Artículos: Ingeniería Metalurgica

# Acondicionamiento de la zeolita clinoptilolita para la adsorción de aniones fosfato

Conditioning of clinoptilolite zeolite for adsortion of phosphate anions

Nelson Juvenal Tapia Huanambal<sup>1,a</sup>, Marta Margot Bravo Ayala<sup>2,b</sup>, Rosa Laura Lengua Calle<sup>2,c</sup>, Elvira Ydelia Becerra Vásquez<sup>2,d</sup>, Xibelli Astrid Vegas Saavedra<sup>1,e</sup>, Neptali Ale Borja<sup>2,f</sup>

Recibido: 16/08/2023 - Aprobado: 23/10/2023 - Publicado: 15/12/2023

#### RESUMEN

Las zeolitas tienen carga negativa en su superficie, atraen preferencialmente a cationes y escasamente a aniones como  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$  y  $PO_4^-$ , que son componentes de los fertilizantes. Para modificar las características superficiales de la zeolita natural tipo clinoptilolita, tamizada en malla 14, se lavó varias veces con agua destilada, se secó y se colocó en la suspensión coloidal de hidróxido férrico Fe (OH)<sub>3</sub> durante 24 h. La zeolita se filtró, lavó con agua destilada y secó a 60°C durante 2 h. Para evaluar la capacidad de adsorción de la zeolita natural y modificada, se determinó la isoterma de adsorción a diferentes concentraciones de fosfato.

La evaluación de la concentración de fosfato antes y después del proceso de adsorción, se determinó por espectrofotometría, método que se basa en la formación del complejo azul de fosfomolibdato de amonio ( $\lambda_{max}$ =650nm), por reacción de una solución reductora de molibdato de amonio y ácido ascórbico. La isoterma de adsorción se describe por el modelo de Langmuir, determinándose que las máximas capacidades de adsorción de las zeolitas natural y modificada son  $q_{max(natural)}$ =0,047mg/g y  $q_{max(modificada)}$ =0,24mg/g, respectivamente. Observándose que la capacidad de adsorción de la zeolita modificada se incrementó 5 veces.

Palabras claves: Zeolita; clinoptilolita; hidróxido férrico; adsorción de fosfato; isoterma de adsorción de Langmuir.

#### **ABSTRACT**

Zeolites have a negative charge on their surface; preferentially attract cations and scarcely anions such as  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$  and  $PO_4^{3-}$  which are components of fertilizers. To modify the surface characteristics of the natural clinoptilolite type zeolite, sieved on 14 mesh, it was washed several times with distilled water, dried and placed in colloidal suspension of ferric hydroxide Fe(OH)<sub>3</sub> for 24h. The zeolite was washed with distilled water and then it dried at 60°C for 2h. To evaluate the adsorption capacity of natural and modified zeolite, the adsorption isotherm was determined at different phosphate concentrations.

The evaluation of the phosphate concentration before and after the adsorption process was determined by spectrophotometry, a method that is based on the formation of the blue ammonium phosphomolybdate complex ( $\lambda_{\text{max}}$ =650nm), by reaction of a reducing solution of ammonium molybdate and ascorbic acid. The adsorption isotherm is described by the Langmuir model, determining that the maximum adsorption capacities of natural and modified zeolites are  $q_{\text{max(natural)}}$ =0,047mg/g and  $q_{\text{max(modificade)}}$ =0,24mg/g respectively. It was observed that the adsorption capacity of the modified zeolite increased 5 times.

Keywords: Zeolite; clinoptilolite; ferric hydroxide; phosphate adsorption; Langmuir adsorption isotherm.

- 1. Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Facultad de Química e Ingeniería Química, Departamento. Academico Fisicoquímica. Lima. Perú.
- 2. Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Facultad de Química e Ingeniería Química, Departamento. Academico Química Analítica e Instrumental Lima. Perú.
- a. Autor para correspondencia: <a href="mailto:ntapiah@unmsm.edu.p">ntapiah@unmsm.edu.p</a> ORCID: <a href="https://orcid.org/0000-0002-0539-7794">https://orcid.org/0000-0002-0539-7794</a>
- b. E-mail: <a href="mailto:mbravoa@unmsm.edu.pe">mbravoa@unmsm.edu.pe</a> ORCID: <a href="https://orcid.org/0000-0001-9205-0790">https://orcid.org/0000-0001-9205-0790</a>
- c. E-mail: <a href="mailto:rlenguac@unmsm.edu.pe">rlenguac@unmsm.edu.pe</a> -ORCID: <a href="https://orcid.org/0000-0003-0915-7525">https://orcid.org/0000-0003-0915-7525</a>
- d. E-mail: ebecerrav@unmsm.edu.pe ORCID: https://orcid.org/0000-0001-8273-3539
- e. E-mail: xibelli.vegas@unmsm.edu.pe ORCID: https://orcid.org/0009-0002-2332-721X
- f. E-mail: naleb@unmsm.edu.pe -ORCID: https://orcid.org/0000-0003-2813-4126

