



FACULTAD DE CIENCIAS AMBIENTALES

CARRERA PROFESIONAL DE INGENIERÍA AMBIENTAL

**“REMOCIÓN DE FOSFATOS EN AGUAS RESIDUALES
DOMÉSTICAS CON CARBÓN ACTIVADO DE ENDOCARPIO DE
ACEITUNA MODIFICADO CON NANOPARTÍCULAS DE
HIERRO(III)”**

Tesis para optar el título profesional de:

INGENIERO AMBIENTAL

Presentado por:

George Michael Blas Flores (0000-0002-2643-219X)

Asesor:

Elvito Fabián Villegas Silva (0000-0001-9783-1641)

Lima – Perú

2023



ACTA DE SUSTENTACIÓN DE TESIS

Lima, 29 de mayo del 2023.

Los integrantes del Jurado de tesis:

Presidente: Mg. Catherine Mariela Coronado León
Miembro: Mg. Jimmy Castillo Becerra
Miembro: Mg. Sebastián Santayana Vela

Se reúnen para evaluar la tesis titulada:

“REMOCIÓN DE FOSFATOS EN AGUAS RESIDUALES DOMÉSTICAS CON CARBÓN ACTIVADO DE ENDOCARPIO DE ACEITUNA MODIFICADO CON NANOPARTÍCULAS DE HIERRO(III)”

Presentada por la/el estudiante/bachiller:

- **George Michael Blas Flores**

Para optar el Título Profesional de Ingeniero Ambiental

Asesorado por: Dr. Elvito Fabián Villegas Silva

Luego de haber evaluado el informe final de tesis y evaluado el desempeño del estudiante de la carrera de Ingeniería Ambiental en la sustentación, concluyen de manera unánime () por mayoría simple () calificar a:

Tesis: George Michael Blas Flores		Nota (en letras): 18 (DIECIOCHO)	
Aprobado ()	Aprobado - Muy buena (X)	Aprobado Sobresaliente ()	Desaprobado ()

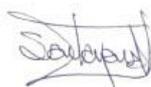
Los miembros del jurado firman en señal de conformidad.



Mg. Catherine Mariela Coronado León
Presidente



Mg. Jimmy Castillo Becerra
Miembro 1



Mg. Sebastián Santayana Vela
Miembro 2



Dr. Elvito Fabián Villegas Silva
Asesor

T // (51) 610 6738
informes@cientifica.edu.pe
cientifica.edu.pe

ANEXO: FORMATO DE DECLARACIÓN DE ORIGINALIDAD DE CONTENIDO DE INFORME FINAL DE TESIS O TRABAJO DE INVESTIGACIÓN

UNIVERSIDAD CIENTÍFICA DEL SUR

DECLARACIÓN DE ORIGINALIDAD DE CONTENIDO DE INFORME FINAL DE TESIS / TRABAJO DE INVESTIGACIÓN¹

Lima, 31 de Mayo del 2023

Señor,
Dr. Carlos Zavalaga Reyes

**Director General de Investigación, Desarrollo e Innovación
Universidad Científica del Sur
Presente. –**

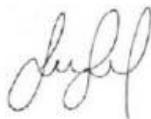
De nuestra consideración,

Yo: **George Michael Blas Flores**; egresado de la carrera de Ingeniería Ambiental de la Universidad Científica del Sur, en conjunto con el asesor de tesis **Elvito Fabian Villegas Silva**, declaramos que este informe final de tesis de investigación titulado: **REMOCIÓN DE FOSFATOS EN AGUAS RESIDUALES DOMÉSTICAS CON CARBÓN ACTIVADO DE ENOCARPIO DE ACEITUNA MODIFICADO CON NANOPARTÍCULAR CON HIERRO(III)**, sustentado para obtener el título/grado de Ingeniero Ambiental es original.

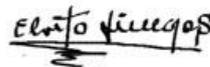
Es decir, no contiene plagio parcial ni total, cuando se utilizó información de fuentes externas se reconoció la autoría mediante la adecuada citación y los resultados obtenidos son producto entero de mi (nuestra) investigación y no han sido falseados ni fabricados. Todo esto en cumplimiento del Código de ética en la investigación, Reglamento del Comité de Integridad Científica, Reglamento de Propiedad Intelectual, Normas y procedimientos de los trabajos de investigación para la obtención de títulos profesionales y grados académicos ², que afirmamos conocer en su totalidad.

Por ello, en caso de identificarse alguna situación de plagio, falsificación o fabricación de resultados, nos allanamos al proceso de investigación que establezca la Universidad y las posibles sanciones que pudieran surgir.

Firmamos en conformidad con lo declarado,



Firma tesista
DNI: 71434142



Firma del asesor de tesis
DNI: 08110040

¹ En conformidad con la Resolución del Consejo Directivo N° 084-2022-SUNEDU/CD

² Los documentos están en: <https://investigacion.cientifica.edu.pe/reglamentos/>

INFORME DE REVISIÓN DE ORIGINALIDAD

Título del documento evaluado. Remoción de fosfatos en aguas residuales domésticas con carbón activado de endocarpio de aceituna modificado con nanopartículas de hierro (III)

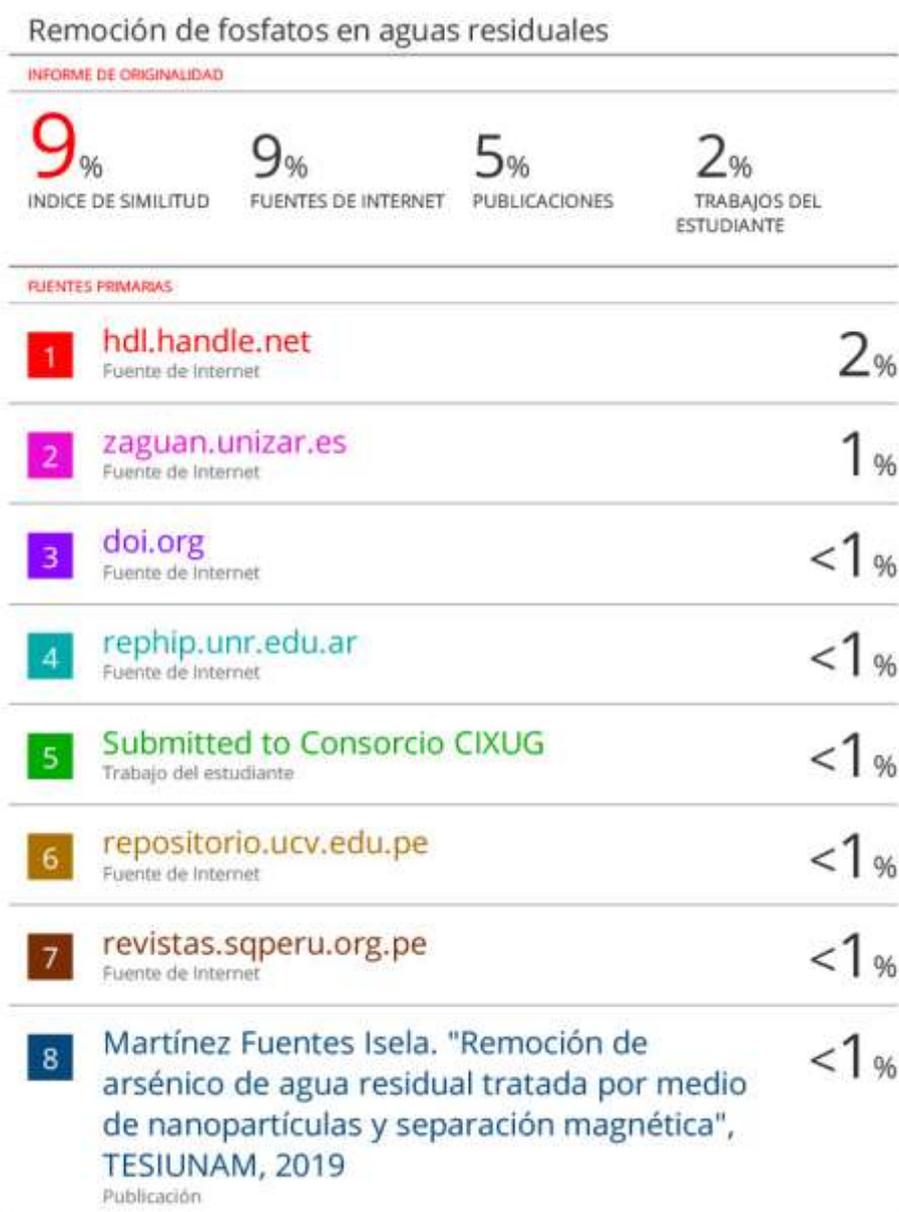
Autores. George Michael Blas Flores.

Mecanismo de revisión de originalidad. Evaluación con Turnitin (ID 2115556765).

Resultado de la evaluación. 9%

Revisado por. Helbert Rubén Borja García.

Comentarios sobre la revisión. Filtros usados: excluir fuentes de menos de 12 palabras.



DEDICATORIA

Esta investigación está dedicada a mi familia, en especial a mi padre quien fue de gran apoyo durante todo el proceso, a mi madre que desde el paraíso fue mi soporte para continuar, cuando parecía que me rendiría, a mi hermano quien me apoyo en la elaboración de los ensayos y a mi enamorada quien me alentó hasta conseguir mis metas.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Dr. Elvito Fabian Villegas Silva, asesor de la presente investigación, por sus comentarios y recomendaciones para concluir exitosamente el desarrollo de esta tesis.

De igual manera mis agradecimientos a la Universidad Científica del Sur y a los técnicos encargados por facilitarme el uso de los equipos e instalaciones de los laboratorios.

INDICE GENERAL

I.	PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	16
II.	MARCO TEÓRICO.....	19
1.	Antecedentes	19
2.	Fósforo	22
2.1.	Características del fósforo.....	22
2.2.	Clasificación del fósforo (P) en ecosistemas hídricos.....	23
2.3.	Fosfatos en aguas residuales domésticas	25
3.	Técnicas para remover fosfato de las aguas residuales domésticas.....	27
3.1.	Precipitación química	27
3.2.	Métodos biológicos	28
3.3.	Ventajas y desventajas	28
4.	Adsorción	28
4.1.	Modelo Cinético	30
4.2.	Modelo de Isotermas	31
4.3.	Rendimiento en la adsorción como fenómeno de superficie	34
4.4.	Lecho fijo	34
5.	Carbón activado	37
6.	Precusores del carbón activado.....	37
7.	Activación del carbón activado	40
7.1.	Activación física	40
7.2.	Activación química	40
7.3.	Activación físico-química.....	40
8.	Propiedades físico-químicas del carbón activado	41
8.1.	Humedad	42
8.2.	Materia volátil	42
8.3.	Ceniza	42
8.4.	Carbono fijo.....	42
8.5.	Acidez de superficie (pH).....	43
8.6.	Porosidad.....	43
8.7.	Grupos funcionales.....	43
9.	Modificación del carbón activado	44
III.	OBJETIVOS	46
10.	Objetivo general.....	46
11.	Objetivos específicos.....	46

IV.	METODOLOGÍA.....	47
12.	Reactivos, equipos y materiales.....	47
13.	Diseño de investigación.....	47
14.	Variables de estudio.....	48
14.1.	Variable independiente.....	48
14.2.	Variables dependientes.....	48
15.	Lugar de ejecución.....	48
16.	Recolección de precursor lignocelulósico.....	48
17.	Toma de muestra.....	49
19.	Síntesis del adsorbente.....	49
20.	Caracterización del adsorbente.....	50
a.	Rendimiento del material precursor.....	50
b.	Humedad del carbón activado.....	50
c.	Contenido de materia volátil.....	51
d.	Contenido de ceniza y carbono fijo.....	51
e.	Acidez de superficie del carbón activado.....	52
f.	Análisis morfológico.....	53
g.	Efecto de los grupos funcionales.....	53
21.	Ensayo en lotes (<i>batch</i>).....	54
a.	Identificación del pH óptimo de adsorción.....	54
b.	Determinación de la cinética y la isoterma de adsorción.....	54
22.	Ensayo a escala laboratorio.....	55
23.	Ciclo de adsorción-desorción.....	56
24.	Método analítico.....	56
25.	Análisis estadístico.....	58
V.	RESULTADOS.....	59
26.	Características de los adsorbentes.....	59
27.	Análisis SEM.....	60
28.	Análisis FTIR del adsorbente.....	61
29.	pH óptimo de adsorción.....	62
30.	Modelo cinético.....	64
a.	Modelo de Isotermas.....	68
31.	Ensayo a escala laboratorio (lecho fijo).....	69
32.	Ensayos de ciclos adsorción-desorción.....	72
VI.	DISCUSIÓN.....	75

VII.	CONCLUSION	93
VIII.	RECOMENDACION	94
IX.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	95
X.	ABREVIATURAS	122
XI.	ANEXOS	123

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama del sistema fósforo-agua, [P] = 0.001 M.....	24
Figura 2. Ciclo de transferencia del fósforo en ecosistemas hídricos.....	24
Figura 3. Mecanismos para remover fosfatos en disoluciones acuosas.....	27
Figura 4. Isoterma de Langmuir no linealizada	33
Figura 5. Diferencia grafica entre las Isotermas de Freundlich y Langmuir.....	33
Figura 6. Curva de saturación-avance de C/C ₀ frente al tiempo.....	35
Figura 7. Estructura interna de la aceituna.....	39
Figura 8. Producción nacional de aceituna (2012 – 2019 años).	39
Figura 9. Análisis de espectro electromagnético	57
Figura 10. Curva de calibración	57
Figura 11. Análisis SEM.....	61
Figura 12. Análisis FTIR del CA-Fe	62
Figura 13. Efecto del pH inicial de la disolución en la remoción de fosfato	64
Figura 14. Cinética de adsorción en relación a la remoción de fosfato en distintas concentraciones iniciales de PO ₄ ⁻³ (%)	65
Figura 15. Cinética de adsorción en relación a la concentración final de fosfato en la disolución fosfato en distintas concentraciones iniciales de PO ₄ ⁻³	66
Figura 16. Cinética de adsorción en relación a la capacidad de adsorción del CA-Fe en distintas con concentraciones iniciales de PO ₄ ⁻³	66
Figura 17. Modelo no linealizado de la isoterma de adsorción de fosfato.....	68
Figura 18. Modelo linealizado de la isoterma de Langmuir en la adsorción de fosfatos	69
Figura 19. Modelo linealizado de la isoterma de Freundlich en la adsorción de fosfatos	70
Figura 20. Curva de ruptura-efecto del tamaño del lecho fijo relleno de CA-Fe en la adsorción de fosfatos presentes en aguas residuales domésticas	71

Figura 21. Análisis de subconjuntos en la remoción de PO_4^{-3} en muestras de ARD en distintos ciclos de adsorción- desorción	73
Figura 22. Adsorción y desorción de PO_4^{-3} en muestras de ARD en distintos ciclos de uso del CA-Fe.....	74
Figura 23. Especificación de los iones ortofosfato (fosfato) de acuerdo al pH.	82
Figura 24. Propuesta del mecanismo de adsorción de fosfatos en CA-Fe.....	84
Figura 25. Diagrama de medias en el ensayo de identificación del pH óptimo.....	135
Figura 26. Diagrama de medias en los ensayos de ciclos de adsorción-desorción	137

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.	Propiedades químicas del fósforo.....	23
Tabla 2.	Parámetros permisibles para efluentes de PTAR.....	26
Tabla 3.	Parámetros considerados en el D.S N° 010-2019 -VMA.....	26
Tabla 4.	Reacciones comunes en el proceso de precipitación química.....	28
Tabla 5.	Métodos de precipitado químico y biológico	29
Tabla 6.	Mecanismos de adsorción física y química	29
Tabla 7.	Tipos de isotermas de adsorción según IUPAC.....	32
Tabla 8.	Clasificación del carbón activado según su porosidad.....	37
Tabla 9.	Clasificación Taxonómica del olivo.....	38
Tabla 10.	Procesos de activación física y química	41
Tabla 11.	Estructura de grupos funcionales en carbones activos de acuerdo a su número de onda.....	44
Tabla 12.	Modificación de adsorbentes mediante impregnación de compuestos químicos para mejorar la remoción de fosfatos	45
Tabla 13.	Coordenadas de los puntos de muestreo	49
Tabla 14.	Determinación del rendimiento del endocarpio de aceituna como material precursor	59
Tabla 15.	Propiedades físico-químicos del adsorbente no modificado (CA) y modificado (CA-Fe).....	60
Tabla 16.	Remoción de fosfato en relación al pH inicial de la disolución.....	63
Tabla 17.	Modelo de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y coeficientes de correlación.....	67
Tabla 18.	Isoterma de Langmuir, Freundlich y constantes del modelo para la adsorción de $(PO_4)^{-3}$ en CA-Fe.....	69
Tabla 19.	Parámetros de los modelos de Thomas, Adams-Bohart y Yoon-Nelson en diferentes alturas de la columna relleno de CA-Fe.....	72

Tabla 20.	Proceso de saturación del CA-Fe.....	73
Tabla 21.	Rendimiento de precursores lignocelulósicos en la síntesis del carbón activado	76
Tabla 22.	Asignación de grupos funcionales según los picos obtenidos en el análisis FTIR del CA-Fe.....	81
Tabla 23.	Comparación de la capacidad de adsorción máxima de fosfatos en distintos adsorbentes.....	88
Tabla 24.	Prueba de Shapiro-Wilk para la remoción de PO_4^{-3} en el ensayo de identificación del pH óptimo	133
Tabla 25.	Homocedasticidad para la remoción de PO_4^{-3} en el ensayo de identificación del pH óptimo.....	134
Tabla 26.	ANOVA para la remoción de PO_4^{-3} en el ensayo de identificación del pH óptimo	134
Tabla 27.	Tukey para el pH inicial en la disolución en el ensayo de identificación del pH óptimo	135
Tabla 28.	Prueba de -Wilk para la remoción de PO_4^{-3} en los ensayos de ciclos de adsorción-desorción.....	136
Tabla 29.	Homocedasticidad para la remoción de PO_4^{-3} en los ensayos de ciclos de adsorción-desorción.....	136
Tabla 30.	ANOVA para la remoción de PO_4^{-3} en los ensayos de ciclos de adsorción-desorción.....	136
Tabla 31.	Tukey para el pH inicial en la disolución en los ensayos de ciclos de adsorción-desorción.....	137

ÍNDICE DE ANEXOS

Anexo 1. Resolución directoral académica que aprueba el proyecto de tesis	123
Anexo 2. Constancia del comité de ética	124
Anexo 3. Informe de análisis de Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)	125
Anexo 4. Informe del ensayo de Espectroscopia infrarroja FTIR	126
Anexo 5. Proceso de elaboración del carbón activado (C.A) modificado (CA-Fe)	128
Anexo 6. Determinación de humedad	128
Anexo 7. Determinación del contenido de materia volátil	129
Anexo 8. Determinación del pH de la superficie de los adsorbentes	129
Anexo 9. Determinación del pH óptimo.....	129
Anexo 10. Determinación de la cinética e isoterma de adsorción	129
Anexo 11. Toma de muestras y medición de pH de las aguas servidas.....	130
Anexo 12. Material y/o equipos utilizados en el montaje a escala laboratorio	130
Anexo 13. Vistas de ensayos de ciclos de adsorción-desorción	130
Anexo 14. Vistas de la instalación a escala laboratorio para la remoción de $(PO_4)^{3-}$ en aguas residuales domésticas	131
Anexo 15. Análisis detallado de la humedad (%) en C.A.....	132
Anexo 16. Análisis detallado de la materia volátil (%) en C.A.....	132
Anexo 17. Análisis detallado del contenido de ceniza y carbono fijo (%) en C.A	132
Anexo 18. Análisis detallado de la humedad (%) en CA-Fe.....	132
Anexo 19. Análisis detallado de la materia volátil (%) en CA-Fe.....	133
Anexo 20. Análisis detallado del contenido de ceniza y carbono fijo (%) en CA-Fe ...	133
Anexo 21. Resultado del pH en la superficie de C.A y CA-Fe	133
Anexo 22. Análisis estadístico en el ensayo de identificación del pH óptimo	133
Anexo 23. Análisis estadístico en los ensayos de ciclos de adsorción-desorción	136
Anexo 24. Gráficas linealizadas del modelo cinético de Pseudo Primer Orden	138

Anexo 25. Gráficas linealizadas del modelo cinético de Pseudo Segundo Orden	139
Anexo 26. Gráficas linealizadas del modelo de Thomas	140
Anexo 27. Gráficas linealizadas del modelo de Adams-Bohart.....	142
Anexo 28. Gráficas linealizadas del modelo de Yoon-Nelson	144

RESUMEN

La afinidad electrostática entre el fosfato y hierro(III) en los mecanismos de adsorción es una alternativa más atractiva en la remoción de dicho macronutriente por ser la principal causa de la eutrofización. La investigación desarrollada permitió remover los fosfatos en disoluciones sintéticas y en una muestra real de agua residual doméstica (ARD), sintetizando dos series de adsorbentes: Carbón activado con CaCO_3 (C.A) y carbón activado modificado con nanopartículas de hierro(III) (CA-Fe). La metodología permitió determinar las características físico-químicas de los adsorbentes, realizar ensayos batch, lecho fijo y analizar la recuperación de fosfato. El análisis físico-químico demostró mejor cualidad con el CA-Fe como adsorbente, el análisis SEM evidenció alta porosidad de C.A y CA-Fe, así como la impregnación de nanopartículas de Fe^{+3} . Los resultados del espectro FTIR permitieron resaltar la presencia de grupos funcionales asociados en la superficie de CA-Fe. La remoción máxima se determina a pH 7.5, el modelo de la cinética de adsorción corresponde a pseudo segundo orden ($R^2 \geq 0.996$) y el proceso de adsorción mejor representado corresponde al modelo de Langmuir ($R^2 = 0.993$). El nivel máximo alcanzado al impregnar el analito (Q_m) fue 65.83 mg-P/g. Las columnas de lecho fijos de 50 y 100 cm no presentaron saturación en 8 horas de ensayo, demostrando mejor coherencia el modelo Thomas y Yoon-Nelson ($0.797 \leq R^2 \leq 0.957$). CA-Fe puede ser reutilizado hasta tres veces en la fase adsorción-desorción garantizando remoción del 70 % y recuperación del 60 % de PO_4^{3-} en ARD.

Palabras clave: eutrofización, fosfatos, carbón activado, endocarpio de aceituna, hierro(III), aguas residuales domésticas.

ABSTRACT

The electrostatic affinity between phosphate and iron(III) in adsorption mechanisms is a more attractive alternative in the removal of this macronutrient because it is the main cause of eutrophication. The developed research allowed the removal of phosphates in synthetic solutions and a real sample of domestic wastewater (DW), synthesizing two series of adsorbents: Activated carbon with CaCO_3 (A.C) and activated carbon modified with iron(III) nanoparticles (AC-Fe). The methodology allowed determining the physical-chemical characteristics of the adsorbents, performing batch and fixed bed tests, and analyzing phosphate recovery. The physicochemical analysis showed better quality with AC-Fe as adsorbent, and the SEM analysis evidenced high porosity of A.C and AC-Fe, as well as the impregnation of Fe^{+3} nanoparticles. The results of the FTIR spectra highlighted the presence of associated functional groups on the AC-Fe surface. The maximum removal is determined at pH 7.5, the adsorption kinetics model corresponds to pseudo-second order ($R^2 \geq 0.996$) and the best represented adsorption process corresponds to the Langmuir model ($R^2 = 0.993$). The maximum level reached when impregnating the analyte (Q_m) was 65.83 mg-P/g. The 50 and 100 cm fixed bed columns did not show saturation in 8 hours of testing, demonstrating better consistency than the Thomas and Yoon-Nelson model ($0.797 \leq R^2 \leq 0.957$). AC-Fe can be reused up to three times in the adsorption-desorption phase guaranteeing 70 % removal and 60 % recovery of PO_4^{3-} in WR.

Keywords: eutrophication, phosphates, activated carbon, olive endocarp, iron(III), domestic wastewater.

I. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El agua es un recurso fundamental para la vida; por lo que su demanda para las actividades humanas presenta una tendencia a incrementarse cada año por efecto de la actividad industrial y la urbanización acelerada, generando más volúmenes de aguas residuales que contienen nutrientes, materia orgánica, colorantes, metales pesados, entre otros (Chuquimboques et al., 2019; Vikrant et al., 2018). La problemática radica en que una mínima cantidad de flujo generado recibe un tratamiento y la cantidad restante es vertida directamente a los cuerpos de aguas naturales, principalmente en países en vías de desarrollo, generando efectos negativos a nivel ambiental, social y económico (UNESCO, 2017).

El fósforo, principal nutriente presente en las aguas residuales, causa problemas de eutrofización cuando su concentración supera los 20 mg/L en los ecosistemas lénticos y lóticos, extinguiendo la vida acuática por falta de O₂ (Kilpimaa et al., 2015; Le Moal et al., 2019). En contraste, las concentraciones de fósforo en las aguas residuales industriales son mayores, por lo que la importancia de la eliminación de fósforo de dichos efluentes es primordial porque presentan mayores caudales volumétricos de forma permanente (Parsons & Smith, 2008; Marchi et al., 2020). Sumado a ello, el problema de la eutrofización se agudiza por los efectos del cambio climático, que tiende a impulsar el deterioro del estado de los cuerpos acuáticos naturales (Woznicki et al., 2016).

A nivel mundial, se estima que para el 2050 los casos de eutrofización en los lagos aumenten un 20% (Goretti & Miranda, 2018); mientras que el Tribunal de Cuentas Europeo (2016) menciona que el mar Báltico es considerado como uno de los mares más

contaminados del mundo, presentando problemas de eutrofización. Con la finalidad de garantizar el estado óptimo de sus ecosistemas hídricos superficiales, la Unión Europea (UE) en el 2000 promulgó la Directiva Marco del Agua (DMA) (Serrano & Bravo-Utrera, 2006). Dicha directiva en el 2015 decretó que las aguas residuales domésticas vertidas no deberán exceder 0.1 mg/L de la concentración de fósforo (Shepherd et al., 2016).

Perú no es ajeno a dicha problemática, lo que se ve reflejado en diferentes humedales como las lagunas Anap, Sur y Génesis de los Pantanos de Villa (Lima) (Alvarez, 2016), sector Chorobal del humedal Choc Choc (La Libertad) (Ruiz-Santillán et al., 2019), lago Chinchaicocha (Junín) (Dinesen et al., 2019), laguna de Paca (Junín) (Fuentes et al., 2017) y la laguna Conococha (Ancash) (Diaz & Sotomayor, 2013). La deficiencia de entidades prestadoras de servicios de saneamiento (EPS) se ve reflejado en los 298 000 m³ de aguas residuales que fueron vertidos por día al ambiente en el 2013 sin tratamiento previo (Sunass, 2015) y los sistemas de tratamiento de aguas residuales se rigen bajo el Decreto Supremo N° 003-2010-MINAM en el cual el fósforo (P) no está considerado como un parámetro de riesgo a ser controlado.

Las propuestas del desarrollo tecnológico actual son más eficientes y operan a bajo costo en la remoción de fosfatos de los efluentes urbanos (Xiong et al., 2017). La adsorción ha demostrado ser una técnica más rentable, su ventaja es generar lodos en mínima cantidad y es reversible mediante la desorción, permitiendo la recuperación de fósforo (You et al., 2018). Su metodología favorece el uso de materiales de bajo costo y cuenta con una alta capacidad para eliminar fosfatos, tiene mayor alcance social y es sostenible en el tiempo (Baliarsingh et al., 2013). La disponibilidad de los subproductos orgánicos lignocelulósicos como fuente adsorbente tiene gran beneficio para el

ambiente y es factible su aprovechamiento integral por sus costos relativamente bajos (Rincón-Silva et al., 2014).

El endocarpio de la aceituna es un residuo orgánico que contiene gran cantidad de carbono por ser una biomasa lignocelulósica. Corresponde a un subproducto de la industria del aceite de oliva en el Perú, es sostenible y genera un valor agregado mediante su uso como precursor en la producción de material adsorbente.

II. MARCO TEÓRICO

1. Antecedentes

Martínez et al. (2006) prepararon carbón activado comparando dos precursores lignocelulósicos, endocarpio de aceituna y cáscara de nuez, por medio de activación química (KOH) con dosis de 50 y 75 % (p/p). El rendimiento ($20.21 \% \pm 0.20$) y la capacidad de adsorción de yodo fueron superiores con el hueso de aceituna, observando que el tamaño de los poros fue más homogéneo en el adsorbente preparado a partir de la cascara de nuez. Las diferencias se deben a la estructura del precursor utilizado y a la concentración de los agentes activantes.

La combinación de materiales precursores para producir carbón activado (Fadhil & Kareem, 2021), tales como huesos de dátiles y de aceituna para elaborar un adsorbente mediante activación química con $ZnCl_2$ (1:1 – 3:1 p/p) en un proceso de pirolisis para remover dibenzotiofeno presente en una gasolina elaborada en un laboratorio y otra de venta comercial. Obtuvieron una máxima remoción de $90.01 \% \pm 0.50$ a los 80 min de contacto, la isoterma de Freundlich y la cinética de pseudo primer orden se ajustaron a la adsorción del contaminante.

La activación de carbón se da por medio de agentes físicos, químicos o fisicoquímicos (Temdrara et al., 2015) utilizaron $ZnCl_2$, CO_2 y la mezcla de ambos en la activación de carbón proveniente del endocarpio de aceituna a fin de comparar su influencia en la adsorción de compuestos fenólicos en disoluciones acuosas. En la activación química se utilizó una atmósfera inerte ($N_2 - 100 \text{ cm}^3/\text{min}$) y en los restantes se utilizó CO_2 para evitar el contacto con el O_2 del medio al momento de la carbonización. Los resultados cinéticos de pseudo segundo orden e isoterma de Langmuir fueron relevantes en la

adsorción de fenoles; además por medio de la activación combinada se obtuvo el adsorbente con mejor textura porosa, en la activación física y fisicoquímica se obtuvieron las mejores capacidades de adsorción que fueron 156 y 158 mg/g, respectivamente.

Sadiq et al. (2017) utilizaron hueso de aceituna como precursor para adsorber azul de toluidina en ensayos batch y complementando la operatividad con una columna de lecho fijo ($h = 12$ cm, $\varnothing = 1.5$ cm), se utilizó en la activación H_2PO_4 y KOH, temperatura de carbonización ($280^\circ C$), con un rango de pH operativo de (2.5 – 9.5). Utilizando un adsorbente con área superficial de 1.209 m²/g, tamaño de poro 0.78 cm³/g, demostrando mejor rendimiento en la remoción del contaminante al operar en una disolución en rango básico (pH = 9.5); respecto al lecho fijo se confirma la gran utilidad a escala industrial.

En la investigación realizada por Rodrigues et al. (2020) se utilizó biomasa de olivo (mezcla de semilla, pulpa y cáscara de aceituna) como precursor de carbón activado para la remoción de amoxicilina en disoluciones acuosas. El agente químico activante fue $ZnCl_2$, compararon la estructura, morfología y las propiedades de textura del carbón activado usando una mufla convencional y un horno de microondas al momento de la carbonización. Se obtuvieron carbones activos mesoporosos, cumpliendo favorablemente el modelo cinético no lineal de Avrami e isoterma de Liu, alcanzando la capacidad máxima de adsorción (237.02 mg/g) para una carbonización en la mufla en comparación con el proceso realizado por inducción de onda en el microondas (166.96 mg/g).

Los estudios realizados por Ouakouak & Youcef (2016) con carbón activo en polvo y granular para remover fosfatos en disoluciones acuosas; evaluando, cinética, isoterma, influencia de tiempo de contacto y pH. Se demostrando para ambos tipos de adsorbente que la remoción del analito contaminante disminuye a mayor tiempo de contacto, la cinética cumple con el modelo de pseudo segundo orden y la isoterma es ideal para ambos modelos (Langmuir y Freundlich). En los dos casos el mayor nivel de adsorción fue a pH 2 y con influencia de atracción electrostática, alcanzando una remoción de 51.62 % para la muestra en polvo y 40.29 % para la granular.

Zhong-liang et al. (2011) impregnaron óxido de hierro (III), utilizando $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, mediante la modificación de un carbón activado comercial en ensayos por lotes con valores de pH de 2 a 12, demostrando que el total del volumen de poros disminuyó por efecto de la impregnación con Fe^{+3} (0.629 v.g/cm^3) comparando con el carbón activado sin modificación (0.863 v.g/cm^3), la adsorción fue más eficiente con la modificación (98.39 mg/g , pH = 3), demostrando la afinidad entre el hierro y el fosfato.

La desorción es importante si se desea recuperar un adsorbato específico, como el fósforo que es un nutriente importante en muchos sectores comerciales. Miyazato et al. (2020) propusieron una técnica de ciclos de adsorción-desorción por medio de cambio de temperatura, la adsorción se dio a 303 K y la desorción a 373 K, al aumentar la temperatura el rendimiento de la adsorción disminuye y al utilizar carbón activado de cascara de coco (pH = 8.45) permitió recuperar 73 % de fosfato, demostrando que cuantos más ciclos de adsorción-desorción se apliquen al carbón activado la capacidad de recuperación disminuirá.

El endocarpio de aceituna es un precursor ideal para elaborar carbón activado para la eliminación de distintos contaminantes que se encuentren en disoluciones acuosas. La mayoría de los estudios se realizan por ensayos en lotes y por medio de disoluciones hechas de manera sintética, existiendo un déficit de ensayos a escala de laboratorio por medio de lechos fijos (columnas) y muestras reales para la obtención de resultados más precisos a fin de ser utilizados a escala industrial.

2. Fósforo

El fósforo es un no metal esencial; es macronutriente importante para los vegetales, animales y seres humanos, permite su crecimiento y transporte de energía (Benítez-Nelson, 2000; Fernández, 2007; Mixquititla-Casbis & Villegas-Torres, 2016). Se encuentra, exclusivamente, en la corteza de la tierra, en forma de diversos compuestos; es imposible encontrarlo de forma elemental; está presente, fundamentalmente, en el mineral denominado fosforita $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (Holguín & Estrada, 2004).

2.1. Características del fósforo

El fósforo corresponde a un no metal perteneciente al grupo del nitrógeno (15), presenta diversas formas alotrópicas (Holguín & Estrada, 2004). El fósforo blanco (Tabla 1) es el más habitual y conocido.

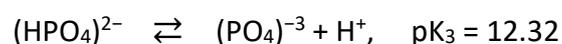
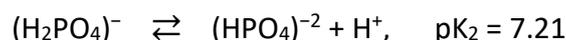
Tabla 1. *Propiedades químicas del fósforo*

Propiedades del fósforo		Unidad
Símbolo	P	---
Masa atómica	30.9738	u
Número atómico	15.00	---
Estados de oxidación	-3, +3, +5	---
Radio covalente	1.10	Å
Primer potencial de ionización	11.00	ev
Electronegatividad	2.19	---
Configuración electrónica	[Ne] 3s ² 3p ³	---
Olor	Inodoro	---
Formas alotrópicas	Blanco (P ₄) - Rojo (P _n) - Negro (P _m)	---
Densidad	1823	kg/m ³
Punto de fusión	44.10	°C
Punto de ebullición	275	°C
Calor de combustión	-360	Kcal/at.g

Fuente: Adaptado de Britannica (2022); Holguín & Estrada (2004); Royal Society of Chemistry (s.f.)

2.2. Clasificación del fósforo (P) en ecosistemas hídricos

El P en el agua dulce y residual se encuentra oxidado como fosfatos, se clasifican como ortofosfatos (H₂PO₄⁻¹, HPO₄⁻², PO₄⁻³), polifosfatos y metafosfatos, ambos considerados como fosfatos condensados, que son sintetizados para ser utilizados en detergentes; también, se originan de manera natural por los organismos vivos (orgánicos). Todos los fosfatos condensados, al ser muy inestables en los cuerpos de agua, tienden a hidrolizarse y formar ortofosfatos (APHA, 1992; Holtan et al., 1988). La distribución de las especies de fósforo depende del pH (Figura 1). A continuación, se presenta las reacciones de equilibrio de las especies de ortofosfato (fosfato) (Krishnan & Haridas, 2008).



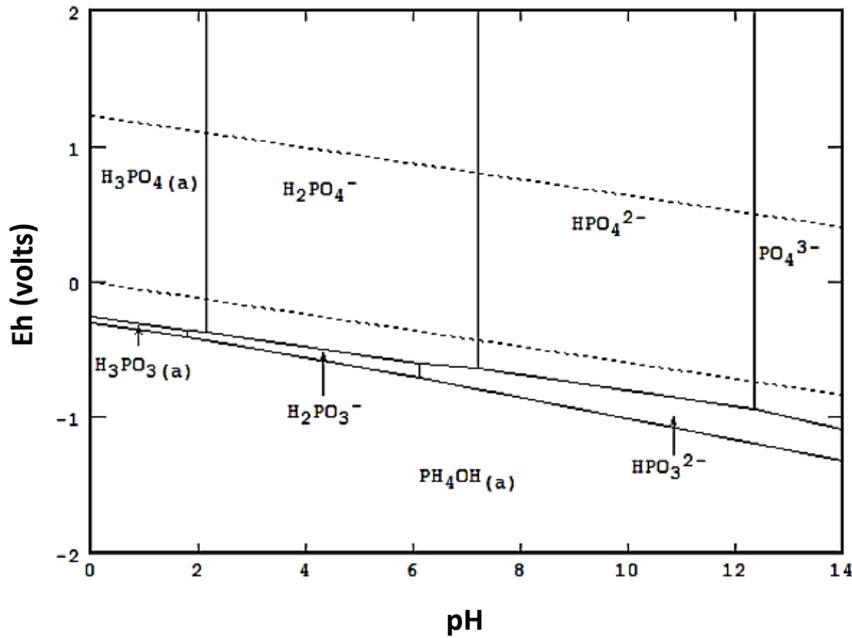


Figura 1. Diagrama del sistema fósforo-agua, $[P] = 0.001 M$.

Fuente: Huang (2016)

El ortofosfato es la forma más abundante y biodisponible en los sistemas acuáticos (Phouthavong et al., 2021). Estos tipos de fosfatos pueden encontrarse en forma de partículas, disueltas y/o de manera biológica (Zhu & Ma, 2020). En la Figura 2 se muestran las formas de transferencia del fósforo según la naturaleza en que se encuentre.

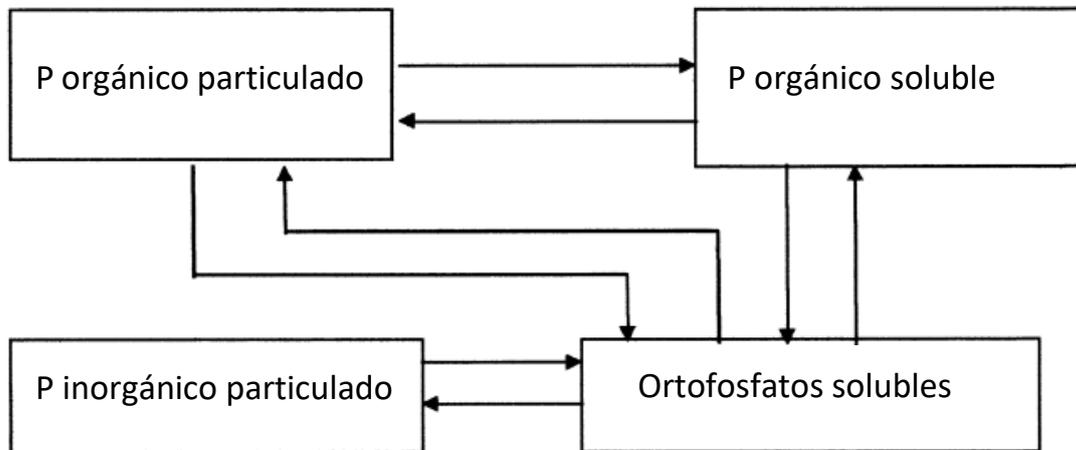


Figura 2. Ciclo de transferencia del fósforo en ecosistemas hídricos.

