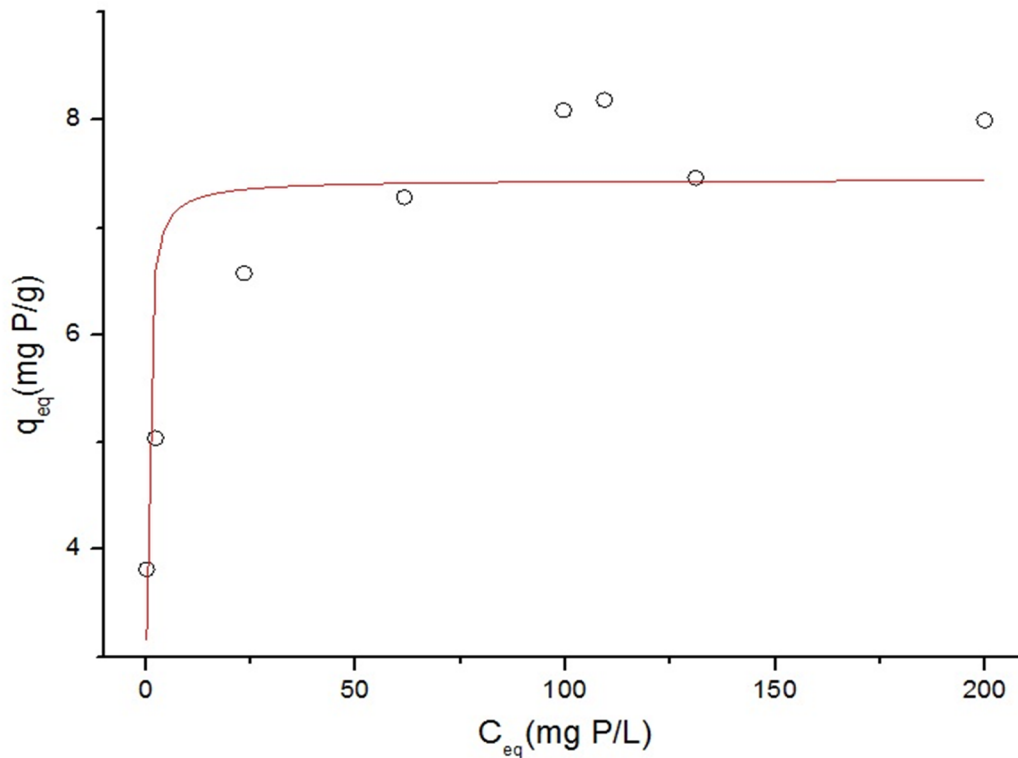


Figura 10. Isooterma Langmuir del lodo rojo. pH de trabajo entre 4.5 y 5; 2.5 g lodo rojo/L disolución; t = 24 horas

Los parámetros experimentales obtenidos a partir del ajuste de los datos al modelo de Langmuir son los siguientes:

Tabla 2. Datos experimentales del modelo de ajuste de Langmuir del lodo rojo.

Ecuación:	$q_{eq} = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot K_L \cdot C_{eq}}{1 + K_L \cdot C_{eq}}$	
	Valor	Error estándar
r^2	0.68157	
K_L	3.4	1.6
$q_{m\acute{a}x}$	7.4	0.4

Como se puede ver en la *figura 10*, el modelo de Langmuir no nos permite describir adecuadamente los datos experimentales. El brusco ascenso en la adsorción hace que el ajuste al modelo no lineal muestre un comportamiento quebrado de forma que el modelo no describe bien el comportamiento de las zonas intermedias ni en las proximidades de la saturación del material. Tiene lógica puesto que es un modelo que se adapta bien a adsorbentes homogéneos y, como se comprobó en el modelo de Langmuir-Freundlich, el adsorbente tiene un elevado índice de heterogeneidad.

- Modelo de Freundlich

La gráfica que se obtiene al representar los datos experimentales ajustados el modelo de Freundlich es la siguiente:

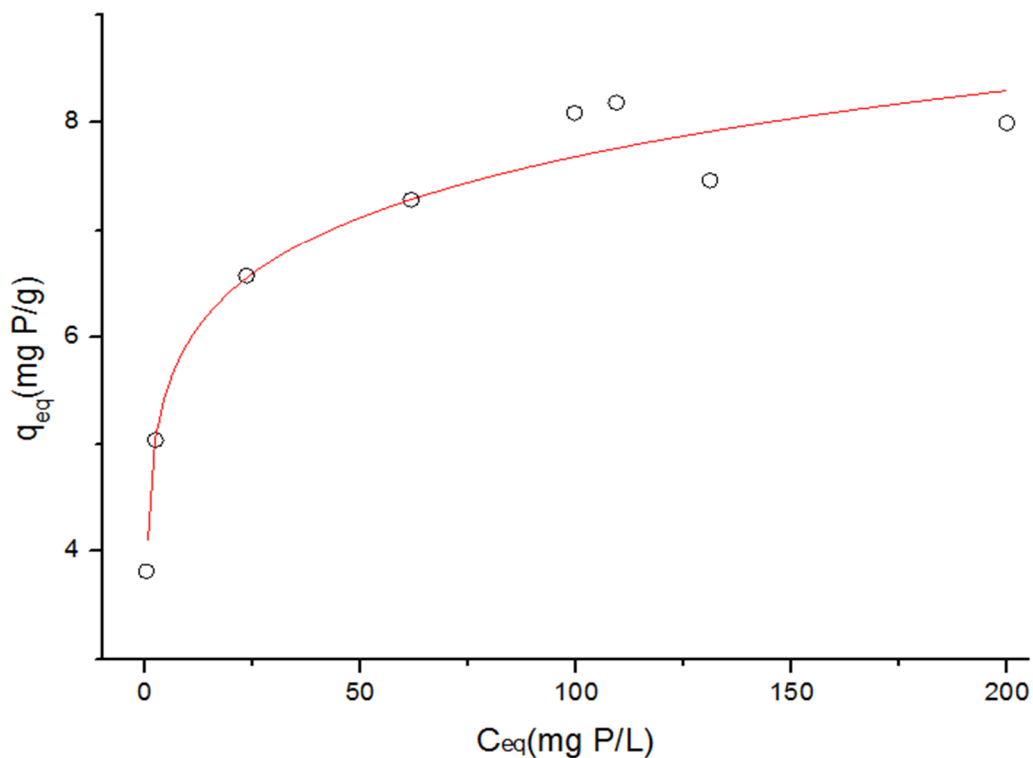


Figura 11. Isoterma Freundlich del lodo rojo. pH de trabajo entre 4.5 y 5; 2.5 g lodo rojo/L disolución; t = 24 horas

Al ajustar los datos experimentales al modelo de Freundlich se obtuvieron los siguientes parámetros:

Tabla 3. Datos experimentales del modelo de ajuste de Freundlich del lodo rojo.

Ecuación:	$q_{eq} = K_F \cdot C_{eq}^n$	
	Valor	Error estándar
r^2	0.95718	
K_F	4.6	0.2
n	0.11	0.01

en donde K_F es la constante de Freundlich, con un valor de $K_F = 4.6 \pm 0.2$ que está relacionado con la capacidad de adsorción del adsorbente; n representa el índice de heterogeneidad, que de nuevo está próximo a cero lo que indica que el adsorbente es heterogéneo.

Los coeficientes de correlación, r^2 , nos indica que los datos experimentales se ajustan mejor a los modelos de Freundlich y Langmuir-Freundlich ya que en el caso del modelo de Langmuir el coeficiente de correlación es muy bajo.

A pesar de que los datos parecen concordar bien tanto en el modelo de Freundlich como en el modelo de Langmuir-Freundlich, los parámetros experimentales resultantes del ajuste de los datos al modelo de Langmuir-Freundlich tienen un error asociado muy grande debido a la dispersión de los datos experimentales, por lo que los datos obtenidos por el modelo de Freundlich serían preferibles desde un punto de vista estadístico. Por el contrario, el modelo de Langmuir-Freundlich proporciona un valor máximo de adsorción, que no se puede obtener mediante el modelo de

Freundlich. Este parámetro, el valor máximo de saturación que cabría esperar en nuestro material, es de gran interés puesto que se utiliza con frecuencia a la hora de comparar resultados obtenidos con distintos materiales.

7.5.2 Alúmina

Para la realización de la isoterma de la alúmina, las muestras se han dejado interaccionar durante 40 minutos, ya que, como se vio en el estudio cinético, las muestras alcanzan el equilibrio en un intervalo muy corto de tiempo.

Los datos experimentales obtenidos en el estudio de la influencia de la concentración inicial de fosfatos se ajustaron a los distintos modelos matemáticos descritos anteriormente, mediante un método de ajuste no lineal. Los resultados obtenidos se muestran a continuación:

- Isoterma Langmuir-Freundlich

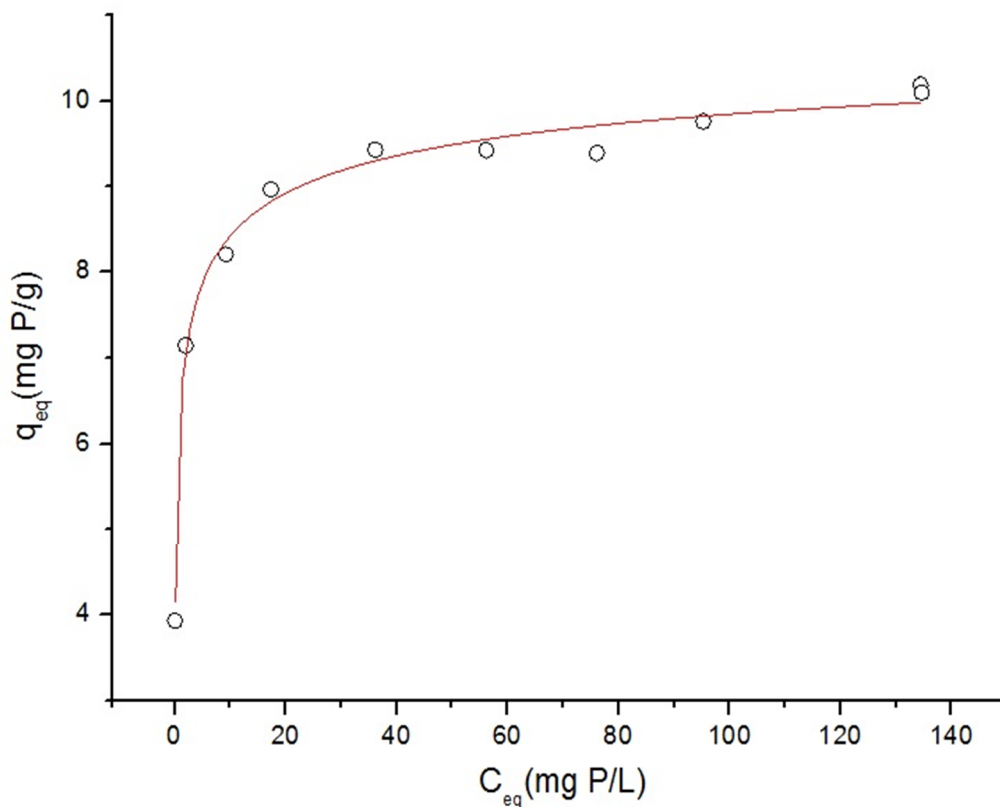


Figura 12. Isoterma Langmuir-Freundlich de la alúmina. pH de trabajo entre 4 y 5; 2.5 g alúmina/L disolución; t = 40 minutos.