© Los autores. Este artículo es publicado por la Revista del Instituto de investigación de la Facultad de minas, metalurgia y ciencias geográficas de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Este es un artículo de acceso abierto, distribuido bajo los términos de la licencia Creative Commons Atribución 4.0 Internacional (CC BY 4.0) [https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.es] que permite el uso, distribución y reproducción en cualquier medio, siempre que la obra original sea debidamente citada de su fuente original. Para mas información, por favor póngase en contacto con iigeo@unmsm.edu.pe

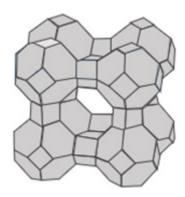
### I. INTRODUCCIÓN

Las zeolitas son aluminosilicatos hidratados, que se caracterizan por redes tridimensionales tetraédricas de  $SiO_4$  y  $AlO^{3+}$ , unidos mediante átomos de oxígeno compartidos, (Figura 1). La sustitución parcial de  $Si^{4+}$  por  $Al^{3+}$  en la estructura de las zeolitas da lugar a un exceso de carga negativa, la cual se compensa con cationes alcalinos y alcalino térreos. Estos cationes se pueden intercambiar con cationes que se encuentran en una solución acuosa a través del proceso de intercambio iónico. La fórmula general de las zeolitas (Resháková et al., 2004) se puede representar como:

$$M_{m/z}$$
 [mAlO<sub>2</sub> nSiO<sub>2</sub>] . qH<sub>2</sub>O

Donde  $M_{m/z}$  representa al catión que se intercambia,  $[mAlO_2 \cdot nSiO_2]$  representa al centro aniónico o macroanión y  $qH_2O$  representa a las moléculas de agua adsorbidas en los poros de la zeolita.

Figura 1
Estructura de zeolita



Las zeolitas naturales son fertilizantes minerales, que facilitan el aumento del rendimiento de los cultivos agrícolas hasta en un 50%. De las investigaciones y aplicaciones de las zeolitas naturales en la agricultura (Kulasekaran et al. 2011; Eprikashvili et al. 2016) se pueden resaltar las siguientes cualidades:

- a. Mantiene la humedad en el suelo y suministran agua a las plantas en forma gradual y continuamente.
- b. Son fertilizantes de liberación controlada (FLC), porque liberan lentamente a los micronutrientes y macronutrientes atrapados en su estructura porosa, permitiendo que las plantas dispongan de ellos durante su desarrollo.
- c. Las zeolitas mejoran la estructura de los suelos, acumulan y regulan los nutrientes de los suelos de cultivo.

Sin embargo, las zeolitas naturales generalmente tienen baja afinidad para la adsorción de aniones (nitrato, nitrito y fosfato) a partir de soluciones acuosas, debido a la carga negativa de su estructura superficial (Guaya et al. 2016; Li 2003; Zhan et al. 2017).

Por esta razón es necesario modificar sus características superficiales mediante la adherencia en su superficie de sustancias orgánicas e inorgánicas o a través de técnicas de impregnación. Para la adsorción del anión nitrito (Liu et al. 2017), se reporta la modificación de la zeolita clinoptilolita con ácido, base, tensioactivos orgánicos, calcinación y ultrasonido, obteniéndose un buen resultado para el caso de la zeolita tratada con una solución 0,75 M de ácido sulfúrico durante 12 h, que conduce a un aumento de la capacidad de adsorción de nitrito en 7 veces más que la zeolita no modificada.