Fuente: Spivakov et al. (1999)

2.3. Fosfatos en aguas residuales domésticas

Las aguas residuales domésticas (aguas servidas) son generados en las zonas urbanas por actividades diarias (cocinar, lavar, servicios higiénicos, etc.) (Osorio-Rivera et al., 2021). Aguas negras y aguas grises son las principales categorías que presentan las aguas residuales domésticas y su caracterización depende de la fuente de emisión a escala doméstica (Boutin & Eme, 2017). En las zonas urbanas y rurales, las aguas servidas deben ser transportadas a las plantas de oxidación por medio de los alcantarillados sanitarios. Las aguas residuales sin tratamiento llegan directamente a los ecosistemas acuáticos cargados con residuos de detergentes, donde los fosfatos son los principales contaminantes que se transporta por dicho flujo, causando graves daños ambientales (eutrofización) cuando son vertidos en altas concentraciones (Holtan et al., 1988; Yuan et al., 2021).

En Perú las plantas de tratamiento de aguas residuales domésticas se rigen mediante las siguientes normas:

- **Límites máximos permisibles para los efluentes de plantas de tratamiento de aguas residuales domésticas o municipales**

Mediante el Decreto Supremo N° 003-2010-MINAM, tendiente a estandarizar los parámetros físicos, químicos y biológicos (Tabla 2) en las aguas residuales domésticas y/o municipales, para mitigar daños en los seres vivos y el ambiente.

- **Valores máximos admisibles (VMA) para las descargas de aguas residuales no domésticas en el sistema de alcantarillado sanitario**

Mediante el Decreto Supremo N° 010-2019, se aprobó los VMA para controlar la emisión de aguas residuales no domésticas que son vertidas al alcantarillado (Tabla 3). En los decretos supremos citados no se ha considerado al fosfato como un parámetro importante a ser controlado. Este contaminante puede llegar a los ecosistemas lénticos

y lóaticos promoviendo la eutrofización (Yuan et al., 2021; Yuan et al., 2018). El término eutrofización está relacionado al aumento de la concentración de fósforo y nitrógeno que conlleva a la proliferación de vegetación acuática, las cuales son degradadas por bacterias, disminuyendo la disponibilidad de oxígeno disuelto y generando la pérdida de la vida acuática por anoxia (Le Moal et al., 2019).

Tabla 2. *Parámetros permisibles para efluentes de PTAR*

Parámetro	LMP de efluentes para vertidos a cuerpos de aguas	Unidad
Sólidos totales en suspensión	150	mL/L
pH	6.5 – 8.5	Unidad
Temperatura	< 35	°C
Aceites y grasas	20	mg/L
Coliformes termotolerantes	10 000	NMP/100 mL
Demanda Bioquímica de Oxígeno	100	mg/L
Demanda Química de Oxígeno	200	mg/L

Fuente: MINAM (2010)

Tabla 3. *Parámetros considerados en el D.S N° 010-2019 -VMA*

Parámetro	valores máximos admisibles	Unidad
Al	10	
As	0.5	
B	4	
Cd	0.2	
CN ⁻	1	
Cu	3	
Cr (VI)	0.5	
Cr-total	10	mg/L
Mn	4	
Hg	0.02	
Ni	4	
Pb	0.5	
SO ₄ ²⁻	1 000	
S ²⁻	5	
Zn	10	
NH ₄ ⁺	80	
pH	6 – 9	unidad
Sólidos sedimentables	8.5	ml/L.h
T	<35	°C

Fuente: Adaptado de MVCS (2019); IUPAC (s.f.)

3. Técnicas para remover fosfato de las aguas residuales domésticas

El desarrollo de diversas técnicas para disminuir el nivel de fosfatos en las aguas lacustres obteniendo resultados favorables (Krishnaswamy et al., 2009; Liu et al., 2019; Zamparas & Zacharias, 2014) demanda controlar la emisión de las aguas residuales domésticas para evitar la eutrofización (Barcellos et al., 2019; Oliver et al., 2019). La tecnología generada en base a los mecanismos físico, químicos y biológicos (Figura 3) incluyen, principalmente, métodos de precipitación química, fotodregradación, biológicos y adsorción (Yuan et al., 2021).

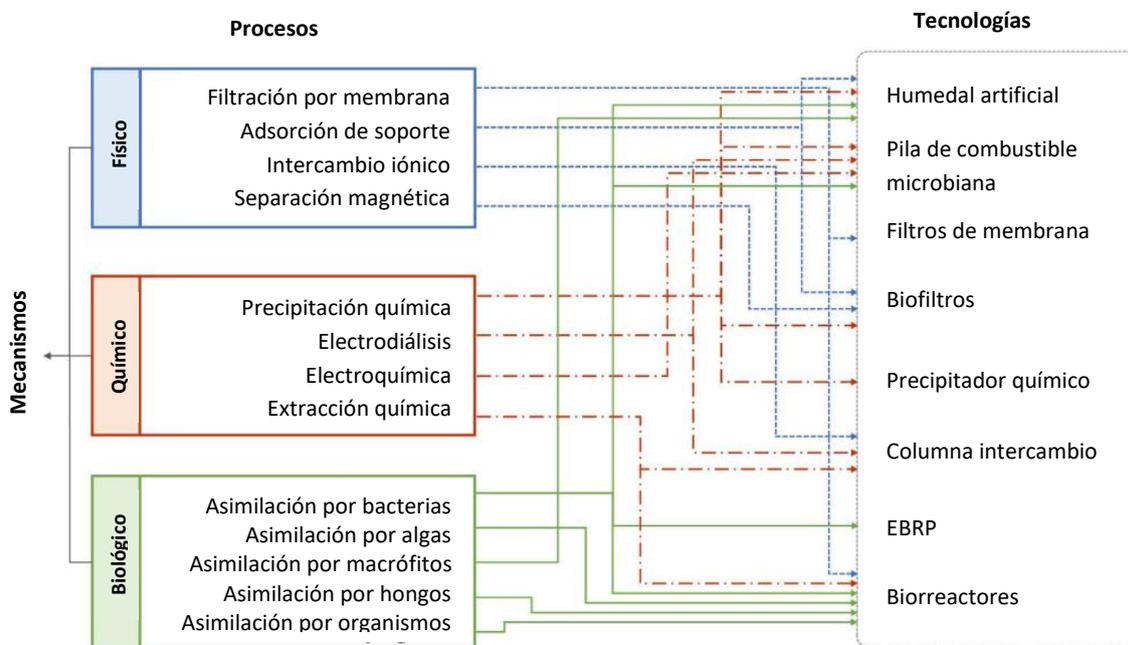


Figura 3. Mecanismos para remover fosfatos en disoluciones acuosas.

Fuente: Carrillo et al. (2020)

3.1. Precipitación química

Mediante este procedimiento se busca generar reacciones químicas entre el fosfato y un reactivo químico, a fin de obtener un precipitado insoluble en el agua, de fácil eliminación por medio de separación sólida (Yin et al., 2020). Los principales precipitados que se generan son compuestos de calcio y sales metálicas, controlando el pH del medio acuoso para minimizar la solubilidad del fosfato (Tabla 4).

Tabla 4. Reacciones comunes en el proceso de precipitación química

Precipitado	Reacción química	Condición ideal
Compuestos de calcio	$5\text{Ca}^{2+} + 4\text{OH}^{-1} + 3\text{HPO}_4^{2-} \rightarrow \text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3 (\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^{-1} + \text{OH}^{-1} \rightarrow \text{CaCO}_3 (\text{s}) + \text{H}_2\text{O}$	pH ≥ 10
Sal de hierro	$\text{Fe}^{3+} + \text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{FePO}_4 (\text{s})$ $3\text{Fe}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 (\text{s})$	5 ≤ pH ≤ 5.5
Sal de aluminio	$\text{Al}^{3+} + \text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{AlPO}_4 (\text{s})$	6 ≤ pH ≤ 7

S: sólido (precipitado)

Fuente: Adaptado de Li et al. (2021)

3.2. Métodos biológicos

Los microorganismos, como las bacterias, han demostrado gran capacidad para liberar e ingerir fosfatos de las aguas residuales domésticas (Ji et al., 2020). Por sus características, se han establecidos métodos tradicionales, como los procesos aeróbicos y anaeróbicos (Hall et al., 2010; Ji et al. 2020) y los métodos de desnitrificación

3.3. Ventajas y desventajas

Los métodos utilizados en la remoción de fosfato en su mayoría generan lodos residuales pasando a disponer de otra problemática por resolver (Tabla 5), mientras que la adsorción se ha convertido en una tecnología eficiente que no produce lodos residuales y es considerado más rentable (You et al., 2018).

4. Adsorción

Corresponde a un fenómeno superficial, es un proceso de separación donde el adsorbato se adhiere en la superficie del adsorbente por efecto de las fuerzas de interacción entre grupos funcionales (Valladares-Cisneros et al., 2017). Se consideran 4 tipos de sistemas, que dependen del tipo de fases que se encuentren en contacto: sólido-líquido, líquido-gas, sólido-gas, líquido-líquido (Dąbrowski, 2001), donde la capa interfacial interactúa mediante los mecanismos de adsorción física y química (Tabla 6).

Tabla 5. *Métodos de precipitado químico y biológico*

Método	Ventajas	Desventajas	Referencia
Precipitación química	Funciona en condiciones del medio.	Interferencias con agentes quelantes.	Wang et al. (2005) Bacelo et al. (2020)
	Se adapta al control automático.	Se produce alta concentración de lodo.	
Biológicos	Hidroxiapatita puede ser utilizado en la industria del fósforo.	Situación peligrosa por la manipulación de insumos químicos.	Rout et al. (2021) Hong et al. (2008)
	No requiere insumos químicos. El funcionamiento es sencillo y estable.	Se producen lodos. Capacidad de eliminación disminuye ante la presencia de nitratos. En algunos casos requiere de alimentación.	

Tabla 6. *Mecanismos de adsorción física y química*

Tipo	Mecanismo	Características
Adsorción física (fisorción)	El adsorbato con el adsorbente presenta afinidad por medio de fuerzas débiles (Van der Waals), sin modificaciones en la estructura química de ambos.	<ul style="list-style-type: none"> • Proceso reversible • Entalpia baja: 20 – 40 KJ/mol • No requiere alta energía para su activación • Multicapa de adsorbato sobre el adsorbente • Exotérmico • Adsorción no específica
Adsorción química (quimisorción)	El adsorbato con el adsorbente interactúan por medio de enlace iónico o covalente, presentando transferencia de electrones.	<ul style="list-style-type: none"> • Proceso irreversible • Entalpia alta: 40-300 KJ/mol • requiere alta energía para su activación • Monocapa de adsorbato sobre el adsorbente • Adsorción altamente específica

Fuente: Adaptado de Alaqarbeh (2021); Dąbrowski (2001)

4.1. Modelo Cinético

Estudiar la cinética de adsorción en la eliminación de un contaminante (adsorbato) específico es fundamental, permite conocer los mecanismos implicados en la adsorción, predecir la tasa de remoción del adsorbato e inclusive determinar la dependencia del tiempo del adsorbato residual en el medio que se encuentre presente, los modelos son (Guo & Wang, 2019):

a. Modelo de Pseudo primer orden

Modelo conocido como cinética de Lagergren, corresponde al mecanismo de adsorción obtenido por diferencia entre el rendimiento de la adsorción máxima en equilibrio (q_e) y el rendimiento de la adsorción en un tiempo determinado (q_t) (Ho & McKay, 1999).

Se evalúa en función de la linealidad obtenida en la gráfica de la Ecuación 1.

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \left(\frac{K_1}{2.303}\right)t \quad (\text{Ecuación 1})$$

donde: K_1 = constante de velocidad del modelo Pseudo 1er orden (min^{-1}) y t = tiempo utilizado en alcanzar el lineamiento asintótico (min).

b. Modelo de Pseudo segundo orden

El modelo propone que la transferencia del analito entre el adsorbente y el adsorbato se da por medio de la quimisorción (Ho & McKay, 1999). Su operatividad se fundamenta en el rendimiento de la adsorción en condiciones de equilibrio (q_e) y el rendimiento de la adsorción en un tiempo determinado (q_t).

Se evalúa en función de la linealidad obtenida en la gráfica de la Ecuación 2:

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

Donde: K_2 = constante de velocidad del modelo Pseudo 2do orden (g/mg.min) y t = tiempo utilizado en alcanzar el lineamiento asintótico (min).

4.2. Modelo de Isotermas

La isoterma de adsorción describe el rendimiento de equilibrio del adsorbente, tendiendo en consideración que la temperatura sea constante durante todo el tiempo de la adsorción. El rendimiento está sujeta principalmente al tipo de adsorbente, adsorbato, pH de la disolución y temperatura. Las isotermas de adsorción se pueden establecer cuando el tiempo de interacción adsorbato–adsorbente es idóneo y permite la interacción favorable entre el analito y el adsorbente (Al-Ghouti & Da’ana, 2020; Yan et al., 2017). La IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) considera siete tipos de isotermas de adsorción (Tabla 7), relacionando presión relativa y capacidad adsortiva del carbón activado (Sing et al., 1985).

a. Isotherma de Langmuir

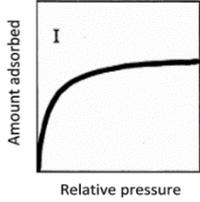
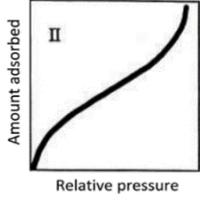
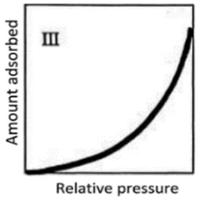
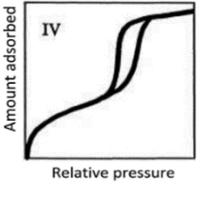
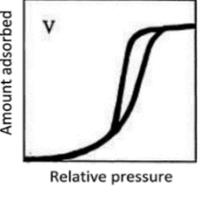
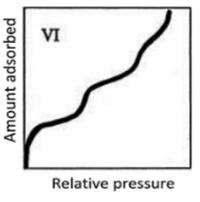
El modelo de la isoterma corresponde a dos parámetros, donde el fenómeno de adsorción es de tipo monocapa. Existe solo una capa del adsorbato en la superficie activa del adsorbente, donde la adsorción es homogénea y se da en sitios definidos por tener la misma afinidad al adsorbato (Foo & Hameed, 2010). Su representación gráfica se presenta en la Figura 4.

Se determina en función de la linealidad obtenida al graficar la Ecuación 3 (Vasanth Kumar & Sivanesan, 2007), cuyos valores se obtienen considerando el rendimiento de la adsorción en condiciones de equilibrio (q_e), concentración del adsorbato presente en la disolución (C_e) y rendimiento máximo de la adsorción ($q_{m\acute{a}x}$).

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{k_L q_{m\acute{a}x} C_e} + \frac{1}{q_{m\acute{a}x}} \quad (\text{Ecuación 3})$$

Donde: K_L = Constante del modelo Langmuir (L/mg).

Tabla 7. Tipos de isotermas de adsorción según IUPAC

Tipo de isoterma	Definición	Representación grafica
Isoterma tipo I	Adsorbentes microporosos. Su gráfica presenta una forma convexa hacia arriba (meseta horizontal), característico para presiones muy altas de gas.	
Isoterma tipo II	Isoterma característica para adsorbentes sólidos mesoporosos, también para los que no son porosos o adsorbentes con porosidad superior a 50 nm.	
Isoterma tipo III	Su gráfica presenta una forma cóncava hacia arriba, característica en fenómenos donde existe una mayor interacción entre adsorbato – adsorbato y en menor proporción adsorbente-adsorbato.	
Isoterma tipo IV	Presenta 2 inflexiones, este tipo de gráficas es representativo en adsorbentes que actúan de forma esencial en materiales mesoporosos.	
Isoterma tipo V	Presenta solo un punto de inflexión, representativo en fenómenos de adsorción donde existe condensación en los poros del material adsorbente que por lo general es un mesoporo.	
Isoterma tipo VI	Presenta más de dos puntos de inflexión, los adsorbentes característicos en este tipo de isoterma forman en su estructura superficial multicapas del adsorbato (contaminante) de manera escalonada, esto a bajas temperaturas.	

Fuente: Adaptado de Al-Ghouthi & Da’ana (2020); Inglezakis et al. (2018); Khalfaoui et al., (2003); Sing et al. (1985)

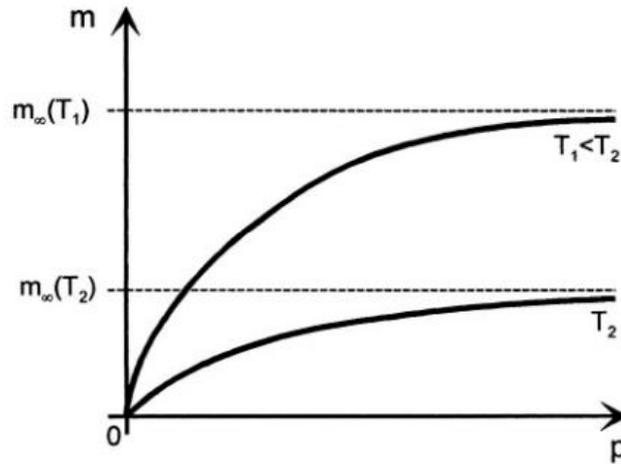


Figura 4. Isotherma de Langmuir no linealizada

Fuente: Keller & Staudt (2005).

b. Isotherma de Freundlich

El modelo de la isoterma corresponde a dos parámetros que detalla el fenómeno de adsorción reversible y no ideal, formándose multicapas del adsorbato con adsorción heterogénea y no existe una distribución uniforme de energía (Al-Ghouti & Da’ana, 2020). Su representación gráfica se presenta en la Figura 5:

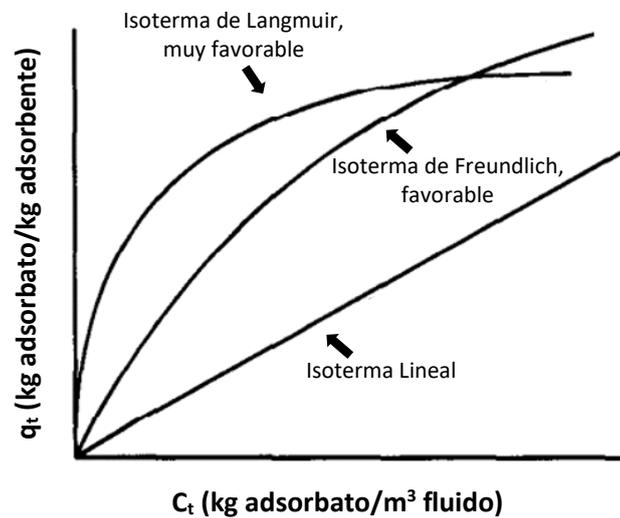


Figura 5. Diferencia grafica entre las Isothermas de Freundlich y Langmuir.

Fuente: Geankoplis (1998).

Se determina en función de la linealidad obtenida al graficar la Ecuación 4 (Al-Ghouti & Da'ana, 2020), cuyos parámetros se obtienen con el rendimiento de la adsorción en condiciones de equilibrio (q_e) y la concentración del adsorbato presente en la disolución en equilibrio (C_e).

$$\log(q_e) = \log(K_F) + \frac{1}{n} \log(C_e) \quad (\text{Ecuación 4})$$

donde: K_F = constante del modelo Freundlich ($\text{mg}^{1-1/n} \times \text{L}^{1/n}/\text{g}$), $1/n$: parámetro adimensional que indica la intensidad de adsorción.

4.3. Rendimiento en la adsorción como fenómeno de superficie

La capacidad de dicho fenómeno superficial, también denominado capacidad de adsorción, se presenta por transferencia de masa del adsorbato a la superficie del adsorbente en función de la red porosa disponible, se determina mediante la Ecuación 5 (Ben-Ali et al., 2017):

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{W} \quad (\text{Ecuación 5})$$

donde: q_t = rendimiento de la adsorción en un tiempo t (mg/g), C_0 = concentración de adsorbato inicial (mg/L), C_t = concentración de adsorbato en un tiempo t (min), V = volumen de la disolución (L), W = masa del adsorbente utilizado (g).

4.4. Lecho fijo

La adsorción por medio de lecho fijo es una técnica de contacto en un sistema adsorbente-adsorbato, utilizando una columna que contiene un adsorbente adecuada para recibir un afluente, filtrando un efluente con menor contaminante. La dispersión axial y la resistencia a la difusión tanto de la disolución como de los poros de un contaminante en una disolución son los principales fenómenos ocurridos en la adsorción por lecho fijo (Kafshgari et al., 2013). El rendimiento de las columnas de lecho fijo se

analiza por medio de curvas de avance “S” (ruptura o agotamiento), donde es representado por medio de la concentración del efluente en un intervalo de tiempo establecido (Patel, 2019). En la Figura 6, se representa una curva de avance (C/C_0 frente al tiempo), MTZ indica la zona de saturación, el punto de ruptura (t_b) y punto de saturación (t_e) acontece cuando $C/C_0 = 0.05$ y $C/C_0 = 0.9$, respectivamente (Bai et al., 2018; Tan & Hameed, 2017).

Utilizando modelos matemáticos para evaluar la información obtenida al analizar el comportamiento entre adsorbente–adsorbato en sistemas de columnas de lecho fijo; se correlaciona con las propuestas por Thomas, Yoon-Nelson y Adams-Bohart, considerando que son ecuaciones de mayor empleabilidad en curvas de saturación (Kizito et al., 2016).

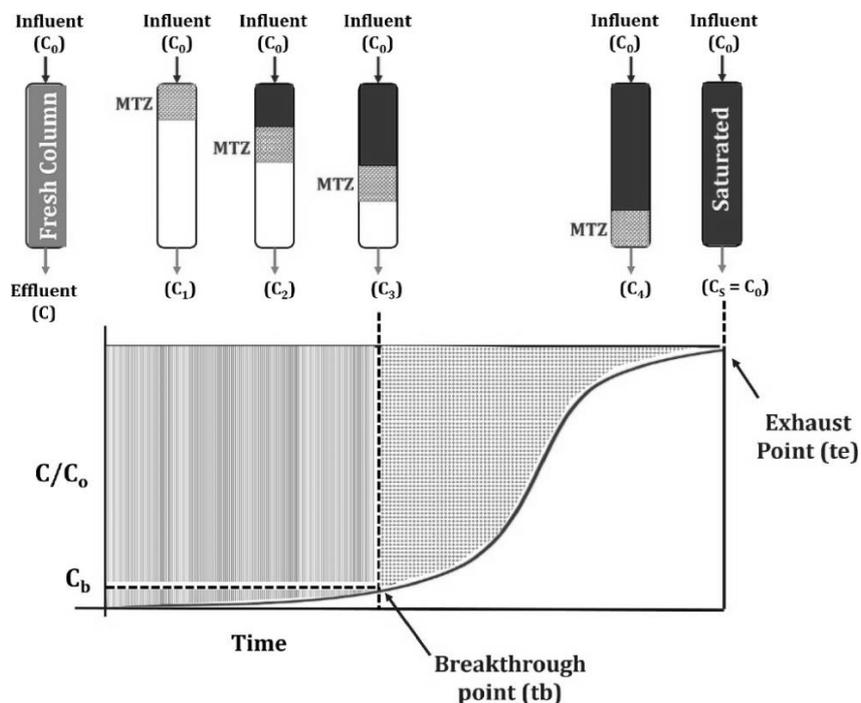


Figura 6. Curva de saturación-avance de C/C_0 frente al tiempo.

Fuente: Thirunavukkarasu et al. (2021).

a. Modelo matemático de Thomas

El modelo se fundamenta en la isoterma de Langmuir, considerando nula a la dispersión axial es nula y la cinética de adsorción entre el adsorbente y el adsorbato es de segundo orden (Zach-Maor et al., 2011). Se determina en función de la linealidad obtenida al graficar la Ecuación 6 (Hussein & Mayer, 2022).

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) = \frac{K_{TH}q_0m}{Q} - K_{TH}C_0t \quad (\text{Ecuación 6})$$

donde: C_0 = concentración de adsorbato inicial (mg/L), C_t = concentración de adsorbato en un tiempo t (min), m = masa del adsorbente utilizado (g), Q = caudal (mL/min), K_{TH} = constante de velocidad del modelo de Thomas (L/mg-min), q_0 = capacidad de adsorción (mg/L).

b. Modelo matemático de Yoon-Nelson

Modelo matemático derivado del supuesto de que la disminución en la tasa de adsorción de una molécula es equitativa a la adsorción del adsorbato y por ende a la inserción en el adsorbente (Chowdhury et al., 2013). Se determina en función a la linealidad obtenida al graficar la Ecuación 7 (Hussein & Mayer, 2022).

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0 - C_t}\right) = K_{YN}t - \tau K_{YN} \quad (\text{Ecuación 7})$$

donde: C_0 = concentración de adsorbato inicial (mg/L), C_t = concentración de adsorbato en un tiempo t (min), τ = tiempo requerido para la penetración del 50 % del adsorbato (min), K_{YN} = constante de velocidad del modelo de Yoon-Nelson (min^{-1}).

c. Modelo matemático de Adams-Bohart

Modelo matemático derivado de la reacción superficial, donde se menciona que no existe un equilibrio inmediato, donde la tasa de adsorción es proporcional tanto a la capacidad residual del adsorbente como a la concentración del contaminante

(Chowdhury et al., 2013). Se determina en función a la linealidad obtenida al graficar la Ecuación 8 (Hussein & Mayer, 2022).

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = K_{AB} C_0 t - K_{AB} \frac{N_0 Z}{U_0} \quad (\text{Ecuación 8})$$

Donde: C_0 = concentración de adsorbato inicial (mg/L), C_t = concentración de adsorbato en un tiempo t (min), Z = altura de la columna de lecho fijo (cm), U_0 = velocidad superficial (cm/min), K_{AB} = constante de velocidad del modelo de Adams-Bohart (L/mg-min), N_0 = concentración de saturación (mg/L).

5. Carbón activado

Los carbones activos son materiales que presentan alta área de superficie interna y elevada porosidad, por su gran capacidad adsorptiva son los principales adsorbentes utilizados en el tratamiento de contaminantes en aguas residuales, se encuentran principalmente como pellets, granulados y en partículas finas (polvo), siendo los dos últimos mencionados los más utilizados (Saleem et al., 2019; Tadda et al., 2016). Según el tamaño de sus poros, existen distintas clasificaciones que se le dan a estos materiales, como los propuestos por Dubinin, Cheremskoj y Kodikara (Zdravkov et al., 2007); sin embargo, los más aceptados son los de la IUPAC (Tabla 8).

Tabla 8. Clasificación del carbón activado según su porosidad

Clasificación	Ancho del poro (nm)	Descripción
Microporos	$d < 2$	Se considera en base al diámetro de un poro cilíndrico, a fin de estandarizar las distintas formas de poros existentes.
Mesoporos	$2 < d < 50$	
Macroporos	$d > 50$	

Fuente: Rouquerol et al. (1994).

6. Precursores del carbón activado

Se entiende como precursor a aquella materia prima con alto contenido de carbono que es utilizado para elaborar carbón activado, como el coque de petróleo, la antracita y

otros polímeros sintéticos que fueron ampliamente usados a inicios de la década de los 90. En la actualidad, considerando la gran generación de sub productos orgánicos, la economía circular y la conciencia ambiental, se busca utilizar este tipo de precursores para obtener carbón activado a partir de los desechos agrícolas, desechos textiles, turba, y precursores provenientes de biomasa (Saleem et al., 2019).

a. Endocarpio de aceituna

El olivo es un árbol frutal que se encuentra principalmente en zonas mediterráneas, su fruto se denomina aceituna y corresponde a una pulpa, en cuyo interior se encuentra el endocarpio (hueso) que cubre su semilla (Figura 7) (MINCETUR, 2019). La taxonomía de dicho árbol frutal se especifica en la Tabla 9.

Tabla 9. Clasificación Taxonómica del olivo

Aceituna	
Reino:	<i>Plantae</i>
División:	<i>Magnoliophyta</i>
Clase:	<i>Magnoliopsida</i>
Subclase:	<i>Asteridae</i>
Orden:	<i>Scrophulariales</i>
Familia:	<i>Oleaceae</i>
Subfamilia:	<i>Oleoideae</i>
Tribu:	<i>Oleeae</i>
Genero:	<i>Olea L.</i>
Especie:	<i>Olea europaea L.</i>

Fuente: Cronquist (1981)

La aceituna es considerada como uno de los mejores frutos de hueso que almacena carbono, ya que su endocarpio contiene 16 % en carbono fijo y 47 % de carbono elemental y, por ser un subproducto de la industria olivera tiene un costo bajo, en consecuencia, presenta gran potencial como precursor del carbón activado (González et

al., 2004; Saleem *et al.*, 2019). Se caracteriza por disponer de 41.0 % de lignina, 24.8 % de celulosa y 34.2 % de hemicelulosa (Filippín *et al.* 2017).

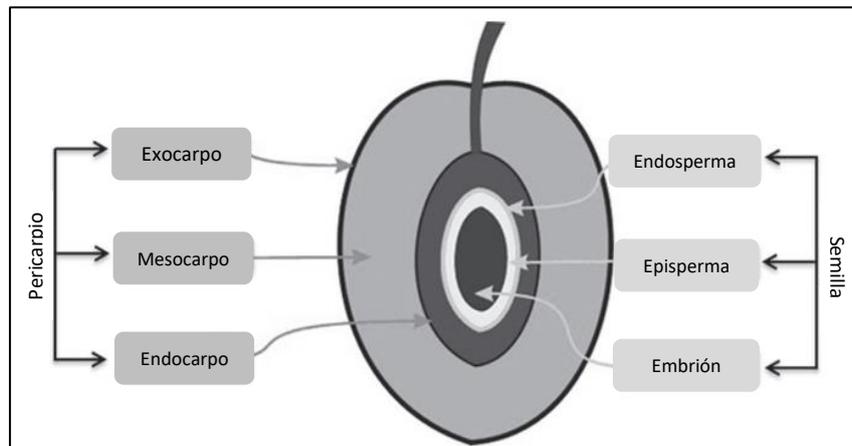


Figura 7. Estructura interna de la aceituna.
Fuente: Calabriso et al. (2015)

En el Perú, los principales departamentos productoras de aceituna son Tacna, Arequipa e Ica; además, la producción a nivel nacional en los últimos años tiene una tendencia a incrementarse (Figura 8). Considerando que el peso del hueso de aceituna es el 10 % del peso total (González et al., 2004), se infiere que en el 2019 se generó 19 098.6 toneladas del subproducto que pueden ser utilizados como precursor de carbón activado.

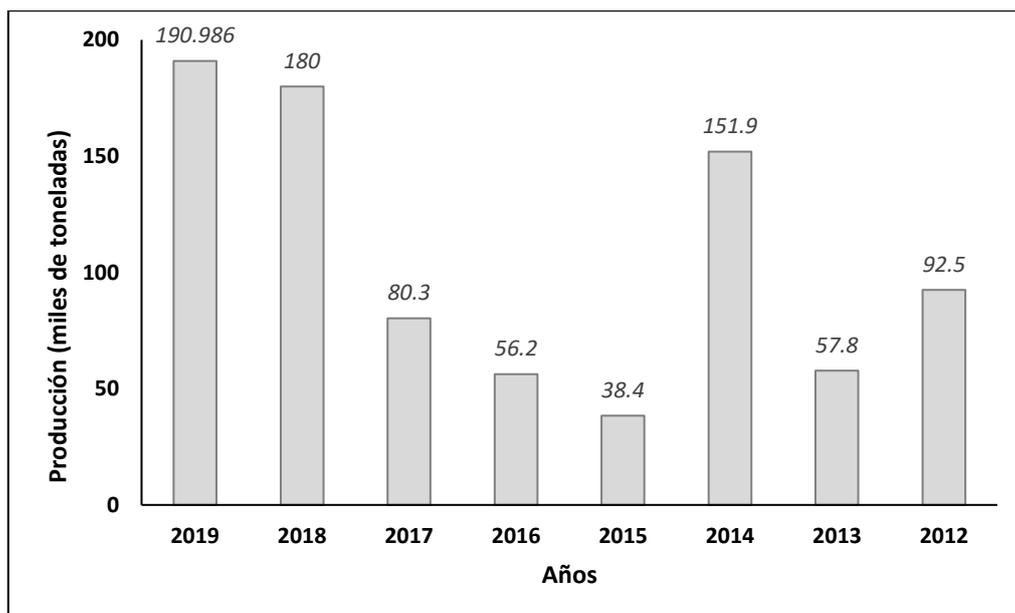


Figura 8. Producción nacional de aceituna (2012 – 2019 años).
Fuente: MINAGRI (2019)

7. Activación del carbón activado

El procedimiento para elaborar carbón activado pasa por dos etapas: la carbonización (300 a 900 °C) que busca producir una porosidad inicial y eliminar agentes volátiles, y la activación considerada como la etapa más importante, mejorar el área de la superficie específica, la formación de nuevos poros y la mejora de los ya existentes, existen 2 técnicas innatas de activación, física y química, que presentan ventajas y desventajas propias de sus metodologías (Tabla 10), además de una técnica híbrida, denominada activación físico-química (Gao et al., 2020).

7.1. Activación física

El carbón activado mediante activación física se origina por una etapa de pirólisis (300 – 800 °C) por medio de una atmósfera inerte (libre de O₂) usando gas N₂ o Ar, finalizando con la activación (800-1200 °C) utilizando un gas oxidante que puede ser CO₂ o vapor de agua (Pallarés et al., 2018).

7.2. Activación química

La síntesis de carbón activado mediante activación química, a diferencia de la activación física, solo se da en un solo paso de carbonizado, los materiales precursores son sumergidos en un agente activante, los más utilizados son ZnCl₂, KOH y H₂PO₄, luego ingresan a un proceso de carbonización a temperatura moderada (500 °C) finalizando por un proceso de lavado (Pallarés et al., 2018).

7.3. Activación físico-química

La activación físico-química, es un acoplamiento de las activaciones ya mencionadas, comprende la impregnación química al material precursor, sucesivo a la activación física expuesta a una atmósfera de gas oxidante, tiene como ventaja el control de las

propiedades texturales; sin embargo, su desventaja es el alto uso energético (Gao et al., 2020).

Tabla 10. *Procesos de activación física y química*

	Física	Química
Ventajas	<p>No requiere de insumos químicos, lo que implica menor contaminación ambiental.</p> <p>Evita la incorporación de impurezas provenientes del activador.</p> <p>El proceso no es corrosivo</p> <p>No requiere etapa de lavado.</p>	<p>Los carbones activados se obtienen en un solo paso de carbonización.</p> <p>Temperaturas más bajas (600 a 800°C).</p> <p>Microporosidad bien desarrollada.</p> <p>Distribuciones de tamaño de microporos estrechas.</p> <p>Tiempo de activación más corto.</p> <p>Mejor control de las propiedades texturales.</p> <p>Gran superficie de los carbones activos.</p> <p>Reducción del contenido de materia mineral.</p> <p>Alto rendimiento y más económico.</p>
Desventajas	<p>Los carbones activados se obtienen en dos pasos.</p> <p>Temperatura de activación más elevada (800 a 1000°C).</p> <p>Tiempo de activación más largo.</p> <p>Menor desarrollo de estructura porosa y bajo control.</p> <p>Menor cantidad de grupos funcionales en la superficie.</p> <p>Mayor consumo energético.</p>	<p>Requiere de agentes químicos que son potenciales contaminantes y/o corrosivos.</p> <p>Corrosividad del proceso.</p> <p>Requiere etapa de lavado.</p> <p>Genera impurezas inorgánicas.</p>

Fuente: Adaptado de Ahmadpour & Do (1996); Gonzales & Teruya (2004); M. González (1996); Hernández-Montoya et al. (2012); Vidal (2018).

8. Propiedades físico-químicas del carbón activado

Las propiedades físicas y químicas son fundamentales con tendencia a ser dependientes de la capacidad, característica de adsorción del carbón activado y el tipo de analito o

contaminante a eliminar donde su naturaleza es fundamental en el proceso de adsorción (Aygün et al., 2003; K. Zhang et al., 2005).

8.1. Humedad

La estructura carbono-oxígeno presente en la porosidad de los carbones activados, es fundamental en la eficacia de adsorción. La interacción entre estructura y H₂O (humedad) mediante enlaces puente de hidrogeno, afecta la reactividad de los carbones activos para la adsorción de un adsorbato específico (Y. H. Li et al., 2002).

8.2. Materia volátil

Durante el proceso de carbonización se fractura los enlaces menos estables ocasionando la emisión de materia volátil (alquitranes y otros gases permanentes) presente en el precursor, realizando un lavado de los componentes volátiles para evitar el bloqueo de los poros del adsorbente (Pallarés et al., 2018).

8.3. Ceniza

Considerado como un indicador imprescindible para determinar la calidad del carbón activado. La eliminación de las cenizas generadas en la carbonización del material precursor, como el azufre y los metales; se controla por medio de la pirólisis para evitar la formación de cenizas (Iftixorovna & Qizi, 2021; Patnukao & Pavasant, 2008).

8.4. Carbono fijo

El carbono fijo indica la cantidad de carbono presente en el carbón activado, cuanto más alto sea el contenido, existirá mayor grado de grafitización y menor cantidad de grupos funcionales en el adsorbente, caso contrario cuando el contenido sea menor existirá un bajo grado de grafitización, pero alta cantidad de grupos funcionales (Durán, 2012).

8.5. Acidez de superficie (pH)

El pH en la superficie del carbón activante es significativo por la tendencia a interactuar con el pH del medio pudiendo favorecer o desfavorecer la interacción de adsorción si es que predominan la atracción o repulsión por el efecto adsorbente–adsorbato (Bernal et al., 2017).

8.6. Porosidad

La alta porosidad del carbón activado es sinónimo de una gran y amplia área superficial que facilita y mejora su proceso de adsorción, la formación de poros depende de propiedades de material precursor y del agente activante que se utiliza, además, se han desarrollado técnicas para distribuir el tamaño de los poros del carbón activado para ser utilizados en procesos más complicados como la catálisis/electrocatalisis (Jain et al., 2016).

8.7. Grupos funcionales

La química de la superficie del carbón activado se atribuye a los grupos funcionales que se encuentran en los bordes de la capa de grafenos, dichos grupos generan la selectividad en la adsorción de un contaminante; la estructura de grupos funcionales (Tabla 11) existentes dependerán del tamaño de los poros y los agentes activantes utilizados en la génesis del carbón activado, aportándole carácter ácido, básico, polar o neutro (Barkauskas & Dervinyte, 2004).

Tabla 11. *Estructura de grupos funcionales en carbones activos de acuerdo a su número de onda*

Número de onda (cm ⁻¹)	Asignación	Estructura
3600-3000	O-H estirado, N-H	Hidroxilo, ácido carboxílico
3000-2800	C-H estirado	Alifático, olefínica e hidrocarburos aromáticos
1770-1650	C=O estirado	Carbonilo
1700-1600	C=C estirado	Estructuras olefínicas
1650-1500	C=C estirado	Estructuras aromáticas
1480-1420	C-H doblado	Estructuras alifáticas
1430-1360	O-H y C-H doblados	Hidroxilo, ácido carboxílico, olefinas y metilo
1300-1200	C-O estirado	Éteres insaturados
1160-1050	C-O estirado	Hidroxilo terciario
1120-1070	C-O estirado	Hidroxilo secundario
1060-1000	C-O estirado	Hidroxilo primario
900-700	C-H Inclinandose fuera del plano	Estructuras aromáticas

Fuente: Durán (2012)

9. Modificación del carbón activado

La modificación puede realizarse por un procedimiento químico, físico y biológico. Modificar un carbón activo implica reformar los grupos funcionales disponibles en el carbón activo con la finalidad de mejorar la eficiencia en la adsorción. La modificación se puede realizar con ácidos, bases y por impregnación con distintos óxidos metálicos (Bhatnagar et al., 2013; Sultana et al., 2022). La impregnación con óxidos metálicos ha mejorado significativamente la capacidad de adsorción del carbón activado, en la Tabla 12 se indica la impregnación de nanoparticular de hierro (Fe), aluminio (Al), calcio (Ca), circonio (Zr), lantano (La), Silicio (Si) y plata (Ag) en distintos estados de oxidación para mejorar la adsorción de fosfatos.

