

## UNIVERSIDAD TÉCNICA PARTICULAR DE LOJA

La Universidad Católica de Loja

# ÁREA BIOLÓGICA Y BIOMÉDICA

## TÍTULO DE INGENIERO QUÍMICO

Modificación de una arcilla natural a la forma de hierro – manganeso y aplicación en la adsorción de fosfatos a partir de soluciones acuosas.

TRABAJO DE TITULACIÓN

AUTORA: Peña Salazar, Karina ElizabethDIRECTORA: Guaya Caraguay, Diana Elizabeth, MgrtCO-TUTOR: García Berfon, Luis Vicente, Ph.D

LOJA-ECUADOR

2016



Esta versión digital, ha sido acreditada bajo la licencia Creative Commons 4.0, CC BY-NY-SA: Reconocimiento-No comercial-Compartir igual; la cual permite copiar, distribuir y comunicar públicamente la obra, mientras se reconozca la autoría original, no se utilice con fines comerciales y se permiten obras derivadas, siempre que mantenga la misma licencia al ser divulgada. <u>http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/deed.es</u>

Septiembre, 2016

## APROBACIÓN DE LA DIRECTORA DE TRABAJO DE TITULACIÓN

Magíster. Diana Elizabeth Guaya Caraguay DOCENTE DE LA TITULACIÓN

De mi consideración:

El presente trabajo de titulación: Modificación de una arcilla natural a la forma hierromanganeso y aplicación en la adsorción de fosfatos a partir de soluciones acuosas realizado por **Peña Salazar Karina Elizabeth**, ha sido orientado y revisado durante su ejecución, por cuanto se aprueba la presentación del mismo.

Loja, septiembre 2016

f..... Guaya Caraguay Diana Elizabeth Cl: 1104071467

ii

## DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y CESIÓN DE DERECHOS

Yo, **Karina Elizabeth Peña Salazar** declaro ser autora del presente trabajo de titulación: Modificación de una arcilla natural a la forma hierro-manganeso y aplicación en la adsorción de fosfatos a partir de soluciones acuosas, 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. 89 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..... Peña Salazar Karina Elizabeth C.I: 1105115990

#### DEDICATORIA

Este trabajo es dedicado principalmente a mi amado angelito Justine, por ser mi mayor motivación, inspiración y felicidad para terminar esta etapa de mi vida. Siempre te amaré.

A mi madre, por ser una mujer ejemplar la cual ha dedicado su vida entera a cuidar de sus hijos y sobre todo por regalarnos su infinito amor.

A pesar que tus decisiones nos separaron, yo siempre te querré y te guardo cariño y respeto, padre mío.

A mis hermanos Carlos y Diego, los quiero.

#### AGRADECIMIENTO

Me llena de gratitud poder expresar en estas líneas mi total agradecimiento a las personas que formaron parte de mi trabajo de tesis, sin duda alguna todos ustedes dejaron una hermosa huella imborrable en mí ser.

Primero que nada expreso con mucho afecto un agradecimiento tan especial a mis padres **Elsa Magdalena** y **Juan Gregorio**, gracias a ustedes he logrado alcanzar este meta en mi vida.

Así también, mi total gratitud a mi directora de tesis **M.Sc Diana Guaya**, por haberme dado la oportunidad de desarrollar mi tesis bajo su dirección, por su apoyo, tiempo, paciencia y asesoramiento para terminar este trabajo. Gracias a usted pude entender y aprender a darle un valor significativo a aquello materiales naturales como lo fueron las arcillas en aplicaciones sobre todo ambientales mediante procesos químicos, los cuales comprendí durante mi periodo universitario y que sin duda serán parte de mi perfil profesional.

Igualmente, doy gracias a la vida, por darme la oportunidad de conocer a una persona que me enseñó a comprender el extraordinario mundo de la química, usted mi querido **Ph.D Luis García** por su noble espíritu de colaboración, y por sus tan acertadas palabras de motivación, porque más que un docente se convirtió en mi consejero de entendimiento y sabiduría. Me llena de tanta felicidad haberlo conocido y que haya formado parte de este trabajo, siendo mi cotutor favorito. Estará siempre vivo en mis pensamientos.

Mi estimando **Ph.D** Aramis Sánchez, millón gracias por el tiempo que compartirnos, por esas pequeñas conversaciones que se convirtieron en los más hermosos recuerdos, por esos detalles que sin duda dejaron marcas, porque como tú pocos amigos y sobre todo por ser también parte de mi trabajo de tesis. Fue un gusto conocerte.

A los docentes, **Mgrt. Juan Toledo** y **Mgrt. Javier Carrión** por haber aceptado ser miembros del Tribunal de mi tesis y con ello formar parte de este trabajo, agradezco el tiempo que cada uno dedicó para que este estudio culmine con éxito.

Mis compañeras que más que eso se convirtieron en amigas únicas, **Eda**, **Gabriela**, **Stefany** y **Tania**, ustedes chicas quedaron grabadas en mí, por su amistad y constante apoyo. Así mismo agradezco a **Anita** y **Jandry Ximena** por permitirme conocerlas y convertirse en mis amigas también. Guardo la expectativa de que a pesar de alejarnos siempre nos recordemos.

Hay personas a pesar de no estar físicamente conmigo me trasmitieron sus ánimos para avanzar hasta este logro de mi vida, cuanto les agradezco por ser parte de ella, mi querida **Anita**, el tiempo no ha sido un obstáculo para seguir queriéndote como la hermana que nunca tuve y en la cual tú te convertiste, emprendimos vidas distintas pero nuestro sentimiento de hermandad sigue presente. Y no puedo dejar de lado a mis amigos, **Cristian**, **Carlos** y **Geovanny**, los aprecio chicos.

Finalmente más que agradeciendo creo necesario dar gracias a la vida por permitir vivir estos momentos tan únicos e irrepetibles, y ese bonito lugar que se convirtió en mi segundo hogar, el **Laboratorio** de **Nuevos Materiales**, en el cual, quedan grabados mis bonitas historias universitarias.

## ÍNDICE DE CONTENIDOS

PORTADA	ΙΌΝ DE LA DIRECTORA DE TRABA.ΙΟ DE ΤΙΤΙ ΙΙ ΑCΙΌΝ	i
	CIÓN DE AUTORÍA Y CESIÓN DE DERECHOS	
		iv
AGRADEC	IMIENTO	v
ÍNDICE DE		vii
ÍNDICE DE	FIGURAS	ix
ÍNDICE DE	TABLAS	x
RESUMEN		1
ABSTRAC	Т	2
INTRODUC	CCIÓN	3
OBJETIVO	S	5
HIPÓTESI	5	5
CAPÍTULC	I:FUNDAMENTO TEÓRICO	6
		_
1.1. Mir		7
1.1.1.	Estructura de las arcillas	
1.1.2.	Esmecultas	8
1.1.3.		9
1.1.4.	Aplicaciones techologicas de los minerales arcillosos.	10
1.2. 00	ntaminación de los cuerpos de agua en la naturaleza	
1.2.1.	La eutronzación de los recursos hidricos.	
1.2.2.	Presencia de féctore en eques residueles y superficieles	
1.2.3.	La principal fuente patural de férfere: la reca ferférica	12
1.2.4.	Táchicas de eliminación y recuperación de festatos	13
1.2.J.		15
1.3.1	Isotermas de adsorción	15
1.3.2	Capacidad de adsorción	17
1.3.3.	Cinética de adsorción.	
CAPITULC	II:MATERIALES Y METODOS	20
2.1. Se	lección de la arcilla natural	21
2.1.1.	Recolección y purificación de la esmectita	21
2.1.2.	Modificación del mineral arcilloso con sales de hierro y manganeso	23
2.2. Ca	racterización físico – química del material	24
2.2.1.	Fluorescencia rayos X (FRX)	24
2.2.2.	Difracción de rayos X (DRX)	25

	2.2.3.	Área superficial específica (ASS)- método de un solo punto	.25
	2.2.4.	Propiedades ácido-base: punto de carga cero (PZC)	.26
2.3	. Optir	nización de las condiciones de trabajo	.26
2.4	. Ensa	yos de adsorción	.27
	2.4.1.	Determinación de fosfatos por espectrofotometría UV-Visible	.27
	2.4.2.	Capacidad de adsorción en función del pH	.28
	2.4.3.	Isotermas de adsorción	.28
	2.4.4.	Cinética de adsorción	.28
	2.4.5.	Pruebas de desorción a partir de la arcilla saturada de fosfatos	.29
СА	PÍTULO I	II:RESULTADOS Y DISCUSIÓN	. 30
3.1	Cara	cterización del material $P_1M_1$ y $P_1M_1/Fe-Mn$	.31
	3.1.1	Análisis por fluorescencia de Rayos X	.31
	3.1.2	Análisis por difracción de Rayos X	.31
	3.1.3	Determinación del área superficial específica (ASS)	.33
	3.1.4	Estudio de las propiedades ácido-base (PZC)	.33
3.2	Optimiza	ción de las condiciones de trabajo y análisis estadístico	.35
	3.2.1	Efecto de la cantidad de material	. 38
	3.2.2	Efecto de la velocidad de agitación	. 38
3.3	Estu	dio de adsorción y desorción de fosfatos	. 38
	3.3.1	Efecto del pH y mecanismo de adsorción	. 38
	3.3.2	Estudio isotérmico de adsorción	.40
	3.3.3	Estudio cinético de adsorción	.42
	3.3.4	Estudios de desorción de fosfatos	.45

CONCLUSIONES	46
RECOMENDACIONES	
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	
ANEXOS	55

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura de la capa tetraédrica	7
Figura 2. Estructura de la capa octaédrica	8
Figura 3. Estructura de las láminas 1:1 y 2:1 de las arcillas	8
Figura 4. Proceso de eutrofización en cuerpos de agua	11
Figura 5. Distribución de iones fosfato en función del pH	12
Figura 6. Adsorción de moléculas sobre partículas sólidas	15
Figura 7. Efervescencia de arcilla $P_1M_1$ con agua oxigenada	23
Figura 8. Modificación de sólido arcilloso	24
Figura 9. Porta muestras del DRX: a) P <sub>1</sub> M <sub>1</sub> /Fe-Mn, b) P <sub>1</sub> M <sub>1</sub>	25
Figura 10. Proceso cinético de adsorción de fosfatos sobre P1M1/Fe-Mn	28
Figura 11. Difractogramas de rayos-X de las muestras: (a) P <sub>1</sub> M <sub>1</sub> , (b) P <sub>1</sub> M <sub>1</sub> /Fe-Mn	32
Figura 12. Gráfica de pH inicial vs $\triangle$ pH para obtener el valor del PZC, a:(P <sub>1</sub> M <sub>1</sub> ) y b:	
(P <sub>1</sub> M <sub>1</sub> /Fe-Mn)	34
Figura 13. Representación geométrica de la interacción de las variables	36
Figura 14. Diagrama de efectos estandarizados	37
Figura 15. Mecanismo de adsorción de fosfatos en función del pH inicial	39
Figura 16. Ajuste de los datos experimentales a los modelos: Langmuir y Freundlich	41
Figura 17. Estudio cinético de adsorción de fosfatos sobre la muestra P1M1/Fe-Mn	42
Figura 18. Linealización del proceso cinético de adsorción mediante los modelos: (a)	
pseudo-primer orden, (b) pseudo-segundo orden, (c) difusión intra-particular, (d) Elovich	ı 43
Figura 19. Muestra de arcilla natural (P1M1) y modificada (P1M1/Fe-Mn)	56
Figura 20. Análisis DRX de la muestra P1M1	57
Figura 21. Análisis DRX de la muestra P1M1/Fe-Mn	57

## ÍNDICE DE TABLAS

1
. 27
. 27
. 31
. 33
. 35
. 37
. 41
. 41
. 44

#### RESUMEN

En el presente estudio, una arcilla originaria de la ciudad de Loja, se modificó con sales de hierro y manganeso mediante intercambio iónico, con el fin de mejorar su afinidad por el ión fosfato (PO<sub>4</sub>-<sup>3</sup>-P) en soluciones acuosas. Se evidenció la modificación ocurrida en el material a causa del tratamiento mediante caracterización físico-química. Los datos experimentales se ajustaron al modelo de Langmuir con ello, se asume que el fosfato es atraído a sitios específicos del material produciéndose una quimisorción y que resultó en una capacidad máxima de 34.78 mg-P/g. Así también, su captación sobre el material alcanzó el equilibrio en 60 minutos. Los modelos de Elovich, pseudo segundo orden y difusión intraparticular describieron satisfactoriamente el proceso cinético. Por otra parte, la mayor remoción de fosfato se dio en condición ácida y neutra debido a las propiedades ácido– base del material modificado. En los que respecta al ensayo de desorción, se logró recuperar el 20% de fósforo adsorbido, por tanto la fracción lábil corresponde al adsorbido físicamente, pudiendo ser aplicado en productos fertilizantes.

Palabras clave: arcilla modificada, óxido binario Fe-Mn, fosfatos, adsorción, desorción, eutrofización

#### ABSTRACT

In this research, a clay from Loja was modified with iron and manganese salts through ion exchange, with the aim of improving its affinity for the phosphate ion (PO4-3-P) in aqueous solutions. The changes in the material due to the treatment were confirmed through its physico-chemical characterization. The experimental data fitted to the Langmuir isothermal model. Thereby indicating that the phosphate ion is attracted to specific sites of the modified material and producing a chemisorption processes that resulted in a maximum capacity of 34.78 mg-P/g. Also, the material uptake reached equilibrium within 60 minutes. Elovich, pseudo second order and intraparticle diffusion models satisfactorily described the kinetic process. In addition, the greater removal of phosphate occurred in acidic and neutral conditions because of the acid-base properties of the modified material. Regarding the desorption assay, it was possible to recover 20% of the adsorbed phosphorus. Therefore, the labile fraction corresponds to the physically adsorbed phosphorus which could be employed in fertilizer products.

