UNIVERSIDAD TÉCNICA PARTICULAR DE LOJA

La Universidad Católica de Loja

AREA BIOLÓGICA

TITULACIÓN DE INGENIERO QUÍMICO

Evaluación experimental para la recuperación de fosfatos empleando un material arcilloso de la formación Zalapa originario de la ciudad de Loja

TRABAJO DE FIN DE TITULACIÓN

Autora: Sarango Salazar, Janeth Judith

Directora: Guaya Caraguay, Diana Elizabeth

LOJA – ECUADOR

2014

APROBACIÓN DEL DIRECTOR DEL TRABAJO DE FIN DE TITULACIÓN

Ingeniera.

Diana Elizabeth Guaya Caraguay

DOCENTE DE LA TITULACIÓN

De mi consideración:

El presente trabajo de fin de titulación: “Evaluación experimental para la recuperación de fosfatos empleando un material arcilloso de la formación Zalapa originario de la ciudad de Loja” realizado por: Janeth Judith Sarango Salazar, ha sido orientado y revisado durante su ejecución, por cuanto se aprueba la presentación del mismo.

Loja, agosto de 2014

f)……

Guaya Caraguay Diana Elizabeth

CI:

DECLARACIÓN DE AUTORIA Y CESIÓN DE DERECHOS

Yo, Janeth Judith Sarango Salazar declaro ser autora del presente trabajo de fin de titulación: “Evaluación experimental para la recuperación de fosfatos empleando un material arcilloso de la formación Zalapa originario de la ciudad de Loja.", de la Titulación de Ingeniero Químico, siendo Diana Elizabeth Guaya Caraguay directora del presente trabajo; y eximo expresamente a la Universidad Técnica Particular de Loja y a sus representantes legales de posibles reclamos o acciones legales. Además certifico que las ideas, conceptos, procedimientos y resultados vertidos en el presente trabajo investigativo, son de mi exclusiva responsabilidad.

Adicionalmente declaro conocer y aceptar la disposición del Art. 67 del Estatuto Orgánico de la Universidad Técnica Particular de Loja que en su parte pertinente textualmente dice: “Forman parte del patrimonio de la Universidad la propiedad intelectual de investigaciones, trabajos científicos o técnicos y tesis de grado que se realicen a través, o con el apoyo financiero, académico o institucional (operativo) de la Universidad”

f.....

Janeth Judith Sarango Salazar

1105578213

DEDICATORIA

*Mi proyecto se lo dedico a mi **Dios** porque supo guiarme en el transcurso de todo este trabajo, dándome fuerzas para seguir adelante y no desmayar ante los problemas, enseñándome a nunca desfallecer en el intento.*

Con todo mi cariño y mi amor para las dos de las personas más importantes en mi vida, los cuales hicieron todo para que pudiera lograr mis sueños, por apoyarme, motivarme y darme la mano cuando sentía que todo era imposible, a ustedes por siempre mi corazón y mi agradecimiento.

Papá y mamá

*A mi **hijo** Erick David que llena de alegría mi vida, gracias porque eres mi inspiración y fortaleza, gracias por esa sonrisa que ilumina mi mundo y me da la fuerza necesaria para luchar y conseguir mis metas.*

A mi hermana querida Katherine por ser mi confidente y a mi hermano Juan Carlos gracias a los dos por las palabras de apoyo y motivación para culminar esta etapa de mi vida, !ESTE LOGRO NO ES TAN SOLO MIO, SINO DE CADA UNO DE USTEDES!

A tu paciencia, comprensión y amor, sacrificaste tu tiempo para que yo pudiera cumplir con el mío. Gracias por ser mi amigo y compañero inseparable ahora puedo decir que mi trabajo lleva mucho de ti gracias por estar siempre a mi lado, Cristhian

AGRADECIMIENTO

Culminado mi trabajo quiero agradecer a mi Dios por bendecirme para que pueda cumplir mi meta, haciendo realidad mi sueño.

A mi tutora M.Sc. Diana Guaya, por su asesoramiento, experiencia y apoyo en este trabajo, contribuyo enormemente en la culminación de nuestro proyecto con éxito.

A M.Sc. Alfonso Allen-Perkins por sus sugerencias para que este trabajo sea presentado de la mejor manera, por su tiempo y disposición dedicado a mi proyecto.

Al Ing. Celso Romero por su paciencia, apoyo y tiempo dedicado para la finalización de este trabajo.

A Ph. D. Iuliana Cota por sus recomendaciones, ideas y muchas cosas más para la realización de este trabajo.

Al Ing. Juan Carlos Romero por su visión crítica en este proyecto, por sus consejos y sugerencias que ayudan a formarse como persona e investigador.

A mis padres Tadeo y Judid por su paciencia, apoyo incondicional y sobre todo por creer en mi capacidad para crecer como persona y por motivarme en la culminación de mi trabajo.

A mis abuelitos José y Riquilda por creer en mí, por esa fortaleza y apoyo para que no me detenga y continúe con mi trabajo.

A mi compañera Rocío con quien he compartido momentos difíciles y logros en esta etapa final de mi carrera, gracias por el apoyo incondicional.

A esas personas que forman parte de mi vida, Génesis, Kathy, Alexandra, Paola, Cindy, Karla, Marcela, Juliana, Katherine, Viviana, Erika, gracias por ese apoyo, ánimo, comprensión, amistad, consejos y sobre todo por formar parte de mí y por todo lo que me han brindado.

Gracias a todos con cariño Janeth

ÍNDICE DE CONTENIDOS

APROBACIÓN DEL DIRECTOR DEL TRABAJO DE FIN DE TITULACIÓN ii

DECLARACIÓN DE AUTORIA Y CESIÓN DE DERECHOS iii

DEDICATORIA iv

AGRADECIMIENTO v

ÍNDICE DE CONTENIDOS vi

RESUMEN 1

ABSTRACT 2

CAPITULO 1: INTRODUCCIÓN 3

1.2 Justificación 4

1.3 Objetivos 5

1.4 Hipótesis 6

CAPITULO 2: MARCO TEÓRICO 7

2.1 Problemática Ambiental del Agua 8

2.1.1 Eutrofización. 8

2.1.2 Estándares de la calidad de agua 9

2.2 FÓSFORO: Escasez de un nutriente clave a nivel mundial 9

2.3 Fuentes alternativas de fósforo 10

2.4 Alternativas convencionales para eliminar fósforo de agua residual 10

2.4.1 Tratamiento químico para el fósforo 11

2.4.2 Procesos biológicos 11

2.4.4 Tecnología de Membranas 12

2.5 Tecnologías avanzadas para la recuperación de fósforo en recursos hídricos. 12

2.5.1 Humedales Artificiales 13

2.5.2 Intercambio Iónico 13

2.5.3 Eliminación de fosfatos en minerales 14

2.5.3 Recuperación de fósforo de las aguas residuales en forma de estruvita 15

CAPITULO 3: MATERIALES y MÉTODOS 17

3.1 Mineral Arcilloso Adsorbente 18

3.2 Tratamiento aplicado al mineral adsorbente 18

3.3 Optimización de las condiciones de operación 18

3.4 Estudios de sorción en el equilibrio mediante pruebas por lotes 19
3.5 Estudio cinético para la adsorción del ión fosfato con el mineral evaluado 21
3.6 Estudio con iones competidores 23
3.7 Análisis Químicos 23
3.8 Estudios de desorción 24
3.9 Modificación del mineral arcilloso 25
3.10 Determinación de Fe 26
CAPITULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIONES 27
4.2 Mineral arcilloso adsorbente 28
4.3 Optimización de las condiciones de operación 29
4.5 Estudio cinético para la adsorción del ión fosfato con el mineral evaluado 37
4.6 Estudio de iones competidores 40
4.7 Estudios de desorción 41
4.8 Modificación del mineral arcilloso 42
RECOMENDACIONES 49
REFERENCIAS BIBLIOGRAFÍCAS 50
ANEXOS 55

RESUMEN

El objetivo del presente estudio es evaluar la capacidad de adsorción del ión fosfato en un mineral arcilloso para su eliminación a partir de agua residual y su futura recuperación como un producto de uso agrícola. El mineral natural utilizado desarrolló una capacidad máxima de adsorción de 16.39mg-P/g. Los datos experimentales se ajustaron favorablemente al modelo isotérmico de Freundlich. Además, en la cinética de adsorción de fosfatos del mineral evaluado el equilibrio se alcanzó en 10 minutos. Así también, el modelo cinético de Pseudo –segundo orden rige el proceso de adsorción descrito como quimisorción. La evaluación del efecto de aniones competidores verificó la influencia de estos en la capacidad de adsorción de fosfatos, misma que disminuyen según el orden: **NO_3^- > HCO_3^- > Cl^- >SO_4^{2-}**. Se obtuvo el 36.43% de eficiencia de desorción del ión fosfato a partir del material en medio ácido (pH 3). Finalmente, para mejorar la capacidad de adsorción de fosfato**,** se realizó una modificación química del material. De manera que la capacidad máxima de adsorción se incrementó en 100% a un valor de 32.79mg-P/g.

Palabras clave: adsorción, fosfato, mineral arcilloso, modificación química.

ABSTRACT

The aim of this study is the evaluation of the phosphate removal capacity from wastewater by a clay mineral and the further use as agricultural product. The natural mineral developed a phosphate maximum adsorption capacity of 16.39 mg-P/g. The experimental data was well fitted to the Freundlich isotherm model. Besides, in the kinetic of phosphate adsorption the equilibrium was reached within 10 minutes. The pseudo-second order kinetic model describes better the sorption process as chemisorption. There was determined the reduction of the phosphate sorption capacity by the clay in the order: NO_3^- > HCO_3^- > Cl^- >SO_4^{2-}**.** It was reached the 36.43% of phosphate desorption efficiency at acid medium (pH 3). Finally, the phosphate sorption capacity was improved by means of the modification of the natural clay. Then, it was increased the 100% of the sorption capacity until 32.79 mg-P/g

Keywords: adsorption, phosphate, clay mineral, chemical modification.

CAPITULO 1: INTRODUCCIÓN

1.1 Introducción

El presente proyecto de fin de titulación ha sido planteado por la Sección Departamental de Ingeniería de Procesos de la Universidad Técnica Particular de Loja. Su principal propósito es la evaluación experimental para la recuperación de fosfatos empleando un material arcilloso de la formación Zalapa originario de la ciudad de Loja.

Este documento se ha dividido en cinco capítulos. En el primero se expone el objetivo general y los objetivos específicos que se persiguen en el proyecto. También se expone la justificación y la hipótesis planteada al respecto.

El segundo capítulo describe la problemática ambiental del agua, específicamente la eutrofización, que incide directamente en el deterioro continuo del medio ambiente. También se expone las regulaciones existentes para el fósforo en los cuerpos de agua y finalmente el estado del arte que fundamenta las tecnologías utilizadas para la eliminación y recuperación de dicho nutriente.

En el tercer capítulo, Materiales y Métodos, se explica la metodología utilizada para el desarrollo de este proyecto. En especial las pruebas de laboratorio realizadas en batch para determinar la capacidad de adsorción de fosfato por parte del mineral natural.

En la sección cuatro se dan a conocer los resultados obtenidos, llevando a cabo la discusión y comparación de los mismos. Finalmente, en el capítulo cinco, se presentan las conclusiones del proyecto a la par de las recomendaciones que surgen para futuros estudios en este ámbito.

1.2 Justificación

En virtud de las progresivas demandas de reuso del agua y de las severas reglamentaciones ecológicas, es imprescindible disponer de sistemas de tratamiento de aguas residuales para la eficiente eliminación de contaminantes de fósforo.

Tal es así que el deterioro de la calidad del agua es motivo de preocupación a nivel mundial, ya que por causa del crecimiento de la población, la expansión de la actividad industrial y agrícola se ha producido importantes alteraciones en el ciclo hidrológico.

Así, uno de estos problemas lo constituye la eutrofización. Fenómeno que afecta sustancialmente a los posibles usos del agua por ser el resultado de un aumento de los niveles de nutrientes (principalmente fósforo y nitrógeno). Ya que, muy a pesar de que este

nutriente es esencial para el funcionamiento de los organismos terrestres y acuáticos, en excesivas concentraciones ocasiona efectos adversos.

Por otra parte, debe señalarse que la recuperación de fosfatos a partir de residuos, específicamente de agua residual, se ha constituido en una interesante alternativa para frenar la extinción de las fuentes de fósforo. Puesto que se estima un agotamiento de este elemento en un aproximado de 50-100 años.

Por ende, el presente proyecto plantea evaluar un mineral natural que se encuentra distribuido en la hoya de Loja, para aprovecharlo como material recuperador de fosfato contenido en agua residual. Para lo cual se lleva a cabo un estudio a escala experimental a partir de soluciones sintéticas de fosfato a fin de generar información en este ámbito. Con la perspectiva a futuro de utilizar este material como posible fertilizante para la aplicación en agricultura.

1.3 Objetivos

Objetivo General

Evaluar la capacidad de recuperación de fosfatos en un material arcilloso de la formación Zalapa originario de la ciudad de Loja.

Objetivos Específicos

- Evaluar la capacidad de remoción de fosfatos, mediante pruebas de laboratorio en batch.

- Evaluar la selectividad hacia fosfatos del mineral natural, frente a iones competidores (nitrato, cloruro, sulfato y bicarbonato), a través de pruebas en batch.

- Determinar la cinética de remoción de fosfatos en el mineral natural estudiado, mediante pruebas en batch.

- Evaluar el proceso de desorción de iones fosfato a diferentes valores de pH.

- Modificar los materiales arcillosos para incrementar la capacidad de recuperación de fosfatos.

1.4 Hipótesis

- El factor pH no influye en la capacidad de recuperación de fosfatos en equilibrio.
- La cantidad de mineral natural no interviene en la capacidad de recuperación de fosfatos en equilibrio.
- La interacción de los factores pH y cantidad de mineral no influye en la capacidad de recuperación de fosfatos en equilibrio.

CAPITULO 2: MARCO TEÓRICO

2.1 Problemática Ambiental del Agua

2.1.1 Eutrofización.

El fósforo y nitrógeno como contaminantes ambientales

Un fenómeno de contaminación que ha sido estudiado desde la década de los 70, es conocido como “eutrofización”. El cual es consecuencia de los procesos de polución de los cuerpos de agua que desafortunadamente, cada día se extiende más debido a la actividad del hombre.[1,2] Este fenómeno es parte de un proceso natural que proviene de la precipitación, resuspensión de los sedimentos del fondo, liberación desde los sedimentos anóxicos, descomposición y excreción de organismos y fijación de nitrógeno por microorganismos. Por otra parte es de tipo antropogénico a causa de los vertidos de residuos industriales, agrícolas, urbanos y de plantas de tratamiento, entre otros. Específicamente consiste en el enriquecimiento de nutrientes, fósforo y nitrógeno principalmente, que produce un crecimiento excesivo de algas y otras plantas acuáticas, debido a las favorables condiciones (temperatura, luz solar y nutrientes,[3,4,5,6] a niveles de PO_4^{-3} de solo 0,05mg/l).[7] De manera que al morir se depositan en el fondo de los ríos, embalses o lagos, generando residuos orgánicos que, al descomponerse, consumen gran parte del oxígeno disuelto, lo cual provoca la muerte por asfixia de la fauna y flora.

La mayoría del nitrógeno en agua superficial está presente en forma de nitrato, nitrito y amonio. Los cuales pueden provenir de aguas residuales, del drenaje de tierras agrícolas, donde se han utilizado fertilizantes nitrogenados; y efluentes de industrias de fertilizantes químicos y explosivos.[8] Por su parte el fósforo, al ser un elemento esencial para los organismos vivos, se encuentra en cuerpos de agua en la forma orgánica y en el estado oxidado de ortofosfato. Cuya ocurrencia en cuerpos de agua se deriva de efluentes de detergentes de lavanderías, excreta humana y animal, escorrentía de fertilizantes de agricultura, y escapes de depósitos naturales.

Por consiguiente, el conocer las concentraciones de compuestos de nitrógeno y fósforo es vital para conocer la productividad biológica del cuerpo de agua.[5,9]

Éstas poseen un impacto directo sobre los distintos usos que el hombre hace de los recursos hídricos (abastecimiento de agua potable, riego, recreación, etc.). Ya que se producen alteraciones organolépticas del agua, y, sobretodo, porque que puede ser perjudicial para la salud, debido a la producción de compuestos orgánicos con capacidad tóxica y carcinogenética.[10,11,12]

2.1.2 Estándares de la calidad de agua
Regulaciones para la concentración de fósforo en aguas residuales

Básicamente los vertidos procedentes de las plantas de tratamiento de agua residual urbana deben cumplir requisitos en su composición. Así por ejemplo en el Real Decreto 509/96[13] se limita la concentración de algunos contaminantes o bien se establece el porcentaje de reducción exigible al proceso de tratamiento utilizado.

De esta manera, la Directiva de la Comunidad Europea 271/91, sobre depuración de aguas residuales urbanas, estableció que la concentración de fósforo total (PT), en los vertidos en zonas sensibles, ha de oscilar entre 1 y 2mg/L, dependiendo del número de habitantes-equivalentes (h-e).[14] Por otra parte una de las normativas vigentes y estrictas en torno al fósforo la promulga la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USA-EPA), fijando el contenido de fósforo en los efluentes no mayor a 0,05mg/L.

2.2 FÓSFORO: Escasez de un nutriente clave a nivel mundial

Al revisar la historia del uso del fósforo es posible identificar con claridad cómo llegamos hoy en día a una situación de tipo insostenible, que también demanda el desarrollo de soluciones innovadoras para el futuro uso del fósforo. Así, el fósforo juega un papel fundamental en cuanto a la fertilidad del suelo y el crecimiento de los cultivos, lo cual está ligado de alguna manera a la seguridad alimentaria.[15] De manera que hoy en día se ha generado una alta demanda en la producción de alimentos y por el actual sistema de consumo, ha resultado en un posible agotamiento de las principales fuentes de fósforo a nivel mundial, en corto plazo. [16]

La roca fosfórica u otras fuentes principales del fósforo están distribuidas de manera muy específica y limitada. Es así que, con el actual consumo (que alcanza los 60 millones de toneladas/año), se estima aproximadamente en 100 años el fósforo se habrá agotado. De manera que el desarrollo de nuevas tecnologías de reutilización[17] es una necesidad imperante para cualquier país que no cuente con este recurso natural.[18,19,20]

Es preciso entender que la escasez de este recurso no renovable es un serio problema que afectaría significativamente a la producción agrícola a nivel mundial. El fósforo junto al nitrógeno, son los macronutrientes más aplicados con el abonado químico.[21,22] Ambos a su vez son arrastrados por infiltración y escorrentía, lo cual justamente ha provocado la eutrofización, que incide habitualmente en la destrucción de los ecosistemas acuáticos.
Por ende, actualmente las investigaciones apuntan a alternativas para reciclar este elemento. No obstante, sigue habiendo grandes interrogantes al respecto de qué cantidades se utilizan en la agricultura y quedan retenidas en el suelo y cuánto se propaga en el medio acuático o se pierde en los residuos de alimentos.

