



UNIVERSIDAD TÉCNICA PARTICULAR DE LOJA
La Universidad Católica de Loja

AREA BIOLÓGICA

TITULACIÓN DE INGENIERO QUÍMICO

**Evaluación experimental a escala laboratorio para la recuperación de
fosfatos en material arcilloso de la formación San Cayetano en la ciudad
de Loja**

TRABAJO DE FIN DE TITULACIÓN

AUTORA: Jiménez Paute, Rocío Cecibel

DIRECTORA: Guaya Caraguay, Diana Elizabeth

LOJA – ECUADOR

2014

APROBACIÓN DEL DIRECTOR DEL TRABAJO DE FIN DE TITULACIÓN

Máster.

Diana Elizabeth Guaya Caraguay

DOCENTE DE LA TITULACIÓN

De mi consideración:

El presente trabajo de fin de titulación: "Evaluación experimental a escala laboratorio para la recuperación de fosfatos en material arcilloso de la formación San Cayetano en la ciudad de Loja" realizado por: Rocío Cecibel Jiménez Paute, ha sido orientado y revisado durante su ejecución, por cuanto se aprueba la presentación del mismo.

Loja, septiembre 2014

f.....

Guaya Caraguay Diana Elizabeth

CI: 1104071467

DECLARACIÓN DE AUTORIA Y CESIÓN DE DERECHOS

Yo, Rocío Cecibel Jiménez Paute declaro ser autora del presente trabajo de fin de titulación: "Evaluación experimental a escala laboratorio para la recuperación de fosfatos en material arcilloso de la formación San Cayetano en 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.....

Rocío Cecibel Jiménez Paute

CI: 1104113939

DEDICATORIA

Dedico este logro a mi familia, en especial a mi madre y mis hermanos, quienes han sido mi apoyo y estímulo durante toda mi carrera universitaria.

Gracias por todo.

AGRADECIMIENTO

Al término de mi carrera universitaria, quiero expresar mi agradecimiento a cada una de las personas que me brindaron su apoyo para la elaboración de este trabajo:

A Dios, por darme la sabiduría, fuerza y salud necesaria para cumplir cabalmente esta etapa de mi vida y encaminarme hacia una nueva.

A mi mami, Beatriz, por apoyarme siempre e impulsarme con sus sabios consejos a conseguir las metas que me he planteado.

A mis hermanos, Paulina y Darío, por brindarme su apoyo desde el inicio de esta aventura. La vida entera estaré agradecida con ustedes, los quiero mucho.

A mi abuelita, Margarita, quien respaldó el inicio de mi formación profesional. Gracias "Mamita Margarita" siempre vivirás en mi corazón.

A mi familia, ustedes, queridos tíos y primos porque de una u otra forma, con su apoyo moral me han incentivado a seguir adelante a lo largo de toda mi vida.

A mi Directora de Tesis MSc. Diana Guaya quien impartió los conocimientos necesarios para el desarrollo mi trabajo y por el tiempo brindado como profesional.

A mi Tribunal de Tesis Ing. Silvio Aguilar e Ing. Diego Nieto, por su atención y tiempo requerido en la revisión de mi trabajo.

A la Universidad Técnica Particular de Loja, y a mis estimados maestros, quienes me han transmitido sus conocimientos a lo largo de mi carrera. Mi gratitud especial con PhD Iuliana Cota, PhD Eduardo Valarezo e Ing. Juan Carlos Romero quienes siempre estuvieron disponibles para despejar mis inquietudes.

A mis amigos y compañeros, en especial a Marcela, Karla y Janeth por los gratos momentos compartidos durante todos estos años.

Gracias a todos.

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
ÍNDICE DE TABLAS	VIII
ÍNDICE DE FIGURAS.....	IX
RESUMEN.....	1
ABSTRACT	2
INTRODUCCIÓN	3
CAPÍTULO 1: MARCO TEÓRICO	5
1.1 Eutrofización de fuentes hídricas.	6
1.2 Situación actual del fósforo.	7
1.3 Fuentes alternativas de fósforo.	8
1.4 Normas para el control de fósforo en cuerpos de agua.	9
1.5 El fósforo en aguas residuales.	10
1.6 Modelos isotérmicos de adsorción.	13
1.7 Modelos cinéticos de adsorción.	14
CAPÍTULO 2: MATERIALES Y MÉTODOS	16
2.1 Material arcilloso adsorbente.	17
2.2 Tratamiento del material adsorbente.....	17
2.3 Optimización de las condiciones de trabajo por lotes.....	17
2.4 Estudios de capacidad de adsorción mediante pruebas por lotes.	18
2.5 Estudio cinético de adsorción de fosfatos mediante pruebas por lotes.....	18
2.6 Estudio con iones competidores mediante pruebas por lotes.....	19
2.7 Análisis químicos.	19
2.8 Estudios de desorción.....	20
2.9 Modificación del material arcilloso.....	21
2.10 Determinación de Fe.....	21
CAPÍTULO 3: RESULTADOS Y DISCUSIONES	22
3.1 Caracterización del material arcilloso P9-M2.	23

3.2 Optimización de variables de trabajo.	23
3.3 Estudios de capacidad de adsorción.....	27
3.4 Estudios cinéticos de adsorción de fosfatos.....	29
3.5 Estudio con aniones competidores.	31
3.6 Estudios de desorción.....	33
3.7 Modificación del material arcilloso.....	34
CONCLUSIONES.....	37
RECOMENDACIONES.....	38
BIBLIOGRAFÍA.....	39
ANEXOS	46

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Diseño factorial 2 ² para la optimización de las variables (pH y concentración de P9-M2) en un sistema por lotes para la remoción de fosfatos a partir de solución de fosfato.	17
Tabla 2. Número de tratamientos para la optimización de las variables (pH y concentración de P9-M2 en un sistema por lotes para la remoción de fosfatos a partir de solución de fosfato.....	18
Tabla 3. Concentración de los iones evaluados en las disoluciones.....	19
Tabla 4. Características físicas, químicas y mineralógicas de material P9-M2	23
Tabla 5. Resultados del diseño factorial 2 ² para optimización de variables (pH y dosificación de material P9-M2)	24
Tabla 6. Análisis de varianza para capacidad de adsorción (Q _e) de material arcilloso	24
Tabla 7. Parámetros de las isotermas de Langmuir y Freundlich	28
Tabla 8. Comparación de capacidad adsorbente de fosfatos de material P9-M2 con otros adsorbentes de bajo costo.....	29
Tabla 9. Constantes y coeficientes de correlación (R ²) de los modelos cinéticos evaluados.....	30
Tabla 10. Efecto de la interacción iónica en la adsorción de fosfatos sobre el material P9-M2.	32
Tabla 11. Concentración de hierro en P9-M2 natural y modificadas	34
Tabla 12. Constantes y coeficientes de correlación de Langmuir y Freundlich para adsorción de fosfatos de P9-M2 natural y modificado.	36
Tabla 13. Datos correspondientes a la curva de calibración para determinar fosfatos	49
Tabla 14. Datos correspondientes a la curva de calibración para determinar nitratos.....	50
Tabla 15. Tratamiento de muestras, estándares y blanco en determinación de nitratos	51
Tabla 16. Datos correspondientes a la curva de calibración para determinar sulfatos	53
Tabla 17. Tratamiento de muestras, estándares y blanco en determinación de sulfatos	54
Tabla 18. Zonas de pH y correspondientes alcalinidades	60
Tabla 19. Relaciones de alcalinidad	61

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Efectos influyentes en capacidad de adsorción (Q_e mg-P/g) de material P9-M2. .	25
Figura 2. Capacidad de adsorción de fosfatos por material P9-M2 en función de pH.....	25
Figura 3. Composición fraccional de especies fosfato en solución a diferentes valores de pH.....	26
Figura 4. Efecto de la dosificación de material P9-M2 sobre la capacidad de adsorción de fosfatos.....	27
Figura 5. Isotermas de Langmuir y Freundlich para material P9-M2	28
Figura 6. Cinética de la adsorción de fosfato sobre el material P9-M2 (condiciones: 100 mg-P/L; velocidad: 500 rpm; T: 16 ± 2 °C; pH: 6; dosis P9-M2: 0.2 g/L).....	29
Figura 7. Ajuste de datos experimentales para los modelos cinéticos de: a) Pseudo-primer orden, b) Pseudo-segundo orden, c) Elovich y d) Difusión Intraparticular.	31
Figura 8. Eficiencia del proceso de desorción en función del pH.....	33
Figura 9. Capacidad de adsorción de material natural y modificado en función de las concentraciones en equilibrio (C_o de fosfatos= 10-2000 mg/L; V=50 mL; dosificación=0.2g/L; pH=6; T= 16 ± 2 °C).....	35
Figura 10. Curva de calibración para determinar fosfatos	49
Figura 11. Curva de calibración para determinar nitratos	51
Figura 12. Curva de calibración para determinar sulfatos	53
Figura 13. Curva de calibración para determinación de hierro en suelos.	63
Figura 14. Estructura típica de montmorillonita	64

RESUMEN

En la presente investigación, un material arcilloso proveniente del sector Amable María de la ciudad de Loja se evaluó en la remoción de fosfatos a partir de soluciones acuosas.

La capacidad máxima de adsorción para el material arcilloso fue 16.3 mg-P/g. Además, los estudios de adsorción en el equilibrio determinaron adsorción heterogénea según el modelo isotérmico de Freundlich.

Los ensayos cinéticos revelaron que la adsorción de fosfatos es rápida, alcanzando el equilibrio en 10 min. Los modelos cinéticos de pseudo-segundo orden y Elovich describieron el proceso como quimisorción.

Además, la selectividad del adsorbente hacia aniones fosfato en presencia de aniones competidores decreció en el siguiente orden: $\text{NO}_3^- > \text{HCO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$.

Por otra parte, se recuperó el 47.3% de fosfato adsorbido empleando una solución acuosa con pH 6, lo cual promueve su potencial uso como fertilizante.

Adicionalmente se aplicó un proceso de modificación con sales de hierro al material arcilloso. Lo cual aumentó su capacidad de adsorción de fosfatos en un 100% alcanzando un valor de 32.8 mg-P/g.

Palabras clave: arcilla, adsorción de fosfato, fertilizante, fosfato

ABSTRACT

This study is about a clay material from Amable Maria (Loja, Ecuador). It was evaluated for the phosphate from aqueous solutions.

The maximum adsorption capacity for the clay material was 16.3 mg-P/g. Furthermore, the adsorption equilibrium studies were well described by the Freundlich isotherm model.

Kinetic assays showed a quickly phosphate adsorption since the equilibrium is reached within in 10 min. The pseudo-second order and Elovich kinetic models described a chemisorption process.

The selectivity adsorbent in the presence of competing anions decreases in the order: $\text{NO}_3^- > \text{HCO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$.

It was recovered the 47.3% phosphate adsorbed using an aqueous solution at pH 6, which promotes its potential use as a fertilizer.

Additionally, a modification process was applied with iron salts to the clay. It was reached the 100% of increasing of adsorption capacity until 32.8 mg-P /g.

Keywords: clay, phosphate uptake, fertilizer, phosphate

INTRODUCCIÓN

El presente trabajo de investigación realizado en los laboratorios de Ingeniería de Procesos de la Universidad Técnica Particular de Loja, tuvo como objetivo principal evaluar un material arcilloso del afloramiento Amable María perteneciente a la formación geológica San Cayetano, para su aplicación en la recuperación de fosfatos.

De esta manera este documento se ha dividido en varios capítulos en los cuales se exponen los temas relacionados con el estudio. Así, en el primer capítulo se describe el marco teórico en relación con el tema de investigación. Para lo cual primeramente se define el fenómeno de eutrofización, sus causas y los efectos que origina en los cuerpos de agua. Por otra parte se expone la situación del actual manejo de las fuentes disponibles de fósforo, así como las consecuencias de su extracción a gran escala. Además, se especifican fuentes alternativas de este elemento ante una posible escasez a futuro. De igual forma se detalla el estado del arte en torno a tecnologías actualmente empleadas en la recuperación de fosfatos a partir de aguas residuales, puesto que constituyen una potencial fuente de éstos nutrientes. A la vez, se relaciona las normativas americanas y europeas que regulan la concentración de fosfatos para efluentes que desembocan en fuentes hídricas. En último lugar, se presenta una breve revisión de modelos matemáticos que son usados para describir los procesos implicados en los estudios de adsorción.

En el capítulo 2, se expone los materiales y métodos utilizados para el desarrollo del trabajo experimental en laboratorio, los cuales permitieron evaluar la capacidad y cinética de recuperación de fosfatos del material natural mediante pruebas por lotes. Así también, en cuanto al estudio de la selectividad de dicho material hacia fosfatos en presencia de aniones competidores comúnmente existentes en aguas residuales. Se ejecutaron también estudios de desorción con la finalidad de valorar el uso de este material como material fertilizante. Posteriormente, se realizó un proceso de modificación del material arcilloso con una sal de hierro con la finalidad de incrementar su capacidad adsorbente de fosfatos.

El capítulo 3, recoge los resultados surgidos de cada una de las pruebas experimentales. Luego de lo cual se efectuó un análisis y discusión comparativa con respecto a literatura consultada.

A continuación, se presentan las principales conclusiones de la investigación con el afán de evidenciar el cumplimiento de los objetivos planteados.

Finalmente, se exponen las recomendaciones que han surgido con la intención de aportar sugerencias para investigaciones futuras en este mismo ámbito.

Justificación

Hoy en día, reducir la concentración de contaminantes en los efluentes que ingresan a los ecosistemas acuáticos, es fundamental para los programas de manejo ambiental a nivel mundial. Tal es el caso de los fosfatos, que a elevados niveles de concentración son una potencial causa de eutrofización.

Por otra parte, el reciclaje de fósforo se ha convertido en una verdadera necesidad ante la escasez de fuentes naturales a corto plazo, debido a la gran demanda de fertilizantes. De tal manera, los estudios se han centrado en la recuperación y reciclaje de este nutriente, principalmente desde aguas residuales, usando materiales de bajo costo.

Por lo tanto, el propósito del presente trabajo es evaluar la posibilidad de emplear un material natural de la localidad y nuevas tecnologías, en la recuperación y reciclaje de fosfatos a partir de soluciones acuosas. Así también, se pretende generar una posible aplicación en el sector agrícola de los subproductos formados en este proceso.

Objetivo general

Evaluar experimentalmente la recuperación de fosfatos en un material arcilloso de la formación San Cayetano en la ciudad de Loja.

Objetivos específicos

- Evaluar la capacidad de remoción de fosfatos mediante pruebas de laboratorio por lotes.
- Determinar la cinética de remoción de fosfatos en el material natural estudiado mediante pruebas por lotes.
- Evaluar la selectividad del material hacia fosfatos, frente a iones competidores: nitrato, cloruro, sulfato y bicarbonato a través de pruebas por lotes.
- Valorar la capacidad de desorción de fosfatos por parte del material arcilloso a diferentes valores de pH.
- Modificar químicamente el material arcilloso y valorar su capacidad de adsorción de fosfatos.

Hipótesis de trabajo

- El pH y la cantidad de mineral no influyen en la recuperación de fosfatos en equilibrio.