**Keywords**: modified clay, Fe-Mn binary oxide, phosphates, adsorption, desorption, eutrophication

#### INTRODUCCIÓN

La contaminación de los recursos hídricos es en la actualidad una situación que afecta al medio ambiente y representa un gran problema a la sociedad. Diversos son los factores que promueven la contaminación del agua, siendo el más importante, las actividades humanas, que son las que, en mayor grado generan residuos contaminando la naturaleza.

Como producto de la contaminación, se forman aguas eutróficas, caracterizadas por el exceso de nutrientes (fósforo y nitrógeno) que originan efectos no deseados entre el ecosistema acuático y los organismos que en él habitan. Es así que, para controlar y disminuir el contenido de fósforo en forma de fosfatos en aguas residuales, se han desarrollado diversos estudios con la finalidad de recuperar este elemento. Así, surge la perspectiva de reutilizarlo en la agricultura, lo cual supondría una alternativa con importantes beneficios ambientales, que contribuye a prevenir la eutrofización de los cuerpos de agua.

Por lo cual, el proceso de adsorción se constituye en una buena alternativa para la eliminación de fosfatos, usando adsorbentes de bajo costo, algunos de los cuales se encuentran disponibles en la naturaleza y otros se generan como subproductos industriales y que pueden ser modificados químicamente para mejorar su capacidad de eliminación.

De esta manera, en el presente trabajo se pretende utilizar un mineral arcilloso modificado a la forma de hierro-manganeso, para emplearlo en la remoción y recuperación de iones fosfato a partir de soluciones acuosas.

El presente trabajo se encuentra dividido en cuatro capítulos, con la finalidad de describir debidamente los temas relacionados con este estudio.

En el primer capítulo se desarrolla el marco teórico, en el cual se detallan los fundamentos sobre los minerales arcillosos con sus diversas aplicaciones tecnológicas, específicamente aquellas relacionadas con la descontaminación de diversos tipos de agua. En este ámbito se hace hincapié en el grave problema de la eutrofización de las aguas así como la importancia de contar con técnicas para la eliminación y recuperación del fósforo. De igual manera, se describe el proceso de adsorción, tipos y modelos matemáticos que detallan los procesos que pudiesen intervenir en la adsorción de fosfatos.

En el segundo capítulo se desarrolla la sección de materiales y métodos utilizados en el presente estudio y que han permitido cumplir los objetivos: general y específicos.

El tercer capítulo consta de la presentación de los diversos resultados obtenidos al respecto de la caracterización de la arcilla en estado natural y modificada, la adsorción y desorción de fosfatos; y que incluye su discusión con respecto a otros estudios realizados en este ámbito.

Finalmente, el cuarto capítulo resume las conclusiones en base a los objetivos planteados y el aporte que éste representa para futuros trabajos en este ámbito de investigación.

#### **OBJETIVOS**

#### Objetivo general

Modificar una arcilla natural a la forma de hierro – manganeso para la eliminación y recuperación de fosfatos a partir de soluciones acuosas.

#### Objetivos específicos

- Realizar la purificación de la arcilla natural.
- Optimizar condiciones experimentales de operación.
- Modificar la arcilla natural a la forma de hierro manganeso.
- Caracterizar al material arcilloso natural y modificado.
- Determinar la capacidad de adsorción de fosfatos de la arcilla modificada en función del pH.
- Evaluar las isotermas de adsorción de fosfatos del material arcilloso modificado.
- Determinar la cinética de adsorción de fosfatos en la arcilla modificada.
- Realizar estudios de desorción de fosfatos.

#### HIPÓTESIS

Las hipótesis que se postularon y evaluaron en el presente trabajo son comentadas en los siguientes párrafos:

- Ho: la cantidad de material adsorbente no influye en la capacidad de adsorción de fosfatos.
- H1: la cantidad de material adsorbente sí influye en la capacidad de remoción de fosfatos.
- Ho: la velocidad de agitación no influye en la capacidad de adsorción de fosfatos.
- H1: la velocidad de agitación sí influye en la capacidad de adsorción de fosfatos.

## CAPÍTULO I FUNDAMENTO TEÓRICO

#### 1.1. Minerales arcillosos

Arcilla, es el término que se usa para describir a un conjunto de minerales cristalinos, que son finamente divididos, caracterizados por tener un tamaño de partícula máximo de 2 μm.<sup>1</sup> Son materiales de naturaleza inorgánica que consisten en silicatos de aluminio hidratados, constituidos principalmente por silicio (Si<sup>4+</sup>), aluminio (Al<sup>3+</sup>), agua (H<sub>2</sub>O) y frecuentemente hierro (Fe<sup>3+</sup>) y elementos metálicos en trazas.<sup>2</sup>

Estos minerales se han formado en la superficie terrestre, como producto de la meteorización química de rocas que contienen minerales silicatos.<sup>3</sup> Están ampliamente distribuidos sobre la corteza terrestre, siendo así que, importantes depósitos minerales de este tipo están distribuidos en el Ecuador, representando en promedio el 20% de riqueza mineral no metálica. Así, en la ciudad y provincia de Loja, existen varios depósitos de arcillas que se explotan en la actualidad para actividades industriales de diferente índole.<sup>4</sup>

#### 1.1.1. Estructura de las arcillas.

Dos capas constituidas por unidades tetraédricas de silicio y octaédricas de aluminio, se combinan para formar la estructura fundamental de los minerales arcillosos.<sup>5</sup>

#### 1.1.1.1. Capa tetraédrica.

En la capa tetraédrica, el átomo de silicio se ubica en el centro del tetraedro y los átomos de oxígeno se distribuyen en los vórtices del mismo. Sin embargo, el Si<sup>4+</sup> puede estar sustituido por Al<sup>3+</sup> o Fe<sup>3+</sup>. Con ello, cada tetraedro se vincula a otro mediante el compartimiento de tres de los cuatro vórtices, formando una red hexagonal que se repite infinitamente en dos direcciones horizontales.<sup>6</sup>

La distancia que existen entre los enlaces Si-O y O-O es de 0,162 y 0,264 nm, respectivamente.<sup>7</sup> La figura 1 muestra el esquema de la capa tetraédrica que caracteriza a las arcillas.



**Figura 1**. Estructura de la capa tetraédrica **Fuente:** Picasso et al.<sup>8</sup>

#### 1.1.1.2. Capa octaédrica.

7

La capa octaédrica resulta de la combinación de átomos de oxígeno e hidroxilo estrechamente empaquetados, en los que, átomos de aluminio, hierro o magnesio están dispuestos en coordinación,<sup>3</sup> como se aprecia en la figura 2. Así también, las distancias de enlace O-O y OH-OH son de 0,267 y 0,294 nm, respectivamente.<sup>7</sup>



Figura 2. Estructura de la capa octaédrica Fuente: Picasso et al.<sup>8</sup>

De ahí que, dependiendo de la disposición de las capas tetraédricas y octaédricas, se forman dos series de filosilicatos. La serie 1:1 denominada dioctaédrica, donde la capa octaédrica se une a una sola capa tetraédrica, ejemplos de esta clase son la caolinita, halloysita y serpentina. Por su parte, la serie 2:1 o también llamada trioctaédrica, coordina a la capa octaédrica entre dos capas tetraédricas, ejemplos de este arreglo son: las esmectitas, vermiculitas y las micas.<sup>9</sup> En la figura 3 se ilustra las series 1:1 y 2:1 de los filoaluminosilicatos.



**Figura 3.** Estructura de las láminas 1:1 y 2:1 de las arcillas **Fuente:** Ismadji et al.<sup>3</sup>

Es así que, haciendo referencia al tipo de material arcilloso que será empleado en el presente estudio, en esta sección se dará una breve descripción de las esmectitas.

#### 1.1.2. Esmectitas.

Las esmectitas están presentes en suelos y en sedimentos formando parte esencial de la corteza terrestre. Existe alrededor de 2.35 millones de km<sup>2</sup> de suelos arcillosos con un alto contenido de esmectita en la tierra.<sup>10</sup>

Por sus superficies internas accesibles y expandibles, los filosilicatos del grupo de las esmectitas, presentan buenas propiedades adsorbentes para diversos contaminantes. Tienen una superficie laminar con cargas negativas, que se compensa por cationes intercambiables

como por ejemplo, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> y Ca<sup>2+</sup>, que le confieren amplia variedad de sitios de adsorción, tanto en la superficie como en el espacio interlaminar.<sup>11</sup>

Son ampliamente utilizadas en diversas aplicaciones debido a su alta capacidad de intercambio catiónico, zonas de gran superficie, superficies reactivas y propiedades de adsorción.<sup>12</sup> Los cationes próximos a la superficie del mineral balancean su carga estructural negativa; el intercambio de cationes es reversible, estequiométrico, controlado por difusión y en muchos casos hay selectividad de un catión sobre otro. Siendo así que, mediante reacciones de intercambio catiónico, las esmecticas pueden experimentar modificaciones en su estructura.<sup>13</sup>

#### 1.1.2.1. Propiedades físico-químicas de las esmectitas.

#### 1.1.2.1.1. Superficie específica.

Las esmectitas poseen elevada área superficial, muy importante para aquellos usos industriales en que, la interacción de fases sólido/líquido depende directamente de esta propiedad. La superficie específica se define como el área de la superficie externa más el área de la superficie interna de las partículas por unidad de masa, la cual se expresa en m<sup>2</sup>/g.<sup>14</sup>

#### 1.1.2.1.2. Capacidad de intercambio catiónico (CIC).

Esta propiedad consiste en la posibilidad de sustituir los cationes interlaminares que neutralizan las cargas de la lámina, sin que se afecte la estructura del mineral. La capacidad de intercambio catiónico se expresa en términos de miliequivalentes por gramo o por 100 gramos de mineral.<sup>14</sup> Así, cuanto mayor sea el valor de la CIC mejores resultados se obtiene en la remoción de especies aniónicas y catiónicas del agua.<sup>15</sup>

## 1.1.2.1.3. Capacidad de hinchamiento.

Los cationes interlaminares tienen la tendencia a solvatarse, lo que genera la expansión o hinchamiento de la esmectita por separación de las láminas. Esta propiedad permite variar el espacio interlaminar de modo que, es posible alojar en su interior diferentes moléculas.<sup>16</sup>

#### 1.1.3. Modificación de las arcillas

El uso de arcillas naturales como adsorbentes catiónicos se ha estudiado ampliamente y, los esfuerzos en mejorar esta propiedad se centran en el desarrollo de modificaciones mediante diversos tratamientos.<sup>17</sup> Intentando así, aumentar su eficacia en procesos de remoción de especies contaminantes presentes en el ambiente. De esta manera, se realizan tratamientos como, intercambio iónico, activación ácida y pilarización.<sup>18</sup>

## 1.1.3.1. Intercambio iónico.

9

La incorporación de cationes al espacio interlaminar de las arcillas, se consigue mediante la suspensión de las partículas sólidas en solución que contiene sales metálicas. Así, mientras mayor sea la proporción de un ion en la solución, mayor será su presencia en la superficie de la arcilla. Sin embargo, la atracción de iones sobre la superficie no es la misma para todas las especies; es decir, algunos iones son más atraídos que otros a los espacios internos y externos del mineral. Este carácter selectivo depende de la composición y tipo de mineral, así como también, de la afinidad de los iones para ser incorporados a la superficie.<sup>19,20</sup>

#### 1.1.3.2. Modificación ácida.

Mediante este proceso se crean superficies ácidas en la estructura de la arcilla, lo que permite mejorar su capacidad de adsorción según lo reporta Liu et al.<sup>21</sup> Durante el proceso, los cationes interlaminares son reemplazados con iones H<sup>+</sup>, seguidamente las láminas octaédricas de aluminio y tetraédricas de silicio se disocian. Como producto del tratamiento ácido, cationes como Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> y Mg<sup>2+</sup> son eliminados de la matriz, y así el nuevo material presenta un aumento de su área específica.<sup>22</sup>

## 1.1.3.3. Pilarización.

Por su parte, el procedimiento de pilarización introduce una especie catiónica al espacio interlaminar de la arcilla, misma que, luego de ser sometido a procedimientos de lavado, secado y calcinación genera el material pilarizado. Durante la calcinación, la especie catiónica produce un óxido que se fija fuertemente a la arcilla. A dicho óxido se le llama pilar y el material resultante es una arcilla pilarizada.<sup>23</sup>

La síntesis requiere materiales de partida con buena capacidad de expansión para permitir la penetración e intercambio de especies inorgánicas voluminosas en los espacios interlaminares del mineral, propiedad que es típica de los minerales esmectiticos.<sup>24</sup>

## 1.1.4. Aplicaciones tecnológicas de los minerales arcillosos.

Las arcillas son materiales abundantes, baratos y amigables con el ambiente, además poseen una extraordinaria versatilidad, que se debe a la facilidad con que sus propiedades son manipuladas, de ahí que, existen una variedad de aplicaciones tecnológicas documentadas para estos materiales.<sup>16</sup>

Se han usado como materia prima para aplicaciones industriales, entre las que se destaca, aplicaciones agrícolas, de ingeniería y construcción, remediación ambiental, productos farmacéuticos, procesamiento de alimentos, y muchas otras aplicaciones industriales.<sup>3</sup>

En cuanto, a la remediación ambiental, los minerales de arcilla se han utilizado para almacenar y eliminar productos químicos peligrosos del ambiente. Así también, para la eliminación de diferentes contaminantes del agua como iones metálicos, metales pesados, nutrientes, colorantes y compuestos orgánicos, que alteran la calidad de los recursos hídricos. Así, los minerales arcillosos han surgido como una nueva tecnología en el tratamiento de aguas residuales.<sup>25</sup>

Por tanto, en el presente trabajo se pone especial interés a su aplicación ambiental para contribuir a la preservación de los cuerpos de agua en la naturaleza.

