



UNIVERSIDAD TÉCNICA PARTICULAR DE LOJA

La Universidad Católica De Loja

ÁREA BIOLÓGICA Y BIOMÉDICA

TÍTULO DE INGENIERO QUÍMICO

Modificación a la forma de hierro-manganeso-aluminio de una arcilla natural originaria de la provincia de Loja y evaluación de la adsorción de fosfatos a partir de soluciones acuosas

TRABAJO DE TITULACIÓN

AUTORA: Erreyes Dota, Tania Paola

DIRECTORA: Guaya Caraguay, Diana Elizabeth, M.Sc.

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. <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/deed.es>

2016

APROBACIÓN DE LA DIRECTORA DEL TRABAJO DE TITULACIÓN

Máster.

Diana Elizabeth Guaya Caraguay.

DOCENTE DE LA TITULACIÓN

De mi consideración:

El presente trabajo de titulación: **“Modificación a la forma de hierro-manganeso-aluminio de una arcilla natural originaria de la provincia de Loja y evaluación de la adsorción de fosfatos a partir de soluciones acuosas”** realizado por Tania Paola Erreyes Dota, ha sido orientado y revisado durante su ejecución, por cuanto se aprueba la presentación del mismo.

Loja, octubre de 2016

f.....

Guaya Caraguay Diana Elizabeth

CI: 1104071467

DECLARACIÓN DE AUTORIA Y CESIÓN DE DERECHOS

Yo Tania Paola Erreyes Dota declaro ser autor (a) del presente trabajo de titulación: **“Modificación a la forma de hierro-manganeso-aluminio de una arcilla natural originaria de la provincia de Loja y evaluación de la adsorción de fosfatos a partir de soluciones acuosas”** de la Titulación de Ingeniero Químico, siendo Diana Elizabeth Guaya Caraguay director (a) 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. 88 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 o trabajos de titulación que se realicen con el apoyo financiero, académico o institucional (operativo) de la Universidad”

f.....

Erreyes Dota Tania Paola

CI: 0105647242

DEDICATORIA

Primeramente a Dios por regalarme la vida, darme sabiduría y paciencia, eres el guía de mis pasos y pensamientos en todo este camino, has sido mi luz al final del túnel en los momentos cuando creí no tener fuerza para levantarme.

Dedico este resultado de mi esfuerzo, de manera especial a mi padre, madre, hermanos que han sido fieles testigos de este sacrificio y meta a la vez, por toda su paciencia, comprensión que supieron tenerme. ESTO ES PARA USTEDES.

A mi Familia: Materna y Paterna que por circunstancias de la vida no podemos vernos a menudo, su apoyo desde lejos fue siempre importante.

A mi segunda familia Sra. Teresa, gracias por su cariño, comprensión y sus valiosos consejos que me ayudaron a levantarme en mis peores momentos, además al Sr. José, Evelyn y Luchito, que de alguna manera colaboraron durante este periodo universitario.

A mis hijas: Zoe y Ally, gracias a ustedes comprendí el verdadero significado del amor, que con cada cosa y ocurrencia que hacen me llenan de alegría y me hacen sentir orgullosa de tenerlas junto a mí. LAS AMO.

A ti Bryan por formar parte de mi vida y compartir juntos momentos especiales en unión de toda nuestra familia.

CON AMOR TANIA...

AGRADECIMIENTO

A ti papá que hiciste un enorme sacrificio, dejando este país para darnos una mejor vida y nuevos horizontes, que a pesar de la distancia que nos separa siempre está al pendiente de todos. Hoy gracias a ti, soy lo que soy y tengo lo que tengo, nunca olvidaré los buenos momentos de mi niñez que compartí junto a ti. ESTO ES PARA TI Y POR TI, GRACIAS PAPI.

Además quiero agradecer a mi Mamá y hermanos: Alexandra, Erika, Daniam, Henry que estuvieron a mi lado día a día, siendo mi apoyo en cada logro y errores que cometí. Porque en esta vida, lo que conseguimos con esfuerzo y sacrificio genera la mejor satisfacción del mundo. Gracias a todos por su paciencia.

Lo más importante agradecer a Dios por regalarme la vida y darme la oportunidad de tener esta pequeñita familia que tengo, a mis hijas: Ally, Zoe con ustedes mis días grises cambian, gracias por su amor incondicional y ternura que me dan a diario. A ti Bryan, por tu enorme esfuerzo que haces por tratar de complacernos y estar siempre al pendiente de nosotras, quedo fraternalmente agradecida con ustedes.

Quiero agradecer de manera muy especial aquella persona que confió en mí, brindándome la oportunidad de conocer el apasionante mundo de la química mediante la realización de este proyecto, quien a pesar de su enorme trabajo dedicó su tiempo en la revisión y culminación de esta investigación, que a más de ser una profesional se ha convertido en una amiga siendo ella tan comprensiva a la M.Sc. Diana Guaya Directora de Tesis.

A los Mgtr. Juan Toledo y Xavier Carrión, integrantes del tribunal de tesis gracias por su tiempo y atención brindada en la revisión del proyecto.

Así como también agradecer al Ph.D. Luis García cotutor de Tesis, quien siempre tuvo la disposición para ayudarnos, que con cada palabra de aliento y motivación emanaba tranquilidad y seguridad que me incentivó a llegar a culminar mi meta.

Mis sinceros agradecimientos a todos los amigos/compañeros que tuve la oportunidad de conocerlos y compartir juntos muchos momentos durante este tiempo, a los que fueron y los que aún son, han sido muy especiales para mí a ti Katty, Kary, Gaby, Edda y Cristian que con sus locuras nos sacó una sonrisa a cada una de nosotras, a todos siempre los llevaré en mi corazón.

GRACIAS A TODOS...

ÍNDICE DE CONTENIDOS

DECLARACIÓN DE AUTORIA Y CESIÓN DE DERECHOS.....	iii
DEDICATORIA.....	iv
AGRADECIMIENTO.....	v
ÍNDICE DE CONTENIDOS.....	vi
INDICE DE FIGURAS.....	x
ÍNDICE DE TABLAS.....	xi
RESUMEN.....	1
ABSTRACT.....	2
INTRODUCCIÓN.....	3
OBJETIVOS.....	3
Objetivo general.....	3
Objetivos específicos.....	3
HIPÓTESIS DE TRABAJO.....	4
JUSTIFICACIÓN.....	4
CAPITULO 1.....	5
MARCO TEÓRICO.....	5
1.1 Arcillas.....	6
1.1.1 Definición.....	6
1.1.2 Clasificación de las arcillas.....	6
1.2 Importancia de las arcillas tipo esmectita.....	7
1.2.1 Estructura.....	7
1.3 Propiedades fisicoquímicas de las arcillas.....	8
1.3.1 Capacidad de intercambio catiónico (CEC).....	8
1.3.2 Superficie específica.....	8
1.3.3 Capacidad de hinchamiento.....	9
1.3.4 Capacidad de Adsorción.....	9
1.4 Eutrofización.....	9
1.5 Principales nutrientes causantes de la eutrofización.....	10

1.5.1 Nitrógeno	10
1.5.2 Fósforo	10
1.6 Fósforo en agua residual	11
1.7 Normas técnicas para el control de fósforo	12
1.8 Métodos de eliminación y recuperación de fósforo.....	12
1.8.1 Tratamientos químicos.....	12
1.8.2 Tratamientos fisicoquímicos.....	13
1.8.3 Tratamientos biológicos	14
1.9 Adsorción como proceso de recuperación de fosfatos	15
1.9.1 Adsorción física.....	15
1.9.2 Adsorción química	15
1.10 Isotermas de adsorción	16
1.10.1 Isoterma de Langmuir	16
1.10.2 Isoterma de Freundlich	16
1.11 Modelos cinéticos en el proceso de adsorción.....	17
1.11.1 Pseudo primer orden.....	17
1.11.2 Pseudo segundo orden	17
1.11.3 Modelo de Elovich.....	18
1.11.4 Modelo de difusión intraparticular	18
CAPITULO 2	19
MATERIALES Y MÉTODOS	19
2.1 Pretratamiento de la arcilla natural	20
2.1.1 Recolección del material arcilloso	20
2.1.2 Secado	20
2.1.3 Eliminación de materia orgánica	20
2.1.4 Modificación del material arcilloso.....	21
2.2 Diseño factorial	21
2.2.1 Optimizar condiciones experimentales para la evaluación de la adsorción de fosfatos	21

2.3 Caracterización fisicoquímica	22
2.3.1 Determinación de propiedades ácido – base (PZC)	22
2.3.2 Fluorescencia de rayos x (FRX)	23
2.3.3 Análisis de área superficial específica (BET)	23
2.3.4 Difracción de rayos X (DRX)	23
2.4 Métodos analíticos	24
2.5 Pruebas de adsorción	24
2.5.1 Determinar la capacidad de adsorción de la arcilla natural y modificada en función del pH	24
2.5.2 Evaluar la capacidad de adsorción de fosfatos en el equilibrio de la arcilla modificada	25
2.5.3 Determinar la cinética de adsorción de fosfatos en el mineral arcilloso modificado	25
2.5.4 Determinar la capacidad de desorción de la arcilla modificada saturada	25
CAPITULO 3	26
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	26
3.1 Diseño factorial	27
3.1.1 Optimizar condiciones experimentales para la evaluación de la adsorción de fosfatos	27
3.2 Caracterización fisicoquímica	29
3.2.1 Propiedades ácido- base (pH_{PZC})	29
3.2.2 Área Superficial (BET)	30
3.2.3 Fluorescencia de Rayos X	31
3.2.4 Difracción de Rayos X (DRX).....	31
3.3 Pruebas de adsorción	32
3.3.1 Capacidad de adsorción de la arcilla modificada en función del pH	32
3.3.2 Capacidad de adsorción de fosfatos en el equilibrio de la arcilla modificada	34
3.3.3 Cinética de adsorción de fosfatos	36
3.3.4 Desorción.....	38
CONCLUSIONES	39

RECOMENDACIONES	40
BIBLIOGRAFÍA	41
ANEXOS	46

INDICE DE FIGURAS

Figura 1 Estructura de las arcillas	6
Figura 2 Estructura de las esmectitas 2:1 capa tetraédrica (T); hoja octaédrica (O)	8
Figura 3 Formación de las especies ortofosfato a diferente pH.....	12
Figura 4 Proceso de Electrocoagulación.....	14
Figura 5 Proceso de Adsorción.....	15
Figura 6 Arcilla cribada en malla N° 200	20
Figura 7 Eliminación de materia orgánica de arcilla	21
Figura 8 Modificación de la arcilla con sales FeCl ₃ , MnCl ₂ , AlCl ₃	21
Figura 9 Preparación de las muestras para el análisis de DRX.....	23
Figura 10 Comportamiento de la dosificación del mineral y capacidad de adsorción .	28
Figura 11 Probabilidad Normal de efectos (cantidad-velocidad)	28
Figura 12 Propiedades ácido-base del mineral natural y modificado.....	30
Figura 13 Adsorción de fosfatos en función del pH.....	32
Figura 14 Comportamiento de la adsorción de fosfatos a pH ácidos y básicos.....	33
Figura 15 Formación de especies por interacciones específicas	34
Figura 16 Isotermas de Langmuir y Freundlich	35
Figura 17 Cinética de adsorción de fosfatos	36
Figura 18 Modelos cinéticos: a) pseudo primer orden, b) pseudo segundo orden, c) elovich, d) difusión intraparticular.....	37
Figura 19 Proceso de Difusión intraparticular.....	38
Figura 20 Curva de calibración para determinar fosfatos en soluciones acuosas	47
Figura 21 Remoción de fosfatos	47
Figura 22 Eficiencia de remoción de fosfatos.....	48
Figura 23 DRX arcilla natural	50
Figura 24 DRX arcilla modificada.....	51

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Clasificación de las arcillas	7
Tabla 2 Diseño Factorial 2 ² (capacidad de adsorción en función de la velocidad de agitación y cantidad de material).....	22
Tabla 3 Número de tratamientos para (capacidad de adsorción en función de la velocidad de agitación y cantidad de material)	22
Tabla 4 Resultados de diseño Factorial (capacidad de adsorción en función de la velocidad de agitación y cantidad de material).....	27
Tabla 5 Análisis de varianza ANOVA, Minitab 17.....	29
Tabla 6 Composición Química del mineral.....	31
Tabla 7 Isotermas de Langmuir y Freundlich	34
Tabla 8 Capacidad de adsorción de diferentes materiales	35

RESUMEN

En este trabajo se modificó una arcilla natural con Fe-Mn-Al para mejorar su capacidad de adsorción y recuperar fosfatos a partir de soluciones acuosas. Esta iniciativa genera una alternativa en el tratamiento de aguas residuales domésticas. Los resultados mostraron que el proceso de adsorción de fosfatos en condiciones ácidas es mayor e involucra interacciones no específicas y formación de complejos de esfera externa. La capacidad máxima de adsorción que presentó el mineral en el equilibrio fue de 18,44 mg-PO₄³⁻/g, ajustándose al modelo de Langmuir y obedeciendo a adsorción química. En la cinética el equilibrio se alcanzó a las 7 horas y los datos se ajustaron al modelo de pseudo-segundo orden, el cual se rige por el mecanismo de difusión intraparticular. Además, la eficiencia de desorción de fosfatos fue de 18,70 %, lo que indica que el proceso no es completamente reversible. Finalmente, la caracterización por DRX, FRX y BET determinó la composición mineralógica, la cristalinidad y áreas específicas de las muestras en estado natural y modificado.

Palabras claves: Arcilla, Adsorción, Remoción de fosfatos, Modificación.

ABSTRACT

In this research, a natural clay was modified with Fe-Mn-Al for improving its adsorption capability and for recovering phosphate from aqueous solutions. This initiative generates an alternative for the treatment of domestic sewages. The results showed that the adsorption of phosphates under acid conditions is higher and it involves non-specific interactions and the formation of outer-sphere complexes. The maximum adsorption capacity of the mineral at equilibrium was 18.44 mg-PO₄³⁻/g, adjusting to the Langmuir model and obeying to the chemical adsorption. Kinetics equilibrium was reached at 7 h and data adjusted to the pseudo-second order model which is governed by the intra-particle diffusion mechanism. In addition, phosphates desorption efficiency was 18.70%, indicating that the process is not fully reversible. Finally, the characterization by means of XRD, XRF and BET determined the mineralogical composition, crystallinity and specific areas of the samples in natural and modified states.