CAPÍTULO 1: MARCO TEÓRICO

1.1 Eutrofización de fuentes hídricas.

El fenómeno de eutrofización es un proceso natural de la evolución del ecosistema acuático, que dura millones de años y culmina con la desaparición de la fuente hídrica debido a la generación de sedimentos. Además, dicha transformación puede verse acelerada a causa de la contaminación antropogénica de los cuerpos de agua.¹

En la actualidad la eutrofización es uno de los principales problemas de los ecosistemas de agua dulce, caracterizado por una elevada concentración de nutrientes, principalmente nitrógeno en forma de amonio (N-NH_4^+) y fósforo como fosfatos (PO_4^{3-}).^{2,3} En los Estados Unidos, por ejemplo, la eutrofización ocupa el 50% de sus lagos y 60% de sus ríos.⁴ En Ecuador son escasos los estudios realizados al respecto, no obstante un informe sobre gestión de agua reveló que, la mayoría de los ríos cercanos a las áreas urbanas presentan niveles elevados de nitrógeno y fósforo.⁵

1.1.1 Causas de la eutrofización: Rol del fósforo y nitrógeno.

Dado que el fósforo y nitrógeno son responsables directos del crecimiento de algas y plantas acuáticas, el principal motivo de eutrofización es una excesiva concentración de estos nutrientes. Lamentablemente en las últimas décadas las concentraciones de fósforo y nitrógeno en los cuerpos de agua casi se han duplicado; siendo los ríos la principal vía de acceso de éstos elementos. Con frecuencia el nitrógeno es más móvil que el fósforo ya que puede evaporarse al aire o lavarse a través del suelo; mientras que el fósforo es absorbido con facilidad por las partículas del suelo y arrastrado por las aguas de escorrentías superficiales.⁶

El aporte de fósforo y nitrógeno a los cuerpos de agua usualmente se realiza a través de: los vertidos ganaderos y agrícolas, que aportan fertilizantes y desechos orgánicos; y los efluentes de las aguas residuales domésticas e industriales, que llevan detergentes y residuos humanos.^{7, 8}

Si bien, tanto el nitrógeno y el fósforo contribuyen a la eutrofización, la clasificación del estado trófico (grado de enriquecimiento de nutrientes) se basa en aquel que representa una limitación. En la mayor parte de los casos, el factor de limitación es el fósforo.

Adicionalmente es importante señalar que el fósforo en el agua se encuentra normalmente en forma de fósforo orgánico, ortofosfato, y polifosfato; siendo los ortofosfatos la forma disponible para el crecimiento de algas. Mientras que, el nitrógeno habitualmente se encuentra en forma de nitrito, nitrato, amonio y como nitrógeno orgánico.⁹

1.1.2 Efectos de la eutrofización en el agua.

En los sistemas acuáticos eutrofizados se produce la alteración del entorno y de la diversidad biológica, generando un aumento de algas y plantas acuáticas. La propagación de estos organismos provoca turbiedad, que impide que la luz penetre hasta regiones profundas del ecosistema hídrico. Los efectos directos son la imposibilidad de llevar a cabo la fotosíntesis en lugares cada vez menos profundos y por lo tanto, disminución en la producción de oxígeno libre; paralelamente aumenta la actividad metabólica consumidora de oxígeno de los organismos descomponedores, que empiezan a recibir excedentes de materia orgánica generados en la superficie.^{10,11,12}

Por consiguiente, el fondo del medio acuático se va tornando de forma gradual en un ambiente anaerobio, haciendo poco factible la vida de la mayoría de las especies que forman dicho ecosistema.¹³

1.2 Situación actual del fósforo.

El fósforo forma la base de gran número de compuestos, de los cuales los más importantes son los fosfatos. En todas las formas de vida, los fosfatos desempeñan un papel esencial. Los ácidos nucleicos, que entre otras cosas forman el material hereditario, son fosfatos, así como cierto número de coenzimas. Sin embargo la proporción de este elemento en la materia viva es relativamente pequeña.¹⁴

Si bien, el fósforo es considerado como uno de los elementos químicos más abundantes en la superficie terrestre, no se encuentra en estado nativo, siempre forma parte de rocas fosfatadas principalmente como ión ortofosfato (PO_4^{3-}). Se estima que en la naturaleza existen alrededor de doscientos minerales que contienen fósforo, uno de ellos es la apatita [$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3$]. Inclusive se han localizado pequeñas cantidades de fosfina (PH_3) en la atmósfera, sedimentos acuáticos y en suelos.^{15,16}

En el ecosistema las rocas fosfóricas a medida que van erosionando, liberan compuestos fosfatados hacia el suelo y el agua.¹⁷ Sin embargo los suelos fuente de fósforo para las plantas, con frecuencia contienen cantidades mínimas en una forma fácilmente asimilable. Así pues, los agricultores con el propósito de elevar la producción de sus cultivos, emplean fertilizantes artificiales ricos en fósforo preparados a partir de roca fosfórica.¹⁸

La necesidad de elaborar fertilizantes usando dicho mineral como materia prima es básicamente por su insolubilidad, que le impide ser aprovechado directamente por los vegetales, por lo tanto, debe ser sometido a tratamientos que permitan obtener el ansiado fósforo.¹⁹ Hoy en día, la industria ha desarrollado técnicas para procesar desde rocas

fosfatadas, fertilizantes complejos y más concentrados, así como detergentes y alimentos para animales. Se estima que aproximadamente el 90% del mineral extraído de yacimientos, es utilizado en la elaboración de fertilizantes; mientras que el 10% restante es destinado a la producción de piensos y detergentes.²⁰

Cabe recalcar que en las últimas décadas el crecimiento de la población y el consiguiente aumento de la producción de alimentos, han provocado la gran demanda de fertilizantes industriales.²¹ Cerca de 18 millones de toneladas métricas de rocas fosfatadas, son destinados cada año a la fabricación de fertilizantes. Por ende, se prevé que para el año 2050 las reservas de fósforo económicamente viables se agoten.²² Además, a este hecho se incluye la distribución geográfica de las fuentes de fosfatos, puesto que los yacimientos de buena calidad son muy limitados por su ubicación; aproximadamente el 70% de roca fosfórica está concentrada en China y en Marruecos.²³

Por lo tanto, es de vital importancia tomar conciencia de la verdadera trascendencia que el fósforo tiene en el desarrollo de la humanidad. Los esfuerzos deben ir encaminados básicamente al uso responsable de fertilizantes, y al reciclaje de fósforo desde aguas residuales, puesto que, como se mencionó anteriormente en exceso dicho nutriente causa eutrofización.

1.3 Fuentes alternativas de fósforo.

En los últimos años varios han sido los esfuerzos a nivel tecnológico encaminados a la búsqueda de nuevas alternativas para la obtención de dicho elemento.

Así tras previa caracterización se ha determinado que la orina humana posee un alto contenido de nutrientes (fósforo 0.8 g/L, nitrógeno 3.0 g/L, potasio 1.3 g/L) esenciales para el crecimiento de las plantas. Por lo tanto este líquido orgánico, después de un tratamiento y aplicado en concentraciones establecidas, permite la obtención de cultivos sanos a bajo costo.^{24,25} De igual forma se han experimentado con otras fuentes orgánicas tales como: líquido de estiércol y té de compost, cuyos resultados develan que estos fluidos presentan la mayoría de los elementos básicos para la producción de hortalizas.²⁶

A la vez, vale la pena recalcar la recuperación de fósforo realizada a partir de lactosuero ácido proveniente de la elaboración de queso, puesto que al caracterizar este subproducto se determinó que el contenido de fosfatos era de 20.8 g/dL. Dicho proceso se ha llevado a cabo mediante electrocoagulación consiguiéndose una remoción de hasta el 87% de fosfatos.²⁷

Además varias investigaciones han focalizado su atención en la recuperación de fósforo contenido en lodos incinerados de Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (EDAR), puesto que estos residuos están catalogados como fuentes potenciales de fósforo debido a la elevada concentración de este nutriente (aproximadamente 8% en peso). El procedimiento usualmente se lleva a cabo mediante extracción ácida.^{28,29}

Del mismo modo, uno de los procesos más estudiados es la recuperación de fósforo en forma de fosfato de magnesio y amonio hexahidratado también conocido como estruvita ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). La estruvita precipita espontáneamente en aguas residuales, donde altas concentraciones de fósforo soluble y amonio están presentes. Condiciones adicionales tales como baja concentración de sólidos suspendidos y pH por encima de 7.5 son necesarias para llevar a cabo este proceso. Además, es importante señalar que normalmente las aguas residuales son deficientes en magnesio, por ende, es necesario agregar suplementos de dicho elemento para obtener estruvita.³⁰

La importancia de obtener estruvita radica en su uso como fertilizante, puesto que goza de grandes ventajas como: el aporte conjunto de nitrógeno y fósforo; su lenta disolución en el terreno, lo cual confiere una considerable reducción de la contaminación por nitratos y fosfatos provocada por la infiltración de los retornos de riego en los acuíferos; y su bajo contenido en metales pesados en comparación con las rocas fosfáticas.³¹

1.4 Normas para el control de fósforo en cuerpos de agua.

Con el fin de proteger la vida acuática de efectos agudos y crónicos, debido al enriquecimiento excesivo de nutrientes, la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (US-EPA) ha establecido niveles máximos de contaminación por fósforo en los cuerpos de agua. De esta manera, la concentración de dicho nutriente en las descargas residuales que desembocan en lagos y embalses no debe ser superior a 0.05 mg/L, y dentro de lagos y embalses el límite es de 0.025 mg/L.³² En ríos y arroyos los valores deben ser menores a 0.02 mg/L³³; mientras que en aguas marinas costeras y estuarios la concentración debe ser menor a 2.0 mg/L.³⁴

Asimismo, la Directiva Europea 91/271/CEE en vista del peligro potencial que asecha a las aguas superficiales, ha especificado valores límite para el vertido de compuestos de fosfato a las aguas receptoras. En función del tamaño de la Estación Depuradora de Aguas Residuales, estos valores son 2.0 mg/L o 1.0 mg/L de fósforo total.

1.5 El fósforo en aguas residuales.

Hoy en día, se considera que la concentración media en la entrada de una depuradora municipal puede ser próximo a 9.0 mg/L de fósforo total.³⁵ Por lo tanto, los procesos de depuración de aguas residuales se encaminan en la reducción de dicho nutriente, con la finalidad de satisfacer estándares establecidos. Usualmente existen dos procedimientos para llevar esto a cabo: precipitación química y tratamientos biológicos. En la práctica es habitual combinar los dos procesos, con la intención de conseguir mejores resultados.

1.5.1 Tratamientos químicos.

La remoción química de fosfatos es uno de los métodos más utilizados en el tratamiento de aguas residuales. A través de éste método se puede eliminar el 95% de fosfatos, consiguiendo concentraciones menores a 1.0 mg/L de fósforo total.³⁶ El proceso consiste en añadir sales metálicas, las cuales reaccionarán con los fosfatos solubles para formar precipitados. Las sales de hierro, aluminio, y calcio son los reactivos más utilizados en esta técnica. La precipitación de hidroxiapatita $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ añadiendo cal (CaOH_2) es una técnica muy habitual. Sin embargo, la eficiencia del procedimiento se ve afectada principalmente por la precipitación de carbonato de calcio en ciertos intervalos de pH.^{37,38} Además, la gran generación de lodos y costos de los reactivos constituyen importantes desventajas de este proceso.

1.5.2 Tratamientos biológicos.

El grupo de microorganismos responsables de eliminar fósforo en aguas residuales, son conocidos como organismos acumuladores de polifosfatos (PAO); estos toman sustratos fácilmente biodegradables y los almacenan como polihidroxialcanoatos (PHA). La energía requerida para este proceso anaeróbico se deriva de la hidrólisis de los polifosfatos acumulados. En la etapa aeróbica posterior, los microorganismos utilizan PHA para generar energía para el crecimiento y la absorción de fósforo.³⁹ Durante el proceso pueden presentarse problemas operacionales y disminución de la eficiencia por precipitación de sales en biodigestores.

1.5.3 Nuevas tecnologías para la remoción de fósforo.

La implementación de nuevas tecnologías, que reducen la concentración de fósforo en aguas residuales, hoy en día, ocupa la atención de varios investigadores puesto que, los métodos convencionales en plantas depuradoras, habitualmente reducen solo 30% de la concentración total de fosfatos.⁴⁰

Así, se estima que en un efluente de una planta depuradora, aproximadamente el 3% del total de sólidos suspendidos son fosfatos. Por tal razón, algunas plantas de tratamiento de aguas residuales emplean filtros de arena, así como tecnología de membranas (bioreactores de membrana y membranas de filtración terciaria) para eliminar dichos compuestos. Se han reportado concentraciones menores a 1 mg/L de fósforo total en efluentes filtrados con membranas.⁴¹ Sin embargo, la tecnología de membranas ha tenido una implementación limitada debido al costo elevado de los equipos.

1.5.3.1 Remoción por intercambio iónico.

Materiales sintéticos como las resinas de intercambio iónico, han sido reportados como un medio eficaz para el tratamiento terciario de aguas residuales. Fundamentalmente, los estudios se han centrado en la evaluación del efecto que tiene la presencia de iones competidores, la velocidad del flujo de alimentación, pH y concentración de fósforo en el proceso de remoción.^{42,43,44} El funcionamiento de estos materiales se basa en la utilización de una matriz polimérica de enlace cruzado. Los grupos funcionales cargados se adhieren a la matriz a través de enlaces covalentes que pueden clasificarse en: ácidos fuertes, ácidos débiles, bases fuertes y bases débiles.⁴⁵ Su desventaja radica en el costo elevado de estos materiales.

1.5.3.2 Remoción en sistemas de humedales artificiales.

El uso de humedales artificiales en el tratamiento terciario de aguas residuales, es hoy en día una popular alternativa, ya que simulan la capacidad depuradora de un humedal natural, y los costos de implementación son bajos.⁴⁶ El sistema consiste en el desarrollo de un cultivo de plantas acuáticas enraizadas en un lecho granular o sustrato impermeabilizado. La remoción de fosfatos aplicando esta técnica, es consecuencia de la adsorción y reacciones de precipitación con Al, Fe, Ca y materiales arcillosos en la matriz del medio granular.⁹

Así pues, se han llevado a cabo numerosas investigaciones a escala laboratorio para mejorar este tipo de tecnología. Por ejemplo, con el propósito de definir los parámetros de diseño en la construcción de un humedal artificial, se ha investigado la remoción de fósforo desde aguas residuales secundarias en columnas verticales de flujo ascendente empacadas con wollastonita. Culminadas las pruebas se observó una remoción de fósforo superior al 80%, y se estableció que el tiempo de residencia es un factor importante para la optimización del proceso.⁴⁷

Por otra parte, con el objetivo de optimizar el proceso en estos sistemas, ha sido evaluada la eliminación de fosfatos en reactores biológicos empacados, los cuales simulaban un

humedal artificial. La remoción promedio en dichos reactores ha sido de 93%.⁴⁸ Igualmente se han conseguido concentraciones de hasta 0.01 mg/L de fósforo total en aguas residuales urbanas, utilizando co-tratamientos con humedales artificiales.⁴⁹

1.5.3.3 Remoción por adsorción empleando arcillas.

Dado que la adsorción es uno de los métodos más efectivos y económicos para la remoción de fosfatos, una amplia cantidad de trabajos se han llevado a cabo para evaluar diversos materiales de bajo costo tales como zeolitas, residuos industriales (cenizas volantes, escorias de acero) y arcillas.⁵⁰⁻⁵⁶

Las arcillas son minerales naturales, constituidos principalmente por filosilicatos, que se distribuyen ampliamente en el medio ambiente. La importancia de estos minerales radica principalmente en sus propiedades físico-químicas, las cuales se derivan de su estructura, composición química, capacidad de intercambio catiónico y gran área superficial.⁵⁷ Dentro del grupo de arcillas las más importantes son las esmectitas, illitas y caolinitas, las cuales han sido ampliamente usadas en aplicaciones medioambientales como adsorbentes de bajo costo en la eliminación de contaminantes presentes en el agua.⁵⁸

Por lo expuesto, en la actualidad el uso de estos materiales de fácil acceso, ha llamado la atención de los investigadores.⁵² Los estudios se han enfocado en mejorar su capacidad de remoción. Para ello, se han llevado a cabo pruebas a escala piloto utilizando reactores de lecho fluidizado con una mezcla de arcilla y cal. Los resultados obtenidos llevaron a la conclusión de que, este tipo de sistemas gozan de alta eficiencia para la remoción de fosfatos a pH alcalinos. Además, esta técnica se probó con aguas residuales primarias, cuyos resultados develaron la eliminación del 100% de fosfatos.⁵⁹

De igual manera, se ha evaluado la aplicación en la remoción de fosfatos de arcillas modificadas a base de montmorillonita. Los resultados permitieron llegar a la conclusión, de que el tamaño de las partículas del material adsorbente influye en la cinética del proceso y la capacidad de remoción.⁶⁰

Además, vale la pena recalcar que minerales arcillosos también se han empleado exitosamente en la adsorción de otros contaminantes del agua. Tal es el caso de la adsorción de arsenato sobre montmorillonita modificada con nitrato de hierro (FeNO_3)₃, puesto que el Fe(III) crea sitios favorables para la adsorción de dicho anión.⁶¹ Resultados prometedores se han obtenido a escala laboratorio en la remoción de surfactantes aniónicos empleando una bentonita modificada por vía ácida e intercambio catiónico con sales de amonio.⁶²

1.6 Modelos isotérmicos de adsorción.

Las curvas que relacionan la cantidad de adsorbato sobre un sólido y la concentración de la solución en equilibrio, se denominan isotermas de adsorción. Habitualmente, los datos de adsorción son analizados por modelos isotérmicos con el propósito de establecer la capacidad máxima de adsorción de un material, siendo los más utilizados los modelos impuestos por Langmuir y Freundlich.⁶³

1.6.1 Isoterma de Langmuir.

Esta isoterma asume que la superficie de adsorción es homogénea formada por una monocapa de moléculas adsorbidas, en posiciones fijas y sin interacciones laterales entre ellas.⁶⁴ La isoterma de Langmuir viene dada por la siguiente Ec. (1):

$$Q_e = \frac{K_L Q_m C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{Ec.1})$$

Donde

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

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

K_L : constante de equilibrio (L/mg)

Q_m : cantidad máxima que puede ser adsorbida (mg/g)

La forma lineal de la Ec. (1) puede ser escrita como la Ec. (2), para determinar los parámetros Q_m y K_L :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_m} + \frac{1}{K_L Q_m} \quad (\text{Ec.2})$$

1.6.2 Isoterma de Freundlich.

El modelo de Freundlich de carácter empírico, tiene en cuenta la heterogeneidad de la superficie del adsorbente, y asume que existe interacción entre las moléculas adsorbidas.⁶⁵ Se expresa de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{Ec.3})$$

Donde

K_F : constante en equilibrio de Freundlich (mg g^{-1}) ($\text{g}\cdot\text{L}$)^{-1/n}

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

La forma lineal de la Ec. (3) puede ser escrita como la Ec. (4), para obtener los parámetros K_F y n .