## 1.2. Contaminación de los cuerpos de agua en la naturaleza

#### 1.2.1. La eutrofización de los recursos hídricos.

Nutrientes como el nitrógeno y el fósforo son claves para el desarrollo de los ecosistemas acuáticos y terrestres. Sin embargo, el exceso de estos en los sistemas acuáticos han incitado un grave problema ambiental denominado eutrofización.<sup>26</sup> Este fenómeno afecta a lagos, ríos y embalses, causando graves problemas de contaminación en los últimos años.<sup>27</sup>

La eutrofización de las aguas ocasiona la proliferación de algas, que bloquean el paso de la luz solar, reducen el oxígeno disuelto dando como resultado aguas anóxicas. Bajo esta condición este tipo de microorganismo perece y se descompone liberando compuestos tóxicos que conllevan a la muerte de otras especies marinas como los peces, reduciendo así la biodiversidad acuática, la figura 4 ilustra este fenómeno. A la vez, esta condición del agua incita grandes pérdidas económicas y sociales, en pesca e industrias recreativas con graves amenazas a fuentes de agua potable.<sup>28</sup>



**Figura 4**. Proceso de eutrofización en cuerpos de agua **Fuente**: Huitrón et al.<sup>28</sup>

## 1.2.2. Legislación y normativas del fósforo en los cuerpos de agua.

Se conoce que el exceso de fósforo es la principal causa para la eutrofización de los recursos hídricos así lo manifiestan investigadores como Correll et al.<sup>29</sup> Siendo las aguas residuales

aquellas que contienen altas concentraciones de este elemento. De manera que, con el afán de preservar los recursos hídricos, varias agencias de protección ambiental en conjunto con instituciones gubernamentales de diferentes países han emitido normativas y legislaciones, mismas que, están encaminadas a reducir las concentraciones de este nutriente.

Así pues, la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA), propone que, la concentración total de fósforo se encuentre en el rango de 0.009 a 0.05 mg-P/L, mientras que, la Directiva 91/271 de la Unión Europea sugiere un límite de fósforo total de 1 a 2 mg-P/L.<sup>30</sup>

En el Ecuador el límite máximo permisible de descarga de fósforo total en un cuerpo de agua dulce no puede excederse de 10 mg-P/L, según el inciso 5.2.4 de las normas generales para la descarga de efluentes en cuerpos de agua dulce dentro del Texto Unificado de Legislación Secundaria del Ministerio del Ambiente, el cual se encuentra vigente y consta en el Decreto Ejecutivo 3516.<sup>31</sup>

#### 1.2.3. Presencia de fósforo en aguas residuales y superficiales.

Las aguas residuales contienen altas concentraciones de este elemento en las formas de, fosfato orgánico (asociado a moléculas orgánicas), polifosfatos (para detergentes) y el fosfato inorgánico (ortofosfato) siendo esta última la especie más importante del fósforo.<sup>32</sup> Misma que a la vez está presente en medios acuosos como un anión (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) que adopta diversas formas dependiendo del pH del medio.<sup>33,34</sup> La figura 5 revela este comportamiento del ión fosfato.



**Figura 5**. Distribución de iones fosfato en función del pH **Fuente:** Delaney et al.<sup>34</sup>

Cabe la pena indicar que la mayor parte del fósforo orgánico y polifosfatos son convertidos a la forma de ortofosfato durante el tratamiento biológico en una estación depuradora de aguas residuales domésticas. Así también, los niveles de fósforo en las estaciones depuradoras tiene valores de 3-15 mg-P/L, donde alrededor del 3 mg-P/L procede de fuentes como, residuos alimenticios, desechos humanos y animales que contribuyen a la forma orgánica, mientras que, la mayoría favorece la formación de los ortofosfatos los cuales proceden de los residuos de detergentes, jabones y productos de limpieza.<sup>35</sup>

Las aguas residuales domésticas contienen altos niveles de nutrientes, que pasan a las aguas naturales alterando su calidad y convirtiéndose en focos de contaminación. De manera que, en la actualidad surge el gran interés por conseguir su eliminación para armonizar la relación entre el desarrollo de la humanidad y la conservación del ambiente.

#### 1.2.4. La principal fuente natural de fósforo: la roca fosfórica.

El exceso de fósforo altera la calidad de los cuerpos de agua, mientras que, los recursos naturales de éste elemento son limitados. Así pues, su principal fuente son las rocas fosfóricas, que contienen en forma natural minerales basados en fósforo.<sup>36</sup>

Este recurso es no renovable, ya que a diferencia del nitrógeno y del carbono no se acumula en la atmósfera. Tal es el caso que, se estima que habrá un pico significativo de agotamiento en el año 2035 según lo ha reportado Correll et al.<sup>37</sup>

De esta manera, surge la necesidad de encontrar nuevas fuentes de fósforo útiles para la industria agrícola, que permita generar nuevas alternativas para ir cerrando del ciclo de este elemento en la naturaleza. Así también económicamente representa un importante aspecto el poder reciclar y revalorizar residuos de fósforo, ya sea mediante la reducción de detergentes, reciclaje de residuos de alimentos, tratamiento de aguas residuales y aplicación de bio-fertilizantes. De manera que, sí se apunta al tratamiento de aguas residuales se cree poder recuperar entre 2.1-2.8 Mt de este elemento según datos estimados por Koppelaar et al.<sup>38</sup>

#### 1.2.5. Técnicas de eliminación y recuperación de fosfatos.

Ante el posible agotamiento de las reservas de la roca fosfórica, un enorme reto es el reducir su explotación para conservar estos depósitos. Sin embargo, varios estudios se han centrado en poder reciclar este elemento a partir de aguas residuales; así como de residuos orgánicos humanos y ganaderos.<sup>39</sup> Lo cual traerá consigo el beneficio de preservar la calidad del agua y generar nuevas fuentes de fósforo para la posterior producción de fertilizantes.

#### 1.2.5.1. Técnicas de eliminación de fosfato.

La eliminación de nutrientes de las aguas residuales, y en especial de fósforo, se han centrado en métodos físicos, químicos y biológicos.

## 1.2.5.1.1. Eliminación biológica.

La eliminación biológica de fósforo, es un proceso relativamente barato y ambientalmente sostenible. Sin embargo, su estabilidad y fiabilidad sigue siendo un desafío. Mediante este

proceso, el fósforo se asimila y acumula por un grupo de bacterias heterótrofas, las cuales requieren de condiciones anaeróbicas y aerobias definidas y de cantidades adecuadas de carbono orgánico para su desarrollo.

Este proceso provoca la descarga de lodos ricos en fósforo, lo que resulta en costos adicionales de eliminación. Además, las plantas de tratamiento de aguas residuales que integran la eliminación biológica de nitrógeno y fósforo, presentan conflictos entre la eliminación de estos dos nutrientes que no son fácilmente resueltos.<sup>40</sup>

#### 1.2.5.1.2. Métodos químicos: la precipitación.

La precipitación química del fósforo se logra por la adición de una sal metálica al agua residual. El sólido precipitado es eliminado mediante procesos como la clarificación y filtración. Los metales más utilizado son el hierro y el aluminio, agregados en forma de cloruros o sulfatos.<sup>41</sup>

Este método se puede aplicar en varias etapas durante el tratamiento de aguas residuales, pudiendo ser clasificado como, precipitación primaria, secundaria y terciaria.<sup>42</sup>

Mediante esta técnica se puede producir fósforo de buena calidad. Sin embargo, el tratamiento presenta altos costos por la adición de químicos y la presencia de lodos adicionales que no pueden ser, fácilmente eliminados.<sup>43</sup>

#### 1.2.5.1.3. Métodos físicos.

Los métodos físicos incluyen la eliminación de fósforo en partículas y la tecnología de membrana. La eliminación en partículas, se basa en la eliminación de las formas orgánicas e inorgánicas del fósforo, mediante filtros de arena o de humedales. Este tratamiento se puede aplicar en la primera etapa del tratamiento de aguas contaminadas con un alto contenido de partículas de fósforo. En cambio, la purificación de membrana se basa en las propiedades semipermeables de la membrana de separación, en la que ciertos componentes pueden ir a través de la membrana, mientras que otros están atrapados.<sup>44</sup>

#### 1.2.5.2. Técnicas de recuperación de fósforo: la adsorción

En su mayoría las técnicas de recuperación de fósforo en aguas residuales, hacen referencia a un proceso físico conocido como adsorción. Si bien es cierto, esta técnica ha sido usado ampliamente a escala de laboratorio o escala piloto, sin embargo no ha sido llevado a nivel industrial. Así, importantes avances en este ámbito permitirá su aplicación en un mayor grado.

La adsorción se muestra como un tratamiento al cual se asocian diversas ventajas a diferencia de los métodos físicos y químicos, principalmente su bajo costo de operación. De esta manera, diversos materiales adsorbentes han sido empleados con este fin. Algunos de ellos

distribuidos en la naturaleza en forma de minerales, suelos e inclusos residuos o subproductos industriales.<sup>45</sup>

Con ello, este método supera la formación de lodos adicionales durante la adsorción, evitando la formación de sustancias nocivas. Sin embargo su viabilidad depende del desarrollo de eficientes materiales adsorbentes, debiendo recalcar que, en algunos casos se ha optado por realizar tratamientos de modificación a fin de mejorar la capacidad de adsorción.<sup>46</sup>

## 1.3. Proceso de adsorción.

La adsorción, se define como el proceso mediante el cual se acumulan partículas (gaseosas o líquidas) en la superficie de un material sólido.<sup>47</sup> La sustancia que es adsorbida se denomina adsorbato, mientras que la sustancia sobre la cual se adsorben las moléculas es llamada adsorbente. La figura 6 ilustra el fenómeno superficial de la adsorción.



**Figura 6.** Adsorción de moléculas sobre partículas sólidas **Fuente:** Aho <sup>48</sup>

De acuerdo, con la naturaleza de las fuerzas que intervienen, la adsorción puede ser dividida convenientemente en dos tipos: adsorción física o fisisorción y adsorción química o quimisorción.<sup>49</sup>

En la fisisorción, la interacción entre el adsorbente y el adsorbato está representado por fuerzas de tipo Van der Waals. En que, la interacción no depende de la naturaleza química de los mismos; siendo así, una interacción no específica y reversible lo cual favorece la desorción de las moléculas adsorbidas.

Por su parte la quimisorción, implica fuerzas de atracción más fuertes que implican enlaces químicos entre el adsorbato y la fase adsorbente, así también está se desarrolla sobre una sola capa y es considerada irreversible.<sup>50</sup>

## 1.3.1. Isotermas de adsorción.

Las isotermas de adsorción son expresiones matemáticas que describen la interacción sorbente-adsorbato por medio de la relación entre la cantidad de iones adsorbidos y la concentración de iones que permanecen en solución, permitiendo a la vez, conocer la homogeneidad y heterogeneidad de la superficie del adsorbente.

Los tipos más frecuentes de isotermas para evaluar los procesos de adsorción son los modelos de Langmuir y Freundlich.

#### 1.3.1.1. Isotermas de Langmuir.

El modelo más importante de adsorción en monocapa se ha propuesto por Langmuir, descrito en la ecuación 1:

$$q_e = \frac{q_{max}k_L C_e}{1 + k_L C_e}$$
 Ecu. 1

Los valores de  $q_{máx}$  y  $k_L$  son características de la ecuación de Langmuir y se determinan a partir de la forma linealizada de la ecuación 1. El modelo isotérmico de Langmuir es válido para la adsorción en monocapa debido a una superficie con número finito de sitios idénticos y puede expresarse de la siguiente forma lineal según la ecuación 2:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}k_L} + \frac{C_e}{q_{max}}$$
 Ecu. 2

Donde

**C**<sub>e</sub>: concentración de equilibrio (mg.L<sup>-1</sup>)

**q**<sub>e</sub>: cantidad adsorbida en el equilibrio (mg.g<sup>-1</sup>)

qmax: capacidad máxima de adsorción (mg.g<sup>-1</sup>)

k<sub>L</sub>: constante de Langmuir relacionada con la energía de adsorción (L.mg<sup>-1</sup>)

Sobre la base de la ecuación de Langmuir, una constante adimensional, R<sub>L</sub>, se utiliza para predecir si el sistema de sorción es favorable o desfavorable. R<sub>L</sub> se puede expresar mediante la ecuación 3.<sup>51</sup>

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L C_o}$$
 Ecu. 3

Donde

C<sub>o</sub>: concentración inicial (mg.L<sup>-1</sup>)

Los valores de RL indican el tipo de adsorción

RL>1 adsorción desfavorecida

RL <1 adsorción lineal

R<sub>L</sub>= 0 adsorción favorecida

0<RL<1 adsorción irreversible

#### 1.3.1.2. Isotermas de Freundlich.

La isoterma de Freundlich descrita en la ecuación 4, se aplica a superficies heterogéneas con múltiples sitios, siendo por ello, considerada la isoterma más importante para este tipo de sistemas.<sup>52</sup>

$$q_e = k_F C_e^{1/n}$$
 Ecu. 4

La ecuación se linealizada tomando el logaritmo de ambos lados de la ecuación, según la ecuación 5.

$$\log q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log k_F$$
 Ecu. 5

Donde

**k**<sub>F</sub>: coeficiente de partición ((mg/g)/(mg/L)<sup>1/n</sup>)

n: energía de adsorción

#### 1.3.2. Capacidad de adsorción

La capacidad de adsorción del adsorbente por el adsorbato se indica en la ecuación 6

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) * V}{m}$$
 Ecu. 6

Por otra parte la tasa de adsorción se expresa acorde a la ecuación 7.