Los parámetros experimentales obtenidos a partir del modelo de Langmuir-Freundlich

son:

Tabla 4. Datos experimentales del modelo de ajuste de Langmuir-Freundlich de la alúmina.

Ecuación:	$q_{eq} = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot K_{LF} \cdot C_{eq}^n}{1 + K_{LF} \cdot C_{eq}^n}$	
	Valor	Error estándar
r^2	0.99009	
K_{LF}	1.27	0.16
$q_{m\acute{a}x}$	11.5	0.5
n	0.34	0.04

Los datos experimentales concuerdan bien con el modelo. La capacidad de adsorción máxima de la alúmina es $q_{m\acute{a}x} = 11.5 \pm 0.5 \text{ mg/g}$ y con una constante, $K_{LF} = 1.27 \pm 0.16$, relacionada con la afinidad de adsorción. Además, el valor de $n = 0.34 \pm 0.04$ indica que es un adsorbente moderadamente heterogéneo aunque no tanto como el lodo rojo.

- Isoterma de Langmuir

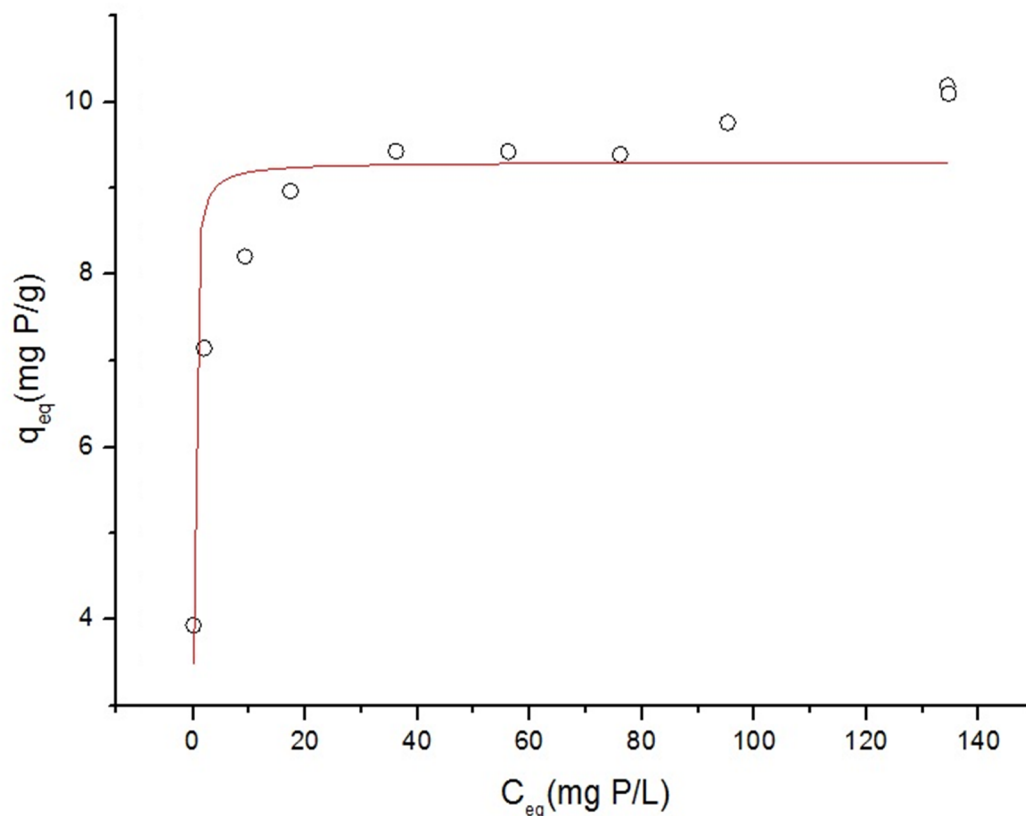


Figura 13. Isoterma de Langmuir de la alúmina. pH de trabajo entre 4 y 5; 2.5 g alúmina/L disolución; $t = 40$ minutos.

Los parámetros experimentales obtenidos a partir del ajuste al modelo de Langmuir son los siguientes:

Tabla 5. Datos experimentales del modelo de ajuste de Langmuir de la alúmina.

Ecuación:	$q_{eq} = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot K_L \cdot C_{eq}}{1 + K_L \cdot C_{eq}}$	
	Valor	Error estándar
r^2	0.81093	
K_L	7	3
$q_{m\acute{a}x}$	9.3	0.3

Como se dijo anteriormente, este es un modelo para adsorbentes homogéneos por lo que, aunque se ajusta mejor que en el caso del lodo, los datos experimentales siguen sin coincidir con el comportamiento esperado de acuerdo al modelo matemático.