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{Ec.4})$$

1.7 Modelos cinéticos de adsorción.

Los mecanismos de control que tienen lugar en materiales adsorbentes, tales como transferencia de masa y reacción química, normalmente se evalúan con los modelos matemáticos descritos a continuación.^{66,67}

1.7.1 Modelo de Pseudo Primer Orden.

La expresión matemática se basa en la suposición de que a cada molécula del adsorbato se le asigna un sitio de adsorción del material adsorbente, lo cual en términos de velocidad de reacción se expresa como:

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1(Q_e - Q_t) \quad (\text{Ec.5})$$

Donde

Q_t : cantidad adsorbida por unidad de masa de adsorbente (mg/g)

Q_e : cantidad de adsorbato removido en equilibrio (mg/g)

k_1 : constante cinética de primer orden (min^{-1})

Integrando la Ec. (5) y aplicando como condiciones de contorno a $t=0$, $Q_t=0$ y $t=t$ $Q_t=Q_t$, se obtiene la Ec. (6):

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (\text{Ec.6})$$

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

1.7.2 Modelo de Pseudo Segundo Orden.

En este modelo se supone que el adsorbato se adsorbe en los sitios activos del adsorbente. La ecuación de velocidad se expresa como:

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (\text{Ec.7})$$

Integrando la Ec. (7) y manteniendo constantes las condiciones de contorno detalladas en el modelo anterior, se obtiene la Ec. (8):

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (\text{Ec.8})$$

Donde k_2 es la constante cinética de segundo orden $[g/(mg \cdot min)]$. Los parámetros Q_e y k_2 pueden ser obtenidos desde el análisis de regresión lineal de (t/Q_t) en función del tiempo.

1.7.3 Modelo de Elovich.

Este modelo aplicado a procesos de quimisorción, supone que los sitios del adsorbente son heterogéneos y por lo cual exhiben diferentes energías de activación, basándose en un mecanismo de reacción de segundo orden para un proceso de reacción heterogénea. La expresión que rige el comportamiento de este modelo es la siguiente:

$$\frac{dQ_t}{dt} = \alpha e^{-\beta Q_t} \quad (\text{Ec.9})$$

Integrando la Ec. (9) y manteniendo constantes las condiciones descritas para el modelo de Pseudo Primer Orden, se obtiene la Ec. (10):

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (\text{Ec.10})$$

Donde los parámetros α y β pueden ser obtenidos desde el análisis de regresión lineal de Q_t en función de $\ln(t)$.

1.7.4 Modelo de Difusión Intraparticular.

La hipótesis sobre el mecanismo de difusión intraparticular en el interior de los poros del material adsorbente, está basada en el transporte de soluto a través de la estructura interna de los poros de adsorbente y la difusión en el sólido, lo cual conlleva a que el adsorbente posea una estructura porosa homogénea. La Ecu. (11) representa este modelo cinético:

$$Q_t = k_i t^{1/2} \quad (\text{Ec.11})$$

Donde k_i ($mg/g \cdot min^{1/2}$) es la constante de velocidad de difusión. Este parámetro puede ser obtenido a través del análisis de regresión lineal de Q_t en función de $t^{1/2}$.

CAPÍTULO 2: MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Material arcilloso adsorbente.

El material arcilloso utilizado en la presente investigación fue extraído del sector norte de la Cuenca Sedimentaria Miocénica de Loja, específicamente del afloramiento Amable María (698952E; 9563580N; 2126 msnm) perteneciente a la formación geológica San Cayetano. La caracterización físico-mecánica y química del adsorbente codificado como P9-M2, fue ejecutada por el Departamento de Geología y Minas e Ingeniería Civil de la Universidad Técnica Particular de Loja, con la colaboración del Laboratorio de Ensayos Metrológicos y de Materiales (LEMAT) y el Laboratorio de Fuentes Renovables de Energía de la Escuela Politécnica del Litoral, además del Departamento de Control de Calidad de Cemento Nacional Chimborazo.

2.2 Tratamiento del material adsorbente.

El material arcilloso fue tamizado por vía seca y húmeda por medio de tamices ASTM N°223 (0.063 mm). Posterior a ello, la muestra fue secada en una estufa a 100°C, y finalmente pulverizada.

2.3 Optimización de las condiciones de trabajo por lotes.

Se estableció un diseño experimental factorial 2^2 (Tabla 1) con el propósito de optimizar el pH y la concentración de material arcilloso (P9-M2). En Tabla 2, se expone las combinaciones de dichas variables. Inicialmente, se prepararon soluciones fosfato a una concentración de 100 mg/L disolviendo fosfato monobásico (NaH_2PO_4) en agua destilada. Posteriormente, el pH de las soluciones fue regulado al valor de 10 y 6 con hidróxido de sodio (NaOH) 0.1 N y ácido clorhídrico (HCl) 0.1 N, respectivamente.

En una balanza analítica (Sartorius) se pesaron cantidades de 50 y 100 mg de P9-M2, luego se mezclaron con la solución fosfato en un agitador mecánico rotativo (Heidolph Mod. Reax 2) a 16 ± 2 °C durante 4 h a una velocidad constante de 100 rpm. El pH inicial y final se determinó empleando un potenciómetro (Oakton Serie 700). De igual manera la concentración de fósforo en las disoluciones se midió al inicio y al final del ensayo, con un espectrofotómetro (Jenway 7300) siguiendo el método colorimétrico del ácido vanadomolibdofosfórico.

Tabla 1. Diseño factorial 2^2 para la optimización de las variables (pH y concentración de P9-M2) en un sistema por lotes para la remoción de fosfatos a partir de solución de fosfato.

Factor	Nivel bajo (-1)	Nivel alto (+1)
pH	6	10
Dosificación P9-M2 (mg/250mL)	50	100

Fuente y elaboración: Autora

Tabla 2. Número de tratamientos para la optimización de las variables (pH y concentración de P9-M2 en un sistema por lotes para la remoción de fosfatos a partir de solución de fosfato.

*Tratamiento	pH	Dosificación P9-M2 (mg/250mL)
1	6	50
2	10	50
3	6	100
4	10	100

* Número de tratamientos por triplicado. Fuente y elaboración: Autora

2.4 Estudios de capacidad de adsorción mediante pruebas por lotes.

Una serie de soluciones fosfato con concentraciones entre 10 - 2000 mg-P/L, fueron preparadas diluyendo fosfato de sodio monobásico (NaH_2PO_4) en agua destilada. El pH de las soluciones fue regulado al valor de 6 (condición optimizada).

En matraces Erlenmeyer (125 mL) se añadió 100 mL de cada solución fosfato y 0.02 g de material P9-M2 (condición optimizada 50 mg/250 mL). Posteriormente, las muestras del mineral fueron mezcladas con las soluciones en un agitador mecánico rotativo (Heidolph Mod. Reax 2), a 16 ± 2 °C durante 4 h a una velocidad constante de 100 rpm. El pH inicial y en equilibrio fue medido usando un potenciómetro (Oakton Serie 700). Las pruebas se llevaron a cabo por triplicado.

La Ec. (13) fue usada para calcular la capacidad de adsorción de P9-M2 en el equilibrio:

$$Q_e = \frac{V(C_o - C_e)}{m} \quad (\text{Ec.13})$$

Donde Q_e es la capacidad de adsorción en el equilibrio (fosfato adsorbido sobre unidad de masa de adsorbente, 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), y m es la masa del material (g).

Para describir el proceso de remoción en equilibrio del ión fosfato por el material P9-M2, se empleó los modelos isotérmicos de Langmuir y Freundlich (Sección 1.6).

2.5 Estudio cinético de adsorción de fosfatos mediante pruebas por lotes.

Para ello se pesó 0.1 g de P9-M2 y se colocó en un vaso de precipitación con 500 mL de solución fosfato de 100 mg/L. Posteriormente la solución se mezcló en un agitador magnético durante 4 h a velocidad constante de 500 rpm. Con el propósito de medir la

concentración del anión fosfato en la solución, se tomaron periódicamente muestras de 3 mL usando jeringuillas plásticas. Del mismo modo, el pH de la solución fue medido durante todo el experimento.

2.6 Estudio con iones competidores mediante pruebas por lotes.

La selectividad del material P9-M2 respecto al anión fosfato en presencia de aniones competidores tales como: cloruros, nitratos, sulfatos y bicarbonatos fue estudiado a través de pruebas por lotes. El efecto de estos aniones fue evaluado en forma individual y en combinación de todos ellos. Las disoluciones utilizadas (Tabla 3) 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). Las condiciones descritas previamente en el estudio de adsorción en equilibrio fueron usadas en estos ensayos. La cantidad de fosfatos adsorbidos en presencia de aniones competidores fue calculada con la Ec. (13).

Tabla 3. Concentración de los iones evaluados en las disoluciones.

Aniones	Composición (mg/L)
$\text{PO}_4^{3-} + \text{SO}_4^{2-}$	50:50
$\text{PO}_4^{3-} + \text{HCO}_3^-$	50:50
$\text{PO}_4^{3-} + \text{Cl}^-$	50:50
$\text{PO}_4^{3-} + \text{NO}_3^-$	50:50
$\text{PO}_4^{3-} : \text{Cl}^- : \text{HCO}_3^- : \text{SO}_4^{2-} : \text{NO}_3^-$	50:50:50:50:50

Fuente y elaboración: Autora

2.7 Análisis químicos.

La determinación del contenido de iones (fosfatos, nitratos, sulfatos, cloruros y bicarbonatos) en las muestras, se llevó a cabo en base a protocolos regidos por los Métodos Estándar para la Examinación de Aguas y Aguas Residuales.⁶⁸

Las muestras líquidas finales previamente al análisis químico, fueron filtradas a través de papel filtro (Qualitative Ø 110 mm) y membranas de 0.45 µm (Millipore Millex - HV).

2.7.1 Determinación de fosfatos.

La cantidad de fosfatos remanentes en las soluciones fueron cuantificados espectrofotométricamente por medio del método colorimétrico del ácido vanadomolibdofosfórico 4500-P C (Anexo 1), a una longitud de onda de 470 nm.

2.7.2 Determinación de nitratos.

Se midió el contenido de nitratos mediante el método colorimétrico cuantitativo (Anexo 2), a una longitud de onda de 405 nm.

2.7.3 Determinación de sulfatos.

La concentración de sulfatos se determinó a 580 nm empleando el método turbidimétrico cuantitativo (Anexo 3).

Cabe recalcar que, la absorbancia luminosa de las muestras en los métodos analíticos colorimétricos antes mencionados, fue medida con un espectrofotómetro UV/Visible (Jenway 7305).

2.7.4 Determinación de cloruros.

El método argentométrico 4500-Cl⁻ B (Anexo 4), aplicable a todo tipo de aguas, sirvió en la cuantificación de aniones cloruros.

2.7.5 Determinación de bicarbonatos.

La cantidad de iones bicarbonato, fue determinada a través del método de titulación (Anexo 5).

2.8 Estudios de desorción.

Para el estudio de desorción de fosfatos, inicialmente se cargó el material P9-M2 con solución fosfato a una concentración de 100 mg/L, siguiendo las mismas condiciones descritas en los estudios de adsorción en equilibrio (excepto la agitación que fue llevada a cabo en un agitador magnético a una velocidad de 500 rpm). Luego el material P9-M2 fue recuperado y secado. A continuación, 0.04 g de material saturado de fosfatos se mezcló, por separado, con 200 mL de agua destilada a diferente pH (3, 6, 10). La mezcla se agitó a una velocidad de 500 rpm, durante 24 h. La cantidad de fosfato desorbido se determinó mediante el análisis de la concentración de fosfato en la solución. Todos los experimentos se llevaron a cabo por duplicado.

Finalmente, la tasa de desorción (% D_{es}) se calculó acorde a la Ec. (14)⁶⁹:

$$\%D_{es} = \frac{Q_{des}}{Q_e} \times 100 \quad (\text{Ec.14})$$

Donde

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

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

La capacidad de desorción (Q_{des}) fue calculada en base a la Ec. (15):

$$Q_{des} = \frac{Cf * V}{m} \quad (\text{Ec.15})$$

Donde

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

V: volumen de agua destilada (L)

m: masa de material P9-M2 (g)

2.9 Modificación del material arcilloso.

Se preparó una suspensión del material P9-M2 en una solución de cloruro de sodio (NaCl) 1M, usando una relación de 50 mL de solución/g de P9-M2. Luego se calentó por reflujo durante 4 h. El supernadante fue retirado y una nueva solución de NaCl fue añadido, repitiéndose una vez más el mismo procedimiento. Posterior a ello, la muestra se lavó varias veces con agua destilada, se secó a 100°C y finalmente se pulverizó. A continuación el material pretratado se mezcló y calentó por reflujo con una solución de sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 0.6M durante 4 h, usando una relación líquido/sólido (L/S) similar a la del pretratamiento. El supernadante fue retirado y una nueva solución de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ fue agregado, repitiéndose una vez más el mismo procedimiento. Finalmente, el material modificado fue lavado, secado y pulverizado⁷¹. El material proveniente de esta modificación fue codificado como P9-M2/Na.

2.10 Determinación de Fe.

El contenido de hierro en las muestras evaluadas, fue medido por digestión de los sólidos en mezclas calientes de ácidos concentrados ($\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$), tal como se detalla en el Anexo 6. La cuantificación de hierro en la solución resultante fue llevada a cabo usando un espectrómetro de absorción atómica con llama AA-3000 PerkinElmer. El cálculo de hierro en las muestras sólidas se lo hizo en base a la Ec. 16:

$$Fe \left(\frac{mg}{g} \right) = \frac{C * V * FD}{m} \quad (\text{Ec.16})$$

Donde

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

V: volumen de aforo original (mL)

FD: factor de dilución

m: masa del material sólido (g)

CAPÍTULO 3: RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1 Caracterización del material arcilloso P9-M2.

En Tabla 4 se muestran las propiedades físicas, químicas y mineralógicas del material P9-M2, mismas que fueron cedidas por el Departamento de Geología y Minas de la Universidad Técnica Particular de Loja (UTPL). De acuerdo a su composición química el óxido de silicio es la especie mayoritaria; sin embargo es importante señalar la presencia de óxidos de aluminio, magnesio y hierro puesto que han sido reportados como potenciales adsorbentes de fosfatos.^{60,72,73} Por otro lado, en lo que respecta a la composición mineralógica del material P9-M2, aproximadamente el 75% corresponde al grupo de filosilicatos; prueba de ello es la montmorillonita con un 49.9% constituye el mineral dominante con respecto a los otros componentes. La moscovita y haloisita con 16.6% y 14.1%, respectivamente, también gozan de cierta relevancia en la composición.