% 
$$q_e = \frac{C_{o}-C_e}{C_o} * 100$$
 Ecu. 7

Donde

**q**<sub>e</sub>: capacidad de adsorción en el tiempo (mg.g<sup>-1</sup>)

 $\mathbf{C}_{o}$ : concentración inicial (mg.L<sup>-1</sup>)

**C**<sub>e</sub>: concentración en el equilibrio (mg.L<sup>-1</sup>)

V: volumen de la solución (L)

M: masa del adsorbente (g)

#### 1.3.3. Cinética de adsorción.

La cinética describe la velocidad de adsorción de una especie sobre la superficie activa de un sólido. En el proceso de adsorción, el sorbato penetra en las cavidades y espacios libres entre cada partícula de material sorbente. Por lo tanto, la cantidad que es retenida puede variar de un material a otro, hasta alcanzar el equilibrio cinético. Lo cual depende principalmente de variables tales como temperatura, concentración y tipo de interacciones existentes entre el material adsorbente y las moléculas adsorbidas.<sup>53</sup>

#### 1.3.3.1. Modelo de pseudo-primer orden.

En el modelo de primer orden, la velocidad de adsorción es proporcional a la concentración del material a adsorber. Se puede obtener mediante la ecuación 8, conocida también como la ecuación de Lagergren.

$$\frac{dq_t}{dt} = k1(q_e - q_t)$$
 Ecu. 8

La forma linealizada se representa en la ecuación 9.

$$\log \frac{q_e - q_t}{q_e} = -k_1 t$$
 Ecu. 9

Donde

**q**e:Cantidad de adsorbato adsorbido al equilibrio (mg.g<sup>-1</sup>)

qt:Cantidad del adsorbato en el absorbente (mg.g<sup>-1</sup>)

t: Tiempo (min)

k1: Constante de adsorción de pseudo-primer orden (min-1)

#### 1.3.3.2. Modelo de pseudo-segundo orden.

El modelo cinético de pseudo segundo orden relaciona la sorción química entre el adsorbato y adsorbente, y se basa en la capacidad de sorción del sólido.<sup>54</sup>

La constante de velocidad de este modelo, puede ser obtenida de la ecuación 10.

$$\frac{dq_t}{dt} = k2(q_e - q_t)$$
 Ecu. 10

La ecuación 10 se puede ordenar como lo describe la ecuación 11.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k^2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$
 Ecu. 11

Donde

k<sub>2</sub>=Constante de adsorción de pseudo-segundo orden (min<sup>-1</sup>)

#### 1.3.3.3. Modelo de Elovich.

El modelo cinético de Elovich se aplica por lo general a procesos de quimisorción de gases sobre sólidos, suponiendo que los sitios activos del adsorbente son heterogéneos. Por ello exhiben diferentes energías de activación, basándose en un mecanismo de reacción de segundo orden para un proceso de reacción heterogénea.<sup>55,56</sup>

Sin embargo, puede usarse en un sistema líquido-sólido, así este modelo se representa por la ecuación 12.

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha exp(-\beta q_t)$$
 Ecu. 12

Donde

 $\alpha$  : la tasa de adsorción inicial (mg.g<sup>-1</sup>)

**β** : Constante de desorción (mg.g<sup>-1</sup>)

#### 1.3.3.4. Modelo de difusión intrapartícula.

De acuerdo con este modelo, las especies del adsorbato se difunden hasta penetrar en los poros del adsorbente.<sup>57</sup> La representación matemática del modelo se expresa en la ecuación 13.

$$qt = k_i t^{0.5}$$
 Ecu. 13

Donde

 $\mathbf{k}_{fi}$ = constante de velocidad de difusión intrapartícula (mg g<sup>-1</sup> min<sup>-0.5</sup>). Este parámetro se obtiene a través del análisis de regresión lineal de  $q_t$  en función de t<sup>as</sup>

## CAPÍTULO II MATERIALES Y MÉTODOS

El presente capítulo detalla el procedimiento experimental realizado en esta investigación, el mismo que tuvo como finalidad evaluar por medio de diferentes ensayos, la afinidad del material arcilloso para adsorber fosfato en soluciones acuosas en diferentes condiciones, para tal fin la experimentación constó de tres etapas de trabajo.

En la primera etapa, se seleccionó y purificó el material sólido (arcilla natural) para en lo posterior modificarlo con sales de hierro (Fe) y manganeso (Mn), y así aumentar su capacidad de adsorción para retener fosfato.

La segunda etapa consistió en caracterizar la arcilla natural y modificada mediante diferentes métodos de análisis tales como: difracción de rayos X (DRX), fluorescencia de rayos X (XRF), superficie específica (método BET), y la determinación del punto de carga cero (PZC).

En la tercera y última etapa se desarrollaron ensayos de adsorción-desorción, esto con la finalidad de evaluar y justificar los procesos que intervienen en el mecanismo de adsorción; así como también poder evidenciar el uso final del material usado.

Es así que, a continuación se detalla ampliamente los materiales y métodos utilizados en el desarrollo del presente estudio.

## 2.1. Selección de la arcilla natural.

La selección de la arcilla natural se realizó en base a un estudio preliminar, en el cual mediante caracterización química se identificó a este sólido como un mineral de tipo esmectita, codificada como  $P_1M_1$ .

En base a esta investigación, se procedió a recolectar el material terroso siendo localizado en la coordenadas geográficas: 700306 E; 9561302 N; 2097 msnm que pertenece a la formación San Cayetano, ubicado en la ciudad de Loja.<sup>58</sup>

## 2.1.1. Recolección y purificación de la esmectita.

Se recogió aproximadamente 1 kg de mineral, el cual fue sometido a un tratamiento de purificación con el fin de obtener únicamente la fracción arcillosa correspondiente a la esmectita, para lo cual se realizaron los siguientes ensayos.

#### 2.1.1.1. Eliminación de impurezas.

Se dispersó el producto recolectado sobre una manta plástica para eliminar todo tipo de impureza como: piedras y residuos de vegetación.

## 2.1.1.2. Reducción del contenido de humedad.

El sólido colocado sobre la manta plástica fue expuesto por dos semanas al ambiente (exposición al sol), esto con el fin de reducir el contenido de agua.

#### 2.1.1.3. Disgregación.

Se trabajó con un rodillo de acero inoxidable de 35 kg para triturar el material terroso y así obtener un sólido de textura homogénea.

#### 2.1.1.4. Tamizado.

Se procedió a separar las partículas finas y gruesas del sólido disgregado con la ayuda de dos tamices de la marca Humboldt. Así, con tamiz N° 60 (Ø 0,25 mm) se eliminó arenas y con tamiz N° 200 (Ø 0,075 mm) se obtuvo las fracciones correspondientes a limos y arcilla.

#### 2.1.1.5. Eliminación de limos.

Se separaron los limos de las partículas arcillosas por sedimentación. Esta técnica de separación consiste en la suspensión de las partículas, a una determinada profundidad durante tiempos controlados, y es por medio de la ecuación de Stokes que se puede establecer estos parámetros, ya que relaciona el tamaño de las partículas con su velocidad de sedimentación en un medio líquido, tal como se observa en la ecuación 14.

$$V_s = \frac{9}{2} \cdot \frac{g \cdot r^2 (\delta_s - \delta_l)}{\eta}$$
 Ecu. 14

Donde:

Vs: velocidad de caída de las partículas

- g: aceleración de la gravedad
- r: radio de partícula (cm)
- $\delta_l$ : densidad del líquido (g/cm<sup>3</sup>)
- $\delta_s$ : densidad del sólido (g/cm<sup>3</sup>)
- η: viscosidad del líquido

Por lo tanto, se suspendió 10 g del sólido en 1000 mL de agua destilada agitando por 20 minutos. Pasado este período se dejó sedimentar la suspensión el tiempo necesario, para que la fracción <4 µm quede retenida en 10 cm de sobrenadante. Transcurrido este período, se recogió el sobrenadante y se secó a 40°C en una estufa, para luego disgregar el material en un mortero de ágata y ser almacenó para posteriores pruebas.

#### 2.1.1.6. Eliminación de materia orgánica

La eliminación de materia orgánica del material arcilloso se hizo mediante sucesivos tratamiento con agua oxigenada ( $H_2O_2$ ) al 30%. Este compuesto al estar en contacto con la

arcilla produce una reacción violenta (efervescencia) con desprendimiento de gases,<sup>59</sup> según se observa en la figura 7.

Para conseguir la eliminación de elementos orgánicos se adicionó 50 mL de agua destilada a 60 g de arcilla y usando volúmenes sucesivos de 30 mL de agua oxigenada, hasta que cese la reacción efervescente de la mezcla.

Así también, la muestra fue lavada con cantidades adicionales de agua destilada para en lo posterior ser secada en una estufa de la marca POL-EKO a 60 °C. Este ensayo se realizó repetidamente hasta obtener 200 g en stock.



**Figura 7.** Efervescencia de arcilla P<sub>1</sub>M<sub>1</sub> con agua oxigenada **Elaboración:** Autora

## 2.1.2. Modificación del mineral arcilloso con sales de hierro y manganeso.

El material sólido purificado se modificó químicamente con sales de hierro y manganeso. Para ello, se preparó 500 mL de solución 0.1 M de FeCl<sub>3.6</sub>H<sub>2</sub>O (Fisher Scientifics) y MnCl<sub>2.4</sub>H<sub>2</sub>O (Lobalchemie).

Se realizó operaciones en lotes con reflujo de 250 mL de solución y 60 g de arcilla. El tiempo de operación en cada lote fue de 3 horas con agitación constante y temperatura de 150 °C ajustando la mezcla a pH 7.00 con NaOH 1 M.

Finalizado el primer lote de operación la arcilla fue separada de la solución por filtración, posteriormente se agregó 250 mL de solución modificante, repitiendo el procedimiento una vez más. En la figura 8 se muestra el montaje utilizado para la modificación de la esmectita.



Figura 8. Montaje del proceso de modificación del material  $P_1M_1$  Elaboración: Autora

Al concluir el tratamiento se dejó enfriar la mezcla arcilla-solución a temperatura ambiente para separar la arcilla tratada de la solución acuosa.

Se realizaron lavados continuos con agua destilada hasta que al tomar una muestra del sobrenadante y mediante la aplicación del método Argentométrico el material modificado quede libre de cloruros.

Este método consiste en usar nitrato de plata como solución valorante y cromato de potasio como agente indicador. Así, los iones Cl<sup>-</sup> precipitan con el ión Ag<sup>+</sup> formando un compuesto muy insoluble de color blanco. Cuando todo el producto ha precipitado, se forma el cromato de plata, de color rojo ladrillo, que es menos insoluble que el anterior y nos señala el fin de la valoración.<sup>60</sup>

Finalmente, la arcilla modificada fue secada en una estufa (POL-EKO) a temperatura de 60 <sup>o</sup>C por 12 horas, luego de ello se almacenó en una envoltura plástica y fue conservada a temperatura ambiente. La arcilla tratada se codificó como P<sub>1</sub>M<sub>1</sub>/Fe-Mn.

## 2.2. Caracterización físico – química del material

La caracterización se realizó con el objetivo de conocer los cambios existentes en la composición de la esmectita luego de realizar la modificación. Con ello se llevó a cabo los siguientes análisis.

#### 2.2.1. Fluorescencia rayos X (FRX).

La fluorescencia de rayos X, es una técnica analítica no destructiva que permite identificar la composición química de una sustancia en estado líquido o sólido, mediante la incidencia de rayos X sobre los átomos de la muestra. A parte de su carácter no destructivo, la preparación y ejecución del análisis se realiza de manera rápida y sencilla.

Así pues, se utilizó el equipo portátil Bruker modelo S1-TURBO<sup>SD</sup>, sobre las cápsulas de difracción del instrumento se adicionaron 3 g de muestra y se realizó el análisis. El objetivo de este ensayo fue conocer el porcentaje de óxidos presentes en las arcillas en estado natural y modificado.

#### 2.2.2. Difracción de rayos X (DRX).

Se realizó la difracción de rayos X de la arcilla natural y modificada con el fin de conocer la composición mineralógica de las fases cristalinas presentes en estos materiales. El equipo utilizado para realizar este ensayo fue un Difractómetro marca BRUKER modelo D8 ADVANCE, con una fuente de cobre.

Esta técnica proporciona información acerca del ordenamiento y espaciado de los átomos en los materiales cristalinos, permite identificar las fases cristalinas de las muestras y determinar el tamaño y la orientación de los cristales, basándose en el hecho de que cada material cristalino presenta un patrón de difracción característico.<sup>61</sup>

En la figura 9 se indica la preparación de las muestras a través del método de cámara de polvo, que consistió en triturar finamente el sólido, para garantizar un tamaño homogéneo y abundante del grano, luego los sólidos se colocaron en el porta muestra del equipo para ser irradiados por rayos X.



**Figura 9**. Porta muestras del DRX: a) P<sub>1</sub>M<sub>1</sub>/Fe-Mn, b) P<sub>1</sub>M<sub>1</sub> **Elaboración:** Autora

## 2.2.3. Área superficial específica (ASS)- método de un solo punto

Se realizó la determinación del área superficial de los materiales sólidos en un equipo Micromeritics modelo Chemisorb 2720 utilizando el método de un solo punto a temperatura de N<sub>2</sub> líquido. Previo al ensayo, se calcinaron las muestras a 300 °C con el fin de eliminar agua e impurezas. Posterior a ello, se pesó 100 mg de muestra en un tubo de vidrio en forma de U, que fue colocado en el puerto de preparación del equipo, en esta sección se desgasificaron las muestras con un flujo de nitrógeno hasta 250 °C, durante una hora, luego las muestras se enfriaron a temperatura ambiente.

Seguidamente, en el puerto de análisis se realizó la adsorción de N<sub>2</sub> líquido (-196°C) sobre la superficie de los sólidos. Una mezcla de gases portadores:  $30\% N_2 - 70\%$  He, permitieron que el detector de conductividad térmica monitoree y cuantifique la cantidad de gas adsorbido y desorbido por las muestras, mismas que son presentadas en gráficas a través de las cuales el equipo aplica la ecuación BET para extraer el área superficial específica.