Tabla 12. *Modificación de adsorbentes mediante impregnación de compuestos químicos para mejorar la remoción de fosfatos*

Precursor	Impregnación	Q _m (mg.g ⁻¹)	Condiciones experimentales*	Referencia
Carbón activado comercial	ZrO ₂ -FeO	26.3	pH 2 -12; 1 g.L ⁻¹ ; 10-30 mg. L ⁻¹ ; 25°C; 150 rpm	Xiong et al. (2017)
Carbón activado comercial	Fe ⁰	1.75	pH 7; 5-25 g.L ⁻¹ ; 50 mg. L ⁻¹ ; 25 °C; 200-250 rpm	Khalil et al. (2017)
Biomasa de piña	LaCl ₃	68.2	pH 3-10; 1 g.L ⁻¹ ; 10-250 mg. L ⁻¹ ; 20°C	Huong et al. (2019)
Bambú	Zr-C ₁₉ H ₄₂ BrN	4.75	25 °C	Shao et al. (2022)
Carbón activado comercial	La ³ - Fe ³	29.44	pH 2-12; 1 g.L ⁻¹ ; 5-60 mg. L ⁻¹	J. Liu et al. (2013)
Abeto	Fe ₃ O ₄	21.18	pH 7; 6.5 g. L ⁻¹ ; 5-3800 mg. L ⁻¹	Han et al. (2020)
Zeolita	Al ₂ O ₃	7.00	10 g. L ⁻¹ ; 1-2000 mg. L ⁻¹	Guaya et al. (2015)
Carbón activado comercial	Fe(OH) ₃	12.86	pH 2-12; 1 g. L ⁻¹ ; 10-30 mg. L ⁻¹ ; 120 rpm	Zhou et al. (2012)
Magnetita	Al-SiO ₂ -F ₃ O ₄	25.64	pH 3-9; 10 g. L ⁻¹ ; 250-450 mg. L ⁻¹ ; 25 °C	Lin et al. (2011)
Lignito	CaCO ₃ -Ca(OH) ₂ -CaO	227.30	pH 6; 2 g. L ⁻¹ ; 10-1500 mg. L ⁻¹ ; 25 °C	Samaraweera et al. (2021)**
Residuos de Té	Ag ⁺	13.62	pH 3-10; 1.2 g. L ⁻¹ ; 30 mg. L ⁻¹ ; 25 °C	Trinh et al. (2020)

*Condiciones experimentales: pH; dosis de adsorbente (g.L⁻¹); concentración inicial de fosfato (mg.L⁻¹); Temperatura (°C); agitación (rpm). Capacidad máxima adsorptiva (Q_m).

**En la investigación de Samaraweera et al. (2021) la concentración del fosfato se encuentra expresado en términos de PO₄⁻³, en las otras referencias, en términos de PO₄⁻³-P.

III. OBJETIVOS

10. Objetivo general

- Evaluar la remoción de fosfatos en aguas residuales domésticas con carbón activado de endocarpio de aceituna modificado con nanopartículas de Fe(III).

11. Objetivos específicos

- Determinar las propiedades físico-químicas del carbón activado modificado con nanopartículas de Fe(III) para determinar la influencia de la matriz.
- Medir la capacidad de adsorción del carbón activado modificado con nanopartículas de Fe(III) en función del pH, modelo cinético y la isoterma de adsorción.
- Determinar la altura apropiada del lecho fijo de carbón activado modificado con nanopartículas de Fe(III) para la mayor remoción de fosfatos en aguas residuales domésticas.
- Estimar la capacidad de desorción del carbón activado modificado con nanopartículas de Fe(III) y la recuperación de fosfatos mediante tratamiento térmico en aguas residuales domésticas.

IV. METODOLOGÍA

12. Reactivos, equipos y materiales

Se utilizaron los siguientes reactivos químicos: carbonato de calcio (CaCO_3 , $\geq 99.00\%$, J.T. Baker, USA), nitrato de hierro (III) nona hidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Biolab, Argentina), fosfato diácido de potasio (KH_2PO_4 , Movilab, Perú), ácido clorhídrico (HCl , 0.1 M, Universidad Científica del Sur, Perú), hidróxido de sodio (NaOH , 0.1 M Universidad Científica del Sur, Perú), ácido nítrico (HNO_3 , 68.00 % v/v), reactivo vanadato-Molibdato ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{HCl conc.}$, Movilab, Perú). En el Anexo 5 se detalla la elaboración del carbón activado (C.A) modificado (CA-Fe).

Los equipos y materiales utilizados fueron los siguientes: agitador magnético (Thermo Scientific, Cimarec), agitador vortex (Boeco, PSU-10i, Alemania), agitador magnético (Intllab, MS-500), mufla (Thermo Scientific, Thermolyne), pH-metro de mesa (Hach, HQ440d multi), balanza analítica (ADAM, Max 210 g), estufa (Binder, FD 115), pH- metro manual (Hanna Instruments, HI 98127, Romania), espectrofotómetro UV-Vis (Thermo Scientific, Genesys 150), desecador, crisol, termómetro, materiales de vidrio (vasos Enlenmeyer, fioles, pipetas, probetas), GPS (Garmin, Map64s), rotámetro (LZT Instrument, 16-160 mL/min, China), mini bomba de agua tipo diafragma ($h_{\text{max}} = 2\text{m}$, 1.5-2 L/min, 12V, China), tamiz de acero inoxidable (Retsch, N° 230), manguera de plástico transparente, tubos de PVC (Pavco, $\frac{1}{2}$ "), recipientes de HDPE (20 L).

13. Diseño de investigación

El tipo de investigación fue experimental, donde la variable independiente fue manipulada de manera voluntaria para analizar cómo se comportan las variables dependientes, porque se evaluó la efectividad del adsorbente en la remoción de

fosfatos. Presenta un enfoque cuantitativo, todos los ensayos fueron representados gráficamente y se analizó estadísticamente los resultados obtenidos.

14. Variables de estudio

14.1. Variable independiente

- Carbón activado de endocarpio de aceituna modificado con nanopartículas de Fe(III).

14.2. Variables dependientes

- Adsorción de fosfatos en aguas residuales domésticas mediante el carbón activado modificado con nanopartículas de Fe(III).
- Cinética e isoterma de adsorción de fosfato del carbón activado modificado con nanopartículas de Fe(III).
- Altura apropiada del lecho fijo de carbón activado modificado con nanopartículas de Fe(III).
- Desorción de fosfatos en aguas residuales domésticas mediante el carbón activado modificado con nanopartículas de Fe(III).

15. Lugar de ejecución

Los ensayos fueron realizados en el laboratorio de Ingeniería Ambiental de la Universidad Científica del Sur (UCSUR), ubicado en la carretera Panamericana Sur Km. 19, Lima, Perú (12°13'17.9" S latitud, 76°58'36.1" W longitud).

16. Recolección de precursor lignocelulósico

El endocarpio de aceituna (20 kg) fue proporcionado por un negocio de venta de aceitunas procedentes del Mercado Mayorista (Santa Anita, Lima). Una vez obtenido, se redujo su tamaño por medio de un molino manual casero y se secaron a temperatura

ambiente por 45 días. Finalmente, se tamizaron en fracción de 1-2 mm, quedando listos para ser utilizados en la preparación del adsorbente.

17. Toma de muestra

Se recolectaron 5 litros de agua residual doméstica (ARD) de un canal precario (Anexo 11) donde se vierten aguas servidas, ubicado en el ex fundo de Chuquitanta del distrito de San Martín de Porres, caracterizado por presentar olores fétidos. La toma de muestra se realizó considerando el Protocolo Nacional para el Monitoreo de la Calidad de los Recursos Hídricos Superficiales promulgado por la Autoridad Nacional del Agua (ANA, 2016) en la RJ N° 010-2016-ANA , de la siguiente manera: se registraron las coordenadas de tres puntos de manera aleatoria (Tabla 13) para obtener muestras compuestas y conseguir concentraciones homogéneas de $(PO_4)^{-3}$, se midió su pH inicial *in situ*, posterior a ello las muestras se filtraron con un tamiz N° 230 con el fin de eliminar sólidos en suspensión y se acidificó a pH 1.9 con HNO_3 1M para preservar las muestras de ARD, las que fueron trasladadas en recipientes HDPE.

Tabla 13. *Coordenadas de los puntos de muestreo*

Código	Coordenadas UTM (18 L)	
	Este	Norte
ARD1	0270643	8678065
ARD2	0270636	8678055
ARD3	0270636	8678047

19. Síntesis del adsorbente

Se consideró la metodología propuesta por Castro et al. (2009). El endocarpio de aceituna fue activado químicamente con $CaCO_3$ (8/8, g/g) en 100 mL de agua bidestilada (B/Braun) a 80 °C hasta evaporarse por completo, luego se introdujo a un horno a 110

°C por 24 h. Posteriormente, se tamizó para eliminar el exceso de agente activante y se carbonizó en una mufla a 10 °C/min por 2 h, hasta llegar a 800 °C; finalmente, el carbón activado (CA) obtenido fue lavado con abundante agua bidestilada.

El CA fue impregnado con óxido de hierro (III), utilizando 100 mL de una disolución de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en una proporción de 5 % [Fe^{+3} (g)/carbón activo(g)], y se calentó a 80 °C hasta secarse, finalmente se calcinó a 300 °C por 3 h y se obtuvo carbón activado modificado con nanopartículas de hierro (III) (CA-Fe).

20. Caracterización del adsorbente

Se determinó el rendimiento del precursor, la humedad, contenido de materia volátil, contenido de ceniza, carbono fijo y la acidez (pH) de la superficie de CA y CA-Fe utilizando las metodologías de la *American Society for Testing and Materials* (ASTM) descritas por Hernández-Rodríguez et al. (2017).

a. Rendimiento del material precursor

El rendimiento del endocarpio de aceituna se calculó pesando la muestra antes y después de la preparación del C.A, mediante la Ecuación 9:

$$R(\%) = \frac{P_f}{P_0} * (100) \quad \text{(Ecuación 9)}$$

Donde: *R*: rendimiento (%), *P_f*: peso final luego de la carbonización (g), *P₀*: peso inicial antes de la carbonización (g).

b. Humedad del carbón activado

La humedad del CA y CA-Fe fueron determinados por el método estándar ASTM 2867-09. Se colocó 1 g de muestra en un crisol tarado (previamente, el crisol fue llevado a peso constante), luego se dispuso en una mufla (precalentada a 148 °C) por un tiempo

aproximado de 3 h. Posteriormente, se llevó a un desecador hasta que se enfrió y se pesó a temperatura ambiente. Finalmente, se utilizó la siguiente fórmula (Ecuación 10):

$$H (\%) = \frac{P_0 - P_f}{P_0} * (100) \quad (\text{Ecuación 10})$$

Donde: H: humedad (%), P_f: peso final luego del secado (g), P₀: peso inicial antes del secado (g).

c. Contenido de materia volátil

El contenido de materia volátil del CA y CA-Fe fueron determinados por el método estándar ASTM 5832-98. Se colocó 1 g de muestra seca en un crisol tarado, después se llevó a una mufla a 970 °C por 7 min (la muestra fue tapada). Luego, se dispuso en un desecador hasta que se enfrió. Por último, se pesó el crisol tapado a temperatura ambiente, donde dicho resultado corresponde a la cantidad de compuestos no volátiles. Se determinó, utilizando la Ecuación 11:

$$V (\%) = \frac{P_s - P_{nv}}{P_s} * (100) \quad (\text{Ecuación 11})$$

Donde: V: contenido de compuestos volátiles (%), P_s: peso de la muestra seca (g), P_{nv}: peso de compuestos no volátiles (g).

d. Contenido de ceniza y carbono fijo

El contenido de cenizas y de carbono fijo del CA y CA-Fe fueron determinados mediante la metodología estándar ASTM D2866-94 y se realizaron los siguientes procedimientos: se llevó a peso constante un crisol y se incorporó 0.1 g de muestra seca (P_s), luego se introdujo en una mufla a 650 °C por 2 h para CA y 1 h para CA-Fe que fue el tiempo donde alcanzaron un peso constante, indicativo que la incineración está completa.

Luego, se enfrió introduciéndolo en un desecador. Finalmente, se pesó a temperatura ambiente restando el peso del crisol (P_{ce}).

El contenido de ceniza se determinó mediante la Ecuación 12:

$$C_e(\%) = \frac{P_{ce}}{P_s} * (100) \quad \text{(Ecuación 12)}$$

Donde: C_e : contenido de ceniza en porcentaje, P_{ce} : peso de cenizas (g), P_s : peso de la muestra seca (g).

El contenido de carbón fijo se determinó mediante la siguiente ecuación (Ecuación 13):

$$C_f(\%) = \frac{P_{nv} - P_{ce}}{P_s} * (100) \quad \text{(Ecuación 13)}$$

Donde: C_f : contenido de carbón fijo (%).

e. Acidez de superficie del carbón activado

El pH del CA y CA-Fe fueron determinados mediante la metodología estándar ASTM 3838-80; para este ensayo fue necesario utilizar agua bidestilada (sin presencia de CO_2), para ello se hirvió 200 mL de agua bidestilada por 10 min y se dejó enfriar a temperatura ambiente en un frasco Winkler con tapa para evitar el ingreso de CO_2 . Luego se realizaron los siguientes procedimientos: se introdujo 4 g de carbón activado y 100 mL del agua destilada preparado en un beaker de 250 mL de capacidad, luego se cubrió con una luna de reloj y se dejó hervir por 5 min. Finalizado el tiempo, se insertó un termómetro y se dejó en reposo por 10 min. Posterior a ello, se recogió la disolución sobrenadante con la ayuda de una pipeta, se tuvo en consideración que la temperatura no descienda hasta los 60 °C. Por último, se dejó enfriar a temperatura ambiente y se midió el pH de los adsorbentes mediante un potenciómetro.

f. Análisis morfológico

Este análisis se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) para determinar la estructura textural de la matriz, se realizó en cuatro fases: En la primera el análisis se realizó en una muestra seca natural; en la segunda se analizó como carbón activado para observar la porosidad; en la tercera se analizó en el carbón activado modificado con las nanopartículas de Fe(III) para observar el comportamiento de la porosidad y en la cuarta se analizó después de la adsorción del analito.

Las muestras fueron analizadas en el Laboratorio de Equipamiento Especializado (LEE) de la Facultad de Ciencias Biológicas de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos (UNMSM) de la siguiente manera: La muestra biológica (endocarpio de aceituna) pasó por un proceso de desecado (Electron Microscopy Sciences) hasta un punto crítico (indicativo de eliminación completa de agua en la muestra), luego de ello, tanto el endocarpio como las muestras de adsorbentes pasaron por una etapa de metalización (SPI Supplies), ya que era necesario que las muestras sean conductoras para que puedan ser observados mediante el SEM (Field Electron and Ion, FEI, Inspect S50).

g. Efecto de los grupos funcionales

Este análisis se realizó por espectroscopía infrarroja con transformadas de Fourier (FTIR) en la muestra del carbón activado modificado con nanopartículas de Fe(III) (CA-Fe) donde se determinó los grupos funcionales en la superficie. La muestra fue analizada en el laboratorio Sistema de Servicios y Análisis Químicos S.A.C (SLAB) mediante la técnica estándar ASTM E1252, utilizando un Espectrofotómetro Infrarrojo – Perkin Elmer.

21. Ensayo en lotes (*batch*)

Estos ensayos se realizaron considerando los métodos propuestos por Zhong-liang et al. (2011) y P. González et al. (2019).

a. Identificación del pH óptimo de adsorción

Se preparó una disolución madre de fosfato (100 mg/L) utilizando fosfato mono potásico (KH_2PO_4) y se diluyó en matraces Erlenmeyer de 100 mL para obtener diluciones de $(\text{PO}_4)^{-3}$ a 7.5, 22.5, 37.5 y 52.5 mg/L a pH 3.0, 4.5, 6.0 y 7.5 a 20°C. Posteriormente, se incorporó CA-Fe a una concentración de 0.8 g/L en todos los matraces y se dispuso en agitación con frecuencia de 200 r.p.m. por 24 h, luego de ello, las disoluciones fueron filtrados con papel Whatman N° 40 y se determinó el pH óptimo de adsorción. Este procedimiento se realizó por triplicado y se utilizó una muestra de referencia. El pH se ajustó con HCl 0.1 M y NaOH 0.1 M (Xiong et al., 2017).

b. Determinación de la cinética y la isoterma de adsorción

Identificado la condición óptima de adsorción (pH 7.5), se preparó disoluciones de fosfato en concentraciones de 7.5, 22.5, 37.5 y 52.5 mg/L por medio de una solución madre de fosfato (100 mg/L) utilizando KH_2PO_4 ; luego, se incorporó CA-Fe (0.8 g/L) por un tiempo de 2 h, en donde las disoluciones se mantuvieron en agitación a 200 r.p.m. y se tomaron alícuotas a los 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100 y 120 min, que fueron filtrados con papel filtro Whatman N° 40 y se determinó la concentración removida de fosfato en cada alícuota tomada. Este procedimiento se realizó por triplicado.

La capacidad de adsorción se determinó utilizando la Ecuación 5.

El orden de la cinética de adsorción se determinó en función de la linealidad obtenida al graficar las ecuaciones de la cinética de reacción correspondientes: pseudo primer orden (Ecuación 1) o pseudo segundo orden (Ecuación 2).

La isoterma de adsorción se determinó en función de la linealidad obtenida al graficar las ecuaciones de los modelos de reacción correspondientes: modelo Langmuir (Ecuación 3) o Freundlich (Ecuación 4).

22. Ensayo a escala laboratorio

El ensayo se realizó mediante la instalación de un sistema de flujo continuo a escala laboratorio propuesto por Dudamel & Rivero (2015), en donde se colocó 1.8 L de agua residual domésticas recolectada en un vaso precipitado de 2 L de capacidad a temperatura ambiente, se ajustó a pH 7.5 y la muestra se mantuvo homogénea mediante un agitador magnético, se conectó una mini bomba para productos químicos que ayudó a impulsar la muestra líquida, conectado a un rotámetro para controlar el caudal en 16.5 mL/min (carga superficial de 250 m³/m².d), que llegó a una columna de CA-Fe de ½" de diámetro interno y 7.5, 15, 32, 50 y 100 cm de altura, respectivamente.

En el ensayo se determinó la concentración del fosfato al inicio y a la salida de la columna por un período de 8 h por medio de tomas de alícuotas en intervalo de 2 h. Este ensayo se realizó por triplicado.

El mecanismo de adsorción de CA-Fe en las columnas de lecho fijo se determinó en función de la linealidad obtenida al graficar las ecuaciones de los modelos de reacción correspondientes: modelo de Thomas (Ecuación 6), modelo de Yoon-Nelson (Ecuación 7) o modelo de Adams-Bohart (Ecuación 8).

23. Ciclo de adsorción-desorción

El procedimiento responde al fenómeno de desorción y se adaptó de la metodología propuesta por Miyazato et al. (2020). En un matraz Erlenmeyer se colocó 250 mL de ARD muestreada y se añadió 0.8 g/L de CA-Fe y se mantuvo en agitación a 200 r.p.m. por 2 h a 20 °C. Transcurrido el tiempo, se separó el adsorbente de la solución con un filtro Whatman Nº 40. Inmediatamente, se midió la concentración de fosfatos en la disolución y CA-Fe se secó por 8 h en un horno eléctrico a 60 °C.

Inmediatamente, se realizó la desorción del fosfato que se encuentra impregnado en la superficie del CA-Fe seco. En un matraz Erlenmeyer se añadió 250 mL de agua bidestilada y se dejó calentar hasta 100 °C, en la temperatura indicada se introdujo el adsorbente seco por 2 h, tomando alícuotas cada 1 h, para determinar la concentración de fosfato en la disolución. Se filtró la disolución a 35 °C para evitar la readsorción del fosfato. Finalmente, el adsorbente resultante se secó a 60 °C para volver a continuar con el siguiente ciclo (adsorción/desorción). Este ensayo se realizó por triplicado y constó de 4 ciclos.

24. Método analítico

Los análisis de la concentración de fosfato se determinaron mediante el método colorímetro del ácido vanadomolibdofosfórico (4500-P C), metodología internacional propuesto por la American Public Health Association (1992). El principio analítico se fundamenta en la reacción química originada al utilizar una disolución de ortofosfato y molibdato amónico, formándose ácido molibdofósforico, el cual produce ácido vanadomolibdofosfórico en contacto con vanadio, que se puede distinguir por su color amarillo, que es proporcional a la concentración de fosfato en la disolución.

Se realizó el análisis de espectro (Figura 9) a fin de determinar la longitud de onda máxima.

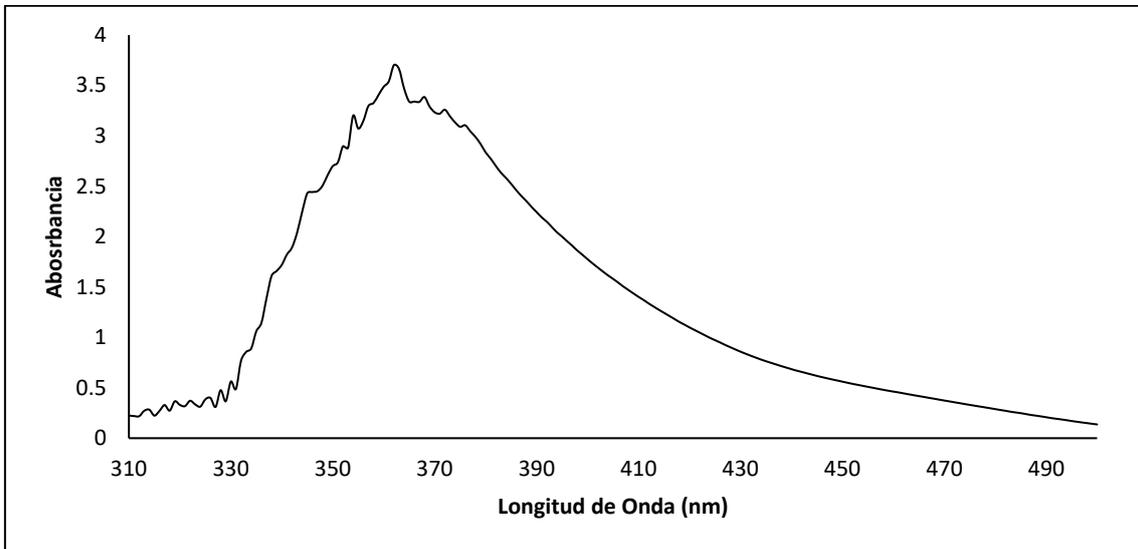


Figura 9. Análisis de espectro electromagnético

Establecido la longitud de onda máxima (362 nm), se construyó la curva de calibración (Figura 10) para determinar la concentración de fosfato en las disoluciones.

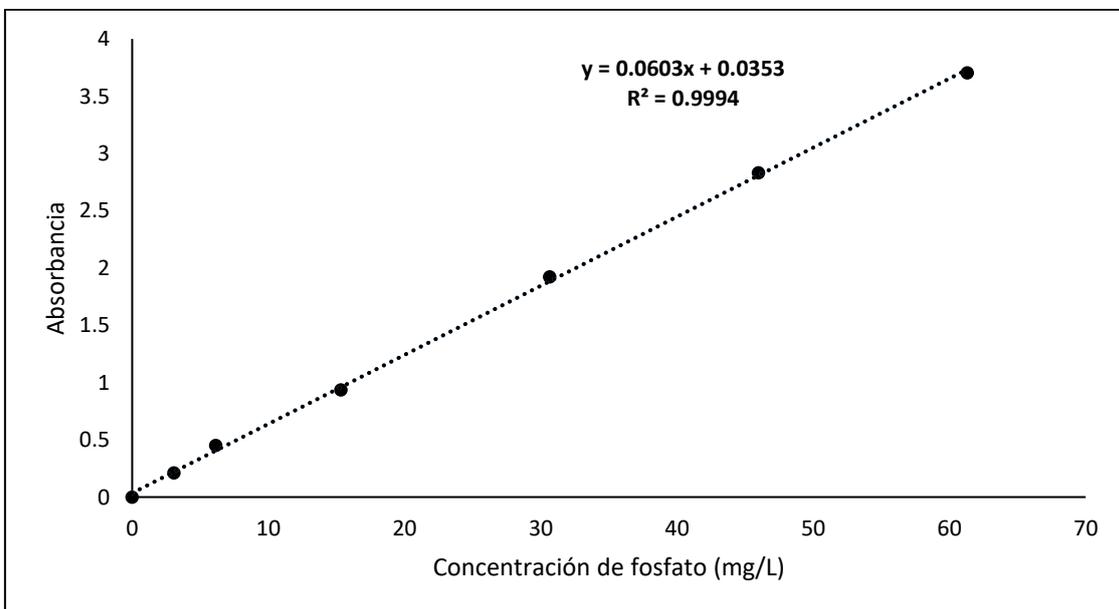


Figura 10. Curva de calibración para determinar concentración de fosfato en términos de $(PO_4)^{-3}$

25. Análisis estadístico

Se utilizó el programa estadístico IBM SPSS Statistical v. 25 con un nivel de significancia del 95%. Se analizó la normalidad mediante la prueba de Shapiro-Wilk ($n < 50$) con el fin de determinar la distribución normal de los datos. Luego de terminar la normalidad de los resultados experimentales, se realizó el test de ANOVA (prueba paramétrica). Es fundamental realizar una prueba de homocedasticidad mediante el estadístico de Leneve para garantizar la homogeneidad de las varianzas, de no cumplirse dicho caso se debe utilizar la prueba de Brown-Forsythe. Finalmente, en los análisis realizados se concluyó que existen por lo menos dos grupos diferentes, siendo necesario realizar comparaciones múltiples mediante la prueba de Tukey.

Mediante el programa Microsoft Excel 2016, se determinaron los modelos cinéticos y las isotermas de adsorción por medio de análisis de regresión (R^2). Además, se generaron curvas de agotamiento (ruptura) a fin de determinar la altura más significativa de columna de lecho fijo relleno de CA-Fe en la remoción de iones fosfato. Se logró desarrollar las gráficas de adsorción-desorción y se analizó el margen de error de todos los ensayos mencionados.

V. RESULTADOS

26. Características de los adsorbentes

Se utilizaron seis muestras de endocarpio de aceituna, empleado como precursor, presentando un rendimiento del $33.52\% \pm 0.17$ (Tabla 14).

Tabla 14. *Determinación del rendimiento del endocarpio de aceituna como material precursor*

Muestra	Peso crisol + tapa (g)	Peso endocarpio activado (g)	Crisol + tapa + carbonizado (g)	Peso final (g)	Rendimiento* (%)
1	59.75	25.02	68.07	8.32	33.26
2	57.81	25.09	66.16	8.35	33.28
3	56.56	25.04	64.88	8.32	33.23
4	56.52	25.03	64.83	8.31	33.19
5	58.96	25.02	67.49	8.54	34.11
6	57.56	25.10	66.09	8.54	34.01
Promedio					33.52
Desviación estándar					0.43
Error					0.17

*Muestra el porcentaje en peso de carbón producido en relación al peso del endocarpio de aceituna utilizado como precursor.

Los parámetros físicos y/o químicos se muestran en la Tabla 15. Se percibe una reducción en la humedad ($1.6\% \pm 0.06$), los compuestos volátiles ($3.93\% \pm 0.16$) y el contenido de ceniza ($0.91\% \pm 0.02$) del CA-Fe en comparación al CA. Por otro lado, el contenido de carbono fijo en el CA-Fe ($63.29\% \pm 0.43$), aumentó en $6.18\% \pm 0.02$ en relación con el CA ($57.11\% \pm 0.41$). El pH del CA fue 7.39 ± 0.08 y para CA-Fe 4.67 ± 0.11 , donde se observa una disminución del pH de la superficie del adsorbente modificado

con Fe(III) conteniendo alta acidez, y CA por ser ligeramente alcalino. En los Anexo 15 Anexo 21 se muestra a detalle los resultados.

Tabla 15. *Propiedades físico-químicos del adsorbente no modificado (CA) y modificado (CA-Fe)*

Parámetros físico – químicos	CA	CA-Fe	Variación (Δ)
Humedad (%)	5.31 \pm 0.27	3.69 \pm 0.21	1.60 \pm 0.06
Contenido de materia volátil (%)	34.59 \pm 0.78	30.67 \pm 0.62	3.93 \pm 0.16
Contenido de ceniza (%)	8.99 \pm 0.41	8.08 \pm 0.43	0.91 \pm 0.02
Contenido de carbono fijo (%)	57.11 \pm 0.41	63.29 \pm 0.43	6.18 \pm 0.02
Acides de superficie (pH) (%)	7.39 \pm 0.08	4.67 \pm 0.11	2.72 \pm 0.03

CA, carbón activado; CA-Fe, carbón activado modificado con nanopartículas de Fe(III); Δ , variación entre los parámetros físico- químicos de CA y CA-Fe.

27. Análisis SEM

Las imágenes SEM de la estructura superficial del endocarpio de aceituna, carbón activado con CaCO₃ (C.A), CA-Fe y CA-Fe luego de la adsorción de iones fosfato se muestran en la Figura 11. Se observa que el endocarpio de aceituna presentó una estructura lisa con limitada porosidad (Figura 11a) en comparación a la muestra de carbón activado que se caracterizó por su alta porosidad con una estructura más rugosa (Figura 11b).

Se confirma la modificación por medio de la impregnación en el CA-Fe, pues en la Figura 11c se percibe las nanopartículas de Fe(III) dispersas en la estructura superficial y dentro de los poros, mejorando la capacidad de adsorción de fosfatos; sin embargo, también provocó la reducción del tamaño de los poros porque fueron cubiertas por el analito. Luego de adsorber los iones de fosfato la cantidad de poros en la superficie de CA-Fe

disminuyó considerablemente (Figura 11d), en comparación a CA y CA-Fe observando una superficie más rugosa; además, las nanopartículas de Fe^{+3} permanecieron adheridas a la superficie del adsorbente aún después del proceso de adsorción.

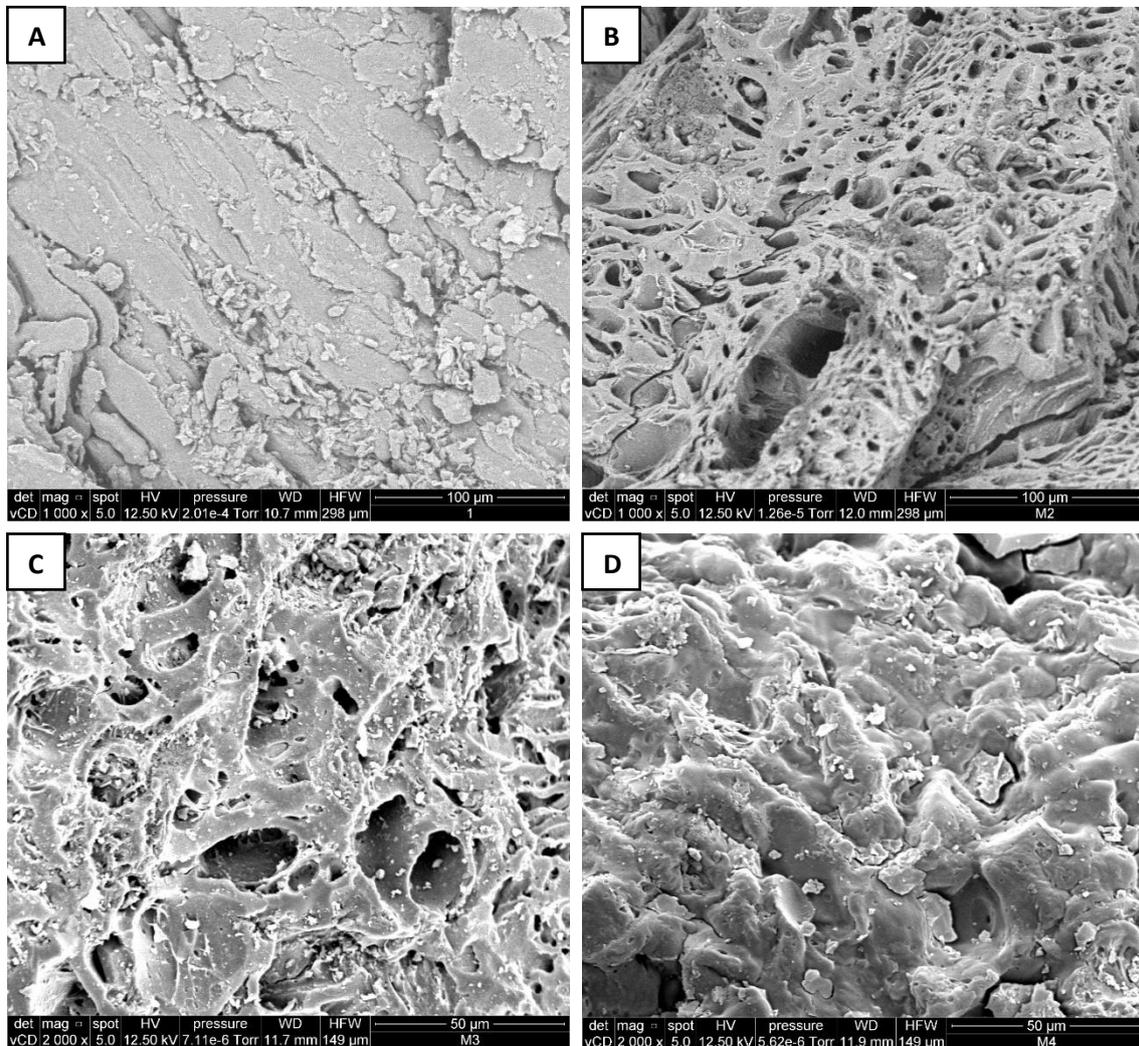


Figura 11. Análisis SEM del (a) endocarpio de aceituna, (b) carbón activado, (c) carbón activado modificado con nanopartículas de Fe^{+3} (CA-Fe) y (d) CA-Fe luego de la adsorción de fosfato.

28. Análisis FTIR del adsorbente

La muestra de CA-Fe fue analizada por medio de un espectro FTIR en un intervalo de número de onda de 380 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} (Figura 12) con el fin de determinar los grupos funcionales presentes en el adsorbente. Las bandas más intensas se observaron en el

rango de 400 a 1600 cm^{-1} , especialmente en las siguientes bandas: 427.97, 483.59, 746.25, 881.25, 979.55, 1168.56 y 1517.22 cm^{-1} . Luego de ello, se contempló bandas menos intensas, pero igual de significativas, en el rango de 1600 a 4000 cm^{-1} , siendo 1993.09, 2348.96, 2881.99 y 3835.79 cm^{-1} las bandas más relevantes.

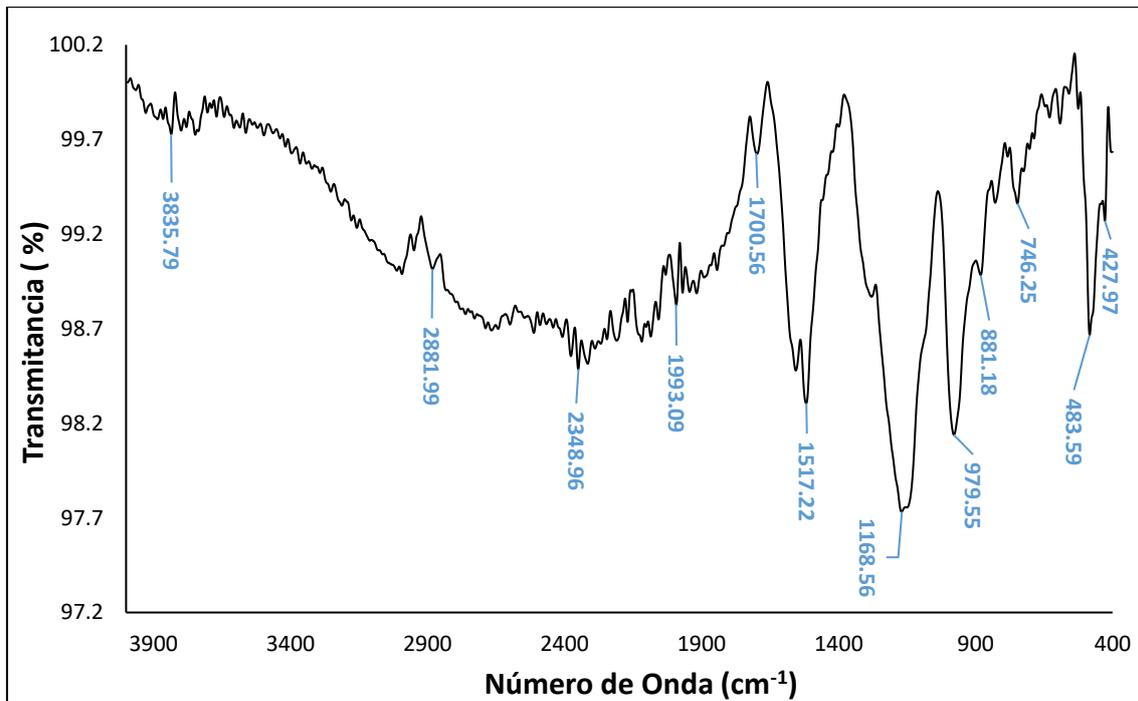


Figura 12. Análisis FTIR del CA-Fe

29. pH óptimo de adsorción

En la Tabla 16 y Figura 13 se observa que la mayor remoción de $(\text{PO}_4)^{-3}$ ($94.98 \% \pm 0.46$) se dio cuando el pH inicial de la disolución fue 7.5, seguido del tratamiento a pH 6 ($92.76 \% \pm 0.38$) y la menor remoción ($65.08 \% \pm 0.46$) fue a pH 9.

El efecto del pH inicial en la disolución se observa en la Figura 13, puede apreciarse que la remoción de $(\text{PO}_4)^{-3}$ por el CA-Fe en presencia de pH ácidos (3, 4.5 y 6) presenta óptimas capacidades para remover fosfatos (70 – 93 %); sin embargo, cuando el pH fue ligeramente alcalino (7.5), la remoción fue más eficiente ($94.98 \% \pm 0.46$), luego presentó una disminución considerable en la eliminación de $(\text{PO}_4)^{-3}$ ($65.08 \% \pm 0.59$) a

pH 9, por lo que se afirma que, cuanto más básica sea la disolución, el adsorbente perderá capacidad para remover el adsorbato. Según el análisis de categorías múltiples, a disoluciones de pH 3 y pH 4.5 el CA-Fe presenta estadísticamente la misma capacidad de remoción de $(\text{PO}_4)^{3-}$ (A), por lo que no existe diferencia significativa entre ambas variables.

Tabla 16. Remoción de fosfato en relación al pH inicial de la disolución

Repeticiones	Remoción de $(\text{PO}_4)^{3-}$ (%)				
	pH 3	pH 4.5	pH 6	pH 7.5	pH 9
R1	68.73	70.50	90.40	94.83	67.41
R2	70.50	68.73	91.29	95.71	65.64
R3	69.62	69.62	92.17	93.94	65.20
R4	70.12	70.71	92.53	95.03	64.67
R5	70.27	70.86	92.38	94.44	65.40
R6	69.82	71.89	93.12	94.74	65.84
R7	70.22	71.72	93.04	95.16	64.03
R8	70.57	71.99	92.15	95.34	64.29
R9	70.31	72.08	92.33	94.90	64.03
R10	71.72	73.42	94.14	95.09	64.89
R11	71.97	73.67	94.59	95.28	64.64
R12	72.22	73.36	95.03	95.34	64.96
Promedio	70.51	71.55	92.76	94.98	65.08
Desviación	1.01	1.53	1.33	0.47	0.94
Error	0.29	0.44	0.38	0.46	0.59

Condiciones de ensayos: Temperatura ambiente (≈ 20 °C), Agitación (200 rpm), dosis de CA-Fe (0.8 g/L)

A pesar de que a pH 6 (B) y pH 7.5 (C) no existe gran diferencia en los resultados obtenidos, el análisis estadístico indica que sí existe diferencia significativa, por lo que a pH 7.5 la remoción es óptima. Finalmente, a pH 9 también presenta diferencia significativa con las otras variables, siendo la más deficiente en la remoción.