Tabla 4. Características físicas, químicas y mineralógicas de material P9-M2.

Propiedad Física	SE*: 27.91 m ² /g	
Composición química (% P/P)	SiO ₂ : 74.7	Fe ₂ O ₃ : 2.9
	MgO: 2.8	K ₂ O: 2.1
	Al ₂ O ₃ : 14.2	CaO: 1.4
	Na ₂ O: 1.3	TiO ₂ : 0.6
Composición Mineralógica (% P/P)	Montmorillonita: 49.9	Anortita: 4.2
	Moscovita: 15.6	Andesina: 2.6
	Haloisita: 14.1	Enstatita: 0.9
	Albita: 6.2	Calcita: 0.6
	Cuarzo: 4.6	Dickita: 0.3

*: Superficie específica

Fuente: Departamento de Geología y Minas de UTPL. Elaboración: Autora

En Anexo 7 se expone la estructura básica de la montmorillonita, formada por una capa central (octaédrica) que contiene Al y Mg en forma de óxidos e hidróxidos, y dos capas exteriores (tetraédricas) formadas por óxido de silicio. Además consta de un espacio interlamilar, en el cual se alojan cationes que pueden ser intercambiados fácilmente mediante la puesta en contacto de la arcilla con una solución saturada con otros cationes.

3.2 Optimización de variables de trabajo.

De los resultados expuestos en Tabla 5, claramente se observa que la combinación de pH 6.0 y dosificación de 50.0 mg son las condiciones óptimas, puesto que la capacidad de adsorción promedio en este tratamiento fue de 3.6 mg-P/g.

De acuerdo con el ANOVA (Tabla 6), tanto los efectos principales (pH y dosificación) como su interacción (pH/dosificación) intervienen en la capacidad de adsorción (Q_e) del material. Por ende, se rechaza la hipótesis nula, concluyendo que el pH y la dosificación de material P9-M2 si influyen sobre la capacidad de adsorción (Q_e).

Tabla 5. Resultados del diseño factorial 2^2 para optimización de variables (pH y dosificación de material P9-M2)

Tratamiento	Dosificación P9-M2 (mg/250mL)	pH	Q_e^* (mg-P/g)	Q_e promedio (mg-P/g)	s^{**} ($\pm$)
1	50	6	3.3	3.6	0.5
	50	6	4.1		
	50	6	3.3		
2	50	10	1.6	1.6	0.0
	50	10	1.6		
	50	10	1.6		
3	100	6	1.6	1.8	0.2
	100	6	1.6		
	100	6	2.1		
4	100	10	0.8	0.8	0.00
	100	10	0.8		
	100	10	0.8		

Condiciones de operación: 100 mg-P/L; velocidad: 100 rpm; T: 16 ± 2 °C; t: 4 h

*: Capacidad de adsorción de fosfatos; **: desviación estándar. Fuente y elaboración. Autora

Tabla 6. Análisis de varianza para capacidad de adsorción (Q_e) de material arcilloso P9-M2.

Fuente	GL	Suma de cuadrados	Medias Cuadráticas	F_o	Valor-p
Efectos principales*	2	11.2	5.6	80.2	0.000
Interacción de efectos	1	0.7	0.7	9.8	0.014
Error residual	8	0.6	0.1		
Error puro	8	0.6	0.1		
Total	11	12.5			

* pH y dosificación de material P9-M2

Fuente: Análisis ANOVA, programa MINITAB14. Elaboración: Autora

En el diagrama estandarizado de Pareto expuesto en Figura 1, se visualiza de manera clara el efecto de los factores (pH y dosificación de material) y su interacción. Se observa que todos los efectos son significativos, al ubicarse fuera de la línea de referencia.

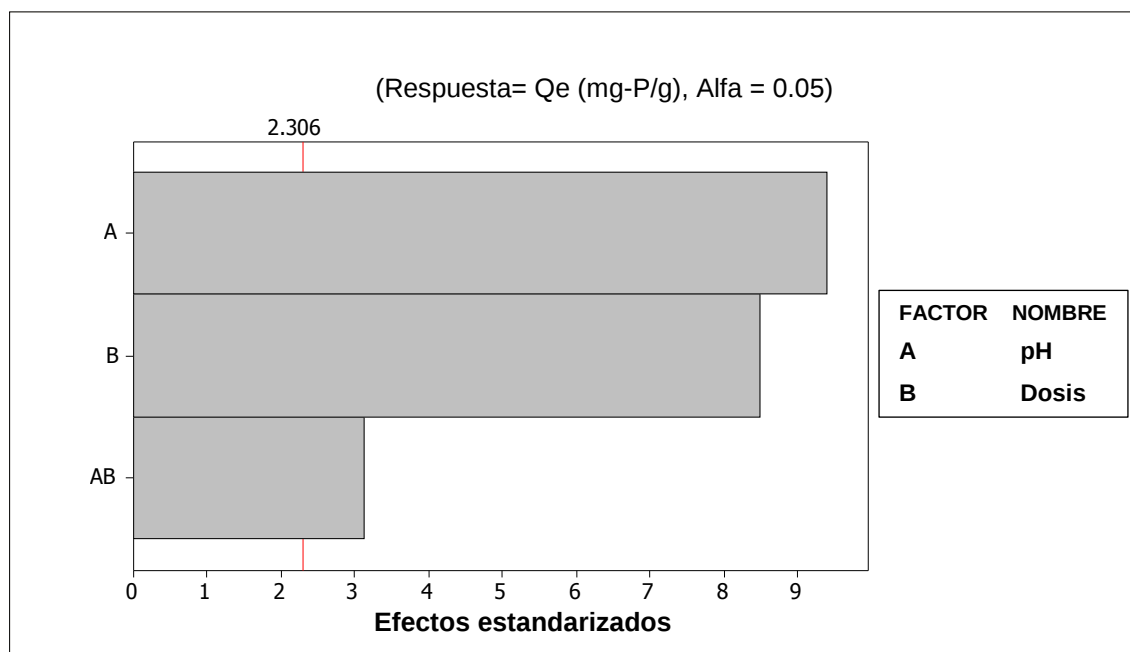


Figura 1. Efectos influyentes en capacidad de adsorción (Q_e mg-P/g) de material P9-M2.

A: pH; B: dosificación de P9-M2.

Fuente: Adaptado desde análisis ANOVA programa MINITAB14. Elaboración: Autora

Ahora bien, con respecto a la incidencia del pH en la capacidad de adsorción de P9-M2, es importante mencionar que dicho factor es uno de los más influyentes en los procesos de adsorción en una interface sólido-líquido. Además, tratándose de minerales arcillosos el pH tiene gran repercusión, puesto que en los bordes de estos minerales se encuentran grupos funcionales (aluminol-silanol), los cuales exhiben carga positiva a bajos valores de pH y carga negativa a valores de pH altos.⁷⁴

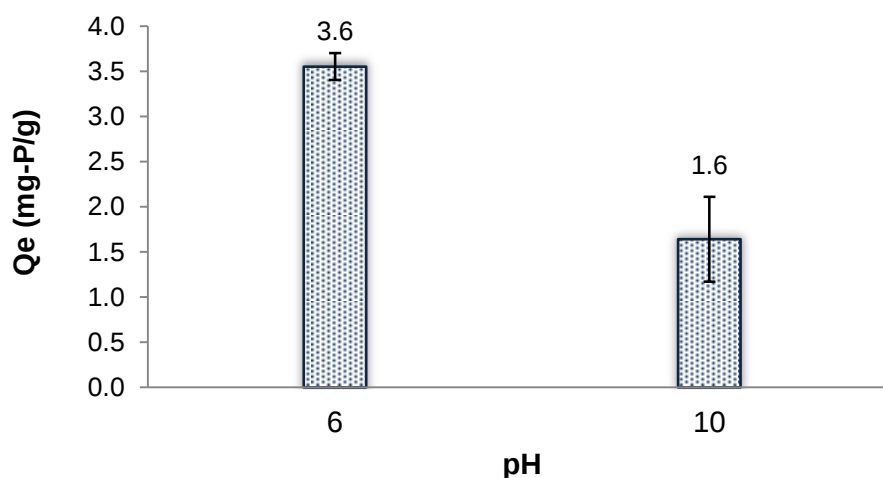


Figura 2. Capacidad de adsorción de fosfatos por material P9-M2 en función de pH.

Fuente y elaboración: Autora

Los resultados expuestos en Figura 2 muestran el efecto del pH en la adsorción de fosfatos de P9-M2. Claramente se observa que la capacidad máxima fue a pH 6 (3.6 mg-P/g), mientras que a pH 10 (1.6 mg-P/g) la capacidad adsorbente disminuyó considerablemente. Estos resultados concuerdan con lo mencionado anteriormente, puesto que el material evaluado contiene minerales arcillosos (Tabla 4). Por lo tanto, es muy probable que pH 6 existan sitios cargados positivamente a los cuales se pueda unir el anión fosfato. Investigaciones con minerales naturales han reportado datos similares, tal es el caso de Kinouchi et al.⁷⁵, estos autores sugirieron que la haloisita exhibe capacidad de intercambio aniónico, ya que a pH bajos grupos oxhidrilo (OH^-) de su estructura son protonados resultando OH^{2+} , los cuales son fácilmente desplazados y reemplazados por iones fosfato. Situación similar ha sido reportada por Matusik⁷⁶ en estudios con arcillas.

Al mismo tiempo indicar que la disminución de la capacidad de retención de fosfatos por P9-M2 a pH 10, se puede atribuir al incremento de fuerzas electrostáticas repulsivas entre las especies superficiales cargadas negativamente y los aniones fosfato, puesto que a valores de pH elevados se generan cargas negativas en los bordes del material adsorbente. Además, Zhao et al.⁷⁷ mencionaron que la disminución de la capacidad de adsorción de fosfatos a pH elevados, puede ser debido al incremento de iones hidroxilo (OH^-), lo cual podría generar una fuerte competición con aniones fosfato.

Por otra parte, mencionar que el pH influye en la presencia de especies de aniones fosfato en la solución (Figura 3). Así, en rango de pH de 2.7 a 7 la especie dominante es el ión fosfato monobásico (H_2PO_4^-).⁵² Dado que la capacidad máxima adsorbente del material fue a pH 6, el anión captado en esta condición fue H_2PO_4^- . Varios estudios preliminares con minerales naturales y modificados han reportado datos similares.^{53,78}

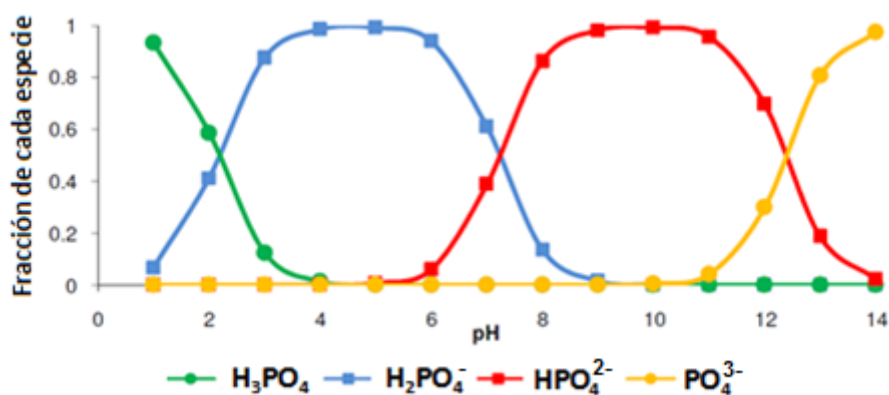


Figura 3. Composición fraccional de especies fosfato en solución a diferentes valores de pH.

Fuente: Adaptado de Kamiyango, 2011. Elaboración: Autora

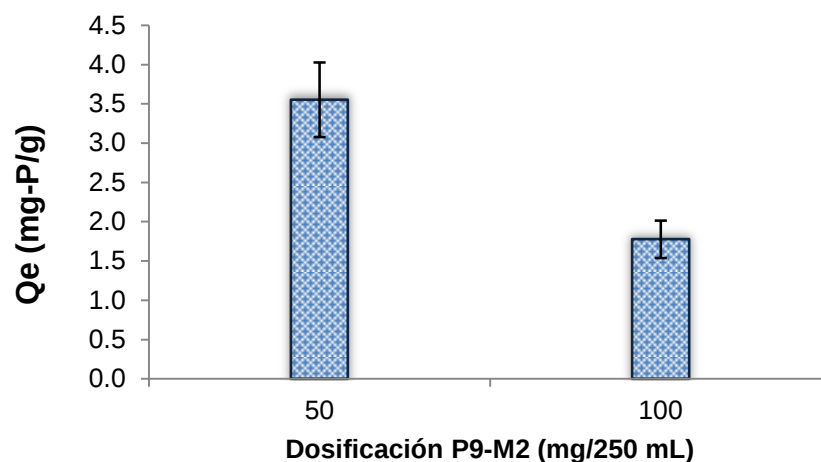


Figura 4. Efecto de la dosificación de material P9-M2 sobre la capacidad de adsorción de fosfatos.
Fuente y elaboración: Autora

También es importante añadir que la dosis de P9-M2 cumplió un rol significativo en la capacidad de adsorción de fosfatos. Al analizar la Figura 4, se observó que el incremento de cantidad de material arcilloso disminuyó la capacidad de adsorción de fosfato. Pues este hecho es consistente con el argumento de que los sitios superficiales del adsorbente son heterogéneos. De acuerdo al modelo de superficies con sitios heterogéneos, la superficie se compone de sitios con diferentes energías de enlace. A dosis bajas de adsorbente, todos los sitios se encuentran expuestos y la adsorción en la superficie es rápida, derivando con ello una alta capacidad de remoción. Sin embargo, a dosis altas de adsorbente la disponibilidad de los sitios de energía disminuye incrementándose la disponibilidad de los sitios de menor energía, los cuáles son ocupados, resultando así una baja capacidad de carga. Estudios previos con minerales sintéticos han reportado datos similares.^{73,79}

3.3 Estudios de capacidad de adsorción.

Con el propósito de conocer la capacidad máxima de adsorción de fosfatos en el material, los datos experimentales fueron ajustados a modelos isotérmicos de Langmuir y Freundlich (Sección 1.6).

Las constantes y respectivos coeficientes de correlación (R^2) de los modelos antes mencionados, se muestran en Tabla 7. Los R^2 obtenidos a partir de las gráficas de ajuste lineal (Figura 5) de las Ec. (3) y (4), fueron elevados. Sin embargo, el coeficiente de correlación del modelo de Freundlich ($R^2 = 0.973$) fue superior. Por tal motivo se asume que: 1) la superficie del material P9-M2 es heterogénea; 2) la captación de fosfatos sobre P9-M2 es un proceso de adsorción en capas múltiples y, 3) el proceso se lleva a cabo tanto por

quimisorción, debido a formación de complejos, así como por fisisorción debido a la presencia fuerzas electrostáticas entre el adsorbente y el fosfato.⁸⁰

Además, la capacidad máxima de adsorción del material (Q_{max}) obtenida a partir del modelo de Langmuir fue de 21.4 (mg-P/g), mientras que la capacidad máxima experimental fue de 16.4 (mg-P/g), otra razón por la cual el proceso se ajusta al modelo de Freundlich. Por otra parte se pudo determinar la constante n de Freundlich; si el valor de dicho parámetro es elevado ($n > 1$), el proceso de adsorción de fosfato sobre un sólido es favorable.⁸¹

Tabla 7. Parámetros de las isotermas de Langmuir y Freundlich.