2.3 Fuentes alternativas de fósforo

La contaminación causada en el agua a causa del fósforo es un grave problema. De lo cual ha surgido a lo largo de los años el uso de agua residual como alternativa para reciclar fósforo, considerando que la concentración media en la entrada de una depuradora municipal puede ser próximo a 9mg/L de fósforo total.[23]

Así una interesante fuente de fósforo es aquella proveniente de la incineración de lodos residuales, el cual tiene un alto contenido de fósforo (aproximadamente 8%); y residuos agrícolas.[24] Cuya recuperación resultó ser mayor al 90%, y que a la par permite solucionar los problemas ambientales asociados con el vertido de fósforo en áreas de manantiales protegidos y la disposición inadecuada del lodo generado durante el proceso de tratamiento del agua.[25]

Otras investigaciones, por su parte, se han basado en el uso de la orina y de las heces en la producción de cultivos como potenciales fuentes (siendo éstas fertilizantes orgánicos completos de alta calidad con bajo contenido de contaminantes, como metales pesados). Es así que el fósforo en la orina es prácticamente (95-100%) inorgánico y es excretado en forma de iones de fosfato, siendo tan buena como la del fosfato químico. Mientras que la fracción fecal contiene también una cantidad grande de nutrientes, relativamente descontaminados, solubles e insolubles en agua.[26]

Otra potencial fuente hace referencia al lactosuero. La aplicación de un proceso de electrocoagulación permitió remover hasta un 84 % de la DQO total del lactosuero y recuperar de la fase líquida depurada principalmente el 87 % del fósforo total, en forma de estruvita.[27]

Finalmente, entre las fuentes disponibles de fósforo, se cita el residuo de las conchas para controlar la eutrofización en las aguas residuales y a la vez aprovechar la recuperación de fósforo. Así, a través de un proceso de calefacción, en que el carbonato de calcio de las cáscaras en óxido de calcio reacciona con los fosfatos del agua, obteniendo formas insolubles de fósforo, para una fácil separación.[28]

2.4 Alternativas convencionales para eliminar fósforo de agua residual

Los procesos de eliminación de fosfatos a partir de agua residual se basan primordialmente en procesos de tratamiento primario, secundario y terciario. Cabe recalcar que la mayor parte de las técnicas se emplean durante el tratamiento terciario. Es necesario mencionar que cada una posee sus ventajas y desventajas. La elección del método a utilizar dependerá de la prioridad que la sociedad impone al tratamiento de aguas residuales y de los gastos en los que se está dispuesto a incurrir. Por lo cual, se proponen varias alternativas, en

diferentes procesos químicos y biológicos, para la eliminación de materia orgánica y nutrientes no biodegradables.[29,30]

2.4.1 Tratamiento químico para el fósforo

La eliminación del fósforo contenido en el agua residual comprende la formación de precipitados inorgánicos mediante la adición de agentes químicos, y su retirada del medio liquido mediante operaciones de separación, consiguiendo niveles de fósforo inferiores a 1mg/l.[31,32] Por otra parte, los productos químicos más utilizados para remover el fósforo engloban las sales metálicas y la cal.[33,] Las sales metálicas más usuales son el cloruro de hierro y el sulfato de aluminio. De esta manera, la cal no se emplea con mucha frecuencia, puesto que genera gran producción de fangos. Sin embargo, en la química de la eliminación del fosfato con cal se forma hidroxiapatita insoluble (C_{10} $(PO_4)_6(OH)$. Por ende, los efectos provocados a cierto intervalo de pH, cuando el agua es ácida, provoca el poco consumo de calcio. Así cuando el agua es alcalina, primeramente hay una precipitación de carbonato cálcico y, posterior a ello, la precipitación de hidroxiapatita. La desventaja de este tratamiento es la gran generación de lodos y costos de los reactivos. [34]

2.4.2 Procesos biológicos

En las plantas de tratamiento de aguas residuales, este tratamiento se lleva a cabo mediante una población de microorganismos muy diversificada, dependiendo de las condiciones externas. Por consiguiente, el conjunto de microorganismos que actúa en este tratamiento proviene del exterior (la propia agua residual, materiales orgánicos, etc.), paralelamente con las condiciones adecuadas para su desarrollo en el medio alimentado. De manera que estos microorganismos pueden dividirse en los siguientes grupos: bacterias, hongos, algas, protozoos y metazoos.[35]

Las bacterias son los microorganismos más comunes, debido a que son capaces de almacenar fósforo, en forma de Polifosfatos. Las mismas se denominan coloquialmente “Poli-P” o “Bio-P”, y la más importante es la *Acinetobacter,* enfocándose en un sistema de fangos activados, en el que se produce una alternancia de ambientes anaerobios y aerobios, reduciendo, de esta manera, la concentración de fosfatos en 1 a 3 mg/l.[36]

Por otra lado, en la actualidad se dispone otra forma de tratamiento biológico (como son los filtros bacterianos) que, a la par con el tratamiento de fangos activados mencionado anteriormente, presentan una distribución diferente en función de las condiciones que cada sistema ofrece para el desarrollo de los mismos.

De manera que la ventaja de este tratamiento en su aplicación es por el ahorro que supone en reactivos y por el rendimiento en la eliminación de fósforo, que alcanza aproximadamente

el 80%, y su desventaja es la necesidad de un área muy grande para la laguna y si se sobrecarga la laguna, desprende olores haciendo que no se puedan colocar cerca de comunidades o centros urbanos. [37]

2.4.3 Tratamiento físico químico

La eliminación de fósforo mediante procesos físico – químicos consiste en la adición de compuestos químicos al agua residual, en un tanque de sedimentación primario, en donde el fósforo precipitado, junto con los lodos, es removido del agua residual. En este proceso se llevan a cabo convencionalmente técnicas como la ósmosis inversa y la ultrafiltración.[38]

2.4.4 Tecnología de Membranas

Las tecnologías de membrana han sido de creciente interés para el tratamiento de aguas residuales en general, y, más recientemente, para la eliminación de fósforo en particular. Una operación de membrana puede definirse como aquella en la que una corriente de alimentación está dividida en dos: un permeado contenido en el material que ha pasado a través de la membrana, y un retenido conteniendo las especies que no la atraviesan. Las operaciones de membrana pueden utilizarse para concentrar o purificar una solución o una suspensión, y para fraccionar una mezcla.

En otras palabras, el rendimiento de las membranas, en términos de caudales y selectividades, depende principalmente de la naturaleza de los elementos contenidos en las dos fases y de la fuerza directora que se aplica. La desventaja de este tratamiento se basa en el elevado costo de los equipos.[39]

2.5 Tecnologías avanzadas para la recuperación de fósforo en recursos hídricos.

En la actualidad, diversas investigaciones se han centrado en el desarrollo de tecnologías para extraer y recuperar el fósforo presente en las aguas residuales. Día a día dicha práctica está cobrando mayor importancia y conciencia social, al ser éste un recurso limitado,[40,41] y para contribuir a la conservación de los recursos hídricos. Sin embargo, la selección de cada tecnología depende de diversos factores, que incluyen la presencia de otros contaminantes, limitaciones de espacio, destino del agua tratada y disposición del efluente resultante.[42]

La producción de aguas residuales a gran escala es una inevitable consecuencia de las sociedades contemporáneas. Es así que, en la descarga de aguas residuales en cuerpos de agua, la eliminación de fosfato es generalmente obligatoria. No obstante en muchos casos no se realiza y ello conduce a una importante contaminación a nivel mundial, lo cual crea la necesidad de desarrollar tecnologías para su depuración.

De manera que algunas de estas tecnologías para recuperar fósforo, se emplean en instalaciones de tratamiento a gran escala y otros son sólo proyectos experimentales a pequeña escala; por lo que a continuación se describe algunas de las tecnologías convencionales utilizadas.

2.5.1 Humedales Artificiales

Los humedales son áreas que se encuentran saturadas por aguas superficiales o subterráneas, con una frecuencia y duración, que sean suficientes para mantener condiciones saturadas. Por lo que, a pesar de la intervención del hombre, se han catalogado como “sistemas naturales de tratamiento”.[43]

El sistema mencionado suele tener aguas con profundidades inferiores a 60cm con plantas emergentes (como espadañas, carrizos y juncos). El propósito de dicha vegetación es proporcionar superficies para la formación de películas bacterianas. De esta manera se facilita la filtración y la adsorción de los constituyentes del agua residual. Asimismo, permite la transferencia de oxígeno a la columna de agua y a la vez controla el crecimiento de algas al limitar la penetración de la luz.

Por otro lado, existen tres funciones básicas en dicho tratamiento, lo que soporta un potencial para el tratamiento de aguas residuales.

- Fijar físicamente los contaminantes en la superficie del suelo y la materia orgánica
- Utilizar y transformar los elementos por mediación de los microorganismos.
- Lograr niveles de tratamiento consistente con bajo consumo de energía y mantenimiento.

Un diseño tradicional permite remover entre 40 y 60% del fósforo total presente. Aproximadamente el 90% de la remoción es debida a procesos de adsorción que ocurren en el medio filtrante, y el 10% restante se debe a las plantas vasculares y a los microorganismos.[44]

Entre las ventajas de este método se recalca la alta eficiencia de remoción de contaminantes (como son sólidos suspendidos, nitrógeno, fósforo, hidrocarburos y metales) y su bajo costo de instalación y mantenimiento, comparado con otros sistemas físicos, químicos y biológicos convencionales. Son una tecnología efectiva y segura para el tratamiento y recirculación del agua, si se mantienen y operan adecuadamente.[45]

2.5.2 Intercambio Iónico

Básicamente es una operación en la que se utiliza un material, habitualmente denominado intercambiador iónico, que es capaz de retener selectivamente sobre su superficie los iones disueltos en el agua. Los mantiene temporalmente unidos a la superficie, y los cede frente a una disolución con un fuerte regenerante.[46]

Hoy en día el estudio de los procesos de intercambio iónico establece una gran posibilidad de recuperar fósforo, en las aguas residuales, con alta capacidad de eliminación selectiva. Recientemente, el uso de intercambiadores de aniones de base débil y base fuerte se ha considerado como un proceso para reducir aniones tóxicos (tales como la concentración de arsénico, de amonio y fosfato) en las aguas residuales, basado en la simplicidad operativa y la capacidad de adaptación a diferentes caudales de aguas residuales y composiciones.[47,48]
Sin embargo, se puede mencionar algunos de los factores que afectan el resultado de la eliminación de fósforo en los cuerpos de agua, como la velocidad de alimentación de flujo, la concentración de fósforo, la dureza del agua y la presencia de iones competidores y sólidos en suspensión.[49]

2.5.3 Eliminación de fosfatos en minerales

Según estudios, los sustratos estudiados para la eliminación de fósforo tienen elevadas concentraciones de aluminio (Al), hierro (Fe) o calcio (Ca). Por lo que generalmente mejoran la eliminación de fósforo disuelto, a través de precipitación o adsorción de especies de fósforo disuelto.[50] Específicamente el beneficio principal de estudiar estos minerales naturales y subproductos industriales es por su bajo costo. Por lo tanto, la ubicación de origen del sustrato es muy importante para determinar qué material se debe tener en cuenta para una aplicación. Muchos de los sustratos ensayados son de origen natural. Otros son subproductos de procesos industriales o de aguas residuales, y otros inclusive han sido diseñados.
Algunos minerales naturales han sido estudiados para la eliminación de fósforo tales como: Zeolita, bauxita, laterita, dolomita, pizarra, piedra caliza, calcita, vermiculita y arena ricos en hierro. Cabe la pena recalcar que algunos de estos son ricos en hierro y aluminio y otros son ricos en calcio. [51,52]

Es importante mencionar los mecanismos que conducen a la recuperación de fósforo se debe a adsorción o precipitación. De manera que se han probado con los materiales antes mencionados diferentes condiciones de pH en las que se consigue con éxito la recuperación de fósforo. De lo cual, se concluye que el pH se constituye como un factor fundamental que interviene para remover fósforo. Siendo así que por lo general los ambientes alcalinos favorecen la eliminación de fósforo (P) gracias a la acción del calcio a través de mecanismos antes mencionados, mientras que en ambientes ácidos favorecen mayoritariamente a la eliminación de hierro y aluminio.[53]

Así en la Tabla 1**.** Se presenta la capacidad máxima de remoción de fosfatos para algunos adsorbentes comunes y las condiciones de operación empleadas.

Tabla 1 Adsorbentes comunes para la remoción de fosfatos

ADSORBENTES COMUNES PARA LA REMOCION DE FOSFATO				
Adsorbente	**Superficie específica (m^2 g^{-1})**	**pH**	**Tamaño de partícula adsorbente (µm)**	**Capacidad Máxima (mg P por g de adsorbente)**
Dolomita	0.14	3.5	-180/+425	48
Paligorskita	206	7.5	75-90	4.5
CMC/Fe Fibra de madera tratada		4.8		4.3
Residuos de óxido de hierro	47.9	6.6	68.6	8
Muestras del grupo Al	148-274	3-4		83
Boemita		3		116
Gel de Hidróxido de Al		1.2		28
Hidróxido de Al amorfo				124
Cenizas volantes	0.53	11.5	2-120	71.87
Hidrotalcita Sintética		6.9	500-1700	47.3
Akaganeita		2		28
Goethita		2		24
Akaganeita	280	5.5	› 63	23.3
Óxido de Aluminio Activado	230-300	5.5	› 63	13.18
Akaganeita	330	7	300-100	49
Surfactante - Akaganeita Híbrido	230.9	7	70-100	451.9

Fuente: (Deliyanni 2007)

2.5.3 Recuperación de fósforo de las aguas residuales en forma de estruvita

Hoy en día uno de los procesos con mayores estudios en la recuperación de fósforo de las aguas residuales es la estruvita, que mediante un proceso de cristalización, (precipitación bajo las condiciones controladas de un fosfato doble de amonio y magnesio hexahidratado (MgNH4PO4.6H2O)), permite eliminar el fósforo del proceso y a la vez recuperarlo en forma fácilmente reutilizable. Entre sus posibles aplicaciones, destacan su empleo como fertilizante y como materia prima para la industria del fósforo**.**

Es importante mencionar que la solubilidad de la estruvita depende del pH, la temperatura y la presencia de impurezas. Por lo que es imprescindible el control de estos factores para la obtención de cristales de estruvita.[55]

Es interesante conocer las tecnologías empleadas para dicho proceso. Hasta el momento se basan en procesos de intercambio iónico, en procesos de precipitación en tanque agitado, lecho fluidizado o columnas aireadas. Las principales diferencias entre unos estudios y otros es el reactivo utilizado para el ajuste de pH, la fuente de magnesio utilizada, así como la solución de fósforo empleada.

Por otra parte, entre las ventajas de la recuperación de fósforo a través de estruvita como futuro uso fertilizante son el aporte conjunto de nitrógeno y fósforo, y su lenta disolución en el terreno, lo que disminuye la contaminación por nitratos provocada por la infiltración de los retornos de riego en los acuíferos. Otro factor interesante, que apoya el uso de este compuesto como fertilizante, es su escaso o inexistente contenido en metales pesados, en comparación con las rocas fosfáticas que son extraídas y suministradas a la industria de los fertilizantes.[56]

CAPITULO 3: MATERIALES y MÉTODOS

3.1 Mineral Arcilloso Adsorbente

El mineral arcilloso natural (P6-M1) fue obtenido del sector norte de la cuenca sedimentaria miocénica de Loja, particularmente del afloramiento Salapa (693568E; 9568806N; 2582msnm). El cual es un producto de meteorización hipergénica de las rocas volcánicas feldespática de la formación Geológica Salapa. Según el contexto geomorfológico, se trata de una arcilla caolinítica que en la parte superior se encuentra afectada por procesos de oxidación que se identifican por la coloración naranja.

Este mineral fue sometido a una caracterización físico-mecánica y química, ejecutada por el Departamento de Geología y Minas e Ingeniería Civil de la Universidad Técnica Particular de Loja. Así como también en el Laboratorio de Fuentes Renovables de Energía de la Escuela Politécnica del Litoral, el Laboratorio de Ensayos Metrológicos y de Materiales (LEMAT), y el Departamento de Control de Calidad de Cemento Nacional Chimborazo.

3.2 Tratamiento aplicado al mineral adsorbente

Inicialmente el mineral arcilloso empleado se codificó como P6-M1. Se realizó un tamizado por vía seca y húmeda con el fin de eliminar materia orgánica y mejorar la homogeneidad del mismo (ASTM N°223 0,063 mm).[57] El mineral fue secado a temperatura de 100 °C durante 24 horas y posteriormente pulverizado.

3.3 Optimización de las condiciones de operación

Previo a la optimización de las condiciones de operación, se probaron tres niveles de pH (4,6 y10) y de cantidad de mineral (100, 150 y 300mg), con una concentración de 100mg/L de (PO_4^{3-}-P) a temperatura ambiente. Considerando que en la ciudad de Loja no hay variación de temperatura, se determinó el resultado que produce la variación del pH y la cantidad de mineral en la adsorción de fosfatos mostrado en el Anexo 1. Con los resultados obtenidos se determinó que a pH 6 y 10 y cantidad de material de 100 y 150mg se lograron una mejor capacidad de adsorción. Para verificar la hipótesis se estableció un diseño experimental factorial 2^2, así se tomó como variables principales el pH y la dosificación de mineral (g/250ml), según Tabla 2. Se prepararon soluciones de fosfato (PO_4^{3-}-P) de 100 mg/L disolviendo fosfato monobásico (NaH_2PO_4) en agua destilada. Las cantidades de mineral natural (P6-M1) fueron medidas en una balanza analítica (Sartorius). Se pusieron en contacto con la solución en un agitador mecánico rotativo (Heidolph Mod. Reax 2) durante 4 horas con agitación de 100 rpm y temperatura ambiente (16°C). El pH de las soluciones (inicial y final), se determinó por medio de un potenciómetro (Oakton Serie 700), utilizando hidróxido de sodio (NaOH) 0,1 N y ácido clorhídrico (HCl) 0,1 N. De la misma manera, la concentración de fósforo en las disoluciones se midió al inicio y al final del ensayo. Cabe recalcar que se tomó como referencia el límite tolerable de pH por el Texto Unificado de

Legislación Ambiental (TULAS) para aguas residuales, el mismo que se encuentra en el rango de 6 a 10, indicado en el Anexo 2.

Se definieron un total de cuatro experimentos según se detalla en la Tabla 3, efectuados por triplicado, que representa un total de doce.

Tabla 2. Diseño factorial 2^2 para la optimización de las variables (pH y dosificación de mineral) en un sistema batch para la remoción de fosfatos.

Factor	Nivel bajo (-1)	Nivel alto (+1)
pH	6	10
dosificación mineral (g/250mL)	0,10	0,15

Fuente y elaboración: Autora

Tabla 3. Número de tratamientos para la optimización de las variables (pH y dosificación de mineral) en un sistema batch para la remoción de fosfatos.

Nº	pH	Dosificación del mineral (g/250mL)
1	6	0,1
2	10	0,1
3	6	0,15
4	10	0,15

Fuente y elaboración: Autora

3.4 Estudios de adsorción en el equilibrio mediante pruebas por lotes

Las soluciones de fosfato (PO_4^{3-} -P) 10, 20, 50, 100, 250, 500, 1000, y 2000 mg/L, a partir de NaH_2PO_4 en agua destilada. El pH se reguló a 6 con NaOH 0.1 N y HCl 0.1 N. Se colocó 100ml de solución en matraces Erlenmeyer (125 ml) se pusieron en contacto con 0.04 g de mineral /100ml (PO_4^{3-} -P). Se realizaron pruebas por triplicado para reforzar la confianza en los resultados. Las condiciones experimentales fueron similares a las empleadas en el apartado 3.3.

La ecuación (1) fue utilizada para calcular la capacidad de adsorción en el equilibrio.

$$\mathbf{Qe} = \frac{\mathbf{V(Co - Ce)}}{\mathbf{m}} \quad (1)$$

Dónde:

- **Q_e:** es la capacidad de adsorción en el equilibrio (mg/g)

- **V:** es el volumen de solución fosfato (L)
- **C_o:** es la concentración inicial de la solución fosfato (mg/L)
- **C_e:** es la concentración en equilibrio de la solución fosfato (mg/L)
- **m:** es la masa del mineral (g).

Es así que para entender el proceso de remoción del ión fosfato (PO_4^{3-} -P) por el mineral natural, se usaron los modelos isotérmicos de Langmuir y Freundlich. Dichos modelos representan la cantidad de material removido con respecto a la cantidad de material presente en la disolución una vez que se ha alcanzado el equilibrio.

Isoterma de Langmuir: Corresponde a la adsorción de moléculas en una superficie sólida con la concentración de un medio que se encuentre encima de la superficie sólida a una temperatura constante.[58] Por otro lado Langmuir describe el estado de equilibrio como aquel en que la velocidad de adsorción es igual a la velocidad de desorción. La isoterma de Langmuir se detalla en la ecuación (2):

$$\boldsymbol{Qe = \frac{K_L Q_m C_e}{1+K_L C_e}} \quad (2)$$

Dónde:

Q_e: es la cantidad adsorbida por unidad de masa de adsorbente (mg/g)

C_e: es la concentración en equilibrio de la solución fosfato (mg/L)

K: representa la constante de equilibrio (L/mg)

Q_m: representa la cantidad máxima que puede ser adsorbida (mg/g), este valor corresponde a la formación de una monocapa sobre la superficie del adsorbente.