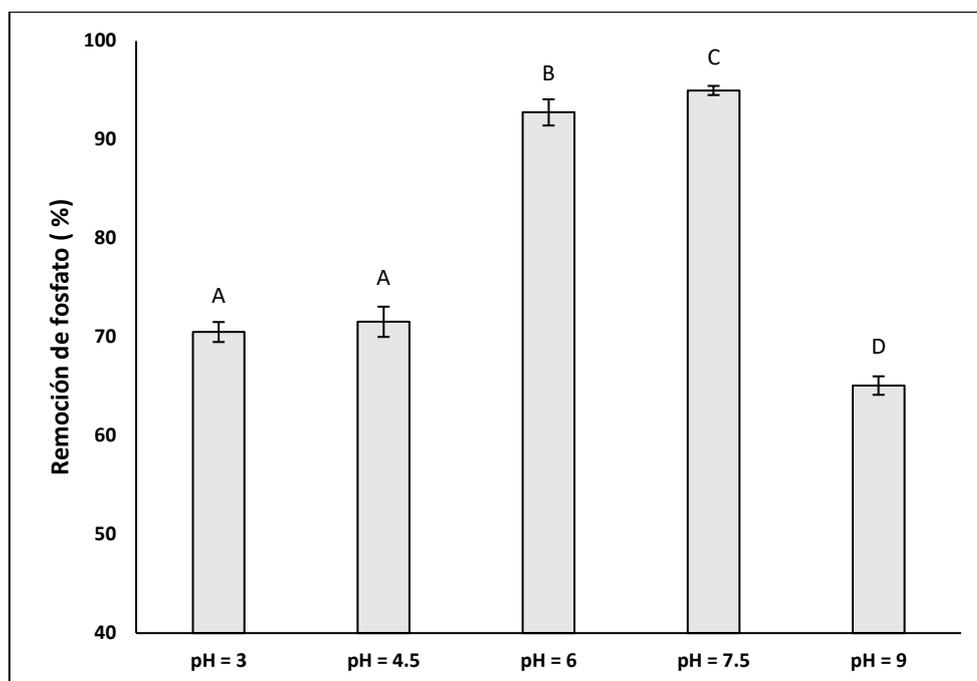


Figura 13. Efecto del pH inicial de la disolución en la remoción de fosfato: T = 20 °C, t = 2 h, dosis de adsorbente = 0.8 g/L

30. Modelo cinético

Las remociones máximas para las concentraciones iniciales $(PO_4)^{3-}$ de 7.5 mg/L, 22.5 mg/L, 37.5 mg/L fueron 94.44%, 94.58% y 94.61%, respectivamente; sin embargo, la concentración inicial de 52.5 mg/L, que representa la mayor cantidad de fosfato en la disolución que pudo ser adsorbido, presentó una remoción de 92.10% a los 120 min de contacto con el CA-Fe. Se observa una remoción mayor al 50% para todas las concentraciones, en los 10 min de contacto con el adsorbente (Figura 14). En la primera

etapa la adsorción fue rápida; sin embargo, tiende a disminuir al aumentar el tiempo de contacto hasta volverse constante (condición de equilibrio).

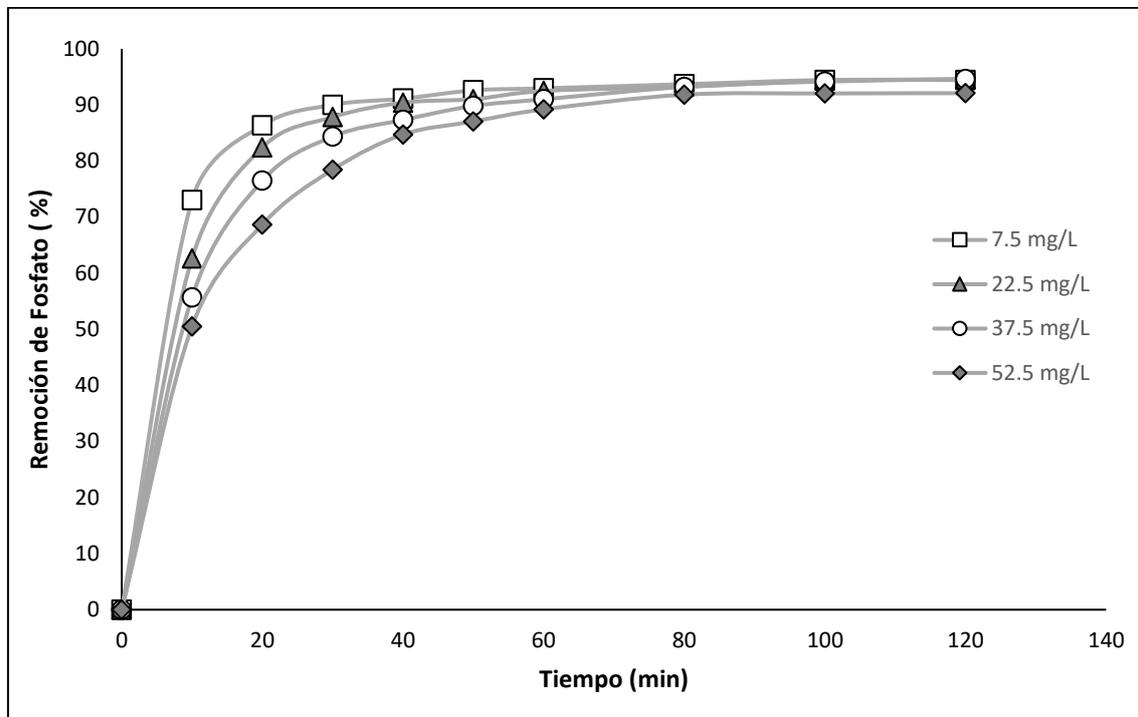


Figura 14. Cinética de adsorción en relación a la remoción de fosfato en distintas concentraciones iniciales de PO_4^{3-} (%): $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$, $t = 2\text{ h}$, pH inicial = 7.5, dosis de adsorbente = 0.8 g/L

En la Figura 15, se evidencia que el equilibrio de adsorción para las concentraciones iniciales de 7.5 mg/L, 37.5 mg/L y 52.5 mg/L fue a los 80 min; y, para 22.5 mg/L, a los 60 min. La capacidad de adsorción de CA-Fe (Figura 16) se encuentra relacionada con la cantidad de fosfato en la disolución: para la concentración de 52.5 mg/L fue de 60.27 mg/g, siendo la capacidad más alta en el equilibrio, mientras que la mínima de 8.78 mg/g se dio a 7.5 mg/L; además, en las cuatro curvas existe la misma tendencia.

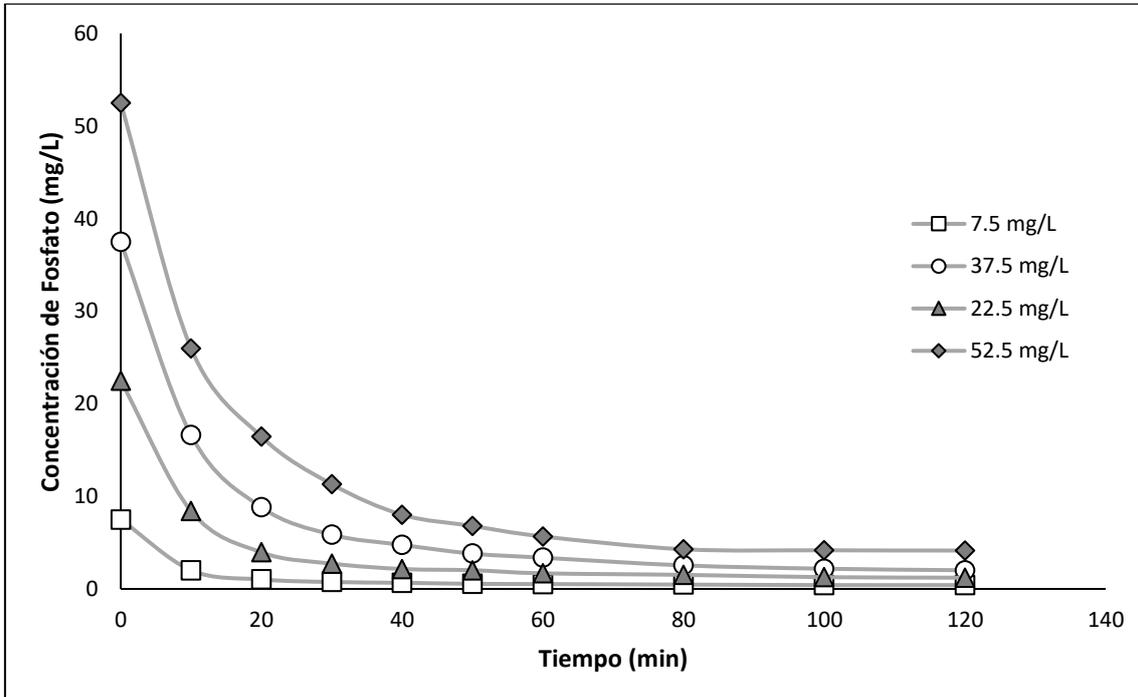


Figura 15. Cinética de adsorción en relación a la concentración final de fosfato en la disolución fosfato en distintas concentraciones iniciales de PO_4^{3-} . $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$, $t = 2\text{ h}$, $\text{pH inicial} = 7.5$, dosis de adsorbente = 0.8 g/L

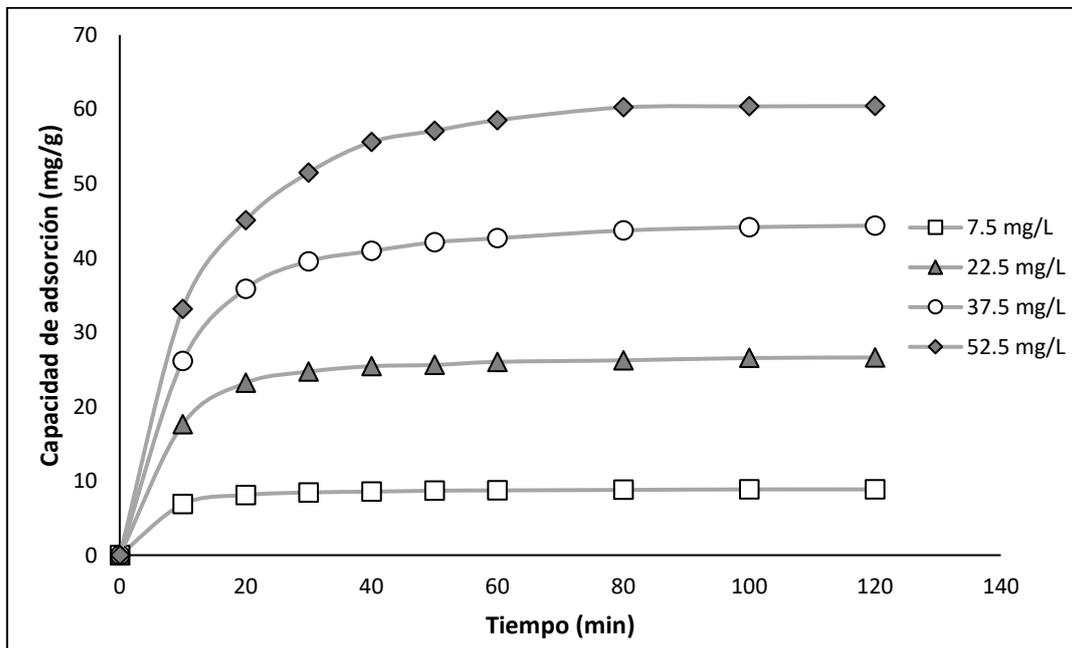


Figura 16. Cinética de adsorción en relación a la capacidad de adsorción del CA-Fe en distintas con concentraciones iniciales de PO_4^{3-} . $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$, $t = 2\text{ h}$, $\text{pH inicial} = 7.5$, dosis de adsorbente = 0.8 g/L

Las curvas de ajuste de los modelos cinéticos de pseudo primer orden y pseudo segundo orden linealizadas en $\log(q_e - q_t) \sim t$ y $t/q_t \sim t$ se observan en los Anexo 24 y Anexo 25, obteniendo los parámetros de ajuste de ambos modelos que se presentan en la Tabla 17.

El mecanismo de adsorción de fosfato por medio de CA-Fe responde mejor al modelo linealizado de pseudo segundo orden. En la Tabla 17 se muestra el coeficiente de correlación (R^2) del modelo de pseudo primer orden para las dosis empleadas en esta investigación, siendo $R^2 = 0.992$, en una concentración inicial de fosfato de 52.5 mg/L con mejor correlación; sin embargo, el modelo de pseudo segundo orden presenta óptima correlación ($R^2 = 0.996 - 0.999$). Además, en el modelo de pseudo segundo orden, la capacidad de adsorción en el equilibrio para la concentración de 52.5 mg/L fue 63.69 mg/g, un valor cercano a lo obtenido de manera experimental, que fue 60.27 mg/g con la misma dosis de PO_4^{3-} inicial, caso contrario con el modelo de pseudo primero orden, en el que se obtuvo 52.86 mg/g de capacidad adsortiva.

Tabla 17. Modelo de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y coeficientes de correlación

C_0 (mg/L)	Pseudo primer orden			Pseudo segundo orden		
	K_1	q_e	R^2	K_2	q_e	R^2
7.5	0.077	4.898	0.954	0.062	8.985	0.999
22.5	0.084	19.774	0.975	0.013	27.248	0.999
37.5	0.065	35.164	0.980	0.005	45.872	0.998
52.5	0.059	52.857	0.992	0.003	63.694	0.996

q_e , capacidad de adsorción en condición de equilibrio (mg/g); K_1 : constante de velocidad del modelo pseudo primer orden (min^{-1}), K_2 : constante de velocidad del modelo pseudo segundo orden (g/mg-min). Temperatura (20 °C), agitación (200 rpm) y pH (7.5) constantes.

a. Modelo de Isotermas

El modelo no linealizado se muestra en la Figura 17, donde se observa que la capacidad de adsorción (mg/g) en equilibrio del CA-Fe presenta una tendencia directamente proporcional a la concentración de fosfato (mg/L) en equilibrio.

En las Figura 18 y Figura 19 se representan las curvas de ajuste de los modelos de isoterma de adsorción de Langmuir y Freundlich linealizadas en $1/q_e \sim 1/C_e$ y $\text{Log}(q_e)/q_t \sim 1/C_e$, respectivamente, obteniendo los parámetros de ajuste de ambos modelos que se presentan en la Tabla 18.

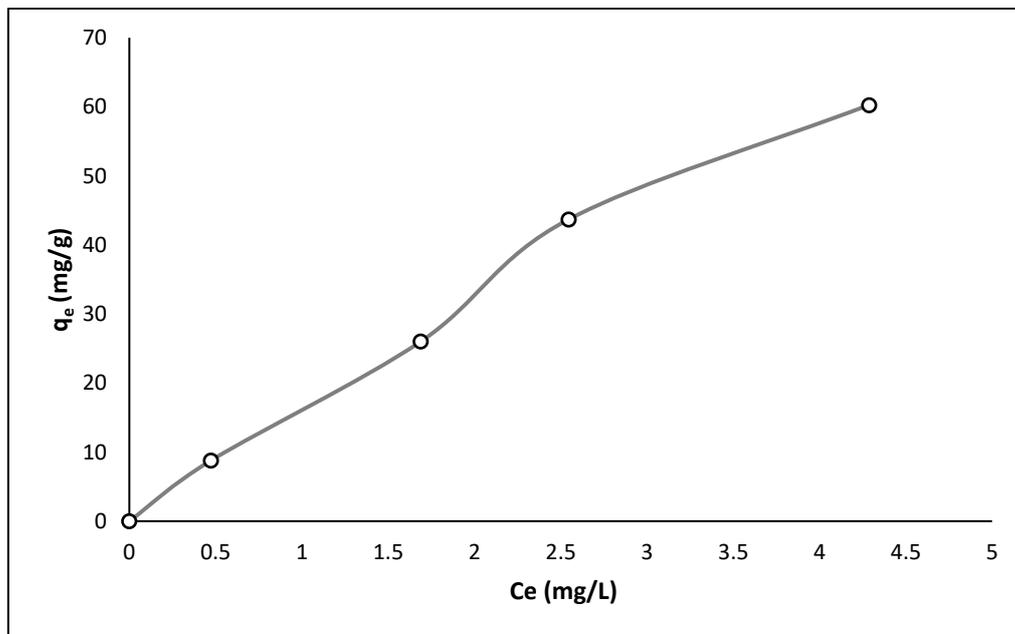


Figura 17. Modelo no linealizado de la isoterma de adsorción de fosfato

Si bien los modelos de Langmuir y el de Freundlich se ajustan bien a los datos experimentales, el coeficiente de correlación indica que el modelo de Langmuir ($R^2 = 0.998$) se adaptó mejor que el de Freundlich ($R^2 = 0.993$) (Tabla 18), presentando una alta capacidad máxima de adsorción de $(\text{PO}_4)^{-3}$ a 20 °C ($204.08 \text{ mg}-(\text{PO}_4)^{-3}/\text{g}$), equivalente a 65.83 mg/g , expresados en términos de $(\text{PO}_4)^{-3}\text{-P}$; y , $K_L = 0.095$, que indica una constante de Langmuir correspondiente a la energía de adsorción.

Tabla 18. Isoterma de Langmuir, Freundlich y constantes del modelo para la adsorción de $(PO_4)^{-3}$ en CA-Fe

Temperatura (°C)	Modelo de Langmuir			Modelo de Freundlich		
	q_m	K_L	R^2	K_F	$1/n$	R^2
20	204.082	0.095	0.998	17.175	0.893	0.993

q_m : capacidad de adsorción máxima (mg/g); K_L , constante del modelo Langmuir (L/mg); K_F , constante del modelo Freundlich ($mg^{1-1/n} \times L^{1/n}/g$); $1/n$, parámetro adimensional que indica la intensidad de adsorción. temperatura (20°C) y agitación (200 rpm) constante.

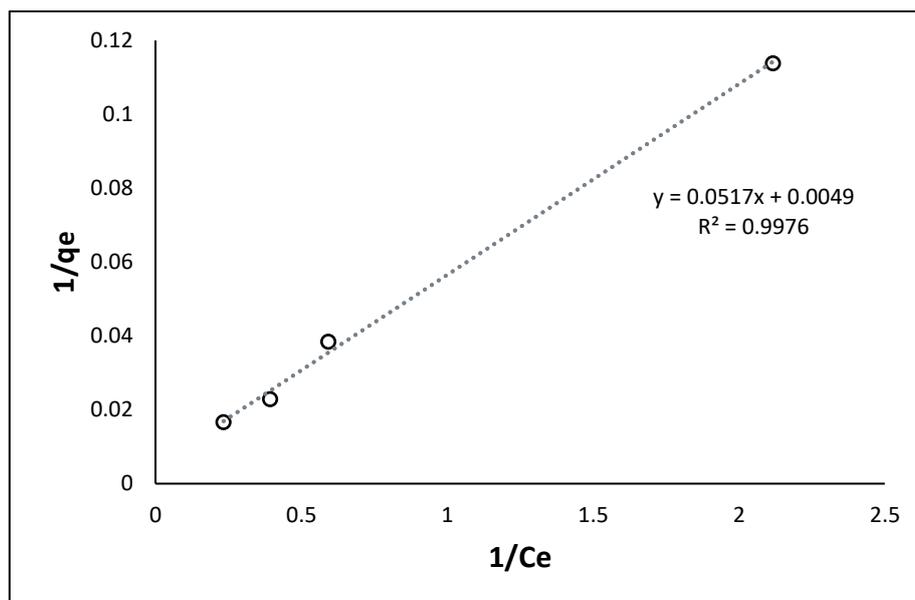


Figura 18. Modelo linealizado de la isoterma de Langmuir en la adsorción de fosfatos

31. Ensayo a escala laboratorio (lecho fijo)

A partir del ensayo de adsorción de fosfatos utilizando ARD a en un sistema de flujo continuo a escala laboratorio, se obtuvo curvas de ruptura (agotamiento) de acuerdo a las alturas de la columna (lecho fijo), considerando un caudal constante (16.5 mL/min) y a temperatura ambiente. La concentración de fosfato (C_0) a la entrada de la columna de CA-Fe fue $28.75 \text{ mg/L} \pm 0.1$.

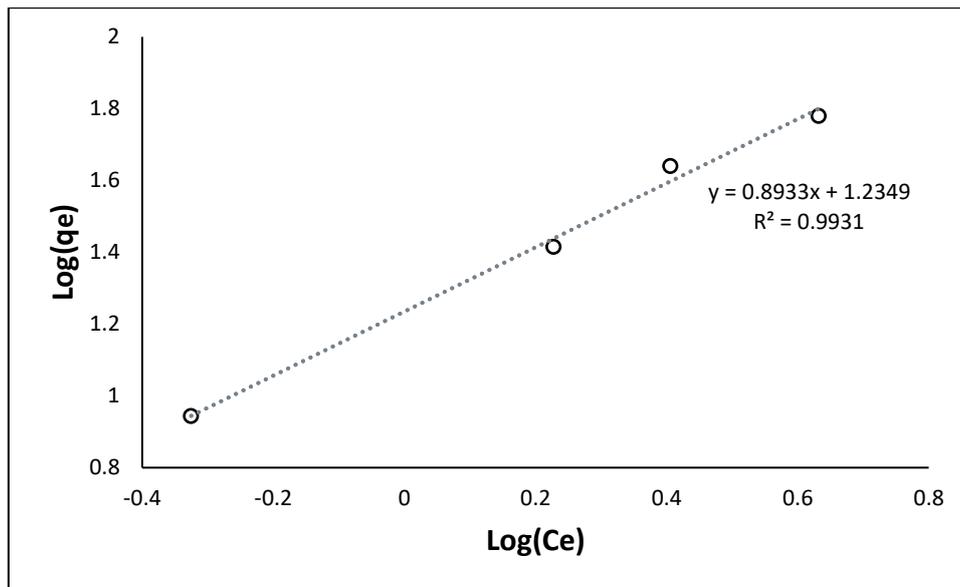


Figura 19. Modelo linealizado de la isoterma de Freundlich en la adsorción de fosfatos

Además, se consideró tomar alícuotas desde el primer momento de su salida (efluente) del lecho fijo, las cuales fueron a los 2, 5, 8, 10 y 15 min para las alturas de 7.5, 15, 32, 50 y 100 cm, respectivamente. La cantidad del adsorbente utilizado para las alturas de 7.5, 15, 32, 50 y 100 cm fue 8.08 ± 0.11 , 16.34 ± 0.10 , 33.41 ± 0.23 , 52.92 ± 0.23 y $107.30 \text{ g} \pm 0.18$, respectivamente.

De acuerdo con la Figura 20, el tiempo de ruptura se incrementó al aumentar el tamaño del lecho fijo, ya que, para las alturas de 7.5 y 15 cm fue a los 15 min, 32 cm y 50 cm a los 45 min, y el mayor tiempo de ruptura fue a las 2 h a una altura de 100 cm. Además, la curva "S" se hizo más pronunciada al ampliar la altura de la columna. Por otro lado, la saturación de la columna de 7.5 cm relleno de CA-Fe comenzó a los 240 min, a 15 y 32 cm a los 360 min; sin embargo, para los lechos fijos de 50 y 100 cm, no se observó una saturación completa hasta el término del ensayo.

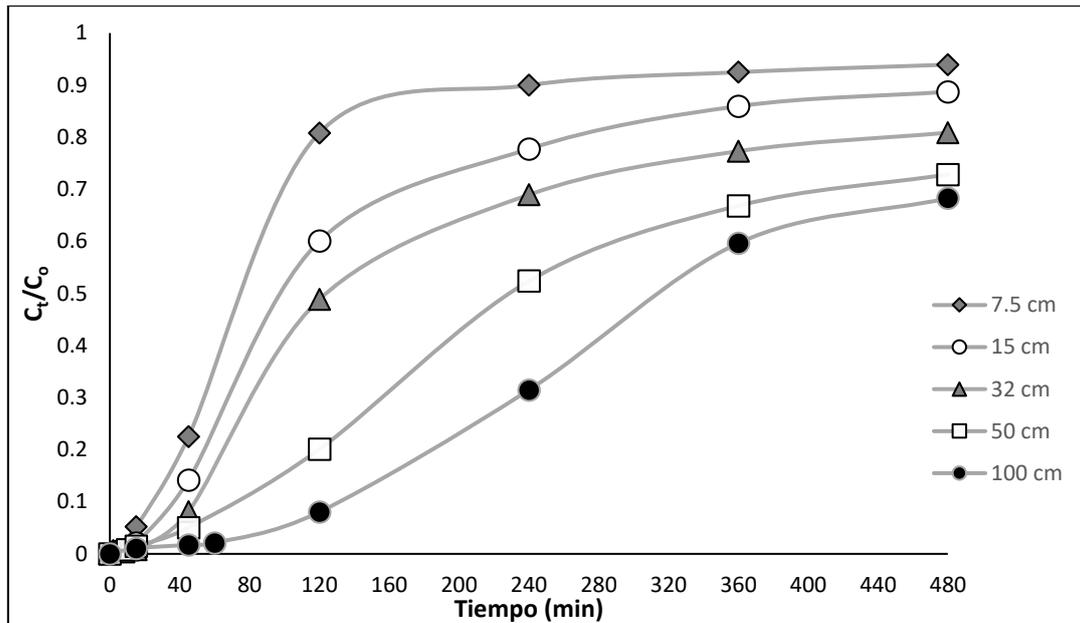


Figura 20. Curva de ruptura-efecto del tamaño del lecho fijo relleno de CA-Fe en la adsorción de fosfatos presentes en aguas residuales domésticas: Temperatura ambiente $\approx 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 8\text{ h}$, $\text{pH inicial} = 7.5$, $Q = 16.5\text{ mL/min}$

Los parámetros de los modelos matemáticos de Thomas, Adams-Bohart y Yoon-Nelson se indican en la Tabla 19. Los análisis de regresión lineal de los modelos a diferentes alturas de lecho fijo se observan, detalladamente, en los Anexo 26, Anexo 27 y Anexo 28. Las curvas de ruptura y/o agotamiento se ajustan mejor a los modelos de Thomas y Yoon-Nelson ($0.797 \leq R^2 \leq 0.957$). Respecto al modelo de Adams-Bohart no se adecúa a los datos evaluados ($0.659 \leq R^2 \leq 0.884$). La constante de velocidad de los tres modelos analizados (K_{TH} , K_{AB} y K_{YN}) disminuyó a medida que aumentaba el tamaño de la columna del adsorbente modificado. Del mismo modo, al incrementar la altura del lecho, la capacidad de adsorción (q_0) y la concentración de saturación del lecho fijo disminuyeron, progresivamente. Además, el tiempo requerido para un avance del 50% (τ) en la columna relleno de CA-Fe ($C_t/C_0 = 0.5$) aumentó de 113.79 min ($\approx 2\text{ h}$) a 377.56 min ($\approx 6.3\text{ h}$) tan pronto como la altura se incrementó de 7.5 cm a 100 cm.

Tabla 19. *Parámetros de los modelos de Thomas, Adams-Bohart y Yoon-Nelson en diferentes alturas de la columna relleno de CA-Fe*

*Parámetros experimentales		Modelo de Thomas			Modelo de Adams-Bohart			Modelo de Yoon-Nelson		
C_0	Z	K_{TH}	q_0	R^2	K_{AB}	N_0	R^2	K_{YN}	τ	R^2
28.67	7.5	7.78	6.65	0.831	4.33	2.65	0.746	0.022	113.79	0.831
28.91	15	7.68	4.61	0.843	5.43	1.39	0.772	0.022	157.91	0.843
28.75	32	3.51	3.06	0.797	2.05	1.09	0.659	0.010	215.77	0.797
28.50	50	2.88	3.19	0.943	1.86	0.97	0.861	0.008	351.37	0.943
28.91	100	2.94	1.68	0.956	1.94	0.49	0.884	0.009	377.56	0.957

C_0 , concentración inicial del afluente ($mg-PO_4^{3-}/L$); Z, altura del lecho de CA-Fe (cm); K_{TH} , constante de velocidad del modelo de Thomas ($[L/mg-min].10^{-4}$); q_0 , capacidad de adsorción de CA-Fe ($[mg/g].10^3$); K_{AB} , coeficiente de transferencia de masa ($[L/mg-min].10^{-4}$); N_0 , concentración de saturación del lecho fijo ($[mg/L].10^3$); K_{YN} , constante de velocidad del modelo de Yoon-Nelson (1/min); τ , tiempo requerido para un avance del 50 % en el lecho fijo (min). *Caudal constante en todos ensayos realizados ($Q = 16.5$ mL/min).

32. Ensayos de ciclos adsorción-desorción

Se realizaron cuatro ciclos de adsorción-desorción utilizando CA-Fe como adsorbente y ARD utilizada en el ensayo anterior. Después de cada ciclo, se secó el adsorbente a 60 °C para volver a ser reutilizado en el próximo ciclo. La concentración inicial de $(PO_4)^{3-}$ en la muestra de ARD fue 21.31 mg/L \pm 0.11, el adsorbente presentó una saturación progresiva en cada ciclo de adsorción. Como se observa en el Tabla 20, la saturación fue desde 22.91% en el primer uso hasta 31.40 % en la tercera reutilización (cuarto ciclo), por lo que CA-Fe tiene una tendencia propia del sistema para ser utilizada varios ciclos de adsorción-desorción.

En las Figura 21 y Figura 22, se muestra la remoción de fosfato por medio del mecanismo de adsorción del CA-Fe, en cada ciclo de adsorción. En el primer ciclo de adsorción, la remoción de fosfato fue del 85%, luego de ello se evidenció una disminución progresiva en la remoción para los siguientes ensayos, siendo del 66% en el cuarto ciclo.

Tabla 20. Proceso de saturación del CA-Fe

Utilización-reutilización	Concentración inicial (C ₀)	Adsorbente neto saturado (A _N)
1 ^{er} ciclo	21.20	22.91
2 ^{do} ciclo	21.53	24.64
3 ^{er} ciclo	21.45	30.13
4 ^{to} ciclo	21.04	31.40

C₀, concentración inicial de fosfato presente en la muestra de ARD (mg/L); A_N, cantidad neta de CA-Fe saturado al finalizar su respectivo ciclo de adsorción-desorción (%); q₀, capacidad de adsorción al finalizar la etapa de adsorción de su respectivo ciclo (2 h).

Según el análisis de subconjuntos, el primer ciclo (A) presenta diferencia significativa con respecto a los otros ciclos, así como el segundo (B) y tercer (C) ciclo; sin embargo, a partir del cuarto ciclo (C), se observó que no existe diferencia significativa con respecto al tercer ciclo; por lo tanto, se infiere que CA-Fe puede ser utilizado hasta cuatro ciclos consecutivos como adsorbente de fosfatos en aguas residuales domésticas, eliminando de manera eficaz hasta el 70% de dicho nutriente.

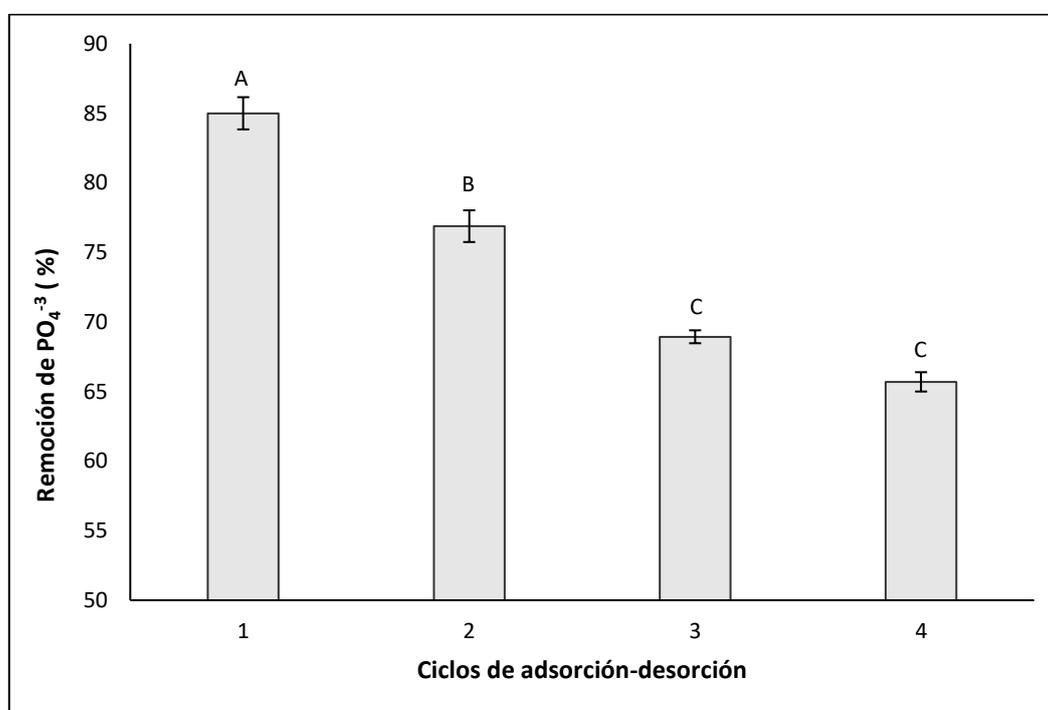


Figura 21. Análisis de subconjuntos en la remoción de PO₄³⁻ en muestras de ARD en distintos ciclos de adsorción- desorción: T_{adsorción} = 20 °C, T_{desorción} = 100 °C, t= 2 h, pH inicial = 7.5, dosis de adsorbente = 0.8 g/L

Analizando el proceso de desorción del adsorbente modificado, mediante la metodología del intercambio de temperatura. El $(\text{PO}_4)^{-3}$ fue adsorbido a 20 °C y la desorción se generó a 100 °C. En los resultados de la Figura 22, se evidenció que a las 2 h se liberó el 78% del $(\text{PO}_4)^{-3}$ adsorbido en el primero ciclo (85%), después la desorción de CA-Fe disminuyó progresivamente hasta un 60% en el cuarto ciclo. La misma tendencia de disminución se presentó en la primera hora de desorción, siendo del 56% en el primer ciclo y del 31% en el cuarto ciclo. Los datos obtenidos demuestran que CA-Fe, al igual que lo comentado en la Figura 21, puede ser reutilizado hasta cuatro ciclos, pudiendo recuperar hasta el 64% del fosfato que puede ser utilizado como fertilizante.

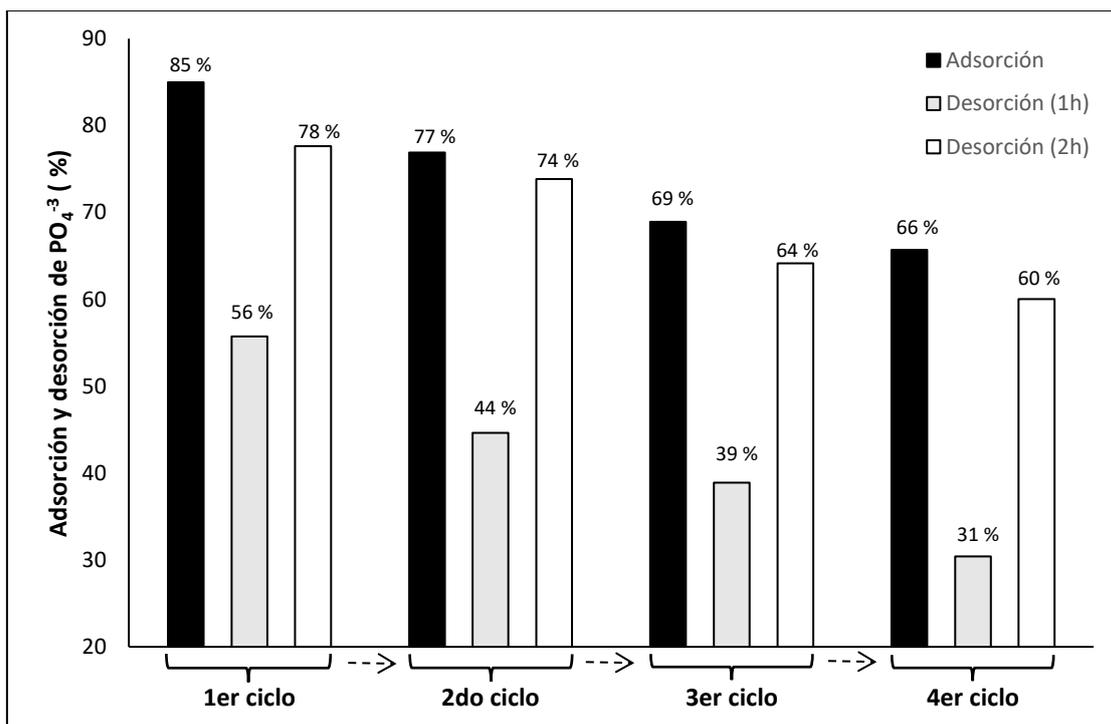


Figura 22. Adsorción y desorción de PO_4^{-3} en muestras de ARD en distintos ciclos de uso del CA-Fe: $T_{\text{adsorción}} = 20\text{ °C}$, $T_{\text{desorción}} = 100\text{ °C}$, $t = 2\text{ h}$, pH inicial = 7.5, dosis de adsorbente = 0.8 g/L

VI. DISCUSIÓN

El endocarpio de aceituna se caracterizó por presentar un óptimo rendimiento como material precursor para la elaboración de carbón activado y estos resultados pueden ser comparados con otras biomásas de tipo lignocelulósicas (0), como los de Torres-Pérez et al. (2020) que carbonizaron mazorca de maíz (*Zea mays*) en un flujo de 10 °C/min hasta los 850 °C, obteniendo un rendimiento de 11.81%, valor inferior al obtenido en esta investigación. Esta diferencia de rendimiento se debe a la cantidad de lignina que presenta el endocarpio de aceituna (41%) en comparación de la mazorca (15%) (Demirbaş, 1997; Filippín et al., 2017), ya que la cantidad de carbón activado producido depende de dicho polímero (Suhas et al., 2007). También, se ha demostrado que el rendimiento disminuye cuando la temperatura de carbonización aumenta, esto por la pérdida de materiales volátiles (Ahmed & Theydan, 2012; Nyamful et al., 2021). Sin embargo, Filippín et al. (2017) registraron un óptimo rendimiento del endocarpio de aceituna (26.34%) cuando fue carbonizado a 700 °C, en esta investigación la carbonización fue hasta 800 °C, obteniendo mejor rendimiento (33.52%), por lo que, además, de la naturaleza del precursor y la temperatura de calcinación, es imprescindible considerar el tiempo de calcinación y el agente activante utilizado para obtener un mejor rendimiento.

Se obtuvo bajo contenido de humedad en CA (5.31%), que disminuyó cuando se sintetizó CA-Fe (3.69%), causado por la evaporación del agua que se dio en la carbonización a 300 °C al modificar el adsorbente, dicho descenso deberá mejorar su propiedad adsorptiva ya que se evita la saturación de los grupos funcionales C-O presentes en la superficie del CA-Fe por la baja cantidad de H₂O interno.

Tabla 21. *Rendimiento de precursores lignocelulósicos en la síntesis del carbón activado*

Precursor	Rendimiento (%)	Referencia
Cáscara de higuera	27.80	Huerta (2021)
Cascarilla de arroz	31.36	X. Han et al. (2014)
Cascarilla de cacao	53.90	Ramírez (2018)
Cáscara de coco	55.20	Efeovbokhan et al. (2019)
Pulpa de paja	19.80	Jin et al. (2012)
Fibra de palma aceitera	32.09	Foo & Hameed (2012)
Endocarpio de aceituna	33.52	Blas Flores (2023)

Sun & Jiang (2010) obtuvieron resultados semejantes, aumentaron la temperatura de carbonización de la cáscara de caucho (de 820 a 850 °C), reduciendo la humedad en 1.1%. Además, CA-Fe se caracterizó por contenido de humedad relativamente baja, en comparación a otros tipos de carbón activado comerciales analizados como el estudiado por Ekpete & Horsfall (2011), que presentó 16.67%, y Anisuzzaman et al. (2015), quienes analizaron el carbón activado de la cáscara de coco, obteniendo humedades entre 5.4% y 9.2%.