Keywords: Clay, Adsorption, Removal of phosphate, Modification.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad la protección y conservación de los recursos hídricos se ha convertido en un verdadero reto, debido a ello se han desarrollado varios tratamientos orientados a controlar y eliminar ciertos contaminantes del agua. Particularmente, los cuerpos de agua superficial se ven afectados en gran medida por la sobrecarga de nutrientes, entre ellos el fósforo que está asociado al problema de eutrofización. Sin embargo, los tratamientos comúnmente empleados presentan ciertas limitantes en su aplicación ya sea por su alto costo o bien no resultan ser eficientes como se lo espera. Es así que el proceso de adsorción se ha constituido en una interesante opción para eliminar sustancias contaminantes del agua. Por lo cual se han descubierto nuevos materiales de carácter orgánico e inorgánico tanto en estado natural o sintético para estas aplicaciones. Así, específicamente la recuperación de fósforo en forma de fosfatos a partir de los efluentes de aguas residuales urbanas se ha reflejado en una iniciativa orientada a reducir las repercusiones de la sobrecarga de nutrientes sobre el medio ambiente. De esta manera se ha evidenciado la potencialidad de utilizar minerales arcillosos como materiales adsorbentes dado su bajo costo, disponibilidad y eficacia en estos procesos.

Siendo así que al recuperar el fosfato de aguas residuales utilizando este tipo de adsorbentes se proyecta una posible aplicación como fertilizante para el mejoramiento de suelos. Además de existir la posibilidad de revalorizar este residuo, a partir de efluentes de aguas urbanas, se intenta contribuir a generar nuevas fuentes de fósforo que permitan frenar su posible agotamiento y cerrar el ciclo de este elemento.

Con estos antecedentes surge el presente proyecto contemplado dentro de la línea de investigación de adsorción y catálisis de la Universidad Técnica Particular de Loja, con la finalidad de modificar a la forma de hidróxidos metálicos una esmectita natural procedente de la formación de San Cayetano y para su aplicación como adsorbente de fosfatos.

OBJETIVOS

Objetivo general

Modificar una arcilla natural a la forma combinada Al/Fe/Mn para la adsorción de fosfatos a partir de soluciones acuosas.

Objetivos específicos

- Realizar el pretratamiento de la arcilla natural.
- Modificar la arcilla natural a la forma de hierro-manganeso-aluminio.

- Optimizar condiciones experimentales para la evaluación de la adsorción de fosfatos.
- Caracterización Fisicoquímica del adsorbente en estado natural y modificado.
- Determinar la capacidad de adsorción del mineral arcilloso en función del pH y mediante isotermas de adsorción.
- Determinar la cinética de adsorción de fosfatos en el mineral arcilloso modificado.
- Determinar la capacidad de desorción de la arcilla modificada saturada.

HIPÓTESIS DE TRABAJO

Ho: La cantidad de mineral y velocidad de agitación no influye en la adsorción de fosfatos en equilibrio.

H1: La cantidad de mineral y velocidad de agitación influye en la adsorción de fosfatos en equilibrio.

JUSTIFICACIÓN

Aprovechando la disponibilidad de material arcilloso en la ciudad de Loja, se pretende dar una posible aplicación en el campo de tratamiento de aguas residuales domesticas como material adsorbente de contaminantes específicamente iones fosfatos, esto gracias a las propiedades y estructura que posee este mineral, que al ser modificado químicamente con óxidos (Al-Fe-Mn) puede mejorar su capacidad de adsorción ya que estos presentan cierta afinidad por el anión fosfato. Además recalcar que el material utilizado es de bajo costo y no tiene repercusión con el medio ambiente.

CAPITULO 1

MARCO TEÓRICO

1.1 Arcillas

1.1.1 Definición

Las arcillas son una especie de roca sedimentaria con un tamaño de partícula no mayor a $2\mu\text{m}$ que están presentes en la corteza terrestre en alrededor de un 75%. Están compuestas por minerales principalmente de filosilicatos formada por capas tetraédricas $(\text{SiO}_4)^{4-}$ y octaédricas $\text{AlO}_6/\text{MgO}_6$ cuyo ordenamiento genera una estructura laminar¹.

Las unidades tetraédricas se componen de iones de sílice rodeados por cuatro átomos de oxígeno, tres de los cuales son compartidos y van formando apilamiento de capas; mientras que las unidades octaédricas las integran seis grupos hidroxilos (OH) en los vértices rodeando a un átomo de aluminio o magnesio, como se muestra en la figura 1².

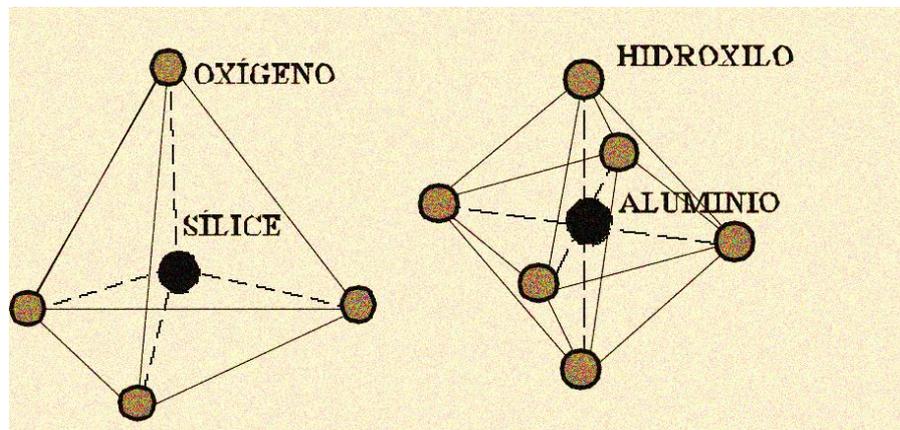


Figura 1 Estructura de las arcillas
Fuente: Bauzá Castelló, 2008³

Generalmente, estas arcillas al estar asociadas a otros minerales (cuarzo, feldespatos, calcita, pirita, óxidos, hidróxidos, fases orgánicas, etc.) se han convertido en la fuente de materia prima para muchas industrias. Particularmente, en la industria cerámica ha alcanzado un gran valor económico por su comportamiento plástico al ser mezclada con cantidades moderadas de agua. Así también por las propiedades fisicoquímicas que poseen, se derivan un sin número de aplicaciones como: decolorantes, adsorbentes, fármacos, cosméticos etc., principalmente por su bajo costo y no tener repercusiones al medio ambiente⁴.

1.1.2 Clasificación de las arcillas

Los filosilicatos se clasifican según varía su composición química y estructura cristalina, es decir de la asociación de capas octaédricas y tetraédricas atendiendo a que son de tipo bilaminar o trilaminar y dioctaédrico o trioctaédrico, según se puede observar en la tabla 1

Tabla 1 Clasificación de las arcillas

TIPO	DIOCTAÉDRICOS		TRIOCTAÉDRICOS	
T:O 1:1 (Bilaminares)	KANDITAS	Caolinitas Nacrita Drickita Haloisita Illita	SERPENTINAS	Antigorita Crisolito Lizardita Berthierita Flogopita
	MICAS	Moscovita Paragonita Pirofilita	MICAS	Biotita Lepidolita Talco
T:O:T 2:1 (Trilaminares)	ESMECTITAS (expandibles)	Montmorillonita Beidelita Nontronita Vermiculita	ESMECTITAS	Saponita Hectorita Sauconita
	ATAPULGUITAS (fibroso)	Paligorskita	ATAPULGITAS	Sepiolita
T:O:T:O 2:1:1	CLORITAS	Sudoitas	CLORITAS	Clinocloros procloritas

Fuente: Bernal, I.; Cabezas, 2003

1.2 Importancia de las arcillas tipo esmectita

Las esmectitas $(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2$, posee una estructura laminar de tipo 2:1 (T:O:T) de silicatos aluminicos capaces de intercambiar cationes principalmente: Al, Fe, Mg, lo cual ha atraído la atención en el tratamiento de aguas residuales por sus propiedades como adsorbente de contaminantes presentes en dichos vertidos⁵.

1.2.1 Estructura

Las arcillas tipo esmectita poseen una estructura cristalina bidimensional integrada por capas: octaédricas que contienen cationes de (Al), que puede ser reemplazado por Mg y algunas veces por Fe, Cr, Mn, Zn. Mientras que la capa tetraédrica de silicio $(SiO_4)^{4-}$, se puede sustituir por cationes de Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} ^{6,7}.

En su estructura cristalina, las láminas bidimensionales tienen 1nm de espesor, estas forman un balance de cargas con los cationes interlaminares, según lo representa la figura 2. En Las esmectitas, la fuerza entre láminas adyacentes son débiles, lo que permite que los iones interlaminares puedan ser sustituidos por otros de cargas positivas⁸.

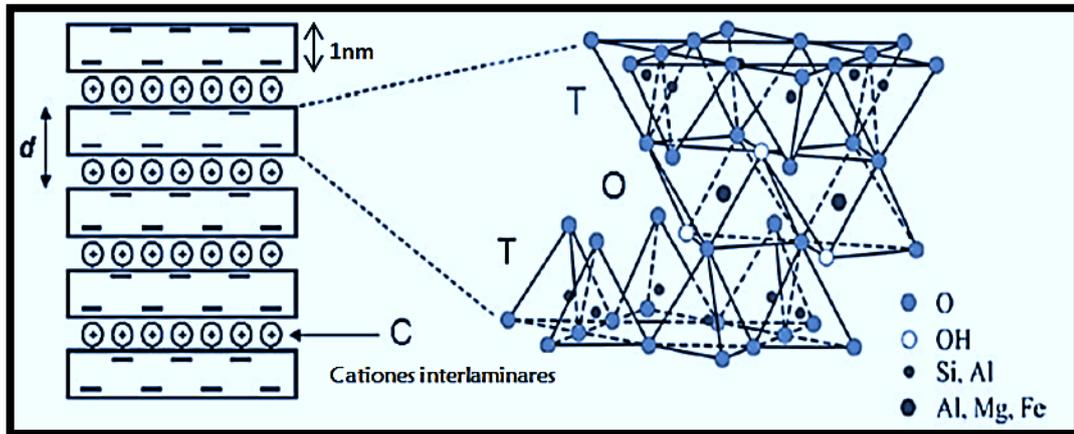


Figura 2 Estructura de las esmectitas 2:1 capa tetraédrica (T); hoja octaédrica (O)

Fuente: Maruri, D. T. 2014, 1–52⁹

1.3 Propiedades fisicoquímicas de las arcillas

Las propiedades fisicoquímicas que poseen las arcillas esmectitas le atribuyen varios usos a nivel industrial como materiales adsorbentes, así se destaca principalmente: el tamaño de partícula, superficie específica, capacidad de intercambio catiónico (CEC) y la morfología laminar (filosilicatos), lo cual brinda la posibilidad de realizar sustituciones isomórficas entre la capa laminar e interlaminar¹⁰.

1.3.1 Capacidad de intercambio catiónico (CEC)

Esta propiedad consiste en la posibilidad de sustituir los cationes interlaminares de la arcilla por otros que neutralizan las cargas de las láminas sin que afecte la estructura del mineral. Por lo general estos cationes interlaminares suelen ser Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ , K^+ , NH_4^+ , Na^+ , K^{+3-11} . Estos cationes se encuentran hidratados por debajo de 100°C y son fácilmente intercambiables cuando entran en contacto con soluciones ricas en otro catión¹². La presencia de estos cationes intercambiables favorece el incremento del área superficial en la arcilla y por ende provee mejores resultados en sus aplicaciones.

1.3.2 Superficie específica

Se define como el área de la superficie externa más el área de la superficie interna de las partículas constituyentes por unidad de masa expresada en m^2/g ¹³. Las esmectitas poseen gran superficie específica de $400\text{-}800 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ¹⁴.

1.3.3 Capacidad de hinchamiento

En el caso de las esmectitas este suceso se debe a la hidratación que sufren los cationes intercambiables en la región interlaminar por el ingreso de agua o solución en este canal, que como consecuencia las láminas se separan¹⁵. Las esmectitas sódicas generan una mayor presión de hinchamiento con respecto a las esmectitas cálcicas o magnésicas¹⁶.

1.3.4 Capacidad de Adsorción

En la actualidad se ha destacado la efectividad de las esmectitas naturales como adsorbentes catiónicos, sin embargo muchas aplicaciones orientadas a remover aniones también han sido estudiadas. Es así que entre ellas se destaca estudios en los que se busca remover arsénico, fosfato, flúor, manganeso, cromo, hierro etc. Específicamente, se ha reportado que aniones como: flúor y fosfatos son adsorbidos por minerales de hierro dada su afinidad por (hidr)óxidos metálico de hierro y aluminio¹⁷, mientras que Lǔ et al. (2013) en un estudio enfocado en la eliminación de fósforo por un adsorbente nanoestructurado de óxido trimetal de Fe-Al-Mn revela que la combinación de estos tres metales aumenta considerablemente la capacidad de adsorción en comparación con el tratamiento realizado con óxidos binarios Fe-Mn¹⁸. Por esta razón se ha visto la oportunidad de obtener esmectitas modificadas con (óxi)hidróxidos de Fe-Al-Mn para aumentar su área superficial específica y por ende incrementar la capacidad de adsorción de aniones, considerando también que ésta depende del comportamiento del mineral utilizado¹⁹. Además mencionar que las modificaciones para esmectitas se pueden realizar mediante diversos métodos entre los que se citan: activación ácida, tratamiento térmico, pilarización, entre otros.

Así diversos estudios como el de Srinivasan (2011) en su investigación sobre los avances en la Ciencia de los Materiales e Ingeniería, pretenden valorizar y aprovechar minerales naturales como materiales adsorbentes (arcillas). Los cuales mediante diversos procesos son capaces de retener sustancias contaminantes que se encuentran presentes en aguas y aguas residuales urbanas²⁰. Especialmente, en estas últimas se ha de destacar que las altas concentraciones de fósforo es consecuencia del creciente desarrollo demográfico e industrial. De manera que grandes volúmenes de estos efluentes se vierten directa e indirectamente a las aguas superficiales que con el pasar de los años van aumentando en concentración y da origen al problema de eutrofización.

1.4 Eutrofización

El aumento de la actividad antropogénica, y el uso de ingentes cantidades de fertilizantes destinados a la agricultura, se han constituido en la causa para el considerable incremento de

nutrientes en aguas residuales municipales. Lo cual ha traído consigo un grave problema de contaminación al medio ambiente, puesto que estas corrientes no son debidamente tratadas previo a ser vertidas a los cuerpos de agua dulce y marítimo. El proceso de eutrofización, se caracteriza por una elevada concentración de nutrientes tales como el fósforo y el nitrógeno. Lo cual genera un excesivo crecimiento de algas y microorganismos que requieren de gran cantidad de oxígeno para su descomposición, emanando gases tóxicos para muchas especies acuáticas generándoles la muerte inmediata²¹.