Material P9-M2	$Q_{max, exp}$ (mg-P/g)	Langmuir			Freundlich		
		Q_{max} (mg-P/g)	K_L (L/mg)	R^2	n	K_F (mg/g)	R^2
	16.4	21.4	1.8E-03	0.939	1.5	0.1	0.973

Fuente y elaboración: Autora

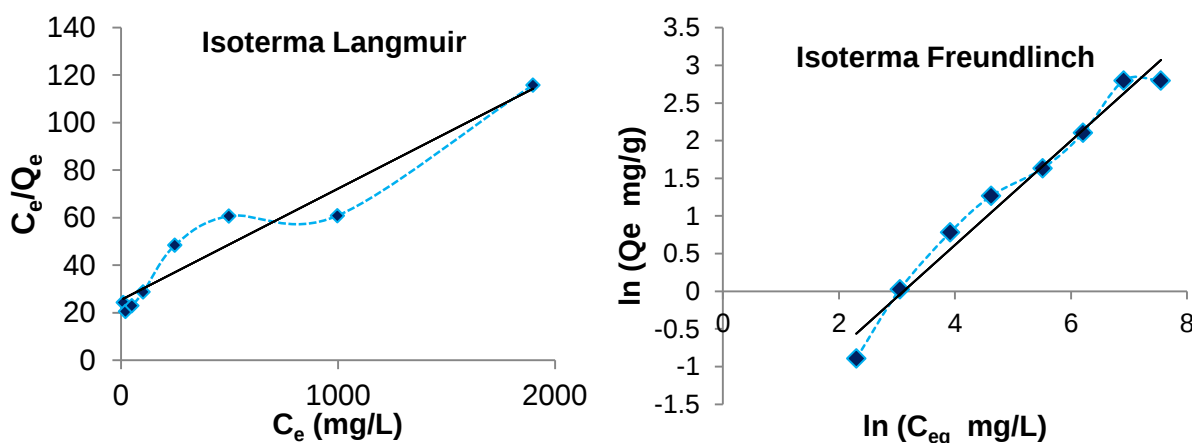


Figura 5. Isotermas de Langmuir y Freundlich para material P9-M2.

Fuente y elaboración: Autora

Por otra parte, con el propósito de situar el material arcilloso P9-M2 entre los utilizados en la remoción de fosfatos a partir de soluciones acuosas, se realizó una comparación considerando la capacidad máxima de adsorción (Q_{max}) de algunos materiales naturales. Los resultados expuestos en la Tabla 8, indican que la capacidad de adsorción de P9-M2 es aproximadamente 4 veces mayor que la bentonita natural, 40 veces más que arcillas naturales (provenientes de Costa de Marfil). Sin embargo, es importante señalar que en el caso de la sepiolita natural, esta tiene mayor capacidad de retención de fosfatos. Este comportamiento puede deberse principalmente a su composición química.

Tabla 8. Comparación de capacidad adsorbente de fosfatos de material P9-M2 con otros adsorbentes de bajo costo.

Adsorbente	$Q_{e,max}$ (mg-P/g)	Referencia
Material arcilloso P9-M2	16.4	El presente estudio
Sepiolita natural	32.0	Yin et al. ⁸²
Bentonita natural	4.1	Zamparas et al. ⁵³
Arcillas naturales (provenientes de Costa de Marfil)	0.4	Dable et al. ⁵²

Fuente y elaboración: Autora

3.4 Estudios cinéticos de adsorción de fosfatos.

En Figura 6 se muestra la capacidad de adsorción (Q_e) del material P9-M2 para fosfatos en función del tiempo para una concentración inicial de fosfatos de 100 mg/L a pH 6. El proceso fue rápido, durante el primer minuto de contacto el material captó el 50% del total del anión fosfato adsorbido. Después de este periodo de tiempo, la adsorción incrementó pero a un ritmo más lento. El tiempo necesario para alcanzar el equilibrio fue de 10 minutos. Este resultado está en concordancia con estudios previos, donde el tiempo de saturación de materiales de bajo costo ha sido del orden de minutos también.^{83,84,85}

Conforme a lo expuesto la velocidad de adsorción del material P9-M2, podría ser explicada de la siguiente manera: al inicio la adsorción sobre el material fue rápida a causa de que los iones fosfatos fueron adsorbidos sobre la superficie externa del material. Cuando dicha superficie se saturó, la adsorción fue más lenta a causa de la difusión intraparticular.⁸⁶

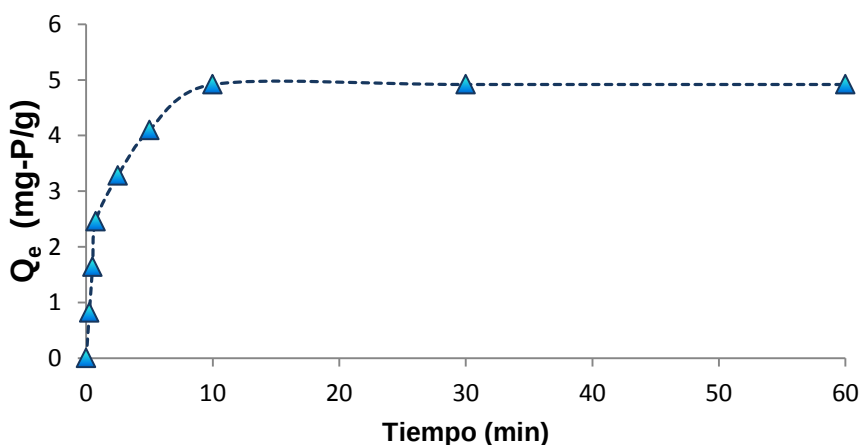


Figura 6. Cinética de la adsorción de fosfato sobre el material P9-M2 (condiciones: 100 mg-P/L; velocidad: 500 rpm; T: 16 ± 2 °C; pH: 6; dosis P9-M2: 0.2 g/L).

Fuente y elaboración: Autora

Por otra parte, los datos experimentales fueron ajustados a cuatro típicos modelos cinéticos, los cuales fueron descritos en la sección 1.7 del marco teórico. Los parámetros cinéticos de cada modelo y sus coeficientes de correlación (R^2) se exponen en Tabla 9. Tomando en consideración los modelos cinéticos con R^2 cercanos a 1, se puede indicar que los modelos de pseudo-segundo orden y Elovich se acoplan a los datos experimentales con un R^2 de 0.994 y 0.987, respectivamente. Además, la capacidad de adsorción calculada ($Q_{e, cal}$) por el modelo de Elovich (4.9 mg-P/g) y la capacidad experimental ($Q_{e, exp}$ 4.9 mg-P/g) son similares. Por lo tanto, en la cinética de adsorción de fosfato del material P9-M2 la quimisorción es el mecanismo dominante, puesto que los dos modelos antes mencionados se basan en este principio.

Los resultados obtenidos están acorde con los reportados en estudios con materiales naturales^{52,82}, los autores sugieren que la adsorción de fosfatos puede estar presidido químicamente por reacciones de intercambio de ligandos en la superficie del adsorbente y leves precipitaciones. Por lo tanto, el proceso de adsorción fosfatos en el material P9-M2 puede llevarse a cabo por dos vías químicas: 1) precipitación de fosfatos metálicos, debido a migración de cationes presentes en la estructura del material a la solución y, 2) formación de complejos entre fosfatos y metales (Al y Fe) en la superficie de P9-M2.

Tabla 9. Constantes y coeficientes de correlación (R^2) de los modelos cinéticos evaluados

Modelo cinético	Constante	R ²	Qe (cal)	Qe (exp)
Pseudo primer orden	K ₁ = 0.3	0.935	3.9	4.9
Pseudo segundo orden	K ₂ = 0.1	0.994	5.5	
Elovich	α= 2.4 β= 1.1	0.987	4.9	
Difusión intraparticular	K _i = 1.4	0.921	4.4	
K ₁ : 1/min; K ₂ : g/mg•min; α: mg/g•min; β: g/mg; K _i : mg/g•min ^{1/2} ; Q _e : mg-P/g				

Fuente y elaboración: Autora

Adicionalmente, en Figura 7 se muestran los ajustes lineales de los modelos cinéticos. Al analizar la gráfica del modelo de difusión intraparticular (Figura 7d) se observa dos regiones lineales, lo cual indica que el proceso de adsorción se cumple en dos fases. La fase I pertenece a la adsorción del anión fosfato sobre la superficie externa del material P9-M2, mientras que la fase II corresponde al proceso de adsorción por difusión intraparticular.^{87,88}

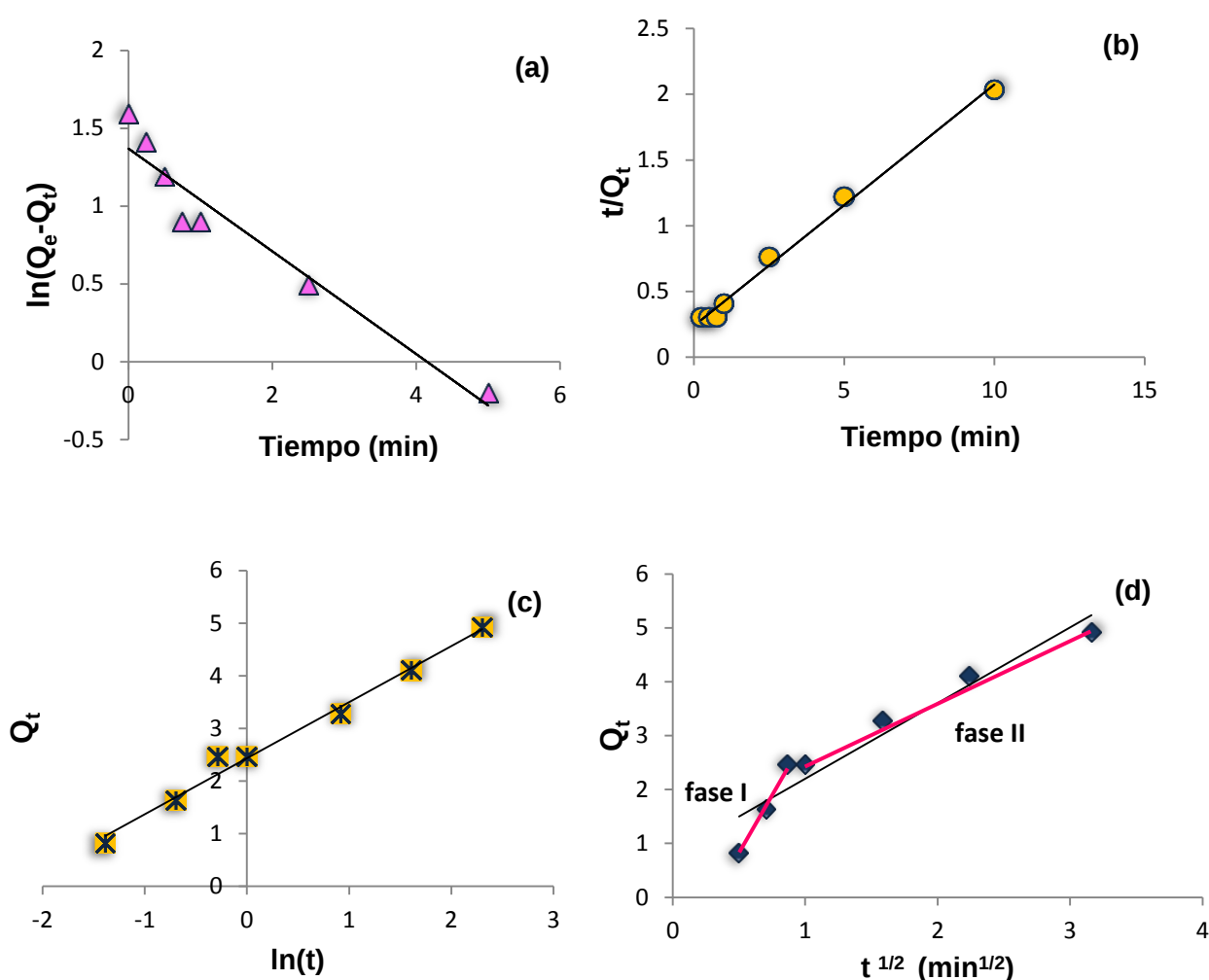


Figura 7. Ajuste de datos experimentales a modelos cinéticos de: a) Pseudo-primer orden, b) Pseudo-segundo orden, c) Elovich y d) Difusión Intraparticular.
Fuente y elaboración: Autora

3.5 Estudio con aniones competidores.

Chiban et al.⁸⁹ indicaron que la adsorción en un sistema multicomponente es un proceso complicado, que depende de: radios iónicos, electronegatividad, pH del medio y disponibilidad de sitios activos en el adsorbente. Además, estos autores sugirieron que el efecto de la interacción iónica en el proceso de adsorción, puede ser representado por la relación q^{mix}/q^0 , donde q^{mix} representa la capacidad de adsorción del material en presencia de otros aniones y q^0 constituye la capacidad de adsorción solo en presencia del anión fosfato. Cuando $q^{\text{mix}}/q^0 > 1$ la adsorción es promovida por la presencia de otros iones; si $q^{\text{mix}}/q^0 = 1$ no existe interacción entre los iones; y cuando $q^{\text{mix}}/q^0 < 1$ la adsorción es reducida por otros aniones. Conforme a esto en Tabla 10, se puede observar que la adsorción de fosfatos sobre el material P9-M2, fue promovida en presencia de iones nitrato, pues el

cociente entre q^{mix}/q^0 tuvo un valor de 1.2; mientras que frente a iones sulfato, cloruro y carbonato la capacidad adsorbente de P9-M2 se redujo, q^{mix}/q^0 fue calculada en 0, 0.2 y 0.4, respectivamente. Por lo tanto, la adsorción de fosfatos sobre P9-M2 en presencia de iones competidores, decreció en el siguiente orden: $\text{NO}_3^- > \text{HCO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$. Situaciones similares han sido reportadas en investigaciones realizadas con adsorbentes sintéticos,^{79,90} los autores han concluido que la adsorción de fosfatos es afectada por la presencia de aniones multivalentes, puesto que estos son adsorbidos con más facilidad que los aniones monovalentes.

Tabla 10. Efecto de la interacción iónica en la adsorción de fosfatos sobre el material P9-M2.

Anión	Q_e (mg- P/g)	q^{mix}/q^0
PO_4^{3-} solo	2.1 ± 0.2	-----
$\text{PO}_4^{3-} + \text{NO}_3^-$	2.7 ± 0.3	1.2
$\text{PO}_4^{3-} + \text{SO}_4^{2-}$	0.0 ± 0.0	0.0
$\text{PO}_4^{3-} + \text{Cl}^-$	0.4 ± 0.0	0.2
$\text{PO}_4^{3-} + \text{HCO}_3^-$	0.8 ± 0.0	0.4
Mezcla de iones	1.2 ± 0.0	0.6

Condiciones: concentración de iones 50 mg/L; dosificación

P9-M2: 0.2g/L; V: 50 mL; pH: 6; T: $16 \pm 2^\circ\text{C}$

Fuente y elaboración: Autora

Por otra parte, el incremento de la capacidad adsorbente de fosfatos de P9-M2 en presencia de aniones nitrato, puede ser el resultado del incremento de la fuerza iónica en el medio. Koilraj y Kannan⁹¹ explicaron que la adsorción de fosfatos sobre hidrotalcita aumentó por migración de cationes desde su estructura a la solución, provocando precipitación de fosfatos debido al incremento de la fuerza iónica en el medio acuoso.

Bolaños⁹² indicó que la fuerza iónica es un término donde interviene la carga y la concentración de cada ión presente en la solución, por lo tanto las fuerzas iónicas son aditivas, tal como se expresa en la Ec. (17):

$$Ic = \frac{1}{2} \sum_{B=1}^n C_B Z_B^2 \quad (\text{Ec.17})$$

Donde C_B es la concentración molar de iones, Z_B es la carga de cada ion, y el sumatorio se refiere a cada una de las especies iónicas presentes en el medio. De este modo cuanto mayor es la fuerza iónica, se presentan una serie de interacciones electrostáticas, como fuerzas de atracción entre iones con cargas opuestas.

Con respecto a la inferencia de aniones sulfato sobre la capacidad de adsorción del material P9-M2, es evidente que tuvo mayor repercusión que los otros aniones. Este hecho se lo puede adjudicar a la carga iónica que posee el anión sulfato (-2), posiblemente el material P9-M2 tenga mayor afinidad por especies aniónicas divalentes, tal como ha sido demostrado en la caso de los adsorbente sintéticos.^{79,90}

También se evaluó el comportamiento del material P9-M2 ante la presencia de todos los aniones en solución (PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Cl^- , HCO_3^- , NO_3^-). En Tabla 10, se puede observar que la capacidad adsorbente de fosfatos del material P9-M2 disminuyó aproximadamente en un 56% respecto a su capacidad en presencia de anión fosfato individual. Si bien, la adsorción de fosfatos del material P9-M2 incrementó en presencia de aniones nitratos, este hecho positivo, fue opacado por el efecto competitivo de aniones sulfato, cloruro y bicarbonato. Kamiyango et al.⁹³ reportaron datos similares en estudios con bauxita.