Al igual que la humedad, el contenido de materia volátil de CA-Fe (30.67%) disminuyó en comparación a C.A (34.57%), debido a la emisión de más compuestos volátiles al realizar una etapa más de carbonización (300 °C) al elaborar el adsorbente impregnado con óxido de hierro (III). Estos materiales volátiles se generan al carbonizar la celulosa y hemicelulosa y están relacionados con el rendimiento del carbón activado (Viswanathan et al., 2009), además son eliminados por completo a 970 °C, por lo que se infiere que una fracción volátil procedente de dichos polímeros que no se disipó al sintetizar CA, fue suprimido en la carbonización a 300 °C, generando un adsorbente con menor proporción volátil. De igual manera, Yang & Lua (2003) utilizaron cáscara de pistacho como

precursor y analizaron el efecto de la temperatura de carbonización (725 a 825 °C) en intervalos de 25 °C, reduciendo 0.79% la volatilidad al aumentar la temperatura. Además, se debe considerar que la porosidad del carbón activado está relacionada con el aumento del contenido volátil (Liang et al., 2020).

El contenido de ceniza tuvo la misma tendencia de disminución que la humedad y la dosis de cenizas, fue de 8.99% en CA y 8.08% en CA-Fe; sin embargo, el descenso de cenizas en CA-Fe se debió, principalmente, al lavado riguroso realizado con agua bidestilada, concordando con lo mencionado por Li et al. (2011), si hubiese aumentado la temperatura del agua o usado un ácido en el lavado la remoción de cenizas, sería más eficiente (Muniandy et al., 2014). Es posible que en la segunda carbonización a 300 °C no se generó cenizas en CA-Fe o esta fue mínima, porque la primera carbonización se dio a 800 °C y, experimentalmente, se sabe que la incineración completa fue a 650 °C. CA-Fe, al contener menor cantidad de cenizas, debe de presentar mayor área superficial BET en comparación a CA, mejorando su capacidad de adsorción (Menya et al., 2018), inclusive CA-Fe tuvo mejor característica contrastándolo con carbones activados comerciales como el de la cáscara de coco (10.8 % ceniza) caracterizado por Julien et al. (1998).

La humedad, contenido de cenizas y material volátil en CA-Fe disminuyeron, considerablemente, a causa de un ciclo más de carbonización que fue discutido en los párrafos anteriores, como consecuencia el contenido de carbono fijo de CA-Fe aumentó (63.29 %) en comparación a CA (57.11 %), tal como indican Yang & Lua (2003), quienes analizaron el efecto de temperatura al carbonizar a 725 °C, 750 °C y 775 °C, obteniendo 80.79%, 81.23% y 83.51% de carbono fijo, respectivamente. Dicho incremento ocurre

por la descomposición térmica que impactó positivamente en la eliminación de compuestos no carbonosos y las fracciones volátiles (azufre, oxígeno, hidrógeno) del adsorbente, generando enriquecimiento de carbono fijo en la muestra modificada (Hijab et al., 2021; Negara et al., 2019).

El carácter alcalino de C.A (pH 7.39) se debe al CaCO_3 utilizado como agente activante en su síntesis. Al igual que se menciona en Figueroa Campos et al. (2021), ya que al obtener un adsorbente alcalino, tuvieron que lavarlo con ácido clorhídrico (HCl 2 M) hasta alcanzar pH neutro. Además, la carbonización de CA a 800 °C eliminó ciertos grupos funcionales ácidos, interviniendo en la superficie básica del adsorbente (Al-Lagtah et al., 2016). Por su parte, CA-Fe presentó acidez en su superficie (pH 4.67), esto se debe a la propiedad extremadamente ácida (pH 1.5 a 20° C, según Sigma-Aldrich (2021)) del nitrato utilizado como fuente de hierro (III), acidificando a CA-Fe.

El análisis con microscopía electrónica de barrido tuvo como objetivo distinguir la alteración de la estructura superficial y porosidad, del material precursor y los adsorbentes, después de sus respectivas etapas de tratamiento. La superficie lisa del hueso de aceituna (Figura 11a), utilizado como material precursor, es un indicativo de la baja área superficial que presenta, además de una limitada porosidad. Por su parte, la alta porosidad y estructura más rugosa e irregular (Figura 11b) le confiere una alta área superficial a CA (Sahu et al., 2017), demostrando que el CaCO_3 puede ser utilizado como agente activante, además del proceso de carbonización que provocó la eliminación de agentes volátiles.

El análisis SEM permitió observar nanopartículas de Fe(III) esparcidos en la estructura externa y dentro de los poros de CA-Fe (Figura 11c), mejorando la capacidad de

adsorción de fosfatos debido al aporte de una superficie con carga más positiva, mejorando la atracción electrostática con los aniones de fosfato. Considerando el porcentaje de impregnación del óxido de hierro (III), puesto que puede ocasionar una disminución en el tamaño de los poros, así como en la investigación de Zhong-liang et al. (2011), quienes utilizaron un carbón activo y lo impregnaron con Fe_2O_3 (0.25 mol- Fe^{+3}/L), colaborando en la disminución del área BET, diámetro del poro y el volumen del poro total; a pesar de ello, obtuvieron una mejor remoción de fosfato con el adsorbente modificado.

En la imagen SEM de CA-Fe luego de la adsorción (Figura 11d) no se observa tanta porosidad, esto se debe a que estas cavidades fueron saturadas de iones fosfatos, garantizando la remoción de $(\text{PO}_4)^{-3}$. Se observó que, después de la adsorción, las nanopartículas de Fe_2O_3 permanecieron asociados al adsorbente, en consecuencia, se caracteriza por ser amigable con el ambiente (Zhou et al., 2012).

Los resultados del espectro de CA-Fe mediante análisis FTIR (Figura 12) proporcionaron varios picos de números de ondas que ayudaron a comprender la química superficial del adsorbente. Las bandas alrededor de 3835.79 cm^{-1} pueden atribuirse a grupos O-H o a la humedad presente en el adsorbente. Los picos alrededor de 2881.99 cm^{-1} expone la presencia de alcanos (C-H) o al estiramiento de los grupos hidroxilo (O-H) que se encuentran en los compuestos fenólicos. La presencia de CO_2 se atribuye a la vibración de estiramiento generado a 2348.96 cm^{-1} .

El estiramiento de los alquelinos (C=C) se expresa por la generación de vibración a 1993.09 cm^{-1} . La banda de longitud de onda que se expresa a 1700.56 cm^{-1} se atribuye al estiramiento de C=O presente en las cetonas, aldehídos, lactonas y grupos carboxilos.

Los compuestos nitrogenados se representan mediante el grupo funcional N=O a 1517.22 cm^{-1} . La banda más significativa se observa a 1168.56 cm^{-1} , por lo que se infiere la abundancia de grupos funcionales como C-O de los éteres, C-N, C-OH de los grupos fenólicos y el estiramiento de grupos C-C; que también es identificado por las bandas a 979.55 cm^{-1} y 746.25 cm^{-1} .

La presencia de los grupos funcionales C-H de las estructuras aromáticas se confirman a 746.25 cm^{-1} . Las bandas más notorias se encuentran en el rango de 400 y 500 cm^{-1} , específicamente a 483.59 y 427.97 cm^{-1} , que denota la presencia de grupos Fe-O, por lo que se garantiza la presencia de Fe^{+3} en la superficie del CA-Fe, aseveración comprobada mediante el análisis SEM (Figura 11c) ya que la impregnación de hierro en la superficie del adsorbente se atribuyó mediante enlaces químicos (Wang et al., 2012). Las longitudes de onda y la asignación de los grupos funcionales presentes en CA-Fe se encuentran resumidas en la Tabla 22.

La remoción de fosfatos en CA-Fe se investigó con relación a valores de pH que oscilaron entre 3 a 9, pues estos influyen en la adsorción. Las especies de fosfatos y su disociación dependen del pH de la disolución, como se muestra en la Figura 23. El ion $(\text{H}_2\text{PO}_4)^{-1}$ predomina con respecto a $(\text{HPO}_4)^{-2}$ a $\text{pH} < 7.2$, mientras que ambos iones se encuentran en la misma proporción a $\text{pH} 7.2$ y $(\text{HPO}_4)^{-2}$ es dominante entre $7.2 < \text{pH} < 10$, luego de ello se ioniza la especie $(\text{PO}_4)^{-3}$, siendo significativo a $\text{pH} 12.5$ con relación a $(\text{HPO}_4)^{-2}$.

Como se observa en los resultados obtenidos (Figura 13), la remoción de fosfato es totalmente dependiente del pH inicial de la disolución, donde se obtuvo una tendencia de incremento en la remoción de fosfato cuando el pH fue básico hasta un valor máximo a 7.5, luego de ello la remoción comenzó a disminuir. Es imprescindible mencionar que

entre el pH 3 y 6 solo estuvo presente el ion $(\text{H}_2\text{PO}_4)^{-1}$ en la disolución y a pH 7.5 los iones $(\text{H}_2\text{PO}_4)^{-1}$ y $(\text{HPO}_4)^{-2}$, siendo el último ion en mención el más dominante en una relación de 2:1 a pH 7.5 (Jiang et al., 2019).

Tabla 22. *Asignación de grupos funcionales según los picos obtenidos en el análisis FTIR del CA-Fe*

Longitud de onda (cm^{-1})	Grupo o funcionalidad	Referencia
3400	Hidroxilos (O-H) o H_2O	Y. Guo & Rockstraw (2007)
3620-2500	Estiramiento de O-H en grupos fenólico	Fanning & Vannice (1993)
3000-2850	Alcanos (C-H)	Maulina & Mentari (2019)
2348	Vibración de estiramiento del CO_2	J. Zhou et al. (2011)
2100-1500, 1600	Alquelinos (C=C), anillos aromáticos o vibración de estiramiento de C=C	Coates (2019); Y. Guo & Rockstraw (2007)
1820-1600, 1700	vibración de estiramiento de C=O en cetonas, aldehídos, lactonas y grupos carboxilos	Y. Guo & Rockstraw (2007); Maulina & Mentari (2019)
1550-1350	Compuestos nitrogenados (N=O)	Maulina & Mentari (2019)
1400-1000	Estiramiento de C-O en éteres	Kaźmierczak et al. (1991)
1350-1000	Compuestos nitrogenados (C-N)	Maulina & Mentari (2019)
1220-1000	Estiramiento de C-OH de los fenólicos	Fanning & Vannice (1993)
1200 – 800	Estiramiento de C-C	Coates (2019)
900-700	C-H en estructuras aromáticas	Durán (2012)
700-400	Vibración de estiramiento de Fe-O	Krishnan & Haridas (2008)

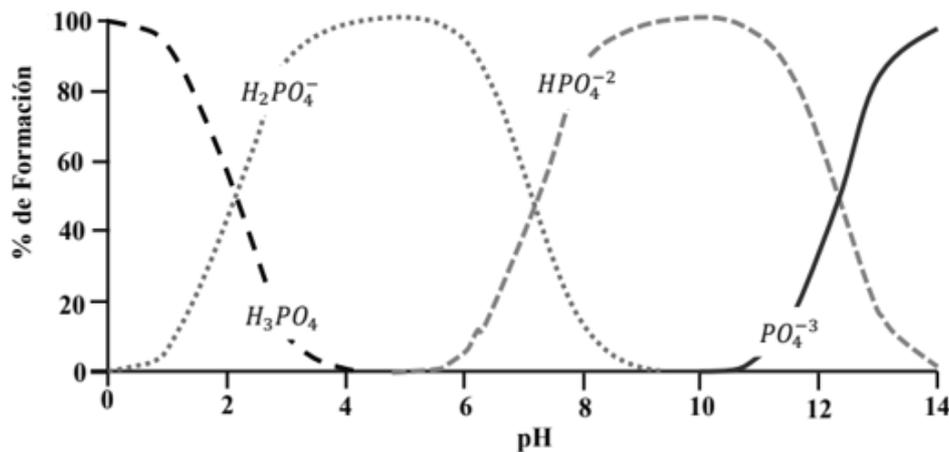


Figura 23. Especificación de los iones ortofosfato (fosfato) de acuerdo al pH.

Fuente: Beltrán et al. (2017)

El aumento gradual de la remoción de fosfato se debe a la mayor presencia de $(HPO_4)^{-2}$, al presentar mayor carga negativa en comparación a $(H_2PO_4)^{-1}$, lo que favoreció la atracción electrostática con los grupos funcionales, como es el caso del Fe^{+3} , presente en la superficie de CA-Fe.

Cuando el pH fue 9, la capacidad de remoción de fosfato tiende a disminuir por efecto del punto de carga cero (PCZ) de CA-Fe, parámetro no determinado en el presente estudio, que posiblemente se encuentre entre $7.5 < pH < 9$, ya que, bajo este supuesto, la superficie de CA-Fe se encuentra cargada negativamente ($pH > pH_{PCZ}$), desfavoreciendo la adsorción a causa de la repulsión electrostática.

Estos resultados se confirman con otras investigaciones similares como los de Kumar et al. (2010), que elaboraron carbón activado a partir de la cáscara de coco, identificando un pH óptimo constante de 6 a 10, luego de ello el porcentaje en la remoción de fosfato comenzó a descender debido a que la carga neta del adsorbente es negativa, ya que su PCZ presentaba un valor de 9.9.

Además, el óxido de hierro (III) se desprotoniza cuando el pH se eleva ($\equiv\text{Fe-OH} \leftrightarrow \text{FeO}^- + \text{H}^+$) (Zhou et al., 2012), generando que la superficie de CA-Fe sea más negativa y exista más competencia entre las especies de fosfato y los grupos hidróxidos, traduciéndose en una disminución en la eliminación del componente analizado. La disminución en la capacidad de remoción cuando disminuye el pH de la disolución, priorizando la adsorción de H^+ , además se reduce la atracción electrostática entre los cationes de hierro y los aniones de fosfato (Al-Zboon, 2018; Tran et al., 2022).

Tran et al. (2022) encontraron que la remoción de fosfato mejoró cuando impregnaron iones de calcio en el carbón activado. Es probable que existan pequeñas proporciones de Ca^{+2} incrustados en la superficie de CA-Fe, proveniente del CaCO_3 utilizado como agente activante, que estén influyendo de manera positiva en la remoción de fosfato, para contrastar dicha aseveración es necesario realizar análisis en espectroscopía de energía dispersa al adsorbente.

Yao et al. (2018) aseveran que es necesario presentar un pH ligeramente ácido o alcalino para obtener óptima remoción de fosfato, por lo que es propicio considerarlo, pues la alta acidez superficial de CA-Fe pudo haber generado una disminución en el pH inicial de la disolución que fue preparado a 7.5, llegando a ser ligeramente ácida, al momento que entraron en contacto, ya que es imprescindible considerar la acidez y/o basicidad de los adsorbentes pues determinan el pH de la disolución (Al-Lagtah et al., 2016).

Ouakouak & Youcef (2016) y Zhong-liang et al. (2011) mencionan que la fijación de fosfato es favorecida cuando el pH inicial es más bajo (condiciones ácidas), pues indican que la carga positiva de la superficie de los adsorbentes aumenta por el exceso de protones (H^+).

Zhou et al. (2012) mencionan dos mecanismos existentes en la remoción de fosfato por adsorbentes con nanopartículas de Fe(III), las cuales son la atracción electrostática y el intercambio de un grupo funcional (ion o molécula) ($\equiv\text{Fe}-\text{OH} + \text{H}_2\text{PO}_4^{-1} \leftrightarrow \equiv\text{Fe}-\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{OH}^-$, $\equiv\text{Fe}-\text{OH} + \text{HPO}_4^{-2} \leftrightarrow \equiv(\text{Fe}-)\text{HPO}_4 + 2\text{OH}^-$). El posible mecanismo de adsorción de fosfato por el CA-Fe se indica en la Figura 24.

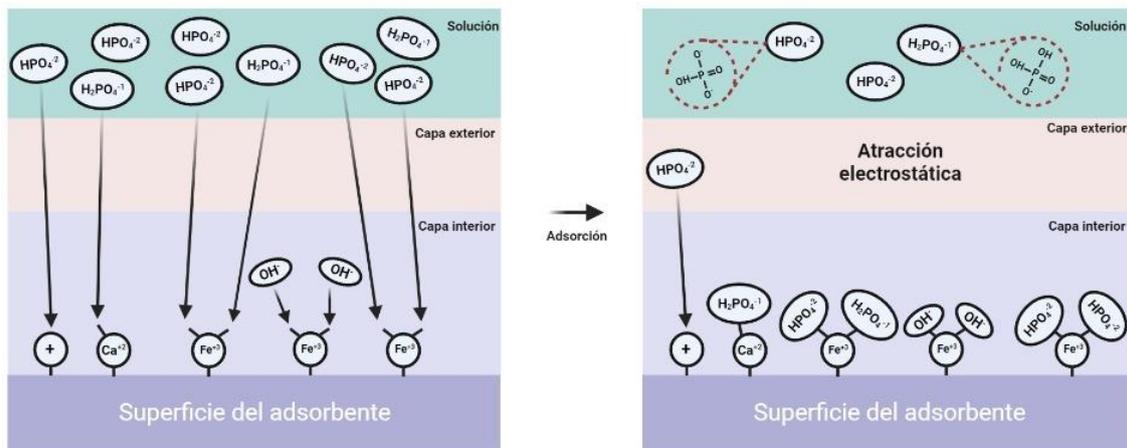


Figura 24. Propuesta del mecanismo de adsorción de fosfatos en CA-Fe.

Fuente: Adaptado de Zhang et al. (2011); Zhang et al. (2012)

Para examinar la cinética de adsorción del CA-Fe, se realizaron ensayos batch con distintas concentraciones iniciales (7.5, 22.5, 37.5 y 52.5 mg- $\text{PO}_4^{-3}/\text{L}$) y una dosis del adsorbente (0.8 g/L) en 250 mL de disolución durante 2 h. Se observó una rápida remoción en los primeros 10 min (> 50 %) para todas las concentraciones iniciales (Figura 14). Dicha tendencia se debe al fácil acceso a los sitios activos presentes en la superficie del CA-Fe, mientras la superficie del adsorbente se sature, la velocidad de adsorción disminuye por la dependencia del transporte del contaminante desde la parte externa a la interna del adsorbente (Yao et al., 2018), resultados equiparables se evidencian en otra investigación (Khodadadi et al., 2017).

En la Figura 14 se observa que en la mayor concentración inicial (52.5 mg/L) se obtuvo una menor remoción (92.10%), esto se debe a que, a una concentración más baja, los aniones de fosfato pueden interactuar en todos los sitios de unión del adsorbente, por lo que dichos sitios activos se van saturando cuando la concentración inicial es mayor (Trinh et al., 2020); además, al presentar mayores concentraciones de fosfato, la repulsión electrostática entre estos aniones aumenta, generando que la adsorción sea más lenta y, en consecuencia, disminuye la remoción.

Se determinó que la capacidad de adsorción del CA-Fe es, totalmente, dependiente de la concentración inicial del adsorbente ya que, a mayor concentración, la capacidad aumenta notoriamente, como se demuestra en la Figura 16, pues la mayor capacidad de adsorción en equilibrio (60.27 mg/g) fue a los 80 min a 52.5 mg/L, debido a que CA-Fe tiene suficientes sitios activos capaces de admitir altas concentraciones de fosfato (Liu et al., 2011).

Se observa el efecto del tiempo de agitación, pues conduce al incremento de la capacidad de adsorción hasta que alcanza el equilibrio para cada concentración inicial. Un caso parecido se presentó en la investigación de Karthikeyan et al. (2020). Como consecuencia de la óptima condición de adsorción del CA-Fe, en la Figura 15 se percibió una disminución gradual de la concentración de PO_4^{-3} en la disolución.

Con el objetivo de determinar el mecanismo de adsorción del fosfato por medio del adsorbente modificado, se analizaron dos modelos cinéticos linealizados, de pseudo primer orden y pseudo segundo orden; los resultados resumidos en la Tabla 17 señalan que el modelo de pseudo segundo orden se ajustó mejor ($R^2 \geq 0.996$) a los datos experimentales. Esto indicaría que el proceso de adsorción de fosfato por parte del CA-

Fe se dio por el mecanismo de quimisorción y generó la formación de monocapa de fosfato en la superficie del adsorbente (Li et al., 2016; Zhang et al., 2019). Resultados similares son reportados en otros estudios (Ouakouak et al., 2017; Zhong-liang et al., 2011). En la investigación de Zhong-liang et al. (2011), modificaron un carbón activado comercial mediante la impregnación de óxido de hierro (III) en una relación del 10 % (Fe^{+3} /adsorbente), donde la adsorción del fosfato se ajustó al modelo de pseudo segundo orden ($R^2 > 0.999$) en una $C_0 = 10 \text{ mg/L}$ y $q_e = 8.002 \text{ (mg/g)}$, en esta investigación se obtuvo $q_e = 8.985 \text{ mg/g}$ con $C_0 = 7.5 \text{ mg/L}$, por lo que CA-Fe fue más eficiente en la remoción de fosfatos.

El estudio de la isoterma de adsorción en el equilibrio es fundamental, ya que ello ayuda a entender la interacción que existe entre el adsorbente (CA-Fe) y el adsorbato (PO_4^{-3}) en la disolución (Dai et al., 2011). En la presente investigación, se estudiaron dos modelos matemáticos de isotermas linealizadas (Langmuir y Freundlich), a partir de los datos obtenidos ($q_e \sim C_e$) (Figura 17) en distintas concentraciones iniciales (7.5, 22.5, 37.5 y 52.5 $\text{mg-PO}_4^{-3}/\text{L}$). La curva de adsorción no linealizada (Figura 17) puede ser clasificada como isoterma de Tipo I, según IUPAC (Tabla 7), por lo que es muy posible que CA-Fe presente una estructura microporosa, pues este tipo de isoterma es utilizado en la formulación del modelo de Langmuir (Donohue & Aranovich, 1998; Schneider, 1995).

El modelo de Langmuir se adaptó mejor a los datos experimentales ($R^2 = 0.998$) en comparación al modelo de Freundlich ($R^2 = 0.993$) (Tabla 18), por lo que se afirma que CA-Fe presenta una estructura homogénea, es decir, todos sus sitios activos son similares y la distribución de los iones de fosfato en la superficie del adsorbente es por

medio de una monocapa y por la atracción electrostática mediante enlaces químicos (Dai et al., 2011; S. Yang et al., 2013) . Esta aseveración refuerza los resultados obtenidos en la cinética de adsorción, pues confirma lo mencionado en el modelo cinético de pseudo segundo orden, y la clasificación IUPAC. Por otro lado, el modelo de Langmuir estableció una capacidad máxima (q_m) de 204.082 mg- PO_4^{-3} /g, que puede ser diferenciado con distintos adsorbentes (Tabla 23). Se demostró alto potencial de CA-Fe en la remoción de fosfatos.

El ensayo en columnas de lecho fijo rellenos de CA-Fe se realizó mediante condiciones del medio, se utilizó una muestra real de ARD, en comparación con los ensayos anteriores, que se realizaron con muestras preparadas (condiciones ideales). Se decidió analizar el pH (*in situ*) y la concentración de fosfato para garantizar la procedencia urbana del efluente, obteniendo a $pH\ 7.9 \pm 0.1$ y $C_0 = 28.75\ mg-PO_4^{-3}/L$ (9.38 mg-P/L), parámetros característicos de las aguas residuales domésticas (Carrillo et al., 2020).

Las curvas de ruptura se obtuvieron a partir de cinco alturas de lecho fijo (7.5, 15, 32, 50 y 100 cm) a un caudal constante (16.5 mL/min) (Figura 20). En las alturas bajas (7.5, 15 y 32 cm) el avance de saturación fue más rápida en comparación a las alturas altas (50 y 100 cm), esto se debe al aumento de la cantidad de CA-Fe que presenta más sitios activos y en consecuencia la saturación de las columnas más altas es más lenta. Esta misma tendencia se obtuvieron en otras investigaciones (Nur et al., 2014).

Se evidencia que la pendiente de la curva de avance es cada vez más plana al aumentar el tamaño de la columna. Esta tendencia se debe a que la zona de transferencia de masa fue más amplia, generando que el agotamiento de la columna es más lento (X. Sun et al., 2014).

Tabla 23. Comparación de la capacidad de adsorción máxima de fosfatos en distintos adsorbentes

Material precursor	Adsorbente	Modelo de isoterma	q_m	R^2	Referencias
Biomasa de piña	Carbón activado impregnado con LaCl_3	Langmuir	68.20	0.980	Huong et al. (2019)
Zeolita natural	Zeolita modificada con Al	Langmuir	7.00	0.990	Guaya et al. (2015)
Magnetita (Fe_3O_4)	Magnetita modificada ($\text{Al/SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$)	Freundlich	25.64	0.9571	Lin et al. (2011)
Residuos de té	Carbón activado cargado con plata (Ag)	Langmuir	16.32	0.9570	Trinh et al. (2020)
Lignito	Lignito impregnado con óxidos de calcio ($\text{CaCO}_3\text{-Ca(OH)}_2\text{-CaO}$)	Langmuir	227.30*	0.990	Samaraweera et al. (2021)
Cáscara de melón	Carbón activado modificado con ZnFe_2O_4	Freundlich	---	0.993	Karthikeyan et al. (2020)
Viruta de madera	Carbón activado	Langmuir	11.198	0.992	Kilpimaa et al. (2015)
Bráctea de plátano	Carbón activado	Langmuir	87.004	0.953	Karthikeyan & Meenakshi (2019)
Ramas de mezquite (Prosopis juliflora)	Carbón activado	Langmuir	13.55	0.996	Manjunath & Kumar (2018)
Endocarpio de aceituna	Carbón activado impregnado con óxido de hierro (III)	Langmuir	65.83**	0.998	Blas Flores (2023)

q_m , capacidad de adsorción máxima expresado en términos de fósforo (mg-P/g). * Expresado como fosfato (PO_4^{3-}). ** $204.082 \text{ mg-PO}_4^{3-}/\text{g} = 65.83 \text{ mg-P/g}$.

El efecto del tamaño de las columnas con rellenos de CA-Fe es bastante notorio, pues se observa que los tiempos de ruptura y de saturación se extendieron al incrementar el tamaño de los lechos fijos. Al presentar mayor volumen al aumentar su tamaño, existió una prolongación en el tiempo de contacto entre CA-Fe y los iones de fosfato, en la zona de lecho vacía o no saturada (EBCT) (Sun et al., 2014).

También, es importante considerar el caudal de ingreso, pues a altas tasas no habría suficiente tiempo para una óptima difusión del fosfato dentro de los sitios activos del CA-Fe, generando que disminuya el rendimiento del lecho, asimismo, la concentración inicial de fosfato, ya que, al ser muy concentrado, la columna se saturará más rápido (Hussein & Mayer, 2022; Najmi et al., 2020).

Por otro lado, los lechos fijos de 50 y 100 cm no llegaron a saturarse, en consecuencia, son las alturas idóneas, ya que a escala real las columnas de adsorbente por lo general se sustituyen antes de llegar a la saturación. Sin embargo, las ARD, aparte de presentar PO_4^{-3} , presentan otras especies (NO_3^- , SO_4^{-2} y CO_3^{-2}) que interfieren la adsorción de los fosfatos. Estos aniones de interferencia provocan que el tiempo de penetración del fosfato en los sitios activos del CA-Fe disminuya impactando en la eficacia de las columnas (Zhang, Liu, et al., 2012)

A fin de entender mejor el mecanismo de adsorción de fosfato en la superficie de CA-Fe mediante columnas de lecho fijo, se estudiaron los modelos matemáticos de Thomas, Adams-Bohart y Yoon-Nelson, bajo distintos tamaños de lecho fijo y a caudal constante, cuyos parámetros se indican en la Tabla 19. Los modelos linealizados de Thomas y Yoon-Nelson se ajustaron bien ($0.797 < R^2 < 0.957$) a los datos experimentales. Por ello, es más propicio indicar que el proceso de adsorción de fosfatos por medio de CA-Fe en columnas de lecho fijo, responde al modelo de Thomas, ya que establece el mecanismo de adsorción por medio del equilibrio de Langmuir y la cinética de segundo orden (Kizito et al., 2016), en concordancia con los resultados obtenidos en los ensayos de cinética e isoterma de adsorción.

El modelo de Adams-Bohard no se ajustó a los datos experimentales ($0.746 < R^2 < 0.884$) por describir en forma adecuada la parte inicial de la curva de avance hasta una concentración relativa de $C_t/C_0 = 0.5$ (Ahmad & Hameed, 2010; Hussein & Mayer, 2022). Se ha reportado la misma tendencia en la adsorción de sevoflurano, utilizando un carbón activado granulado, de venta comercial, mediante un lecho fijo en diferentes alturas (5, 10 y 15 cm) (Ang et al., 2020).

Con respecto al modelo de Thomas, el efecto del aumento progresivo del tamaño del lecho de CA-Fe hizo que disminuyera la constante de velocidad (K_{TH}) y la capacidad de adsorción (q_0). El comportamiento de q_0 puede deberse a que posiblemente se esté generando efectos de canalización que aumenta a mayor altura del lecho, ocasionando que su capacidad disminuya; por otro lado, a mayores alturas la disponibilidad de PO_4^{-3} es limitada en la columna de CA-Fe (Paudyal et al., 2013; Ramirez et al., 2018; Singh et al., 2012), por lo que es necesario mayor concentración del contaminante para que la q_0 aumente.

Es evidente que la velocidad del modelo (K_{TH}) se reduzca al presentar un lecho más profundo, pues la mayor cantidad de CA-Fe en la columna hace que existan mayores sitios activos que puedan interactuar con PO_4^{-3} haciendo que permanezca por más tiempo; esta misma tendencia se observa en las velocidades (K_{AB} y K_{YN}) de los otros modelos matemáticos. En el modelo de Yoon-Nelson, el tiempo requerido para la saturación del 50% del lecho (τ) aumenta con mayores alturas, pues existen más sitios activos lo que ocasiona que se demore más el avance de la columna rellena de CA-Fe (Ramirez et al., 2018).

Los ciclos se realizaron mediante cambio de temperatura, la adsorción de fosfato por CA-Fe utilizando ARD se dio a 20°C (pH 7.5) y la desorción a 100 °C. Los ensayos constaron de cuatro ciclos. La remoción de fosfato disminuyó progresivamente un 19%, desde el primer ciclo (85%) hasta el cuarto ciclo (66%) (Figura 22). Estos resultados indican que al aumentar los ciclos de adsorción-desorción la estructura de CA-Fe se debilita, generando pérdida en su capacidad (Sun et al., 2014). En la investigación de Najmi et al. (2020) se presenta una similar tendencia de disminución, hasta el 64% de remoción en cinco ciclos. A pesar de ello, CA-Fe presenta excelentes características para ser utilizado hasta cuatro ciclos consecutivos, eliminando el 70% del fosfato, según el análisis de subconjuntos (Figura 21).

La capacidad de desorción del fosfato disminuyó en 25% desde el primer uso (85%) hasta la tercera reutilización (60%) (Tabla 20), por lo que el CA-Fe comienza a saturarse hasta 31.40 mg/L en el cuarto ciclo, a causa de los aniones que se fijaron en la estructura del carbón activado, lo que se refleja en la Figura 22. La disminución de la desorción puede deberse a la formación de complejos de hierro-fosfato, impidiendo la desorción y solo pueden ser eliminados de la estructura de CA-Fe, los fosfatos que se encuentren en los poros y los que fueron adsorbidos mediante intercambio iónico (Namasivayam & Sangeetha, 2004); además, según el ensayo del efecto de pH, CA-Fe presenta mecanismos de quimisorción que implica un proceso irreversible.

Existen métodos diferentes para recuperar fosfato mediante la desorción, Xiong et al. (2017) utilizaron NaOH a fin de desestabilizar el PO_4^{-3} , pues se conoce que las especies de iones fosfato dependen del pH del medio. En esta investigación se utilizó el método de intercambio de temperatura, pues la adsorción en un adsorbente como los carbones

activados es exotérmica generando descenso de la entropía; además, al aumentar la temperatura, la energía libre de Gibbs aumenta, generando que la capacidad de adsorción se debilite (Miyazato et al., 2020), lo cual es favorable y más amigable con el ambiente, pues no se necesitará utilizar más agentes químicos para tratar el CA-Fe.

VII. CONCLUSION

- La retención de iones de fosfato en los sitios activos del CA-Fe mejoró cuando aumentó el pH inicial de la disolución, siendo óptimo a pH 7.5.
- La evaluación de la cinética utilizando CA-Fe determinó una rápida adsorción, mayor al 50%, en los primeros 10 min del ensayo en lotes para todas las concentraciones iniciales de fosfato, demostrando que el CA-Fe es representado por el modelo de pseudo segundo orden ($R^2 \geq 0.996$), prevaleciendo la quimisorción en el mecanismo de adsorción.
- La isoterma de adsorción el CA-Fe se ajustó mejor al modelo de Langmuir ($R^2 = 0.998$), donde la adsorción de los iones fosfato tuvo mayor incidencia en los sitios activos homogéneos mediante enlaces químicos, formándose una sola capa en la superficie del adsorbente.
- La máxima capacidad de adsorción (q_m) de CA-Fe fue 65.83 mg-P/g, que garantiza la alta afinidad entre los iones ortofosfato-fosfato y el adsorbente.
- Se alcanzó la recuperación hasta el 60% de los iones de fosfatos removidos de la muestra de agua residual doméstica mediante los ensayos de los ciclos de adsorción-desorción, demostrando que se puede utilizar el CA-Fe hasta cuatro ciclos consecutivos, garantizando el 70% de remoción.

VIII. RECOMENDACION

- Determinar el pH en el punto de carga cero para analizar la polaridad del adsorbente en relación al pH de la solución. Además, determinar el pH al finalizar cada ensayo.
- Realizar análisis FTIR antes y después del proceso de adsorción a fin de investigar cómo se modifican la química superficial de los adsorbentes.
- Realizar análisis de adsorción acumulativa de nitrógeno a 77 K del adsorbente para determinar su área superficial específica (BET) y tamaño de poros.
- Determinar el porcentaje de impregnación de Fe^{+3} en la superficie del adsorbente.
- Examinar la cantidad de Ca^{+2} y Fe^{+3} en el CA-Fe, mediante el análisis con espectroscopia de energía dispersa.
- Estudiar el efecto de la dosis y la temperatura en la remoción de fosfato.
- Analizar el efecto del caudal de ingreso del afluente en las columnas de lecho fijo.
- Reutilizar el adsorbente en mayor cantidad de ciclos adsorción-desorción para determinar el mayor rendimiento del CA-Fe.
- Proponer un estudio a escala piloto para evaluar la factibilidad del uso del adsorbente en columnas de lecho fijo, a fin de ser utilizado, posteriormente, a gran escala.