Existen muchos efectos negativos provocados por la eutrofización de los cuerpos hídricos, incluyendo:

- Disminución de la demanda bioquímica de oxígeno DBO
- El fitoplancton tiene índices de crecimiento y reproducción muy elevado afectando el ecosistema acuático²².

1.5 Principales nutrientes causantes de la eutrofización

1.5.1 Nitrógeno

El nitrógeno al igual que el fósforo forma parte fundamental de moléculas como proteínas y ácidos nucleicos, además de formar parte de los procesos fotosintéticos en las plantas. La acumulación de este nutriente en las aguas residuales son causadas por las actividades humanas, industriales y agrícolas, pues este elemento en los efluentes se encuentra de forma inorgánica: amonio (NH_4^+), nitrito (NO_2^-) y nitrato (NO_3^-)²³.

1.5.2 Fósforo

El fósforo es un macronutriente esencial en el desarrollo de los seres vivos, se encuentra distribuido en la naturaleza, y aliados a otros minerales de la cual la apatita [$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3$] contiene entre 30-50% de fósforo para extracción.

Dicho elemento ha sido explotado durante años hasta constituirlo en un recurso no renovable y cuyas reservas se estiman terminarían dentro de un siglo según Cordell et al., (2009)²⁴. Esto se debe a que la industria agrícola utiliza entre el 80-85% de fósforo total para cubrir la demanda de fertilizantes y alimentos de animales²⁵. Así se prevé que la demanda de fósforo aumente de 50 a 100% en el año 2050 consumiéndose aproximadamente 70 millones de toneladas²⁶, estando disponibles en el mundo reservas de 67.000.000 mmt (millón de toneladas métricas)²⁷. Estados Unidos, Sudáfrica, Marruecos y China poseen las reservas más grandes, sin embargo la creciente demanda ha conllevado a un ascenso del costo del

fósforo como materia prima de productos alimenticios, lo que sin duda conllevan a la generación de una crisis económica a nivel mundial²⁸.

Así ante la posible escasez de este recurso en un futuro cercano, surge interés por la búsqueda de métodos para reciclar el fósforo a partir de residuos. Se han identificado algunas fuentes entre ellas: agua residual, aguas crudas con una concentración entre 3-15 mg/l y los fangos resultantes del proceso de depuración²⁹.

Tomando en consideración estos antecedentes, en China y Japón se ha descubierto un nuevo método para recuperar fósforo a partir de los desechos humanos ya que se considera que cada año la población mundial excreta alrededor de 3 millones de toneladas de fósforo en orina y heces²⁴.

Otro método convencional para recuperar fósforo tiene lugar a través de la precipitación de estruvita, compuesto cristalino de fosfato de amonio y magnesio hexahidratado ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$). Así su extracción está ligada a condiciones estrictas de operación como tiempo de reacción, temperatura y a pH básicos la eficiencia es mayor³⁰.

Por otra parte, la generación de aguas residuales a gran escala es una consecuencia inevitable, ante lo cual se están estudiando procesos encaminados a recuperar fósforo de estos efluentes. Considerando que en las aguas urbanas hay una gran variedad de sustancias de carácter orgánico como inorgánico que conjuntamente pueden reaccionar y dar origen a nuevos compuestos tóxicos que al ser vertidos sobre otras fuentes hídricas van asechando con la flora y fauna e impiden su desarrollo. De manera que se estudia tecnologías que brinden la posibilidad de recuperar el fósforo cerrando su ciclo en la naturaleza.

1.6 Fósforo en agua residual

En las descargas de efluentes domésticos e industriales las formas habituales en las que está presente el fósforo son polifosfatos, pirofosfatos, fósforo orgánico y ortofosfatos. Siendo este último el que predomina en los vertidos y que dependiendo del pH del efluente, se generan varias formas iónicas de ortofosfatos como se evidencia en la figura 3. A $\text{pH} < 2$ se halla la forma de ácido fosfórico (H_3PO_4), entre $\text{pH} 2-7$ predomina la especie monovalente H_2PO_4^- , mientras que $\text{pH} 7-12$ se forma la especie divalente HPO_4^{2-} y finalmente a $\text{pH} > 12$ se encuentra el ion fosfato PO_4^{3-} ³¹.

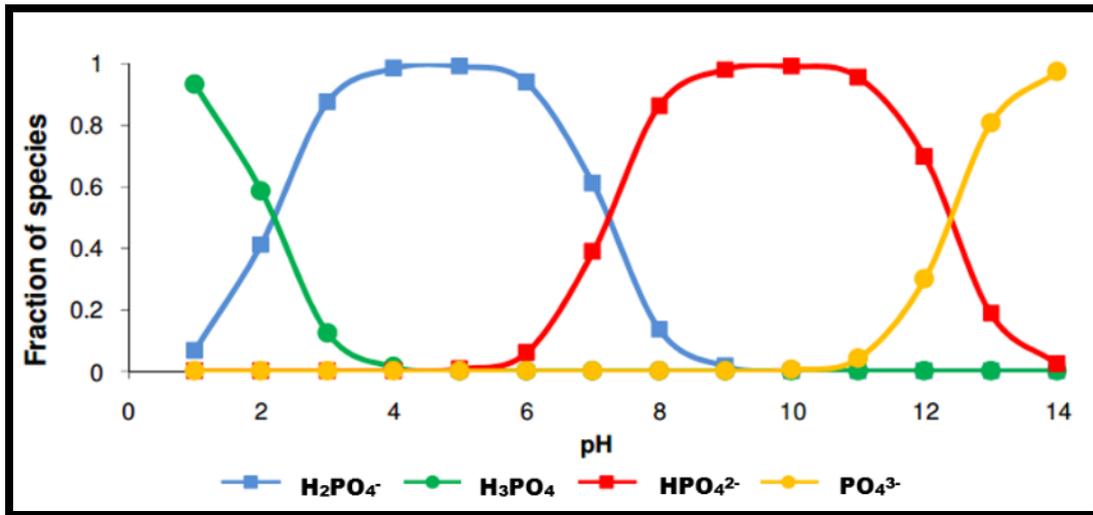


Figura 3 Formación de las especies ortofosfato a diferente pH

Fuente: Length, F. 2011³²

1.7 Normas técnicas para el control de fósforo en efluentes

Es así que con el objetivo de garantizar la conservación de la fauna y flora en los ecosistemas acuáticos receptores de aguas residuales, por su parte la Unión Europea en la Directiva 91/271/CEE, propone que los vertidos de aguas residuales urbanas ricos en nutrientes antes de ser descargadas en (ríos, lagos, embalses etc.) cumplan con una concentración máxima de fósforo de 1-2 mg-P/L dependiendo del número de habitantes equivalentes³³.

Mientras que la legislación Americana, así como en India e Irán establecen límites de descarga permisibles de fosfato que van entre 0,5 a 1,5 y 6 mg/L como fósforo(P)³⁴.

De manera que es inminente la necesidad de contar con tecnologías para controlar la concentración de fósforo en los cuerpos de agua, y a su vez gestionando su recuperación sea posible para contribuir a la preservación del medio ambiente así como de reciclar este recurso evitando su agotamiento.

1.8 Métodos de eliminación y recuperación de fósforo

Diversos procesos biológicos, químicos y físicos han sido desarrollados para el tratamiento de aguas residuales, entre ellos los que persiguen eliminar fósforo encaminados a cumplir con las normas de control.

1.8.1 Tratamientos químicos

La precipitación y coagulación química es un proceso eficiente en la eliminación de fosfatos removiendo hasta el 95%. Por lo general utiliza sales de calcio, magnesio, hierro y aluminio

como coagulantes³⁵. Sin embargo, el limitante constituye el alto costo de las sales y mantenimiento de equipos para llevar a cabo la dosificación, más aun cuando se generan lodos y requiere tratamiento adicional para recuperar los fosfatos presentes en la materia inorgánica³⁶.

1.8.2 Tratamientos fisicoquímicos

Los métodos físicos han demostrado ser muy costosos, tanto en instalación como adquisición de equipos especiales y reparación que demandan costos adicionales. Además, la eficiencia de estos tratamientos no es favorable, por lo que se han desarrollado diversos tipos de tratamientos orientados a eliminar sustancias contaminantes a partir de los efluentes de aguas industriales urbanas:

1.8.2.1 Ultrafiltración

La ultrafiltración es un proceso de separación física se basa en la aplicación de membranas con tamaño de poro de 0,01-0,1µm, que pueden ser de nylon, microfibras de vidrio o polietileno. Estas son diseñadas para separar partículas coloidales pequeñas con elevado peso molecular, resultando eficientes en la eliminación de micro contaminantes inorgánicos en los efluentes³⁷. Sin embargo las membranas poseen vida a corto plazo provocado por el ensuciamiento de la membrana dada la acumulación de partículas y formación de tortas en la superficie. Como consecuencia, puede haber una pérdida de productividad y selectividad en la membrana, y en último término, un aumento en los costos de operación³⁸.

1.8.2.2 Electrocoagulación

Es un proceso fisicoquímico que consiste en la creación de flóculos de hidróxido metálicos dentro de las aguas residuales al utilizar corriente eléctrica por medio de electrodos de Al/Fe, el cual suministra iones en la corriente de agua para neutralizar las cargas de las partículas suspendidas como lo evidencia la figura 4, que estimula la coagulación y precipitación que permite fácilmente extraer contaminantes³⁹. Usualmente este proceso posee alta eficiencia con baja generación de lodos⁴⁰. Sin embargo el principal inconveniente se debe a la corta vida y alto costo de los electrodos que se reponen cada cierto periodo y la dependencia de electricidad que aumentarían los costos de este tratamiento⁴¹.

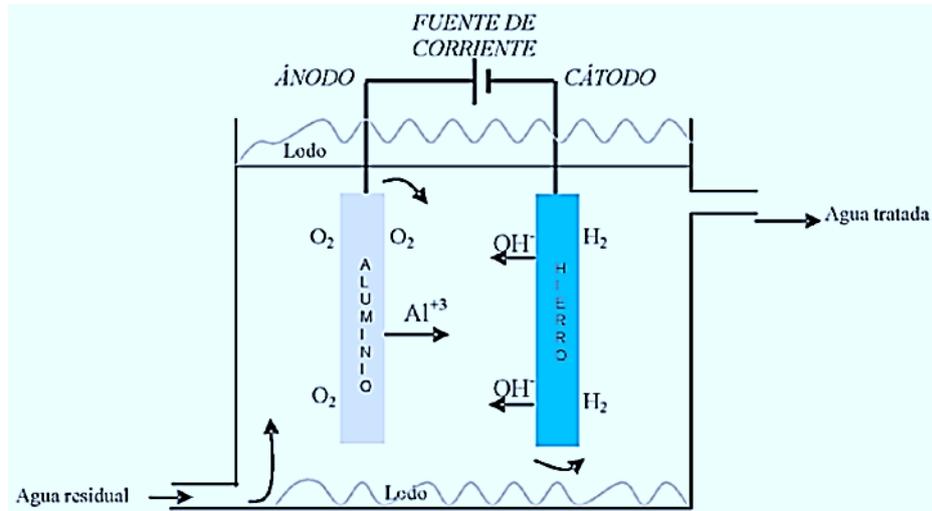


Figura 4 Proceso de Electrocoagulación
Fuente: Patricia et al., 2012⁴²

1.8.2.3 Ósmosis inversa

Este proceso consiste en aplicar presión para hacer pasar dos soluciones a diferentes concentraciones a través de una membrana semipermeable ya sea de poliamida o acetato de celulosa, de manera que por un lado quedan las sales retenidas y por el otro pasa el disolvente^{43,44}.

Posee una eficiencia de 99% en la remoción y recuperación de contaminantes presentes en las descargas de aguas residuales. Pero el limitante para su aplicación se radica en la reposición de las membranas cada 5-8 años debido a que pierden las propiedades a causa de cloros y ácidos. Además solo se aplica para aguas con pH de 4-10 para evitar el deterioro inmediato de las membranas⁴⁵.

1.8.3 Tratamientos biológicos

Los tratamientos biológicos se basan principalmente en la aplicación de microorganismos con el propósito de eliminar la materia orgánica biodegradable. Estos microorganismos pueden ser del género *acinetobacter* pues estos toman su alimento directamente de los efluentes contaminados ricos en nutrientes, siendo capaces de capturar y almacenar fósforo en forma de polifosfatos bajo condiciones aerobias y liberarlos en condiciones anaerobias en forma de ortofosfatos⁴⁶.

Los factores que pueden impedir el buen funcionamiento de los tratamientos biológicos son: pH, concentración de oxígeno disuelto en el medio, carga orgánica y la duración del tratamiento. Su ventaja principal es que tiene una eficiencia entre 70-90% en la remoción de fosfatos⁴⁷.

1.9 Adsorción como proceso de recuperación de fosfatos

La adsorción es un método relevante en el tratamiento de efluentes por la capacidad de retener cierta cantidad de materia (moléculas, iones, átomos) de una fase y concentrar en la superficie de otra fase sólida⁴⁸ según lo demuestra la figura 5. Comúnmente, el sorbato puede ser un gas o líquido y el adsorbente un sólido. Además, por las características que posee este proceso ha llegado a ser más eficiente que los tratamientos biológicos removiendo entre 46-93% de nutrientes a más de ser muy económico⁴⁹. Entre los materiales comúnmente utilizados por sus propiedades adsorbentes hacia fosfatos se encuentran: las arcillas, carbón activado, alúmina, cenizas volantes, óxidos de hierro entre otros materiales⁵⁰.