Este resultado es importante también para estudiar la adsorción de los iones nitrato y fosfato. Se reporta (Tsintskaladze et al. 2017), la introducción del fertilizante nitrato de amonio en la estructura superficial de la zeolita mediante el método de fusión del fertilizante a altas temperaturas mezclada con nanopartículas de zeolita, tipo clinoptilolita. Este nuevo fertilizante fue probado en el cultivo de maíz, dando como resultado un aumento de 18,9% de producción por hectárea. Se ha propuesto un método de enriquecer la zeolita con fosfato de amonio (Tsintskaladze et al. 2016), mediante la fusión de dihidrofosfato de amonio en una mezcla de clinoptilolita con dihidrofosfato de amonio en la relación de 1:1 a la temperatura de 250°C durante 25 h. Se determinó, que a esta temperatura las moléculas del agua y los cationes son desplazados por las moléculas de dihidrofosfato de amonio, de esta manera se ha obtenido un fertilizante de liberación controlada para los iones fosfato y amonio.

En el presente trabajo, se reporta la modificación de las características superficiales de la clinoptilolita mediante la introducción de partículas coloidales de carga positiva de hidróxido férrico a la estructura superficial de la clinoptilolita. Esta zeolita modificada se ha utilizado para el estudio de la adsorción de los iones fosfato. De los datos experimentales obtenidos se deduce que la adsorción aumenta 5 veces más en relación con la zeolita no modificada.

### II. MATERIALES Y MÉTODOS

En esta investigación se utilizó el Espectrofotómetro UV-Visible Shimadzu 1700 y la zeolita clinoptilolita tamizada malla 14 (Compañía Zeofish - Lima); reactivos HCl 0,1N, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O24, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>, FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O (Merck).

## 2.1 Obtención del sistema coloidal de hidróxido férrico

En una fiola de 25 mL se preparó una solución sobre saturada de cloruro férrico FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O. De esta solución con ayuda de una pipeta se extrae 5 mL y se agrega 20 gotas a un vaso de 1 L, que contenía 600 mL de agua destilada a la temperatura de 70°C mediante agitación constante (Hui-Long et al. 2011), formándose el sistema coloidal de hidróxido férrico de color rojo intenso, el tamaño de las partículas coloidales de carga positiva puede variar de 20 a 100 nm. La reacción química que da lugar a la formación de la partícula coloidal de hidróxido férrico es:

$$FeCl_3 + 3H_2OFe \rightarrow (OH)_3 \downarrow + 3HCl$$
 (1)

En este caso, la formación de la doble capa eléctrica alrededor de la partícula coloidal, que da estabilidad al sistema coloidal, se propone que se debe al compuesto , que se obtiene debido a la reacción de hidrólisis incompleta

$$FeCl_3 + H_2O \rightarrow FeOCl + 2HCl$$
 (2)

Este compuesto posteriormente sufre una disociación, que da lugar a la formación de los iones que forman la doble capa eléctrica:

$$FeOCl \Leftrightarrow FeO^+ + Cl^-$$
 (3)

De esta manera la estructura completa de la partícula coloidal con su doble capa eléctrica es:

$$[nFe(OH)_3. mFeO^+ (m-x) Cl^-]^+ xCl^-$$

Donde  $nFe(OH)_3$  representa al núcleo de la partícula coloidal,  $FeO^+$  representa al ion potencial determinante (carga positiva de la partícula coloidal), que se encuentra fuertemente adherido a la superficie de la partícula coloidal y  $Cl^-$  representa al ion contrario, que tiene gran movilidad (puede entrar y salir de la doble capa eléctrica).

#### Acondicionamiento de la zeolita

Treinta gramos de zeolita clinoptilolita se lavó varias veces con agua destilada con la finalidad de eliminar partículas muy pequeñas y contaminantes, se filtró y secó en una estufa a temperatura de 60°C durante 1h. En seguida, la zeolita se lavó con una solución 0,1N de ácido clorhídrico y después con agua destilada, se filtró y secó a 60°C durante 1h. La zeolita seca se transfirió a un vaso de 1L, que contenía 600 mL del sistema coloidal de hidróxido férrico y se dejó durante 12 h en agitación constante. Después la zeolita se separó del sistema coloidal, se secó a 60°C durante 2 h y se guardó en un frasco cerrado herméticamente para los siguientes experimentos.