IX. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ahmad, A. A., & Hameed, B. H. (2010). Fixed-bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbon prepared from waste. *Journal of Hazardous Materials*, 175(1-3), 298-303. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.10.003>
- Ahmadpour, A., & Do, D. (1996). The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation. *Carbon*, 34(4), 471-479. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(95\)00204-9](https://doi.org/10.1016/0008-6223(95)00204-9)
- Ahmed, M. J., & Theydan, S. K. (2012). Physical and chemical characteristics of activated carbon prepared by pyrolysis of chemically treated date stones and its ability to adsorb organics. *Powder Technology*, 229, 237-245. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.06.043>
- Alaqarbeh, M. (2021). Adsorption Phenomena: Definition, Mechanisms, and Adsorption Types: Short Review. *RHAZES: Green and Applied Chemistry*, 13, 43-51. <https://doi.org/10.48419/IMIST.PRSM/rhazes-v13.28283>
- Al-Ghouti, M. A., & Da'ana, D. A. (2020). Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 393, 122383. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122383>
- Al-Lagtah, N. M. A., Al-Muhtaseb, A. H., Ahmad, M. N. M., & Salameh, Y. (2016). Chemical and physical characteristics of optimal synthesised activated carbons from grass-derived sulfonated lignin versus commercial activated carbons. *Microporous and Mesoporous Materials*, 225, 504-514. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.01.043>
- Alvarez, C. (2016). *Determinación analítica de detergentes en las aguas de los Pantanos de Villa*. [Tesis de pregrado, Pontificia Universidad Católica del Perú]. http://tesis.pucp.edu.pe/repositorio/bitstream/handle/20.500.12404/7570/ALVAREZ_GUTIERREZ_CARMEN_PANTANOS_DE_VILLA.pdf?sequence=1&isAllowed=y

- Al-Zboon, K. K. (2018). Phosphate removal by activated carbon–silica nanoparticles composite, kaolin, and olive cake. *Environment, Development and Sustainability*, 20(6), 2707-2724. <https://doi.org/10.1007/s10668-017-0012-z>
- American Public Health Association [APHA]. (1992). *Métodos normalizados: para el análisis de aguas potables y residuales*. Ediciones Díaz de Santos. <https://elibro.net/es/ereader/ucsur/97535?page=2>
- Ang, T. N., Young, B. R., Taylor, M., Burrell, R., Aroua, M. K., & Baroutian, S. (2020). Breakthrough analysis of continuous fixed-bed adsorption of sevoflurane using activated carbons. *Chemosphere*, 239, 124839. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124839>
- Anisuzzaman, S. M., Joseph, C. G., Taufiq-Yap, Y. H., Krishnaiah, D., & Tay, V. V. (2015). Modification of commercial activated carbon for the removal of 2,4-dichlorophenol from simulated wastewater. *Journal of King Saud University - Science*, 27(4), 318-330. <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2015.01.002>
- Autoridad Nacional del Agua [ANA]. (2016). Protocolo nacional para el monitoreo de la calidad de los recursos hídricos superficiales. En *Autoridad Nacional del Agua* (p. 85).
- Aygün, A., Yenisoý-Karakaş, S., & Duman, I. (2003). Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. *Microporous and Mesoporous Materials*, 66(2-3), 189-195. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2003.08.028>
- Bacelo, H., Pintor, A., Santos, S., Boaventura, R., & Botelho, C. (2020). Performance and prospects of different adsorbents for phosphorus uptake and recovery from water. En *Chemical Engineering Journal* (Vol. 381). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122566>
- Bai, B., Xu, X., Li, C., Xing, J., Wang, H., & Suo, Y. (2018). Magnetic Fe₃O₄@Chitosan Carbon Microbeads: Removal of Doxycycline from Aqueous Solutions through a Fixed Bed via Sequential Adsorption and Heterogeneous Fenton-Like

- Regeneration. *Journal of Nanomaterials*, 2018, 1-14. <https://doi.org/10.1155/2018/5296410>
- Baliarsingh, N., Parida, K. M., & Pradhan, G. C. (2013). Influence of the nature and concentration of precursor metal ions in the brucite layer of LDHs for phosphate adsorption – a review. *RSC Advances*, 3, 23865-23878. <https://doi.org/10.1039/c3ra42857e>
- Barcellos, D., Queiroz, H., Nóbrega, G., Lopes, R., Santaella, S., Otero, X., & Osório, T. (2019). Phosphorus enriched effluents increase eutrophication risks for mangrove systems in northeastern Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 142, 58-63. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.03.031>
- Barkauskas, J., & Dervinyte, M. (2004). An Investigation of the functional groups on the surface of activated carbons. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 69(5), 363-375. <https://doi.org/10.2298/JSC0405363B>
- Beltrán, J. C., Guajardo-Barbosa, C., Barceló-Quintal, I. D., & López-Chuken, U. J. (2017). Biotratamiento de efluentes secundarios municipales utilizando microalgas: Efecto del pH, nutrientes (C, N y P) y enriquecimiento con CO₂. *Revista de Biología Marina y Oceanografía*, 52(3), 417-427. <https://doi.org/10.4067/S0718-19572017000300001>
- Ben-Ali, S., Jaouali, I., Souissi-Najar, S., & Ouederni, A. (2017). Characterization and adsorption capacity of raw pomegranate peel biosorbent for copper removal. *Journal of Cleaner Production*, 142, 3809-3821. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.10.081>
- Benitez-Nelson, C. (2000). The biogeochemical cycling of phosphorus in marine systems. *Earth-Science Reviews*, 51, 109-135. [https://doi.org/10.1016/S0012-8252\(00\)00018-0](https://doi.org/10.1016/S0012-8252(00)00018-0)
- Bernal, V., Erto, A., Giraldo, L., & Moreno-Piraján, J. (2017). Effect of Solution pH on the Adsorption of Paracetamol on Chemically Modified Activated Carbons. *Molecules*, 22(7), 1032. <https://doi.org/10.3390/molecules22071032>

- Bhatnagar, A., Hogland, W., Marques, M., & Sillanpää, M. (2013). An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications. *Chemical Engineering Journal*, 219, 499-511. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.12.038>
- Boutin, C., & Eme, C. (2017). Domestic wastewater characterization by emission source. *13eme Congres Spécialisé IWA on Small Water and Wastewater Systems*, 1-9. <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01469077>
- Britannica, T. (2022). *Phosphorus*. Encyclopedia Britannica; Universidad Nacional de Trujillo. <https://www.britannica.com/science/phosphorus-chemical-element>
- Calabriso, N., Scoditti, E., Pellegrino, M., & Annunziata Carluccio, M. (2015). Olive Oil. En *The Mediterranean Diet* (pp. 135-142). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-407849-9.00013-0>
- Carrillo, V., Fuentes, B., Gómez, G., & Vidal, G. (2020). Characterization and recovery of phosphorus from wastewater by combined technologies. En *Reviews in Environmental Science and Biotechnology* (Vol. 19, pp. 389-418). Springer. <https://doi.org/10.1007/s11157-020-09533-1>
- Castro, C. S., Guerreiro, M. C., Oliveira, L. C. A., Gonçalves, M., Anastácio, A. S., & Nazzarro, M. (2009). Iron oxide dispersed over activated carbon: Support influence on the oxidation of the model molecule methylene blue. *Applied Catalysis A: General*, 367(1-2), 53-58. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.07.032>
- Chowdhury, Z. Z., Zain, S. M., Rashid, A. K., Rafique, R. F., & Khalid, K. (2013). Breakthrough Curve Analysis for Column Dynamics Sorption of Mn(II) Ions from Wastewater by Using *Mangostana garcinia* Peel-Based Granular-Activated Carbon. *Journal of Chemistry*, 2013, 1-8. <https://doi.org/10.1155/2013/959761>
- Chuquimboques, J., Vergara, J., & Mendoza, J. (2019). Optimización de la remoción simultánea de nitrato, nitrito, amonio y fosfato de aguas residuales

- municipales. *Rev Soc Quím Perú*, 85(1), 85-96. <http://www.scielo.org.pe/pdf/rsqp/v85n1/a09v85n1.pdf>
- Coates, J. (2019). *Interpretation of Infrared Spectra, A practical Approach*. <http://www3.uma.pt/jrodrigues/disciplinas/QINO-II/Teorica/IR.pdf>
- Cronquist, A. (1981). *An integrated system of Classification of Flowering Plants* (Columbia Univ. Press).
- Dąbrowski, A. (2001). Adsorption — from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, 93(1-3), 135-224. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(00\)00082-8](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(00)00082-8)
- Dai, J., Yang, H., Yan, H., Shangguan, Y., Zheng, Q., & Cheng, R. (2011). Phosphate adsorption from aqueous solutions by disused adsorbents: Chitosan hydrogel beads after the removal of copper(II). *Chemical Engineering Journal*, 166(3), 970-977. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.11.085>
- Demirbaş, A. (1997). Calculation of higher heating values of biomass fuels. *Fuel*, 76(5), 431-434. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(97\)85520-2](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(97)85520-2)
- Diaz, A., & Sotomayor, L. (2013). *Evaluación de la eutrofización de la laguna Conococha - Ancash a agosto del 2012*. [Tesis de pregrado, Universidad Nacional Santiago Antúnez de Mayolo]. https://biorem.univie.ac.at/fileadmin/user_upload/p_biorem/education/research/publications/Theses/Tesis_Diaz_y_Sotomayor_2013.pdf
- Dinesen, L., Chamorro, A., Fjeldså, J., & Aucca, C. (2019). Long-term declines in waterbirds abundance at Lake Junín, Andean Peru. *Bird Conservation International*, 29(1), 83-99. <https://doi.org/10.1017/S0959270918000230>
- Donohue, M. D., & Aranovich, G. L. (1998). Classification of Gibbs adsorption isotherms. *Advances in Colloid and Interface Science*, 76-77, 137-152. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(98\)00044-X](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(98)00044-X)

- Dudamel, W., & Rivero, T. (2015). Adsorción de la materia orgánica natural del agua para reducir la formación de trihalometanos. *Redip.Unexpo*, 5(3), 822-834. <http://redip.bqto.unexpo.edu.ve>.
- Durán, C. (2012). Techniques Employed in the physicochemical characterization of activated carbons. En *Lignocellulosic Precursors Used in the Synthesis of Activated Carbon - Characterization Techniques and Applications in the Wastewater Treatment* (pp. 37-55). InTech. <https://doi.org/10.5772/39366>
- Efeovbokhan, V. E., Alagbe, E. E., Odika, B., Babalola, R., Oladimeji, T. E., Abatan, O. G., & Yusuf, E. O. (2019). Preparation and characterization of activated carbon from plantain peel and coconut shell using biological activators. *Journal of Physics: Conference Series*, 1378(3), 032035. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1378/3/032035>
- Ekpete, O. A., & Horsfall, M. (2011). Preparation and characterization of activated carbon derived from fluted pumpkin stem waste (*Telfairia occidentalis* Hook F). *Research Journal of Chemical Sciences*, 1(3), 10-17. www.isca.in
- Fadhil, A. B., & Kareem, B. A. (2021). Co-pyrolysis of mixed date pits and olive stones: Identification of bio-oil and the production of activated carbon from bio-char. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 158, 105249. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105249>
- Fanning, P. E., & Vannice, M. A. (1993). A DRIFTS study of the formation of surface groups on carbon by oxidation. *Carbon*, 31(5), 721-730. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(93\)90009-Y](https://doi.org/10.1016/0008-6223(93)90009-Y)
- Fernández, M. (2007). Fósforo: amigo o enemigo. *ICIDCA: Sobre Los Derivados de La Caña de Azúcar*, XLI(2), 51-57. <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=223114970009>
- Figueroa Campos, G. A., Pérez, J. P. H., Block, I., Sagu, S. T., Saravia Celis, P., Taubert, A., & Rawel, H. M. (2021). Preparation of activated carbons from spent coffee grounds and coffee parchment and assessment of their adsorbent efficiency. *Processes*, 9(8), 1396. <https://doi.org/10.3390/pr9081396>

- Filippín, A., Luna, N., Pozzi, M., & Pérez, J. (2017). Obtención y caracterización de carbón activado a partir de residuos olivícolas y oleícolas por activación física. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 8(3), 59-71. <https://www.redalyc.org/pdf/3236/323652916007.pdf>
- Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 2-10. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>
- Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2012). Adsorption characteristics of industrial solid waste derived activated carbon prepared by microwave heating for methylene blue. *Fuel Processing Technology*, 99, 103-109. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.01.031>
- Fuentes, W., Bendezú, Y., Rosado, R., Quispe, A., & Reyes, J. (2017). Efecto de la aireación como alternativa de remediación para la eutrofización de la Laguna de Paca. <https://repositorio.uncp.edu.pe/bitstream/handle/20.500.12894/4693/Art.%20Cient.%2010.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Gao, Y., Yue, Q., Gao, B., & Li, A. (2020). Insight into activated carbon from different kinds of chemical activating agents: A review. *Science of The Total Environment*, 746, 141094. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141094>
- Geankopolis, C. J. (1998). *Procesos de transporte y operaciones unitarias: Vol. 3a edición*. Compañía Editorial Continental, S. A. <https://fenomenosde transporte.files.wordpress.com/2008/05/geankopolis.pdf>
- Gonzales, H., & Teruya, R. (2004). *Estudio preliminar de carbón activado; Situación en el Perú*. Universidad Nacional Agraria La Molina.
- González, J. F., González-García, C. M., Ramiro, A., González, J., Sabio, E., Gañán, J., & Rodríguez, M. A. (2004). Combustion optimisation of biomass residue pellets for domestic heating with a mural boiler. *Biomass and Bioenergy*, 27(2), 145-154. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2004.01.004>

- González, M. (1996). *Estudio comparativo del dióxido de carbono y vapor de agua como agentes activantes*. [Tesis doctoral, Universidad de Alicante]. <http://rua.ua.es/dspace/handle/10045/3570>
- González, P., De Los Santos, C., & de León, A. (2019). Remoción de fósforo en agua mediante adsorción. *Congreso del Agua, Ambiente y Energía*. https://www.fing.edu.uy/imfia/congresos/caae/assets/trabajos/34_Remoci%C3%B3n_de_f%C3%B3sforo_en_agua_mediante_adsorci%C3%B3n.pdf
- Goretti, F., & Miranda, V. (2018). Eutrofización, una amenaza para el recurso hídrico. En *Impacto socio-ambiental, territorios sostenibles y desarrollo regional desde el turismo: Vol. II* (pp. 353-367). Universidad Autónoma del Estado de México. <http://ru.iiec.unam.mx/4269/>
- Guaya, D., Valderrama, C., Farran, A., Armijos, C., & Cortina, J. L. (2015). Simultaneous phosphate and ammonium removal from aqueous solution by a hydrated aluminum oxide modified natural zeolite. *Chemical Engineering Journal*, 271, 204-213. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.03.003>
- Guo, X., & Wang, J. (2019). A general kinetic model for adsorption: Theoretical analysis and modeling. *Journal of Molecular Liquids*, 288. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111100>
- Guo, Y., & Rockstraw, D. A. (2007). Activated carbons prepared from rice hull by one-step phosphoric acid activation. *Microporous and Mesoporous Materials*, 100(1-3), 12-19. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2006.10.006>
- Hall, E., Monti, A., & Mohn, W. (2010). A comparison of bacterial populations in enhanced biological phosphorus removal processes using membrane filtration or gravity sedimentation for solids-liquid separation. *Water Research*, 44(9), 2703-2714. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.01.024>
- Han, T., Lu, X., Sun, Y., Jiang, J., Yang, W., & Jönsson, P. G. (2020). Magnetic bio-activated carbon production from lignin via a streamlined process and its use in phosphate removal from aqueous solutions. *Science of The Total Environment*, 708, 135069. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135069>

- Han, X., He, Y., Zhao, H., & Wang, D. (2014). Optimization of preparation conditions of activated carbon from the residue of desilicated rice husk using response surface methodology. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 31(10), 1810-1817. <https://doi.org/10.1007/s11814-014-0103-6>
- Hernández-Montoya, V., García-Servin, J., & Bueno_López, J. (2012). Thermal Treatments and Activation Procedures Used in the Preparation of Activated Carbons. En *Lignocellulosic Precursors Used in the Synthesis of Activated Carbon - Characterization Techniques and Applications in the Wastewater Treatment*. InTech. <https://doi.org/10.5772/39365>
- Hernández-Rodríguez, M., Otero-Calvis, A., Falcón-Hernández, J., & Yperman, Y. (2017). Características fisicoquímicas del carbón activado de conchas de coco modificado con HNO₃. *Revista Cubana de Química*, 29(1), 26-38. http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_abstract&pid=S2224-54212017000100003
- Hijab, M., Parthasarathy, P., Mackey, H. R., Al-Ansari, T., & McKay, G. (2021). Minimizing adsorbent requirements using multi-stage batch adsorption for malachite green removal using microwave date-stone activated carbons. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 167, 108318. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2021.108318>
- Ho, Y. S., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34(5), 451-465. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5)
- Holguín, S., & Estrada, D. (2004). *El nitrógeno, el fósforo y el carbono*. División de Ciencias Básicas e Ingeniería - Universidad Autónoma Metropolitana. http://zaloamati.azc.uam.mx/bitstream/handle/11191/4379/El_nitrogeno_e_l_fosforo_y_el_carbono.pdf;sequence=1
- Holtan, H., Kamp-Nielsen, L., & Stuanes, A. (1988). Phosphorus in soil, water and sediment: an overview. *Hydrobiologia*, 48, 19-34. https://doi.org/https://doi.org/10.1007/978-94-009-3109-1_3

- Hong, K. H., Chang, D., Kang, S. W., Hur, J. M., Han, S. B., & Sunwoo, Y. (2008). Effect of cycle length and phase fraction on biological nutrients removal in temporal and spatial phase separated process. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, *14*(4), 520-525. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2008.03.001>
- Huang, H.-H. (2016). The Eh-pH diagram and its advances. *Metals*, *6*(1), 23. <https://doi.org/10.3390/met6010023>
- Huerta, D. (2021). *Obtención de carbón activado a partir de la cáscara del fruto de la higuera para la remoción de azul de metileno*. [Tesis de Licenciatura, Universidad Autónoma de Puebla]. Repositorio institucional de la Universidad Autónoma de Puebla. <https://hdl.handle.net/20.500.12371/15371>
- Huong, P. T., Jitae, K., Giang, B. L., Nguyen, T. D., & Thang, P. Q. (2019). Novel lanthanum-modified activated carbon derived from pine cone biomass as ecofriendly bio-sorbent for removal of phosphate and nitrate in wastewater. *Rendiconti Lincei. Scienze Fisiche e Naturali*, *30*(3), 637-647. <https://doi.org/10.1007/s12210-019-00827-3>
- Hussein, F. B., & Mayer, B. K. (2022). Fixed-bed column study of phosphate adsorption using immobilized phosphate-binding protein. *Chemosphere*, *295*, 133908. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133908>
- Iftixorovna, K. M., & Qizi, T. M. S. (2021). The study of the ash-content of activated carbons based on vegetable raw materials. *Asian Journal of Multidimensional Research*, *10*(6), 143-145. <https://doi.org/10.5958/2278-4853.2021.00518.8>
- Inglezakis, V., Pouloupoulos, S., & Kazemian, H. (2018). Insights into the S-shaped sorption isotherms and their dimensionless forms. *Microporous and Mesoporous Materials*, *272*, 166-176. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.06.026>
- International Union of Pure and Applied Chemistry [IUPAC] (s. f.). *Nomenclature*. Recuperado 5 de junio de 2023, a partir de <https://iupac.org/what-we-do/nomenclature/>

- Jain, A., Balasubramanian, R., & Srinivasan, M. P. (2016). Hydrothermal conversion of biomass waste to activated carbon with high porosity: A review. *Chemical Engineering Journal*, 283, 789-805. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.014>
- Ji, B., Zhu, L., Wang, S., Qin, H., Ma, Y., & Liu, Y. (2020). A novel micro-ferrous dosing strategy for enhancing biological phosphorus removal from municipal wastewater. *Science of the Total Environment*, 704. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135453>
- Jiang, J., Kim, D. I., Dorji, P., Phuntsho, S., Hong, S., & Shon, H. K. (2019). Phosphorus removal mechanisms from domestic wastewater by membrane capacitive deionization and system optimization for enhanced phosphate removal. *Process Safety and Environmental Protection*, 126, 44-52. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.04.005>
- Jin, X.-J., Yu, Z.-M., & Wu, Y. (2012). Preparation of activated carbon from lignin obtained by straw pulping by koh and K_2CO_3 chemical activation. *cellulose chemistry and technology*, 46(1-2), 79-85. [https://www.cellulosechemtechnol.ro/pdf/CCT1-2\(2012\)/p.79-85.pdf](https://www.cellulosechemtechnol.ro/pdf/CCT1-2(2012)/p.79-85.pdf)
- Julien, F., Baudu, M., & Mazet, M. (1998). Relationship between chemical and physical surface properties of activated carbon. *Water Research*, 32(11), 3414-3424. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00109-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00109-2)
- Kafshgari, F., Keshtkar, A. R., & Mousavian, M. A. (2013). Study of Mo (VI) removal from aqueous solution: application of different mathematical models to continuous biosorption data. *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering*, 10(1), 14. <https://doi.org/10.1186/1735-2746-10-14>
- Karthikeyan, P., & Meenakshi, S. (2019). Synthesis and characterization of Zn–Al LDHs/activated carbon composite and its adsorption properties for phosphate and nitrate ions in aqueous medium. *Journal of Molecular Liquids*, 296, 111766. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111766>
- Karthikeyan, P., Sirajudheen, P., Nikitha, M. R., & Meenakshi, S. (2020). Removal of phosphate and nitrate via a zinc ferrite@activated carbon hybrid composite

- under batch experiments: Study of isotherm and kinetic equilibriums. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 14, 100378. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2020.100378>
- Kaźmierczak, J., Biniak, S., Swiatkowski, A., & Radeke, K.-H. (1991). Interdependence of different parameters characterizing the chemistry of an activated carbon surface. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 87(21), 3557-3561. <https://doi.org/10.1039/FT9918703557>
- Keller, J., & Staudt, R. (2005). Adsorption isotherms. En *Gas Adsorption Equilibria* (pp. 359-413). Kluwer Academic Publishers. https://doi.org/10.1007/0-387-23598-1_8
- Khalifaoui, M., Knani, S., Hachicha, M. A., & Lamine, A. B. (2003). New theoretical expressions for the five adsorption type isotherms classified by BET based on statistical physics treatment. *Journal of Colloid and Interface Science*, 263(2), 350-356. [https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(03\)00139-5](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00139-5)
- Khalil, A. M. E., Eljamal, O., Amen, T. W. M., Sugihara, Y., & Matsunaga, N. (2017). Optimized nano-scale zero-valent iron supported on treated activated carbon for enhanced nitrate and phosphate removal from water. *Chemical Engineering Journal*, 309, 349-365. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.10.080>
- Khodadadi, M., Hosseinejad, A., Rafati, L., Dorri, H., & Nasseh, N. (2017). Removal of phosphate from aqueous solutions by iron nano-magnetic particle coated with powder activated carbon. *J Health Sci Technol*, 1(1), 17-22. <http://jhst.bums.ac.ir/article-1-29-en.html>
- Kilpimaa, S., Runtti, H., Kangas, T., Lassi, U., & Kuokkanen, T. (2015). Physical activation of carbon residue from biomass gasification: Novel sorbent for the removal of phosphates and nitrates from aqueous solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 1354-1364. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.06.006>
- Kizito, S., Wu, S., Wandera, S. M., Guo, L., & Dong, R. (2016). Evaluation of ammonium adsorption in biochar-fixed beds for treatment of anaerobically

- digested swine slurry: Experimental optimization and modeling. *Science of The Total Environment*, 563-564, 1095-1104. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.05.149>
- Krishnan, K. A., & Haridas, A. (2008). Removal of phosphate from aqueous solutions and sewage using natural and surface modified coir pith. *Journal of Hazardous Materials*, 152(2), 527-535. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.015>
- Krishnaswamy, U., Muthusamy, M., & Perumalsamy, L. (2009). Studies on the efficiency of the removal of phosphate using bacterial consortium for the biotreatment of phosphate wastewater. *European Journal of Applied Sciences*, 1(1), 6-15. https://www.researchgate.net/profile/Usharani-K/publication/260123739_Studies_on_the_efficiency_of_the_removal_of_phosphate_using_bacterial_consortium_for_the_biotreatment_of_phosphate_wastewater/links/556b28c508aefcb861d60d84/Studies-on-the-efficiency-of-the-removal-of-phosphate-using-bacterial-consortium-for-the-biotreatment-of-phosphate-wastewater.pdf
- Kumar, P., Sudha, S., Chand, S., & Srivastava, V. C. (2010). Phosphate removal from aqueous solution using coir-pith activated carbon. *Separation Science and Technology*, 45(10), 1463-1470. <https://doi.org/10.1080/01496395.2010.485604>
- Le Moal, M., Gascuel-Oudou, C., Ménesguen, A., Souchon, Y., Étrillard, C., Levain, A., Moatar, F., Pannard, A., Souchu, P., Lefebvre, A., & Pinay, G. (2019). Eutrophication: A new wine in an old bottle? *Science of the Total Environment*, 651, 1-11. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.139>
- Li, R., Wang, J. J., Zhou, B., Awasthi, M. K., Ali, A., Zhang, Z., Gaston, L. A., Lahori, A. H., & Mahar, A. (2016). Enhancing phosphate adsorption by Mg/Al layered double hydroxide functionalized biochar with different Mg/Al ratios. *Science of The Total Environment*, 559, 121-129. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.03.151>
- Li, Y., Ding, X., Guo, Y., Wang, L., Rong, C., Qu, Y., Ma, X., & Wang, Z. (2011). A simple and highly effective process for the preparation of activated carbons with high

- surface area. *Materials Chemistry and Physics*, 127(3), 495-500.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.02.046>
- Li, Y. H., Lee, C. W., & Gullett, B. K. (2002). The effect of activated carbon surface moisture on low temperature mercury adsorption. *Carbon*, 40(1), 65-72.
[https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(01\)00085-9](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(01)00085-9)
- Li, Y., Nan, X., Li, D., Wang, L., Xu, R., & Li, Q. (2021). Advances in the treatment of phosphorus-containing wastewater. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 647(1). <https://doi.org/10.1088/1755-1315/647/1/012163>
- Liang, Q., Liu, Y., Chen, M., Ma, L., Yang, B., Li, L., & Liu, Q. (2020). Optimized preparation of activated carbon from coconut shell and municipal sludge. *Materials Chemistry and Physics*, 241, 122327. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122327>
- Lin, Y.-F., Chen, H.-W., Chang, C.-C., Hung, W.-C., & Chiou, C.-S. (2011). Application of magnetite modified with aluminum/silica to adsorb phosphate in aqueous solution. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 86(11), 1449-1456.
<https://doi.org/10.1002/jctb.2665>
- Liu, J., Wan, L., Zhang, L., & Zhou, Q. (2011). Effect of pH, ionic strength, and temperature on the phosphate adsorption onto lanthanum-doped activated carbon fiber. *Journal of Colloid and Interface Science*, 364(2), 490-496.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.08.067>
- Liu, J., Zhou, Q., Chen, J., Zhang, L., & Chang, N. (2013). Phosphate adsorption on hydroxyl-iron-lanthanum doped activated carbon fiber. *Chemical Engineering Journal*, 215-216, 859-867. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.11.067>
- Liu, W., Zhang, L., Zhang, J., Liu, X., Huang, W., Huang, D., & Zheng, Z. (2019). Effects of modified sediments from a eutrophic lake in removing phosphorus and inhibiting phosphatase activity. *Environmental Science and Pollution Research*, 26, 1723-1732. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3754-8>

- Manjunath, S. v., & Kumar, M. (2018). Evaluation of single-component and multi-component adsorption of metronidazole, phosphate and nitrate on activated carbon from *Prosopis juliflora*. *Chemical Engineering Journal*, 346, 525-534. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.04.013>
- Marchi, A., Geerts, S., Saerens, B., Weemaes, M., de Clercq, L., & Meers, E. (2020). Struvite recovery from domestic wastewater. En *Biorefinery of Inorganics* (pp. 107-119). Wiley. <https://doi.org/10.1002/9781118921487.ch4-1>
- Martínez, M. L., Torres, M. M., Guzmán, C. A., & Maestri, D. M. (2006). Preparation and characteristics of activated carbon from olive stones and walnut shells. *Industrial Crops and Products*, 23(1), 23-28. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2005.03.001>
- Maulina, S., & Mentari, V. A. (2019). Comparison of functional group and morphological surface of activated carbon from oil palm fronds using phosphoric acid (H₃PO₄) and Nitric Acid (HNO₃) as an activator. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 505(1), 012023. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/505/1/012023>
- Menya, E., Olupot, P. W., Storz, H., Lubwama, M., & Kiros, Y. (2018). Production and performance of activated carbon from rice husks for removal of natural organic matter from water: A review. *Chemical Engineering Research and Design*, 129, 271-296. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2017.11.008>
- Ministerio de Agricultura y Riego [MINAGRI]. (2019). *Anuario estadístico de producción agrícola 2019*. <https://www.gob.pe/institucion/midagri/informes-publicaciones/2730325-compendio-anual-de-produccion-agricola>
- Ministerio de Comercio Exterior y Turismo [MINCETUR]. (2019). *Aceituna*. https://cdn.www.gob.pe/uploads/document/file/410705/6_Aceituna_2019_PLIEGOS.pdf
- Ministerio de Vivienda, Construcción y Saneamiento [MVCS]. (2019). *Valores máximos admisibles (VMA) para las descargas de aguas residuales no domésticas en el sistema de alcantarillado sanitario*. [Diario El Peruano].

<https://www.gob.pe/institucion/vivienda/normas-legales/272120-010-2019-vivienda>

Ministerio del Ambiente [MINAM]. (2010). *Límites máximos permisibles para los efluentes de plantas de tratamiento de aguas residuales domésticas o municipales*. [Diario El Peruano]. <https://sinia.minam.gob.pe/normas/limites-maximos-permisibles-lmp-efluentes-plantas-tratamiento-aguas>

Mixquititla-Casbis, G., & Villegas-Torres, O. (2016). Importancia de los fosfatos y fosfitos en la nutrición de cultivos. *Acta Agrícola y Pecuaria*, 2(3), 55-61.

Miyazato, T., Nuryono, N., Kobune, M., Rusdiarso, B., Otomo, R., & Kamiya, Y. (2020). Phosphate recovery from an aqueous solution through adsorption-desorption cycle over thermally treated activated carbon. *Journal of Water Process Engineering*, 36, 101302. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101302>

Muniandy, L., Adam, F., Mohamed, A. R., & Ng, E.-P. (2014). The synthesis and characterization of high purity mixed microporous/mesoporous activated carbon from rice husk using chemical activation with NaOH and KOH. *Microporous and Mesoporous Materials*, 197, 316-323. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.06.020>

Najmi, S., Hatamipour, M. S., Sadeh, P., Najafipour, I., & Mehranfar, F. (2020). Activated carbon produced from Glycyrrhiza glabra residue for the adsorption of nitrate and phosphate: batch and fixed-bed column studies. *SN Applied Sciences*, 2(4), 773. <https://doi.org/10.1007/s42452-020-2585-7>

Namasivayam, C., & Sangeetha, D. (2004). Equilibrium and kinetic studies of adsorption of phosphate onto ZnCl₂ activated coir pith carbon. *Journal of Colloid and Interface Science*, 280(2), 359-365. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.08.015>

Negara, D. N. K. P., Nindhia, T. G. T., Surata, I. W., Hidajat, F., & Sucipta, M. (2019). Nanopore structures, surface morphology, and adsorption capacity of tabah

- bamboo-activated carbons. *Surfaces and Interfaces*, 16, 22-28. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2019.04.002>
- Nur, T., Johir, M. A. H., Loganathan, P., Nguyen, T., Vigneswaran, S., & Kandasamy, J. (2014). Phosphate removal from water using an iron oxide impregnated strong base anion exchange resin. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(4), 1301-1307. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.07.009>
- Nyamful, A., Nyogbe, E. K., Mohammed, L., Zainudeen, M. N., Darkwa, S. A., Phiri, I., Mohammed, M., & Ko, J. M. (2021). Processing and characterization of activated carbon from coconut shell and palm kernel shell waste by H₃PO₄ activation. *Ghana Journal of Science*, 61(2), 91-104. <https://doi.org/10.4314/gjs.v61i2.9>
- Oliver, S., Corburn, J., & Ribeiro, H. (2019). Challenges regarding water quality of eutrophic reservoirs in urban landscapes: A mapping literature review. En *International Journal of Environmental Research and Public Health* (Vol. 16, Issue 1, p. 40). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/ijerph16010040>
- Osorio-Rivera, M., Carrillo-Barahona, W., Negrete-Costales, J., Loor-Lalvay, X., & Riera-Guachichullca, E. (2021). La calidad de las aguas residuales domésticas. *Polo Del Conocimiento*, 6(3), 228-245. <https://doi.org/10.23857/pc.v6i3.2360>
- Ouakouak, A. K., & Youcef, L. (2016). Phosphates removal by activated carbon. *Sensor Letters*, 14(6), 600-605. <https://doi.org/10.1166/sl.2016.3664>
- Ouakouak, A., Youcef, L., Boulanouar, D., & Achour, S. (2017). Adsorptive removal of phosphate from groundwater using granular activated carbon. *International Journal of Engineering Research in Africa*, 32, 53-61. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/JERA.32.53>
- Pallarés, J., González-Cencerrado, A., & Arauzo, I. (2018). Production and characterization of activated carbon from barley straw by physical activation with carbon dioxide and steam. *Biomass and Bioenergy*, 115, 64-73. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2018.04.015>

- Parsons, S. A., & Smith, J. A. (2008). Phosphorus Removal and Recovery from Municipal Wastewaters. *Elements*, 4(2), 109-112. <https://doi.org/10.2113/GSELEMENTS.4.2.109>
- Patel, H. (2019). Fixed-bed column adsorption study: a comprehensive review. *Applied Water Science*, 9(3), 45. <https://doi.org/10.1007/s13201-019-0927-7>
- Patnukao, P., & Pavasant, P. (2008). Activated carbon from Eucalyptus camaldulensis Dehn bark using phosphoric acid activation. *Bioresource Technology*, 99(17), 8540-8543. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.10.049>
- Paudyal, H., Pangen, B., Inoue, K., Kawakita, H., Ohto, K., & Alam, S. (2013). Adsorptive removal of fluoride from aqueous medium using a fixed bed column packed with Zr(IV) loaded dried orange juice residue. *Bioresource Technology*, 146, 713-720. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.07.014>
- Phouthavong, V., Manakasettharn, S., Viboonratanasri, D., Buajarern, S., Prompinit, P., & Sereenonchai, K. (2021). Colorimetric determination of trace orthophosphate in water by using C18-functionalized silica coated magnetite. *Scientific Reports*, 11(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-021-02516-4>
- Ramirez, A., Giraldo, S., García-Nunez, J., Flórez, E., & Acelas, N. (2018). Phosphate removal from water using a hybrid material in a fixed-bed column. *Journal of Water Process Engineering*, 26, 131-137. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.10.008>
- Ramírez, L. (2018). *Obtención de materiales carbonosos a partir de la cascarilla de cacao para su aplicación como electrodos en supercapacitores*. [Tesis de pregrado, Universidad Jorge Tadeo Lozano]. <http://hdl.handle.net/20.500.12010/4276>
- Rincón-Silva, N. G., Ramirez-Gomez, W. M., Mojica-Sánchez, L. C., Diego, A., Giraldo, L., & Moreno-Piraján, J. C. (2014). Obtención de carbones activados a partir de semillas de eucalipto, por activación química con H₃PO₄.

Caracterización y evaluación de la capacidad de absorción de fenol desde solución acuosa. *Ingeniería y Competitividad*, 16(1), 207-219.

Rodrigues, D. L. C., Machado, F. M., Osório, A. G., De Azevedo, C. F., Lima, E. C., Da Silva, R. S., Lima, D. R., & Gonçalves, F. M. (2020). Adsorption of amoxicillin onto high surface area–activated carbons based on olive biomass: kinetic and equilibrium studies. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(33), 41394-41404. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-09583-6>

Rouquerol, J., Avnir, D., Fairbridge, C. W., Everett, D. H., Haynes, J. M., Pernicone, N., Ramsay, J. D. F., Sing, K. S. W., & Unger, K. K. (1994). Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 66(8), 1739-1758. <https://doi.org/10.1351/pac199466081739>

Rout, P., Shahid, M., Dash, R., Bhunia, P., Liu, D., Varjani, S., Zhang, T., & Surampalli, R. (2021). Nutrient removal from domestic wastewater: A comprehensive review on conventional and advanced technologies. *Journal of Environmental Management*, 296. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113246>

Royal Society of Chemistry. (s. f.). *Phosphorus*. Royal Society of Chemistry. Recuperado 7 de julio de 2022, a partir de <https://www.rsc.org/periodic-table/element/15/phosphorus>

Ruiz-Santillán, M., Huamán, E., & Mejía, F. (2019). Diagnóstico ecológico del humedal Chochoc. *Revista de Investigación Científica REBIOL*, 39(2), 3-18. <https://doi.org/10.17268/rebiol.2019.39.02.01>

Sadiq, M., Khan, M., Aman, R., Sadiq, S., Sohail Ahmad, M., Ali, M., & Ali, R. (2017). Thermodynamic and kinetic studies of adsorptive removal of toluidine blue by activated carbon from olive pit. *Desalination and Water Treatment*, 78, 292-299. <https://doi.org/10.5004/dwt.2017.20847>

Sahu, U. K., Sahu, S., Mahapatra, S. S., & Patel, R. K. (2017). Cigarette soot activated carbon modified with Fe₃O₄ nanoparticles as an effective adsorbent for As(III) and As(V): Material preparation, characterization and adsorption mechanism

- study. *Journal of Molecular Liquids*, 243, 395-405. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.08.055>
- Saleem, J., Shahid, U. bin, Hijab, M., Mackey, H., & McKay, G. (2019). Production and applications of activated carbons as adsorbents from olive stones. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 9(4), 775-802. <https://doi.org/10.1007/s13399-019-00473-7>
- Samaraweera, H., Edwards, J., Reid, C., Perera, S. S., Thirumalai, R. V. K. G., Pittman, C. U., & Mlsna, T. (2021). Pyrolyzed Ca-impregnated lignite for aqueous phosphate removal: Batch and column studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(5), 106077. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106077>
- Schneider, P. (1995). Adsorption isotherms of microporous-mesoporous solids revisited. *Applied Catalysis A: General*, 129(2), 157-165. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(95\)00110-7](https://doi.org/10.1016/0926-860X(95)00110-7)
- Serrano, L., & Bravo-Utrera, M. (2006). La contaminación por eutrofización en arroyos que vierten a la marisma de Doñana. En *Monitoring Program at Doñana Natural Space*. <https://www.researchgate.net/publication/336085053>
- Shao, Y., Li, J., Fang, X., Yang, Z., Qu, Y., Yang, M., Tan, W., Li, G., & Wang, H. (2022). Chemical modification of bamboo activated carbon surface and its adsorption property of simultaneous removal of phosphate and nitrate. *Chemosphere*, 287, 132118. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132118>
- Shepherd, J. G., Sohi, S. P., & Heal, K. v. (2016). Optimising the recovery and re-use of phosphorus from wastewater effluent for sustainable fertiliser development. *Water Research*, 94, 155-165. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.02.038>
- Sigma-Aldrich. (2021). *Ficha de datos de seguridad- Nitrato de hierro nonahidratado*. <https://www.sigmaaldrich.com/PE/es/sds/sigma/f8508>

- Sing, K., Everett, D., Haul, R., Moscou, L., Pierotti, R., Rouquérol, J., & Siemieniowska, T. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and Applied Chemistry*, 57(4), 603-619. <https://doi.org/10.1351/pac198557040603>
- Singh, A., Kumar, D., & Gaur, J. P. (2012). Continuous metal removal from solution and industrial effluents using *Spirogyra* biomass-packed column reactor. *Water Research*, 46(3), 779-788. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.11.050>
- Spivakov, B. Ya., Maryutina, T. A., & Muntau, H. (1999). Phosphorus Speciation in Water and Sediments. *Pure and Applied Chemistry (IUPAC)*, 71(11), 2161-2176. <https://doi.org/10.1351/pac199971112161>
- Suhas, Carrott, P. J. M., & Ribeiro Carrott, M. M. L. (2007). Lignin – from natural adsorbent to activated carbon: A review. *Bioresource Technology*, 98(12), 2301-2312. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.08.008>
- Sultana, M., Rownok, M. H., Sabrin, M., Rahaman, M. H., & Alam, S. M. N. (2022). A review on experimental chemically modified activated carbon to enhance dye and heavy metals adsorption. *Cleaner Engineering and Technology*, 6, 100382. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2021.100382>
- Sun, K., & Jiang, J. chun. (2010). Preparation and characterization of activated carbon from rubber-seed shell by physical activation with steam. *Biomass and Bioenergy*, 34(4), 539-544. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2009.12.020>
- Sun, X., Imai, T., Sekine, M., Higuchi, T., Yamamoto, K., Kanno, A., & Nakazono, S. (2014). Adsorption of phosphate using calcined Mg₃-Fe layered double hydroxides in a fixed-bed column study. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(5), 3623-3630. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.12.057>
- Superintendencia Nacional de Servicios de Saneamiento [SUNASS]. (2015). *Diagnóstico de las plantas de tratamiento de aguas residuales en el ámbito de*

operación de las entidades prestadoras de servicios de saneamiento.