3.6 Estudios de desorción.

Con el propósito de darle un valor agregado al material arcilloso P9-M2, se evaluó su posible uso como fertilizante; además tomando en consideración el hecho de que el material es procedente del suelo, por lo cual no tendría implicaciones ambientales.

Dado que, en la naturaleza el pH de los suelos puede tornarse ácido, básico o neutro, se realizaron experimentos por lotes utilizando agua destilada a diferentes pH (3, 6, 10) como solución regeneradora. Previamente, el material P9-M2 fue saturado con fosfatos utilizando una solución a 100 mg-P/L de concentración. La capacidad promedio (Q_e mg/g) a dicha concentración fue de $3.6 \text{ mg} \pm 0.4$ de fosfato adsorbido por cada gramo de material P9-M2.

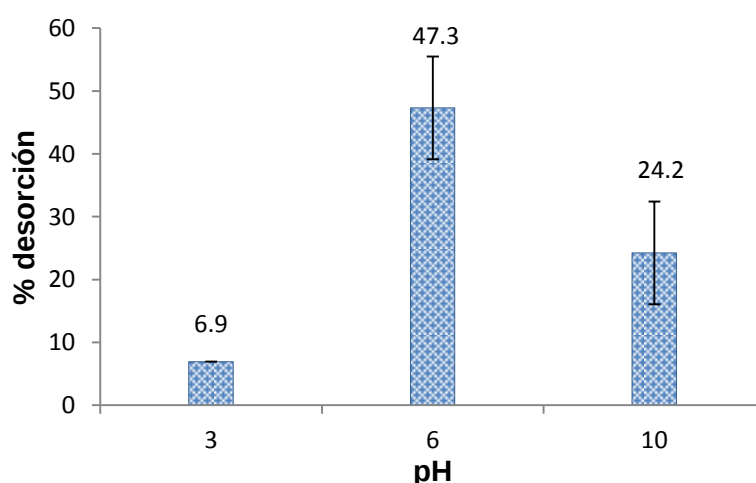


Figura 8. Eficiencia del proceso de desorción en función del pH.

Fuente y elaboración: Autora

Los resultados expuestos en Figura 8, muestran una mayor eficiencia de desorción de fosfatos con agua destilada a pH 6, puesto que se recuperó el 47.3% del total de fosfato adsorbido. La eficiencia del proceso siguió el orden: pH 6 > pH 10 > pH3. En base a los datos obtenidos se puede mencionar que el proceso de adsorción no es completamente reversible, fortaleciendo con ello lo que en un principio se mencionó que, la captación de fosfatos sobre el material P9-M2 está regido por adsorción física y química. Puesto que los enlaces químicos entre el adsorbente y el fosfato son covalentes, resulta difícil lograr desestabilizarlos. Probablemente, el fosfato recuperado en estos experimentos, sea el adsorbido físicamente ya que es de carácter reversible por tratarse de uniones débiles de tipo electrostático.

Además, teniendo en cuenta el valor del pH al cual fue recuperado la mayor parte de fosfato, se puede indicar que la especie recuperada es el anión fosfato monobásico (H_2PO_4^-), el cual según literatura es una fuente de fósforo fácilmente asimilable por las plantas.⁹⁴ Al mismo tiempo, es importante señalar que en la composición química del material arcilloso P9-M2, se encuentran cationes tales como: Ca, Mg, K, Fe los cuales cumplen funciones importantes en las especies vegetales.

3.7 Modificación del material arcilloso.

Varias han sido las investigaciones en las que se ha evaluado arcillas naturales modificadas con sales de hierro, para la adsorción de fosfatos. Zamparas et al.⁵³ manifestó que las modificaciones con hierro pueden ser efectivas debido a la gran afinidad de este catión por ligandos que contienen oxígeno tales como el anión fosfato (PO_4^{3-}). A su vez, otros autores⁶¹ sugieren que estas modificaciones pueden generar cambios en la superficie y poros de las arcillas, lo cual podría mejorar sus propiedades adsorbentes.

Tabla 11. Concentración de hierro en P9-M2 natural y modificado

Muestra	mg-Fe/g	% (P/P)
P9-M2	8.9	0.9
P9-M2/Na	44.8	4.5

Fuente y elaboración: Autora

En esta investigación después de realizar la modificación del material arcilloso, se evidenció un incremento en el contenido de hierro con respecto al material en estado natural, según los análisis de espectroscopia de absorción atómica (AAS) realizados. En Tabla 11, se expone la concentración de hierro (Fe) en porcentaje para estos materiales, el contenido para el material natural (P9-M2) y modificado (P9-M2/Na) es de 0.9% y 4.5% (p/p),

respectivamente. Por lo tanto, la modificación provocó una carga adicional de hierro de 3.6% en el material arcilloso evaluado.

De tal manera, se confirma lo reportado en trabajos en los que se ha realizado modificaciones de arcillas naturales con sales de hierro^{53,61}, los autores determinaron que el material modificado se caracteriza por contener dos tipos de hierro, átomos de Fe^{3+} monoméricos y poliméricos, los cuales pueden encontrarse recubriendo la superficie de la arcilla o en el espacio interlamilar de su estructura. Luengo et al.⁶¹, también sugirieron que pueden estar presentes en la superficie del sólido, fases de hierro tal como ferrihidrita. Dousová et al.⁷¹, modificaron aluminosilicatos con Fe^{2+} , estos autores reportaron que durante la modificación el hierro divalente (Fe^{2+}) se oxidó a trivalente (Fe^{3+}), el cual se transformó a ferrihidrita o se enlazó a la estructura de los silicatos. Este último suceso hizo que el catión Fe^{3+} sea muy reactivo durante la adsorción de aniones, formando complejos de esfera interna.

Por otro parte, después de la modificación del material estudiado, se llevaron a cabo experimentos por lotes con los materiales modificados usando las condiciones optimizadas inicialmente (dosis material: 50 mg y pH: 6). En Figura 9 se muestran las isotermas de adsorción para P9-M2 y P9-M2/Na.

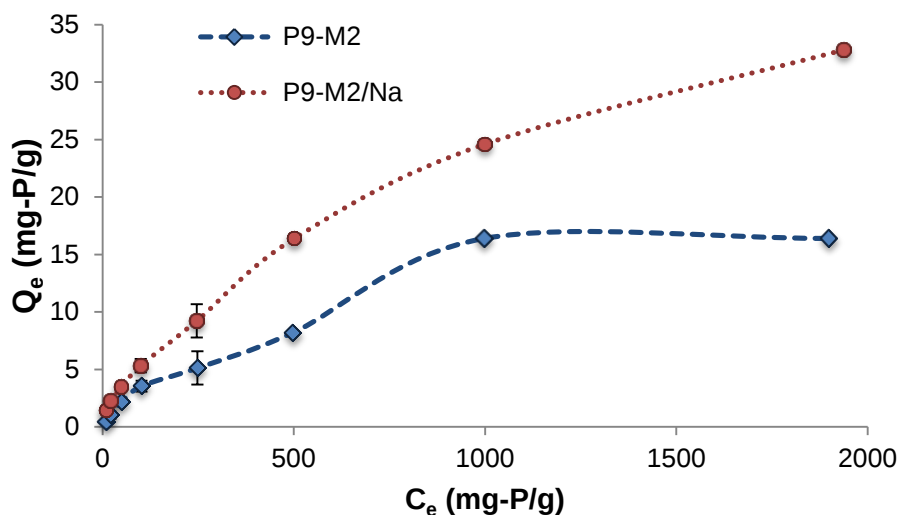


Figura 9. Capacidad de adsorción de material natural y modificado en función de las concentraciones en equilibrio (C_o de fosfatos= 10-2000 mg/L; $V=50$ mL; dosificación=0.2g/L; $pH=6$; $T=16\pm2$ °C).
Fuente y elaboración: Autora

Los datos experimentales de P9-M2/Na fueron ajustados a las ecuaciones de Langmuir y Freundlich. Así, en Tabla 12, se exponen las constantes de cada modelo isotérmico con sus respectivos coeficientes de correlación (R^2). Se determinó que los datos experimentales se ajustaron al modelo de Freundlich, puesto que su coeficiente de correlación fue el más

cercano a 1. Por tal motivo, se puede mencionar que el proceso de adsorción sobre el material P9-M2/Na se llevó a cabo por fisisorción y quimisorción.

Tabla 12. Constantes y coeficientes de correlación de Langmuir y Freundlich para adsorción de fosfatos de P9-M2 natural y modificado.

Material	$Q_{\max, \text{exp}}$	Langmuir			Freundlich		
		$Q_{\max}$ (mg-P/g)	K_L (L/mg)	R^2	n	K_F	R^2
P9-M2/Na	32.8	40.0	1.83E-03	0.926	1.6	0.3	0.997
P9-M2	16.4	21.4	1.84E-03	0.939	1.5	0.1	0.973

Fuente y elaboración: Autora

Al mismo tiempo mencionar que en Tabla 12, se puede observar la constante n de Freundlich cuyo valor fue de 1.6. Por lo tanto el proceso de adsorción es favorable, ya que $n > 1$. Además, la capacidad máxima de adsorción experimental de P9-M2/Na (32.8 mg-P/g) fue mayor respecto al P9-M2 natural (16.4 mg-P/g). De tal manera, se puede mencionar que el proceso de modificación química del material arcilloso tuvo resultados favorables, puesto que la afinidad hacia aniones fosfato por parte del material modificado se vio incrementado.

CONCLUSIONES

Esta investigación proporcionó información relevante sobre las características del proceso de adsorción en el material arcilloso P9-M2. Las principales conclusiones son las siguientes:

- Las condiciones óptimas de trabajo fueron pH 6 y 50 mg/250 mL de material P9-M2.
- La capacidad máxima de adsorción de fosfatos para el material P9-M2 es de 16.3 mg-P/g.
- La adsorción de fosfatos sobre el material P9-M2 puede ser bien descrito por el modelo de Freundlich, el cual asume adsorción en capas múltiples sobre superficies heterogéneas, a través de procesos químicos y físicos.
- La cinética de adsorción en el material está dada por los modelos de pseudo segundo orden y Elovich. Además, el modelo de difusión intraparticular sugiere que el proceso de adsorción se cumple en dos etapas.
- El mecanismo de adsorción de fosfatos por el material P9-M2 puede incluir atracción electrostática, formación de complejos metálicos y precipitación.
- La capacidad adsorbente de fosfato del material P9-M2 frente a iones competidores decreció en el siguiente orden: $\text{NO}_3^- > \text{HCO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$. En presencia de aniones nitrato el proceso tiende a incrementar debido a la presencia de fuerzas iónicas en la solución; mientras que el efecto competidor de iones sulfato causó disminución en la capacidad adsorbente de P9-M2 debido a la carga iónica del mismo.
- El proceso de desorción resultó ser efectiva a pH 6, con un 47.3% de fosfatos recuperados. La eficiencia del proceso siguió el siguiente orden: pH6 > pH10 > pH3.
- El material arcilloso evaluado en esta investigación se predispone a una posible aplicación como fertilizante, sin perjuicios ambientales.
- La modificación del material P9-M2 incrementó su contenido de hierro en 3.9% con respecto al natural. Los estudios con isotermas develaron que el proceso se ajusta al modelo de Freundlich y, que la capacidad máxima de adsorción del material P9-M2/Na es de 32.8 mg-P/g.
- Finalmente señalar que la adsorción de fosfatos por parte del material arcilloso evaluado, se evidencia como una interesante alternativa teniendo en cuenta su fácil acceso y bajo costo.

RECOMENDACIONES

Considerando los resultados obtenidos se realiza las siguientes recomendaciones:

- Para experimentos en sistemas continuos (columnas) que impliquen el uso de materiales arcillosos, se debe considerar el hecho de que estos en su mayoría son semipermeables, lo cual genera problemas de taponamiento. Probablemente el uso de materiales arcillosos con granulometría gruesa, permitan optimizar el funcionamiento de esta clase de sistemas.
- Posteriores tratamientos y experimentos pueden llevarse a cabo para mejorar las características del material evaluado. Tales tratamientos deben ir encaminados a: mejorar el tiempo de residencia, aumentar el área superficial del material y generar centros de adsorción de fosfatos en el material.
- Futuras investigaciones deben orientarse en la evaluación del efecto fertilizante del material cargado de fosfato, sobre las propiedades del suelo y fisiología de las plantas.
- Es necesario que continúen investigaciones que impliquen la búsqueda de nuevos materiales adsorbentes de bajo costo, y así en un futuro poder contar con posibles soluciones a problemas ambientales, tales como la eutrofización.
- Finalmente recalcar que 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 metales pesados. De esta manera se apunta a otorgar un valor y aplicación tecnológica a recursos naturales de nuestra localidad.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) RAPAL Uruguay. *Contaminación y Eutrofización Del Agua*; Montevideo, 2010; pp. 1–38.
- (2) Khan, F.; Ansari, A. A. Eutrophication : An Ecological Vision. *The Botanical Review* **2005**, 71, 449–482.
- (3) Qin, B.; Gao, G.; Zhu, G.; Zhang, Y.; Song, Y.; Tang, X.; Xu, H.; Deng, J. Lake Eutrophication and Its Ecosystem Response. *Chinese Science Bulletin* **2012**, 58, 961–970.
- (4) Toledo, A. *Agua, Hombre y Paisaje*; Instituto Nacional de Ecología, 2006; p. 259.
- (5) Galárraga-Sanchez, R. *Informe Nacional Sobre La Gestión Del Agua En El Ecuador*; Quito, 2000; p. 120.
- (6) Andrés, M.; García, F. *La Evaluación Del Impacto Ambiental De Proyectos y Actividades Agroforestales*; Universidad de Castilla - La Mancha, 2006; p. 632.
- (7) Figueruelo, J. E.; Dávila, M. M. *Química Física Del Ambiente y De Los Procesos Medioambientales*; Reverte, 2004; p. 591.
- (8) Castells, X. E. *Vías De Tratamiento y Valorización De Fangos De Depuradora: Reciclaje De Residuos Industriales*; Ediciones Díaz de Santos, 2012; p. 91.
- (9) Delgadillo, O.; Camacho, A.; Pérez, L.; Andrade, M. *Depuración De Aguas Residuales Por Medio De Humedales Artificiales*; Nelson Antequera: Cochabamba, 2010.
- (10) 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. et al. Eutrophication and Harmful Algal Blooms: A Scientific Consensus. *Harmful Algae* **2008**, 8, 3–13.
- (11) Moreno, D.; Quintero, J.; López, A. Métodos Para Identificar , Diagnosticar y Evaluar El Grado De Eutrofia. *Contactos* **2010**, 25–33.
- (12) Timofti, D.; Doltu, C.; Trofin, M. Eutrophication Phenomena in Reservoirs. *Aerul și Apa: Componente ale Mediului* **2011**, 473–479.
- (13) Camacho, J. V. *Eliminación Biológica De Fósforo En Aguas Residuales Urbanas*; Universidad de Castilla- La Mancha, 2001.
- (14) Torre-Marín, G. C. *Desarrollo Sostenible*; Univ. Politèc. de Catalunya, 2005; p. 216.
- (15) Pérez, G. A. R.; Restrepo, J. J. R. *Fundamentos De Limnología Neotropical*; Universidad de Antioquia, 2008; p. 440.
- (16) Slomp, C. P. Phosphorus Cycling in the Estuarine and Coastal Zones: Sources, Sinks, and Transformation. *Treatise on Estuarine and Coastal Science* **2011**, 5, 201–230.
- (17) Barrios, M.; Sandoval, E.; Camacaro, O.; Borges, J. IMPORTANCIA DEL FÓSFORO EN EL COMPLEJO SUELO–ANIMAL. *Mundo Pecuário* **2010**, 6, 151–156.