Método espectrofotométrico del fosfomolibdato de amonio para determinar la concentración de iones fosfato

Este método (Murillo 2016) consiste en preparar primero una solución reductora mediante la mezcla de soluciones de molibdato de amonio y ácido ascórbico en medio ácido. Esta solución se agrega a una solución que contiene iones fosfato, lo cual dará lugar a la formación del complejo azul de fosfomolibdato de amonio, la concentración de este complejo se puede determinar por método espectrofotométrico. La reacción química es:

$$\begin{array}{c} 12[(NH_4)_6\ Mo_7O_{24}.4H_2O] + C_6H_8O_6 + 7H_3\ PO_4\ ^{\mathrm{H_2SO_4}}\\ 7[NH_4)_3(PO_4)(MoO_3)_{12}] + C_6H_6O_6 + 51NH_4^+ + 51OH^- + \\ 33H_2O + H_2 \end{array}$$

Donde  $(NH_4)_3$   $(PO_4)$   $(MoO_3)_{12}$  es el complejo azul de fosfomolibdato de amonio.

#### Preparación de solución reductora

Comprende las siguientes etapas: a) En una fiola de 200 mL, se disolvió 0,6252 g de molibdato de amonio en 100 mL de agua destilada, que equivale a una concentración de 2,53x10<sup>-3</sup>M b) A la solución obtenida, se agregó mediante

agitación constante 0,8448 g de ácido ascórbico y 8,8 mL de ácido sulfúrico concentrado, en seguida se adicionó agua destilada hasta alcanzar los 200 mL.

## Preparación de la solución patrón 100 ppm de KH2PO4

Se pesó 0,04387g de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> y se transfirió a una fiola de 100 mL, se adicionó lentamente agua destilada hasta obtener una solución homogénea y se aforó a 100 mL con agua destilada. A partir de esta solución patrón, se prepararon en fiolas de 100 mL soluciones de 10 ppm y de 1ppm de PO <sup>-3</sup><sub>4</sub>.

# Determinación de la longitud de onda máxima de absorción del complejo azul de fosfomolibdato de amonio y curva de calibración (Murillo, 2016)

A partir de la solución de 1 ppm de *PO*  $_4^{3-}$  en una fiola de 50 mL, se preparó una solución de 0,4 ppm de *PO*  $_4^{3-}$  De esta solución, se transfirió 20 mL a una fiola de 50 mL, agregando en seguida 20 mL de la solución reductora y se enrasó con agua destilada. La fiola se colocó en baño maría a la temperatura de 40 °C durante 4 minutos, con la finalidad de lograr la formación del complejo azul de fosfomolibdato de amonio. De esta solución se transfirió 5 mL a la cubeta de cuarzo del espectrofotómetro y se procedió a determinar la longitud de onda de máxima absorción dentro del intervalo de 530 nm a 750 nm. El resultado se presenta en la Figura 2, donde se muestra la gráfica absorbancia versus longitud de onda, de esta gráfica se estableció que la longitud de onda correspondiente a la máxima absorbancia del complejo es 650 nm.

Para construir la curva de calibración (Dosal et al. 2008), a partir de la solución de 1 ppm de *PO*  $_4^{3-}$  se preparó soluciones de 0,4; 0,2; 0,1 ppm de *PO*  $_4^{3-}$  en fiolas de 50 mL. De estas soluciones se extrajeron 20 mL, que se colocaron en fiolas de 50 mL, a cada solución se le adiciona 20 mL de solución reductora, se enrasó con agua destilada y se colocaron en baño maría durante 4 minutos. En el espectrofotómetro a 650 nm se realizan las lecturas de cada solución y se obtienen las absorbancias correspondientes, como blanco se utilizó agua destilada. Los datos experimentales obtenidos se muestran en la Figura 3.

## Determinación de la isoterma de adsorción del ion fosfato por la zeolita modificada y sin modificar

El procedimiento que se siguió para determinar las isotermas de adsorción de ambos tipos de zeolita es similar. A partir de *PO* <sup>3-</sup><sub>4</sub> una solución patrón de 100 ppm se prepararon soluciones de 10, 8, 6, 4 y 2 ppm de *PO* <sup>3-</sup><sub>4</sub> en fiolas de 100 mL. De cada solución se extrajo 30 mL y se colocaron en envases de polietileno en el orden indicado, en seguida a cada envase se agregó 0,5 g de zeolita. Los envases se cerraron herméticamente y se colocaron en un agitador orbital a 250 rpm durante 4h. Después del proceso de adsorción, se filtraron y extrajeron 5 mL de cada envase y se colocaron en fiolas de 50 mL. Luego a cada fiola se añadió 20 mL de la solución reductora y se enrasó con agua destilada. Las fiolas se colocaron en baño maría a la temperatura de 40°C durante 4 minutos, con la finalidad que se forme el complejo azul de fosfomolibdato

Tapia et al.

de amonio. Se realizaron lecturas de cada solución en el espectrofotómetro obteniéndose las absorbancias correspondientes. Los resultados del proceso de adsorción para la zeolita modificada y no modificada se muestran las tablas 3 y 5 además en las figuras 4 y 5.