<https://www.sunass.gob.pe/doc/Publicaciones/ptar.pdf>

- Tadda, M., Ahsan, A., Shitu, A., Elsergany, M., Arunkumar, T., Jose, B., Abdur, M., & Nik, N. (2016). A review on activated carbon: process, application and prospects. *Journal of Advanced Civil Engineering Practice and Research*, 2(1), 7-13. https://www.researchgate.net/publication/318827940_A_review_on_activated_carbon_process_application_and_prospects?enrichId=rgreq-fe646197585d91c6a298e5f7b0f84f59-XXX&enrichSource=Y292ZXJQYWdIOz MxODgyNzk0MDtBUzo1Mjl1ODAzMzYzMTUzOTNAMTUwMTYwNDM2NDU1NQ%3D%3D&el=1_x_2&_esc=publicationCoverPdf
- Tan, K. L., & Hameed, B. H. (2017). Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 74, 25-48. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.01.024>
- Temdrara, L., Addoun, A., & Khelifi, A. (2015). Development of olivestones-activated carbons by physical, chemical and physicochemical methods for phenol removal: a comparative study. *Desalination and Water Treatment*, 53(2), 452-461. <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.838523>
- Thirunavukkarasu, A., Nithya, R., & Sivashankar, R. (2021). Continuous fixed-bed biosorption process: A review. *Chemical Engineering Journal Advances*, 8, 100188. <https://doi.org/10.1016/j.ceja.2021.100188>
- Torres-Pérez, J., López-Téllez-Girón, P. N., Corral-Avitia, A. Y., Carrasco-Urrutia, K. A., & Delgado-Ríos, M. (2020). Preparación de carbón activado a partir de residuos de Zea mays para eliminar tartrazina. *Cultura Científica y Tecnológica*, 17(1), 1-9. <https://doi.org/10.20983/culcyt.2020.1.2.1>
- Tran, L. B., Nguyen, T. T., Le, T. T., Nguyen Thi, Q. A., Phan, P. T., Padungthon, S., & Nguyen, N. H. (2022). Synthesis of hydrated ferric oxide on cation exchange resin for phosphate and hardness removal in water. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 964(1), 012032. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/964/1/012032>

- Tribunal de Cuentas Europeo. (2016). *Lucha contra la eutrofización en el mar Báltico: se requieren medidas adicionales y más eficaces*. Publications Office. <https://doi.org/doi:10.2865/59967>
- Trinh, V. T., Nguyen, T. M. P., Van, H. T., Hoang, L. P., Nguyen, T. V., Ha, L. T., Vu, X. H., Pham, T. T., Nguyen, T. N., Quang, N. v., & Nguyen, X. C. (2020). Phosphate adsorption by silver nanoparticles-loaded activated carbon derived from tea residue. *Scientific Reports*, *10*(1), 3634. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-60542-0>
- Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura [UNESCO]. (2017). *Aguas residuales - el recurso desaprovechado*. [https://www2.congreso.gob.pe/sicr/cendocbib/con4_uibd.nsf/9A13A8A4E16D102F05258175006A9AD1/\\$FILE/1__15.247647s.pdf](https://www2.congreso.gob.pe/sicr/cendocbib/con4_uibd.nsf/9A13A8A4E16D102F05258175006A9AD1/$FILE/1__15.247647s.pdf)
- Valladares-Cisneros, M., Valerio Cárdenas, C., De La Cruz Burelo, P., & Melgoza Alemán, R. (2017). Adsorbentes no-convencionales, alternativas sustentables para el tratamiento de aguas residuales. *Revista Ingenierías Universidad de Medellín*, *16*(31), 55-73. <https://doi.org/10.22395/rium.v16n31a3>
- Vasanth Kumar, K., & Sivanesan, S. (2007). Sorption isotherm for safranin onto rice husk: Comparison of linear and non-linear methods. *Dyes and Pigments*, *72*(1), 130-133. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2005.07.020>
- Vidal, M. (2018). Potencial de residuos agroindustriales para la síntesis de carbón activado: una revisión. *Scientia et Technica*, *23*(3), 412-420. <https://doi.org/10.22517/23447214.17031>
- Vikrant, K., Kim, K., Sik, Y., Tsang, D. C. W., Fai, Y., Shekhar, B., & Sharan, R. (2018). Engineered / designer biochar for the removal of phosphate in water and wastewater. *Science of the Total Environment*, *616-617*, 1242-1260. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.10.193>
- Viswanathan, B., Indra, P., & Varadarajan, T. K. (2009). *Methods of Activation and Specific Applications of Carbon Materials*. National Centre for Catalysis Research. <https://www.researchgate.net/publication/299393936>

- Wang, L., Vaccari, D., Li, Y., & Shammass, N. (2005). Chemical Precipitation. En *Physicochemical Treatment Processes* (Vol. 3, pp. 141-197). Handbook of Environmental Engineering. <https://doi.org/10.1385/1-59259-820-x:141>
- Wang, Z., Nie, E., Li, J., Yang, M., Zhao, Y., Luo, X., & Zheng, Z. (2012). Equilibrium and kinetics of adsorption of phosphate onto iron-doped activated carbon. *Environmental Science and Pollution Research*, 19(7), 2908-2917. <https://doi.org/10.1007/s11356-012-0799-y>
- Woznicki, S. A., Nejadhashemi, A. P., Tang, Y., & Wang, L. (2016). Large-scale climate change vulnerability assessment of stream health. *Ecological Indicators*, 69, 578-594. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2016.04.002>
- Xiong, W., Tong, J., Yang, Z., Zeng, G., Zhou, Y., Wang, D., Song, P., Xu, R., Zhang, C., & Cheng, M. (2017). Adsorption of phosphate from aqueous solution using iron-zirconium modified activated carbon nanofiber: Performance and mechanism. *Journal of Colloid and Interface Science*, 493, 17-23. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.01.024>
- Yan, X.-F., Fan, X.-R., Wang, Q., & Shen, Y. (2017). An adsorption isotherm model for adsorption performance of silver-loaded activated carbon. *Thermal Science*, 21(4), 1645-1649. <https://doi.org/10.2298/TSCI151202048Y>
- Yang, S., Ding, D., Zhao, Y., Huang, W., Zhang, Z., Lei, Z., & Yang, Y. (2013). Investigation of phosphate adsorption from aqueous solution using Kanuma mud: Behaviors and mechanisms. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(3), 355-362. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.05.016>
- Yang, T., & Lua, A. C. (2003). Characteristics of activated carbons prepared from pistachio-nut shells by physical activation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 267(2), 408-417. [https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(03\)00689-1](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00689-1)
- Yao, S., Wang, M., Liu, J., Tang, S., Chen, H., Guo, T., Yang, G., & Chen, Y. (2018). Removal of phosphate from aqueous solution by sewage sludge-based

- activated carbon loaded with pyrolusite. *Journal of Water Reuse and Desalination*, 8(2), 192-201. <https://doi.org/10.2166/wrd.2017.054>
- Yin, Z., Chen, Q., Zhao, C., Fu, Y., Li, J., Feng, Y., & Li, L. (2020). A new approach to removing and recovering phosphorus from livestock wastewater using dolomite. *Chemosphere*, 255. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127005>
- You, X., Valderrama, C., Soldatov, V., & Cortina, J. L. (2018). Phosphate recovery from treated municipal wastewater using hybrid anion exchangers containing hydrated ferric oxide nanoparticles. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 93(2), 358-364. <https://doi.org/10.1002/jctb.5361>
- Yuan, J., Zhu, Y., Wang, J., Gan, L., He, M., Zhang, T., Li, P., & Qiu, F. (2021). Preparation and application of Mg–Al composite oxide/coconut shell carbon fiber for effective removal of phosphorus from domestic sewage. *Food and Bioproducts Processing*, 126, 293-304. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2021.01.004>
- Yuan, Z., Jiang, S., Sheng, H., Liu, X., Hua, H., Liu, X., & Zhang, Y. (2018). Human perturbation of the global phosphorus cycle: Changes and consequences. En *Environmental Science and Technology* (Vol. 52, Issue 5, pp. 2438-2450). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b03910>
- Zach-Maor, A., Semiat, R., & Shemer, H. (2011). Fixed bed phosphate adsorption by immobilized nano-magnetite matrix: experimental and a new modeling approach. *Adsorption*, 17(6), 929-936. <https://doi.org/10.1007/s10450-011-9371-1>
- Zamparas, M., & Zacharias, I. (2014). Restoration of eutrophic freshwater by managing internal nutrient loads. A review. En *Science of the Total Environment* (Vol. 496, pp. 551-562). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.07.076>
- Zdravkov, B. D., Čermák, J. J., Šefara, M., & Janků, J. (2007). Pore classification in the characterization of porous materials: A perspective. *Central European*

Journal of Chemistry, 5(2), 385-395. <https://doi.org/10.2478/s11532-007-0017-9>

Zhang, K., Cheung, W. H., & Valix, M. (2005). Roles of physical and chemical properties of activated carbon in the adsorption of lead ions. *Chemosphere*, 60(8), 1129-1140. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.12.059>

Zhang, L., Liu, J., Wan, L., Zhou, Q., & Wang, X. (2012). Batch and Fixed-Bed Column Performance of Phosphate Adsorption by Lanthanum-Doped Activated Carbon Fiber. *Water, Air, & Soil Pollution*, 223(9), 5893-5902. <https://doi.org/10.1007/s11270-012-1325-z>

Zhang, L., Wan, L., Chang, N., Liu, J., Duan, C., Zhou, Q., Li, X., & Wang, X. (2011). Removal of phosphate from water by activated carbon fiber loaded with lanthanum oxide. *Journal of Hazardous Materials*, 190(1-3), 848-855. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.04.021>

Zhang, L., Zhou, Q., Liu, J., Chang, N., Wan, L., & Chen, J. (2012). Phosphate adsorption on lanthanum hydroxide-doped activated carbon fiber. *Chemical Engineering Journal*, 185-186, 160-167. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.066>

Zhang, Z., Yan, L., Yu, H., Yan, T., & Li, X. (2019). Adsorption of phosphate from aqueous solution by vegetable biochar/layered double oxides: Fast removal and mechanistic studies. *Bioresource Technology*, 284, 65-71. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.03.113>

Zhong-liang, S., Fu-mei, L., & Shu-hua, Y. (2011). Adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions using activated carbon loaded with Fe(III) oxide. *New Carbon Materials*, 26(4), 299-306. [https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(11\)60083-8](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(11)60083-8)

Zhou, J., Yang, S., & Yu, J. (2011). Facile fabrication of mesoporous MgO microspheres and their enhanced adsorption performance for phosphate from aqueous solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and*

Engineering Aspects, 379(1-3), 102-108. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.11.050>

Zhou, Q., Wang, X., Liu, J., & Zhang, L. (2012). Phosphorus removal from wastewater using nano-particulates of hydrated ferric oxide doped activated carbon fiber prepared by Sol–Gel method. *Chemical Engineering Journal*, 200-202, 619-626. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.06.123>

Zhu, X., & Ma, J. (2020). Recent advances in the determination of phosphate in environmental water samples: Insights from practical perspectives. En *TrAC - Trends in Analytical Chemistry* (Vol. 127, p. 115908). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2020.115908>

X. ABREVIATURAS

- **UNESCO:** Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura.
- **UE:** Unión Europea.
- **DMA:** Directiva Marco del Agua.
- **APHA:** American Public Health Association.
- **IUPAC:** International Union of Pure and Applied Chemistry
- **EPS:** Entidad Prestadora de Servicios.
- **SUNASS:** Superintendencia Nacional de Servicios de Saneamiento.
- **[PO₄⁻³]:** Concentración de ortofosfato.
- **[PO₄⁻³-P]:** Concentración de ortofosfato en términos de fósforo.
- **MINAM:** Ministerio del Ambiente.
- **VMA:** Valores Máximos Admisibles.
- **ATP:** Adenosín Trifosfato.
- **Poly – P:** Polifosfato.
- **PHB:** Polihidroxibutirato.
- **MINCETUR:** Ministerio de Comercio Exterior y Turismo.
- **ANA:** Autoridad Nacional del Agua.
- **ARD:** Agua residual doméstica.
- **C.A:** Carbón activado del endocarpio de aceituna.
- **CA-Fe:** Carbón activado modificado con nanopartícula de Fe(III).
- **ASTM:** American Society for Testing and Materials.
- **SEM:** Microscopía electrónica de barrido.
- **FTIR:** Espectroscopía infrarroja con transformadas de Fourier.
- **UCSUR:** Universidad Científica del Sur.
- **LEE:** Laboratorio de Equipamiento Especializado.
- **USAQ:** Laboratorio de Servicios de Análisis Químicos.
- **UNMSM:** Universidad Nacional Mayor de San Marcos.

XI. ANEXOS

Anexo 1. Resolución directoral académica que aprueba el proyecto de tesis



RESOLUCIÓN DIRECTORAL ACADÉMICA DE CARRERA N° 090-2021-DACIA-DAFCA-U. CIENTIFICA

FACULTAD DE CIENCIAS AMBIENTALES
CARRERA DE INGENIERÍA AMBIENTAL

Lima, 23 de marzo del 2021

VISTO:
El informe de revisión independiente académica y la aprobación de un Comité de Ética del proyecto de tesis titulado: **REMOCIÓN DE FOSFATOS EN AGUAS RESIDUALES DOMÉSTICAS CON CARBÓN ACTIVADO MODIFICADO CON NANOPARTÍCULAS DE HIERRO (III)**, presentado por:

- **George Michael Blas Flores**

CONSIDERANDO:
Que, de acuerdo al Reglamento General de la Universidad Científica del Sur y los reglamentos de pregrado para obtener el título profesional de **Ingeniero(a) Ambiental** en la **Facultad de Ciencias Ambientales**, se debe desarrollar un trabajo de investigación.

Que, de acuerdo a la normativa vigente de la Universidad Científica del Sur, en uso de las atribuciones conferidas al Director Académico de Carrera.

SE RESUELVE:
Aprobar e inscribir el proyecto de tesis titulado: **REMOCIÓN DE FOSFATOS EN AGUAS RESIDUALES DOMÉSTICAS CON CARBÓN ACTIVADO MODIFICADO CON NANOPARTÍCULAS DE HIERRO (III)** con N° de registro: **N° 760-2020-PRE11**, y establecer el inicio del periodo de ejecución del mencionado proyecto.

Nombrar al docente/colaborador **Elvito Fabian Villegas Silva** como asesor(a) para el desarrollo de la tesis en cuestión.

Regístrese, comuníquese y archívese,

Mg. Gonzalo Francisco Flores Roca
Director Académico
Carrera de Ingeniería Ambiental

T// (51) 610 6738
informes@cientifica.edu.pe
cientifica.edu.pe

Anexo 2. Constancia del comité de ética

UNIVERSIDAD CIENTÍFICA DEL SUR COMITÉ INSTITUCIONAL DE ÉTICA EN INVESTIGACIÓN CON ANIMALES Y BIODIVERSIDAD

Constancia N° 032-CIEI-AB-CIENTÍFICA-2021

El presidente del Comité Institucional de Ética en Investigación con Animales y Biodiversidad de la Universidad Científica del Sur (CIEI-AB-CIENTÍFICA) da constancia que el proyecto de investigación, cuyos datos se registran a continuación, ha sido **aprobado**.

Código de registro: **760-2020-PRE11**
 Título: **Remoción de fosfatos en aguas residuales domésticas con carbón activado modificado con nanopartículas de hierro (III)**
 Investigador(a): **George Blas Flores**

La aprobación del proyecto de investigación implica que el documento presentado a evaluación cumple con los lineamientos de Universidad en materia de investigación y ética, los cuales se sustentan en la normativa internacional vigente. Adicionalmente, en el contexto de la pandemia de enfermedad por COVID-19, le recomendamos cumplir con las normas publicadas por el estado peruano.

En tal sentido, esta aprobación carecerá de valor si es que el proyecto de investigación arriba indicado es modificado de cualquier forma. Toda enmienda, añadido, eliminación o eventualidad (eventos adversos, etc.) posterior a la fecha de aprobación debe ser reportado al CIEI-AB-CIENTÍFICA.

La vigencia de la aprobación de este documento es de dieciocho (18) meses (**hasta el 08 de setiembre del 2022**), periodo en el que puede desarrollarse el proyecto. Cualquier trámite para su renovación deberá ser enviado antes del término de la vigencia de este documento, debiendo suspenderse todo desarrollo hasta que la renovación sea aprobada.

Villa El Salvador, 09 de marzo de 2021




Méd. Vet. Gianmarco Paolo Rojas Moreno
 Presidente
 Comité Institucional de Ética en Investigación
 con Animales y Biodiversidad

Anexo 3. Informe de análisis de Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)



UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS
(Universidad del Perú, DECANA DE AMÉRICA)
FACULTAD DE CIENCIAS BIOLÓGICAS
LABORATORIO DE EQUIPAMIENTO ESPECIALIZADO



REPORTE SESIÓN DE MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO

MICROSCOPIO ELECTRONICO DE BARRIDO (MEB)
MARCA: FEI
MODELO: Inspect S50
FECHA DE RECEPCIÓN DE MUESTRAS: 19/09/2022
FECHA DE EJECUCIÓN DEL SERVICIO: 20/09/2022
FECHA DE EMISION DE INFORME: 20/09/2022
MUESTRA: Endocarpio de aceituna y carbón activado

Se informa que el día martes 20 de septiembre del presente año, se realizó la sesión de microscopia electrónica para el Sr. George Blas Flores. En la cual, se observaron 4 muestras (1 de endocarpio de aceituna y 3 de carbón activado). Un día anterior, la muestra de endocarpio se sometió a deshidratación en alcohol hasta dejarlo en alcohol absoluto. Luego la muestra pasó por desecado por punto crítico para eliminar todo rastro de agua. Se fijaron todas las muestras en cinta de carbono en plataformas de metal denominadas "stub". Se realizó el metalizado por "sputter" mediante el bañado en oro y se realizó la observación en el Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) a bajo vacío (INSPECT S50). Los parámetros utilizados para el filamento fueron los siguientes: abertura de 5, distancia de trabajo de 10 mm y una intensidad energía eléctrica de 12.5 kilovoltios (kV).

Atentamente,



Bach. Victor Alejandro Barrenechea
Laboratorio de Equipamiento Especializado (LEE)
UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS

Anexo 4. Informe del ensayo de Espectroscopia infrarroja FTIR



**SISTEMA DE SERVICIOS Y ANÁLISIS
QUÍMICOS S.A.C. SLAB**

INFORME DE ENSAYO IE-260822-01

1. DATOS DEL CLIENTE

1.1 Cliente : GEORGE BLAS FLORES
1.2 RUC/DNI : 71434142
1.3 Dirección : No Precisa

2. FECHAS

2.1 Inicio : 29 de Agosto de 2022
2.2 Fin : 05 de Septiembre de 2022
2.3 Emisión de informe : 06 de Septiembre de 2022

3. CONDICIONES AMBIENTALES DE ENSAYO

3.1 Temperatura : 20.0 °C
3.2 Humedad Relativa : 54.4 %

4. ENSAYO SOLICITADO Y METODOLOGÍA UTILIZADA

4.1 Ensayo solicitado / Método o Técnica utilizada : Espectroscopia Infrarroja FTIR-ATR / ASTM E1252 Práctica estándar para técnicas generales de obtención de espectros infrarrojos para análisis cualitativo

5. DATOS DE LA MUESTRA ANALIZADA

5.1 Código de Muestra : S-4712
5.2 Tipo de Muestra : CARBÓN
5.3 Descripción : "CA- FE CARBON ACTIVADO MODIFICADO CON NANOPARTICULAS DE Fe (III) FECHA 22/08/22 20G"
5.4 Estado : Sólido
5.5 Presentación : Pulverizado
5.6 Muestreo : Muestreado por el Cliente

- Los Resultados pertenecen a las muestras entregadas al laboratorio
- Queda prohibida la copia parcial de este informe sin el consentimiento por escrito de SISTEMA DE SERVICIOS Y ANÁLISIS QUÍMICOS SAC.



DIEGO ROMÁN VERGARAY D'ARRIGO
QUÍMICO
CQP. 1337



SISTEMA DE SERVICIOS Y ANÁLISIS QUÍMICOS S.A.C. SLAB

6. RESULTADOS

6.1. RESULTADOS OBTENIDOS DE ENSAYO DE ESPECTROSCOPIA INFRAROJA

- Equipo Utilizado: Espectrofotómetro Infrarrojo - Perkin Elmer
- Software: Perkin Elmer Spectrum 10
- Rango de Prueba: Intervalo de número de onda 380 cm^{-1} a 4000 cm^{-1}

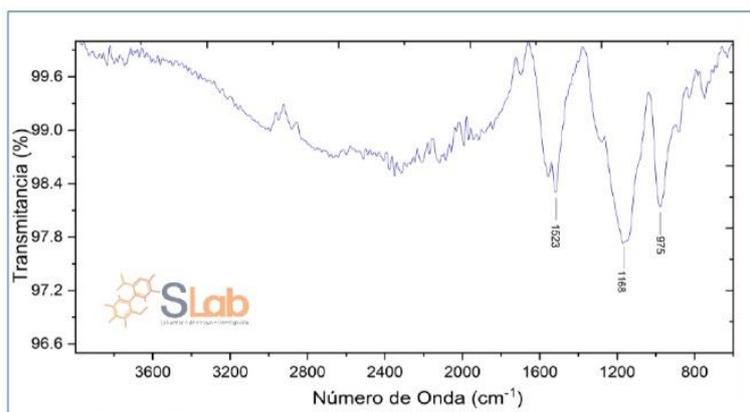


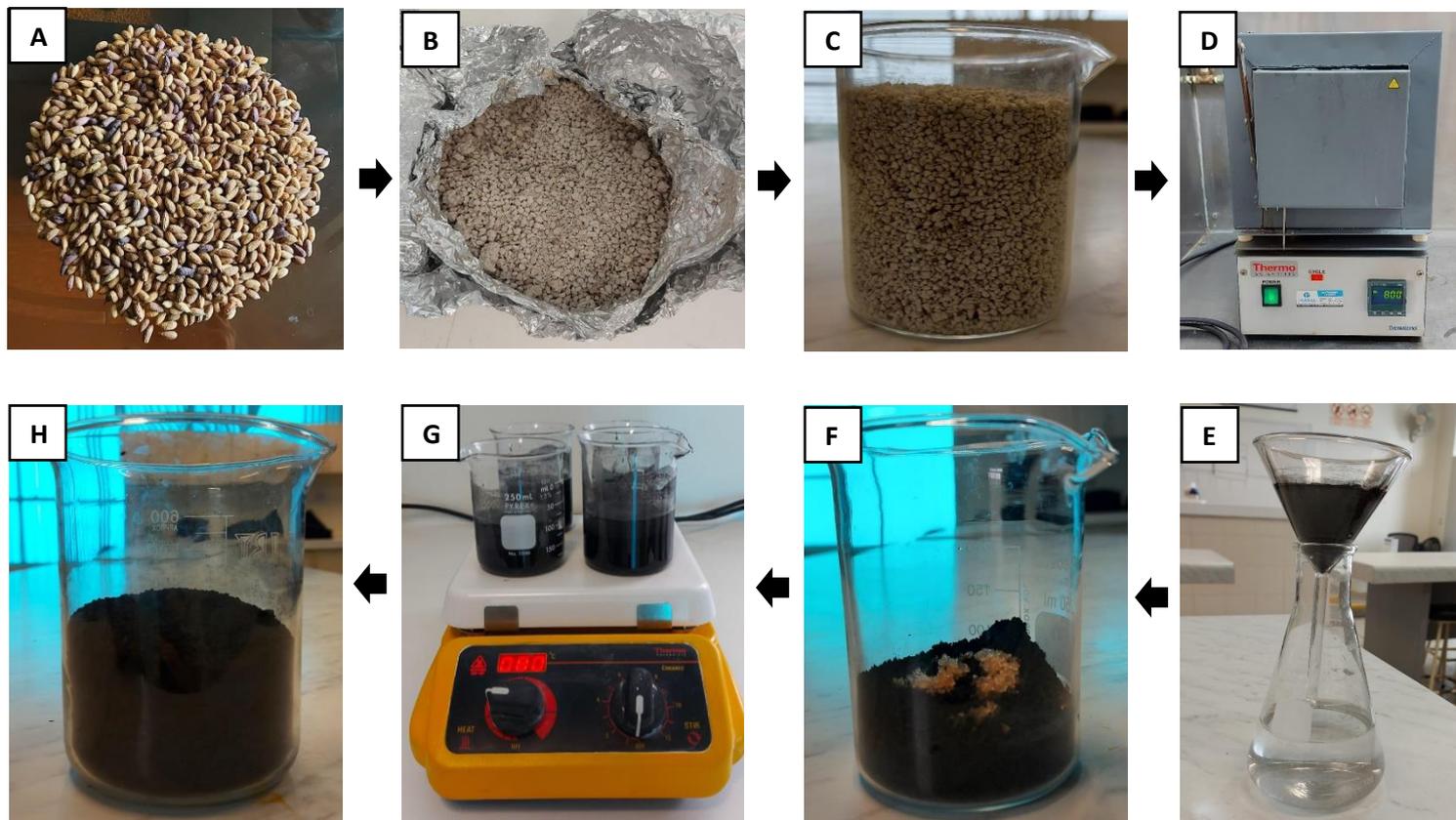
Figura N°1: Espectro Infrarrojo de la muestra S-4712

- Los Resultados pertenecen a las muestras entregadas al laboratorio
- Queda prohibida la copia parcial de este informe sin el consentimiento por escrito de SISTEMA DE SERVICIOS Y ANÁLISIS QUÍMICOS SAC.

"FIN DEL DOCUMENTO"

[Handwritten Signature]
DIEGO ROMANO VERGARA D'ARRIGO
QUÍMICO
CQP. 1337

Anexo 5. Proceso de elaboración del carbón activado (C.A) modificado (CA-Fe)



Nota: Toma de muestras de endocarpio de aceituna (A), activación con CaCO_3 (B), secado a $100\text{ }^\circ\text{C}$ (C), carbonización a $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta $800\text{ }^\circ\text{C}$ para obtener C.A (D), lavado con agua bidestilada (E), adición de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (F), calentamiento a $80\text{ }^\circ\text{C}$ y posterior carbonización (G), obtención de CA-Fe (H).

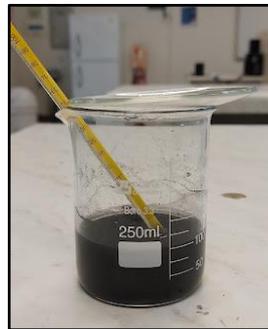
Anexo 6. Determinación de humedad



Anexo 7. Determinación del contenido de materia volátil



Anexo 8. Determinación del pH de la superficie de los adsorbentes



Anexo 9. Determinación del pH óptimo



Anexo 10. Determinación de la cinética e isoterma de adsorción



Anexo 11. Toma de muestras y medición de pH de las aguas servidas



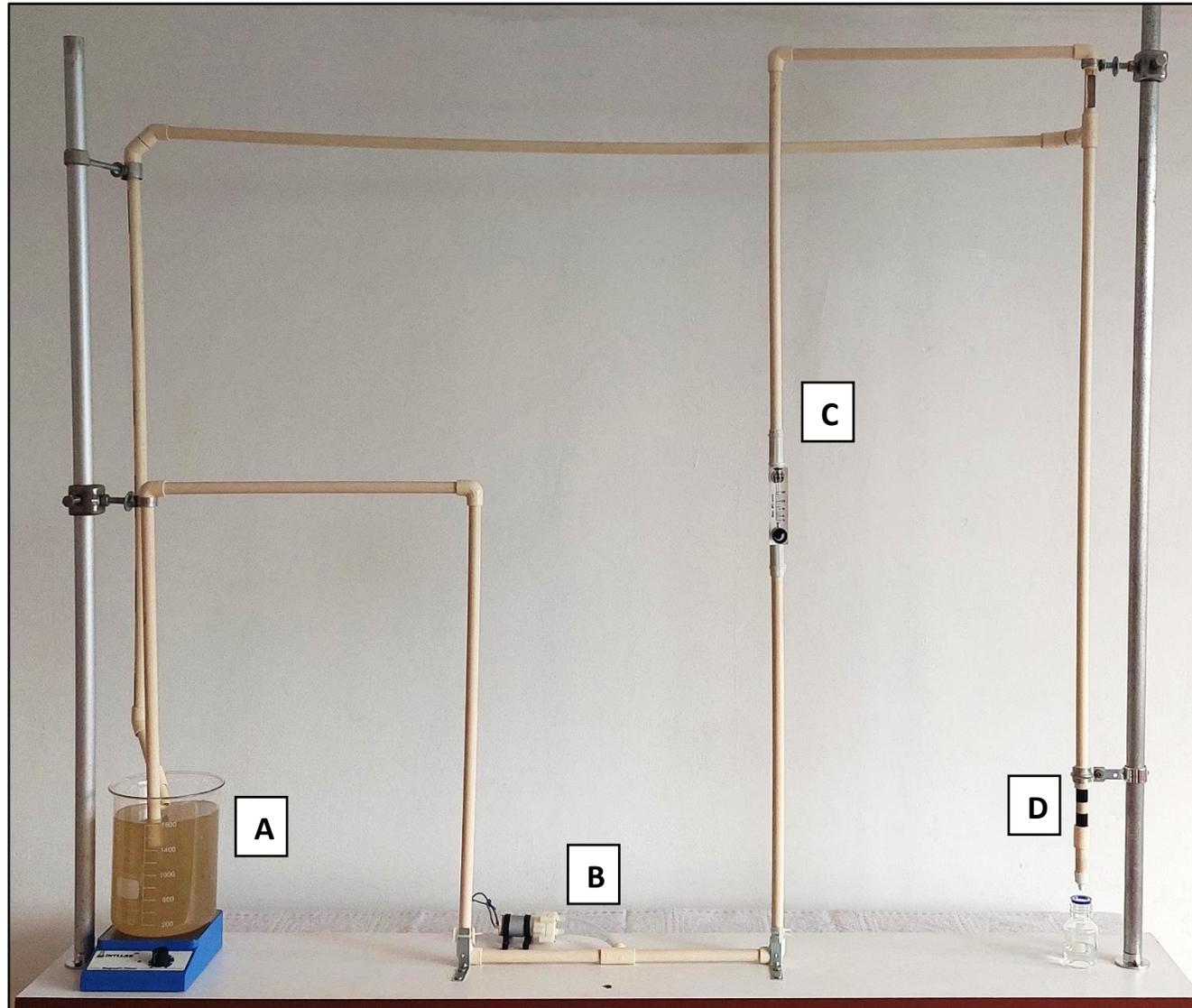
Anexo 12. Material y/o equipos utilizados en el montaje a escala laboratorio



Anexo 13. Vistas de ensayos de ciclos de adsorción-desorción



Anexo 14. Vistas de la instalación a escala laboratorio para la remoción de $(\text{PO}_4)^{3-}$ en aguas residuales domésticas



Anexo 15. Análisis detallado de la humedad (%) en C.A

Muestra (C.A)	Crisol + Tapa	Carbón activado (P _o)	Crisol + Tapa + Carbón (147°C - 3h)	P _f (del carbón)	P _o -P _f	H (%)
1	58.69	1.02	59.66	0.97	0.05	5.20
2	56.94	0.33	57.25	0.31	0.02	4.80
3	56.92	0.36	57.26	0.34	0.02	5.93
Promedio						5.31
Desviación estándar						0.47
Error						0.27

Anexo 16. Análisis detallado de la materia volátil (%) en C.A

Muestra (C.A)	Crisol + Tapa	Carbón (P _s)	Crisol + Tapa + Carbón (970°C)	P _{nv}	V (%)
1	57.33	1.00	57.97	0.65	35.54
2	57.44	1.01	58.10	0.66	35.21
3	56.53	1.01	57.21	0.69	33.05
Promedio		101		0.67	34.60
Desviación estándar					1.35
Error					0.78

Anexo 17. Análisis detallado del contenido de ceniza y carbono fijo (%) en C.A

Muestra (C.A)	Crisol	Carbón (P _s)	Crisol + carbón (3-6h)	P _{ce}	P _{nv}	C _e (%)	C _f (%)
1	43.35	0.11	43.36	0.0102	0.075	9.00	57.09
2	42.46	0.10	42.47	0.0101	0.069	9.69	56.40
3	42.10	0.12	42.11	0.0099	0.079	8.27	57.83
Promedio						8.99	57.11
Desviación estándar						0.71	0.71
Error						0.41	0.41

Anexo 18. Análisis detallado de la humedad (%) en CA-Fe

Muestra (CA-Fe)	Crisol + Tapa	Carbón activado (P _o)	Crisol + Tapa + Carbón (147°C - 3h)	P _f (del carbón)	P _o -P _f	H (%)
1	41.70	1.05	42.72	1.01	0.03	3.16
2	44.08	1.18	45.21	1.13	0.05	3.99
3	43.21	1.01	44.18	0.97	0.04	3.91
Promedio						3.69
Desviación estándar						0.37
Error						0.21

Anexo 19. Análisis detallado de la materia volátil (%) en CA-Fe

Muestra (C.A)	Crisol + Tapa	Carbón (P _s)	Crisol + Tapa + Carbón (970°C)	P _{nv}	V (%)
1	56.88	1.02	57.62	0.73	30.25
2	58.43	1.02	59.15	0.72	31.88
3	58.03	1.02	58.76	0.73	29.87
Promedio		1.02		0.728	30.66
		Desviación estándar			1.07
		Error			0.62

Anexo 20. Análisis detallado del contenido de ceniza y carbono fijo (%) en CA-Fe

Muestra (CA-Fe)	Crisol	Carbón (P _s)	Crisol+ carbón (3-6h)	P _{ce}	P _{nv}	C _e (%)	C _f (%)
1	41.74	0.12	41.74	0.0088	0.086	7.29	64.08
2	44.10	0.11	44.11	0.0093	0.076	8.75	62.63
3	43.23	0.10	43.24	0.0086	0.075	8.21	63.16
		Promedio				8.08	63.29
		Desviación estándar				0.74	0.74
		Error				0.43	0.43

Anexo 21. Resultado del pH en la superficie de C.A y CA-Fe

Repetición	Muestra (C.A)	Muestra (CA-Fe)
1	7.45	4.46
2	7.51	4.72
3	7.25	4.84
Promedio	7.40	4.67
Desviación estándar	0.14	0.19
Error	0.08	0.11

Anexo 22. Análisis estadístico en el ensayo de identificación del pH óptimo

PRUEBA DE NORMALIDAD

Tabla 24. Prueba de Shapiro-Wilk para la remoción de PO₄⁻³ en el ensayo de identificación del pH óptimo

	Remoción de PO ₄ ⁻³ (mg/L)				
	pH 3	pH 4.5	pH 6	pH 7.5	pH 9
N	12	12	12	12	12
Shapiro wilk	0.927	0.954	0.960	0.950	0.894
Sig.	0.353	0.698	0.779	0.636	0.131

p<0.05

En la Tabla 24 se aprecia la remoción de PO_4^{-3} (mg/L), de acuerdo a los pH iniciales en las disoluciones. Para pH 3 se observa un estadístico de 0.927 (Sig. = 0.353); para pH 4.5, 0.954 (Sig. = 0.698); a pH 6, 0.960 (Sig. = 0.779); para pH 7.5, 0.950 (Sig. = 0.636); y, a pH 9, 0.894 (Sig. = 0.131). Los datos obtenidos no son significativos, lo que indica que la remoción de fosfato por pH inicial en la disolución sigue una distribución normal ($\alpha = 0.05$).

HOMOCEASTICIDAD

Tabla 25. Homocedasticidad para la remoción de PO_4^{-3} en el ensayo de identificación del pH óptimo

Remoción de PO_4^{-3} (mg/L)	
Estadístico de Levene	2.286
Sig.	0.072

p<0.05

En la Tabla 25, se aprecia que no se rechaza la hipótesis nula, ya que el sig. = 0.072 > 0.05; por lo tanto, se cumple con la homocedasticidad ($\alpha = 0.05$).

PRUEBA ANOVA

Tabla 26. ANOVA para la remoción de PO_4^{-3} en el ensayo de identificación del pH óptimo

	gl	F	Sig.
Entre grupos	4	1841.678	0.000
Dentro de grupos	55		
Total	59		

p<0.05

En la Tabla 26 se aprecia un sig. = 0.000 < 0.05, el cual indica que se rechaza la hipótesis nula y que al menos dos variables son diferentes, para ello se tiene que aplicar comparaciones múltiples para indicar cual es el más y menos eficiente según pH en la remoción de fosfato ($\alpha = 0.05$).

COMPARACIONES MÚLTIPLES: TUKEY

Tabla 27. Tukey para el pH inicial en la disolución en el ensayo de identificación del pH óptimo

(I) pH iniciales	(J) pH iniciales	Sig.
pH 3	pH 4.5	0.167
	pH 6	0.000
	pH 7.5	0.000
	pH 9	0.000
pH 4.5	pH 3	0.167
	pH 6	0.000
	pH 7.5	0.000
	pH 9	0.000
pH 6	pH 3	0.000
	pH 4.5	0.000
	pH 7.5	0.000
	pH 9	0.000
pH 7.5	pH 3	0.000
	pH 4.5	0.000
	pH 6	0.000
	pH 9	0.000
pH 9	pH 3	0.000
	pH 4.5	0.000
	pH 6	0.000
	pH 7.5	0.000

p<0.05

En la Tabla 27 se puede observar que no existe diferencia significativa entre pH 3 y pH 4.5, ya que el Sig. = 0.167 > 0.05. En la otras posibles combinaciones existe diferencia, ya que todos resultaron con Sig. = 0.000 < 0.05; por lo tanto, se rechaza la hipótesis nula, que indica que al menos dos medias son diferentes ($\alpha = 0.05$).

DIAGRAMA DE MEDIAS

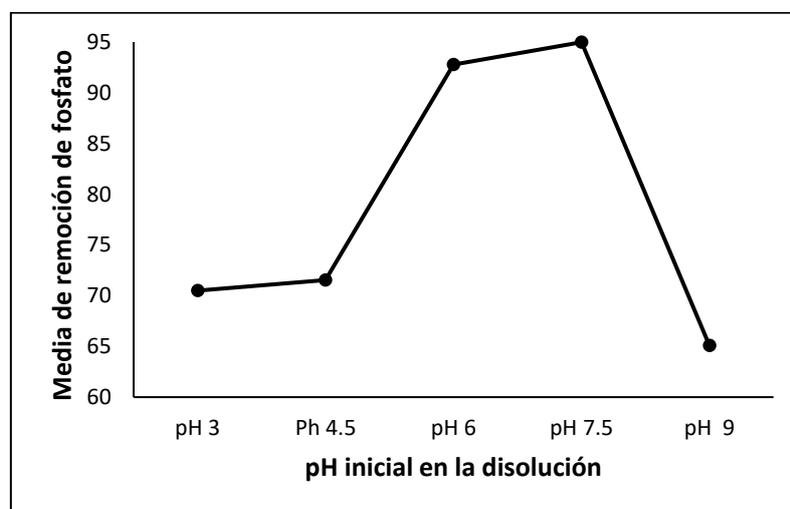


Figura 25. Diagrama de medias en el ensayo de identificación del pH óptimo

En la Figura 25, puede observarse que a pH 9, ocurre el valor más bajo de la media de remoción de PO_4^{-3} , siendo éste el más desfavorable; por su lado, a pH 4.5 la media de remoción es, minimamente, mayor que a pH 3, pero el análisis de comparaciones múltiples indica que, estadísticamente, son iguales. La mayor remoción de PO_4^{-3} se observa a pH 7.5, lo cual indica que presenta diferencia significativa ($\alpha = 0.05$)

Anexo 23. Análisis estadístico en los ensayos de ciclos de adsorción-desorción

PRUEBA DE NORMALIDAD

Tabla 28. Prueba de -Wilk para la remoción de PO_4^{-3} en los ensayos de ciclos de adsorción-desorción

	Remoción de PO_4^{-3} (mg/L)			
	1er ciclo	2do ciclo	3er ciclo	4to ciclo
N	3	3	3	3
Shapiro wilk	0.949	0.949	0.924	0.964
Sig.	0.567	0.567	0.467	0.637

p<0.05

En la Tabla 28 se aprecia la remoción de PO_4^{-3} (mg/L), de acuerdo a sus respectivos ciclos de adsorción-desorción; para el ciclo 1 se observa un estadístico de 0.949 (Sig. = 0.567); para el ciclo 2, 0.949 (Sig. = 0.567); en el ciclo 3, 0.924 (Sig. = 0.467); y, para el 4^{to} ciclo, 0.950 (Sig. = 0.636). Los datos obtenidos no son significativos (Sig. > 0.05), lo que indica que la remoción de fosfato, por cada ciclo de adsorción-desorción, sigue una distribución normal ($\alpha = 0.05$).

HOMOCEASTICIDAD

Tabla 29. Homocedasticidad para la remoción de PO_4^{-3} en los ensayos de ciclos de adsorción-desorción

Remoción de PO_4^{-3} (mg/L)	
Estadístico de Levene	0.382
Sig.	0.769

p<0.05

En la Tabla 29, se aprecia que no se rechaza la hipótesis nula, ya que el sig. = 0.769 > 0.05; por lo tanto, cumple con la homocedasticidad ($\alpha = 0.05$).

PRUEBA ANOVA

Tabla 30. ANOVA para la remoción de PO_4^{-3} en los ensayos de ciclos de adsorción-desorción

	gl	F	Sig.
Entre grupos	3	89.186	0.000
Dentro de grupos	8		
Total	11		

p<0.05

En la Tabla 30 se aprecia un sig. = 0.000 < 0.05, por lo que se rechaza la hipótesis nula y al menos dos variables son diferentes, para ello se tiene que aplicar comparaciones múltiples para analizar

cuál es el más y menos eficiente en la remoción de fosfato según cada ciclo de adsorción-desorción ($\alpha = 0.05$).

COMPARACIONES MÚLTIPLES: TUKEY

Tabla 31. Tukey para el pH inicial en la disolución en los ensayos de ciclos de adsorción-desorción

(I) Ciclos	(J) Ciclos	Sig.
1 ^{er} ciclo	2 ^{do} ciclo	0.001
	3 ^{er} ciclo	0.000
	4 ^{to} ciclo	0.000
2 ^{do} ciclo	1 ^{er} ciclo	0.001
	3 ^{er} ciclo	0.001
	4 ^{to} ciclo	0.000
3 ^{er} ciclo	1 ^{er} ciclo	0.000
	2 ^{do} ciclo	0.001
	4 ^{to} ciclo	0.134
4 ^{to} ciclo	1 ^{er} ciclo	0.000
	2 ^{do} ciclo	0.000
	3 ^{er} ciclo	0.134

En la Tabla 31 se puede observar que no existe diferencia significativa entre los ciclos 3 y 4 ya que el Sig. = 0.134 > 0.05. En las otras posibles combinaciones existe diferencia significativa ya que todos resultaron con Sig. = 0.000 < 0.05; por lo tanto, se rechaza la hipótesis nula e se tiene que al menos dos medias son diferentes ($\alpha = 0.05$).