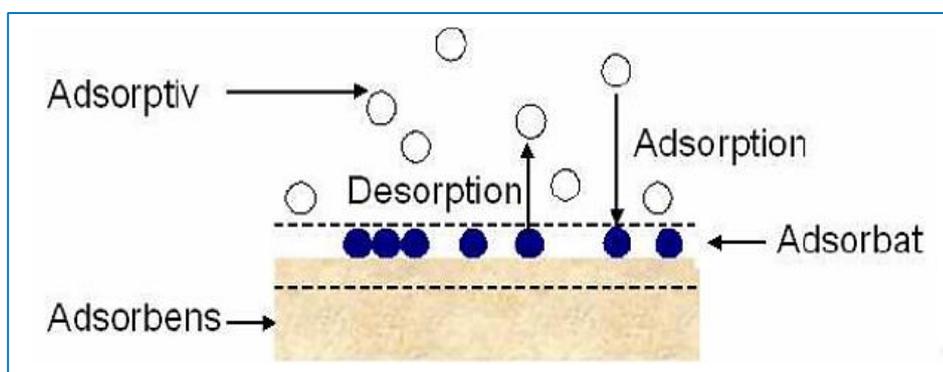


Figura 5 Proceso de Adsorción

Fuente: Lyubchik et al., 2011⁵¹

La adsorción puede ser de dos tipos dependiendo de los procesos involucrados; así tenemos dos comportamientos:

1.9.1 Adsorción física

Se producen cuando el adsorbato y la superficie del adsorbente están ligados a una fuerza débil producida por fuerzas de Van der Waals, es reversible y se forma multicapas de adsorbato sobre el sustrato (adsorbente). Su desventaja es que cuando la temperatura aumenta la adsorción decrece⁵².

1.9.2 Adsorción química

Este fenómeno ocurre cuando la molécula adsorbida reacciona químicamente con la superficie de contacto formando un enlace fuerte y dan lugar a una especie distinta al igual que una reacción química, este fenómeno forma una monocapa que hace que el proceso sea irreversible⁵³.

1.10 Isotermas de adsorción

En el proceso de adsorción las isotermas son curvas que relacionan el equilibrio entre la cantidad de material absorbido, que ocurre entre la fase líquida-sólida⁵⁴ a temperatura constante y la concentración del adsorbato⁵³. Dentro de este tipo de proceso se distinguen en particular dos comportamientos descritos por los modelos propuesto por: Langmuir y Freundlich

1.10.1 Isotherma de Langmuir

La isoterma de Langmuir fue desarrollada para la adsorción de gases sobre sólidos. Langmuir manifiesta en su postulado que un sólido posee un serie de centros activos que son capaces de adsorber una sola molécula que llegue a la superficie y que no existe interacción entre las moléculas absorbidas, su ventaja es que se puede determinar la capacidad máxima de adsorción del sorbato⁵². Es así que la ecuación (1) describe la forma general de este modelo:

$$q_e = \frac{K_L Q_m C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

Donde:

- C_e (mg/L) es la concentración en el equilibrio del adsorbato en la fase acuosa
- Q_e (mg/g) denotan las concentraciones de equilibrio de adsorbato en las fases sólida.
- Q_m (mg/g) es la capacidad máxima de adsorción y
- K_L es la constante de adsorción de Langmuir⁵⁵

La forma lineal de la isoterma de Langmuir se describe en la ecuación (2)

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

Los parámetros de la isoterma K_L y Q_m se pueden calcular mediante el análisis de regresión lineal de (C_e/Q_e) como función de (C_e) ⁵⁶

1.10.2 Isotherma de Freundlich

Es un modelo empírico que no contiene fundamento teórico, supone que la superficie del adsorbente es heterogénea y posee distintas afinidades, finalmente asume que solo ocurre adsorción física⁵³.

La ecuación de Freundlich se detallada mediante la ecuación (3):

$$q = K_f \cdot C^{1/n} \quad (3)$$

Donde:

- K_f es la constante de capacidad de adsorción
- n es la constante de intensidad de adsorción

La ecuación linealizada de Freundlich se muestra en la ecuación (4):

$$\text{Log}(q) = \text{log}(K_f) + \frac{1}{n} \text{log}(C) \quad (4)$$

Los valores de K_f y $1/n$ pueden ser obtenidos del intercepto y la pendiente que resultan de graficar $\text{log}(q)$ vs. $\text{log}(c)$ ⁵⁷

1.11 Modelos cinéticos en el proceso de adsorción

El estudio de la cinética describe la velocidad y mecanismos de reacción que presenta el mineral adsorbente cuando entra en contacto con el adsorbato.

La cinética de adsorción del fosfato se evalúa mediante cuatro modelos diferentes entre ellos están:

1.11.1 Pseudo primer orden

Este modelo fue planteado por Lagergren, es aplicado a un sistema sólido/líquido. Supone que la tasa de ocupación de los sitios de sorción es proporcional al número de sitios no ocupados⁵⁸. En la ecuación (5) y (6) se muestra este modelo.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (5)$$

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (6)$$

Donde:

- q_t : capacidad de adsorción de fosfato en el sorbente en el tiempo t (mg/g)
- K_1 : constante de velocidad de pseudo primer orden (1/h)
- Los parámetros de q_e y K_1 se pueden obtener a partir del análisis de regresión lineal de $\ln(q_e - q_t)$ en función de t .

1.11.2 Pseudo segundo orden

En este modelo, hace énfasis a un tipo de adsorción superficial que implica quimisorción y es aplicado a sistemas heterogéneos⁵⁹.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (7)$$

Integrando la ecuación (7) a las siguientes condiciones $q_t=0$, $t=0$; $t=t$, $q_t=q_t$, se transforma de la siguiente manera, según la ecuación (8):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (8)$$

Donde:

- k_2 es la constante de velocidad (g/(mg.min)).
- q_e y k_2 pueden ser obtenidos a partir del análisis de regresión lineal de (t/q_t) en función de t^{55} .

1.11.3 Modelo de Elovich

Este modelo cinético se ha utilizado para describir un proceso de quimisorción de gases sobre superficies sólidas con sitios activos heterogéneos⁶⁰. Este modelo lo demuestra la ecuación (9) y (10):

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha * e^{-\beta * q_t} \quad (9)$$

Integrando la ecuación se obtiene:

$$q_t = \frac{1}{\beta} * \ln(\alpha * \beta) + \frac{1}{\beta} * \ln t \quad (10)$$

Donde:

- α es la velocidad inicial de adsorción en (mmol.g⁻¹.min⁻¹)
- β es la constante de desorción (mmol.g⁻¹)⁶¹

1.11.4 Modelo de difusión intraparticular

Es descrito por Webber y Morris el cual consideran que el proceso es lento que contiene múltiples etapas y se fundamenta en el transporte de las moléculas de la fase acuosa hacia la superficie sólida, donde la tasa de adsorción depende de la velocidad a la que se difunde el adsorbente hacia adsorbato⁶².

La ecuación (11) representa este modelo:

$$q_t = kt^{1/2} \quad (11)$$

- q_t es la cantidad de fosfato adsorbida por unidad de masa de adsorbente (mg/g)
- k es la constante de difusión intraparticular (mg/g.min^{1/2})

CAPITULO 2

MATERIALES Y MÉTODOS

La selección de la muestra de mineral arcilloso para la realización de este estudio se hizo con base en los resultados obtenidos de la prospección realizada por el Departamento de Geología, Minas e Ingeniería Civil de la Universidad Técnica Particular de Loja. De manera que se consideró la muestra catalogada como P₂-M₂, como material de partida en la presente investigación. Este mineral natural fue sometido a una serie de procesos de tratamiento según se indica a continuación:

2.1 Pretratamiento de la arcilla natural

2.1.1 Recolección del material arcilloso

El mineral arcilloso natural fue recolectado en la ciudad de Loja en la formación de San Cayetano perteneciente al afloramiento N° 2, ubicada en las coordenadas geográficas 700306 E; 9561302 N; 2097 msnm, y que cuenta con codificación P₂-M₂.

2.1.2 Secado

El mineral arcilloso se trasladó hacia el laboratorio de materiales de la Sección de Ingeniería de Procesos del Departamento de Química de la Universidad Técnica Particular de Loja, el cual se secó a temperatura ambiente para luego ser trituradas y tamizadas a malla N° 200 ASTM como se indica en la figura 6, hasta obtener un lote uniforme de 1,5 kg.

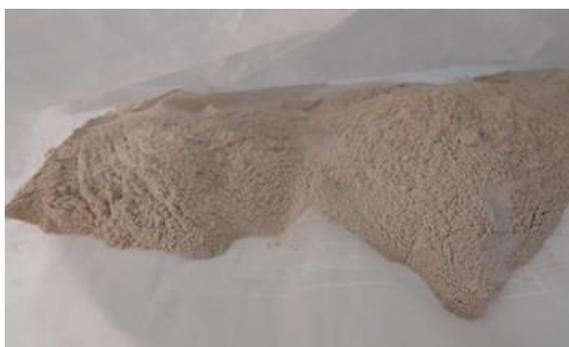


Figura 6 Arcilla cribada en malla N° 200
Fuente: la autora

2.1.3 Eliminación de materia orgánica

Para la eliminación de materia orgánica se pesó 60 g de mineral arcilloso realizando lavados con agua destilada cada 24 h hasta que la arcilla sedimente y el agua sea lo más clara posible según se muestra en la figura 7. Luego se elimina el agua y se somete a secado a 60 °C. Finalmente, se tritura el material arcilloso, y repitiendo el proceso hasta obtener 500 g de arcilla en stock para su posterior modificación.



Figura 7 Eliminación de materia orgánica de arcilla
Fuente: La autora

2.1.4 Modificación del material arcilloso.

Cincuenta gramos de arcilla se trataron en 250 ml de una solución combinada, compuesta por 0,1 M de FeCl_3 , MnCl_2 , AlCl_3 en condiciones de reflujo durante 3 h según el esquema mostrado en la figura 8. Este procedimiento en iguales condiciones se repitió una vez más cambiando la solución salina de tratamiento. La fase sólida se separó por centrifugación y se lavó con agua destilada por repetidas ocasiones, para secar finalmente a $60\text{ }^\circ\text{C}$.



Figura 8 Modificación de la arcilla con sales FeCl_3 , MnCl_2 , AlCl_3
Fuente: La autora

2.2 Diseño factorial

2.2.1 Optimizar condiciones experimentales para la evaluación de la adsorción de fosfatos

La optimización de condiciones experimentales de trabajo se hicieron bajo un diseño experimental factorial 2^2 . Considerando las variables de velocidad de agitación (rpm) y la cantidad de material (g/25mL), que influyen en la capacidad de adsorción como respuesta, según lo indica la tabla 2. Así también en la tabla 3 se muestra el número de tratamientos y las posibles combinaciones entre estos dos factores ya descritos. Para lo cual se prepararon

soluciones (PO_4^{3-}) con 25 mg/L disolviendo fosfato monobásico (NaH_2PO_4) en agua destilada. Se pesó mineral natural ($\text{P}_2\text{-M}_2$) en una balanza analítica (Radwag), y se equilibraron por 24 h en 25 mL de solución de fosfato en un agitador mecánico rotativo (Heidolph Mod. Reax 2) a temperatura ambiente (22°C).

Tabla 2 Diseño Factorial 2² (capacidad de adsorción en función de la velocidad de agitación y cantidad de material)

FACTOR	Nivel Bajo	Nivel Alto
Cantidad de material (g/25mL)	0,1	0,3
Velocidad de agitación (rpm)	70	100

Fuente: La autora

Tabla 3 Número de tratamientos para (capacidad de adsorción en función de la velocidad de agitación y cantidad de material)

Identificación de variables		
N°	Velocidad de agitación (rpm)	Cantidad de material (g/25mL)
1	70	0,1
2	100	0,1
3	70	0,3
4	100	0,3

Fuente: La autora

2.3 Caracterización fisicoquímica

El objetivo de esta actividad es estudiar el comportamiento y las características fisicoquímicas de la arcilla una vez tratada con las sales de Fe-Mn-Al, esto mediante técnicas instrumentales tales como XRD, XRF, BET que nos permiten determinar la composición mineralógica, la cristalinidad y áreas específicas de estas muestras, dichas técnicas son detalladas a continuación.

2.3.1 Determinación de propiedades ácido – base (PZC)

A través de las propiedades acido-base se determina el pH en la cual las cargas tanto positivas como negativas de la superficie del mineral son neutras. Para ello se emplean soluciones electrolíticas constituidas por agua destilada, NaCl 0,05 y 0,01 M. Se ajusta el pH inicial de las soluciones en un intervalo de 4 – 10 empleando HCl y NaOH 0,1 N. Posteriormente, 0,05

g del mineral arcilloso natural y modificado se equilibran en 20 mL de solución mediante agitación constante registrando el pH final de cada una de las muestras.

2.3.2 Fluorescencia de rayos x (FRX)

Se utilizó la técnica de análisis FRX para determinar los cambios en la composición química de las arcillas, cuyos resultados son presentados como porcentajes en peso de los óxidos ahí presentes. Por lo tanto el objetivo planteado en esta técnica es cuantificar la cantidad de óxidos presentes tanto en la arcilla natural como la arcilla modificada con sales, para ello se usaron 0,3 g de cada muestra triturada y fue analizada en un espectrómetro SIEMENS SRS 300.

2.3.3 Análisis de área superficial específica (BET)

Las esmectitas tanto natural como modificada se sometieron previamente a un proceso de calcinación a 300 °C durante 7 h con el fin de eliminar materia orgánica o agua. Utilizando 0,1 g de arcilla calcinada se pretrató a 250 °C durante 1 h en el equipo de Quimisorción Micromeritics Chemisorb 2720 utilizando como gas de arrastre N₂ para remover gases y agua adsorbida. Una vez la muestra en el puerto de análisis, se utiliza como gas de arrastre una mezcla de 30% He y 70% N₂, tanto para adsorción y desorción. Proceso en el que se debe asegurar el cambio de polaridad acorde a la conductividad térmica de cada gas, esperando la estabilización del equipo. Luego se sumerge a la muestra en un baño de nitrógeno líquido a -196°C para que se produzca la adsorción y el detector emita una señal hacia el ordenador. Finalmente, para que ocurra la desorción se retira el baño de nitrógeno líquido y el detector genera un espectrograma invertido al de la adsorción que provee el valor real del área superficial que posee el mineral arcilloso.

2.3.4 Difracción de rayos X (DRX)



Figura 9 Preparación de las muestras para el análisis de DRX
Fuente: La autora

A través de la técnica de difracción de rayos X (DRX), se pretende caracterizar el mineral arcilloso con la finalidad de obtener información e identificar las fases cristalinas que se encuentran presentes en el mineral.

Siendo así que el mineral arcilloso tanto en estado natural y modificado se caracterizó mediante un equipo de rayos X BRUKER D8 ADVANCE para determinar la composición mineralógica y estructural. De esta manera las muestras previamente trituradas se colocan a ras sobre el porta muestras como lo indica la figura 9 a fin de que los rayos x incidan uniformemente sobre ellas.

2.4 Métodos analíticos

Se empleó la técnica colorimétrica de ácido vanadomolybdofosfórico para determinar la concentración de fosfato presente en la solución acuosa, para lo cual se preparó soluciones patrones de (PO_4^{3-}) con concentraciones de 0, 15, 25, 35, 45 y 60 mg/L y analizada en un espectrofotómetro Genway.