#### Tratamiento de los datos experimentales

Para determinar la cantidad de iones adsorbidos q, se utiliza la ecuación:

$$q = \frac{\left(C_i - C_f\right) \times V}{m} \tag{1}$$

Donde  $C_i$  es la concentración inicial, antes del proceso de adsorción,  $C_f$  es la concentración después del proceso de adsorción, V es el volumen de la solución y m es la masa del adsorbente.

Para determinar la cantidad máxima de iones fosfato  $q_{max}$  retenida por un gramo de adsorbente, se utilizó la ecuación lineal de la isoterma de adsorción de Langmuir:

$$\frac{C_f}{q} = \frac{1}{K \cdot q_{\text{max}}} + \frac{C_f}{q_{\text{max}}}$$
(2)

Donde, K es la constante de equilibrio de adsorción y es la máxima cantidad de adsorbato retenida por un gramo de adsorbente.

#### III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 Determinación de la longitud de onda máxima de absorción del complejo azul de fosfomolibdato de amonio y curva de calibración

La técnica de análisis más utilizada para determinar la concentración de los iones fosfato en solución, es la espectrofotometría UV-Visible. Por esta razón y de acuerdo con el método propuesto en el presente trabajo, se utilizó una solución 0,4 ppm de fosfato para determinar la

longitud de onda máxima de absorbancia del complejo azul de fosfomolibdato de amonio, el resultado se muestra en la Figura 2, determinándose que  $\lambda = 650 \ nm$ . Esta longitud de onda se utilizó para construir la curva de calibración, así como en las siguientes etapas de la presente investigación.

Para construir la curva de calibración de patrones de fosfato, se prepararon soluciones de: 1 ppm; 0,4 ppm; 0,2 ppm; 0,1 ppm de  $PO_4^{3-}$ , las cuales reaccionan con la solución reductora formando el complejo fosfomolibdato de amonio de color azul. Se escogieron diluciones menores a 1 ppm, ya que según la literatura la curva de calibración pierde su linealidad a concentraciones mayores a 1ppm. La medición de las absorbancias de estas soluciones realizadas en el espectrofotómetro a  $\lambda = 650$  nm, se muestran en la Tabla 1. En la Figura 3, se muestra la gráfica lineal de la absorbancia versus la concentración a base del método de regresión lineal (mínimos cuadrados).

De la gráfica que se muestra en la Figura 3, se deduce que la curva de calibración obtenida dentro del intervalo de concentraciones del ion fosfato es lineal y aceptable, debido al coeficiente de correlación  $R^2 = 0,998$ . Esta curva de calibración se utilizó para determinar la concentración de los iones fosfato antes y después del proceso de adsorción por la zeolita.

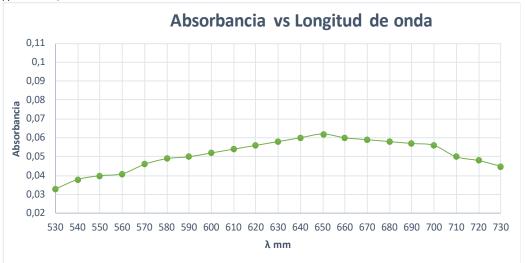
## 3.2 Isoterma de adsorción de iones fosfato por zeolita sin modificar

Para determinar la capacidad de adsorción de la zeolita no modificada, se tomaron 30 mL de soluciones de 10 ppm, 8 ppm, 6 ppm, 4 ppm y 2 ppm, las cuales se pusieron en contacto con 0,5g de adsorbente.

Después del proceso de adsorción de estas soluciones se tomaron 5 mL, a las que se agregaron 20 mL de la solución reductora y se enrasó a 50 mL, este proceso equivale a diluir la solución en 10 veces. Por esta razón, para obtener la concentración final, se multiplica la concentración obtenida de la medición experimental por 10, los resultados se muestran en las tablas 2 y 3.