- Isoterma de Freundlich

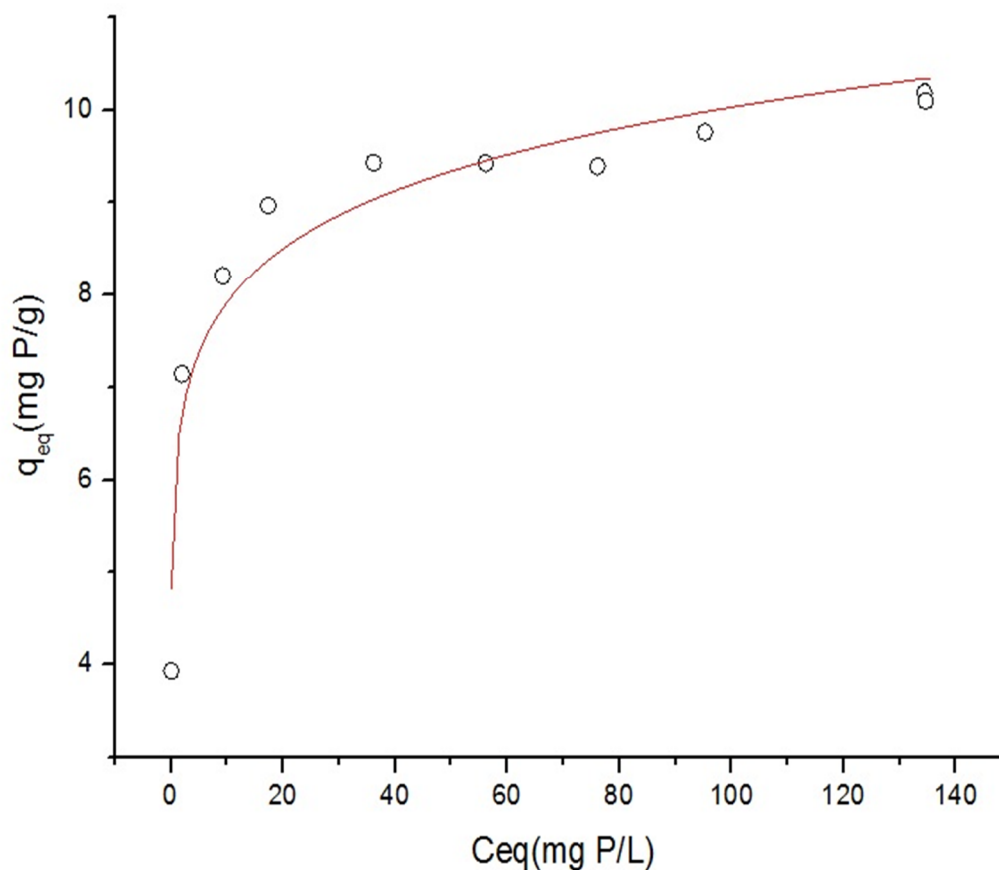


Figura 14. Isoterma Freundlich de la alúmina. pH de trabajo entre 4 y 5; 2.5 g alúmina/L disolución; t = 40 minutos.

Tras el ajuste de los datos al modelo de Freundlich, los parámetros experimentales resultantes son:

Tabla 6. Datos experimentales del modelo de ajuste de Freundlich de la alúmina.

Ecuación: $q_{eq} = K_F \cdot C_{eq}^n$		
	Valor	Error estándar
r^2	0.93517	
K_F	6.3	0.3
n	0.10	0.01

La afinidad de la alúmina por los fosfatos, descrita por su constante, es $K_F = 6.3 \pm 0.3$ y su índice de heterogeneidad, $n = 0.10 \pm 0.01$.

Comparando los parámetros experimentales obtenidos para ambos materiales tras el ajuste al modelo de Langmuir-Freundlich, se puede observar que la alúmina se ajusta mejor a este modelo y que presenta una mayor afinidad por los fosfatos puesto que su constante, $K_{LF} = 1.27 \pm 0.16$, es aproximadamente dos veces mayor que la correspondiente al lodo rojo, $K_{LF} = 0.4 \pm 0.5$.

Esta observación coincide con las constantes obtenidas en el ajuste al modelo de Freundlich. La correspondiente a la alúmina ($K_F = 6.3 \pm 0.3$) es mayor que la correspondiente al lodo rojo ($K_F = 4.6 \pm 0.2$), lo que indica que la alúmina tiene una mayor afinidad por los fosfatos que el lodo rojo, como predice el modelo de Langmuir-Freundlich, por eso la pendiente de su isoterma es más grande.

Con respecto al índice de heterogeneidad, ambos modelos predicen que el lodo rojo es un material muy heterogéneo mientras que la alúmina lo es moderadamente. Este resultado concuerda con lo esperado puesto que el lodo rojo es un residuo formado por la mezcla de múltiples materiales, sin ningún tipo de control ni proporción, mientras que la alúmina es un material comercial de composición exacta.

La capacidad máxima de adsorción de la alúmina es menor ($q_{m\acute{a}x} = 11.5 \pm 0.5 \text{ mg P/g}$) que la del lodo rojo ($q_{m\acute{a}x} = 15 \pm 12 \text{ mg P/g}$), lo que indica que el lodo rojo presenta un mayor número de grupos afines a los fosfatos y por tanto, por cada gramo de material es capaz de eliminar una mayor cantidad de fosfatos, aunque este dato puede

resultar engañoso ya que lleva asociado un error muy grande. Sin embargo, teniendo en cuenta los errores asociados, se puede decir que ambos materiales presentan una capacidad máxima de adsorción similar, del mismo orden de magnitud.

Los problemas derivados del exceso de fosfatos en el medio acuático han desencadenado una búsqueda de nuevos materiales alternativos, de alta eficiencia, gran disponibilidad y de bajo coste. En la *tabla 7* se muestran las distintas capacidades de adsorción, en mg P/g adsorbente, de diversos materiales estudiados:

Tabla 7. Capacidad de adsorción de fosfatos de distintos materiales.