- (18) Programa de la Naciones Unidas para el Medio Ambiente. *Anuario Pnuma: Temas Emergentes En Nuestro Medio Ambiente Global 2011*; UNEP/Earthprint, 2011.
- (19) Zapata, F.; Roy, R. N. *Utilización De Las Rocas Fosfóricas Para Una Agricultura Sostenible*; Roma, 2007; pp. 1–94.
- (20) Brown, T. L.; LeMay, H. E.; Jr.; Bursten, B. E.; Burdge, J. R. *Química*; Pearson Educación, 2004; p. 1152.
- (21) Riera, P. *Manual De Economía Ambiental y De Los Recursos Naturales*; Editorial Paraninfo, 2005; p. 355.
- (22) EcoSanRes. *Closing the Loop on Phosphorus*; Estocolmo, 2008; pp. 1–2.
- (23) Udo de Haes, H. .; Jansen, J. L. .; Van der Weijden, W. .; Smit, A. . *Phosphate – from Surplus to Shortage*; Utrecht, 2009; pp. 1–16.
- (24) Arroyo, F.; Bulnes, M. *Lo Que Sabemos De Orina Humana Como Fertilizante*; México, 2005; pp. 1–28.
- (25) EcoSanRes. *Lineamientos Para El Uso De La Orina y De Las Heces En La Producción De Cultivos*; 2004; pp. 1–46.
- (26) Preciado, P.; Sánchez, F.; Velazco, V.; Frías, J.; Fortis, M.; García, J.; Rueda, E.; Cándido, M. Soluciones Nutritivas Preparadas Con Fuentes Orgánicas De Fertilización. In *Agricultura Orgánica. Tercera parte*; Durango, 2010; pp. 295–311.
- (27) Callejas, J.; Prieto, F.; Reyes, V.; Marmolejo, Y.; Méndez, M. Caracterización Fisicoquímica De Un Lactosuero: Potencialidad De Recuperación De Fósforo. *Acta Universitaria* **2012**, 22, 11–18.
- (28) Ottosen, L. M.; Kirkelund, G. M.; Jensen, P. E. Extracting Phosphorous from Incinerated Sewage Sludge Ash Rich in Iron or Aluminum. *Chemosphere* **2013**, 91, 963–969.
- (29) Biswas, B. K.; Inoue, K.; Harada, H.; Ohto, K.; Kawakita, H. Leaching of Phosphorus from Incinerated Sewage Sludge Ash by Means of Acid Extraction Followed by Adsorption on Orange Waste Gel. *Journal of Environmental Sciences* **2009**, 21, 1753–1760.
- (30) De-Bashan, L. E.; Bashan, Y. Recent Advances in Removing Phosphorus from Wastewater and Its Future Use as Fertilizer (1997-2003). *Water Research* **2004**, 38, 4222–4246.
- (31) Pastor, L. *Investigations on the Recovery of Phosphorus from Wastewater by Crystallization*; Universal-Publishers, 2006.
- (32) Environmental Protection Agency. *Nutrient Criteria Technical Guidance Manual: Lakes and Reservoirs*; 2000; pp. 1–231.
- (33) Environmental Protection Agency. *Nutrient Criteria Technical Guidance Manual: Rivers and Streams*; 2000; pp. 1–253.

- (34) Environmental Protection Agency. *Nutrient Criteria Technical Guidance Manual: Estuarine and Coastal Marine Waters*; 2001; pp. 1–362.
- (35) Pütz, P. *Eliminación y Determinación De Fosfato*; Viscaya, 2008; pp. 1–4.
- (36) Minnesota Pollution Control Agency. *Phosphorus Treatment and Removal Technologies*; 2006; pp. 1–5.
- (37) Song, Y.; Hahn, H. H.; Hoffmann, E. The Effect of Carbonate on the Precipitation of Calcium Phosphate. *Environmental technology* **2002**, 23, 207–215.
- (38) Manahan, S. E. *Introducción a La Química Ambiental*; Reverte, 2007; p. 760.
- (39) Wu, Y.; Li, T.; Yang, L. Mechanisms of Removing Pollutants from Aqueous Solutions by Microorganisms and Their Aggregates: A Review. *Bioresource Technology* **2012**, 107, 10–18.
- (40) Mesdaghinia, A.; Rabbani, D.; Nasseri, S.; Vaezi, F. Effect of Coagulants on Electrochemical Process for Phosphorus Removal from Activated Sludge Effluent. *Iranian J Publ Health* **2003**, 32, 45–51.
- (41) Strom, P. F. *Technologies to Remove Phosphorus from Wastewater*; New Jersey, 2006; pp. 1–8.
- (42) Awual, M. R.; Jyo, A. Assessing of Phosphorus Removal by Polymeric Anion Exchangers. *Desalination* **2011**, 281, 111–117.
- (43) Chen, J. P.; Chua, M.-L.; Zhang, B. Effects of Competitive Ions, Humic Acid, and pH on Removal of Ammonium and Phosphorous from the Synthetic Industrial Effluent by Ion Exchange Resins. *Waste management (New York, N.Y.)* **2002**, 22, 711–719.
- (44) Sarkar, S.; Chatterjee, P. K.; Cumbal, L. H.; SenGupta, A. K. Hybrid Ion Exchanger Supported Nanocomposites: Sorption and Sensing for Environmental Applications. *Chemical Engineering Journal* **2011**, 166, 923–931.
- (45) D'Ambrosio, M. C. Evaluación y Selección De Tecnologías Disponibles Para Remoción De Arsénico. In; Rio Cuarto, 2005; pp. 1–11.
- (46) Calvo, M. S. *Tratado De Gestión Del Medio Ambiente Urbano*; Mundi-Prensa Libros, 2001; p. 395.
- (47) Brooks, A. S.; Rozenwald, M. N.; Geohring, L. D.; Lion, L. W.; Steenhuis, T. S. Phosphorus Removal by Wollastonite: A Constructed Wetland Substrate. *Ecological Engineering* **2000**, 15, 121–132.
- (48) Reyes-Luz, M. I.; Guido-Zárate, A.; Bernal-González, M.; Ramírez-Burgos, L. I.; Padrón-López, R. M.; Salgado-Bernal, I.; Genescá-Llongueras, J.; Durán-de-Bazúa, C. Remoción De Fósforo De Aguas Residuales En Un Sistema De Humedales Artificiales a Escala De Laboratorio. *Revista Latinoamericana el Ambiente y las Ciencias* **2011**, 2, 76–93.
- (49) Leader, J. W.; Reddy, K. R.; Wilkie, a C. Optimization of Low-cost Phosphorus Removal from Wastewater Using Co-treatments with Constructed Wetlands. *Water*

- (50) Karapinar, N. Application of Natural Zeolite for Phosphorus and Ammonium Removal from Aqueous Solutions. *Journal of Hazardous Materials* **2009**, 170, 1186–1191.
- (51) Smyth, D. J. A.; Blowes, D. W.; Ptacek, C. J.; Groza, L. E.; Baker, M. J.; Crawford, W. *Phosphorus and Pathogen Removal from Wastewater, Storm Water and Groundwater Using Permeable Reactive Materials*; Ottawa, 2004; Vol. 34.
- (52) Dable, P. J. M. R.; Adjoumani, Y. J.; Yao, B.; Ado, G. Wastewater Dephosphorization Using Crude Clays. *International Journal of Environmental Science & Technology* **2007**, 5, 35–42.
- (53) Zamparas, M.; Gianni, A.; Stathi, P.; Deligiannakis, Y.; Zacharias, I. Removal of Phosphate from Natural Waters Using Innovative Modified Bentonites. *Applied Clay Science* **2012**, 62–63, 101–106.
- (54) Pengthamkeerati, P.; Satapanajaru, T.; Chularuengakorn, P. Chemical Modification of Coal Fly Ash for the Removal of Phosphate from Aqueous Solution. *Fuel* **2008**, 87, 2469–2476.
- (55) Bowden, L. I.; Jarvis, A. P.; Younger, P. L.; Johnson, K. L. Phosphorus Removal from Waste Waters Using Basic Oxygen Steel Slag. *Environmental Science & Technology* **2009**, 43, 2476–2481.
- (56) Johansson Westholm, L. The Use of Blast Furnace Slag for Removal of Phosphorus from Wastewater in Sweden—A Review. *Water* **2010**, 2, 826–837.
- (57) Karimi, L.; Salem, a. The Role of Bentonite Particle Size Distribution on Kinetic of Cation Exchange Capacity. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2011**, 17, 90–95.
- (58) Tamayo, A.; Kyziol-Komosinska, J.; Sánchez, M^aj.; Calejas, P.; Rubio, J.; Barba, M^af. Characterization and Properties of Treated Smectites. *Journal of the European Ceramic Society* **2012**, 32, 2831–2841.
- (59) Vimonses, V.; Jin, B.; Chow, C. W. K.; Saint, C. Development of a Pilot Fluidised Bed Reactor System with a Formulated Clay–lime Mixture for Continuous Removal of Chemical Pollutants from Wastewater. *Chemical Engineering Journal* **2010**, 158, 535–541.
- (60) EL-Sergany, M.; Shanableh, A. Phosphorus Removal Using Al-modified Bentonite Clay – Effect of Particle Size. *Advances in Biomedical Engineering* **2012**, 6, 323–329.
- (61) Luengo, C.; Puccia, V.; Avena, M. Arsenate Adsorption and Desorption Kinetics on a Fe(III)-modified Montmorillonite. *Journal of Hazardous Materials* **2011**, 186, 1713–1719.
- (62) Delgadillo, S. M.; Sun-kou, R.; Gutarra, A. Empleo De Arcillas Modificadas Para La Retención De Surfactantes Aniónicos. *Mosaico Científico* **2006**, 3, 10–15.

- (63) Srivastava, S.; Goyal, P. *Novel Biomaterials: Decontamination of Toxic Metals from Wastewater*; Springer, 2010; p. 200.
- (64) Paula, A. De; Paula, J. De. *Química Física*; Ed. Médica Panamericana, 2008; p. 1184.
- (65) Izquierdo, J. F. *Cinética De Las Reacciones Químicas*; Edicions Universitat Barcelona, 2004; p. 304.
- (66) Pinzón-Bedoya, M. L.; Vera Villamizar, L. E. Modelamiento De La Cinética De Bioadsorción De Cr (III) Usando Cáscara De Naranja. *Dyna* **2009**, 76, 95–106.
- (67) Wu, F. C.; Tseng, R. L.; Juang, R. S. Kinetic Modeling of Liquid-phase Adsorption of Reactive Dyes and Metal Ions on Chitosan. *Water research* **2001**, 35, 613–618.
- (68) American Public Health Association (APHA); American Water Works Association (AWWA); Water Environment Federation (WEF). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* 20th Edition, 1999.
- (69) Gu, D.; Zhu, X.; Vongsay, T.; Huang, M. Phosphorus and Nitrogen Removal Using Novel Porous Bricks Incorporated with Wastes and Minerals. *Polish Journal of Environmental Studies* **2013**, 22, 1349–1356.
- (70) Zhang, B.-H.; Wu, D.-Y.; Wang, C.; He, S.-B.; Zhang, Z.-J.; Kong, H.-N. Simultaneous Removal of Ammonium and Phosphate by Zeolite Synthesized from Coal Fly Ash as Influenced by Acid Treatment. *Journal of Environmental Sciences* **2007**, 19, 540–545.
- (71) Dousová, B.; Grygar, T.; Martaus, A.; Fuitová, L.; Kolousek, D.; Machovic, V. Sorption of As(V) on Aluminosilicates Treated with Fe(II) Nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science* **2006**, 302, 424–431.
- (72) Borgnino, L.; Avena, M. J.; De Pauli, C. P. Synthesis and Characterization of Fe(III)-montmorillonites for Phosphate Adsorption. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2009**, 341, 46–52.
- (73) Chitrakar, R.; Tezuka, S.; Sonoda, A.; Sakane, K.; Ooi, K.; Hirotsu, T. Adsorption of Phosphate from Seawater on Calcined MgMn-layered Double Hydroxides. *Journal of Colloid and Interface Science* **2005**, 290, 45–51.
- (74) Lagaly, G.; Ziesmer, S. Colloid Chemistry of Clay Minerals: The Coagulation of Montmorillonite Dispersions. *Advances in Colloid and Interface Science* **2003**, 100-102, 105–128.
- (75) Kinouchi, T.; Seino, A.; Takase, T. In-stream Phosphate Removal by Suspended Sediments Transported from Volcanic Catchments. *Journal of Hydrology* **2012**, 448-449, 129–138.
- (76) Matusik, J. Arsenate, Orthophosphate, Sulfate, and Nitrate Sorption Equilibria and Kinetics for Halloysite and Kaolinites with an Induced Positive Charge. *Chemical Engineering Journal* **2014**, 246, 244–253.
- (77) Zhao, Y.; Yue, Q.; Li, Q.; Li, Q.; Gao, B.; Han, S.; Yu, H. Influence of Sintering Temperature on Orthophosphate and Pyrophosphate Removal Behaviors of Red Mud

- Granular Adsorbents (RMGA). *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2012**, 394, 1–7.
- (78) Ozacar, M. Adsorption of Phosphate from Aqueous Solution onto Alunite. *Chemosphere* **2003**, 51, 321–327.
 - (79) Lv, L.; Sun, P.; Wang, Y.; Du, H.; Gu, T. Phosphate Removal and Recovery with Calcined Layered Double Hydroxides as an Adsorbent. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* **2008**, 183, 519–526.
 - (80) Xu, Z.; Cai, J.; Pan, B. Mathematically Modeling Fixed-bed Adsorption in Aqueous Systems. *Journal of Zhejiang University SCIENCE A* **2013**, 14, 155–176.
 - (81) Meng, S.; Li, Y.; Zhang, T.; Chen, J.; Xu, P.; Song, C.; Fan, L.; Qiu, L. Influences of Environmental Factors on Lanthanum/Aluminum-Modified Zeolite Adsorbent (La/Al-ZA) for Phosphorus Adsorption from Wastewater. *Water, Air, & Soil Pollution* **2013**, 224, 1556.
 - (82) Yin, H.; Yun, Y.; Zhang, Y.; Fan, C. Phosphate Removal from Wastewaters by a Naturally Occurring, Calcium-rich Sepiolite. *Journal of Hazardous Materials* **2011**, 198, 362–369.
 - (83) Chouyyok, W.; Wiacek, R. J.; Pattamakomsan, K.; Sangvanich, T.; Grudzien, R. M.; Fryxell, G. E.; Yantasee, W. Phosphate Removal by Anion Binding on Functionalized Nanoporous Sorbents. *Environmental Science & Technology* **2010**, 44, 3073–3078.
 - (84) Lu, S. G.; Bai, S. Q.; Zhu, L.; Shan, H. D. Removal Mechanism of Phosphate from Aqueous Solution by Fly Ash. *Journal of Hazardous Materials* **2009**, 161, 95–101.
 - (85) Jellali, S.; Wahab, M. A.; Anane, M.; Riahi, K.; Bousselmi, L. Phosphate Mine Wastes Reuse for Phosphorus Removal from Aqueous Solutions Under Dynamic Conditions. *Journal of Hazardous Materials* **2010**, 184, 226–233.
 - (86) Jellali, S.; Wahab, M. A.; Hassine, R. Ben; Hamzaoui, A. H.; Bousselmi, L. Adsorption Characteristics of Phosphorus from Aqueous Solutions onto Phosphate Mine Wastes. *Chemical Engineering Journal* **2011**, 169, 157–165.
 - (87) Álvarez, S.; Sotelo, J. L.; Ovejero, G.; Rodríguez, A.; García, J. Low-Cost Adsorbent for Emerging Contaminant Removal in Fixed-Bed Columns. *CHEMICAL ENGINEERING* **2013**, 32, 61–66.
 - (88) Gao, Y.; Chen, N.; Hu, W.; Feng, C.; Zhang, B.; Ning, Q.; Xu, B. Phosphate Removal from Aqueous Solution by an Effective Clay Composite Material. *Journal of Solution Chemistry* **2013**, 42, 691–704.
 - (89) Chiban, M.; Zerbet, M.; Carja, G.; Sinan, F. Application of Low-cost Adsorbents for Arsenic Removal: A Review. *Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology* **2012**, 4, 91–102.
 - (90) Das, J.; Patra, B. S.; Baliarsingh, N.; Parida, K. M. Adsorption of Phosphate by Layered Double Hydroxides in Aqueous Solutions. *Applied Clay Science* **2006**, 32, 252–260.