Figura 2

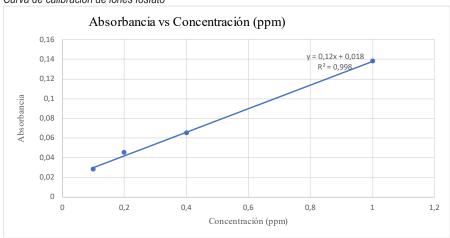
Determinación de la longitud de onda máxima. Absorbancia versus la longitud de onda para una concentración de 0,4 ppm de PO 4<sup>3-</sup>



**Tabla 1**Absorbancias de fosfatos para la curva de calibrado

ppm PO $_4^3$	λnm	Absorbancia
0,1	650	0,028
0,2	650	0,045
0,4	650	0,065
1,0	650	0,138

Figura 3
Curva de calibración de iones fosfato



**Tabla 2**Absorbancias con zeolita natural sin acondicionar

	y = 0,12x + 0,018	Concentración real de la solución final	
Absorbancia	PO <sup>3-</sup> (ppm)	PO <sub>4</sub> (ppm)*10	
0,034	0,132	1,32	
0,069	0,325	3,25	
0,082	0,532	5,32	
0,104	0,715	7,15	
0,129	0,926	9,26	

En la Tabla 2, en la primera fila se tiene la ecuación correspondiente a la curva de calibración donde y representa la absorbancia que se mide experimentalmente y x es la concentración de iones fosfato en ppm, que se debe calcular. Como ejemplo de aplicación, entonces el valor de x (ppm de  $PO_4^{3-}$ ) será:

$$0.034 = 0.12 \text{ x} + 0.018$$
  
 $x = 0.034 - 0.018 = 0.132$   
 $0.12$ 

Como se ha diluido 10 veces, la concentración final de iones fosfato, será:  $0.132 \times 10 = 132$ .

En la tabla 3,  $C_i y C_f$  representan a las concentraciones de fosfato antes y después del proceso de adsorción, q (mg/g) es la cantidad de iones fosfato adsorbidos por gramo de adsorbente, que se determinó de acuerdo con la ecuación (1). Para determinar la máxima capacidad de adsorción de

iones fosfato por la zeolita no acondicionada, se utilizó la ecuación lineal de Langmuir (2), el resultado se muestra en la Figura 4.

De la comparación de la ecuación lineal de Langmuir (2) con la ecuación que se ha obtenido a base de los datos experimentales, Figura 4, se tiene:

$$\frac{C_f}{q} = \frac{1}{K \cdot q_{\text{max}}} + \frac{C_f}{q_{\text{max}}}$$

$$y = 4,6093 + 21,318 x$$

$$\frac{1}{q_{\text{max}}} = 21,318 \rightarrow q_{\text{max}} = 0,047$$

$$\frac{1}{K \cdot q_{\text{max}}} = 4,6093 \rightarrow K = 4,62$$

Γapia *et* al. 5

Por consiguiente, la máxima capacidad de adsorción de iones fosfato por la zeolita no acondicionada es  $q_{max}$  = 1,047 mg/g y el valor de la constante K de la ecuación de Langmuir es K= 4,62, la cual indica que hay una baja interacción entre los iones fosfato y los centros de adsorción de la zeolita.

## 3.3 Isoterma de adsorción de la zeolita modificada con partículas coloidales de hidróxido férrico

El procedimiento para obtener la tabla 4, es similar al caso anterior, y representa la absorbancia, x la concentración de iones fosfato, que se calculó de acuerdo con la ecuación y = 0.12x + 0.018 (curva de calibración).

En la Tabla 4, la primera columna tiene los datos de las absorbancias después del proceso de adsorción, en la segunda columna se tiene las concentraciones de iones fosfato en ppm que se determina de acuerdo a la ecuación mencionada anteriormente y la tercera columna es la concentración real de iones fosfato después del proceso de adsorción, para obtener los datos de esta columna, los datos de la segunda columna se multiplican por 10, debido a que la concentración original después del proceso de adsorción se diluyó diez veces con la finalidad de que la concentración de los iones fosfato estén dentro del intervalo de la curva de calibración. Los resultados se muestran en las tablas 4 y 5.

La construcción de esta tabla es similar al caso de la adsorción de fosfato por zeolita no modificada. En la quinta columna se tiene la adsorción de iones fosfato, después del proceso de adsorción q (mg/g) que se determinó de acuerdo con la ecuación (1).