Material	mg P/g	Referencia
Carbón de fibra de coco	1.7	Namasivayam, K. et al., 2004
Hidróxidos de Fe(III)/Cr(III)	2.1	Namasivayam, K. et al., 2005
Sílice mesoporosa dopada con óxidos de metales	4.5	Delaney, P. et al., 2011
Residuos de óxidos de Fe	8.2	Zeng, L. et al, 2004
Palygorskita	8.3	Ye, H. et al., 2006
Alúmina	11.5	Este trabajo
Óxidos de Al activados	12-13.8	Genz, A. et al, 2004
Lodo rojo	15.0	Este trabajo
Escoria de altos hornos	18.9	Kostura, B. et al, 2005
Lodos calcinados de hidróxidos metálicos	16.01-20.80	Golder, A.K. et al., 2006
Hidróxido férrico granulado	16.9-23.3	Genz, A. et al, 2004
Microesferas de hidrogel de Quitosano	28.9	Dai, J. et al., 2011
Cenizas volantes	5.51-42.55	Chem, J. et al., 2007

La capacidad de adsorción de fosfatos, tanto para la alúmina como para el lodo rojo, es moderada, presentando un valor intermedio entre los distintos materiales probados que aparecen en la *tabla 7*, por lo que, a la hora de evaluar un posible uso como material adsorbente se deberá tener en cuenta su relación coste-efectividad.

En la *figura 15* (Valsami-Jones, E., 2004), se representa la relación entre el coste y la efectividad en la adsorción de fosfatos, de distintos adsorbentes:

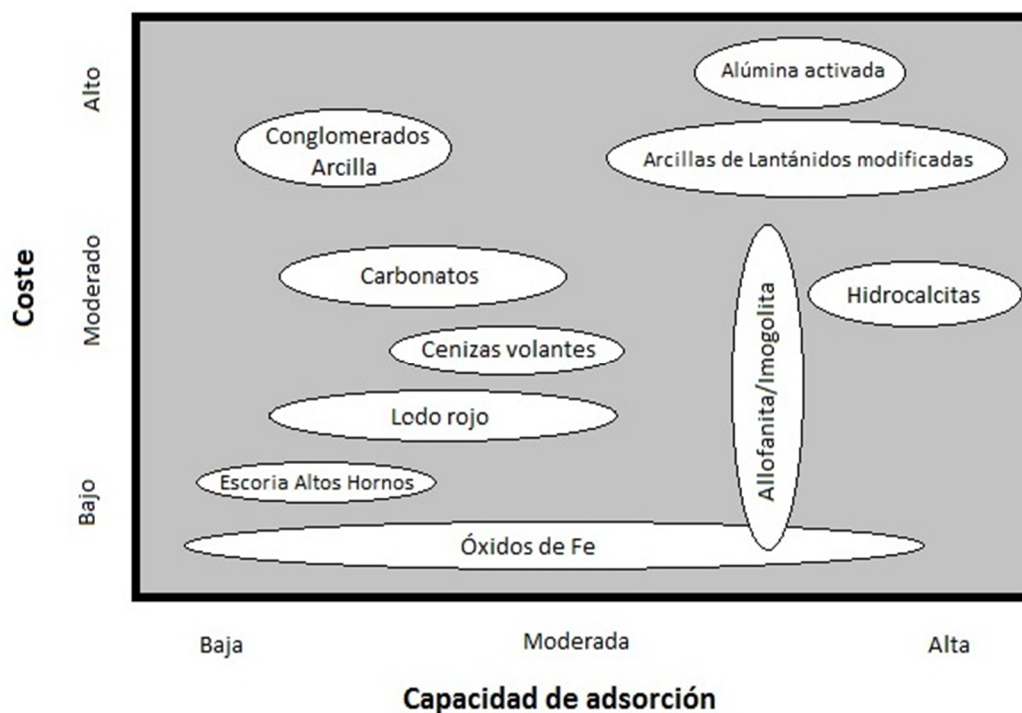


Figura 15. Relación coste-efectividad de distintos materiales.

A pesar de que el lodo rojo presenta una capacidad de adsorción de fosfatos entre moderada y baja, su coste es de los más bajos, haciendo que su relación coste-efectividad sea de las mejores.

En contraposición, la alúmina a pesar de tener una capacidad de adsorción similar al lodo rojo, su coste es superior y por tanto, su relación coste-efectividad es desfavorable frente a la del lodo rojo.

Teniendo en cuenta lo anteriormente expuesto y los resultados obtenidos experimentalmente, el lodo rojo puede ser un firme candidato como adsorbente de fosfatos.

8. Conclusiones

El lodo rojo presenta una muy buena eliminación de fosfatos a pHs entre 3 y 6, con un máximo de adsorción a pH 5. El intervalo de máxima eliminación de fosfatos para la alúmina es ligeramente mayor y abarca desde pH 3 a 7. Tanto la alúmina como el lodo rojo mejoran notablemente su capacidad de adsorción de fosfatos en medio ácido, cuando la especie predominante en disolución es el ion $H_2PO_4^-$ y la superficie del adsorbente presenta una carga neta positiva. Por lo tanto, la capacidad de adsorción está altamente influenciada por las interacciones electrostáticas entre el adsorbente y el adsorbato.

También juega un papel fundamental la superficie de contacto entre el adsorbente y el adsorbato. Mientras que el lodo rojo, un material heterogéneo que tiende a formar aglomerados, necesita más de 7 horas para alcanzar el equilibrio, la reacción entre los fosfatos y la alúmina, un polvo muy fino, es mucho más rápida, tardando sólo 30 minutos en alcanzar el equilibrio.

Tras el ajuste de los datos experimentales a los modelos matemáticos, se observa que tanto el lodo rojo como la alúmina se describen aceptablemente bien tanto con el modelo de Langmuir-Freundlich como con el modelo de Freundlich. Este último proporciona unos parámetros con errores asociados menores, sin embargo, el modelo de Langmuir-Freundlich permite proporcionar un valor máximo de adsorción, útil a la hora de comparar unos materiales con otros respecto a su capacidad de adsorción de fosfatos.