2.5 Pruebas de adsorción

2.5.1 Determinar la capacidad de adsorción de la arcilla natural y modificada en función del pH

Se considera que la capacidad de adsorción del mineral adsorbente se ve afectado directamente por el pH, ya que de acuerdo a esta propiedad se van formando diferentes especies iónicas de fosfatos. Además permite evidenciar si la capacidad de adsorción se ve favorecida a pH ácidos o básicos.

Es por tal razón que el efecto del pH sobre la adsorción de fosfato se estudió mediante pruebas de laboratorio en lotes equilibrando 0.1 g de arcilla natural y modificada en 25 mL de una solución de 25 mg/L de fosfato a pH entre 4 – 10 utilizando HCl y NaOH 0,1 N para regular. Las pruebas se realizan por duplicado, registrando el pH y concentración inicial y final de fosfatos en solución. La capacidad de adsorción se calcula utilizando la siguiente ecuación (12):

$$Q = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (12)$$

Dónde:

- Q es la capacidad de adsorción (mg de fosfato/ g de arcilla),
- V es el volumen de solución (L),
- C₀ es la concentración inicial de fosfato (mg / L),
- C_e es la concentración de fosfato en equilibrio (mg / L), y
- m es el peso en gramos de adsorbente⁶³

2.5.2 Evaluar la capacidad de adsorción de fosfatos en el equilibrio de la arcilla modificada

Con la finalidad de describir el comportamiento de sorción de fosfato de óxido ternario Fe-Al-Mn se prepara soluciones de fosfato ajustando el pH inicial 7.5 ± 0.5 . Esto por cuanto se considera que por lo general los efluentes domésticos poseen un valor de pH comprendido entre 7- 8. Utilizando 0.1 g de adsorbente modificado se equilibra en 25 mL de solución de fosfato con concentraciones de 1, 5, 10, 25, 50, 100, 250, 500, 1000 y 2000 mg/L. Las pruebas se realizan por duplicado, registrando el pH y concentración inicial y final de fosfatos en solución.

2.5.3 Determinar la cinética de adsorción de fosfatos en el mineral arcilloso modificado

La cinética de adsorción de fosfato describe el mecanismo de reacción que tienen lugar y el tiempo en el que se alcanza el equilibrio. Para ello 2,5 g de arcilla modificada en 500 mL de solución de fosfato a 25 mg/L a pH 7,5 se agitan a 250 rpm, a partir de lo cual se extraen alícuotas de 5 mL a intervalos predefinidos de tiempo entre 0 a 24 h. Las pruebas se realizan por duplicado, registrando el pH y concentración de fosfatos en cada muestra.

2.5.4 Determinar la capacidad de desorción de la arcilla modificada saturada

A través de las pruebas de desorción de fosfato de la arcilla modificada se intenta simular un proceso de lixiviación, lo cual permite tener una idea sobre el uso del adsorbente en varios ciclos de adsorción - desorción. De esta manera 0.3 g de arcilla modificada saturada con fosfato y conociendo su capacidad de adsorción se procede a equilibrar en una solución de bicarbonato de sodio 0.1 M y pH 8.5. Las pruebas se realizan por duplicado registrando el pH, concentración inicial y final de fosfatos en solución. La capacidad y porcentaje de desorción se calcula a partir de la ecuación (13) y (14).

$$\% \text{ Desorción} = \frac{Q_{des}}{Q_{ads}} \times 100 \quad (13)$$

$$Q_{des} = C_{des} \frac{V}{m} \quad (14)$$

Donde:

- m es la cantidad de adsorbente en (g)
- V es el volumen de solución (L)
- Q_{ads} es la capacidad de adsorción de fosfato (mg / g)
- Q_{des} es la capacidad de desorción de fosfato (mg / g)

CAPITULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Diseño factorial

3.1.1 Optimizar condiciones experimentales para la evaluación de la adsorción de fosfatos

A partir de las condiciones de trabajo establecidas y que se detalla en tabla 4 se pudo determinar que la velocidad de agitación de 70 rpm y 0,1 g de material arcilloso son las condiciones óptimas para que se dé una mayor adsorción de fosfatos con un valor de 1,03 mg-PO₄³⁻/g.

Tabla 4 Resultados de diseño Factorial (capacidad de adsorción en función de la velocidad de agitación y cantidad de material)

TRATAMIENTOS	Dosificación(g)	rpm	Qe (mg/g)	Qe promedio	Desviación
1	0,1	70	1,13	1,03	0,15
	0,1		1,09		
	0,1		0,86		
2	0,3	70	0,33	0,33	0,03
	0,3		0,36		
	0,3		0,31		
3	0,1	100	0,59	0,53	0,09
	0,1		0,43		
	0,1		0,57		
4	0,3	100	0,11	0,16	0,09
	0,3		0,26		
	0,3		0,1		

Fuente: La autora

En la figura 10 se observa el comportamiento de la dosificación del material con respecto a la capacidad de adsorción, en el cual se evidencia que la masa es inversamente proporcional a la capacidad de adsorción. Este hecho explica que a mayor cantidad de adsorbente conduce a una aglomeración de partículas y una disminución de distancias que evitan que todos los sitios sean expuestos durante el proceso de adsorción es por tal razón que la capacidad decrece drásticamente de 1,03-0,16mg-PO₄³⁻/g⁶⁴. Similares tendencias han sido reportadas por ejemplo, Mahmoodi, Abdi, & Bastani (2014) en un estudio enfocado en la eliminación de tintes empleando nanopartículas de ferrita modificada menciona que la capacidad de adsorción decrece cuanto mayor sea la cantidad de material empleado⁶⁵.

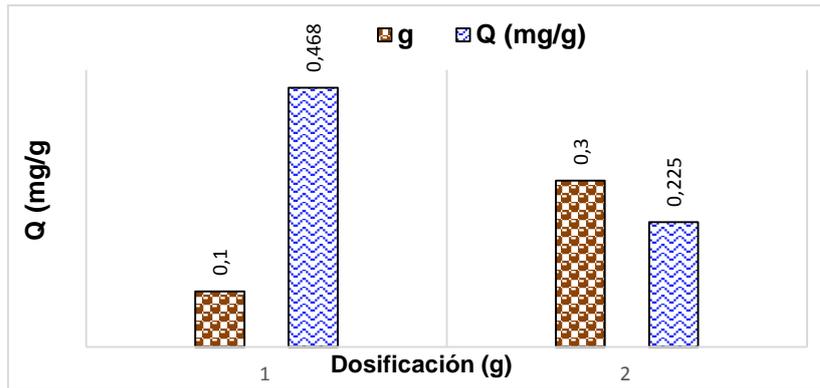


Figura 10 Comportamiento de la dosificación del mineral y capacidad de adsorción
Fuente: La autora

Mientras que en el análisis estadístico del diseño experimental 2^2 se hizo uso de la técnica ANOVA en Minitab y la gráfica normal de efectos estandarizados. Es así que se puede determinar que los 2 factores (cantidad de material-velocidad de agitación) son significativos sobre la variable de respuesta (capacidad de adsorción), pues así lo demuestra la figura 11 donde claramente se puede verificar que todas las interacciones A, B y AB son significativos al alejarse de la línea de referencia. Lo cual nos orienta a deducir que la adsorción de fosfatos se ve afectada o favorecida dependiendo de las condiciones de trabajo que se establezcan en el experimento (cantidad de material y la velocidad de agitación (rpm)).

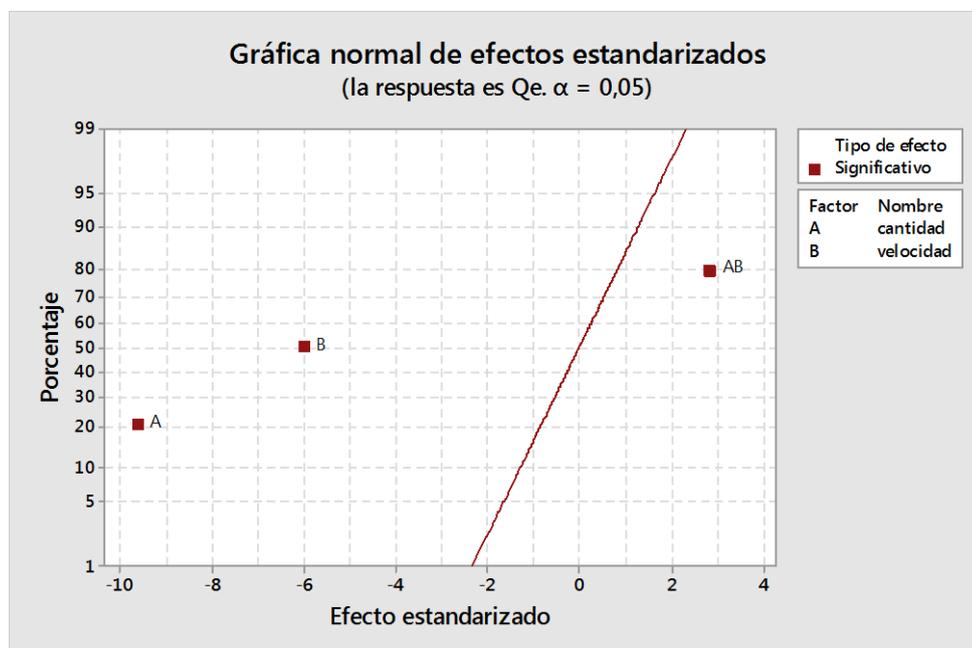


Figura 11 Probabilidad Normal de efectos (cantidad-velocidad)
Fuente: Programa Minitab 17
Elaboración: La autora

Ahora bien para comprobar lo mostrado por las gráficas se realizó un análisis a los resultados arrojados por el ANOVA que se muestran en la tabla 5, con la finalidad de aceptar o rechazar

las hipótesis planteadas en esta investigación. Esto a través del estudio del valor de Fisher calculado (F_c) con un nivel de significancia de 0,05 y comparado con el valor crítico de tablas (F). Cabe resaltar que si el valor de $F_c > F$ se rechaza la hipótesis nula, por el contrario si $F_c < F$ se acepta la hipótesis nula. Por lo tanto considerando este enunciado se analiza las hipótesis:

Ho: La cantidad de mineral y velocidad de agitación no influye en la adsorción de fosfatos en equilibrio.

H1: La cantidad de mineral y velocidad de agitación influye en la adsorción de fosfatos en equilibrio.

Como el valor de Fisher calculado fue de 45,44 y de tablas 4,066 es decir:

$$F_c \geq F(\alpha), v_1, v_2$$

$$F_c \geq F_{(0,05), 3, 8}$$

$$45,44 > 4,066$$

Por lo tanto el Fisher calculado es mucho mayor que el Fisher de tablas por lo que se procede a rechazar la hipótesis nula (Ho) y se acepta la hipótesis alternativa (H1). Concluyendo que estos dos factores si intervienen en la capacidad de adsorción de fosfatos en el equilibrio.

Tabla 5 Análisis de varianza ANOVA, Minitab 17

ANÁLISIS DE VARIANZA					
FUENTE	GL	Sc. Adjust.	MC. Adjust.	F	P
Tratamiento	3	1,26717	0,422389	45,44	0,000
2-vías de interacción	1	0,07559	0,075590	8,13	0,021
Error	8	0,07436	0,009295		
Total	11	1,34153			

Fuente: Análisis de varianza ANOVA, programa MINITAB 17.

3.2 Caracterización fisicoquímica

3.2.1 Propiedades ácido- base (pH_{PZC})

En primera instancia, esta propiedad se define como el valor de pH en el que un sólido sumergido en un electrolito exhibe una carga eléctrica neta igual a cero en la superficie⁶⁶.

Siendo así que el pH_{PZC} para la arcilla natural y modificada se obtuvo a $pH=6$ y $pH=7$ respectivamente, este comportamiento se puede ver en la figura 12. Estos valores están de

acuerdo con los resultados que reportó Hamdi & Srasra (2012) en la cual encontró que el $pH_{PZC} = 6,4$ para esmectitas⁶⁷.

La variación de las cargas en la superficie del mineral adsorbente se debe al cambio de pH que adquiere el sorbato, puesto que a $pH < pH_{PZC}$ la superficie del mineral adsorbente se protona por la alta concentración de H^+ y atraen fácilmente especies aniónicas mediante la formación de complejos de esfera externa a través de fuerzas de van der Waals, mientras que a $pH > pH_{PZC}$ los grupos funcionales del adsorbente se desprotonan (OH^-) y adquieren carga negativa que al entrar en contacto con otras especies aniónicas se repelen conduciendo a una disminución en la capacidad de adsorción, como consecuencia la adsorción catiónica predomina en esta fase.

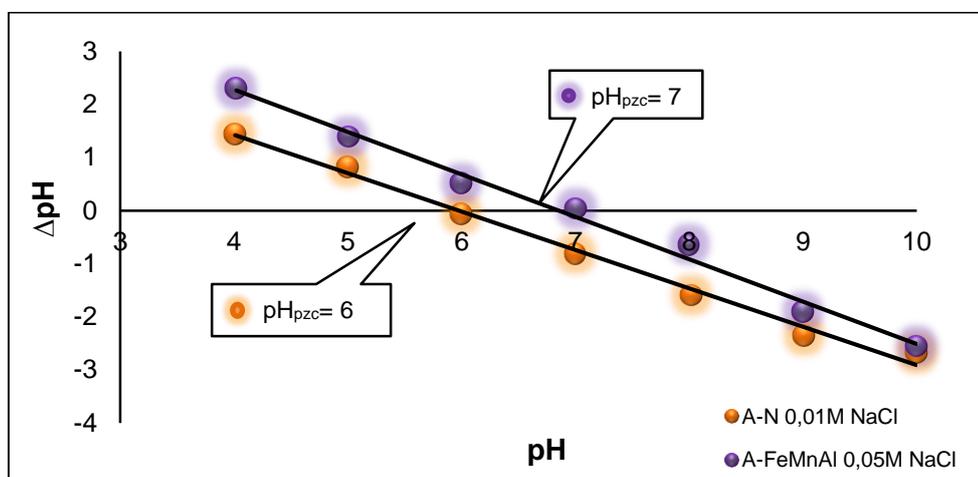


Figura 12 Propiedades ácido-base del mineral natural y modificado
Fuente: la autora

3.2.2 Área Superficial (BET)

Generalmente, la ecuación de Brunauer, Emmett, y Teller (BET) se ha usado para medir y comparar las áreas superficiales específicas de una variedad de adsorbentes mediante adsorción-desorción de nitrógeno a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$. En este trabajo el mineral adsorbente natural y modificado presenta una área específica de $17,50$ y $27,28\text{ m}^2/\text{g}$ respectivamente, donde se puede comprobar que el tratamiento químico con sales de $FeCl_3$, $MnCl_2$, $AlCl_3$ dan lugar a la apertura de canales y ayudaron a crear una estructura más porosa en el mineral como consecuencia la abertura de los poros y la posible creación de poros secundarios que se forman durante la precipitación de las partículas de óxidos metálicos, lo que condujo a una mayor área superficial BET favoreciendo mas oportunidades de contacto entre el sorbente y sorbato. Comparativamente Kurian & Sugunan (2005) en un estudio de caracterización de montmorillonitas determinaron que el mineral presenta una area superficial BET de $27,90\text{ m}^2/\text{g}$ ⁶⁸

3.2.3 Fluorescencia de Rayos X

En la tabla 6 se muestra las composiciones químicas de la arcilla P₂-M₂ en estado natural y modificado. Las dos muestras tienen un alto contenido de cuarzo SiO₂ (82 y 77,7%) respectivamente. Mientras que el porcentaje de óxidos de Fe, Mn incrementó en el mineral después de la modificación al parecer los cationes interlaminares de la arcilla fueron fácilmente intercambiados por estos óxidos, el porcentaje de óxidos de Al se mantiene prácticamente constante después del tratamiento. Este fenómeno se podría asociar a la mayor impregnación de partículas de hierro y manganeso sobre el mineral que impiden que las partículas de aluminio lleguen a penetrar los poros con facilidad. Cabe destacar que la presencia de estos óxidos ha sido reportada como adsorbentes de fosfatos, así también permite que su área específica aumente al igual que su capacidad de adsorción.