La forma lineal de la ecuación se describe en la ecuación 3.

$$\boldsymbol{\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_m} + \frac{1}{K_L Q_m}} \quad (3)$$

Por medio de la gráfica Ce/Qe versus Ce se obtienen los parámetros Qm y KL.

Isoterma de Freundlich: Describe la concentración de un soluto en la superficie del adsorbente, con la concentración del soluto en el líquido con el que está en contacto.[59] La isoterma de adsorción de Freundlich se detalla en la ecuación 4:

$$\boldsymbol{Q_e = K_F Ce^{1/n}} \quad (4)$$

En dónde:

KF: es la constante de adsorción de Freundlich (mg.g-1)(g.L)-1/n

n: exponente de Freundlich (n>1 representa adsorción favorable)

La forma lineal de la isoterma de Freundlich se describe en la ecuación 5.

$$\ln Q_e = ln\, K_F + \frac{1}{n} ln C_e \quad (5)$$

La isoterma de parámetros de K_F *y n*, pueden ser ajustados desde un análisis de regresión lineal de LnQ_e como función de LnC_e.

3.5 Estudio cinético para la adsorción del ión fosfato con el mineral evaluado

Para pronosticar los mecanismos de reacción en la adsorción de fosfato, se realizó el estudio cinético en función del tiempo mediante pruebas en batch. Para ello se preparó 500 mL de 100 mg/L de (PO_4^{3-} -P) con 0.2gr de mineral con agitación constante a 650 rpm durante 4 horas a 16 °C. La concentración y el pH fueron medidos con respecto al tiempo. Se tomaron 3 mL de muestra en cada intervalo con ayuda de jeringas plásticas.

Para entender los mecanismos de reacción en la cinética de adsorción del mineral, se analizaron los siguientes modelos:[60,61]

Modelo de Pseudo Primer Orden: Este modelo considera la adsorción como una reacción Pseudo - química, donde el grado de adsorción puede ser determinado mediante la evaluación de la constante cinética de Pseudo primer orden:

$$\frac{dQt}{dt} = k_1(Q_e - Q_t) \quad (6)$$

Dónde:

Q_t (mg/g): es la cantidad adsorbida en un tiempo t
Q_e (mg/g): es la cantidad adsorbida en el equilibrio
k_1 (min-1): es la constante cinética de primer orden

Integrando la ecuación (6) y aplicando como condiciones de contorno a t=0, Q_t=0 y a t=t Q_t=Q, dando como resultado la ecuación (7):

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (7)$$

Los parámetros Q_e y K_1 pueden ser obtenidos del análisis de regresión **ln (Q_e-Q_t)** como función del tiempo.

Modelo de Pseudo Segundo Orden: El modelo cinético de pseudo segundo orden relaciona la adsorción química entre el adsorbato y adsorbente, y es basado en la capacidad de sorción del sólido. La ecuación de velocidad se expresa como:

$$\frac{dQt}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (8)$$

Integrando la ecuación anterior y manteniendo constantes las condiciones de contorno detalladas en el modelo anterior, se tiene:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Qe^2} + \frac{t}{Qe} \quad (9)$$

Dónde:

k_2: es la constante cinética de segundo orden [g/(mg.min)].

Los parámetros **Q_e** y **k_2** pueden ser obtenidos desde el análisis de regresión lineal de (t/Q_t) como función del tiempo.

Modelo de Elovich: este modelo de aplicación general en procesos de quimisorción, supone que los sitios activos del adsorbente son heterogéneos y por ello exhiben diferentes energías de activación.

La expresión matemática que rige el comportamiento de este modelo es la siguiente:

$$\frac{dQt}{dt} = a\, exp(-bQ_t) \quad (10)$$

Integrando la ecuación (10) y manteniendo constantes las condiciones descritas para el modelo de Pseudo Primer Orden, se obtiene

$$Q_t = \frac{1}{b} * ln(a * b) + \frac{1}{b} * lnt \quad (11)$$

En donde **a** y **b** son parámetros de la ecuación de velocidad de Elovich, los cuales pueden ser obtenidos desde el análisis de regresión lineal de **Qt** en función de **ln (t)**.

Modelo de Difusión Intraparticular: la hipótesis sobre el mecanismo de difusión intraparticular en el interior de los poros del mineral absorbente está basada en el transporte de soluto a través de la estructura interna de los poros de adsorbente y la difusión propiamente dicha en el sólido, lo que conlleva a que el adsorbente posea una estructura porosa homogénea. La ecuación que define este modelo viene dada por:

$$Q_t = k_i t^{1/2} \quad (12)$$

En donde **ki** (mg/g.min$^{1/2}$) es la constante de velocidad de difusión. Este parámetro puede ser obtenido del análisis de regresión lineal de $\mathbf{Q_t}$ en función de $\mathbf{t^{1/2}}$.

3.6 Estudio con iones competidores

El efecto de aniones competidores sobre la remoción de fosfatos fue estudiado a través de pruebas en batch. Para ello se usaron las mismas condiciones experimentales del estudio de sorción en equilibrio, utilizando las concentraciones de iones competidores descritas en la Tabla 4. El efecto de cloruros, nitratos, sulfatos y bicarbonatos fueron evaluados en forma individual y en combinación de todos ellos. Las disoluciones utilizadas (Tabla 4) se prepararon a partir de sales de fosfato monobásico de sodio (NaH_2PO_4), cloruro de sodio (NaCl), nitrato de sodio ($NaNO_3$), sulfato de sodio (Na_2SO_4) y carbonato de sodio (Na_2CO_3). De manera que el pH y la concentración inicial y en el equilibrio fue medida para cada uno de los ensayos. La cantidad de fosfatos adsorbidos en equilibrio, en presencia de aniones competidores se calculó con la ecuación (1).

Tabla 4. Condiciones para el estudio de iones competidores

Aniones	Concentración (mg/L)
Fosfato: Nitrato	50:50
Fosfato: Bicarbonato	50:50
Fosfato: Cloruro	50:50
Fosfato: Sulfato	50:50
Fosfato: Nitrato: Bicarbonato: Cloruro: Sulfato	50:50:50:50:50

Fuente y elaboración: Autora

3.7 Análisis Químicos

Las muestras previamente al análisis se filtraron mediante papel (Qualitative Ø 110 mm) y filtros de membrana (filtros Millex-HV de membrana Durapore (PVDF) 0.45µm). Para la determinación de la concentración de los iones estudiados se utilizó la norma de Estándares para la Examinación de Agua y Aguas Residuales (1999).

Determinación de fosfatos

La técnica utilizada para la determinación de concentración de ión fosfato se basa en el método colorimétrico del ácido vanadomolybdofosfórico (4500P-C), a una longitud de onda de 470 nm *(Anexo 3).*

Determinación de nitratos

De la misma manera, para establecer la concentración de ión nitrato se utilizó el método colorimétrico cuantitativo *(Anexo 4).* Esta técnica se ejecuta a una longitud de onda de 220 nm.

Determinación de Sulfatos

Para la determinación de ión sulfato se emplea el método turbidimétrico (4500-SO_4^{2-} E). Este método establece el uso de una longitud de onda de 580nm, *(Anexo 5)*.

Cabe recalcar que para la determinación de la absorbancia de las técnicas antes mencionadas se empleó un espectrofotómetro UV/Visible (marca Jenway 7305 con rango de 200nm-1200nm), utilizando en cada caso la curva de calibración correspondiente.

Determinación de bicarbonatos

Para la determinación de bicarbonatos se utiliza el método de titulación (2320B), *(Anexo 6),* empleando una solución de verde de bromocresol como indicador, y ácido clorhídrico o ácido sulfúrico como solución valorante.

Determinación de Cloruros

Para la determinación de cloruros se aplicó el método argentométrico (4500-Cl^- B) *(Anexo 7),* utilizando cromato de potasio como indicador y nitrato de plata como solución titulante.

3.8 Estudios de desorción

El motivo por el cual se realiza dicho estudio es para evaluar la reusabilidad y la afinidad del mineral en los suelos (ácidos, neutros y básicos), debido a que el pH es la propiedad química más importante en los suelos y a la vez poder verificar su aplicación como fertilizante. Para la desorción de fosfato, se puso en contacto 0.04 g de mineral en una solución de 100 mg/l a 500 rpm por 4 horas. Luego el mineral cargado se recuperó y fue secado a 80 °C. Posteriormente el mineral cargado de fosfato se puso en contacto con 200ml de agua destilada a diferentes pH (3,6,10) durante 24h a 500rpm. Cabe resaltar que todos los experimentos se llevaron por duplicado. Ahora bien la cantidad de fosfato desorbido se lo calculó mediante la ecuación. (16)

$$\%\boldsymbol{Des} = \frac{\boldsymbol{Q_{des}}}{\boldsymbol{Q_e}}\boldsymbol{x}\ \boldsymbol{100} \qquad (16)$$

Dónde:

Q_{des}: capacidad de desorción de fosfato (mg/g)

Q_e: capacidad de adsorción de fosfato (mg/g)

La capacidad de desorción (Q_{des}) se la calculó con la ecuación (17):

$$Q_{des} = \frac{Cf * V}{m} \quad (17)$$

Dónde:

C_f: concentración de fosfatos en la solución (mg/L)

V: volumen de agua destilada (L)

m: masa de material (g)

3.9 Modificación del mineral arcilloso

Con el propósito de incrementar la capacidad de adsorción en el mineral natural P6-M1 se realizó un proceso de modificación con sales de hierro debido a que esta sal es muy eficaz en la retención de aniones como el fosfato. Esta propiedad se debe a su naturaleza química y por lo general a la superficie específica que genera en el mineral. También las sales de hierro, poseen poder cementante que les permite influir en la estructura de los suelos. Los tratamientos se describen a continuación:

- **Tratamiento ácido y carga de mineral con Fe^{2+}**

  El mineral arcilloso se mezcla con una solución 0.01M, de ácido sulfúrico usando una relación de 50 mL de ácido/ g de mineral. Así se usa reflujo durante 6 horas.

  Posterior a ello, la muestra se lava repetidas veces con agua destilada, se seca a 100°C y finalmente se pulveriza. Luego la arcilla tratada se pone en contacto con una solución 0.6M $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ usando una relación 50 mL de solución/g de mineral. La mezcla se lleva a reflujo durante 4 horas. Luego la fase sólida es lavada varias veces con agua destilada, secada a 100°C y disgregada.[62] El supernadante fue retirado y el proceso se repite por segunda vez.

- **Homoionización con Na^+ y carga de mineral con Fe^{2+}**

  El mineral natural se pone en contacto mediante reflujo por 4 horas con una solución 1M de cloruro de sodio (NaCl). Este procedimiento se repite por dos ocasiones. Luego la muestra filtrada se lava con agua destilada, se secó a 100°C y se pulverizó.[63]A continuación la arcilla homoionizada es sometida a tratamiento con 0.6M $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ durante 4h por reflujo, repitiendo por dos ocasiones este procedimiento. Finalmente, se procede a realizar el lavado correspondiente para eliminar los residuos de la solución de tratamiento, se seca y pulveriza.

3.10 Determinación de Fe

Se lo hizo con el afán de conocer la cantidad de hierro en las muestras (arcilla natural y modificada) y a la par comprobar si beneficia el contenido del mismo en su estructura para la retención de aniones fosfato. Para evaluar el contenido de hierro en las muestras, se midió por digestión de los sólidos en mezclas calientes de ácidos concentrados (HNO_3-$HClO_4$), tal como se especifica en el Anexo 6. Para lo cual se empleó un espectrómetro de absorción atómica con llama AA-3000 PerkinElmer, empleando la ecuación (18):

$$\boldsymbol{Fe}\left(\frac{\boldsymbol{ug}}{\boldsymbol{g}}\right) = \frac{\boldsymbol{C*V*FD}}{\boldsymbol{m}} \qquad (18)$$

Dónde:

C: concentración leída por el equipo (mg/L)

V: volumen de aforo original (mL)

FD: factor de dilución

m: masa del material sólido (g)

CAPITULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.2 Mineral arcilloso adsorbente

En la Tabla 5, se resumen las propiedades físicas de P6-M1. Así el análisis químico del mineral, presenta óxidos de aluminio, magnesio y hierro en gran proporción, los mismos que según estudios han sido reportados como adsorbentes de fosfatos[64,65] Finalmente la composición mineralógica indica que la fase de mayor importancia constituye la caolinita con un 14.11% junto con la moscovita 11.07 y la ilita 8.63% correspondientes al grupo de los filosilicatos.

Por otro lado, la arcilla natural empleada en este estudio pertenecen a la familia estructural 2:1 (T-O-T), (Figura 1). De manera que, las láminas de las arcillas presentan una estructura molecular basada en el apilamiento de capas. La primera capa está conformada por cristales regulares cuya unidad básica es el tetraedro de silicio y oxígeno. La segunda capa está compuesta por una capa octaédrica central de magnesio o alúmina, cuyos vértices están conformados por oxígenos. [66]

Tabla 5. Propiedades físicas, químicas y mineralógicas del mineral P6-M1

Mineral Arcilloso P6-M1	**COMPOSICIÓN FÍSICA**							
	Gravedad Especifica			**Superficie Especifica (m^2/g)**				
	2.50			27.73				
	COMPOSICIÓN QUÍMICA (%Peso)							
	SiO_2	**Al_2O_3**	**Fe_2O_3**	**CaO**	**MgO**	**Na_2O**	**K_2O**	**TiO_2**
	70.8	25.77	2.47	1.27	0.35	0.72	1.22	0.13
	COMPOSICIÓN MINERALÓGICA (%Peso)							
	Moscovita 2M1	**Cuarzo**	**Caolinita**	**Dickita**	**Ilita**			
	11.07	51.87	14.11	14.32	8.63			

Fuente: Departamento de Minería y Metalúrgica e Ingeniería Civil de la UTPL

Las arcillas tipo esmectitas expandibles, generalmente poseen en su espacio interlaminar iones Na^{+} y Ca^{2+}, los cuales son inactivos catalíticamente. Estos iones pueden ser intercambiados por diferentes métodos, que modifican las propiedades estructurales y catalíticas de las arcillas. Estas modificaciones pueden ser logradas a través de la activación ácida, proceso de pilarización e intercambio iónico.[67]

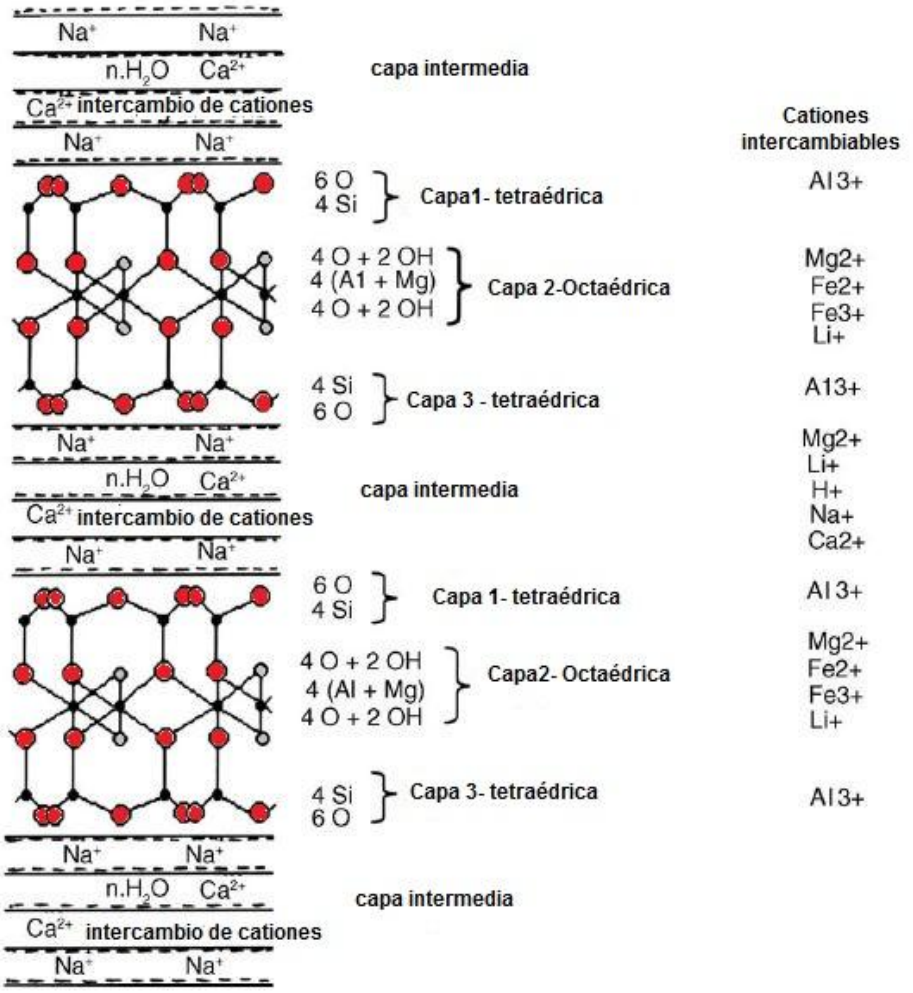

Figura 1: Estructura idealizada de una arcilla 2:1

Fuente: Tyagi 2006

4.3 Optimización de las condiciones de operación

Para la optimización de las condiciones de trabajo se estudió el efecto de los factores; pH y la cantidad de material adsorbente (W) sobre la capacidad de adsorción de fosfatos (Qe). De manera que se realizaron 4 tratamientos por triplicado descritos en la *tabla 6,* según estos resultados el segundo tratamiento posee una alta capacidad de adsorción (Qe) con un promedio de Qe=2.60 mg/g con respecto a los demás tratamientos.

Tabla 6. Resultados optimizados para las condiciones de trabajo

OPTIMIZACION					
c=100ppm V=100ml					
# **Tratamientos**	m (mg/250mL)	pH	Qe (mg/g)	Promedio	Desviación (Sd)
1	100	10	1,64	1,64	0,00
	100	10	1,64		
	100	10	1,64		
2	100	6	2,46	2,60	0,24
	100	6	2,46		
	100	6	2,87		
3	150	10	1,37	1,37	0,00
	150	10	1,37		
	150	10	1,37		
4	150	6	1,91	1,73	0,16
	150	6	1,64		
	150	6	1,64		

Fuente: Autora

Por otro lado utilizando la herramienta de optimización (software) MINITAB14, para realizar un análisis estadístico del resultado del diseño experimental factorial, se utilizó el método de análisis de varianza ANOVA, que vincula los siguientes parámetros (pH-W).

Previo a dar paso al análisis de varianza ANOVA, se resalta la importancia de los factores sobre la variable respuesta. Para conocer la condición en la que debe operarse el proceso para mejorar su desempeño. Así en el diagrama de Pareto *Figura. 2*, permite identificar los efectos más significativos sobre la variable respuesta. Por ende se reconocen tres efectos significativos en la capacidad de adsorción del material como son el pH, la cantidad de material y la interacción (pH y cantidad de material).