Con respecto al índice de heterogeneidad, ambos modelos predicen que el lodo rojo es un material muy heterogéneo mientras que la alúmina lo es moderadamente.

Las constantes obtenidas por estos modelos predicen que la alúmina presenta una mayor afinidad por los fosfatos puesto que sus constantes ($K_{LF} = 1.27 \pm 0.16$ y $K_F = 6.3 \pm 0.3$) son mayores que las correspondientes al lodo rojo ($K_{LF} = 0.4 \pm 0.5$ y $K_F = 4.6 \pm 0.2$), aunque el lodo rojo muestra una capacidad máxima de adsorción de fosfatos mayor, $q_{m\acute{a}x} = 15 \pm 12 \text{ mg P/g}$, y por tanto, un mayor número de grupos afines a los fosfatos, que la alúmina, $q_{m\acute{a}x} = 11.5 \pm 0.5 \text{ mg P/g}$. Sin embargo, considerando los errores asociados, ambos materiales presentan una capacidad máxima de adsorción del mismo orden de magnitud.

Teniendo en cuenta los datos obtenidos experimentalmente y su elevada relación efectividad-coste, el lodo rojo puede ser un buen candidato como material adsorbente para la eliminación de fosfatos.

8. Conclusions

Red mud presents a good phosphate removal capacity at pH between 3 and 6, with an adsorption maximum at pH 5. The highest phosphate removal range for alumina is slightly larger, ranging from pH 3 to pH 7. Both alumina and red mud improve their phosphate adsorption capacity under acidic conditions, when the predominant species in solution is $H_2PO_4^-$ and the adsorbent surface is charged positively. Thus, the adsorption capacity is highly influenced by the electrostatic interactions between the adsorbent and the adsorbate.

Contact surface between the adsorbent and the adsorbate also plays an essential role. Whereas red mud, a heterogeneous material which tends to form aggregates, needs more than 7 hours to reach the equilibrium, the reaction between phosphates and alumina, a fine powder, is faster, taking only 30 minutes for reaching the equilibrium.

After experimental data fitting to mathematical models, it can be seen that both of them fit well the Langmuir-Freundlich model and the Freundlich model. Although Freundlich model provides smaller associated errors, the Langmuir-Freundlich model brings a maximum sorption value, which is useful to compare phosphate sorption capacity of the materials with each other.

As regards heterogeneity index, both models predict that red mud is a very heterogeneous material whereas alumina is a moderated heterogeneous material.

The constants obtained by these models predict that alumina has greater affinity for phosphates since its constants ($K_{LF} = 1.27 \pm 0.16$ and $K_F = 6.3 \pm 0.3$) are bigger than

those for red mud ($K_{LF} = 0.4 \pm 0.5$ and $K_F = 4.6 \pm 0.2$), although red mud presents a higher maximum phosphate sorption capacity, $q_{m\acute{a}x} = 15 \pm 12 \text{ mg P/g}$, and therefore, a higher number of phosphate affinity groups, than alumina, $q_{m\acute{a}x} = 11.5 \pm 0.5 \text{ mg P/g}$. However, considering the associated errors, both materials present a maximum phosphate sorption capacity in the same order of magnitude.

Taking into account the experimental data obtained and the high cost-effective ratio, red mud may be a good adsorbent material candidate for phosphate removal.

9. Bibliografía

Adin, A. The role of physical-chemical treatment in wastewater reclamation and reuse. *Water sci and technol* **1998**; 37(10):79-90.

Afif Khouri, E. *Dinámica del fósforo en suelos cálcicos de áreas mediterráneas: trabajo experimental*. Oviedo: Ediciones de la Universidad de Oviedo, **2005**.

Anjier, J.L. The bayer hydrometallurgical alumina process evolution and innovations. *MPEM* **2014**: 427-440.

Antelo, J.; Avena, M.; Fiol, S.; López, R.; Arce, F. Effects of pH and ionic strength on the adsorption of phosphate and arsenate at the goethite–water interface. *J Colloid Interface Sci* **2005**; 285(2):476-486.

Arrigo, K. Marine microorganisms and global nutrient cycles. *Nature* **2005**; 437(7057):349-355.

Ashley, K.; Cordell, D.; Mavinic D. A brief history of phosphorus: From the philosopher's stone to nutrient recovery and reuse. *Chemosphere* **2011** 8;84(6):737-746.

Bassin, J.P.; Kleerebezem, R.; Dezotti, M.; van Loosdrecht, M.C.M. Simultaneous nitrogen and phosphate removal in aerobic granular sludge reactors operated at different temperatures. *Water Res* **2012**; 46(12):3805-3816.

Borggaard, O.K.; Raben Lange, B.; Gimsing, A.L.; Strobel, B.W. Influence of humic substances on phosphate adsorption by aluminium and iron oxides. *Geoderma* **2005**; 127(3-4 SPEC. ISS.):270-279.

Borggaard, O.K. Influence of organic matter on phosphate adsorption by aluminium and iron oxides in sandy soils. *J of soil sci* **1990**; 41(3):443-449.

Cai, S.; Sohlberg, K. Adsorption of alcohols on γ -alumina (1 1 0 C). *Journal of molecular catalysis.A, Chemical* **2003**; 193(1-2):157-164.

Chen ,J.; Kong, H.; Wu, D.; Chen, X.; Zhang, D.; Sun, Z. Phosphate immobilization from aqueous solution by fly ashes in relation to their composition. *J Hazard Mater* **2007**; 139(2):293-300.