## 2.2.4. Propiedades ácido-base: punto de carga cero (PZC)

La caracterización ácido – base de la superficie del material adsorbente permite establecer su capacidad para retener especies aniónicas y catiónicas. Por ello, determinar el punto de carga cero (PZC) de un adsorbente es importante a la hora de establecer el tipo de carga superficial del material.

Así pues, el PZC se define como el valor de pH en el que, la superficie es eléctricamente neutra es decir cuando el número de cargas positivas iguala al número de cargas negativas.<sup>62</sup>

Los electrolitos usados fueron agua destilada y soluciones de NaCl 0.01 y 0.05 M. Se ajustó el pH inicial para cada solución en un intervalo de 4 a 9 empleando HCl e NaOH 0.1 N.

Seguidamente, se adicionó 0.05 g del mineral natural y modificado a 25 mL de solución, respectivamente. Por 24 horas las soluciones estuvieron en agitación constante, para finalmente medir el pH del equilibrio.

## 2.3. Optimización de las condiciones de trabajo

A fin de optimizar las condiciones de operación a nivel de laboratorio, se aplicó un diseño experimental para evaluar los factores que podrían influir en la adsorción de fosfatos.

Se estableció un diseño factorial 2<sup>2</sup> en que las variables a controlar fueron: cantidad de material arcilloso y velocidad de agitación.

En la tabla 1 se muestran los factores a evaluar, mientras que la Tabla 2 indica el número de tratamientos que se aplicará a cada factor.

y cantidad de mineral.		
Factores	Nivel bajo (-1)	Nivel alto (+1)
Velocidad de agitación (rpm)	70	100
Cantidad de material adsorbente (g)	0,1	0,3

**Tabla 1**. Diseño factorial 2<sup>2</sup> para optimización de las variables: velocidad de agitación y cantidad de mineral.

Fuente y elaboración: Autora

**Tabla 2.** Número de tratamientos para la optimización de las variables: velocidad de agitación y cantidad de mineral.

#	Velocidad de	Cantidad de
tratamientos	agitación(rpm)	mineral (g)
1	70	0,1
2	70	0,3
3	100	0,1
4	100	0,3

Fuente y elaboración: Autora

#### 2.4. Ensayos de adsorción-desorción

Los ensayos de adsorción se realizaron empleando muestras del material modificada en contacto con solución fosfato preparado a partir de fosfato de sodio monobásico (NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>).

Para que el sistema arcilla-solución alcance el equilibrio, las muestras permanecieron en agitación constante por 24 horas en un agitador rotatorio de la marca Heidolph. La separación de las fases se logró por centrifugación a 1200 rpm durante 10 minutos en una centrifuga de marca Sigma. El líquido sobrenadante se analizó mediante espectrofotometría UV-visible para determinar la concentración de fosfato remanente en la solución y, en función de éste parámetro cuantificar la cantidad de fosfato adsorbido por la arcilla. Los ensayos de optimización como adsorción-desorción se realizaron por triplicado, para en lo posterior reportar valores promedios.

#### 2.4.1. Determinación de fosfatos por espectrofotometría UV-Visible.

La concentración de fosfato se determinó por el método espectrofotométrico del ácido vanadomolibdofosfórico según los Métodos estándar para el Análisis de Aguas y Aguas Residuales.<sup>60</sup> Este método colorimétrico se aplica a un rango de 1 a 20 mg-P/L y con longitud de onda ( $\lambda$ ) de 420 nm.

Así, sobre una solución diluida de ortofosfato reacciona el molibdato de amonio con vanadato bajo condiciones ácidas formando el heteropoliácido vanadomolibdofosfórico de color amarillo, que es directamente proporcional a la concentración de fosfato.<sup>63</sup>

Se realizó una curva de calibración cuyo R<sup>2</sup>=0.99 permitió tener un alto grado de confiabilidad en los resultados obtenidos de los ensayos de adsorción. El equipo utilizando fue un espectrómetro UV-visible de marcha Jenway serie 7350.

#### 2.4.2. Capacidad de adsorción en función del pH.

La influencia del pH sobre la interacción arcilla-fosfato se estudió llevando al equilibrio 25 mL de solución fosfato de 25 mg/L con 0.1 g de arcilla modificada. El pH de la solución fue ajustado en un intervalo de 4-10 usando HCI e NaOH 0.1 M. Alcanzado el equilibrio se cuantificó la cantidad de fosfato retenido por las muestras.

#### 2.4.3. Isotermas de adsorción.

Por medio de este ensayo se estudió la efectividad de la arcilla modificada en la adsorción de fosfato, mediante la elaboración y ajuste de isotermas de adsorción a los modelos matemáticos de Langmuir y Freundlich.

Se prepararon concentraciones de fosfato entre 1 a 2000 mg/L, llevando al equilibrio 0.1 g de arcilla modificada con 25 mL de solución fosfato ajustadas a pH de 7.5. Con los resultados de adsorción se graficaron las curvas de q<sub>e</sub> y C<sub>e</sub> ajustando los valores a los modelos isotérmicos y con ello se estableció el tipo de adsorción que realiza el material sólido.

## 2.4.4. Cinética de adsorción.

La cinética de adsorción tuvo por finalidad conocer el mecanismo de adsorción de fosfatos sobre el material adsorbente con respecto al tiempo. Para lo cual 2.5 g de arcilla modificada se hizo reaccionar en 500 mL de solución de 25 mg/L de fosfato por 24 horas a una velocidad de 500 rpm. Se tomaron alícuotas de 5 mL de la mezcla arcilla-solución en intervalos de tiempo a fin de dar seguimiento a la concentración de fosfatos hasta el equilibrio.

En la figura 10 se muestra el montaje experimental usado para realizar el estudio cinético del sistema arcilla-fosfato.



**Figura 10.** Proceso cinético de adsorción de fosfatos sobre P<sub>1</sub>M<sub>1</sub>/Fe-Mn **Elaboración**: Autora

#### 2.4.5. Pruebas de desorción a partir de la arcilla saturada de fosfatos.

Para extraer la fracción lábil del fósforo, se utilizó 25 mL de bicarbonato de sodio (NaHCO<sub>3</sub>) 0.1 M ajustado a pH 8.5, <sup>64</sup> y con 0.3 g del sólido cargado con 25 mg/L de fosfato. Las muestras permanecieron en agitación por 24 horas, después de este tiempo la suspensión se filtró para determinar la fracción desorbida.

En base a la ecuación 15 se determinó la capacidad de desorción del material modificado. Mientras que la tasa de desorción de fosfato se estableció acorde a la ecuación 16.

$$qdes = \frac{Cdes*v}{m}$$
 Ecu. 15

$$\% des = \frac{q_{des}}{q_{ad}} * 100$$
 Ecu. 16

Donde

qdes: capacidad de desorción (mg.g-1)

Cdes: cantidad de fosfato liberado después de la desorción (mg-P/L)

**q**<sub>ad</sub>: capacidad de adsorción inicial de fosfato (mg-P.g<sup>-1</sup>)

v: volumen (L)

m: masa del material (g)

## CAPÍTULO III RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 Caracterización del material

#### 3.1.1 Análisis por fluorescencia de Rayos X.

Los resultados del análisis de fluorescencia de rayos X de la arcilla en estado natural y modificado se muestran en la tabla 3.

Tipo de óxido	% óxidos P <sub>1</sub> M <sub>1</sub>	% óxidos P₁M₁/Fe-Mn
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.00	10.80
SiO <sub>2</sub>	74.70	65.50
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.95	13.70
MnO	0.14	2.66
CaO	2.52	0.50
TiO <sub>2</sub>	0.62	0.56
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.01	0.03
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.38	0.29
K <sub>2</sub> O	2.62	2.47
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.05	0.08
SnO <sub>2</sub>	0.16	0.21

Tabla 3. Composición química de los materiales sólidos

**Fuente:** Equipo Bruker modelo S1-TURBO<sup>SD</sup> **Elaboración:** Autora

Mediante este análisis químico se confirma que la arcilla natural se convirtió a la forma de hierro-manganeso por el tratamiento con las sales metálicas. La cantidad en porcentaje de estos dos elementos aumentó significativamente, mientras que, los cationes intercambiables como Ca<sup>2+</sup> y K<sup>+</sup> disminuyeron, de esta manera se comprueba que, debido al proceso de intercambio iónico se logró desplazar los elementos intercambiables del material precursor y se adicionaron los elementos de interés al espacio interlaminar de la arcilla tratada.

También se aprecia una leve disminución de los cationes Si<sup>+4</sup> y Al<sup>+3</sup>, esto posiblemente sucedió por la disociación parcial de la arcilla durante la transformación, a la vez, esta disminución también se ha observado en otros estudios que han utilizado sales metálicas para mejorar las propiedades de superficie de esmectitas <sup>65</sup> y zeolitas.<sup>66</sup>

## 3.1.2 Análisis por difracción de Rayos X.

Las fases minerales presentes en la arcilla natural y modificada se observan en los difractogramas obtenidos del software Eva, figura 11. Así también, la cuantificación de los minerales identificados se realizó en el programa Topas, la figura 20 y la figura 21 revelan este análisis.



Figura 11. Difractogramas de rayos-X de las muestras ∆=moscovita, ●= birnesita, ♦= montmorillonita, □= cuarzo, ★ = ferrihidrita. Fuente: Software OriginPro 8 Elaboración: Autora

Las principales fases minerales identificadas en la muestra natural y modificada corresponden a cuarzo, moscovita y montmorillonita. La composición para la muestra natural corresponde a 57.02%, 40.27% y 2.71%, respectivamente.

Mientras que, para la muestra modificada estos valores fueron 61.65% y 36.69% para el cuarzo y moscovita, respectivamente, en cuanto a la montmorillonita no fue detectado posiblemente por encontrarse bajo el límite de detección del equipo. Sumado a la formación de especies oxidativas de hierro (ferrihidrita) y manganeso (birnesita), mismos que fueron identificados en la muestra modificada con porcentajes de 0.35% y 0.73%.

Cabe recalcar que en el difractograma, los picos pertenecientes a estos minerales mostraron un bajo grado de cristalinidad ya que, estas especies oxidativas de hierro y manganeso son consideradas amorfas al no tener un arreglo cristalino ordenado.<sup>67,68</sup> A la vez, la birnesita presentó mayor concentración en relación a la ferrihidrita, esto por cuanto su número de valencia es menor que el hierro, permitiendo así su fácil acceso al material arcilloso modificado.<sup>69</sup>

Así también, conviene indicar que la formación de ferrihidrita se debió al ajuste a pH 7 de la solución modificante, ya que a partir de esta condición se forma este mineral de hierro.<sup>70,71</sup>

Por tanto, estos resultados sugieren que, debido al tratamiento de intercambio iónico, se formaron especies oxidativas de Fe y Mn, mismas que a la vez han causado cambios

estructurales sobre la arcilla modificada. Diversos trabajos también han observado este fenómeno al modificar la superficie de partículas sólidas con estos elementos metálicos.<sup>72,73,74</sup>

## 3.1.3 Área superficial específica (ASS).

Los resultados obtenidos del software del equipo Micromeritics con respecto al área superficial específica del material natural y tratado se muestran en la tabla 4.

Muestra	ASS BET m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>			
P1M1	21.81			
P₁M₁/Fe-Mn	51.39			
Fuente: Equipo Chemisorb 2720 Elaboración: Autora				

Tabla 4. Área superficial de las arcillas estudiadas

La arcilla  $P_1M_1$ /Fe-Mn presentó un aumento del 57.6% de superficie específica con respecto a la arcilla  $P_1M_1$ . Este incremento del área superficial del material modificado probablemente se debió a la expansión de la región interlaminar en forma de pilar, una vez que se adicionaron los cationes de hierro (Fe<sup>+3</sup>) y manganeso (Mn<sup>+2</sup>), esto lo corrobora el análisis de fluorescencia de rayos X.

Así también, en la superficie de la muestra tratada se formó un óxido de manganeso y un óxido hidratado de hierro según el difractograma de rayos X correspondiente a la muestra, la presencia de estas especies cambiaron las propiedades texturales del material haciendo que aumente su área superficial.

Este último fenómeno se ha reportado en diversos estudios, tal es el caso de los trabajos de Manjanna et al,<sup>71</sup> y Borgonino et al,<sup>70</sup> en la síntesis de Fe(III) sobre montmorillonitas, el primero hace referencia a la formación de especies oxidativas como, Fe(OH)3 o FeOOH, mientras que, Borgonino confirma la presencia de ferrihidrita (FeOOH) en la muestra estudiada.

En lo que respecta al Mn (II), pocos estudios exponen su síntesis sobre arcillas de tipo esmectita, a pesar de ello, Eren et al.<sup>72</sup> encontró un aumento significativo de la superficie de material luego de la incorporación de este elemento.

En lo que respecta al área superficial del material P<sub>1</sub>M<sub>1</sub>, se ha observado cierta similitud con el valor reportado de una esmectita natural caracterizada por Mekhamer.<sup>75</sup>

## 3.1.4 Estudio de las propiedades ácido-base (PZC)

La identificación de la carga neta superficial de la arcilla natural y tratada en función del pH de la solución electrolítica (NaCl), mostró los siguientes resultados, para la arcilla P<sub>1</sub>M<sub>1</sub> el punto

de carga cero se localizó a pH de 7.0, mientras que, para la muestra P<sub>1</sub>M<sub>1</sub>/Fe-Mn se fijó a un valor de pH igual a 6.75. La representación gráfica de estos resultados se indica en la figura 12.