- (91) Koilraj, P.; Kannan, S. Phosphate Uptake Behavior of ZnAlZr Ternary Layered Double Hydroxides Through Surface Precipitation. *Journal of Colloid and Interface Science* **2010**, *341*, 289–297.
- (92) Bolaños, V. *Química Analítica Cualitativa (reacciones en solución)*; UAEM, 2003; p. 287.
- (93) Kamiyango, M.; Sajidu, S.; Masamba, W. Removal of Phosphate Ions from Aqueous Solutions Using Bauxite Obtained from Mulanje , Malawi. *African Journal of Biotechnology* **2011**, *10*, 11972–11982.
- (94) Moreno Reséndez, A. *Elementos Nutritivos. Asimiliación, Funciones, Toxicidad E Indisponibilidad En Los Suelos*; LibrosEnRed, 2007; p. 104.

ANEXOS

ANEXO 1. Determinación de fosfatos

ANEXO 2. Determinación de nitratos

ANEXO 3. Determinación de sulfatos

ANEXO 4. Determinación de cloruros

ANEXO 5. Determinación de bicarbonatos

ANEXO 6. Análisis de suelos y sedimentos: Cationes totales (Métodos Analíticos para Espectroscopia de Absorción Atómica AAS)

ANEXO 7. Estructura básica de un mineral arcilloso

ANEXO 1. 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^{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 decuplo 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.

- 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 adsorción 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 fenoltaleína
- b) Ácido clorhídrico HCl 1 + 1, H₂SO₄, HClO₄ o HNO₃ 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 (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O en 300 mL de agua destilada.
 - Solución B: disuélvanse 1.25 g de metavanadato de amonio (NH₄) VO₃, calentado hasta ebullición en 300 mL de agua destilada. Enfríese y añádase 330 ml de HCl concentrado. Enfríese la solución B a temperatura ambiente y viértase la solución A sobre la B y dilúyase a 1L.
- e) Solución patrón de fosfato: disuélvanse 219.5 mg de KH₂PO₄ anhidro en agua destilada y dilúyase a 1000 mL (1 mL = 50 µg de PO₄³⁻-P).

Procedimiento

- a) Ajuste del pH de la muestra: si el pH de la muestra es mayor de 10, añádase 0,05 mL (una gota) de indicador de fenoltaleína 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. Añádase 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, mézclase 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.

Tabla 13. Datos correspondientes a la curva de calibración para determinar fosfatos

Concentración (mg/L)	Absorbancia
0	0
4	0.056
8	0.110
12	0.164
16	0.218
20	0.270

Fuente y elaboración: Autora

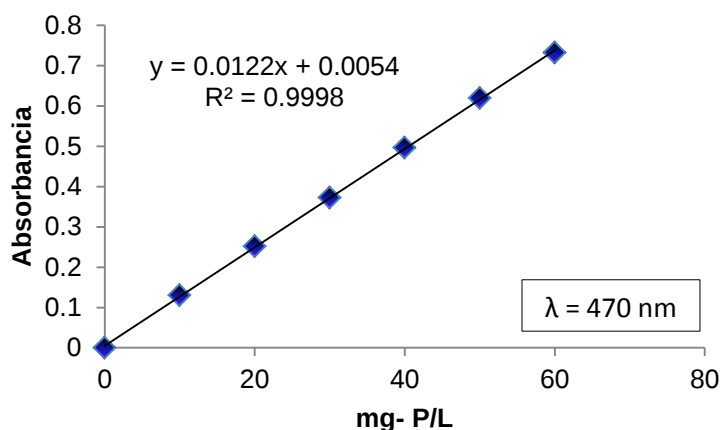


Figura 10. Curva de calibración para determinar fosfatos

Fuente y elaboración: Autora

Cálculo

$$\text{mg } \frac{P}{L} = \frac{\text{mg } P(\text{en } 50 \text{ ml volumen final}) \times 1000}{\text{ml muestra}}$$

ANEXO 2. 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 g 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 $105^\circ C$ por 24 h. 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 20 mg NO_3^- -N/L por dilución a 50 mL. Trátense estos estándares del modo como se indica en Tabla 15.

Tabla 14. Datos correspondientes a la curva de calibración para determinar nitratos

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

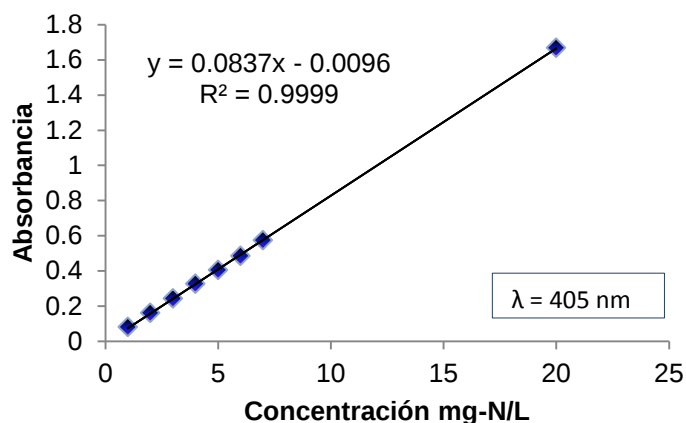


Figura 11. Curva de calibración para determinar nitratos
Fuente y elaboración: Autora

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 15. Tratamiento de muestras, estándares y blanco en determinación de nitratos

	Blanco	Estándar	Muestra
Agua destilada	1.5 mL	-	-
Estándar (0 – 7) mg NO ₃ ⁻ -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 min			
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 min.			

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

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:
$$\frac{20}{\text{Absorbancia estándar}}$$

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

Límite de detección

En las condiciones de ensayo, la sensibilidad del método es de aproximadamente 0.5 mg NO₃⁻/L.

Valores guía (Nota 4)

Agua para consumo humano: menor de 50 mg NO₃⁻/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 NO₃⁻/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.

ANEXO 3. 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

- 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.
- 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).
- 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. Trátense estos estándares del modo como se indica en Tabla 17.

Tabla 16. Datos correspondientes a la curva de calibración para determinar sulfatos

Concentración (mg/L)	Absorbancia
0	0
5	0.033
10	0.065
15	0.099
20	0.130
25	0.164
30	0.192

Fuente y elaboración: Autora

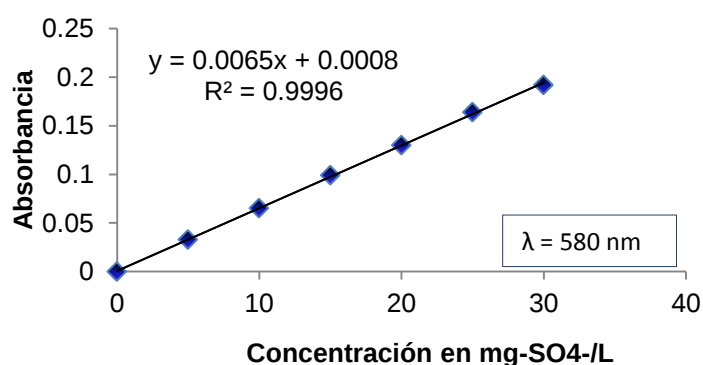


Figura 12. Curva de calibración para determinar sulfatos

Fuente y elaboración: Autora

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 17. Tratamiento de muestras, estándares y blanco en determinación de sulfatos

	Blanco	Estándar	Muestra
Agua destilada	3 mL	2.7 mL	-
Estándar 300 mg SO ₄ 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 min. 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: Autora

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: $\frac{30}{\text{Absorbancia estándar}}$
- b) Concentración de sulfatos mg/L: **factor** × **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. La 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.

ANEXO 4. 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 K₂CrO₄ en un poco de agua destilada. Añádase solución de AgNO₃ hasta que se forme un claro precipitado rojo. Déjese reposar 12 h, fíltrese y dilúyase a 1L con agua destilada.
- b) Titulante de nitrato de plata patrón 0,0141M (0,0141N): disuélvase 2.395 g de AgNO₃ 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 aluminico potásico o sulfato aluminico amónico AlK(SO₄)₂·12H₂O o AlNH₄(SO₄)₂·12H₂O, en un litro de agua destilada. Caliéntese a 60 °C y añádanse 55 mL de hidróxido de aluminio concentrado (NH₄OH) lentamente y con agitación. Déjese reposar durante una 1 h, transfírase 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.

- d) Solución indicadora de fenolftaleína
- e) Hidróxido sódico, NaOH 1N
- f) Ácido sulfúrico, H₂SO₄ 1N
- g) Peróxido de hidrógeno, H₂O₂ 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 H₂O₂ y agítese durante 1 min.
- b) Titulación: valórense directamente las muestras con pH entre 7 y 10. Ajústese el pH a 7 y 10 con H₂SO₄ o NaOH, si no estuvieran en esa zona. Añádase un 1 mL de solución indicadora de K₂CrO₄. Titúlese con AgNO₃ patrón hasta un punto final amarillo rosado, con un criterio constante relativo al punto final. Estandarice el AgNO₃ 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

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

Dónde:

A = mL valoración para la muestra

B = mL valoración para el blanco, y

N = normalidad de AgNO₃

mg NaCl/L = (mg Cl⁻/L) × (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 NO₃⁻/L, 0.25 mg NO₂⁻/L, 259 mg SO₄²⁻/L y 42.5 mg de alcalinidad total/L (debida al NaHCO₃) en agua destilada, con una desviación relativa estándar de 4.2 por 100 y 1.7 por 100 de error relativo.

ANEXO 5. 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 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 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 H_2SO_4 en 250 mL de agua destilada.
- b) Solución de tiosulfato de sodio 0.1 N: Se pesan 2.5 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 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 h y se enfrían en un desecador por el lapso de 3 h. 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 (H_2SO_4) 0.02N: llene la bureta hasta la marca 0.0 mL con H_2SO_4 0.02N. Proceda a titular una muestra de 15 mL de carbonato de sodio (Na_2CO_3) 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 ebullición de 3 a 5 min 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 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), se agita y se colocan 2 gotas de indicador fenolftaleína. Titúlese con ácido sulfúrico 0.02 N, 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.

- c) 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 0.02 N, 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 (Tabla 18), con el fin de obtener el cambio de color correspondiente.

Tabla 18. 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: Autora

Cálculos

- a) Normalidad real del ácido sulfúrico (H₂SO₄)

$$N = \frac{A \times B}{53.00 \times C}$$

Dónde:

A = g de Na₂CO₃ pesados en el balón de 1 L

B = mL de solución de Na₂CO₃ tomados para titulación

C = mL de ácido empleados en la titulación

- b) Alcalinidad a la fenolftaleína

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

Dónde:

F= volumen de ácido gastado en la titulación usando como indicador fenolftaleína (mL)

N= normalidad del ácido (N)

- c) Alcalinidad total

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

Dónde:

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

N= normalidad del ácido (N)

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 19. Relaciones de alcalinidad

Resultado de la titulación	Alcalinidad de hidróxidos	Alcalinidad de carbonatos	Alcalinidad de bicarbonatos
$F = 0$	0	0	T
$F < \frac{1}{2} T$	0	2F	$T - 2F$
$F = \frac{1}{2} T$	0	2F	0
$F > \frac{1}{2} T$	$2 F - T$	$2(T-F)$	0
$F = T$	T	0	0

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

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 $< 20 \text{ mg CaCO}_3/\text{L}$ sólo deben considerarse como indicativos informarse como tal. Si se requiere conocer el valor, debe emplearse el método potenciométrico para baja alcalinidad.

ANEXO 6. 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 ($\text{HNO}_3\text{-HCl}$ 1:3v/v), $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$, HCl-HF y $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$. 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 , 2 mL 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 (longitud de onda: 248.33 nm y flama de óxido nitroso/acetileno). 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 (Figura 13) en un rango de concentración de 0-2 mg Fe/L.

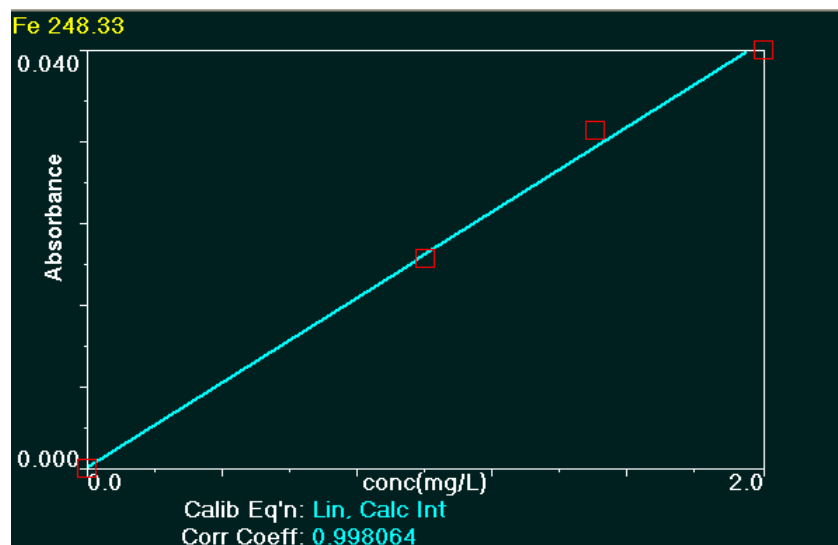


Figura 13. Curva de calibración para determinación de hierro en suelos.
Fuente y elaboración: Autora

ANEXO 7. ESTRUCTURA BÁSICA DE UN MINERAL ARCILLOSO

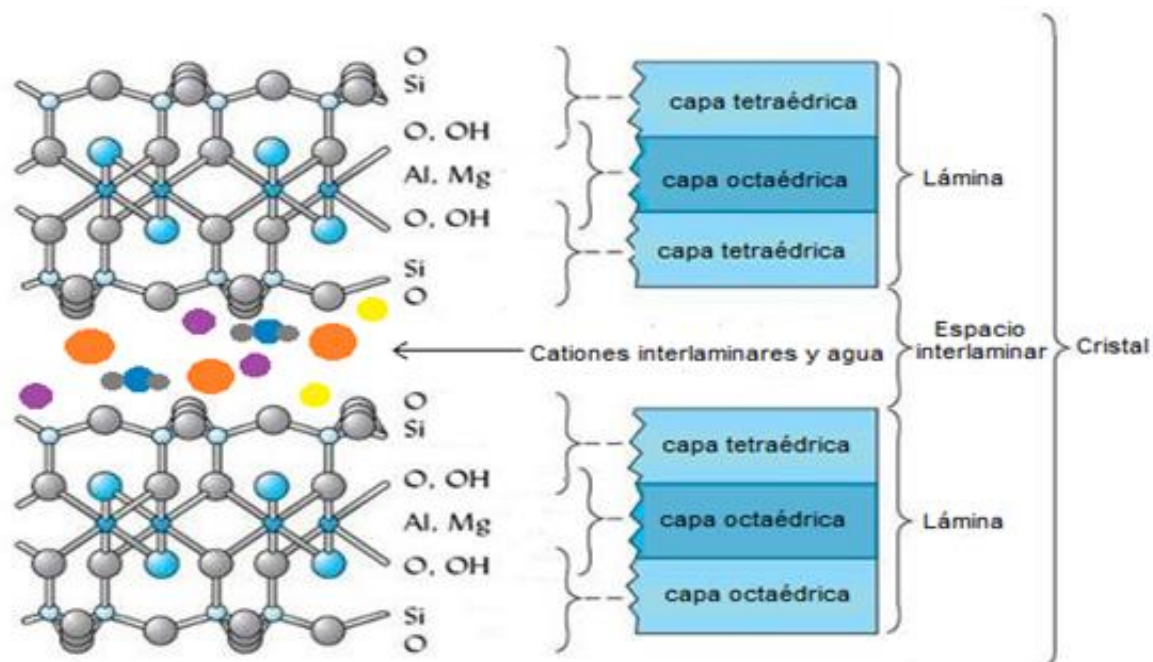


Figura 14. Estructura típica de montmorillonita

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

Elaboración: Autora