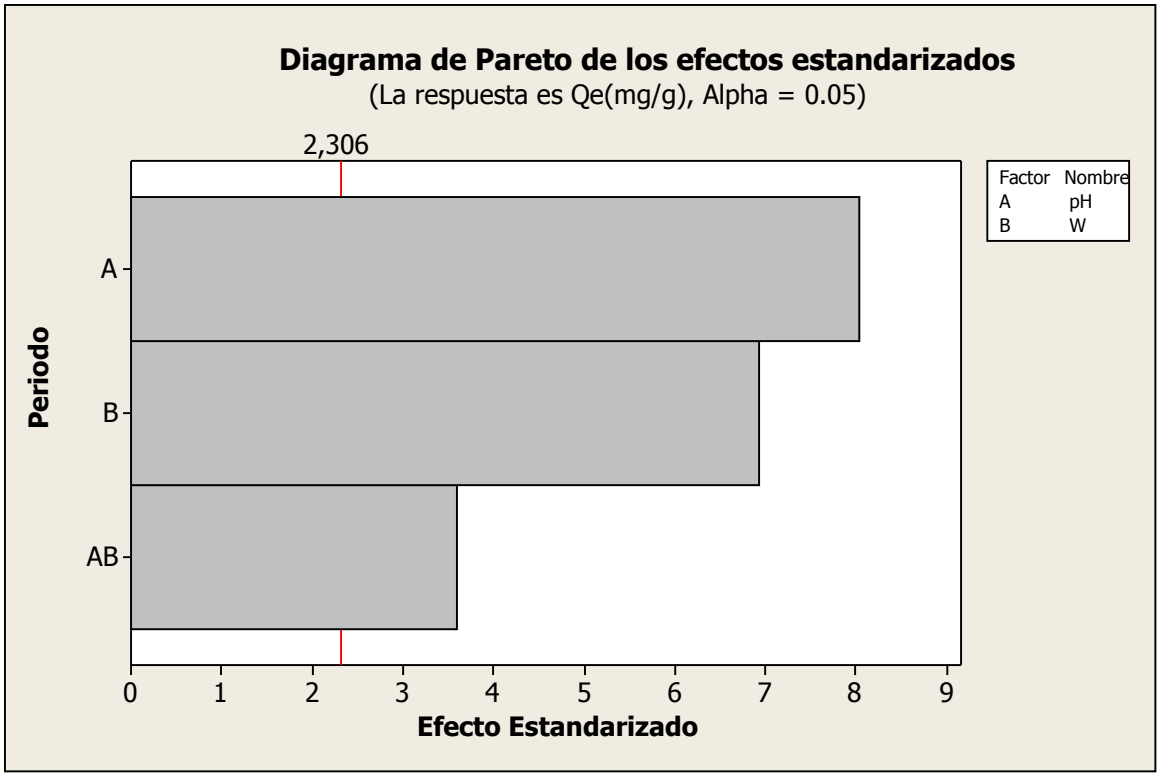

Figura 2. Diagrama de Pareto de Efectos Estandarizados (pH y cantidad de mineral)

Fuente: Análisis ANOVA, programa MINITAB 14

Continuando con el análisis ANOVA para el diseño factorial $2^{2,}$ se comprueba lo dicho anteriormente en la Tabla 7.

Tabla 7. Análisis de Varianza ANOVA

Fuente	GL	SC. Sec.	SC. Ajust.	MC. Ajust.	F	P
Efecto Principal	2	2,28008	2,28008	1,14004	56,37	0.000
2-Vías de Interacción	1	0,26288	0,26288	0,26288	13,00	0,007
Error Residual	8	0,16181	0,16181	0,02023		
Error Puro	8	0,16181	0,16181	0,02023		
Total	11	2,70476				

Fuente: Análisis ANOVA, programa MINITAB 14

A partir de estos resultados, se realiza la comparación de los valores de Fisher calculado (F_C) y Fisher de tablas (F), utilizando un nivel de significancia de $\alpha = 0.05$.

Cabe indicar que si Fc ❯ F se procede a rechazar la hipótesis nula. Por lo que según la Figura 2, tanto el pH como la cantidad de adsorbente son efectos significantes que influyen sobre la variable de respuesta; es necesario analizar en conjunto estas 2 hipótesis nulas.

Ho: El factor pH no influye en la capacidad de recuperación de fosfatos en equilibrio.

Ho: La cantidad de mineral natural no interviene en la capacidad de recuperación de fosfatos en equilibrio.

Conociendo que el valor de Fisher en tablas se obtiene con la siguiente formula

$$F_{\alpha-1,\ ab\ (n-1)}$$

Tenemos que:

Fc: 56.37 > **F:** 4.459

De manera que al ser Fisher calculado mayor al Fisher obtenido en tablas, la hipótesis se rechaza, concluyendo que tanto pH como la cantidad de material adsorbente influyen en la capacidad de recuperación de fosfatos en equilibrio del mineral natural. Así, se aceptan las hipótesis alternativas correspondientes.

De la misma forma, se da paso a evaluar la tercera hipótesis nula:

Ho: La interacción de los factores pH y cantidad de mineral no influye en la capacidad de recuperación de fosfatos en equilibrio.

Tenemos que:

Fc: 13.00 > **F:** 5.318

De manera que al ser Fisher calculado mayor al Fisher obtenido en tablas, la hipótesis se rechaza, concluyendo que la interacción de las variables (pH y cantidad de material adsorbente) influye en la capacidad de recuperación de fosfatos en equilibrio del mineral natural. Asimismo, se acepta la hipótesis alternativa correspondiente.

Por otro lado, cabe resaltar la importancia de las variables seleccionadas en el proceso de adsorción del mineral natural, en donde el pH de una solución acuosa es una variable significativa que influye en la adsorción de aniones en las interfaces líquido-sólido. El valor de pH de la solución fosfato juega un papel importante en todo el proceso de adsorción y en particular sobre la capacidad de adsorción. Asimismo el pH afecta a las propiedades de la superficie de los adsorbentes y la disociación o ionización del adsorbato.[69]

Además, el pH del medio en que ocurre la adsorción puede llegar a ejercer un efecto importante sobre la misma, dependiendo de la naturaleza química del compuesto que la arcilla va a remover. Así las clases de cationes presentes en el complejo de intercambio también afectan el pH de la solución del suelo. Por ejemplo, una arcilla sódica es generalmente alcalina y una arcilla hidrogenada es ácida.[70]

Por lo explicado con anterioridad, en la presente investigación a valores de pH 6 el mineral alcanza su máxima capacidad de adsorción mientras que ha pH 10 su capacidad disminuyo notablemente (Fig. 2).

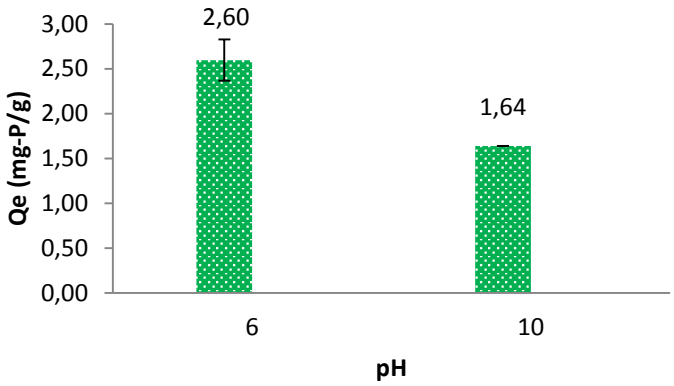

Figura 2. Influencia del pH en la capacidad de adsorción

Fuente: Autora

Por otra parte el efecto de la cantidad de material, describe el modelo de heterogeneidad en la superficie, la cual puede ser separada en dos grupos: energética (o superficial) y estructural. La heterogeneidad estructural es causada por la presencia de poros de diferentes tamaños y formas, y por cómo están interconectados; mientras que la heterogeneidad energética se origina por las irregularidades superficiales, así como por la presencia de grupos funcionales e impurezas.[71]

Así, en dosis bajas de adsorbente, los sitios de energía son altamente expuestos y la adsorción en la superficie se satura rápidamente, mostrando alta capacidad de carga. Sin embargo, a dosis altas de adsorbente la disponibilidad de sitios de energía alta disminuye con una mayor fracción de sitios ocupados por energía baja, mostrando una baja capacidad de carga.[72]

Así es importante señalar la dosis de adsorbente, analizando la figura 3 se observó que al incrementar la cantidad de mineral se reduce la capacidad de adsorción, y lo contrario ocurre cuando existe menos cantidad de material la capacidad de adsorción aumenta significativamente (Fig. 3).

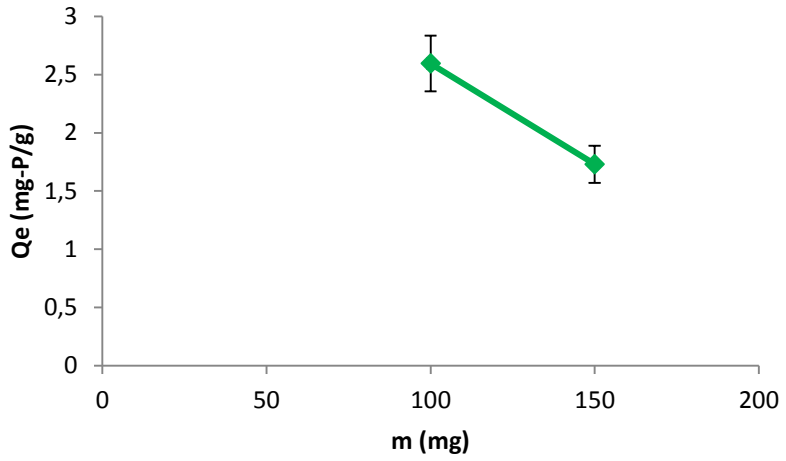

Figura 3. Efecto de la dosificación del mineral con respecto a la capacidad de adsorción.

Fuente: Autora

4.4 Estudios de adsorción en el equilibrio mediante pruebas en batch

Dos de los modelos de isotermas más comúnmente utilizados, Freundlich y Langmuir**,** se emplearon para estudiar la adsorción de fosfato en el mineral natural adsorbente**.** Estos modelos muestran la relación entre variables (cantidad de fosfato adsorbido sobre el adsorbente y la concentración de fosfato en solución en el equilibrio)**.**

La isoterma de Freundlich**,** supone que distintos sitios con diferentes energías de adsorción están involucrados (superficies heterogéneas). La isoterma de Langmuir supone que el adsorbato se distribuye en monocapa dentro del adsorbente (superficie homogénea).[73]Analizados los modelos de las isotermas, se da paso a la explicación de los resultados expuestos en la *tabla 8,* en la cual claramente manifiesta el ajuste de datos al modelo de Freundlich. El cual explica que la superficie del mineral es heterogénea debido a que la adsorción se da en capas múltiples por vía física y química[74] debido a la formación de fuerzas electrostáticas (adsorbente y el fosfato) y enlaces químicos, con un coeficiente de determinación de R^2 =0,979 y n=1.1943 (este último indica la intensidad de adsorción)[75] La máxima capacidad de adsorción (Qm) determinada a partir de la isoterma de Langmuir se estimó en 26,88 mg/g a un pH 6 (ligeramente alcalino) y la capacidad máxima experimental fue de 16.39mg/g.

Tabla 8. Parámetros de las isotermas de adsorción de Langmuir y Freundlich

Mineral	Parámetros de las isotermas					
	Langmuir			Freundlich		
	Q_m (mg-P/g)	K_L (L/mg)	R^2	n	K_F	R^2
P6-M1	26,88	9,81E-04	0,9079	1,1943	0,0436	0,979

Fuente: Autora

Las isotermas de adsorción de fosfatos sobre el mineral natural adsorbente se indican en la *figura 2 y 3.*

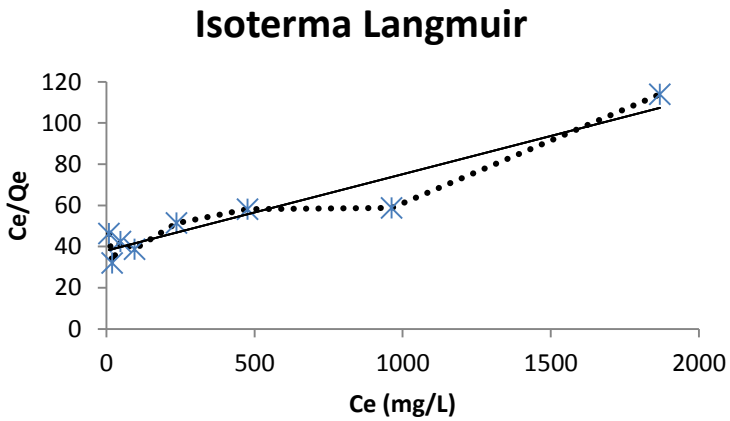

Figura 2. Esquema de la isoterma de Langmuir para la adsorción de fosfato sobre el mineral P6-M1

Fuente: Autora

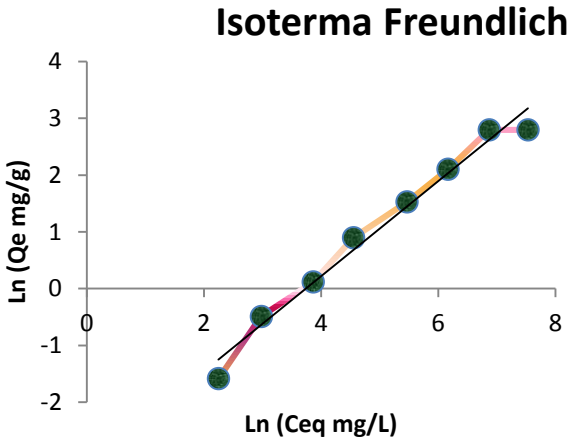

Figura 3. Esquema de Freundlich para la adsorción de fosfato sobre el mineral P6-M1

Fuente: Autora

La isoterma de adsorción indica cómo las moléculas del adsorbato se distribuyen entre la fase líquida y la fase sólida cuando el proceso de adsorción alcanza un estado de equilibrio. En general, las dos isotermas mostraron un rápido aumento de la capacidad de adsorción con un aumento en la concentración de la solución de fosfato en equilibrio, lo que demuestra que en la isoterma de Langmuir, la pendiente inicial cambia significativamente con el aumento de la concentración de soluto (Figura.2). En la fig.3, la adsorción de fosfato aumenta con el aumento de la concentración, y en las concentraciones más altas llega hacer la adsorción de fosfatos menos significativa debido a que esta se vuelve constante.

Por ende, se ha considerado comparar la capacidad de adsorción del mineral natural frente a otros minerales de características similares [76]. Según Zamparas (2012) [75] reporta una capacidad de adsorción de 4.2mg-P/g en bentonita natural, asimismo Yin (2014) [77], consigue una capacidad de 32mg-P/g en sepiolita natural, y finalmente Dable(2008) [78] en arcillas naturales logra 0.4mg-P/g. Comparado con el mineral natural utilizado en este estudio se puede notar que en el caso de la bentonita natural y las arcillas naturales la capacidad de adsorción es muy baja con respecto al mineral P6-M1 y en el caso de sepiolita natural duplica la capacidad de adsorción para P6-M1. Según Borgnino (2009) [79] y Lagaly(2003) [80], la baja o alta capacidad de adsorción en un mineral natural se debe a su composición mineralógica, así como también por interferencias producidas en la adsorción, a causa de impurezas que los minerales contenidos en la arcilla pueden tener diferente comportamiento. Según investigaciones en estas arcillas la mínima adsorción que se da es por los bordes o sitios activos en donde se cree que existen cargas positivas dependiendo del pH en que se encuentre la arcilla y que podría ocurrir la adsorción por intercambio de ligandos o por fuerzas electrostáticas.

Así para explicar más a fondo lo que ocurre en el mecanismo de adsorción en la superficie del mineral según algunos autores,[67,81] en las interfaces del suelo existen fuerzas que actúan según las condiciones así predominarán unas a otras, en función de las características de las superficies de las partículas del adsorbente y del adsorbato. Los mecanismos de adsorción en las interfaces pueden ser: fuerzas electrostáticas (enlaces iónicos) y enlaces covalentes.

Las fuerzas electrostáticas se definen como campos existentes principalmente en la superficie de los minerales de arcilla. Son fuerzas de atracción entre la superficie de las partículas de tamaño de arcilla y los iones de signo contrario (cationes hidratados); y de repulsión con los iones del mismo signo que la superficie (Fig.4). Por el hecho de que se trata de cationes hidratados, la capa de hidratación limita la proximidad del catión a la

superficie, por lo que la fuerza de unión no es muy intensa y la reacción es reversible (adsorción por intercambio catiónico).

El resultado es la formación de complejos de esfera externa (Fig.4) entre grupos funcionales situados en la superficie y cationes hidratados. Estas fuerzas son las que dan lugar a los procesos de intercambio catiónico en el suelo, ya que implican un desplazamiento de un catión hidratado residente en la superficie por otro de la fase liquidad del suelo.[67]

Por otro lado, los enlaces covalentes son fuertes y muy estables por intercambio de electrones entre los grupos funcionales situados en la superficie del adsorbente y los iones de la molécula del adsorbato (Fig.4). El enlace covalente que se forme en cada caso dependerá de la configuración electrónica de la superficie y del ión complejado, por lo que esta clase de complejos constituyen una adsorción especifica. Se trata de uniones difícilmente reversibles, con formación de complejos de esfera interna. Tienen importancia con cationes no hidratados y en la adsorción de aniones. [67]

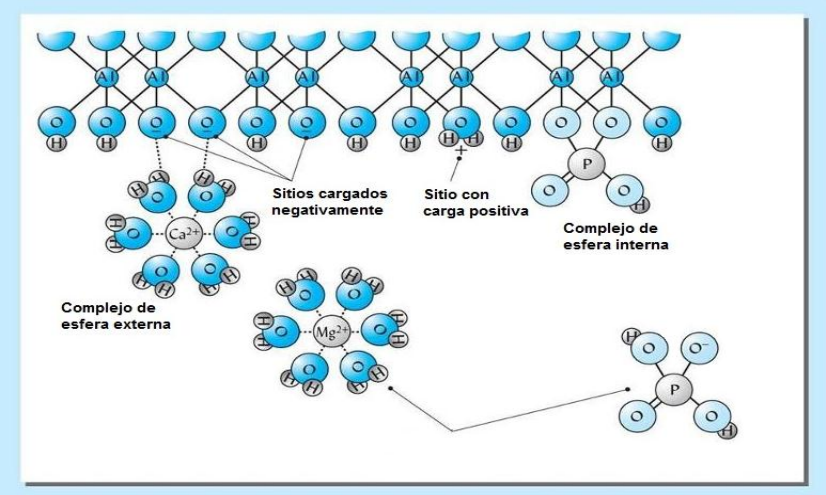

Figura 4. Mecanismos de adsorción en la arcilla

Fuente: http://faculty.yc.edu/ycfaculty/ags105/week08/soil_colloids/soil_colloids_print.html

4.5 Estudio cinético para la adsorción del ión fosfato con el mineral evaluado

La Fig.5 muestra la evolución de la eliminación de fosfato con respecto al tiempo. Debe destacarse la rápida acción del adsorbente. Siendo así que prácticamente después de 10 minutos, el sistema alcanza el equilibrio, donde el 1.11% del ión fosfato se adsorbe. Este equilibrio se mantiene durante las 4 horas que el experimento está en agitación (tabla 9).