Cordell, D. The Story of Phosphorus: Sustainability implications of global phosphorus scarcity for food security. Linköping University, **2010**.

Coreño Alonso, J.; Coreño Alonso, O.; Merced Martínez-Rosales, J. Apatite formation on alumina: The role of the initial adsorption of calcium and phosphate ions. *Ceram Int* **2014**; 40(3):4909-4915.

Dai, J.; Yang, H.; Yan, H.; Shangguan, Y.; Zheng, Q.; Cheng, R. Phosphate adsorption from aqueous solutions by disused adsorbents: Chitosan hydrogel beads after the removal of copper(II). *Chem Eng J* **2011**; 166(3):970-977.

de Bashan, L.; Bashan, Y. Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer (1997–2003). *Water Res* **2004**; 38(19):4222-4246.

de Lima, A.C.A.; Nascimento, R.; de Sousa, F.; Filho, J.; Oliveira, A. Modified coconut shell fibers: A green and economical sorbent for the removal of anions from aqueous solutions. *Chem Eng J* **2012**; 185-186:274-284.

Delaney, P.; McManamon, C.; Hanrahan, J.; Copley, M.; Holmes, J.; Morris, M. Development of chemically engineered porous metal oxides for phosphate removal. *J Hazard Mater* **2011**; 185(1):382-391.

Dolar, D.; Košutic, K.; Vucic, B. RO/NF treatment of wastewater from fertilizer factory — removal of fluoride and phosphate. *Desalination* **2011**; 265(1-3):237-241.

Emsley, J. Phosphorus. *Education in chemistry* **2013**; 50(5):12.

Fagundes, T.; Bernardi, E.; Rodrigues, C. Phosphate adsorption on chitosan-Fe(III)-crosslinking: batch and column studies. *J Liq Chromatogr Rel Technol* **2001**; 24(8):1189-1198.

García Zubiri, I.; González Gaitano, G.; Isasi, J. Sorption models in cyclodextrin polymers: Langmuir, Freundlich, and a dual-mode approach. *J Colloid Interface Sci* **2009**; 337(1):11-18.

Geider, R.; La Roche, J. Redfield revisited: variability of C:N:P in marine microalgae and its biochemical basis. *Eur J Phycol* **2002**; 37(1):1-17.

Genz, A.; Kornmüller, A.; Jekel, M. Advanced phosphorus removal from membrane filtrates by adsorption on activated aluminium oxide and granulated ferric hydroxide. *Water Res* **2004**; 38(16):3523-3530.

Golder, A.K.; Samanta, A.N.; Ray, S. Removal of phosphate from aqueous solutions using calcined metal hydroxides sludge waste generated from electrocoagulation. Separation and purification technology **2006**; 52(1):102-109.

Gulick, A. Phosphorus as a factor in the origin of life. American Scientist **1955**; 43(3):479-489.

He, L.M. Ionic strength effects on sulfate and phosphate adsorption on γ -alumina and kaolinite: Triple-layer model. Soil Sci Soc Am J **1997**; 61(3):784-793.

Hession, W.; Storm, D. Watershed-level uncertainties: Implications for phosphorus management and eutrophication. J Environ Qual **2000**; 29(4):1172-1179.

Hind, A.; Bhargava, S.; Grocott, S. The surface chemistry of Bayer process solids: a review. Colloids and surfaces.A, Physicochem and eng aspects **1999**; 146(1-3):359-374.

Huang, X.; Foster, G.; Honeychuck, R.; Schreifels, J. The Maximum of Phosphate Adsorption at pH 4.0: Why It Appears on Aluminum Oxides but Not on Iron Oxides. Langmuir **2009**; 25(8):4450-4461.

Jeppu, G.; Clement, T.P. A modified Langmuir-Freundlich isotherm model for simulating pH-dependent adsorption effects. J Contam Hydrol **2012**; 129-130:46-53.

Karim, M.I. Relationships between sesquioxides, kaolinite, and phosphate sorption in a catena of Oxisols in Malawi. Soil Sci Soc Am J **1984**; 48(2):406-409.

Kostura, B.; Kulveitova, H.; Lesko, J. Blast furnace slags as sorbents of phosphate from water solutions. *Water Res.*, **2005**, 39 pp. 1795–1802

Leduc, J. Phosphate adsorption onto chitosan-based hydrogel microspheres. *Adsorption sci & technol* **2014**; 32(7):557-569.

Liu, X.; Zhang, L. Removal of phosphate anions using the modified chitosan beads: Adsorption kinetic, isotherm and mechanism studies. *Powder Technol* **2015**; 277:112-119.

Lougheed, T. La paradoja del fósforo. Escasez y sobreabundancia de un nutriente clave. *Salud Pública de México* **2011**; 53(5):449-455.

Milmile, S.; Pande, J.; Karmakar, S.; Bansiwala, A.; Chakrabarti, T.; Biniwale, R. Equilibrium isotherm and kinetic modeling of the adsorption of nitrates by anion exchange Indion NSSR resin. *Desalination* **2011**; 276(1-3):38-44.

Namasivayam, C.; Prathap, K. Recycling Fe(III)/Cr(III) hydroxide, an industrial solid waste for the removal of phosphate from water. *J. Hazard. Mater. B*, **2005**, 123 pp. 127–134

Namasivayam, C.; Sangeetha, D. Equilibrium and kinetic studies of adsorption of phosphate onto ZnCl₂ activated coir pith carbon. *J. Colloid Interface Sci.*, **2004**, 280 pp. 359–365

Ognalaga, M. Glucose-1-phosphate and myo-inositol hexaphosphate adsorption mechanisms on goethite. *Soil Sci Soc Am J* **1994**; 58(2):332-337.