Tabla 6 Composición Química del mineral

MINERAL	Composición Química (%)											
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	S	SO ₂	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O ₃	ZrO ₂	SnO ₂	K ₂ O
Natural	9,66	82	0,18	1,52	0,05	0,94	0,05	0,05	1,64	0,06	0,2	--
Modificado (Fe-Al-Mn)	9,16	77,7	0,07	--	0,04	0,76	0,05	0,6	3,38	--	0,11	0,92

Fuente: espectrómetro SIEMENS SRS 300

Elaboración: La autora

3.2.4 Difracción de Rayos X (DRX)

Se encontró a partir del análisis de DRX que el mineral catalogado como P₂-M₂ en estado natural presentó mayor intensidad en los picos que corresponde a minerales primarios propios de los filosilicatos tales como: cuarzo (SiO₂), moscovita y montmorillonita, mismas que también se encontraron en el material sometido a tratamiento químico pero adicionalmente en estas, la presencia de minerales cristalinos amorfos como: illita, ferrihidrita, andradita y birnesita se hicieron presentes, los cuales fueron producto de la incorporación de Al-Fe-Mn durante la modificación. Adicionalmente, en este último la presencia de un segundo pico con gran intensidad como lo demuestra la figura 24 no se pudo identificar con claridad de acuerdo a la base de datos del programa del DRX, pero podría existir dos posibilidades que justifican este suceso: la primera, se asumiría que es una de las formas cristalinas de cuarzo ya que este abunda en las esmectitas y la segunda puede ser que exista la presencia de cloruros que se

asoció con complejos de Al-Cl, Mn-Cl, Fe-Cl que fueron las especies predominantes en las soluciones de FeCl₃, MnCl₂, AlCl₃ utilizados para modificar las esmectitas, pues este acontecimiento también reportó Guaya, et al.,(2016) en un estudio de zeolitas modificadas con Fe (III)⁶⁹.

3.3 Pruebas de adsorción

3.3.1 Capacidad de adsorción de la arcilla modificada en función del pH

En la figura 13 se puede observar como el pH interviene en la adsorción de fosfatos de la arcilla P₂-M₂. A medida que va aumentando el pH (zona básica) la adsorción decrece significativamente a 0,94 mg-PO₄³⁻/g, mientras que a pH ácidos (pH=4) la capacidad máxima de adsorción fue de 5,20 mg-PO₄³⁻/g. Comportamientos similares se han reportado acerca del efecto del pH en estudios realizados por Zhang, Liu, Liu, & Qu (2009) para la adsorción de fosfato con óxidos binarios de hierro-manganeso⁷⁰

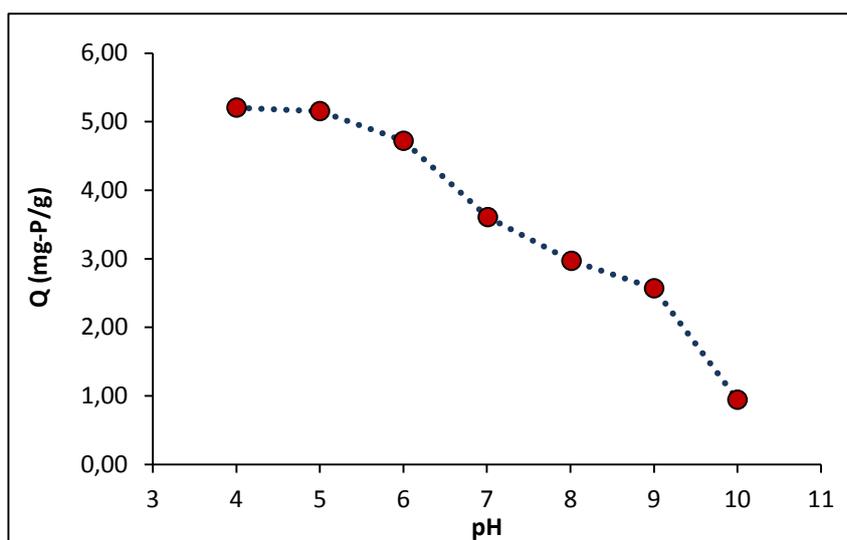


Figura 13 Adsorción de fosfatos en función del pH
Fuente: La autora

Además, las especies encontradas entre pH (4-10) fueron monovalentes (H₂PO₄⁻) y divalentes (HPO₄²⁻). Sin embargo la mayor eliminación se obtuvo en la zona en que se encuentra presente en mayor medida la especie H₂PO₄⁻ (93%) con respecto a la zona en que predomina HPO₄²⁻ (64.3%).

Por otra parte, la máxima adsorción que presentó el mineral puede ser explicada mediante los mecanismos de adsorción, que pueden ser a través de interacciones químicas (adsorción específicas) y electrostáticas (adsorción no específica): Es decir, los grupos funcionales presentes en la superficie del adsorbente y los iones metálicos o especies hidrolizadas

reaccionan químicamente, lo que conlleva a la posible formación de complejos por intercambio de ligandos⁷¹. Para comprender mejor este fenómeno se realiza el siguiente análisis:

Los aniones fosfatos pueden ser adsorbidos en los sitios superficiales del adsorbente por interacciones no específicas según la

figura 14 que implica fuerzas coulómbicas de atracción o repulsión electrostática dependiendo del pH_{PCZ} ^{72,73}

Es así que a $pH < pH_{PZC}$ suceden las siguientes reacciones, en las que ocurre atracción:



Mientras que $pH > pH_{PZC}$ predominan los grupos hidroxilo (OH^-) produciéndose la repulsión de estas especies y la reacción es la siguiente:

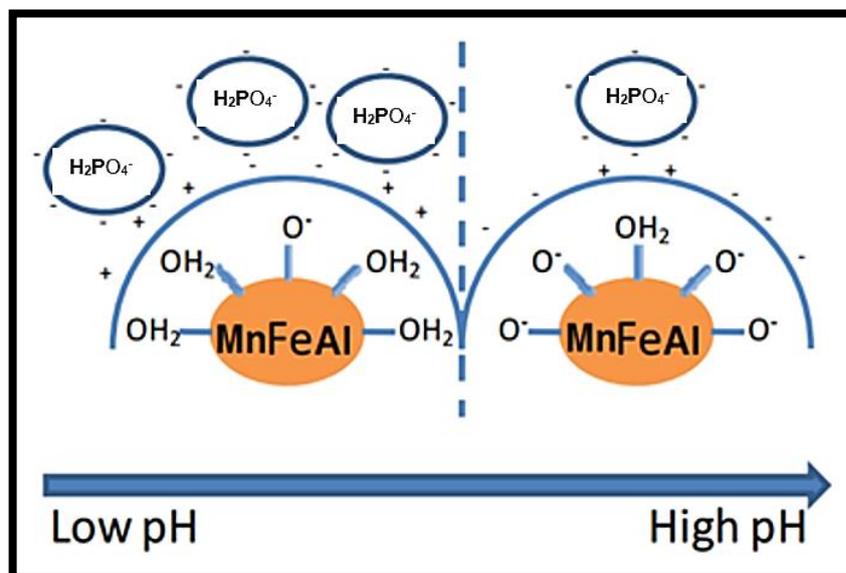


Figura 14 Comportamiento de la adsorción de fosfatos a pH ácidos y básicos
Fuente: Cordray, 2008⁷⁴

Por otro lado se evidencia interacciones específicas que involucran reacciones químicas y la formación de complejos de esfera interna por intercambio de ligandos⁷⁵ que conduce a la formación de diferentes especies como: monodentada mononuclear, bidentado mononuclear y bidentado binuclear según lo demuestra la figura 15.

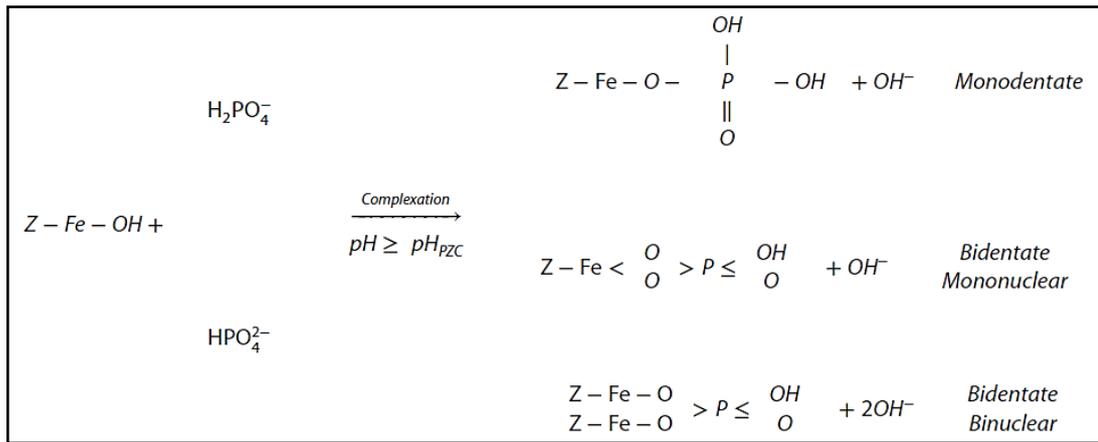


Figura 15 Formación de especies por interacciones específicas
Fuente: Guaya et al., 2015⁷⁶

3.3.2 Capacidad de adsorción de fosfatos en el equilibrio de la arcilla modificada

Mediante la prueba en el equilibrio (isotermas) se determinó que la concentración a la que está expuesta el adsorbente juegan un papel importante en el proceso de adsorción, ya que los resultados mostraron que a medida que las concentraciones ascendían de (1-2000 mg/L), la capacidad de adsorción del material adsorbente también crecía de (0,17-16,44 mg-PO₄³/g).

Es así que para determinar el tipo de adsorción que tiene lugar en este proceso se hizo uso de las ecuaciones descritas por Langmuir y Freundlich. En la tabla 7 se exponen los resultados ajustados a estos modelos.

Tabla 7 Isotermas de Langmuir y Freundlich

Material (P2-M2)	Q _{max, exp} (mg-P/g)	Langmuir			Freundlich		
		Q _{max} (mg-P/g)	K _L (L/mg)	R ²	n	K _F (mg/g)	R ²
	18,44	18,16	0,005	0,94	2,29	0,71	0,78

Fuente: La autora

Al realizar un análisis minucioso del valor de las constantes (K_L, K_F) y coeficientes de correlación (R²) de cada ecuación obtenidos a partir de las gráficas de ajuste lineal (figura 16), podemos determinar que los datos experimentales tuvieron un mejor arreglo al modelo de Langmuir presentando un coeficiente de correlación de 0,94. El cual supone que la adsorción máxima corresponde a una monocapa saturada de fosfato sobre la superficie del adsorbente⁷⁷. Además este modelo manifiesta que el adsorbente posee una distribución homogénea de centros activos idénticos y que cada sitio es capaz de retener una sola

molécula del sorbato y la interacción con moléculas vecinas no existe⁷⁸. Por lo tanto la capacidad máxima de adsorción registrada por este modelo fue de 18,16 mg-PO₄³⁻/g. Además, para determinar si la adsorción fue favorable o no, se estudió la constante K_L, si K_L < 1 el proceso de adsorción es favorable, considerando esta condición se llegó a determinar que el proceso es beneficioso ya que K_L (0,0053 < 1)⁵⁵.

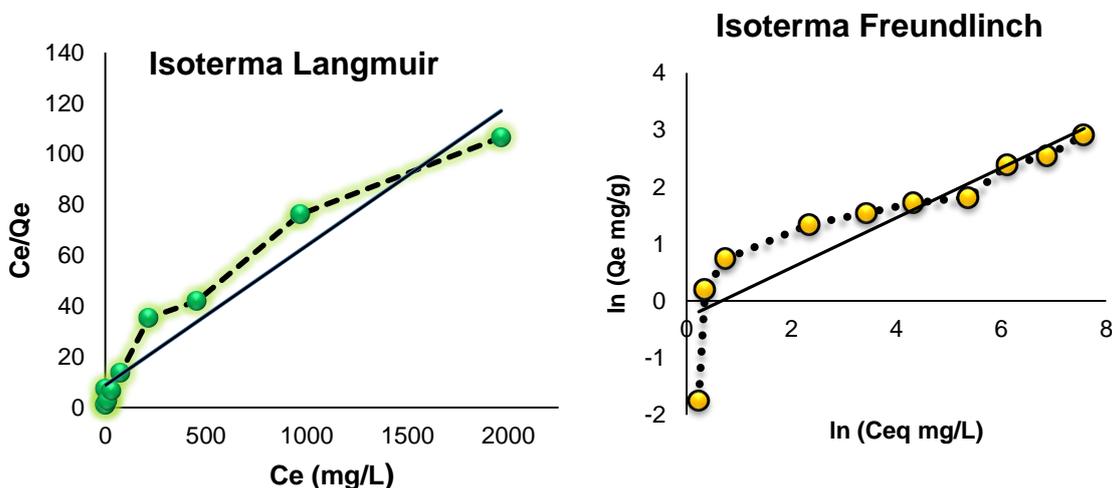


Figura 16 Isothermas de Langmuir y Freundlich
Fuente: La autora

Mientras que el modelo de Freundlich presentó un coeficiente de correlación ($R^2=0,78$); mismo que postula que la adsorción que se presenta es física en multicapas más no química y que la superficie es heterogénea con sitios activos diferentes.