Tabla 9. Efecto de la capacidad de adsorción y porcentaje de adsorción después de 4h

Qe (mg-P/g de adsorbente)	Adsorción (%)
2.87	1.11

Fuente: Autora

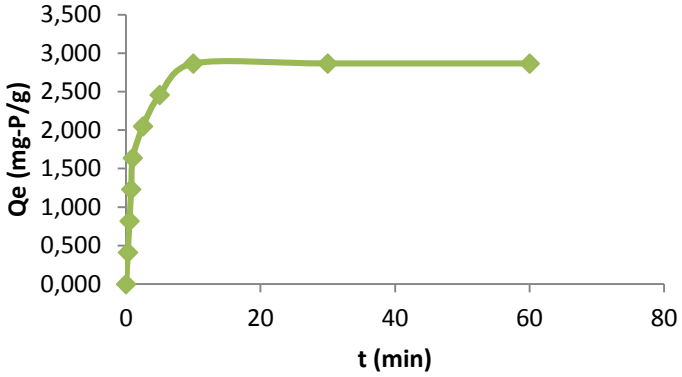

Figura 5. Cinética de la adsorción del ión fosfato sobre mineral P6-M1

Fuente: Autora

Del mismo modo, la figura 6 indica el comportamiento del mineral en la cinética de adsorción. Para justificar la velocidad de saturación del mineral el autor Jellali 2011[82], explica que al comenzar la adsorción el mineral se satura rápido ya que los iones fosfatos fueron adsorbidos sobre la superficie externa del mineral. Así, cuando la superficie se satura, los iones ingresan a las partículas del material y son adsorbidos por la superficie interna de las partículas. Por otro lado, cuatro modelos cinéticos fueron utilizados para estudiar la cinética de adsorción como son: Pseudo-primer orden, Pseudo-segundo orden, la difusión intraparticular y el modelo de Elovich. Por lo cual el modelo de Pseudo-primer orden expresa la fase inicial con la que se da la adsorción, así el modelo de Pseudo-segundo orden predice el comportamiento cinético de la adsorción con la quimisorción, siendo la etapa de control de velocidad. La difusión intraparticular es un modelo cinético que se relaciona con el transporte de la solución fosfato desde sus medios acuosos a los poros del adsorbente y finalmente el modelo de Elovich se utiliza para describir la cinética de quimisorción en superficies heterogéneas, en este modelo se acontecen dos fases: La fase I se atribuye a la difusión de adsorbato a través de una solución a la superficie externa del adsorbente y la fase II describe una adsorción gradual, donde la difusión intraparticular es el limitante de la velocidad (Figura 6). [73,83]

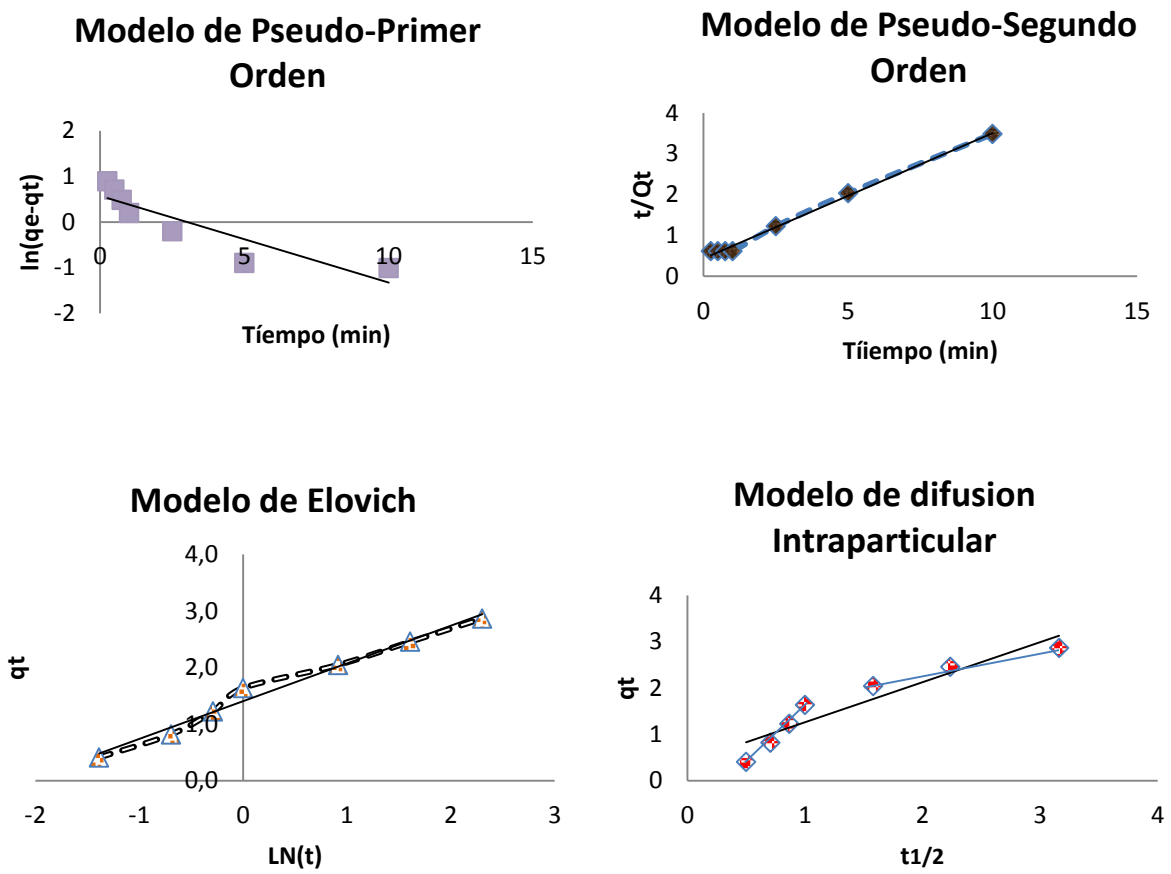

Figura 6. Ajuste experimental de datos para los modelos de Pseudo-primer-orden, Pseudo-segundo-orden, Elovich y Difusión Intraparticular

Fuente: Autora

Tabla 10. Parámetros de modelos cinéticos para la adsorción de fosfato sobre el mineral P6-M1

Modelos cinéticos							
		Pseudo primer orden			Pseudo segundo orden		
	Qe Exp. (mg/g)	Qe (mg/g)	K_1 (1/min)	R^2	Qe (mg/g)	K_2 (g/mg.min)	R^2
Mineral P6-M1	**2,87**	1.78	0,1901	**0,7985**	3,25	0,2188	**0,9951**
		Modelo Elovich			Difusión intraparticular		
	a	b	Qe (mg/g)	R^2	kt (mg/g.min$^{1/2}$)	Qe (mg/g)	R^2
	1,40	0,67	2,94	**0,9826**	0,8663	2,74	**0,8878**

Fuente: Autora

Entre los cuatro modelos cinéticos, los datos experimentales se ajustan mejor a dos modelos. El primero es el al modelo cinético de Pseudo-segundo orden con un coeficiente de determinación de $R^2 = 0.9951$.Ello nos permite concluir que este proceso de adsorción está regido a que la eliminación de aniones de la solución se debe a interacciones físico-químicas entre las dos fases, indicado en la tabla 10.[84] Asimismo, el modelo de Elovich la capacidad de adsorción calculada (2.94mg/g) se asemeja mucho a la capacidad experimental (2.87mg/g), describiendo en los dos modelos el mecanismo cinético como el de quimisorción, y a la vez resalta el proceso de adsorción de fosfatos por la vía química en el mineral.

4.6 Estudio de iones competidores

Dado que los principales aniones en los acuíferos son PO_4^{-3},$NO3^-$, SO_4^{2-}, Cl^- y HCO_3, se ha planeado un estudio del efecto de estos aniones con respecto a la adsorción del ión fosfato por medio del mineral P6-M1, y la afinidad del anión o capacidad de intercalación entre aniones con el adsorbente.

Según el autor Chiban(2012)[85], resalta que la adsorción en un sistema multicomponente es complejo por el hecho de que depende de: radios iónicos, electronegatividad, pH del medio y disponibilidad de sitios activos en el adsorbente. El efecto de las interacciones iónicas sobre la adsorción puede ser representada por la relación de la capacidad máxima de adsorción del ion fosfato en presencia de los otros iones en donde:

q^0: es la capacidad de adsorción para el ión fosfato cuando está presente solo en la solución.

q^{mix} : representa la capacidad de adsorción del material en presencia de otros aniones

$q^{mix}/q^0 > 1$ la adsorción es promovida por la presencia de otros iones.

$q^{mix}/q^0 = 1$ no existe interacción entre los iones.

$q^{mix}/q^0 < 1$ la adsorción es reducida por otros iones.

Así en la tabla 11 se observa el efecto de interacción en la adsorción de fósforo en presencia de otros aniones competidores, se vio favorecido en el siguiente orden: $NO_3^- > HCO_3^- > Cl^- > SO_4^{2-}$ .En general, se puede concluir que el anión de valencia superior tiene una significancia superior en interferir sobre efecto de los aniones monovalentes en la adsorción de fosfato. De manera que el anión divalente (SO_4^{2-}) parece ser el anión más competitivo que retarda la adsorción de fósforo en el mineral natural según Yin (2011).[77]

Finalmente, cuando analizamos el efecto sobre el porcentaje de adsorción de fósforo en presencia de todos los aniones antes mencionados (Tabla 9), podemos deducir que a pesar de la interferencia producida por el ion sulfato; el porcentaje de adsorción de fósforo no disminuye significativamente. En definitiva, debido a la presencia de iones nitrato y bicarbonato principalmente se produce un efecto intermedio lo que favorece la adsorción del mismo.[86,87] En el caso del anión nitrato según Onyango (2007)[88], explicó que la capacidad de adsorción aumenta debido a que forma complejos de esfera externa.

Tabla 11. Efecto de interacción de los aniones competidores en la adsorción del fósforo

Anión	Qe (mg- P/L)	q^{mix}/q^0
$H_2PO_4^-$ solo	1,1270	
H_2PO_4- + NO_3^-	2,7778	2,4646
H_2PO_4- +SO_4^{-2}	0,0000	0,0000
H_2PO_4- +HCO_3^-	1,8519	1,0000
H_2PO_4- + Cl^-	0,9259	0,5000
H_2PO_4- + Iones	1,8519	1,0000

Fuente: Autora

Para finalizar se explica los resultados de la interacción fosfato frente a aniones competidores, en donde se observa que la adsorción es promovida frente al anión nitrato con un q^{mix}/q^0= 2.46 >1, mientras que para los aniones de sulfato y cloruro la capacidad de adsorción se redujo en cero y a la mitad respectivamente, siendo <1, y en bicarbonatos se mantuvo igual lo que explica que no existe interacción entre los iones.

4.7 Estudios de desorción

Tan importante como conocer la adsorción del ión fosfato por la arcilla natural P6-M1 es conocer la desorción, de manera que se pueda estimar cómo se libera el fósforo que ha quedado retenido en la arcilla. La desorción de fosfato es importante para regeneración del adsorbente y para recuperar el fósforo, es por ello que en la naturaleza el pH de los suelos puede tornarse acido, básico y neutro se realizaron experimentos con agua destilada utilizando diferentes valores de pH (3, 6,10), como solución regeneradora. Los resultados mostrados en la Tabla 12, indican que a un pH 3 la desorción de fósforo es más favorable con un 36.43%, no así a pH 6 y 10 (Figura 7). En el que el fosfato monovalente es la especie dominante en la solución a un pH 3 (ion ortofosfato primario $H_2PO_4^-$).

Considerando que el fosfato adsorbido en este estudio es monovalente, se puede afirmar que es un macronutriente adsorbido fácilmente por las plantas. Al mismo tiempo, al conocer que la composición química del mineral existen cationes como Mg, K y Ca estos junto con al fósforo son necesarios para el crecimiento de las plantas. Por lo cual la aplicación fertilizante propuesta puede ser llevada a cabo sin perjuicio alguno al medio ambiente por su procedencia natural.

Tabla 12: Porcentaje de desorción de fosfatos a diferente pH

pH	Q_{des}	% desorción	±
3	1,05	36,43	5,05
6	0,74	25,71	0,00
10	0,43	15,00	5,05

Fuente: Autora

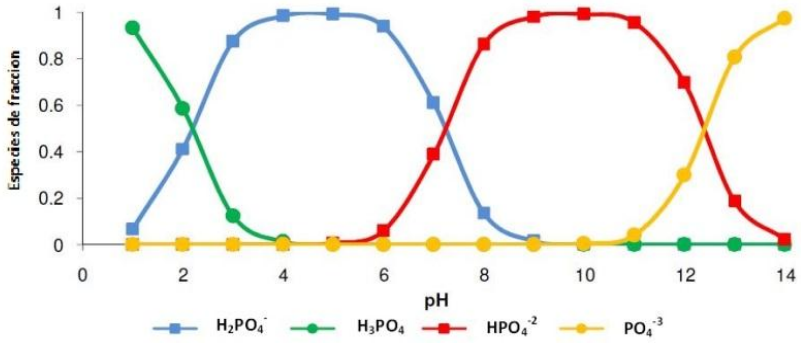

Figura 7. Composición fraccional de las especies de fosfato en la solución a diferentes pH

Fuente: Kamiyango 2011

4.8 Modificación del mineral arcilloso

La modificación de los minerales de arcilla por sales hierro se ha estudiado mucho en la última década con la finalidad de obtener absorbentes de fósforo, ya que se ha demostrado que las sales de hierro son fuertes adsorbentes de fosfato, mejorando la porosidad del sólido (arcilla) y aumentando el área superficial .[90]

El estudio de esta modificación se la hizo a través de las isotermas Langmuir y Freundlich descritas en el apartado 3.8. En la tabla 13 se observa que la capacidad máxima de

adsorción del mineral obtenida a partir del modelo de Langmuir en el pretratamiento con Na^+ y carga de mineral con Fe^{2+} fue de 44.64mg-P/g, duplicando al de la arcilla natural y a la vez indicando una adsorción favorable. Al igual que en la arcilla natural los datos se ajustan al modelo isotérmico de Freundlich con un coeficiente de determinación de R^2=0.9672.

Tabla 13. Parámetros de las isotermas de Langmuir y Freundlich

Mineral	Parámetros de las isotermas NaCl +$FeSO_4$					
	Langmuir			Freundlich		
	Q_m (mg-P/g)	K_L (L/mg)	R^2	n	K_F	R^2
P6-M1	44,64	1,17E-03	0,7022	1,6332	0,2860	0,9672

Fuente: Autora

Así en la figura 8 y 9, se muestran las isotermas de Langmuir y Freundlich del pretratamiento con con Na^+ y carga de mineral con Fe^{2+}.

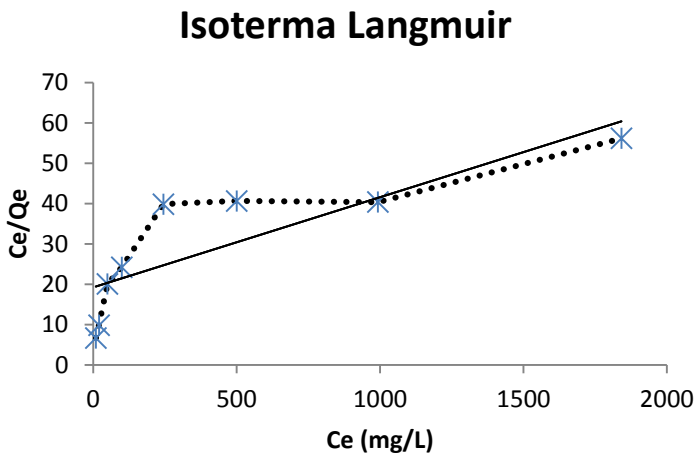

Figura 8. Gráfica de la isoterma de Langmuir en la adsorción de fosfato con el mineral P6-M1

Fuente: Autora

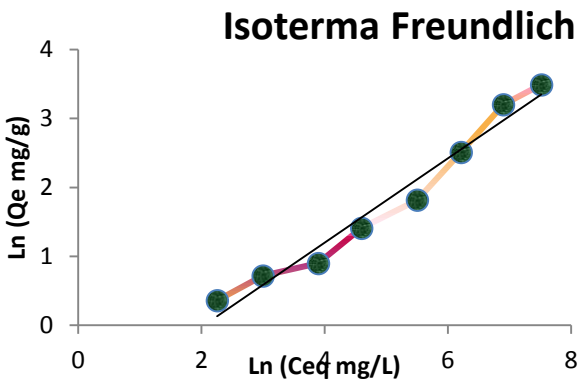

Figura 9. Gráfica de la isoterma de Freundlich en la adsorción de fosfato con el mineral P6-M1

Fuente: Autora

Asimismo, en la tabla 14 se indican los resultados del Tratamiento ácido con carga de Fe^{2+}, en donde se observa que la capacidad máxima de adsorción en el modelo de Langmuir es de 9.89mg-P/g y la capacidad máxima experimental es de Qm=8.20mg-P/g, lo que revela una disminución de dos veces la capacidad de adsorción con respecto la arcilla natural.

Tabla 14. Parámetros de las isotermas de Langmuir y Freundlich

Mineral	Parámetros de las isotermas H_2SO_4 +$FeSO_4$					
	Langmuir			Freundlich		
	Q_m (mg-P/g)	K_L (L/mg)	R^2	n	K_F	R^2
P6-M1	9,89	2,57E-03	0,9323	1,7241	0,1226	0,9816

Fuente: Autora

Así en la figura 10 y 11, se muestran las isotermas de Langmuir y Freundlich con la modificación de Tratamiento ácido y carga de mineral con Fe^{2+}.

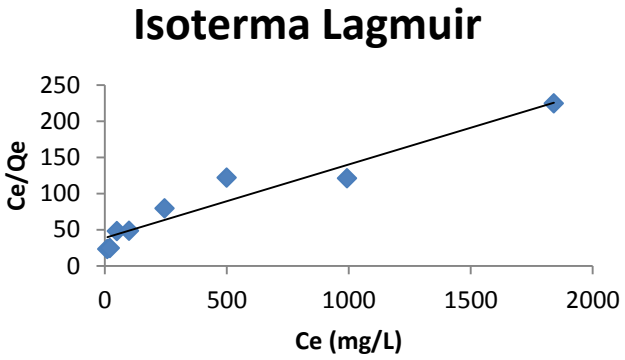

Figura 10: Grafica de la isoterma de Langmuir en la adsorción de fosfato con el mineral P6-M1

Fuente: Autora

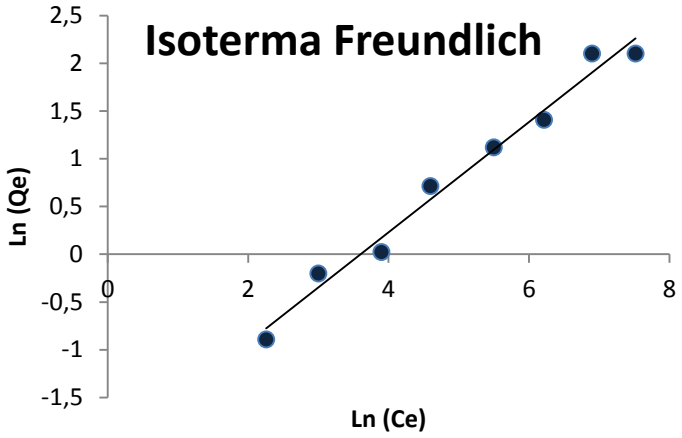

Figura 11. Grafica de la isoterma de Freundlich en la adsorción de fosfato con el mineral P6-M1

Fuente: Autora

Ahora bien, para reforzar más a fondo lo que posiblemente ocurre en este proceso de modificación, en la figura 12, se indica el resultado de la arcilla natural homoionizada con Na^{+} y carga de mineral con Fe^{2+}, en donde la capacidad de adsorción del mineral modificado se ve favorecida por la facilidad de intercambio iónico que presenta, ya que esta modificación tiene por finalidad disociar la estructura de la arcilla e ir desplazando elementos como calcio, potasio y magnesio y a la vez ir ocupando los espacios que dejan estos cationes, de manera que cuando la superficie del mineral este cargada por sodio y a su vez entre en contacto con el hierro produzca un fácil intercambio favoreciendo a posterior el intercambio con el ión fosfato y su capacidad de adsorción.[80] En la figura 13 con el Tratamiento ácido y carga de mineral con Fe^{2+}, los resultados muestran una desfavorable capacidad de adsorción, debido a que según Zhang (2007) la activación ácida conduce a dos definiciones, la primera es por el deterioro de la estructura y una disminución en la capacidad de intercambio catiónico, según sea su concentración aplicada, y la otra manifiesta que en algunos casos fomenta el aumento de poros en la superficie del mineral facilitando con ello la afinidad con sales de hierro. Lo cual en este estudio la primera definición se acoge a los resultados obtenidos por este tratamiento.

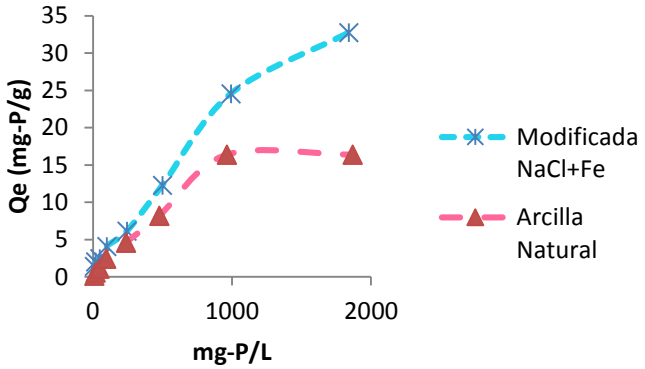

Figura 12. Isoterma de adsorción de la arcilla natural y la arcilla modificada con $NaCl+FeSO_4.7H_2O$

Fuente: Autora

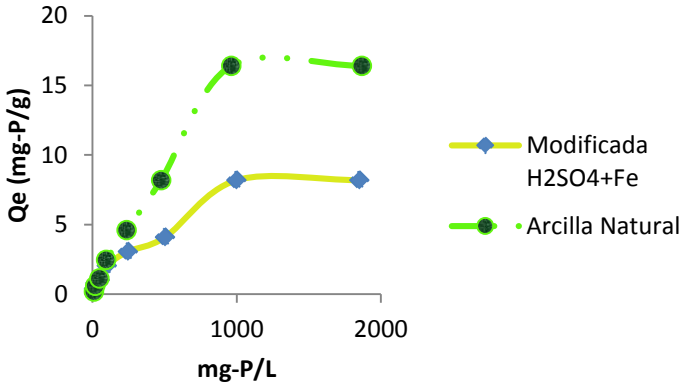

Figura 13. Isoterma de adsorción de la arcilla natural y la arcilla modificada con $H_2SO_4+FeSO_4.7H_2O$

Fuente: Autora

Por otra parte en la tabla 15 se detalla el contenido de hierro en las arcillas del mineral natural P6-M1 y el mineral modificado con sodio y con ácido, por medio de espectroscopia de absorción atómica (AAS), el mineral natural P6-M1contiene 7.4mg-Fe/g de hierro, mientras que el mineral modificado con NaCl tiene un contenido de hierro de 34.66mg-Fe/g y con H_2SO_4 de 29.84mg-Fe/g.