La aplicación del método de regresión lineal de mínimos cuadrados a los datos experimentales de la Tabla 4, de acuerdo con la ecuación lineal de Langmuir (2), se obtiene la expresión:

$$y = 4,4381 + 4,1646x$$

Esta expresión describe la gráfica de versus q. Comparando esta ecuación con la ecuación lineal de Langmuir se tiene:

$$\frac{1}{q_{max}} = 4,1646 \rightarrow q_{max} = 0,24$$

$$\frac{1}{K.\ q_{max}} = 4,1646 \rightarrow q_{max} = 0,24$$

Por consiguiente, la máxima capacidad de adsorción de iones fosfato por la zeolita modificada con partículas coloidales de hidróxido férrico es  $q_{max} = 0.24 \text{ mg/g y}$  la constante de adsorción de Langmuir K=0.94, lo cual indica que hay una buena afinidad de la zeolita modificada por los iones fosfato.

De la comparación de los resultados obtenidos para el caso de la máxima capacidad de adsorción de ambos adsorbentes, se tiene:

$$\underline{q \ max \ (modificada)} = 0,24 \ mg \ / \ g = 5,1$$
 $\underline{q \ max \ (natural)}$ 

Este resultado, demuestra que la capacidad de adsorción de la zeolita modificada se incrementa en 5 veces.

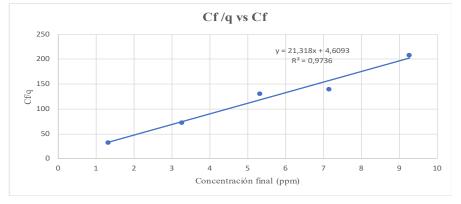
 Tabla 3

 Adsorción de fosfato por zeolita no acondicionada

Ci (ppm)	Cf (ppm)	V (L)	m (g)	q (mg/g)	Cf/q		
2	1,32	0,03	0,51	0,0408	32,3529		
4	3,25	0,03	0,50	0,0450	72,2222		
6	5,32	0,03	0,51	0,0408	130,3922		
8	7,15	0,03	0,51	0,0510	140,1961		
10	9,26	0,03	0,50	0,0444	208,5586		

Figura 4

Ecuación lineal de Langmuir (2). versus la concentración de fosfato después del proceso de adsorción .



#### IV. CONCLUSIONES

Se han modificado las características superficiales de la zeolita de carga negativa a carga positiva mediante la adhesión de partículas coloidales de hidróxido férrico de carga positiva, lo cual permite realizar la adsorción de aniones. Del estudio de la adsorción de los iones fosfato por la zeolita sin modificar y modificada se ha determinado que la máxima capacidad de adsorción es  $q_{max(natural)} = 0.047 mg/g$  y  $q_{max(modificada)} = 0.24 mg/g$ . Este resultado, demuestra que la capacidad de adsorción de la zeolita modificada se incrementa en 5 veces.

#### V. AGRADECIMIENTOS

Los autores reconocen y agradecen al Vicerrectorado de Investigación y Posgrado de la UNMSM por el soporte financiero para la realización de este trabajo de investigación al proyecto C18070641, (2018) "Obtención y caracterización de fertilizantes de liberación controlada a base de zeolita y biopolímeros".

#### VI. REFERENCIAS

- Dosal M.A., Villanueva M. Introducción a la metrología Química: Curvas de calibración en los métodos analíticos. Antología de Química Analítica. (2008) http://depa.fquim.unam.mx/ amyd/archivero/CURVASDECALIBRACION\_23498.pdf
- Eprikashvili L., Zautashvili M., Kordzakhia T., Pirtskhalava N., Dzagania M., Rubashvili I., Tsitsishvili V. (2016). Intensification of bioproductivity of agricultural cultures by adding natural zeolites and brown coals into soils. J. Annals of Agrarian Science, 14, 67-71. https://doi.org/10.1016/j. aasci.2016.05.004
- Guaya D., Valderrama C., Farran A., & Cortina J. (2016). Modification of a natural zeolite with Fe (III) for simultaneous phosphate and ammonium removal from aqueous solutions. J. Chemical Technology and Biotechnology, 91(6), 1737– 1746. https://doi.org/10.1002/j.ctb.4763
- Hui-Long Wang, Jin-Yan Cui, Wen-Feng Jiang. (2011). Synthesis, characterization and flocuculation activity of novel Fe (OH)3-polyacrylamide hybrid polymer. J. Materials Chemistry and Physics, 130, 993-999. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.08.027
- Kulasekaran Ramesh, Dendi Damodar Reddy. (2011). Chapter Four - Zeolites and Their Potential Uses in Agriculture. Advances in Agronomy, 113, 219-24. https://www.cabdirect. org/cabdirect/abstract/20113318804
- Li Z. Use of surfactant modified zeolite as fertilizer carriers to control nitrate release. (2003). J. Microporous and Mesoporous Materials, 61 (1-3), 181- 188. https://doi.org/10.1016/S1387-1811(03)00366-4
- Liu J., Cheng X., Zhang Y., Wang X., Zou Q., Fu L. (2017). Zeolite modification for adsorptive removal of nitrite from aqueous solutions. J. Microporous and Mesoporous Materials 252, 179–187. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.06.029
- Murillo Poma, C. Optimización del método analítico azul de fosfomolibdato de amonio para la determinación de (fósforo) por espectrofotometría ultravioleta-visible. Título académico de licenciatura en química industrial. Universidad