Con el propósito de demostrar la capacidad de remoción de fosfatos del material P₂-M₂ se realizó una comparación frente a diferentes materiales que fueron utilizados con el mismo objetivo. En la tabla 8 se exponen los resultados obtenidos, evidenciando que la arcilla del presente estudio revela una capacidad de adsorción intermedia.

Tabla 8 Capacidad de adsorción de diferentes materiales

Adsorbente	Q _{max} , (mg-P/g)	Referencia
Esmectita natural	4,74	Mbadcam et al., 2011 ⁷⁹
Arcillas Koliniticas	38,46	Hamdi & Srasra, 2012 ⁶⁷
paligorskitas	3,73-8,31	Ye et al., 2006 ⁸⁰
Phoslock	9,5-10,5	Haghseresht et al., 2009 ⁸¹
cáscara de huevo	10,60	Mezenner & Bensmaili, 2009 ⁸²
Arcilla P ₂ -M ₂	18,16	Presente estudio

Fuente: La autora

3.3.3 Cinética de adsorción de fosfatos

La cinética permitió determinar la capacidad de adsorción en función del tiempo y la eficiencia de eliminación de fosfatos al emplear sales de Fe-Mn-Al para la modificación de esmectita, la concentración inicial de fosfatos fue de 25 mg/L y pH 7,5. En la figura 17 se muestra el cambio de fosfato adsorbido en función del tiempo de contacto.

Claramente se puede evidenciar que el proceso sigue dos fases:

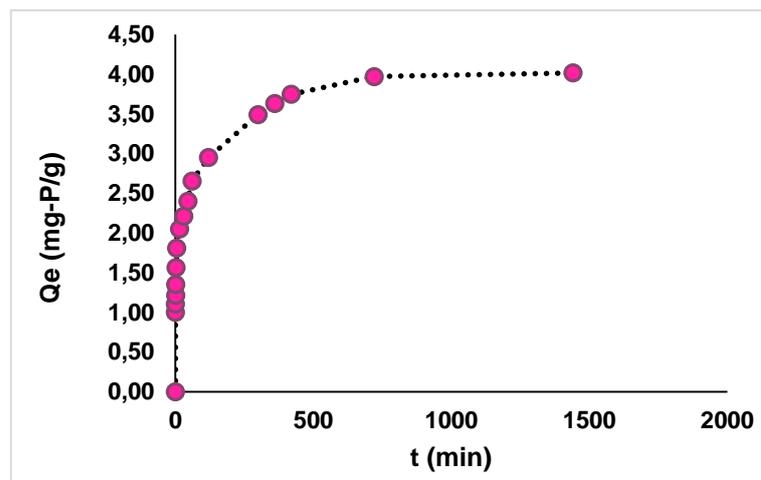


Figura 17 Cinética de adsorción de fosfatos
Fuente: La autora

Fase rápida: en la cual su capacidad de adsorción de fosfatos en 60 min fue de 2,66 mg- PO_4^{3-} /g eliminando el 51,36%. En esta etapa se da una adsorción de superficie externa lo que conduce a una rápida adsorción gracias al gran número de sitios disponibles que aún no han sido expuestos, este fenómeno podría atribuirse a la atracción electrostática, lo que resultó en el transporte rápido de fosfato a partir de soluciones en la superficie del adsorbente^{18,83}.

Fase lenta: La adsorción sigue creciendo pero a un ritmo más lento, debido a que los sitios expuestos se saturan y predomina la difusión intraparticular, pues en esta etapa la capacidad de adsorción fue de 3,75 mg/g eliminando hasta el 72,5% de fosfato durante las 7 primeras horas (420min) donde alcanza prácticamente el equilibrio.

Por otra parte, los datos cinéticos se ajustaron a los siguientes modelos según lo demuestra la figura 18. De los cuales el modelo de pseudo segundo orden presentó mejor ajuste, con coeficiente de correlación ($R^2=0,99$), seguido del modelo de Elovich ($R^2=0,96$) pues estos modelo se basan en la suposición de que el proceso es controlado por quimisorción sobre adsorbentes altamente heterogéneos.

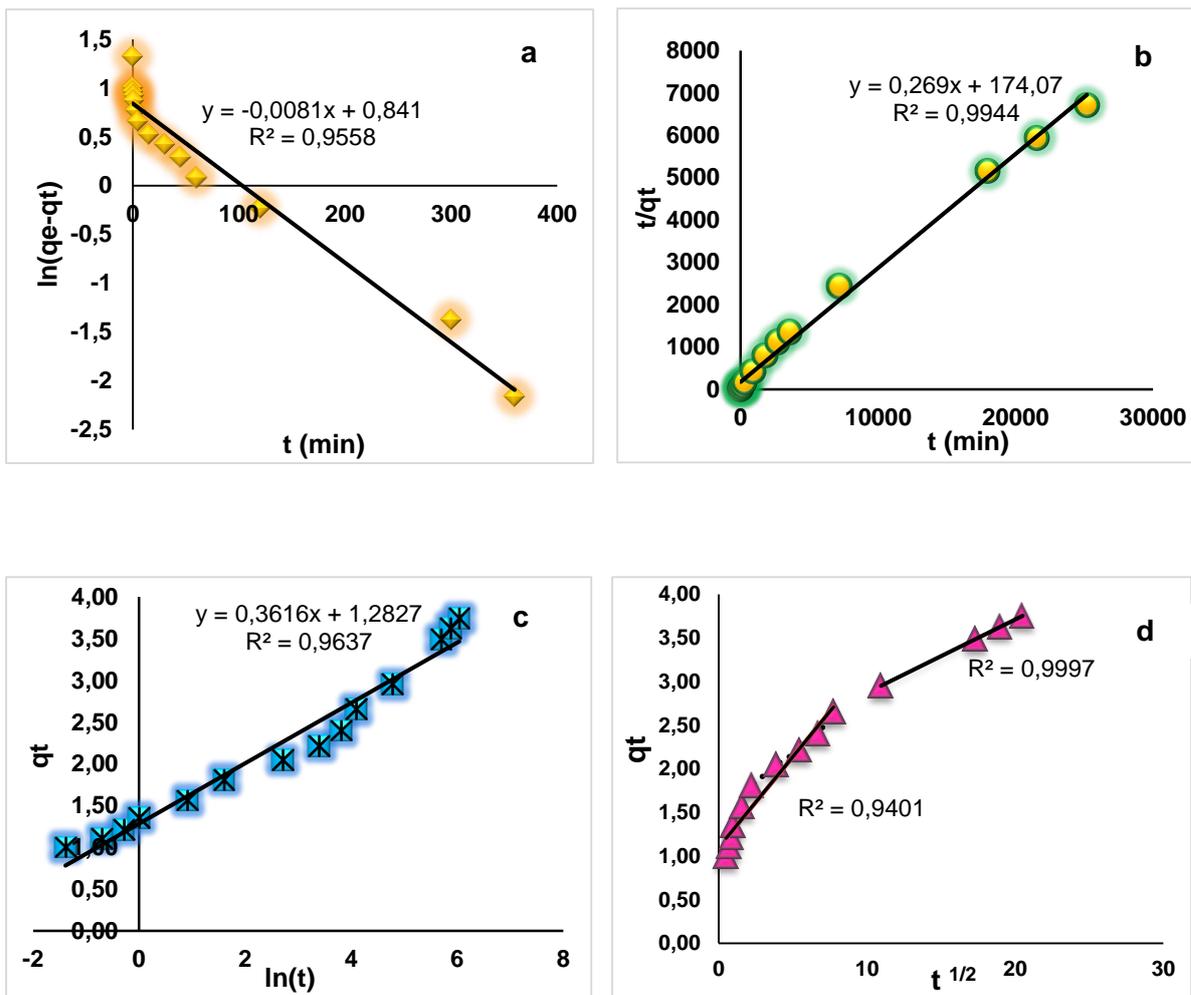


Figura 18 Modelos cinéticos: a) pseudo primer orden, b) pseudo segundo orden, c) elovich, d) difusión intraparticular

Fuente: La autora

En los estudios de adsorción, es importante determinar el paso que limita la velocidad durante la cinética de adsorción, esto se lo puede lograr a través del análisis del modelo de difusión intraparticular. Se podría entonces manifestar que el proceso está regido por este mecanismo que sigue 2 etapas según lo demuestra la figura 18 (d): Los primeros datos de la curva, se pueden atribuir a la adsorción de superficie externa sobre la capa límite, en la cual las moléculas de fosfatos presentes en solución fueron transportadas rápidamente hacia la superficie y se difunden sobre ella. La segunda línea de paso corresponde a la adsorción de superficie interna o difusión de microporos que fue lento, siendo esta etapa la que limita la velocidad de adsorción de fosfatos.

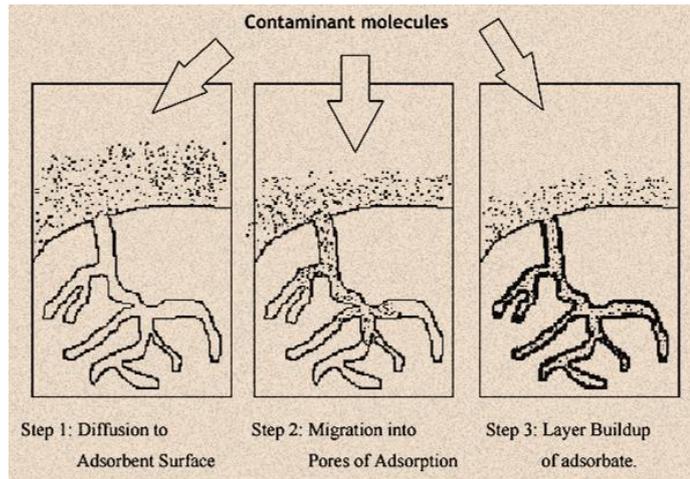


Figura 19 Proceso de Difusión intraparticular
Fuente: Nhatasha & Jaafar, (2006)⁸⁴

3.3.4 Desorción

El mineral previamente cargado con una solución de NaH_2PO_4 (25 mg-P/L) se sometió a un proceso de desorción, utilizando una solución de bicarbonato de sodio 0,1 M y pH 8,5 por un periodo de 24h. La cantidad de fosfato recuperado por el mineral fue de 18,70% lo que indica que el proceso no es completamente reversible, al parecer la adsorción química prevaleció dentro del proceso formando enlaces covalentes fuertes entre el fosfato y las partículas del material adsorbente que impiden que el fosfato sea desorbido, pues este efecto comprueba lo deducido por las isothermas de adsorción que obedecían al modelo de Langmuir. Por otra parte, el pequeño porcentaje de fosfato recuperado es posiblemente el que fue adsorbido por fuerzas electrostáticas⁸⁵, que se atribuye a la parte lábil del fósforo, considerando que las plantas asimilan el fósforo en su forma inorgánica como H_2PO_4^- . Además esta parte recuperada se podría evaluar para asignar una posible aplicación en la industria agrícola como fertilizante para el mejoramiento de suelos.

CONCLUSIONES

Se investigó la adsorción de fosfatos utilizando material arcilloso natural el cual fue modificado químicamente para mejorar su eficiencia y los resultados que presentó se resumen a continuación:

- Se encontró que las condiciones óptimas de trabajo (dosificación y velocidad de agitación) fue de 0,1 g/25 mL y 70rpm de material P₂-M₂.
- La caracterización físico química en el mineral determinó que las modificaciones con las sales de Al-Fe-Mn son fácilmente intercambiables con los cationes interlaminares de la arcilla, lo que favorece que su área superficial incremente de 17,5 y 27,28 m²/g gracias a la abertura de los poros y la posible formación de otros nuevos. Mientras que la caracterización por DRX mostró que el mineral en estado natural y modificado presenta minerales que identifican a los filosilicatos como: cuarzo, montmorillonita, moscovita; pero después del tratamiento con Al-Fe-Mn aparecieron minerales cristalinos como illita, ferrihidrita, birnesita, andradita.
- Mediante las propiedades acido-base se encontró que a pH 6 la carga superficial de la arcilla natural es cero, mientras que para la muestra modificada se fijó a pH 7.
- La capacidad máxima de adsorción de fosfatos es fuertemente dependiente del pH de la solución, donde el material tratado químicamente eliminó 5,20 mg-PO₄³⁻/g a pH 4 utilizando la concentración de fosfato de 25 mg/L. Adicionalmente, el mecanismo de adsorción de fosfatos por el material P₂-M₂ puede incluir interacciones químicas (específicas), electrostáticas (no específicas) y formación de complejos metálicos dependiendo de las propiedades acido-base del material.
- La adsorción de fosfatos en el equilibrio sobre el material P₂-M₂ puede ser bien descrito por el modelo de Langmuir, el cual asume adsorción en monocapa sobre superficies homogéneas, a través de procesos químicos con una capacidad de adsorción de 18,16 mg-PO₄³⁻/g.
- La cinética de adsorción en el material modificado sigue los modelos de pseudo segundo orden con (R²=0,99) y Elovich (R²=0,96) que asumen que el proceso es controlado por quimisorción sobre superficies heterogéneas. Además, el modelo de difusión intraparticular rige el proceso cumpliendo dos etapas: difusión en la capa límite (rápida) y difusión dentro de los poros (lenta) que limita la velocidad durante el proceso de adsorción.
- A través del proceso de desorción, del mineral adsorbente se logró recuperar 18,70% de fosfatos que se asume se adsorbieron mediante atracción electrostática, por lo que el proceso no es completamente reversible.