DIAGRAMA DE MEDIAS

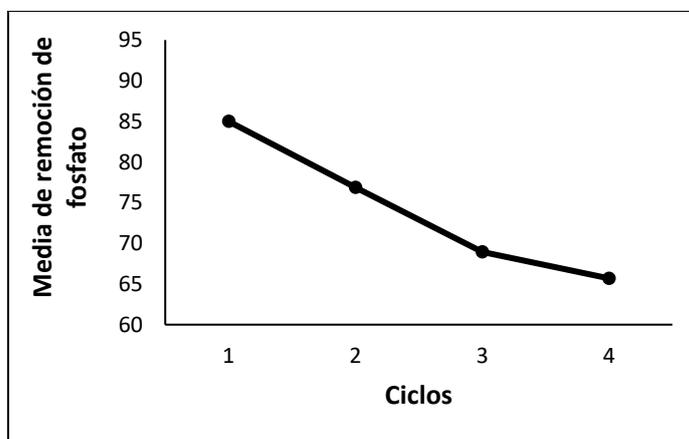
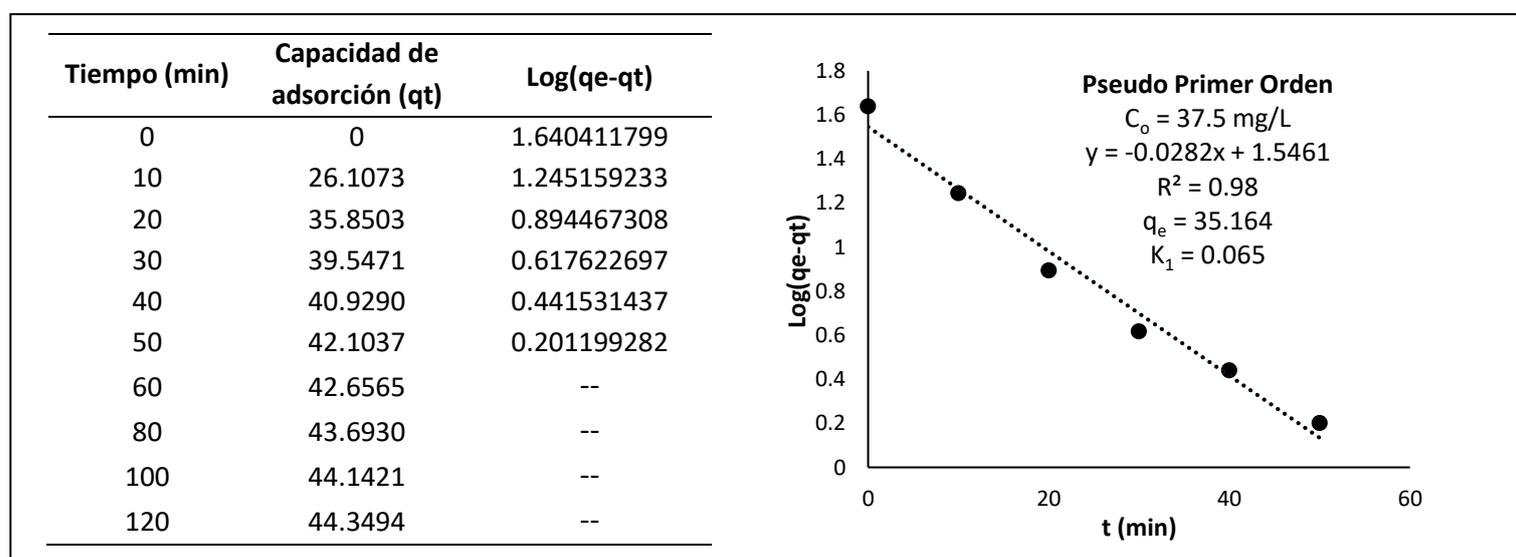
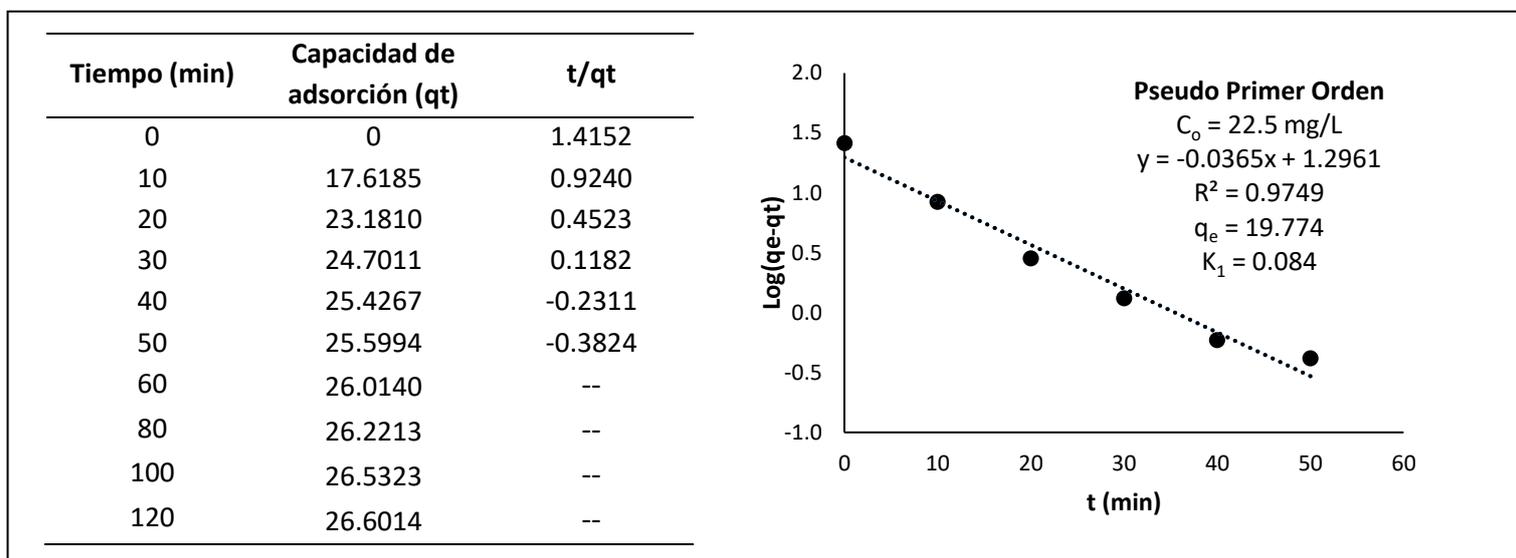
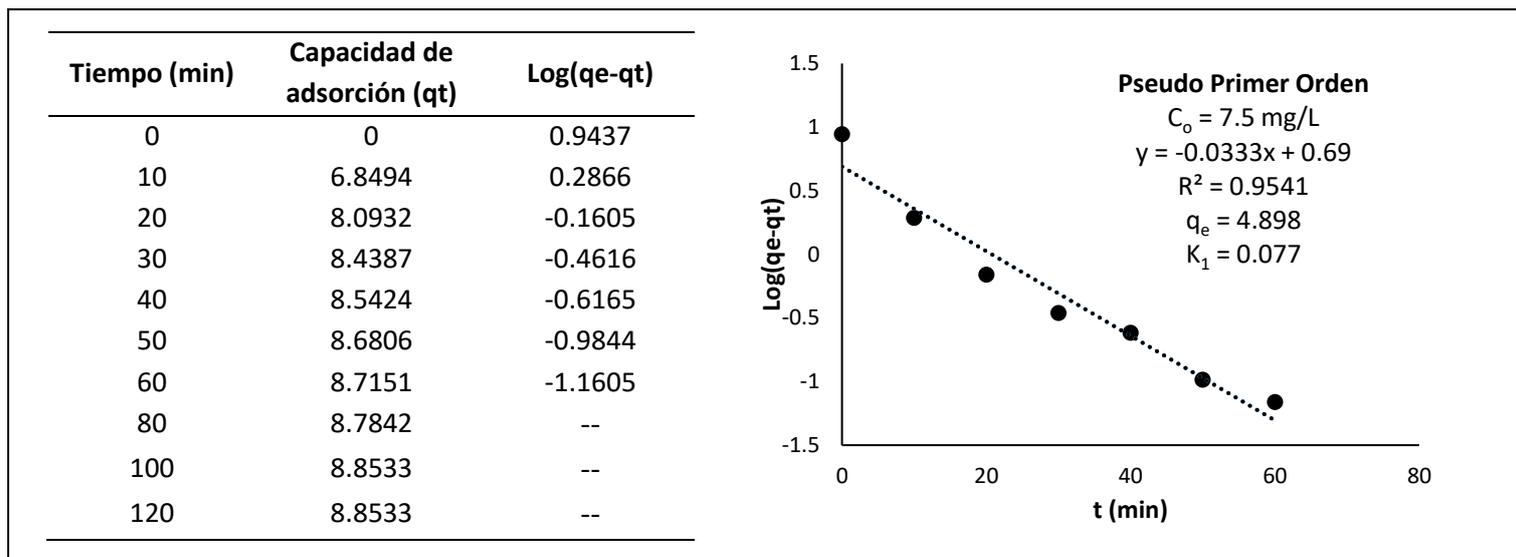


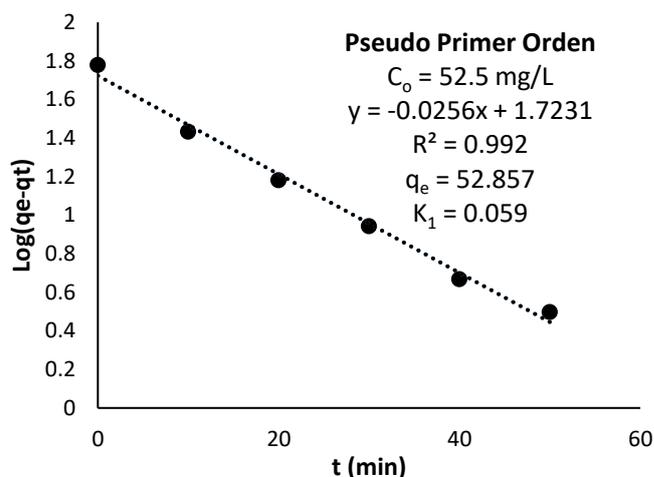
Figura 26. Diagrama de medias en los ensayos de ciclos de adsorción-desorción

En la Figura 26, se observa que la mayor remoción de PO_4^{-3} ocurrió en el primer ciclo, luego fue disminuyendo en cada ciclo posterior. El análisis de comparaciones múltiples indica que los ciclos 3 y 4 son, estadísticamente, iguales. Se puede concluir que el adsorbente puede ser utilizado hasta 4 ciclos, obteniendo alta capacidad para remover PO_4^{-3} .

Anexo 24. Gráficas linealizadas del modelo cinético de Pseudo Primer Orden

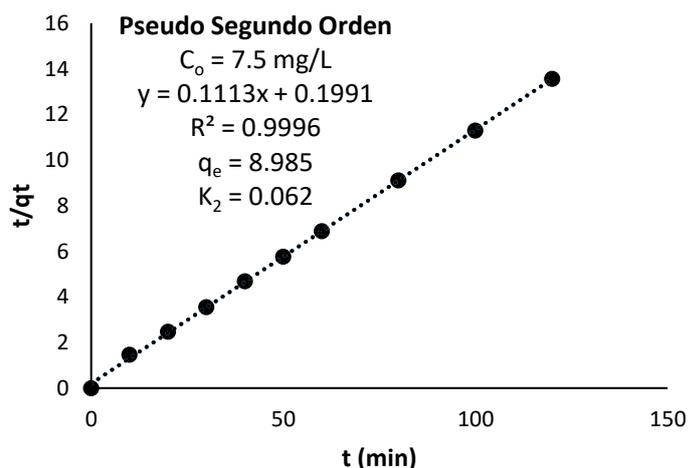


Tiempo (min)	Capacidad de adsorción (qt)	Log(qe-qt)
0	0	1.78007508
10	33.1450	1.433311107
20	45.0646	1.181894127
30	51.4908	0.943275167
40	55.6022	0.668775219
50	57.1224	0.497482843
60	58.5389	--
80	60.2664	--
100	60.4046	--
120	60.4391	--

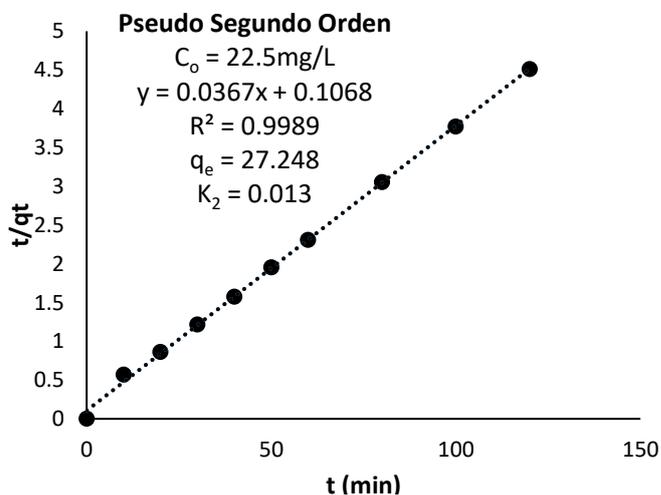


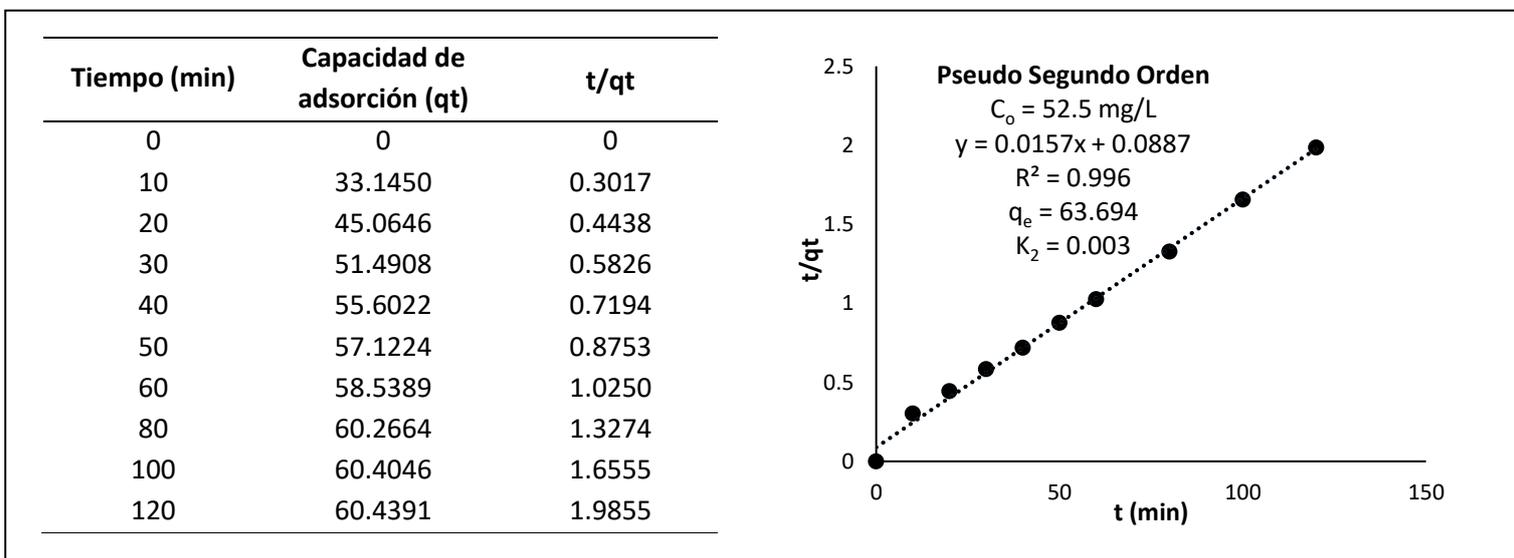
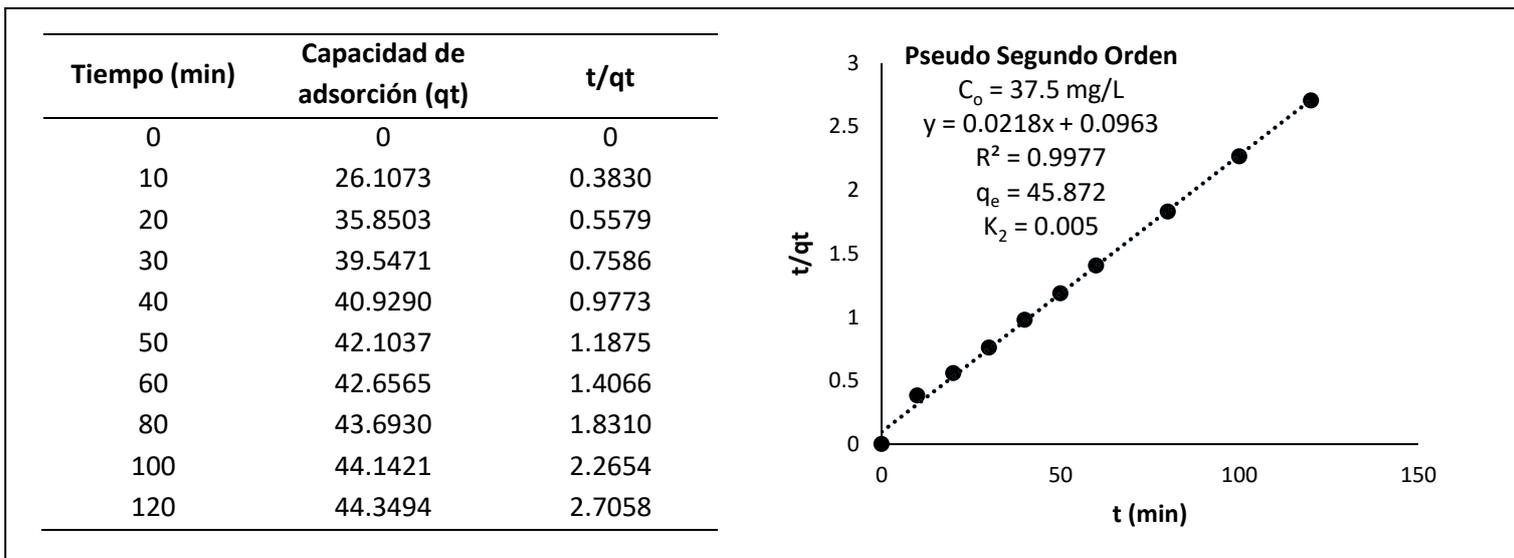
Anexo 25. Gráficas linealizadas del modelo cinético de Pseudo Segundo Orden

Tiempo (min)	Capacidad de adsorción (qt)	t/qt
0	0	0
10	6.8494	1.4600
20	8.0932	2.4712
30	8.4387	3.5550
40	8.5424	4.6825
50	8.6806	5.7600
60	8.7151	6.8846
80	8.7842	9.1073
100	8.8533	11.2952
120	8.8533	13.5543

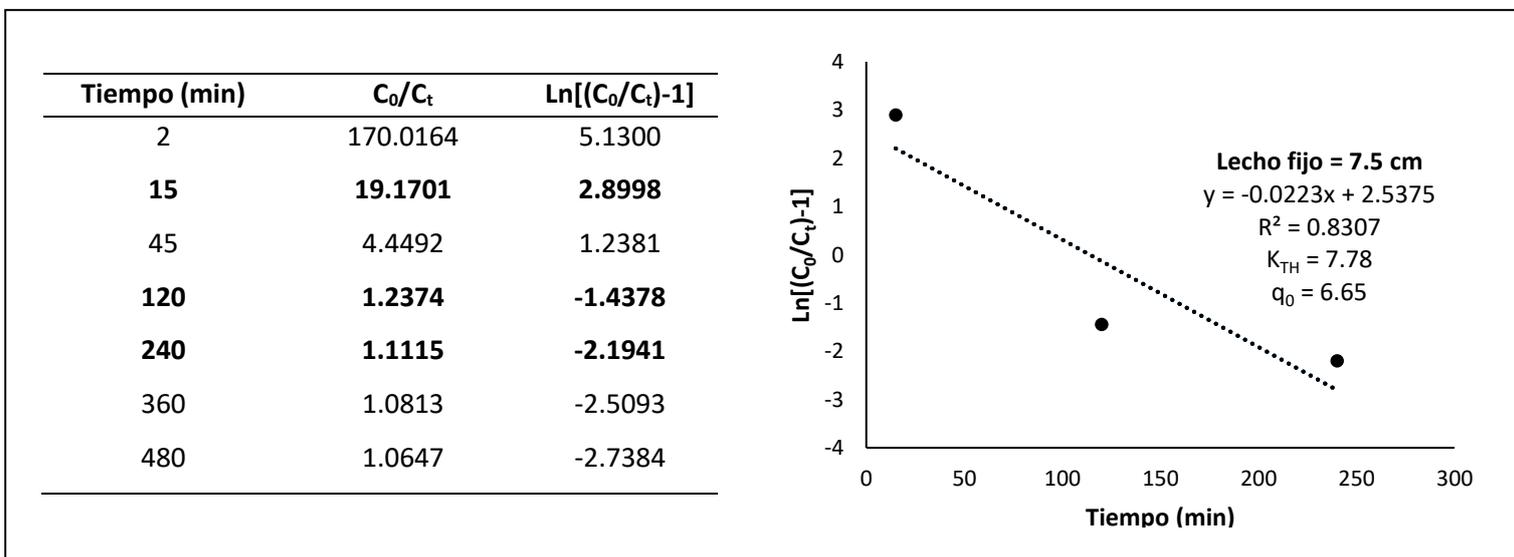


Tiempo (min)	Capacidad de adsorción (qt)	t/qt
0	0	0
10	17.6185	0.5676
20	23.1810	0.8628
30	24.7011	1.2145
40	25.4267	1.5732
50	25.5994	1.9532
60	26.0140	2.3064
80	26.2213	3.0510
100	26.5323	3.7690
120	26.6014	4.5110

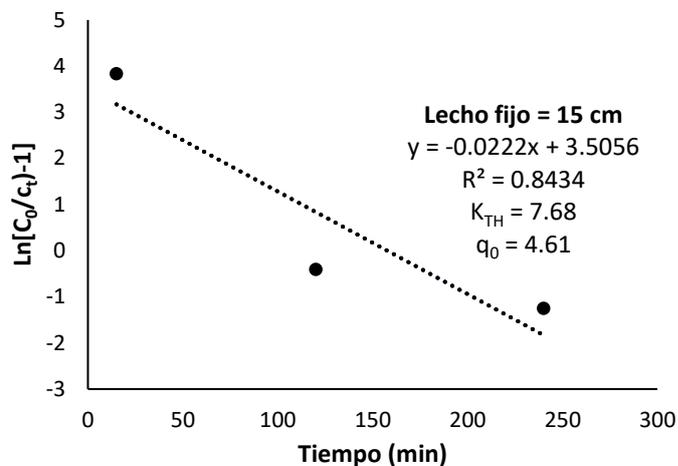




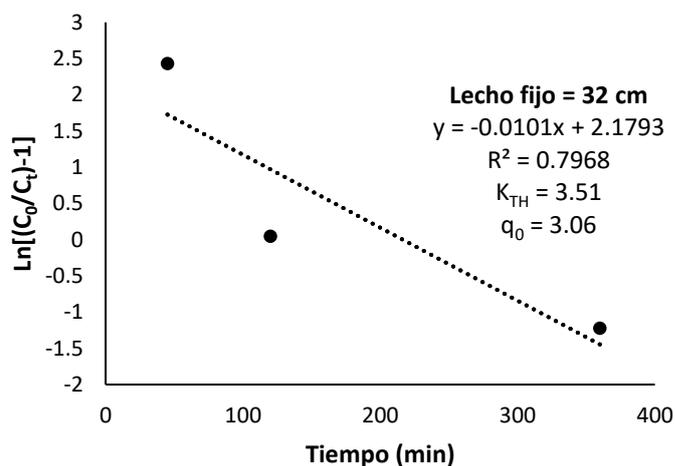
Anexo 26. Gráficas linealizadas del modelo de Thomas



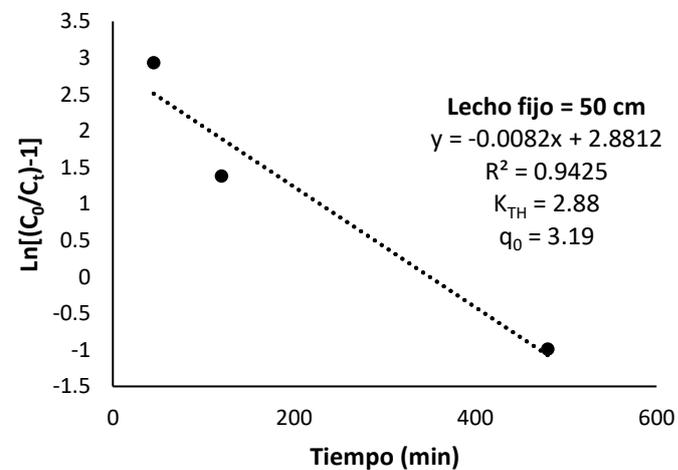
Tiempo (min)	C_0/C_t	$\ln[(C_0/C_t)-1]$
5	171.4918	5.1387
15	47.3348	3.8359
45	7.0635	1.8023
120	1.6655	-0.4072
240	1.2866	-1.2498
360	1.1635	-1.8110
480	1.1271	-2.0625



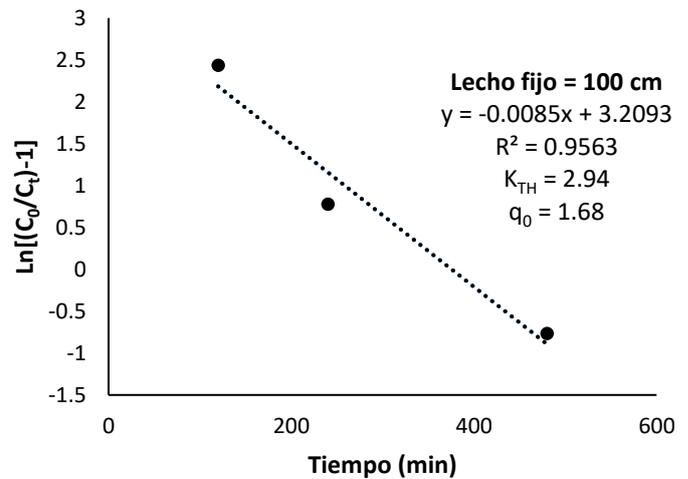
Tiempo (min)	C_0/C_t	$\ln[(C_0/C_t)-1]$
8	253.6829	5.5321
15	128.4074	4.8474
45	12.3674	2.4308
120	2.0470	0.0460
240	1.4504	-0.7976
360	1.2935	-1.2259
480	1.2366	-1.4414



Tiempo (min)	C_0/C_t	$\ln[(C_0/C_t)-1]$
10	127.2963	4.8386
15	68.2848	4.2089
45	19.7908	2.9334
120	4.9788	1.3810
240	1.9091	-0.0953
360	1.4963	-0.7006
480	1.3728	-0.9867

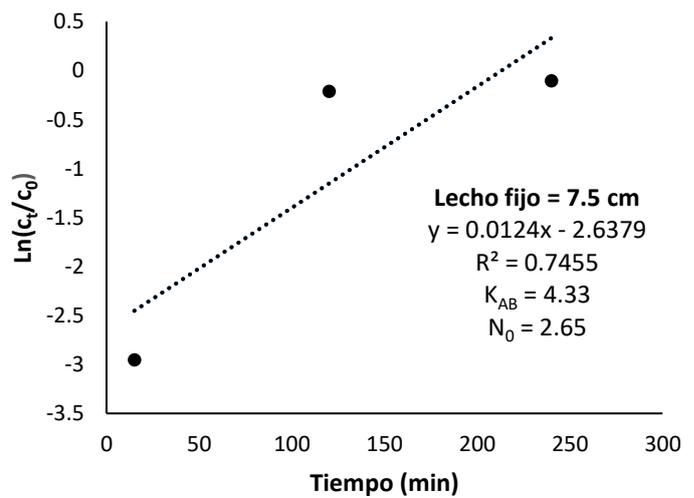


Tiempo (min)	C_0/C_t	$\ln[(C_0/C_t)-1]$
15	94.2432	4.5352
45	57.7956	4.0395
60	47.3348	3.8359
120	12.4388	2.4370
240	3.1787	0.7787
360	1.6762	-0.3913
480	1.4649	-0.7659

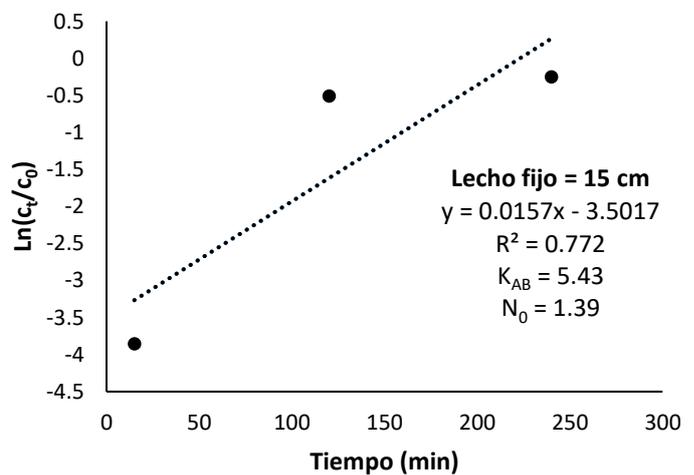


Anexo 27. Gráficas linealizadas del modelo de Adams-Bohart

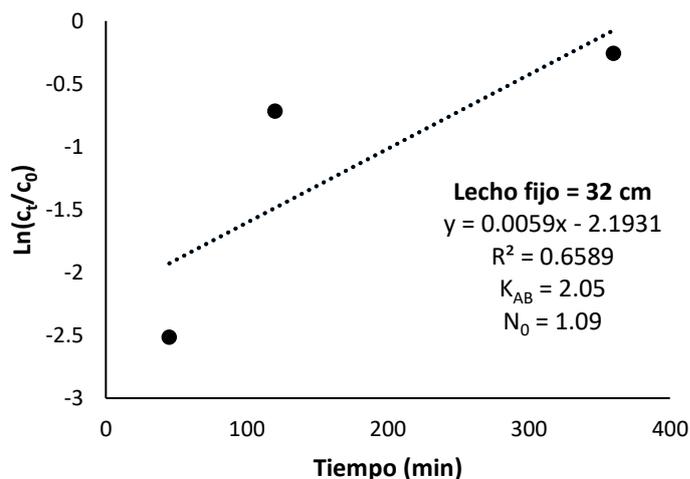
Tiempo (min)	C_t/C_0	$\ln(C_t/C_0)$
2	0.0059	-5.1359
15	0.0522	-2.9533
45	0.2248	-1.4927
120	0.8081	-0.2130
240	0.8997	-0.1057
360	0.9248	-0.0782
480	0.9393	-0.0627



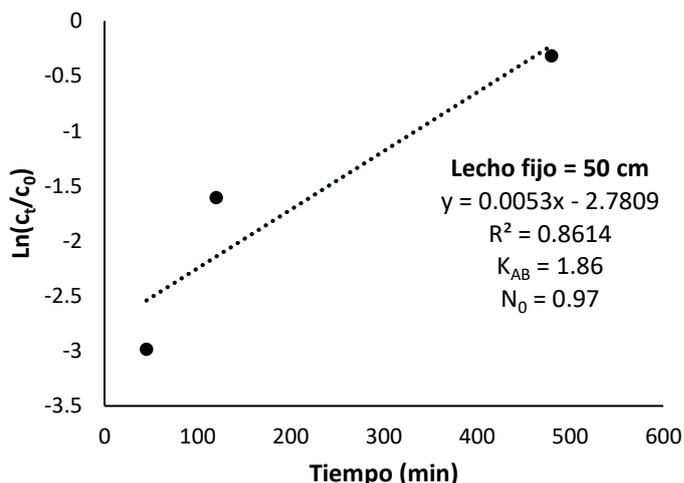
Tiempo (min)	C_t/C_0	$\ln(C_t/C_0)$
5	0.0058	-5.1445
15	0.0211	-3.8572
45	0.1416	-1.9549
120	0.6004	-0.5101
240	0.7773	-0.2520
360	0.8595	-0.1514
480	0.8872	-0.1197



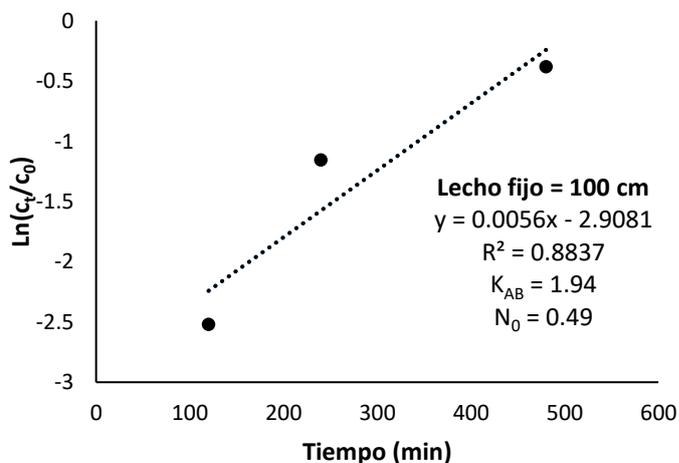
Tiempo (min)	C_t/C_0	$\ln(C_t/C_0)$
8	0.0039	-5.5361
15	0.0078	-4.8552
45	0.0809	-2.5151
120	0.4885	-0.7164
240	0.6895	-0.3719
360	0.7731	-0.2573
480	0.8087	-0.2124



Tiempo (min)	C_t/C_0	$\ln(C_t/C_0)$
10	0.0079	-4.8465
15	0.0146	-4.2237
45	0.0505	-2.9852
120	0.2009	-1.6052
240	0.5238	-0.6466
360	0.6683	-0.4030
480	0.7284	-0.3168

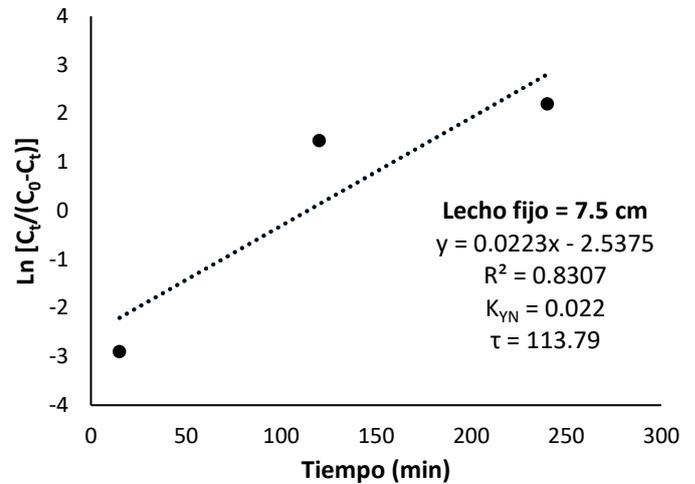


Tiempo (min)	C_t/C_0	$\ln(C_t/C_0)$
15	0.0106	-4.5459
45	0.0173	-4.0569
60	0.0211	-3.8572
120	0.0804	-2.5208
240	0.3146	-1.1565
360	0.5966	-0.5165
480	0.6826	-0.3818

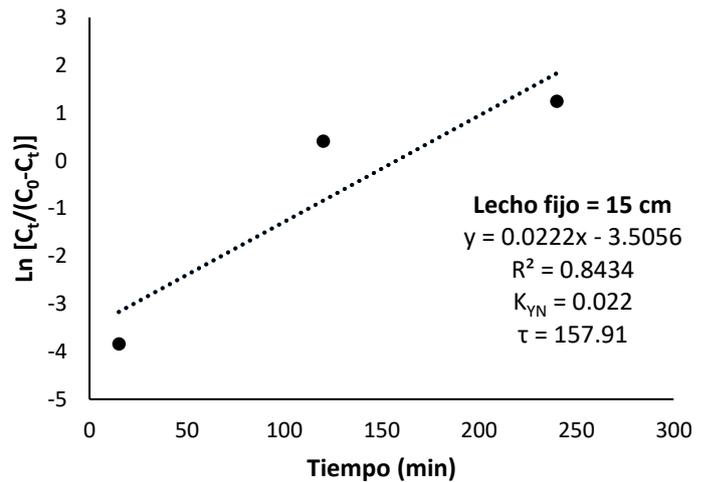


Anexo 28. Gráficas linealizadas del modelo de Yoon-Nelson

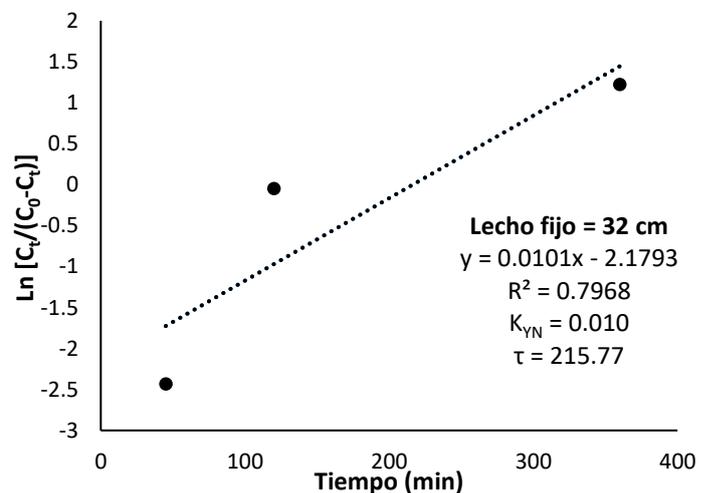
Tiempo (min)	$C_t / (C_t/C_0)$	$\ln[C_t / (C_t/C_0)]$
2	0.0059	-5.1300
15	0.0550	-2.8998
45	0.2899	-1.2381
120	4.2116	1.4378
240	8.9721	2.1941
360	12.2962	2.5093
480	15.4619	2.7384



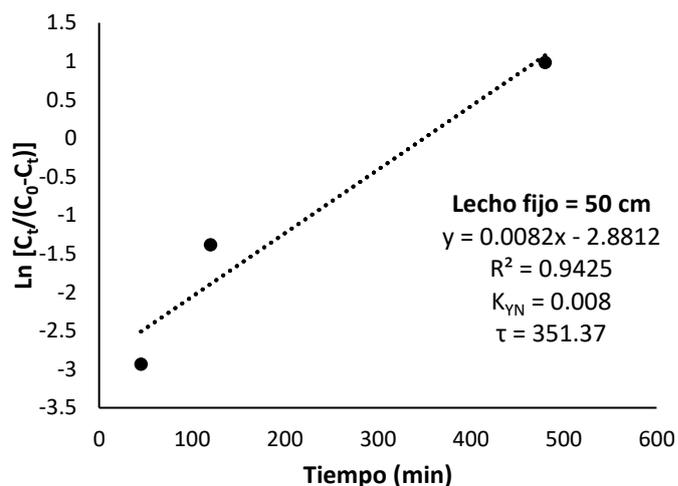
Tiempo (min)	$C_t / (C_t/C_0)$	$\ln[C_t / (C_t/C_0)]$
5	0.0059	-5.1387
15	0.0216	-3.8359
45	0.1649	-1.8023
120	1.5026	0.4072
240	3.4897	1.2498
360	6.1163	1.8110
480	7.8653	2.0625



Tiempo (min)	$C_t / (C_t/C_0)$	$\ln[C_t / (C_t/C_0)]$
8	0.0040	-5.5321
15	0.0078	-4.8474
45	0.0880	-2.4308
120	0.9551	-0.0460
240	2.2201	0.7976
360	3.4072	1.2259
480	4.2266	1.4414



Tiempo (min)	$C_t / (C_t/C_0)$	$\ln[C_t / (C_t/C_0)]$
10	0.0079	-4.8386
15	0.0149	-4.2089
45	0.0532	-2.9334
120	0.2513	-1.3810
240	0.4688	-0.7576
360	2.0149	0.7006
480	2.6825	0.9867



Tiempo (min)	$C_t / (C_t/C_0)$	$\ln[C_t / (C_t/C_0)]$
15	0.0107	-4.5352
45	0.0176	-4.0395
60	0.0216	-3.8359
120	0.0874	-2.4370
240	0.4590	-0.7787
360	1.4789	0.3913
480	2.1509	0.7659