**Figura 12.** Gráfica de pH inicial vs  $\Delta$ pH para obtener el valor del PZC, a:(P<sub>1</sub>M<sub>1</sub>) y b: (P<sub>1</sub>M<sub>1</sub>/Fe-Mn) **Fuente y elaboración:** Autora

El valor de pH<sub>PZC</sub> del material P<sub>1</sub>M<sub>1</sub>/Fe-Mn disminuyó en relación con el resultado obtenido para el sólido natural, con ello, se demuestra cambios en la carga superficial del sólido tratado, debido a la formación de hidroxilos de tipo Fe-OH y Mn-OH, mismos que a su vez, reaccionaron con los grupos oxigenados del material modificado, haciendo que el pH del punto de carga cero (pH<sub>PZC</sub>) se desplace a un valor ácido.<sup>76</sup>

Similar comportamiento se ha reportado en distintos trabajos, tal es el caso del reportado por Zhang <sup>77</sup>, al estudiar el efecto de la relación molar de un óxido binario de Fe-Mn para la remoción de arsenato y arsenito. Este autor concluye que al aumentar la cantidad de manganeso el valor del pH<sub>PZC</sub> disminuyó de 7.4 a 4.8, para relaciones molares Fe/Mn de 0:1 a 1:1.

Así también, otro estudio que sintetizó el mismo óxido binario reporta un pH<sub>PZC</sub> de  $6.0.^{78}$  Dicho efecto pudo haber ocurrido sobre la arcilla P<sub>1</sub>M<sub>1</sub>/Fe-Mn, ya que, como se explicaba en el

análisis DRX, sobre la superficie de este material se ha formado mayoritariamente óxido de manganeso (birnesita). Lo cual corrobora que el valor pH<sub>PZC</sub> de 6,75 de la arcilla modificada este muy relaciona con lo reportado por estos autores.

En lo que respecta al valor de pH<sub>PZC</sub> de la arcilla  $P_1M_1$  presentó similitudes con otras esmectitas.79,80

Una vez establecido el valor de pH<sub>PZC</sub> conviene ahora, describir como está cargada la superficie del material natural y modificado en función de las propiedades ácido-bases de los hidroxilos, de forma general se estima que, con valores de pH menores al pH<sub>PZC</sub>, estos grupos están protonados, como resultado la superficie se carga positivamente, ecuación 17. Por el contrario, la desprotonación de los grupos hidroxilos genera una carga negativa en la superficie, ecuación 18.76



Finalmente conviene indicar que los aniones fosfato serán captados mayoritariamente en condiciones ácidas, ya que al tener la superficie cargas positiva es propensa a aceptar especies cargadas negativamente.81

Sin embargo, en la zona alcalina el material P1M1/Fe-Mn presentará poco afinidad por el fosfato, debido a repulsiones electrostática entre los grupos funcionales de la superficie con las especies aniónicas de este elemento.82

#### Optimización de las condiciones de trabajo y análisis estadístico 3.2

Previo a los ensayos de adsorción, se evaluó experimental y estadísticamente el efecto de los factores: cantidad de adsorbente (arcilla) y velocidad de agitación, en el proceso de captación de fosfato, encontró que, la combinación de 0.1 g de material arcilloso y una velocidad de agitación de 70 rpm se obtuvo la mejor adsorción de fosfatos con un valor promedio de 4.91 mg-P/g. Este valor y los correspondientes a los demás tratamientos se presentan en la tabla 5.

# Tratamiento	Cantidad de adsorbente(g)	Velocidad de agitación(rpm)	q₀ (mg- P/g)	q <sub>e</sub> promedio(mg- P/g)	Desviación Estándar
			4.88		
1	0.1	70	4.92	4.91	0.02
		-	4.92	_	
			2.27		

2	0.3	70	2.28	2.30	0.04
			2.35		
			4.60		
3	0.1	100	4.66	4.63	0.03
			4.64		
			2.12		
4	0.3	100	2.09	2.09	0.02
			2.08		

Fuente y elaboración: Autora

Así también, como resultado del análisis se graficaron los diagramas de cubo, figura 13 y efectos estandarizados figura 14, para las variables controladas.

El gráfico de cubo muestra en cada uno de sus vórtices el resultado obtenido de las cuatro combinaciones realizadas. Por su parte, el esquema de efectos estandarizados indicó que, los dos factores estudiados, son significativos ante la variable respuesta q<sub>e</sub> (capacidad de adsorción de fosfato).

#### Gráfica de cubos (medias de los datos) para qe



Figura 13. Representación geométrica de la interacción de las variables Fuente: Análisis ANOVA programa MINITAB17 Elaboración: Autora



Para comprender el efecto de las variables estudiadas en el proceso de adsorción de fosfatos, se realizó un análisis ANOVA desarrollado en el software MINITAB17, como lo indica la tabla 6.

Tabla 6. Análisis ANOVA de las variables estudiadas Valor F GL Suma de cuadrados Valor p Fuente Media cuadrática Modelo lineal 2 20.0108 10.0054 7986.58 0.000 Velocidad 0.1704 0.1704 136.02 0.000 1 Cantidad 19.8404 19.8404 15837.13 0.000 1 **Error residual** 9 0.0113 0.0113 Error puro 8 0.0076 0.0010 Total 11 20.0221

Fuente: software MINITAB17 Elaboración: Autora

Para corroborar la información obtenida del diagrama de efectos estandarizados, se analizaron las hipótesis nulas mediante la comparación de los valores de Fisher calculado (Fc) y Fisher de tablas (F), utilizando un nivel de confianza de  $\alpha$  0.05. Es conveniente indicar que cuando el valor de Fc es mayor que el F se procede a rechazar la hipótesis nula estudiabas.

Para la cantidad de material adsorbente se encontró que, **Fc**: 15837.13 > F: 5.318. Por tanto se rechazó la hipótesis nula (Ho) y se afirma que la cantidad de material sí influye en la remoción de fosfatos.

Con respecto a la velocidad de agitación se estableció que Fc: 136.02 > F: 5.318, en base a esta comparación se rechazó la Ho y se afirmó que la velocidad de agitación sí influye en la captación de fosfatos.

A través del análisis estadístico se concluye que la velocidad de agitación y la cantidad de material adsorbente son factores que influyen durante la adsorción de las moléculas de fosfato, de esta manera son analizados a continuación.

#### 3.2.1 Efecto de la cantidad de adsorbente

En las condiciones estudiadas se observó que con 0.3 g de arcilla la capacidad de eliminación de fosfatos fue bajo, mientras que con 0.1 g la captación de fosfatos aumentó.

Este efecto se explica teniendo en cuenta que todo adsorbente tiene un número finito de sitios activos para la adsorción. Por ende, para fracciones bajas de adsorbente, todos los sitios están completamente expuestos a interaccionar con el adsorbato y la saturación de la superficie se alcanza rápidamente favoreciendo la adsorción, mientras que, con fracciones altas, las partículas tiende a acumularse sobre la superficie del adsorbente provocando la disminución de sitios de adsorción, en concordancia con estudios similares de materiales sólidos.<sup>83,64</sup>

#### 3.2.2 Efecto de la velocidad de agitación

Al analizar la tabla 3 se evidenció que, la agitación fue un parámetro importante en el fenómeno de adsorción que influyó en la distribución de los iones fosfato sobre las partículas adsorbentes, ya que, a velocidad de 70 rpm, la arcilla retuvo mayor cantidad de adsorbato, conforme la agitación aumentó a 100 rpm la captación se redujo.

De estos resultados se deduce que, a una velocidad de agitación moderada (70 rpm) se logró transferir homogéneamente todas las posibles moléculas de fosfato hacia todos los sitios activos del material alcanzando a retener mayor cantidad del sorbente, por el contrario, a velocidades más altas (100 rpm) los iones fosfato no se distribuyen homogéneamente, a la vez, no tienen suficiente tiempo para estar en contacto con las partes activas del adsorbente.

Similares fenómenos se han reportados en estudios de adsorción de contaminantes, donde la velocidad de agitación ha sido uno de los parámetros a controlar.<sup>84,85,86,87</sup>

## 3.3 Estudio de adsorción y desorción de fosfatos

## 3.3.1 Efecto del pH y mecanismo de adsorción

La figura 15 muestra el efecto del pH inicial en la eliminación de fosfato sobre la arcilla  $P_1M_1$ /Fe-Mn.



**Figura 15.** Mecanismo de adsorción de fosfatos en función del pH inicial **Fuente y elaboración:** Autora

Los resultados obtenidos indican que el pH fue un factor determinante para el proceso de eliminación de fosfatos, ya que, la mayor remoción se dio en condición ácida y neutra. Destacando que a pH 5 se retuvo mucha más cantidad. Sin embargo, en medio alcalino la eliminación se redujo. Cabe recalcar que este fenómeno ya se describió anteriormente en lo referente a las propiedades ácido – base del adsorbente usado en este trabajo.

Este fenómeno ya descrito también se observó en trabajos similares que estudiaron el efecto del pH en la remoción de fosfato utilizando materiales, tales como, hidróxido de zirconio,<sup>88</sup> dolomita-montmorillonita<sup>89</sup> y bentonitas modificadas,<sup>51</sup> encontrado que, la captación aumenta cuando decrece el valor de pH, por el contario, a pH básicos la remoción de este contaminante disminuye.

La adsorción ocurrió a través de la formación de complejos de tipo externos e internos, los primeros se deben a la interacción de los iones fosfato con los grupos hidroxilos de la superficie mediante interacciones no específicas de tipo columbicas, formando así, complejos de esfera externa.<sup>90,91</sup> Así, se ha dado la formación mayoritariamente de la especie monovalente y divalente de fosfato (H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> - HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>).

La ecuación 19 muestra la formación de estos complejos a través de interacciones electrostáticas.



#### Ecu. 19

Sin embargo, al constatar que la eliminación de los aniones fosfato sobre la superficie de la muestra P1M1/Fe-Mn, ocurre en las zonas neutra y alcalina conlleva a concluir que la

adsorción también se debe a reacciones químicas mediante la formación de complejos de centro de esfera interna.<sup>92,93</sup>

La formación de este tipo de complejos se debe al intercambio de ligandos entre los oxígenos no protonados del fosfato con los grupos funcionales de la superficie así, estas especies HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> del fosfato llegan a estar unidas directamente a los sitios activos del material.<sup>94,95</sup>

Es importante mencionar que estos complejos pueden ser de dos tipos, monodentados y bidentados. Así, lo han explicado diferentes investigadores, mismos que con ayuda de técnicas espectroscópicas han logrado establecer la predominancia de este tipo de complejos superficiales en la adsorción de fosfato.<sup>96,97,98,94,81</sup>

La ecuación 20 muestra la representación de este tipo de complejos formados en la superficie del material adsorbente  $P_1M_1$ /Fe-Mn.

$$\bigcirc -Fe/Mn - OH^{+} \xrightarrow{pH > pH_{PZC}} \bigcirc -Fe/Mn - \begin{array}{c} 0 \\ | \\ p - OH + OH^{+} Compl. monodentado \\ | \\ 0 \\ \end{matrix}$$

$$\bigcirc -Fe/Mn - OH^{+} \xrightarrow{pH > pH_{ZC}} \bigcirc -Fe/Mn < \binom{O}{O} > P < \binom{OH}{O} + OH^{+} \xrightarrow{Bidentado} mononuclear$$
$$\bigcirc -Fe/Mn - OH^{+} \xrightarrow{com.esfera interna}_{pH > pH_{ZC}} \bigcirc -\frac{Fe/Mn - O}{Fe/Mn - O} > P < \binom{OH}{O} + 2OH^{+} \xrightarrow{Bidentado} binuclear$$

Ecu.20

#### 3.3.2 Estudio isotérmico de adsorción

En la figura 16 se observa el comportamiento de los datos experimentales ajustados a los modelos de Langmuir y Freundlich, mientras que, la tabla 7 presenta los valores de los parámetros y coeficientes de correlación de cada modelo respectivamente.



O Experimental ••�• Langmiur --⊡- Freundlich

**Figura 16.** Ajuste de los datos experimentales a los modelos: Langmuir y Freundlich. **Fuente y elaboración:** Autora.

Los coeficientes de correlación (R<sup>2</sup>) fueron de 0.99 y 0.98 respectivamente para el modelo de Langmuir y Freundlich. De acuerdo con estos valores se estima que los resultados experimentales se ajustan convenientemente al modelo isotérmico de Langmuir.

Esto da a entender que el fosfato se captó sobre sitios activos específicos, adsorbiéndose en forma de monocapa sobre la superficie del material P<sub>1</sub>M<sub>1</sub>/Fe-Mn.

		18103
	Modelo de Langmuir	
qmáx	K∟	R <sup>2</sup>
(mg-P/g)	(L/mg)	
34.78	0.006	0.99
	Modelo de Freundlich	
KF	1/n	R <sup>2</sup>
((mg/g)/(mg/L) <sup>1/n</sup> )		
1.64	0.57	0.98

Tabla 7. Parámetros isotérmicos de la adsorción de fosfatos

Fuente y elaboración: Autora

La capacidad de adsorción máxima ( $q_{máx}$ ) de fosfato fue de 34.78 mg-P/g, este resultado es bastante bueno en comparación con otros adsorbentes, sin embargo, hay estudios que reportan mejores capacidades de remoción. Este comportamiento del material adsorbente puede deberse a diversas razones como: la estructura del sólido, la modificación de los materiales y las condiciones experimentales de los ensayos. En la tabla 8 se presentan algunos valores reportado de q<sub>e</sub> obtenidos para diferentes adsorbentes de ión fosfato.

Tabla 8. Comparación de	valores q <sub>e</sub> para diferentes	adsorbentes de fosfatos

Adsor	bente	q₀ (mg-P/g)	Referencia
		• • • •/	

Bentonita modificada con Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.1	Osalo et al.99
Óxido binario de Fe-Mn	33.2	Zhang et al. <sup>100</sup>
Óxido trimetal Fe-Mn-Al	48.3	Lu et al. <sup>101</sup>
Cenizas volantes de carbón	57.14	Pengthamkeerati et al.
modificada con NaOH		102
Óxido adsorbente de Fe-Mn-Si	47.85	Maeng et al. 78
Turmalina modificada con La	108.7	Li et al. <sup>103</sup>
Esmectita modificada con Fe-Mn	34.78	Presente estudio
Fuente v elaboración: Autora		

#### 3.3.3 Estudio cinético de adsorción

A través del estudio cinético se determinó la tasa de eliminación de fosfato. Así, la Figura 17 muestra la cantidad retenida en diferentes tiempos de contacto adsorbato/adsorbente.