Tabla 15. Concentraciones de hierro en los diferentes minerales

Muestra	mg-Fe/g
P6-M1 Natural	7,4
P6-M1 NaCl	34,66
P6-M1 H2SO4	29,84

Fuente: Autora

Por ultimo para explicar por qué la importancia de la modificación con sales de hierro se da a conocer que las propiedades de las superficies en los aluminosilicatos pueden ser considerablemente modificadas por la presencia de Fe (II) a Fe (III) oxidándose por la presencia de oxígeno. Según Dousova (2006)[62], este tipo de modificación puede inducir un cambio severo en la superficie y los poros de un mineral arcilloso y por lo tanto puede encontrarse un cambio de adsorción y desorción en las propiedades de la arcilla. En un estudio se demostró que la modificación con Fe (III) a través de motmorillonita aumenta significativamente la capacidad de adsorción de fosfato encontrándose el hierro en fase de ferrihidrita.[91]

CONCLUSIONES

- La caracterización física, química y mineralógica del mineral permitió determinar los principales elementos químicos, así como las fases mineralógicas presentes. Lo cual dio paso a un mejor entendimiento de los procesos que intervienen en la adsorción del ión fosfato al adsorbente.

- La capacidad de adsorción de fosfatos en el mineral P6-M1 puede ser descrito por el modelo de Freundlich, el cual asume adsorción en capas múltiples sobre superficies heterogéneas, a través de procesos químicos y físicos.

- La capacidad de adsorción del mineral natural frente a otros aniones tales como nitrato, sulfato, bicarbonato y cloruro, disminuyó en el orden siguiente: $NO3^- > HCO_3^- > Cl^- > SO_4^{-2}$, mejorando la capacidad de adsorción con nitratos y reduciendo la capacidad de adsorción con el anión sulfato debido a su carga iónica.

- En la cinética los datos experimentales se ajustaron a dos modelos el primer modelo es el de Pseudo-segundo orden y el modelo de Elovich, los cuales indican que la velocidad de adsorción de fosfato se da en un proceso en el que intervienen reacciones físicas y químicas sobre las superficies del mineral.

- La desorción de fosfatos a partir del mineral natural P6-M1 se realiza efectivamente a pH 3, con un porcentaje de desorción del 36.43% de fosfato monobásico ($H_2PO_4^-$).

- El mineral P6-M1 en su estado natural consigue una capacidad máxima de adsorción de 16.39mg-P/g. Para mejorar dicha adsorción se realizó dos tratamientos: en el primero se lo hizo con NaCl y sales de hierro, dándonos una adsorción de 32.79mg-P/g. En el segundo se lo hizo con ácido y sales de hierro obteniéndose una adsorción de 8.20mg-P/g. Por lo expuesto se concluye que el mejor tratamiento al cual se adaptó el mineral natural es el primero.

- El pH de la solución tiene un efecto significativo en la adsorción de fosfatos sobre el mineral P6-M1. Por lo cual se constató que a pH 6 el material desarrolla una adsorción de 2.60mg-P/g. Por otra parte la dosificación del mineral juega un papel importante, siendo a 100mg/250mL de solución fosfato, la condición optima que favorece la adsorción del ión fosfato.

RECOMENDACIONES

- Se recomienda hacer una caracterización del mineral natural y modificado P6-M1 por medio del Microscopio electrónico de barrido (*SEM*), Espectrofotómetro de transformada de Fourier y Difracción de Rayos X (*DRX*), para de este modo poder conocer toda su composición interna y externa del mineral, sus enlaces, sus componentes químicos, sus grupos funcionales y lo que ocurre en el proceso de adsorción.

- Trabajar con experimentos por lotes con agua residual real de la ciudad de Loja, para evaluar la capacidad de adsorción del mineral natural y valorar su eficiencia.

- El uso de las herramientas estadísticas como diseño factorial, permite conocer el comportamiento de las variables y sus interacciones y según sea el caso remover o mantener éstas para nuevos diseños experimentales más avanzados.

- Hacer nuevos estudios para optimizar adecuadamente las condiciones de pH y cantidad de material P6-M1, lo que exige otros diseños experimentales para explorar mejor los efectos del pH y la cantidad de material.

- Los materiales arcillosos debido a las propiedades físico-química que poseen, además de ser empleados como adsorbentes catiónicos por excelencia, su potencial empleo se puede enfocar en investigaciones para la eliminación de un gran número de contaminantes. Así se podría llevar a cabo la eliminación simultánea de cationes y aniones presentes en el agua, incluyendo la problemática de los metales pesados.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFÍCAS

(1) Uruguay, R. *Contaminación y eutrofización del agua*; 2010.

(2) Justic, D.; Rabalais, N. N.; Turner, R. E.; Dı, R. J. **2009**, 1528–1537.

(3) Salcedo, Y. C. G. **2011**, *XXXII*, 39–46.

(4) Qin, B.; Gao, G.; Zhu, G.; Zhang, Y.; Song, Y.; Tang, X.; Xu, H.; Deng, J. *Chinese Science Bulletin* **2012**, *58*, 961–970.

(5) Khan, F.; Ansari, A. A. *The Botanical Review* **2005**, *71*, 449–482.

(6) Schindler, D. W.; Hecky, R. E.; Findlay, D. L.; Stainton, M. P.; Parker, B. R.; Paterson, M. J.; Beaty, K. G.; Lyng, M.; Kasian, S. E. M. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2008**, *105*, 11254–11258.

(7) Manahan, S. E. *Introducción a la química ambiental*; Reverte, 2007; p. 760.

(8) Tang, X.; Wu, M.; Yang, W.; Yin, W.; Jin, F.; Ye, M.; Currie, N.; Scholz, M. *Water, Air, & Soil Pollution* **2011**, *223*, 723–737.

(9) Heisler, J.; Glibert, P. M.; Burkholder, J. M.; Anderson, D. M.; Cochlan, W.; Dennison, W. C.; Dortch, Q.; Gobler, C. J.; Heil, C. a.; Humphries, E.; Lewitus, a.; Magnien, R.; Marshall, H. G.; Sellner, K.; Stockwell, D. a.; Stoecker, D. K.; Suddleson, M. *Harmful Algae* **2008**, *8*, 3–13.

(10) Saldarriaga, J. C. D. A. *EIA* **2011**, 129–140.

(11) Timofti, D.; Doltu, C.; Trofin, M. **2011**, 473–479.

(12) Mvungi, E. F. *Seagrasses and eutrophication Interactions between seagrass photosynthesis ,*; 2011.

(13) Camacho, J. V. *Eliminación biológica de fósforo en aguas residuales urbanas[*; Univ de Castilla La Mancha, 2001.

(14) Galvín, R. M. *Fisicoquímica y microbiología de los medios acuáticos. Tratamiento y control de calidad de aguas*; Ediciones Díaz de Santos, 2003; p. 336.

(15) Cofie, O.; Vreede, V. De; Maessen, S. **2010**.

(16) K. Ashley, D. Cordell, D. M. *Chemosphere* **2011**, *84*, 737–746.

(17) Cordell, D.; Drangert, J.-O.; White, S. *Global Environmental Change* **2009**, *19*, 292–305.

(18) Torre-Marín, G. C. *Desarrollo sostenible*; Univ. Politèc. de Catalunya, 2005; p. 216.

(19) Pérez, G. A. R.; Restrepo, J. J. R. *Fundamentos de limnología neotropical*; Universidad de Antioquia, 2008; p. 440.

(20) Gilman, S. *Organic Soil-Fertility and Weed Management (Google eBook)*; Chelsea Green Publishing, 2011; Vol. 4, p. 136.

(21) Medina Sierra, M. Caracterización bioquímica y microbiológica de un suelo de pradera de Dactylis glomerata y Medicago sativa bajo diferentes proporciones de siembra, 2012.

(22) Olider, O. S. *Conservación de recursos naturales*; Editorial Pax México, 2008; p. 662.

(23) Pütz, P. *Eliminación y determinación de fosfato*; Viscaya, 2008; pp. 1–4.

(24) Biswas, B. K.; Inoue, K.; Harada, H.; Ohto, K.; Kawakita, H. *Journal of Environmental Sciences* **2009**, *21*, 1753–1760.

(25) Regina, I.; Chao, S.; Carolina, S.; Mari, D. **2011**, *36*, 774–778.

(26) EcoSanRes. *Lineamientos para el Uso de la Orina y de las Heces en la Producción de Cultivos*; 2004; pp. 1–46.

(27) Hernández, J. C.; García, F. P.; Cruz, V. E. R.; Marmo-, Y.; Marzo, M. A. M. **2012**, *22*, 11–18.

(28) Kwon, H.-B.; Lee, C.-W.; Jun, B.-S.; Yun, J.; Weon, S.-Y.; Koopman, B. *Resources, Conservation and Recycling* **2004**, *41*, 75–82.

(29) Strom, P. F. **2006**.

(30) Rybicki, M. **2013**, 121–134.

(31) Panasiuk, O. **2010**.

(32) Vesilind, P. A. *Wastewater Treatment Plant Design*; IWA Publishing, 2003; p. 512.

(33) Song, M.-L.; Guan, Y.; Song, F. *Kybernetes* **2013**, *42*, 943–954.

(34) Minessota Pollution Control Agency. *Phosphorus Treatment and Removal Technologies*; 2006; pp. 1–5.

(35) Wang, L. K.; Tay, J.-H.; Tay, S. T. L.; Hung, Y.-T. *Environmental Bioengineering: Volume 11 (Google eBook)*; Springer, 2010; p. 895.

(36) Suarez J, J. A. **2007**, 1–19.

(37) Janssen PMJ, Meinema K, R. H. van. *Biological Phosphorus Removal: Manual for Design and Operation*; IWA Publishing, 2002; p. 210.

(38) Grado, T. D. E.; Mariuxi, C.; Jimenez, P. **2009**.

(39) Andres, B. L. J. Eliminacion de nutrientes mediante procesos de membrana, Universidad Politecnica de Madrid, 2002.

(40) Mesdaghinia, A.; Rabbani, D.; Nasseri, S.; Vaezi, F. *Iranian J Publ Health* **2003**, *32*, 45–51.

(41) P Sincero Arcadio, A. S. G. *PHYSICAL – CHEMICAL TREATMENT OF WATER AND WASTEWATER PHYSICAL – CHEMICAL TREATMENT OF WATER*; 2003.

(42) Ortega, N. M. *Phosphorus Precipitation in Anaerobic Digestion Process (Google eBook)*; Universal-Publishers, 2006.

(43) Aguas, T. D. E.; Por, R.; Sistema, U. N.; Evaluación, A.; Remoción, D. E. L. A.; Carga, D. E. L. A. *Revista internacional de contaminacion* **2009**, *25*, 157–167.

(44) Manuel, V.; Pabello, L.; Faustino, H.; Carrillo, R. **2004**, *20*, 31–38.

(45) Calvo, M. S. *Tratado de gestión del medio ambiente urbano*; Mundi-Prensa Libros, 2001; p. 396.

(46) Awual, M. R.; Jyo, A. *Desalination* **2011**, *281*, 111–117.

(47) Awual, M. R.; Jyo, A.; El-Safty, S. A.; Tamada, M.; Seko, N. *Journal of hazardous materials* **2011**, *188*, 164–171.

(48) Sarkar, S.; Chatterjee, P. K.; Cumbal, L. H.; SenGupta, A. K. *Chemical Engineering Journal* **2011**, *166*, 923–931.

(49) Paul Chen, J.; Chua, M.-L.; Zhang, B. *Waste Management* **2002**, *22*, 711–719.

(50) Chen, X.; Kong, H.; Wu, D.; Wang, X.; Lin, Y. *Journal of Environmental Sciences* **2009**, *21*, 575–580.

(51) Karaca, S.; Gürses, A.; Ejder, M.; Açikyildiz, M. *Journal of hazardous materials* **2006**, *128*, 273–279.

(52) Khadhraoui, M.; Watanabe, T.; Kuroda, M. *Water Research* **2002**, *36*, 3711–3718.

(53) Dable, P. J. M. R.; Adjoumani, Y. J.; Yao, B.; Ado, G. *International Journal of Environmental Science & Technology* **2007**, *5*, 35–42.

(54) Deliyanni, E.; Peleka, E.; Lazaridis, N. *Separation and Purification Technology* **2007**, *52*, 478–486.

(55) de-Bashan, L. E.; Bashan, Y. *Water research* **2004**, *38*, 4222–4246.

(56) Pastor, L. Investigations on the Recovery of Phosphorus from Wastewater by Crystallization.

(57) Maximo, I. *Suelos, Teoria y Practica*; primera ed.; Loja, 2011; p. 415.

(58) Paula, A. De; Paula, J. De. *Química Física*; Ed. Médica Panamericana, 2008; p. 1184.

(59) Izquierdo, J. F. *Cinética de las reacciones químicas*; Edicions Universitat Barcelona, 2004; p. 304.

(60) Sanchez Lavado, F. Tratamientos combinados fisico-quimicos y de oxidacion para la depuracion de aguas residuales de la industria corchera, Universidad de Extremadura, 2007.

(61) Pinzón-Bedoya, M. L.; Vera Villamizar, L. E. *Dyna* **2009**, *76*, 95–106.

(62) Dousová, B.; Grygar, T.; Martaus, A.; Fuitová, L.; Kolousek, D.; Machovic, V. *Journal of colloid and interface science* **2006**, *302*, 424–431.

(63) Rol, E.; Urbana, A.; Urbanos, N. **2010**.

(64) El-sergany, M.; Shanableh, A. **2012**, *6*, 323–329.

(65) Chitrakar, R.; Tezuka, S.; Sonoda, A.; Sakane, K.; Ooi, K.; Hirotsu, T. *Journal of colloid and interface science* **2005**, *290*, 45–51.

(66) Melgarejo, J. C. *Atlas de asociaciones minerales en lámina delgada, Volume 1*; Ediciones .; Edicions Universitat Barcelona: Spain, 2003; p. 1071.

(67) CASANELLAS, J. P.; REGUERIN, M. L.-A.; CLARET, R. M. P. *Edafología: uso y protección de suelos*; Mundi-Prensa Libros, 2014; p. 607.

(68) Tyagi, B.; Chudasama, C. D.; Jasra, R. V. *Spectrochimica Acta Part A* **2006**, *64*, 273–278.

(69) Xue, Y.; Hou, H.; Zhu, S. *Journal of hazardous materials* **2009**, *162*, 973–980.

(70) Xiong, J.; He, Z.; Mahmood, Q.; Liu, D.; Yang, X.; Islam, E. *Journal of hazardous materials* **2008**, *152*, 211–215.

(71) Alexandre de Oliveira, J. C.; Barrera, D.; Toso, J. P.; López, R. H.; Sapag, K.; Zgrablich, G. *Revista de Ingeniería* **2010**, 54–60.

(72) Lv, L.; Sun, P.; Wang, Y.; Du, H.; Gu, T. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* **2008**, *183*, 519–526.

(73) Shah, J.; Rasul Jan, M.; Haq, A.; Khan, Y. *Frontiers of Chemical Science and Engineering* **2013**, *7*, 428–436.

(74) Xu, Z.; Cai, J.; Pan, B. *Journal of Zhejiang University SCIENCE A* **2013**, *14*, 155–176.

(75) Zamparas, M.; Gianni, A.; Stathi, P.; Deligiannakis, Y.; Zacharias, I. *Applied Clay Science* **2012**, *62-63*, 101–106.

(76) Gu, D.; Zhu, X.; Vongsay, T.; Huang, M. *Pol. J. Environ. Stud* **2013**, *22*, 1349–1356.

(77) Yin, H.; Yun, Y.; Zhang, Y.; Fan, C. *Journal of hazardous materials* **2011**, *198*, 362–369.

(78) Dable, P. J. M. R.; Adjoumani, Y. J.; Yao, B.; Ado, G. *International Journal of Environmental Science & Technology* **2007**, *5*, 35–42.

(79) Borgnino, L.; Avena, M. J.; De Pauli, C. P. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2009**, *341*, 46–52.

(80) Lagaly, G.; Ziesmer, S. *Advances in Colloid and Interface Science* **2003**, *100-102*, 105–128.

(81) Yan, L.; Xu, Y.; Yu, H.; Xin, X.; Wei, Q.; Du, B. *Journal of hazardous materials* **2010**, *179*, 244–250.

(82) Jellali, S.; Wahab, M. A.; Hassine, R. Ben; Hamzaoui, A. H.; Bousselmi, L. *Chemical Engineering Journal* **2011**, *169*, 157–165.

(83) Gao, Y.; Chen, N.; Hu, W.; Feng, C.; Zhang, B.; Ning, Q.; Xu, B. *Journal of Solution Chemistry* **2013**, *42*, 691–704.

(84) Robati, D. *Journal of Nanostructure in Chemistry* **2013**, *3*, 55.

(85) Chiban, M.; Zerbet, M.; Carja, G.; Sinan, F. *Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology* **2012**, *4*, 91–102.

(86) Das, J.; Patra, B. S.; Baliarsingh, N.; Parida, K. M. *Applied Clay Science* **2006**, *32*, 252–260.

(87) Koilraj, P.; Kannan, S. *Journal of colloid and interface science* **2010**, *341*, 289–297.

(88) Onyango, M. S.; Kuchar, D.; Kubota, M.; Matsuda, H. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2007**, *46*, 894–900.

(89) Kamiyango, M. W., Sajidu, S. M. I. and Masamba, W. R. L. *African Journal of Biotechnology* **2011**, *10*, 11972–11982.

(90) Manjanna, J. *Applied Clay Science* **2008**, *42*, 32–38.

(91) Luengo, C.; Puccia, V.; Avena, M. *Journal of hazardous materials* **2011**, *186*, 1713–1719.

ANEXOS

Anexo 1: Pruebas experimentales para la optimización de las condiciones de trabajo.

Resultados de los experimentos previos a la optimización de condiciones de trabajo		
c= 100ppm V=100mL		
m (mg)	**pH**	**Capacidad (mg-P/g)**
100	10	1,64
100	10	1,64
100	10	1,64
150	10	1,37
150	10	1,37
150	10	1,37
100	6	2,60
100	6	2,60
100	6	2,60
150	6	1,73
150	6	1,73
150	6	1,73
150	4	1,52
150	4	1,52
150	4	1,52
300	4	1,24
300	4	1,24
300	4	1,24

Anexo 2: Parámetros de aguas residuales emitido por las normas TULAS.