- Mayor de San Andrés; 2016. https://repositorio.umsa.bo/handle/123456789/11665
- Reháková M., Cuvanová S., Dzivák M., Rimár J., & Gaval'Ová Z. (2004). Agricultural and agrochemical uses of natural zeolite of the clinoptilolite type. Current Opinion in Solid State and Materials Science 8(6): 397–404. https://doi.org/10.1016/j.cossms.2005.04.004
- Tsintskaladze G., Eprikashvili L., Urushadze T., Kordzakhia T., Sharashenidze T., Zautashvili M., Burjanadze M. (2016). Nanomodified natural zeolite as fertilizer of prolonged activity. J. Annals of Agrarian Science, 14, 163 168. http://doi.org/10.1016/j.aasci.2016.05.013
- Tsintskaladze G., Eprikashvili L., Mumladze N., Gabunia V., Sharashenidze T., Zautashvili M., Kordzakhia T., Shatakishvili T. (2017). Nitrogenous zeolite nanomaterial and the possibility of its application in agriculture. J. Annals of Agrarian Science 15, 365 369. https://doi.org/10.1016/j. aasci.2017.07.006
- Zhan Y., Zhang H., Lin J., Zhan Z., Gao J. (2017). Role of zeolite's exchangeable cations in phosphate adsorption onto zirconium-modified zeolite. J. Molecular Liquids, 243, 624– 637. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.08.091

#### Contribución de autoría

Conceptualización: Nelson Juvenal Tapia Huanambal: Curación de datos: Nelson Juvenal Tapia Huanambal; Análisis formal: Nelson Juvenal Tapia Huanambal, Marta Margot Bravo Ayala, Rosa Laura Lengua Calle y Xibelli Astrid Vegas Saavedra; Adquisición de fondos: Nelson Juvenal Tapia Huanambal; Investigación: Nelson Juvenal Tapia Huanambal, Marta Margot Bravo Ayala, Rosa Laura Lengua Calle, Elvira Ydelia Becerra Vásquez, Xibelli Astrid Vegas Saavedra, Neptali Ale Borja; Metodología: Nelson Juvenal Tapia Huanambal, Marta Margot Bravo Ayala, Rosa Laura Lengua Calle, Elvira Ydelia Becerra Vásquez, Xibelli Astrid Vegas Saavedra, Neptali Ale Borja; Administración del proyecto: Nelson Juvenal Tapia Huanambal; Recursos: Nelson Juvenal Tapia Huanambal: Supervisión: Nelson Juvenal Tapia Huanambal: Validación: Nelson Juvenal Tapia Huanambal: Visualización: Nelson Juvenal Tapia Huanambal, Marta Margot Bravo Ayala, Rosa Laura Lengua Calle, Elvira Ydelia Becerra Vásquez, Xibelli Astrid Vegas Saavedra, Neptali Ale Borja; Redacción - borrador original: Nelson Juvenal Tapia Huanambal, Marta Margot Bravo Ayala, Rosa Laura Lengua Calle, Elvira Ydelia Becerra Vásquez, Xibelli Astrid Vegas Saavedra, Neptali Ale Borja; Redacción - revisión y edición: Nelson Juvenal Tapia Huanambal, Marta Margot Bravo Ayala, Rosa Laura Lengua Calle, Elvira Ydelia Becerra Vásquez, Xibelli Astrid Vegas Saavedra, Neptali Ale Borja.

#### Conflictos de intereses

Los autores declaran no tener conflictos de intereses

āpia et al. **7**