Figura 17. Estudio cinético de adsorción de fosfatos sobre la muestra  $\mathsf{P}_1\mathsf{M}_1/\mathsf{Fe-Mn}$  Fuente y elaboración: Autora

Mediante esta ilustración se evidencia que la captación de fosfato sobre el material ocurrió rápidamente alcanzado a remover durante los 15 primeros minutos 69.3%, es decir que, durante ese tiempo los sitios activos de la superficie estuvieron totalmente disponibles a captar moléculas del contaminante.

Sin embargo, en los primeros 60 minutos de reacción la superficie de la muestra P<sub>1</sub>M<sub>1</sub>/Fe-Mn se satura completamente de fosfato alcanzando las condiciones de equilibrio. Este tipo de adsorción llevado a cabo en dos etapas también se ha observado en trabajos relaciones con este estudio.<sup>103,104</sup>

Vale indicar también, que el proceso cinético de la adsorción del ión fosfato sobre el mineral modificado con hierro-manganeso representa una gran ventaja para la purificación de agua residuales domésticas ya que la rápida adsorción reduciría significativamente su tiempo de funcionamiento.

Además, con el fin de evaluar el mecanismo cinético que controla el proceso de adsorción, los resultados experimentales se ajustaron matemáticamente a cuatro modelos cinéticos, mismos que se mencionaron en la sección 1.3.3 del capítulo I, y que se aprecian en la figura 18.



**Figura 18.** Linealización del proceso cinético de adsorción mediante los modelos: (a) pseudoprimer orden, (b) pseudo-segundo orden, (c) difusión intra-particular, (d) Elovich. **Fuente y elaboración:** Autora

El modelo de pseudo primer orden se descartó para el proceso de eliminación de fosfato debido a la baja exactitud en la predicción de la cinética experimental con un R<sup>2</sup> de 0.87 y presentar una capacidad de adsorción q<sub>e</sub> de 1.57 mg-P/g, valor que es diferente al valor 2.75 mg-P/g experimental.

Por otra parte, la aplicación de los modelo cinéticos de Elovich y pseudo segundo orden describieron de mejor manera el sistema de eliminación, al obtener coeficientes de correlación (R<sup>2</sup>) de 0.96 y 0.99, respectivamente. La capacidad de retención de fosfato q<sub>e</sub> derivado de cada modelo fue 2.69 y 2.52 mg-P/g, estos valores son muy parecidos al valor de q<sub>e</sub> experimental de 2.75 mg-P/g. Esta información de manera adicional permitió corroborar el buen ajuste de los resultados experimentales a estos modelos, mismos que, consideran que el proceso cinético es controlado por adsorción química entre adsorbato y adsorbente, esto

implica interacciones específicas de tipo covalente entre el fosfato y los sitios activos del material  $P_1M_1/Fe-Mn$ .<sup>105,106</sup>

Así también, con el fin de comprobar sí la difusión intrapartícular contribuyó al proceso de adsorción, los datos cinéticos se ajustaron a este modelo así, al graficar los valores del adsorbato retenido ( $q_t$ ) con respecto al tiempo ( $t^{1/2}$ ), figura 18 (gráfico c) se formó una recta dividida en dos regiones lineales de diferente pendiente. Esta multilinealidad de la recta indica que la cinética del proceso de adsorción esta condiciona por dos etapas, mismas que fueron analizadas independientemente.

El segmento correspondiente a la etapa I indica que las moléculas de fosfato se difundieron sobre sitios activos ubicados en la zona externa superficial del adsorbente, por lo que la tasa de adsorción fue muy rápida y con una velocidad de difusión (k<sub>id I</sub>) de 0.19 mg/g.min<sup>1/2</sup> alcanzado a saturarse completamente. A partir de ese momento el adsorbato comienza a transportarse en la zona más interna de la superficie, de manera que la resistencia a la difusión aumenta, disminuyendo la velocidad de difusión (k<sub>id II</sub>) a un valor de 0.03 mg/g.min<sup>1/2</sup>, esto significa que las moléculas de fosfato no pueden se captadas con facilidad en esta zona, misma que corresponde a la etapa II, la cual se caracteriza por ser la auténtica difusión intraparticular.<sup>84,107</sup>

De tal manera que el mecanismo que rige la adsorción de fosfatos está controlado por intercambio de ligandos y a la vez no se descarta que la por la difusión intraparticular se el paso limitante del proceso cinéticos de la adsorción de fosfato. En la tabla 9 se aprecia los parámetros obtenidos para los modelos cinéticos evaluados.

Modelos cinéticos	Parámetros	R <sup>2</sup>
Pseudo primer orden	q <sub>e</sub> =1.59 mg-P/g	0.87
	K1=0.004 L/min	0.07
Psoudo sogundo ordon	q <sub>e</sub> =2.52 mg-P/g	0.99
r seudo segundo orden	K <sub>2</sub> =1.19 g/mg.min	
	q <sub>e</sub> =2.69 mg-P/g	
Modelo Elovich	α=0.88	0.95
	β=0.25	
Difusión intraparticular	q <sub>e</sub> =3.02 mg-P/g	
	k <sub>id</sub> =0.08 mg/g.min <sup>1/2</sup>	0.88

Tabla 9. Modelos cinéticos para adsorción de fosfatos y parámetros calculadosModelos cinéticosParámetrosR²

$k_{id}$ =0.19 mg/g.min <sup>1/2</sup>	0.94
$k_{id}$ =0.03 mg/g.min <sup>1/2</sup>	0.75

Elaboración y fuente: Autora

#### 3.3.4 Estudios de desorción de fosfatos

Con el propósito de darle un valor agregado al material arcilloso P<sub>1</sub>M<sub>1</sub>/Fe-Mn, se evaluó su posible uso como fertilizante. Para ello se utilizó bicarbonato de sodio, el cual por su acidez desplaza al ión fosfato liberando en la solución. Mediante este método se logró extraer el 20% de fosfato adsorbido.

En base a este porcentaje se menciona que el proceso de adsorción no es completamente reversible, confirmando así que, la captación de fosfatos sobre el material P<sub>1</sub>M<sub>1</sub>/Fe-Mn está regido por adsorción química. Puesto que los enlaces químicos entre el adsorbente y el fosfato son covalentes, resultando difícil desestabilizarlos.

Probablemente, el fosfato recuperado en este experimento, sea el adsorbido físicamente ya que es de carácter reversible por tratarse de uniones débiles de tipo electrostático. De tal forma que al aplicarlo como un fertilizante se estará aprovechando la fracción lábil del fósforo lo cual representaría una novedosa tecnología aplicada a suelos con déficit de este elemento.

#### CONCLUSIONES

Esta investigación proporcionó información relevante sobre las características del proceso de adsorción de fosfato sobre el material P<sub>1</sub>M<sub>1</sub>/Fe-Mn. Así, las principales conclusiones que se extrajeron son las siguientes.

- A través de la caracterización se evidenció que producto de la incorporación de especies metálicas de hierro y manganeso a través de intercambio iónico el material adsorbente P<sub>1</sub>M<sub>1</sub>/Fe-Mn, mejoró sus propiedades de superficie, incrementado significativamente su capacidad de eliminación de fosfato.
- Las condiciones óptimas para trabajar los ensayos de adsorción a nivel de laboratorio se establecieron con 0,1 g de material y 70 rpm de velocidad de agitación.
- La mayor adsorción del fosfato sobre la arcilla P<sub>1</sub>M<sub>1</sub>/Fe-Mn tuvo lugar a pH ácidos mientras que los menores valores se encontraron en la zona alcalina. Siendo así que a pH 7 que representa las condiciones típicas del agua residual real, se captó ión fosfato satisfactoriamente.
- Los datos experimentales del equilibrio de la adsorción de fosfato se ajustaron al modelo isotérmico de Langmuir obteniendo un valor de q<sub>e</sub> máxima de 34,78 mg-P/g. Lo cual apunta a un proceso que de adsorción de fosfato en sitios específicos de la arcilla modificada.
- Los resultados de la cinética de adsorción de fosfato se ajustó principalmente a los modelos de Elovich y pseudo segundo orden. Mismos que estiman que el fosfato es captado mediante interacciones especificas de tipo covalente, esto implica el intercambio de ligandos entre fosfato y adsorbente. Así también no se descarta que el paso limitante en el proceso este dado por la difusión intraparticular del adsorbato sobre los sitios internos de la superficie del material P1M1/Fe-Mn.
- El proceso de eliminación de fosfato sobre el material P<sub>1</sub>M<sub>1</sub>/Fe-Mn ocurrió mediante mecanismos físicos a través de interacción electrostática, como también por reacción química mediante la formación de complejos de esfera interna y externa.
- La cantidad de fosfato lábil alcanzó el 20%, lo cual indica que puede ser aplicado como fertilizante en aquellos suelos con déficit de este elemento.

 La adsorción de fosfatos sobre materiales arcillosos modificados con sales de hierro y manganeso, se presentan como una interesante alternativa para la remediación de las aguas contaminadas teniendo en cuenta su alta disponibilidad, fácil acceso y bajo costo.

#### RECOMENDACIONES

- Caracterizar el material adsorbente P<sub>1</sub>M<sub>1</sub>/Fe-Mn mediante la técnica espectroscópica de infrarrojo IR, para así establecer los grupos funcionales que han intervenido en la adsorción de fosfato.
- Realizar estudios referentes al efecto competidor que pudiese ocurrir por los sitios activos de la superficie del material P1M1/Fe-Mn, entre los iones fosfato con otros iones comúnmente presentes en agua residuales, tales como: arsenato, clorato y sulfato.
- Llevar a cabo el desarrollo de experiencia de adsorción de fosfato sobre aguas residuales domesticas de la localidad, para así establecer la efectividad del material modificado sobre muestras reales.
- Evaluar el efecto fertilizante del material P<sub>1</sub>M<sub>1</sub>/Fe-Mn cargado con fosfato sobre suelos con deficiente cantidad de este nutriente.

#### **REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- (1) Martínez, D. R.; Carbajal, G. G. Avances en Quimica. 2012, pp 87–99.
- (2) Castro Largo, D. P.; Villamarin Coral, K. M. Caracterización y activación química de arcilla tipo bentonita para su evaluación en la efectividad de remoción de fenoles presentes en aguas residuales, Universidad Tecnólogica de Pereira, 2013.
- (3) Ismadji, S.; Soetaredjo, F. E.; Ayucitra, A. In *Clay Materials for Environmental Remediation*; 2015; p 34.
- (4) Uribe, R. *Investigaciones de Materias Primas Minerales No Metálicas en el Ecuador*, 2015; Vol. 36.
- (5) Copcia, V.; Hristodor, C.; Luchian, C.; Bilba, N.; Sandu, I. O. N. *Rev. Chim.* **2010**, *61* (12), 1192–1196.
- (6) Brigatti, M. F.; Galan, E.; Theng, B. K. G. In *Developments in Clay Science*; 2006; Vol. 1, pp 19–86.
- (7) Brown, M.; Luis, J. Adsorción de picloram sobre minerales arcillosos, Universidad de Buenos Aires, 2011.
- (8) Picasso, G.; Sun Kou, M. del R. *Rev. la Soc. Química del Perú* **2008**, 74 (1), 57–74.
- (9) Zhou, C. H.; Keeling, J. Appl. Clay Sci. 2013, 74, 3–9.
- (10) Rozalén, M. Mecanismo y velocidad de disolución de montmorillonita en soluciones de electrolitos inertes. Influencia del pH y la temperatura, Universidad de Granada, 2004.
- (11) Seliem, M. K.; Komarneni, S.; Cho, Y.; Lim, T.; Shahien, M. G.; Khalil, a. a.; Abd El-Gaid, I. M. *Appl. Clay Sci.* **2011**, *52* (1), 184–189.
- (12) Musso, T. B.; Epul, E.; Pettinari, G. 2012; pp 367–372.
- (13) Parolo, M. Minerales arcillosos de la NorPatagonia Argentina en la retención de compuestos órganicos que impactan sobre la salud humana y el medio ambiente, Universidad Nacional del Sur, 2010.
- (14) Galeano, L. A. Peroxidación catalítica de contaminantes orgánicos en medio acuoso utilizando una bentonita modificada con Al y Fe, Cu o Mn, Universidad de Salamanca, 2011.
- (15) Meléndez, C.; Camacho, A. Aventuras del Pensamiento. 2008, pp 1–4.
- (16) Camejo, C. Modificación de arcillas comerciales y naturales para el diseño de nuevos sistemas catalíticos, Universidad de Alcalá, 2014.
- (17) Vidal, N.; Volzone, C. In *Materiales adsorbentes de tolueno a partir de arcillas*; Buenos Aires, 2007; pp 1328–1332.
- (18) Biswas, B.; Sarkar, B.; Rusmin, R.; Naidu, R. *Environ. Int.* **2015**, *85*, 168–181.