CARACTERÍSTICAS FÍSICAS

PARÁMETROS	UNIDADES	LIMITE PERMISIBLE	LIMITE TOLERABLE
Potencial Hidrógeno	pH	7 - 8.5	6.5 - 9.5
Temperatura	ºC		
Turbiedad	NTU	5	20
Color	Pt/Co	5	30

CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS

PARÁMETROS	UNIDADES	LIMITE PERMISIBLE	LIMITE TOLERABLE
Alc.Total como CaCO3	mg/L	20	30
D.Total como CaCO3	mg/L	120	300
D.Magn.como CaCO3	mg/L		
D.Cálcica como CaCO3	mg/L	150	300
Calcio (Ca++) como CaCO3	mg/L	30	70
Manganeso (Mn++)	mg/L	0,05	0,3
Hierro Total (Fe++)	mg/L	0,2	0,8
Hierro Ferroso	mg/L		
Cobre (Cu++)	mg/L	0,05	1,5
Nitratos	mg/L	10	40
Nitritos(NO2 -)	mg/L	0	0
Cloruros	mg/L	50	250
Magnesio	mg/L	12	30
Sulfatos		50	200
Sulfuros	mg/L		0.5
Cloro residual	mg/L	0.5	0.3 - 1
Sólidos Totales	mg/L	500	1000
Nitrógeno Amoniaco			0,5
Conductividad Electrica	µS/cm		1250
Aluminio			0,2
Sólidos Suspendidos	mg/L		
Fosfatos	mg/L		0.3
DQO	mg/L		
Fluoruros	mg/L	1.4	2,4
Olor		Ausencia	
Sabor		Ausencia	

Anexo 3: Determinación de fosfatos

Método colorimétrico del ácido vanadomolibdofosfórico (4500-P C)

Discusión general

a) Principio: en una solución diluida de ortofosfato, el molibdato amónico reacciona en condiciones ácidas para formar un heteropoliácido, ácido molibdofosfórico. En presencia de vanadio se forma ácido vanadomolibdofosfórico amarillo. La intensidad del color amarillo es proporcional a la concentración de fosfato.
b) Interferencia: sílice y arseniato interfieren positivamente solo cuando se calienta la muestra. Arseniato, fluoruro, torio, bismuto, sulfuro, tiosulfato, tiocianato o exceso de molibdato producen interferencias negativas. El hierro ferroso produce un color azul, pero no afecta a los resultados si su concentración es inferior a 100 mg/L. La interferencia del sulfuro se puede eliminar por oxidación con agua de bromo. Los siguientes iones no interfieren en concentraciones de hasta 1000 mg/L: Al^{3+}, Fe^{3+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}, Li^{+}, Na^{+}, K^{+}, NH_4^{+}, Cd^{2+}, Mn^{2+},Pb^{2+}, Hg^{+}, Hg^{2+}, Sn^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Ag^{+}, U^{4+}, Zr^{4+}, AsO^{3-}, Br^{-}, CO_3^{2-}, ClO_4^{-}, CN^{-}, IO_3^{-},SiO_4^{4-}, NO_3^{-}, NO_2^{-}, SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, pirofosfato, molibdato, tetraborato, selenato, benzoato, citrato, oxalato, lactato, tartrato, formato y salicilato. Si se usa HNO_3 en la prueba, el ión cloro interfiere a 75 mg/L.
c) Concentración mínima detectable: la concentración mínima detectable es de 200 µg P/L en cubetas de espectrofotómetro de 1 cm.

Instrumental

a) Equipo colorimétrico: se requiere uno de los siguientes:
    - Espectrofotómetro para uso a 400 – 490 nm
    - Fotómetro de filtro provisto de un filtro azul o violeta con transmitancia máxima entre 400 y 470 nm.

La longitud de onda a la que se mide la intensidad del color depende de la sensibilidad deseada, ya que ésta varía al décuplo con longitudes de onda de 400 a 490 nm. El hierro férrico causa interferencia a longitud de onda baja, especialmente a 400 nm. La utilizada normalmente es de 470 nm. Los rangos de concentración para las diferentes longitudes de onda son:

Tabla 4. Rangos de concentración de fósforo

para diferentes longitudes de onda

Rango de P mg/L	λ *nm*
1.0 – 5.0	400
2.0 - 10	420
4.0 - 18	470

Fuente: Métodos Estándar para la Examinación

de Aguas y Aguas Residuales. Elaboración: Autor

b) Material de vidrio lavado con ácido: para determinar concentraciones bajas de fósforo, úsese material de vidrio lavado con ácido. La contaminación de fosfatos es frecuente por su absorción en las superficies de vidrio. Evítese el uso de detergentes comerciales que contengan fosfatos. Lávese todo el material de vidrio con HCl diluido y aclárese bien con agua destilada. Es preferible reservar el material de vidrio solo para la determinación de fosfato y después de usarlo se lavará y mantendrá lleno de agua destilada hasta que se vuelva a necesitar. Si se hace así. El tratamiento con ácido solo será necesario ocasionalmente.
c) Aparato de filtración y papel filtro.

Reactivos

a) Solución acuosa de indicador de fenolftaleína
b) Ácido clorhídrico HCl 1 + 1, H_2SO_4, $HClO_4$ o HNO_3 pueden ser sustitutos del HCl. La concentración ácida no es crítica para la determinación, pero se recomienda una concentración final en la muestra de 0,5 N.
c) Carbón activado: elimínese las partículas finas por lavado con agua destilada.
d) Reactivo vanadato-molibdato
    - Solución A: disuélvanse 25 g de molibdato amónico $(NH_4)_6Mo7O_{24}.4H_2O$ en 300 mL de agua destilada.
    - Solución B: disuélvanse 1,25 g de metavanadato de amonio $(NH_4)VO_3$, calentado hasta ebullición en 300 mL de agua destilada. Enfríese y añádanse 330 ml de HCl concentrado. Enfríese la solución B a temperatura ambiente y viértase la solución A sobre la B y dilúyase a 1L.
    - Solución patrón de fosfato: disuélvanse 219,5 mg de KH_2PO_4 anhidro en agua destilada y dilúyase a 1000 mL (1 mL = 50 µg de $PO4^{3-}$ -P).

Procedimiento

a) Ajuste del pH de la muestra: si el pH de la muestra es mayor de 10, añádanse 0,05 mL (una gota) de indicador de fenolftaleína a 50 mL de muestra y decolórese el color rojo con HCl 1 + 1 antes de diluir a 1000 mL.
b) Eliminación del color de la muestra: elimínese el excesivo color de la muestra agitando unos 50 mL con 200 mg de carbón activado en un Erlenmeyer durante 5 minutos y filtrando para eliminar el carbón. Compruébense los fosfatos de cada lote de carbón activado porque algunos proceden blancos con mucho reactivo.
c) Desarrollo de color de la muestra: póngase 35 mL de muestra en un balón de aforo de 50 mL. Añádanse 10 mL de reactivo vanadato-molibdato y dilúyase hasta la señal con agua destilada. Prepárese un blanco con 35 mL de agua destilada en lugar de la muestra. Al cabo de diez minutos o más, mídase la absorbancia de la muestra frente a un blanco a longitud de onda de 400 a 490 nm, en función de la sensibilidad deseada. El color es estable durante días y su intensidad no es afectada por las variaciones de temperatura del ambiente.
d) Preparación de la curva de calibrado: prepárese una curva de calibrado utilizando volúmenes adecuados de soluciones patrón de fosfato y procedimiento como el apartado anterior. Cuando el ión férrico sea suficientemente bajo para no interferir, elabórese un conjunto de curvas de calibrado de una serie de soluciones patrón para varias longitudes de onda. Esto permite obtener una amplia latitud de concentraciones en una serie de determinaciones. Analícese, al menos un patrón con cada juego de muestras.

Cálculo

$$\boldsymbol{mg\,\frac{P}{L} = \frac{mg\ P(en\ 50\ ml\ volumen\ final)x\ 1000}{ml\ muestra}}$$

Bibliografía

a) KITSON, R.E. & M.G. MELLON. 1944. Colorimetric determination of phosphorus as molybdovanadophosphoric acid. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 16:379.
b) BOLTZ, D.F. & M.G. MELLON. 1947. Determination of phosphorus, germanium, silicon, and arsenic by the heteropoly blue method. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 19:873.
c) GREENBERG, A.E., L.W. WEINBERGER & C.N. SAWYER. 1950. Control of nitrite interference in colorimetric determination of phosphorus. Anal. Chem. 22:499.

d) YOUNG, R.S. & A. GOLLEDGE. 1950. Determination of hexametaphosphate in water after threshold treatment. Ind. Chem. 26:13.
e) GRISWOLD, B.L., F.L. HUMOLLER & A.R. MCINTYRE. 1951. Inorganic phosphates and phosphate esters in tissue extracts. Anal. Chem. 23: 192.
f) BOLTZ, D.F., ed. 1958. Colorimetric Determination of Nonmetals. Interscience Publishers, New York, N.Y.
g) AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION. 1958. Committee report. Determination of orthophosphate, hydrolyzable phosphate, and total phosphate in surface waters. J. Amer. Water Works Assoc. 50:1563.
h) JACKSON, M.L. 1958. Soil Chemical Analysis. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J.
i) ABBOT, D.C., G.E. EMSDEN & J.R. HARRIS. 1963. A method for determining orthophosphate in water. Analyst 88:814.
j) PROFT, G. 1964. Determination of total phosphorus in water and wastewater as molybdovanadophosphoric acid. Limnologica 2:407.

Curva de calibración para determinar fosfatos en aguas residuales

Tabla 5. Datos correspondientes a la curva de calibración para determinar fosfatos en aguas residuales

Concentración (mg/L)	Absorbancia
0	0
4	0,056
8	0,11
12	0,164
16	0,218
20	0,27

Fuente y elaboración: Autora

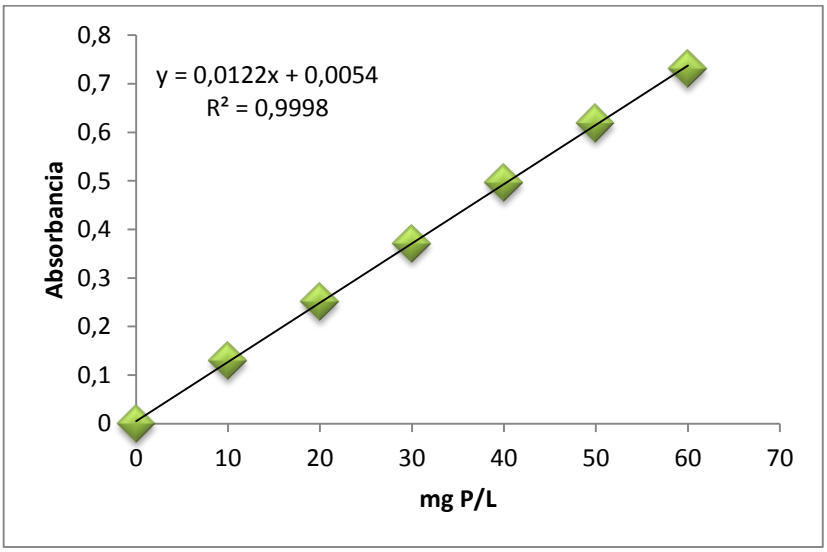

Fig. 1 Curva de calibración para determinar fosfatos en aguas residuales

Fuente y elaboración: Autora

Anexo 4: Determinación de nitratos

Método colorimétrico cuantitativo

Fundamento del método

El método se basa en la reacción del anión nitrato con salicilato de sodio en medio alcalino con formación de paranitrosalicilato de sodio de color amarillento, cuya intensidad de color medida fotométricamente a 405 nm es proporcional a la concentración de NITRATOS presente en la muestra de AGUA.

Reactivos

a) Salicilato de sodio ($C_7H_5NaO_3$) 0,3 N: pesar 2,4 gramos de salicilato de sodio y diluir en 50 mL de agua destilada.
b) Solución de hidróxido de sodio (NaOH) estabilizado al 40%: diluir en agua destilada 40 g de hidróxido de sodio y aforar a 100 mL.
c) Solución patrón de nitrato (NO_3^--N): secar nitrato de potasio (KNO_3) en una estufa a 105°C por 24 horas. Dilúyase 0,7218 g en agua destilada y diluir a 1000 mL. Preservar con 2 mL de cloroformo ($CHCl_3$). Esta solución es estable por seis meses. (1 mL = 100 µg NO_3^--N).
d) Ácido sulfúrico concentrado

Preparación de la curva de calibrado

A partir de la solución patrón, prepárese una serie de soluciones estándar en el rango de 0 a 7 mg NO_3^--N/L por dilución a 50 mL. Trátese estos estándares del modo como se indica en tabla 8.

Muestra objeto de análisis (agua)

Recolectar el agua en recipiente de polietileno preferentemente SIN USO previo (Nota 1). Refrigerar. Utilizar solamente muestras límpidas.

Limitaciones del procedimiento

En caso de soluciones turbias, proceder a filtración por membranas o mediante floculación con hidróxido de aluminio. Los cloruros interfieren en concentraciones superiores a 200 mg/L. El hierro interfiere en concentración superior a 5 mg/L. Los nitritos en concentración superior a 2 mg/L se determinan con los nitratos.

Procedimiento de ensayo

En vasos de precipitado de 50 mL agregar:

Tabla 6. Tratamiento de muestras, estándares y blanco en determinación de nitratos

	Blanco	Estándar	Muestra
Agua destilada	1,5 mL	-	-
Estándar (0 – 7) mg $NO3^{-}$-N /L	-	1,5 mL	-
Muestra	-	-	1,5 mL
Reactivo 1	0,5 mL	0,5 mL	0,5 mL
Evaporar a sequedad en estufa (75 – 80 °C) (Nota 2)			
Ac. Sulfúrico concentrado	1 mL	1 mL	1 mL
Verificar que el residuo se humecte totalmente con el ácido sulfúrico. Dejar reposar 10 minutos			
Agua destilada	7,5 mL	7,5 mL	7,5 mL
Reactivo 2	7,5 mL	7,5 mL	7,5 mL
Mezclar. Esperar a que la solución tome temperatura ambiente. Leer en fotómetro a 405 nm (400 – 430 nm) llevando a CERO de absorbancia con el blanco. Color estable 60 minutos.			

Fuente: GT Laboratorio S.R.L. Elaboración: Autor

Limitaciones del procedimiento

En caso de soluciones turbias, proceder a filtración por membranas o mediante floculación con hidróxido de aluminio. Los cloruros interfieren en concentraciones superiores a 200 mg/L. El hierro interfiere en concentración superior a 5 mg/L. Los nitritos en concentración superior a 2 mg/L se determinan con los nitratos.

Cálculos *(Nota 3)*

a) Factor colorimétrico: $\frac{\mathbf{20}}{\boldsymbol{Absorbancia\ est\acute{a}ndar}}$

b) Concentración de nitratos en mg/L: $\boldsymbol{factor} \times \boldsymbol{absorbancia\ muestra}$

Límite de detección

En las condiciones de ensayo, la sensibilidad del método es de aproximadamente 0,5 mg NO_3^-/L.

Valores guía *(Nota 4)*

Agua para consumo humano: menor de 50 mg NO_3^-/L (Guías para la calidad del agua potable. OMS. 1985)

Notas

1. Evitar contaminaciones que interfieren con los resultados
2. No calentar más de tres horas ni a temperaturas superiores a 80 °C.

3. Para aguas de concentración elevada de nitratos (mayores a 100 mg NO_3^-/L) se recomienda diluir la muestra y repetir el ensayo, multiplicando el resultado por la dilución efectuada.
4. Verificar los valores vigentes en cada localidad.
5. Presencia de turbidez o precipitados en los reactivos es indicador de deterioro. En tal caso no usar.
6. Cuando corresponda, proceder a la eliminación de los reactivos de acuerdo a las Buenas Prácticas Ambientales y las normativas vigentes.

Bibliografía

- Guías para la calidad del agua potable. Organización Mundial de la Salud. Ginebra 1999.
- Standard methods for the examination of the water, waste water and sludge – Anions (group D) – Photometric determination of nitrate using sulfosalicylic (D 29) (modified version of ISO 7890-3:1988)

Curva de calibración para determinar nitratos en aguas residuales

Tabla 7. Datos correspondientes a la curva de calibración para determinar nitratos en aguas residuales

Concentración (mg/L)	Absorbancia
1	0,081
2	0,161
3	0,243
4	0,326
5	0,404
6	0,484
7	0,574
20	1,668

Fuente y elaboración: Autora

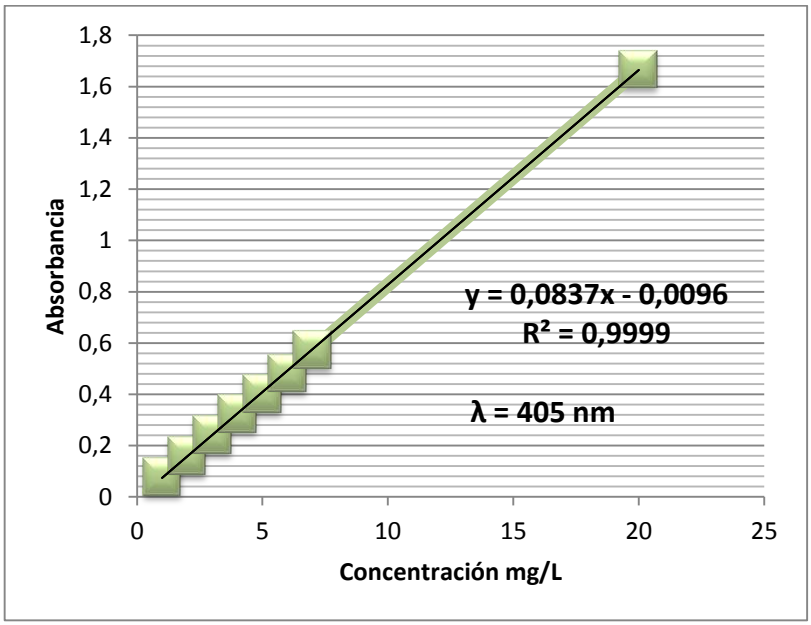

Fig. 2 Curva de calibración para determinar nitratos en aguas residuales

Fuente y elaboración: Autora

Anexo 5: Determinación de sulfatos

Método turbidimétrico cuantitativo

Fundamento del método

En medio ácido los sulfatos en presencia del cloruro de bario forman un precipitado que, estabilizado en suspensión, puede cuantificarse fotométricamente a 580 nm.

Reactivos

a) Disolución de ácido clorhídrico (HCl) 1N: tomar 89,2 mL de HCl (pureza: 36,5%; ρ: 1,12 mg/L) y diluir a 1000 mL con agua destilada.
b) Cloruro de bario ($BaCl_2$) estabilizado 0,5M: pesar 6.107 g de $BaCl_2$ y aforar a 50 mL. (Puede presentar una leve coloración amarillenta sin que ello signifique deterioro).
c) Solución estándar de sulfato (SO_4^{2-}): prepárese una disolución de sulfato sódico (Na_2SO_4) equivalente a 300 mg SO_4^{2-} en 1 L.

Preparación de la curva de calibrado

A partir de la solución patrón, prepárese una serie de soluciones estándar en el rango de 0 a 150 mg SO_4^{2-}/L. Trátese estos estándares del modo como se indica en tabla 9.

Muestra objeto de análisis (agua)

Recolectar el agua en recipiente de polietileno preferentemente SIN USO previo (Nota 1). Refrigerar. Utilizar solamente muestras límpidas.

Procedimiento de ensayo *(Nota 2)*

En tubos de ensayo, agregar:

Tabla 8. Tratamiento de muestras, estándares y blanco en determinación de sulfatos

	Blanco	**Estándar**	**Muestra**
Agua destilada	3 mL	2,7 mL	-
Estándar 300 mg $SO4^{2-}$/L	-	0,3 mL	-
Muestra	-	-	3 mL
Reactivo 1	0,2 mL	0,2 mL	0,2 mL
Mezclar			
Reactivo 2	0,2 mL	0,2 mL	0,2 mL
Rápidamente, mezclar por inversión varias veces. Dejar reposar 15 minutos. Volver a mezclar por inversión. Inmediatamente, leer en turbidímetro o fotómetro a 580 nm (560 – 610 nm) llevando a cero con el blanco			

Fuente: GT Laboratorio S.R.L. Elaboración: Autor

Limitaciones del procedimiento

En caso de soluciones turbias, proceder a filtración por membranas o mediante floculación con $Al(OH)_3$. Si la turbidez es muy pequeña, procesar una muestra reemplazando

el reactivo (b) por agua, restando la lectura obtenida al de la muestra con cloruro de bario y aplicar este valor al cálculo de concentración.

Cálculo *(Nota 2)*

a) Factor colorimétrico: $\frac{\mathbf{30}}{\boldsymbol{Absorbancia\ est\acute{a}ndar}}$

b) Concentración de sulfatos mg/L: $\boldsymbol{factor} \times \boldsymbol{absorbancia\ muestra}$

Valores guía *(Nota 3)*

a) Agua de consumo: menor a 250 mg/L (guías para la calidad de agua potable. OMS. 1999)

b) Agua para consumo animal: menor de 400 mg/L

Notas

1. Evitar contaminaciones que interfieren en los resultados
2. Las reacción es lineal hasta concentraciones de sulfatos de 30 mg/L se debe diluir la muestra y repetir el ensayo. Multiplicar el resultado por la dilución efectuada. Puede realizarse una curva de calibración diluyendo el estándar provisto hasta concentraciones de 100 mg/L, utilizando la curva para el cálculo.
3. Verifique la reglamentación y los valores aceptables para su localidad.
4. Presencia de turbidez o precipitados en los reactivos es indicador de deterioro. En tal caso no usar.
5. Cuando corresponda, proceder a la eliminación de los reactivos de acuerdo a las Buenas Prácticas Ambientales y las normativas vigentes.