Oguz, E. Removal of phosphate from aqueous solution with blast furnace slag. *J Hazard Mater* **2004**; 114(1-3):131-137.

Parfitt, R.L. Phosphate reactions with natural allophane, ferrihydrite and goethite. *The J of soil sci* **1989**; 40(2):359-369.

Pascual, J.; Corpas, F.A.; López Beceiro, J.; Benítez Guerrero, M.; Artiaga, R. Thermal characterization of a Spanish red mud. *J of thermal analysis and calorimetry* **2009**; 96(2):407-412.

Pierzynski, G.M.; Vance, G.F.; Sims, J.T. *Soils and Environmental Quality*, Third Edition.; **2005**.

Rajan, S.S.S. Changes in net surface charge of hydrous alumina with phosphate adsorption. *Nature* **1976**; 262(5563):45-46.

Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Llewellyn, P.; Maurin, G.; Sing, K.S.W. *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*. 2^a ed. Oxford: Academic Press; **2014**.

Sample, E.C.; Soper, R.J.; Racz, G.J. *Reactions of Phosphate Fertilizers in Soils. The Role of Phosphorus in Agriculture* Madison, WI: American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, Soil Sci Soc of Am; **1980**. p. 263-310.

Sharpley, A.; Tunney, H. Phosphorus Research Strategies to Meet Agricultural and Environmental Challenges of the 21st Century. *J Environ Qual* **2000**; 29(1):176-181.

Smil, V. Phosphorus: Global Transfers. Encyclopedia of Global Environmental Change **2002**; 3(Causes and consequences of global environmental change):536-542.

Smith, V.H.; Tilman, G.D.; Nekola, J.C. Eutrophication: impacts of excess nutrient inputs on freshwater, marine, and terrestrial ecosystems. Environ Pollution **1999**; 100(1-3):179-196.

Snars, K.; Gilkes, R.J. Evaluation of bauxite residues (red muds) of different origins for environmental applications. Appl Clay Sci **2009**; 46(1):13-20.

Somasundaran, P. Thermodynamics of adsorption of surfactants at solid-liquid interface. Pure and applied chem **1998**; 70(3):621-626.

Sousa, A.F.D.; de Sousa, A.; Braga, T.; Gomes, E.C.C.; Valentini, A.; Longhinotti, E. Adsorption of phosphate using mesoporous spheres containing iron and aluminum oxide. Chem Eng J **2012**; 210:143-149.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 4500-P E. . 17 ed. ed.: American Public Health Association; American Water Works Association; Water Environment Federation; **1999**.

Tiessen, H (ed.). *Phosphorous in the global environment: Transfers, Cycles and Management.* Chichester: John Wiley & Sons Ltd, **1995**.

Turiel, E.; Perez Conde, C.; Martin Esteban, A. Assessment of the cross-reactivity and binding sites characterisation of a propazine-imprinted polymer using the Langmuir-Freundlich isotherm. Analyst **2003**; 128(2):137-141.

Vadi, M.; Namavar, V. Comparative of Isotherms Adsorption Methyl Orange and Phenolphthalein by Multi-wall Carbon Nanotube and Activated Carbon with Models Freundlich, Temkin and Langmuir. *Oriental J Chem* **2013**; 29(2):419-425.

Valsami-Jones, E (ed.). *Phosphorus in Environmental Technology: Principles and Applications*. Londres: IWA Publishing, **2004**.

Violante, A.; Cozzolino, V.; Perelomov, L.; Caporale, A.G.; Pigna, M. Mobility and bioavailability of heavy metals and metalloids in soil environments. *J of soil sci and plant nutrition* **2010**; 10(3):268-292.

Wu, D.; Zhang, B.; Li, C.; Zhang, Z.; Kong, H. Simultaneous removal of ammonium and phosphate by zeolite synthesized from fly ash as influenced by salt treatment. *J Colloid Interface Sci* **2006**; 304(2):300-306.

Yan, L.; Xu, Y.; Yu, H.; Xin, X.; Wei, Q.; Du, B. Adsorption of phosphate from aqueous solution by hydroxy-aluminum, hydroxy-iron and hydroxy-iron–aluminum pillared bentonites. *J Hazard Mater* **2010**; 179(1-3):244-250.

Yang, Y.; Zhao, Y.Q.; Kearney, P. Influence of ageing on the structure and phosphate adsorption capacity of dewatered alum sludge. *Chem Eng J* **2008**; 145(2):276-284.

Ye, H.; Chen, F.; Sheng, Y.; Sheng, G.; Fu, J. Adsorption of phosphate from aqueous solution onto modified palygorskites. *Sep and pur technol* **2006**; 50(3):283-290.

Yue, Q.; Zhao, Y.; Li, Q.; Li, W.; Gao, B.; Han, S. *et al.* Research on the characteristics of red mud granular adsorbents (RMGA) for phosphate removal. *J Hazard Mater* **2010** 4/15;176(1–3):741-748.

Zeng, L.; Li, X.; Liu, J. Adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions using iron oxide tailings. *Water Res.*, **2004**, 38 pp. 1318–1326

Zhang, L.; Zhou, Q.; Liu, J.; Chang, N.; Wan, L.; Chen, J. Phosphate adsorption on lanthanum hydroxide-doped activated carbon fiber. *Chem Eng J* **2012**; 185-186:160-167.

Zhu, Y.; Shimizu, T.; Kitajima, T.; Morisato, K.; Moitra, N.; Brun, N. *et al.* Synthesis of robust hierarchically porous zirconium phosphate monolith for efficient ion adsorption. *New J of chem* **2015**; 39(4):2444-2450.