- (19) León, M. I. C.; Rodríguez, M. P. *Mineralogía aplicada: salud y medio ambiente*; Editorial Paraninfo, 2007.
- (20) Méndez, J. R. R.; Alvarez, E. V.; Orozco, J. A. A.; Jiménez, L. H. V. Boletín del Grup. Español del Carbón 2015, No. 36, 11–16.
- (21) Liu, J.; Zhang, G. Phys. Chem. Chem. Phys. 2014, 16 (18), 8178–8192.
- (22) Motlagh K.; Rigi Z. A.; Yuzbashi A.A. IUST Int. J. Eng. Sci. 2008, 19 (5-2), 83-87.
- (23) Carriazo, J.; Caballero, M. F. M.; Alemán, M. J. S. *Rev. Educ. en Ing.* 2009, 4 (8), 26–31.
- (24) Carriazo, J.; Saavedra, M.; Molina, M. Rev. Mex. Ing. Química 2009, 8 (3), 299–305.
- (25) Lee, S. M.; Tiwari, D. Appl. Clay Sci. 2012, 59-60, 84–102.
- (26) Daous, M. a. Int. J. Electrochem. Sci. 2013, 8, 184–194.
- (27) Dian, K. M.; Chuanping, F.; Cellou, K.; Baogang, Z. *J. Selcuk Univ. Nat. Appl. Sci.* **2014**, 283–288.
- (28) Huitrón, R. M. P. Estudio de la adsorción de fosfatos en aguas de depuradora mediante intercambiadores iónicos, Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial de Barcelona, 2014.
- (29) Oliveira, M.; Machado, a. V.; Nogueira, R. Water. Air. Soil Pollut. 2012, 223 (8), 4831– 4840.
- (30) Nur, T.; Johir, M. a. H.; Loganathan, P.; Nguyen, T.; Vigneswaran, S.; Kandasamy, J. J. Ind. Eng. Chem. 2014, 20 (4), 1301–1307.
- (31) Secundaria, T. U. L. Medio Ambiente; 2003; Vol. 2, p 31.
- (32) Novillo, C.; Guaya, D.; Allen-Perkins Avendaño, a.; Armijos, C.; Cortina, J. L.; Cota, I. *Fuel* **2014**, *138*, 72–79.
- (33) Krishnaswamy, U.; Muthusamy, M.; Perumalsamy, L. *Eur. J. Appl. Sci.* 2009, 1 (1), 6–15.
- (34) Delaney, P.; McManamon, C.; Hanrahan, J. P.; Copley, M. P.; Holmes, J. D.; Morris, M. a. *J. Hazard. Mater.* **2011**, *185* (1), 382–391.
- (35) Holba, M.; ŠKORVAN, O.; MARŠÁLKOVÁ, E.; MARŠÁLEK, B. Nanocon 2012, 23 (25), 10.
- (36) Elser, J.; Bennett, E. Nature 2011, 478 (7367), 29–31.
- (37) Ulrich, A. E.; Frossard, E. Sci. Total Environ. 2014, 490, 694–707.
- (38) Koppelaar, R. H. E. M.; Weikard, H. P. Glob. Environ. Chang. 2013, 23 (6), 1454–1466.

- (39) Wang, Z.; Shi, M.; Li, J.; Zheng, Z. J. Environ. Sci. 2014, 26 (3), 519–528.
- (40) Qiu, G.; Law, Y. M.; Das, S.; Ting, Y. P. Environ. Sci. Technol. 2015, 49 (10), 6156– 6163.
- (41) Minnesota Pollution Control Agency. **2006**, No. June, 1–5.
- (42) Kumas, B. B. Removal and recovery of arsenic and phosphorus by means of adsorption onto orange waste, an available agricultural by-product Removal and recovery of arsenic and phosphorus by means of adsorption onto orange waste, an available agricultural by-product, Saga University, Japan., 2008.
- Long, F.; Gong, J. L.; Zeng, G. M.; Chen, L.; Wang, X. Y.; Deng, J. H.; Niu, Q. Y.; Zhang, H. Y.; Zhang, X. R. Chem. Eng. J. 2011, 171 (2), 448–455.
- (44) Panasiuk, O. Phosphorus Removal and Recovery from Wastewater using Magnetite, Industrial Ecology, Royal Institute of Technology, 2010.
- (45) Yin, H.; Yun, Y.; Zhang, Y.; Fan, C. J. Hazard. Mater. 2011, 198, 362–369.
- (46) Ragheb, S. M. *HBRC J.* **2013**, *9* (3), 270–275.
- (47) Vargas, N.; Cremades, L.; Villareal, J.; Medina, D. *Ing. Recur. Nat. y del Ambient.* **2013**, No. 12, 43–48.
- (48) Aho, A. ANTTI AHO EXPERIMENTAL STUDY ON ADSORPTION STORAGE OF GASES, Tampere university of technology, 2015.
- (49) Ji, L.; Zhang, T.; Milliken, K. L.; Qu, J.; Zhang, X. Appl. Geochemistry 2012, 27 (12), 2533–2545.
- (50) Domènech, X.; Pérez, J. P. Química ambiental de sistemas terrestres; Reverté, 2006.
- (51) Zamparas, M.; Gianni, A.; Stathi, P.; Deligiannakis, Y.; Zacharias, I. *Appl. Clay Sci.* **2012**, *62-63*, 101–106.
- (52) Masindi, V.; Gitari, W. M.; Pindihama, K. G. Desalin. Water Treat. 2015, 1–13.
- (53) Yadav, D.; Kapur, M.; Kumar, P.; Mondal, M. K. *Process Saf. Environ. Prot.* **2015**, *94*, 402–409.
- (54) Shanableh, a.; Enshasi, G.; Elsergany, M. Desalin. Water Treat. 2015, 57 (33), 1–7.
- (55) PINZÓN-BEDOYA, M. L.; VERA VILLAMIZAR, L. U. Z. E. Dyna 2009, 76 (160), 95– 106.
- (56) Yao, Y.; Gao, B.; Inyang, M.; Zimmerman, A. R.; Cao, X.; Pullammanappallil, P.; Yang, L. J. Hazard. Mater. 2011, 190 (1), 501–507.
- (57) Khan, T. A.; Chaudhry, S. A.; Ali, I. J. Mol. Liq. 2015, 202, 165–175.

- (58) Flores, Y. Caracterización físisco-mecánica y química de arcillas del sector norte de la Cuenca Sedimentaria Miocénica de Loja, Universidad Técnica Particular de Loja, 2013.
- (59) Kou, S.; Rosario, M. XIII, 7–22.
- (60) American Public Health Association; American Water Works Association; Water Environment Federation. *Stand. Methods* **2000**, 541.
- (61) Enríquez, J. M. H.; Alamilla, R. G.; García, U. P.; Rodrigo, R. S.; Serrano, L. A. G. Quim. Nova **2013**, *36* (7), 937–941.
- (62) Kosmulski, M. J. Colloid Interface Sci. 2011, 353 (1), 1–15.
- (63) Osorio Vélez, F. J.; Sandino Vargas, D. Validación de una metodología analítica para la determinación de fenoles y fosfatos en agua cruda, tratada y residual por el método de espectrofotometria de absorción para el laboratorio de aguas y alimentos de la universidad tecnológica de Pereira, Universidad Tecnológica de Pereira, 2012.
- (64) Moharami, S.; Jalali, M. *Chem. Eng. J.* **2013**, 223, 328–339.
- (65) Manjanna, J. Appl. Clay Sci. 2008, 42 (1), 32–38.
- (66) Baskan, M. B.; Pala, A. Desalination 2011, 281, 396–403.
- (67) Taffarel, S. R.; Rubio, J. *Miner. Eng.* **2010**, *23* (14), 1131–1138.
- (68) Šiljeg, M.; Stefanović, Š. C.; Mazaj, M.; Tušar, N. N.; Arčon, I.; Kovač, J.; Margeta, K.; Kaučič, V.; Logar, N. Z. *Microporous Mesoporous Mater.* 2009, *118* (1), 408–415.
- (69) Arias, N.; Becerra, M.; Giraldo, O. Rev. Mex. física 2015, 61 (5), 380–387.
- (70) Borgnino, L.; Avena, M. J.; De Pauli, C. P. Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 2009, 341 (1), 46–52.
- (71) Manjanna, J.; Kozaki, T.; Sato, S. Appl. Clay Sci. 2009, 43 (2), 208–217.
- (72) Eren, E.; Afsin, B.; Onal, Y. J. Hazard. Mater. 2009, 161 (2), 677–685.
- (73) Doula, M. K. Chemosphere **2007**, 67 (4), 731–740.
- (74) Kwon, K. D.; Refson, K.; Sposito, G. Geochim. Cosmochim. Acta 2010, 74 (23), 6731– 6740.
- (75) Mekhamer, W. K. J. Saudi Chem. Soc. 2010, 14 (3), 301–306.
- (76) Wang, M. C.; Sheng, G. D.; Qiu, Y. P. Int. J. Environ. Sci. Technol. 2015, 12 (5), 1719– 1726.
- (77) Zhang, G.; Liu, H.; Qu, J.; Jefferson, W. J. Colloid Interface Sci. 2012, 366 (1), 141– 146.

- (78) Maeng, M.; Lee, H.; Dockko, S. J. Korean Soc. Water Wastewater 2013, 27 (5), 631–639.
- (79) Rozalén, M.; Brady, P. V.; Huertas, F. J. J. Colloid Interface Sci. 2009, 333 (2), 474– 484.
- (80) Tombácz, E.; Szekeres, M. Appl. Clay Sci. 2004, 27 (1), 75–94.
- (81) Zheng, T.-T.; Sun, Z.-X.; Yang, X.-F.; Holmgren, A. Chem. Cent. J. 2012, 6 (1), 26.
- (82) Wang, M. C.; Sheng, G. D.; Qiu, Y. P. Int. J. Environ. Sci. Technol. 2015, 12 (5), 1719– 1726.
- (83) Masindi, V.; Gitari, W. M.; Pindihama, K. G. Environ. Technol. 2016, 37 (5), 603–612.
- (84) Doğan, M.; Alkan, M.; Demirbaş, Ö.; Özdemir, Y.; Özmetin, C. *Chem. Eng. J.* 2006, 124 (1), 89–101.
- (85) Mondal, D. K.; Nandi, B. K.; Purkait, M. K. J. Environ. Chem. Eng. 2013, 1 (4), 891–898.
- (86) Abbas, M.; Kaddour, S.; Trari, M. J. Ind. Eng. Chem. 2014, 20 (3), 745–751.
- (87) Fauzia, S.; Furqani, F.; Zein, R.; Munaf, E. J. Chem. Pharm. Res. 2015, 7(1), 573–582.
- (88) Chitrakar, R.; Tezuka, S.; Sonoda, A.; Sakane, K.; Ooi, K.; Hirotsu, T. J. Colloid Interface Sci. 2006, 298 (2), 602–608.
- (89) Gao, Y.; Chen, N.; Hu, W.; Feng, C.; Zhang, B.; Ning, Q.; Xu, B. J. Solution Chem. 2013, 42 (4), 691–704.
- (90) Zhang, L.; Wan, L.; Chang, N.; Liu, J.; Duan, C.; Zhou, Q.; Li, X.; Wang, X. J. Hazard. Mater. 2011, 190 (1), 848–855.
- (91) Koilraj, P.; Kannan, S. J. Colloid Interface Sci. 2010, 341 (2), 289–297.
- (92) Li, Y.; Liu, C.; Luan, Z.; Peng, X.; Zhu, C.; Chen, Z.; Zhang, Z.; Fan, J.; Jia, Z. J. Hazard. Mater. **2006**, 137 (1), 374–383.
- (93) Yang, S.; Zhao, Y.; Chen, R.; Feng, C.; Zhang, Z.; Lei, Z.; Yang, Y. J. Colloid Interface Sci. 2013, 396, 197–204.
- (94) Kim, J.; Li, W.; Philips, B. L.; Grey, C. P. Energy Environ. Sci. 2011, 4 (10), 4298–4305.
- (95) Acelas, N. Y.; Martin, B. D.; López, D.; Jefferson, B. Chemosphere 2015, 119, 1353– 1360.
- (96) Guaya, D.; Valderrama, C.; Farran, A.; Cortina, J. L. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2015**.
- (97) Luengo, C.; Brigante, M.; Antelo, J.; Avena, M. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *300* (2), 511–518.

- (98) Arai, Y.; Sparks, D. L. J. Colloid Interface Sci. 2001, 241 (2), 317–326.
- (99) Osalo, T. P.; Merufinia, E.; Saatlo, M. E. J. Civ. Eng. Urban. 2013, 3 (5), 317–322.
- (100) Zhang, G.; Liu, H.; Liu, R.; Qu, J. J. Colloid Interface Sci. 2009, 335 (2), 168–174.
- (101) Lu, J.; Liu, H.; Liu, R.; Zhao, X.; Sun, L.; Qu, J. Powder Technol. 2013, 233, 146–154.
- (102) Pengthamkeerati, P.; Satapanajaru, T.; Chularuengoaksorn, P. *Fuel* **2008**, *8*7 (12), 2469–2476.
- (103) Li, G.; Chen, D.; Zhao, W.; Zhang, X. J. Environ. Chem. Eng. 2015, 3 (1), 515–522.
- (104) Chmielewská, E.; Hodossyová, R.; Bujdoš, M. 2013, 22 (5), 1307–1316.
- (105) Jellali, S.; Wahab, M. A.; Hassine, R. Ben; Hamzaoui, A. H.; Bousselmi, L. *Chem. Eng. J.* **2011**, *169* (1), 157–165.
- (106) Chen, W.-T.; Lin, C.-W.; Shih, P.-K.; Chang, W.-L. *Desalin. Water Treat.* **2012**, *47* (1-3), 86–95.
- (107) Khan, T. a.; Chaudhry, S. a.; Ali, I. J. Mol. Liq. 2015, 202, 165–175.

ANEXOS

ANEXO 1. PRESENTACIÓN DE LA MUESTRA NATURAL Y MODIFICADA



**Figura 19.** Muestra de arcilla natural ( $P_1M_1$ ) y modificada ( $P_1M_1$ /Fe-Mn) **Fuente y elaboración:** Autora

#### ANEXOS 2. COMPOSICIÓN MINERALÓGICA DEL MATERIAL NATURAL Y MODIFICADO





**Figura 21:** Análisis DRX de la muestra P<sub>1</sub>M<sub>1</sub>/Fe-Mn **Fuente:** Software TOPAS5 **Elaboración:** Autora