Bibliografía

- Guías para la Calidad del Agua Potable. Organización Mundial de la Salud. Ginebra, 1999
- Standard Methods for the examination of Water and Wastewater. 20th Edition

Curva de calibración para determinar sulfatos en aguas residuales

Tabla 9. Datos correspondientes a la curva de calibración para determinar sulfatos en aguas residuales

Concentración (mg/L)	Absorbancia
0	0
30	0,022
60	0,038
90	0,053
120	0,071
150	0,086

Fuente y elaboración: Autora

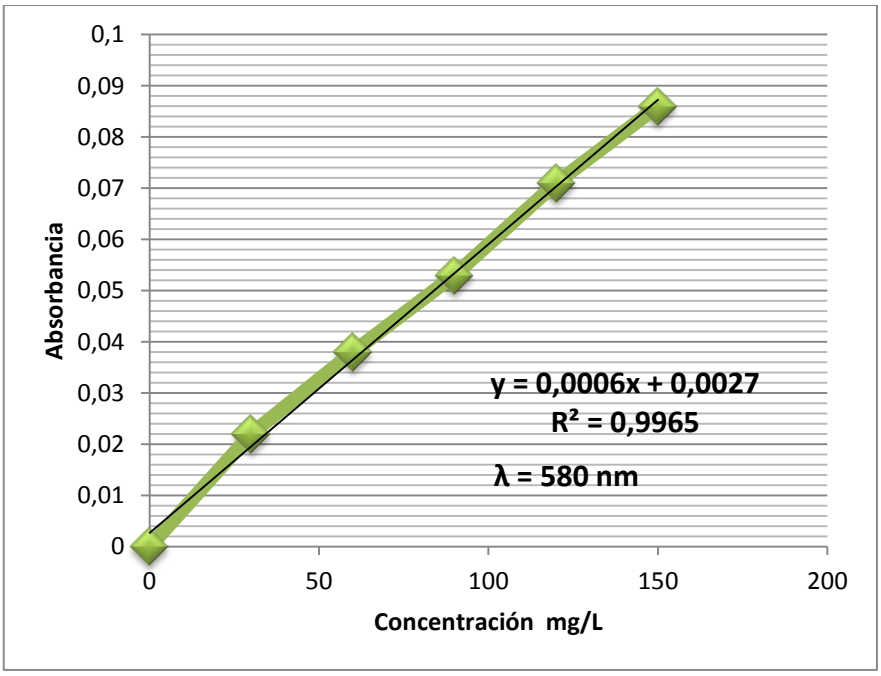

Fig. 3 Curva de calibración para determinar sulfatos en aguas residuales

Fuente y elaboración: Autora

Anexo 6. Determinación de bicarbonatos (Alcalinidad)

Método de Titulación

Fundamentos del método

El principio del análisis volumétrico se basa en el hecho de hacer reaccionar el analito problema (en forma directa o indirecta), con un volumen de un reactivo para originar una reacción (directa o indirecta).Del volumen y concentración del reactivo agregado, se calcula la concentración del analito problema.

Con la aplicación de este método, se busca determinar en una muestra de agua los distintos tipos de alcalinidad: total, a la fenolftaleína, de hidróxidos, de carbonatos y de bicarbonatos.

La alcalinidad de un agua es su capacidad para neutralizar ácidos y es la suma de todas las bases titulables. Por lo general se debe fundamentalmente a su contenido de carbonatos, bicarbonatos e hidróxidos aunque otras sales o bases también contribuyen a la alcalinidad. Su valor puede variar significativamente con el pH del punto final. La muestra se valora con una solución de ácido mineral fuerte hasta pH 8.3 y 4-5. Estos puntos finales determinados visualmente mediante indicadores adecuados, son los puntos de equivalencia seleccionados para la determinación de los tres componentes fundamentales. Con el indicador de fenolftaleína, el pH 8.3 está próximo al punto de equivalencia para las concentraciones de carbonato y dióxido de carbono y representa la valoración de todo el hidróxido y la mitad del carbonato, mientras que el pH inferior (4-5) está próximo al punto de equivalencia para el ión hidrógeno y el bicarbonato y permite determinar la alcalinidad total.

Para este método se requieren dos indicadores de color fenolftaleína y anaranjado de metilo. Estos son ácidos orgánicos débiles, que cambian de color a valores de pH característicos (cambia la disposición espacial de su estructura).

Interferencias

Interfiere el cloro libre y cloro residual que pueda encontrarse en la muestra. Igualmente interfieren todas aquellas sustancias que puedan reducir total o parcialmente los indicadores de color, o aquellas sustancias que puedan reaccionar con ellos.

Instrumental

a) Frasco Erlenmeyer de 250 mL
b) Bureta graduada de 50 mL
c) Probeta graduada de 50 mL
d) Pipetas volumétricas de 10, 25 y 50 mL

e) Luna de reloj
f) Balanza analítica
g) Potenciómetro
h) Plancha de calentamiento

Reactivos

a) Tiosulfato de sodio pentahidratado ($Na_2S_2O_3.5H_2O$) 0.1 N
b) Fenolftaleína
c) Anaranjado de metilo
d) Ácido sulfúrico concentrado
e) Carbonato de sodio anhídrido (Na_2CO_3)
f) Agua destilada

Preparación de reactivos

a) Ácido sulfúrico 0,02 N: Añadir 0,135 mL de H2SO4 en 250 mL de agua destilada.
b) Solución de tiosulfato de sodio 0,1N: Se pesan 2,5 gramos de $Na_2S_2O_3.5H_2O$ en 100 mL de agua destilada.
c) Solución estándar de carbonato de sodio 0,05N (2,5 g/L): se secan alrededor de 5 g de Na_2CO_3 a 250°C durante 4 horas y se enfrían en un desecador por el lapso de 3 horas. De lo cual se pesan 2.5 g se disuelven en agua destilada y se diluye en 1000 mL.

Procedimiento

a) Valoración de la disolución de ácido sulfúrico (H2SO4) 0,02N: llene la bureta hasta la marca 0.0 mL con H2SO4 0,02N. Proceda a titular una muestra de 15 mL de carbonato de sodio (Na2CO3) mezclados con 35 mL de agua destilada. La titulación se realiza hasta que la solución de carbonato de sodio tenga un pH cercano a 5, para lo cual se deberá haber gastado entre 32 y 35 mL de ácido sulfúrico. Indicando con este gasto que la concentración del ácido es cercana a 0,02 N. Finalizada la titulación, coloque una luna de reloj sobre el vaso y lleve a una plancha de calentamiento, dejar ebullir de 3 a 5 minutos para eliminar el CO_2. Dejar enfriar a temperatura ambiente. Enjuague la luna de reloj con agua destilada, vertiendo el agua de enjuague sobre el vaso de la muestra. Nuevamente continúe agregando ácido sulfúrico 0,02N (agite manualmente o con agitador magnético) a la muestra hasta que el valor del pH sea cercano a 3. Anote el volumen gastado.

b) Alcalinidad a la fenolftaleína: se toman 50 mL de muestra se agregan 2 gotas de tiosulfato de sodio (Na_2S2O_3), se agita y se colocan 2 gotas de indicador fenolftaleína. Titúlese con ácido sulfúrico 0,02N, el color de la muestras cambiará de rosado a incoloro. Anote el volumen gastado de ácido sulfúrico. Si el pH de la muestra no es suficiente para colorearla de rosado al añadir el indicador, reportar como cero la alcalinidad a la fenolftaleína.

Alcalinidad total: en la misma muestra ya titulada se agregan 2 gotas de anaranjado de metilo, esta tomará un color amarillo brillante. Luego se procederá a titular con ácido sulfúrico 0,02N, el color de la muestra cambiará de amarillo brillante a anaranjado. Anote el gasto del titulante. Es necesario que la muestra se encuentre a un pH adecuado, con el fin de obtener el cambio de color correspondiente. De tal manera que:

Tabla 10. Zonas de pH y correspondientes alcalinidades

Alcalinidad mg $CaCO_3$ /L	pH punto final	
	Alcalinidad total	Alcalinidad a la fenolftaleína
30	4,9	8,3
150	4,6	8,3
500	4,3	8,3

Fuente: Métodos estándar para la examinación de aguas y aguas residuales.

Elaboración: Autor

Cálculos

a) Normalidad real del ácido sulfúrico (H_2SO_4)

$$N = \frac{A \times B}{53,00 \times C}$$

Dónde:
A = g de Na_2CO_3 pesados en el balón de 1 L
B = mL de solución de Na_2CO_3 tomados para titulación
C = mL de ácido empleados en la titulación

b) Alcalinidad a la fenolftaleína

$$Alcalinidad\ a\ la\ fenolftaleina = \frac{F \times N \times 50000}{mL\ de\ muestra\ utilizada}$$

Dónde:
F= volumen de ácido gastado en la titulación usando como indicador fenolftaleína
N= normalidad del ácido

c) Alcalinidad total

$$Alcalinidad\ Total = \frac{T \times N \times 50000}{mL\ de\ muestra\ utilizada}$$

Dónde:

T= volumen de ácido gastado en la titulación (volumen a la fenolftaleína + volumen del naranja de metilo).

N= normalidad del ácido

Con los resultados de las determinaciones de la alcalinidad total y de la alcalinidad a la fenolftaleína, se puede obtener la clasificación estequiométrica de las tres formas principales de alcalinidad que se encuentran en muchas aguas:

a) Hay alcalinidad de carbonatos (CO_3^{2-}) cuando la alcalinidad a la fenolftaleína no es nula pero es menor que la total
b) Hay alcalinidad de hidróxidos (OH^-) cuando la alcalinidad a la fenolftaleína es mayor de la mitad de la total
c) Hay alcalinidad de bicarbonatos (HCO_3^-) cuando la alcalinidad a la fenolftaleína es menor de la mitad de la total.

Tabla 11. Relaciones de alcalinidad

Resultado de la titulación	Alcalinidad de hidróxidos	Alcalinidad de carbonatos	Alcalinidad de bicarbonatos
F = 0	0	0	T
F < ½ T	0	2F	T – 2F
F = ½ T	0	2F	0
F > ½ T	2 F - T	2(T-F)	0
F = T	T	0	0

Fuente: Métodos estándar para la examinación de aguas y aguas residuales. Elaboración: Autor

Dónde:

F = Alcalinidad a la fenolftaleína **T =** Alcalinidad total

Los resultados se emitirán redondeados a la unidad especificando el indicador empleado:

"La alcalinidad a pH____ = _____ mg $CaCO_3$/L"

Los resultados < 20 mg $CaCO_3$/L sólo deben considerase como indicativos informarse como tal. Si se requiere conocer el valor, debe emplearse el método potenciométrico para baja alcalinidad.

Bibliografía

a) APHA-AWWA-WEF (2005) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21th Edition. New York, 2-27 a 2-29, método 2320.
b) EPA (2007) Part III, 40 CFR, Part 122, 136 et al. Guidelines Establishing Test Procedures for the Analysis of Pollutants Under the Clean Water Act: national

Primary Drinking Water regulations; and National Secondary Drinking Water Regulations; Analysis and Sampling Procedures; Final Rule.

c) ASTM (1995) Standard Test Methods for Acidity or Alkalinity of Water D 1067-92, Philadelphia, 7 páginas.
d) AENOR (1997) Calidad del agua. Medio Ambiente - Tomo 1. Recopilación de Normas UNE. Madrid, 201-212.
e) Manual de Procedimientos para análisis de Agua – Vol 1, Análisis Físicos y Químicos. SUNASS – 1977.
f) Procedimientos simplificados para el análisis de aguas, Manual de laboratorio. OPS–978.
g) Standard Methods for the examination of Water and Wastewater. AWWA–1992

Anexo 7. Determinación de cloruros

Método argentométrico (4500 – Cl^- B)

Discusión general

a) Principio: en una solución neutra o ligeramente alcalina, el cromato potásico puede indicar el punto final de la titulación de cloruros con nitrato de plata. Se precipita cloruro de plata cuantitativamente antes de formarse el cromato de plata rojo.
b) Interferencias: no interfieren las sustancias en las cantidades encontradas normalmente en el agua potable. El bromuro, yoduro y cianuro se registran como las concentraciones equivalentes de cloruro. Los iones sulfuro, tiosulfato y sulfito interfieren, pero se pueden eliminar con un tratamiento con peróxido de hidrógeno. El ortofosfato por encima de 25 mg/L interfiere por precipitar como fosfato de plata. El hierro por encima de 10 mg/L interfiere por enmascarar el punto final.

Instrumental

a) Erlenmeyer de 250 mL
b) Bureta de 50 mL

Reactivos

a) Solución indicadora de cromato de potásico: disuélvase 50 g de K_2CrO_4 en un poco de agua destilada. Añádase solución de $AgNO_3$ hasta que se forme un claro precipitado rojo. Déjese reposar 12 horas, fíltrese y dilúyase a 1L con agua destilada.
b) Titulante de nitrato de plata patrón 0,0141M (0,0141N): disuélvase 2,395 g de $AgNO_3$ en agua destilada y dilúyase a 1000 mL. Estandarice frente a NaCl por el procedimiento descrito más adelante en el apartado 4b (1 mL= 500 µg Cl^-). Consérvese en frasco ámbar.
c) Cloruro de sodio patrón 0,0141M (0,0141N): disuélvase 824 mg de NaCl (secado a 140 °C) en agua destilada y dilúyase a 1000 mL (1mL= 500 µg Cl^-).

   Reactivos especiales para eliminación de interferencias

   - Suspensión de hidróxido de aluminio: disuélvase 125 g de sulfato de alumínico potásico o sulfato alumínico amónico $AlK(SO_4)_2.12H_2O$ o $AlNH_4(SO_4)_2.12H_2O$, en un litro de agua destilada. Caliéntese a 60 °C y añádanse 55 mL de hidróxido de aluminio concentrado (NH_4OH) lentamente y con agitación. Déjese reposar durante una hora, transfiérase a un frasco grande y lávese el precipitado por adiciones sucesivas de agua destilada,

mezclando bien y decantando. Cuando está recién preparada la suspensión ocupa un volumen aproximado de 1L.

- Solución indicadora de fenolftaleína
- Hidróxido sódico, NaOH 1N
- Ácido sulfúrico, H_2SO_4 1N
- Peróxido de hidrógeno, H_2O_2 30 por 100

Procedimiento

a) Preparación de la muestra: utilícese una muestra de 100 mL o una porción adecuada diluida a 100 mL. Si la muestra tiene mucho color añádase 3 mL de suspensión de $Al(OH)_3$, mézclese deje sedimentar y filtre. Si hubiera sulfuro, sulfito o tiosulfato presentes añádase 1 mL de H_2O_2 y agítese durante 1 minuto.

b) Titulación: valórense directamente las muestras con pH entre 7 y 10. Ajústese el pH a 7 y 10 con H_2SO_4 o NaOH, si no estuvieran en esa zona. Añádase un 1 mL de solución indicadora de K_2CrO_4. Titúlese son $AgNO_3$ patrón hasta un punto final amarillo rosado, con un criterio constante relativo al punto final. Estandarice el $AgNO_3$ titulante y establezca el valor del blanco de reactivos por el método de titulación descrito anteriormente. Lo usual es un blanco de 0,2 a 0,3 mL.

Cálculos

$$mg\frac{Cl^-}{L} = \frac{(A-B)x\ N\ x\ 35450}{mL\ muestra}$$

Dónde:

A = mL valoraci{on para la muestra

B = mL valoración para el blanco, y

N = normalidad de $AgNO_3$

mg NaCl/L = (mg Cl^-/L) x (1,65)

Precisión y sesgo

Se analizó en 41 laboratorios por el método argentométrico una muestra sintética compuesta por 241 mg de Cl^- /L, 108 mg Ca/L, 82 mg Mg/L, 3,1 mg K/L, 19,9 mg Na/L, 1,1 mg NO_3 –N/L, 0,25 mg NO_2 –N/L, 259 mg SO_4^{2-}/L y 42,5 mg de alcalinidad total/L (debida al $NaHCO_3$) en agua destilada, con una desviación relativa estándar de 4,2 por 100 y 1,7 por 100 de error relativo.

Bibliografía

a) HAZEN, A. 1889. On the determination of chlorine in water. Amer. Chem. J. 11:409.

b) KOLTHOFF, I.M. & V.A. STENGER. 1947. Volumetric Analysis, 2nd ed. Vol. 2. Interscience Publishers, New York, N.Y., pp. 242–245, 256–258.

Anexo 8: Análisis de suelos y sedimentos: Cationes totales (Métodos Analíticos para Espectroscopia de Absorción Atómica AAS)

Fundamento del método

Los procedimientos de digestión ácida están disponibles para el análisis elemental de suelos y sedimentos. Se utilizan varios reactivos de digestión incluyendo HNO_3 concentrado, agua regia (HNO_3-HCl 1:3v/v), HNO_3-H_2O_2, HCl-HF y HNO_3-$HClO_4$. Todos son fuertes agentes oxidantes, eficientes para la digestión de carbonatos, fosfatos y otros componentes. La muestra que va desde un peso de 0.5 a 5 g se coloca en un vaso de precipitados o matraz de digestión, se añade el reactivo de digestión y la muestra se calienta a una temperatura seleccionada durante un tiempo comprendido entre 30 min y varias horas. (Se utilizan vasos de teflón, la temperatura debe mantenerse por debajo de 200°C). Si $HClO_4$ o H_2O_2 es agregado, la muestra debe ser digerida primero con ácido. Esto se hace para controlar la reacción de digestión. Para la determinación de los elementos presentes en bajas concentraciones, técnicas de extracción con disolventes se pueden combinar con los procedimientos de digestión ácida.

Preparación de la muestra

Calcinar 1.00±0.05 g de muestra de suelo seco en un crisol a una temperatura de 400 °C. Transferir la muestra a un vaso de teflón de 100 mL y añadir unos mL de agua destilada para humedecer la muestra. Se añade 20 mL de HCl y se calienta por 10 min. Una vez culminado ese lapso de tiempo, se adiciona 10 ml de HNO_3, 2ml de $HClO_4$ y nuevamente se calienta para ser llevada a sequedad, estando pendiente de que las muestras no se quemen. A continuación se añade 30 mL de agua destilada y se somete a ebullición por unos minutos. La muestra se enfría y se lleva a un balón de aforo de 100 mL. Se deja sedimentar durante toda la noche.

Análisis

Determinar la concentración de los elementos de interés de acuerdo a las condiciones estándar. Diluir el sobrenadante de la muestra, según sea necesario, con agua destilada para llevar la concentración de los elemento de interés a un determinado rango de concentración.

Curva de calibración

A partir de la solución madre de hierro se prepara una curva de calibración en un rango de concentración de 0-2 mg Fe/L.

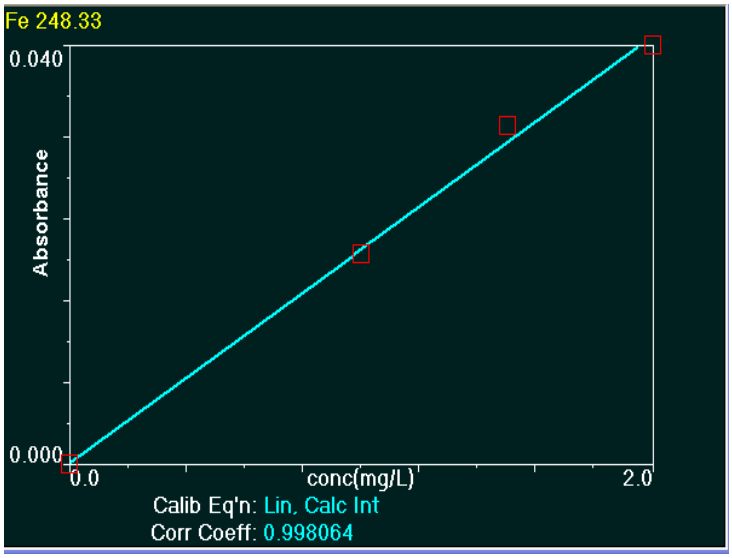

***Fig. 4**. Curva de calibración para determinación de hierro en suelos.*