RECOMENDACIONES

- Dentro de las variables que afectan el proceso de adsorción están la temperatura, el tamaño de partícula, el pH, la dosificación de material, la velocidad de agitación y concentración de la solución, pues en este trabajo se han estudiado ciertos parámetros por lo cual sería conveniente que también se evaluaran los demás restantes para evidenciar de qué manera se ve afectado o favorecido el proceso de adsorción.
- La técnica de caracterización microscopía electrónica de barrido (SEM), es indispensable en el estudio de materiales adsorbentes que permite verificar la morfología y el tamaño de las partículas que se impregnan en el material.
- Sería importante evaluar el proceso de iones competidores dentro del proceso de adsorción puesto que se ve afectada por iones multivalentes que son adsorbidos con mayor facilidad frente a iones monovalentes.
- La adsorción al ser una tecnología alternativa enfocada al tratamiento de aguas residuales domésticas emplea materiales de bajo costo como adsorbentes de contaminantes, pues esta técnica también sería beneficioso si se lo aplicara para recuperar otro tipo de aniones a partir de aguas marinas ya que éstas poseen alto contenido de sustancias tóxicas.
- El material cargado de fosfato se podría evaluar para futuras aplicaciones destinadas al sector agrícola o Industrial.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) Adeyemo, A. A.; Adeoye, I. O.; Bello, O. S. *Applied Water Science* **2015**, 1–26.
- (2) Zakaria, R. M.; Hassan, I. *In Thirteenth international water technology conference (IWTC), Hurghada* **2009**, 13, 403–416.
- (3) Bauzá Castelló, J. D. *El tratamiento de suelos arcillosos mediante cal*; Oporto(Portugal), 2008.
- (4) Camejo Abreu, C. *Modificación de arcillas comerciales y naturales para el diseño de nuevos sistemas catalíticos*, Universidad de Alcalá, 2013.
- (5) Antonio, D. S. *Aplicaciones industriales de los terrenos arcillosos de la provincia de Córdoba*, Universidad de Córdoba, 2011.
- (6) Murray, H. H. *Applied Clay Science* **17** **2000**, 17 (5), 207–221.
- (7) Álvaro de Jesús Cruz. *Estudio sobre la aplicación de una Arcilla Superácida (SACS), para disminuir la contaminación ambiental causada por Ácidos Inorgánicos y Minerales en Síntesis y Procesos.*, 2008.
- (8) Toro, M. A.; Monasterio, F. E.; Erdmann, E. *Diferentes vías de modificación de montmorillonita con monómeros de distinta naturaleza química*; Argentina, 2008; pp 1–8.
- (9) Tapia Maruri Daniel. *Influencia de partículas hidrofóbicas e hidrofílicas en las propiedades físicas y estructurales de películas de almidón de maíz*, Instituto Politécnico Nacional, 2014, pp 1–52.
- (10) Tamayo, A.; Kyziol-Komosinska, J.; Sánchez, M^{aj}.; Calejas, P.; Rubio, J.; Barba, M^{af}. *Journal of the European Ceramic Society* **2012**, 32 (11), 2831–2841.
- (11) Srinivasan, R. *Advances in Materials Science and Engineering* **2011**, 1–17.
- (12) Leguey Jiménez, S., Cuevas Rodríguez, J., Ramírez Martín, S., Virgil de la Villa Mencía, R., & Martín Barca, M. *Publicación técnica. (Empresa Nacional de Residuos Radiactivos)* **2002**, 3, 11–172.
- (13) Reyes Yejans Diego Armando, Z. A. F. J. *OPTIMIZACIÓN DE UN FLUIDO BASE AGUA CON ALTA CAPACIDAD INHIBITORIA DE ARCILLAS PARA LA PERFORACIÓN DE LA ZONA INTERMEDIA DEL CAMPO DRAGÓN, DISTRITO COSTA AFUERA*, Universidad de Oriente, 2012.
- (14) Jaramillo, I. R. 2000, pp 24–32.
- (15) Cadena Nogales, A. C. *Estudio químico de la presencia de montmorillonita en arcillas de la cuenca sedimentaria miocénica de Loja mediante técnicas de espectroscopía molecular*, 2013.

- (16) Largo Castro, 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, 2013.
- (17) Bia, G.; De Pauli, C. P.; Borgnino, L. *Journal of environmental management* **2012**, *100*, 1–9.
- (18) Lü, J.; Liu, H.; Liu, R.; Zhao, X.; Sun, L.; Qu, J. *Powder Technology* **2013**, *233*, 146–154.
- (19) Borgnino, L.; Giacomelli, C. E.; Avena, M. J.; De Pauli, C. P. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2010**, *353* (2-3), 238–244.
- (20) Srinivasan, R. *Advances in Materials Science and Engineering* **2011**, *2011*, 1–17.
- (21) Nguyen, N. T. Adsorption Of Phosphorus From Wastewater Onto Biochar : Batch And Fixed-bed Column Studies, 2015.
- (22) Carpenter, A. S. R.; Caraco, N. F.; Correll, D. L.; Howarth, R. W.; Sharpley, A. N. *Ecological Society Of America* **2009**, *8* (3), 559–568.
- (23) Bedoya, J. A. C. Estudio del proceso de nitrificación y desnitrificación vía nitrito para el tratamiento biológico de corrientes de agua residual con alta carga de nitrógeno amoniacal, 2012.
- (24) Cordell, D.; Drangert, J.-O.; White, S. *Global Environmental Change* **2009**, *19* (2), 292–305.
- (25) Littler James. Removal of phosphorus from water using treated Acid Mine Drainage solids and pellets made thereof, 2012.
- (26) J. Callejas Hernández, F. Prieto García, V.E. Reyes Cruz, Y. M. S. **2001**, *4*.
- (27) Sanz Valencia Mikel. ESTUDIO DE LA RECUPERACIÓN DE FÓSFORO EN LA EDAR DE ARAZURI-PAMPLONA, 2014.
- (28) Pitakteeratham, N. Phosphate Removal from Water Using Zirconium-Based Mesoporous Materials, 2014.
- (29) Filipkowska, U.; Józwiak, T.; Szymczyk, P. *Progress on Chemistry and application of Chitin and its Derivatives* **2014**, *19* (1), 5–14.
- (30) P.W. Anton Perera., Zhi-Ying Han., Ying-Xu Chen., W.-X. W. *BIOMEDICAL AND ENVIRONMENTAL SCIENCES* **2007**, *20*, 343–350.
- (31) Moreno Marengo, R. A. Estudio de diferentes bioadsorbentes como posibles retenedores de fosfatos en aguas, Universidad Nacional de Colombia, 2013.
- (32) Kamiyango, M.; Sajidu, S.; Masamba, W. *African Journal of Biotechnology* **2011**, *10* (56), 11972–11982.
- (33) Ambiental, S. D. C.; Romero, U. 2005, pp 2–27.

- (34) Miranzadeh, M. B.; Rabbani, D.; Dehqan, S. *International Journal of Physical Sciences* **2012**, 7 (10), 1571–1577.
- (35) Zhou, J.; Yang, S.; Yu, J. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2011**, 379 (1-3), 102–108.
- (36) Zhao, Y.; Yue, Q.; Li, Q.; Li, Q.; Gao, B.; Han, S.; Yu, H. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2012**, 394, 1–7.
- (37) Moradihamedani, P.; Abdullah, A. H. Bin. *Desalination and Water Treatment* **2016**, 57 (53), 25542–25550.
- (38) Vera, L.; González, E.; Díaz, O.; Bohorque, R. A.; Sánchez, R. *Avances en Ciencias e Ingeniería* **2014**, 5 (4), 17–29.
- (39) İrdemez, Ş.; Yildiz, Y. Ş.; Tosunoğlu, V. *Separation and Purification Technology* **2006**, 52 (2), 394–401.
- (40) Bektaş, N.; Akbulut, H.; Inan, H.; Dimoglo, A. *Journal of hazardous materials* **2004**, 106 (2-3), 101–105.
- (41) Gómez Polanco, E. P.; Martínez Valeriano, V. H. Estudio de optimización de variables de funcionamiento de un sistema de electrocoagulación para tratar aguas de la industria textil, Escuela Politécnica Nacional, 2013.
- (42) Restrepo Mejía, A.; Arango Ruiz, Á.; Garcés Giraldo, L. *Producción + Limpia* **2012**, 1 (2), 58–77.
- (43) Contreras Fernandez, M. OBTENCIÓN DE AGUA POTABLE A PARTIR DE AGUA DE MAR POR CONGELACIÓN - FUSIÓN, 2012.
- (44) Ramilo, L. B.; Gómez de Soler, S. M.; Copprari, N. R. *La Revista de la CNEA* **2003**, 3 (9/10), 1–13.
- (45) Filtración, S. D. E.; Medios, E. N.; Granulares, N. O. 1–10.
- (46) Muñoz Colunga, A.; González Martínez, S. *En Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental* **1996**, 25, 1–5.
- (47) Suárez, J.; Jácome, A. 2007, pp 1–19.
- (48) Illana Gregori, M. Estudio de la adsorción de fosfatos en aguas de depuradora mediante intercambiadores iónicos, Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial de Barcelona, 2014.
- (49) Hernández Hernández, K. A. Remoción de colorante azul 1 de soluciones acuosas con una arcilla modificada con cloruro de hierro, 2012.
- (50) Bhattacharyya, K. G.; Gupta, S. Sen. *Advances in Colloid and Interface Science* **2008**, 140 (2), 114–131.

- (51) Lyubchik, S.; Lyubchik, A.; Lygina, O.; Lyubchik, S.; Fonseca, I. *Comparison of the Thermodynamic Parameters Estimation for the Adsorption Process of the Metals from Liquid Phase on Activated Carbons*; Piraján, D. J. C. M., Ed.; InTech, 2011.
- (52) Quintero, C. E.; Boschetti, N. G.; Benavidez, R. A. *Ciencia del Suelo* **1996**, *14* (2), 79–82.
- (53) Villarino Romón, A. *Remediación de la contaminación por fosfatos mediante métodos de adsorción*, 2015.
- (54) Okeola, F. O.; Odebunmi, E. O. *Advances in Natural and Applied Sciences* **2010**, *4* (3), 281–288.
- (55) Zamparas, M.; Gianni, A.; Stathi, P.; Deligiannakis, Y.; Zacharias, I. *Applied Clay Science* **2012**, *62-63*, 101–106.
- (56) Avila, C. R. *Remoción de azul de metileno en agua empleando bagazo de agave salmiana como biosorbente*, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, 2011.
- (57) Lazo, J. C.; Navarro, A. E.; Sun-Kou, M. R.; Llanos, B. P. *Rev Soc Quím Perú* **2008**, *74* (1), 3–19.
- (58) Ghasemi, N.; Mirali, S.; Ghasemi, M.; Mashhadi, S. *In Proceedings of the International Conference on Environment Science and Engineering* **2012**, *32*, 79–83.
- (59) Jiménez-Cedillo, M. J.; Olguín, M. T.; Fall, C. *Journal of hazardous materials* **2009**, *163* (2-3), 939–945.
- (60) Hossain, A. *Development of novel biosorbents in removing heavy metals from aqueous solution*, University of Technology, Sydney, 2013.
- (61) Luz-asunción, M. De; Castaño, V. M. *Journal of Nanomaterials* **2015**, *2015*.
- (62) Lalley, J.; Han, C.; Li, X.; Dionysiou, D. D.; Nadagouda, M. N. *Chemical Engineering Journal* **2016**, *284*, 1386–1396.
- (63) Crini, G.; Gimbert, F.; Robert, C.; Martel, B.; Adam, O.; Morin-Crini, N.; De Giorgi, F.; Badot, P.-M. *Journal of hazardous materials* **2008**, *153* (1-2), 96–106.
- (64) Nanganoa, L. T.; Ketcha, J. M.; Ndi, J. N. *Research Journal of Chemical Sciences* **2014**, *4* (2), 7–14.
- (65) Mahmoodi, N. M.; Abdi, J.; Bastani, D. *Journal of Environmental Health Science & Engineering* **2014**, *12* (1), 1–10.
- (66) Kim, M.; Park, K.; Kim, J. M. *Chemical Engineering Research and Design* **2016**, *114*, 119–128.
- (67) Hamdi, N.; Srasra, E. *Journal of Environmental Sciences* **2012**, *24* (4), 617–623.
- (68) Kurian, M.; Sugunan, S. *Microporous and Mesoporous Materials* **2005**, *83* (1), 25–34.

- (69) Guaya, D.; Valderrama, C.; Farran, A.; Cortina, J. L. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* **2016**, *91* (6), 1737–1746.
- (70) Zhang, G.; Liu, H.; Liu, R.; Qu, J. *Journal of colloid and interface science* **2009**, *335* (2), 168–174.
- (71) Zuma, B. M. *Advanced Research in Scientific Areas* **2013**, *2* (1), 364–367.
- (72) Arai, Y.; Elzinga, E. J.; Sparks, D. L. *Journal of colloid and interface science* **2001**, *235* (1), 80–88.
- (73) Tian, S.; Jiang, P.; Ning, P.; Su, Y. *Chemical Engineering Journal* **2009**, *151* (1-3), 141–148.
- (74) Cordray, A. PHOSPHORUS REMOVAL CHARACTERISTICS ON BIOGENIC FERROUS, Washington State University, 2008.
- (75) Sujana, M. G.; Soma, G.; Vasumathi, N.; Anand, S. *Journal of Fluorine Chemistry* **2009**, *130* (8), 749–754.
- (76) Guaya, D.; Valderrama, C.; Farran, A.; Armijos, C.; Cortina, J. L. *Chemical Engineering Journal* **2015**, *271*, 204–213.
- (77) Choi, J.-W.; Lee, S.-Y.; Lee, S.-H.; Kim, J.-E.; Park, K.-Y.; Kim, D.-J.; Hong, S.-W. *Water, Air, & Soil Pollution* **2012**, *223* (6), 2881–2890.
- (78) Mirmohamadsadeghi, S.; Kaghazchi, T.; Soleimani, M.; Asasian, N. *Applied Clay Science* **2012**, *59-60*, 8–12.
- (79) Mbadcam, J. K.; Anagho, S. G.; Nsami, J. N. D. I.; Kammegne, A. M. *Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology* **2011**, *3* (11), 290–297.
- (80) Ye, H.; Chen, F.; Sheng, Y.; Sheng, G.; Fu, J. *Separation and Purification Technology* **2006**, *50* (3), 283–290.
- (81) Haghseresht, F.; Wang, S.; Do, D. D. *Applied Clay Science* **2009**, *46* (4), 369–375.
- (82) Mezenner, N. Y.; Bensmaili, a. *Chemical Engineering Journal* **2009**, *147* (2-3), 87–96.
- (83) 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. *Chemical Engineering Journal* **2011**, *171* (2), 448–455.
- (84) Nhatasha, S.; Jaafar, S. Adsorption study- Dye removal using clay, Universiti Malaysia Pahang, 2006.
- (85) Ren, Z.; Shao, L.; Zhang, G. *Water, Air, & Soil Pollution* **2012**, *223* (7), 4221–4231.

ANEXOS

Anexo 1: Curva de calibración para determinar fosfatos en soluciones acuosas

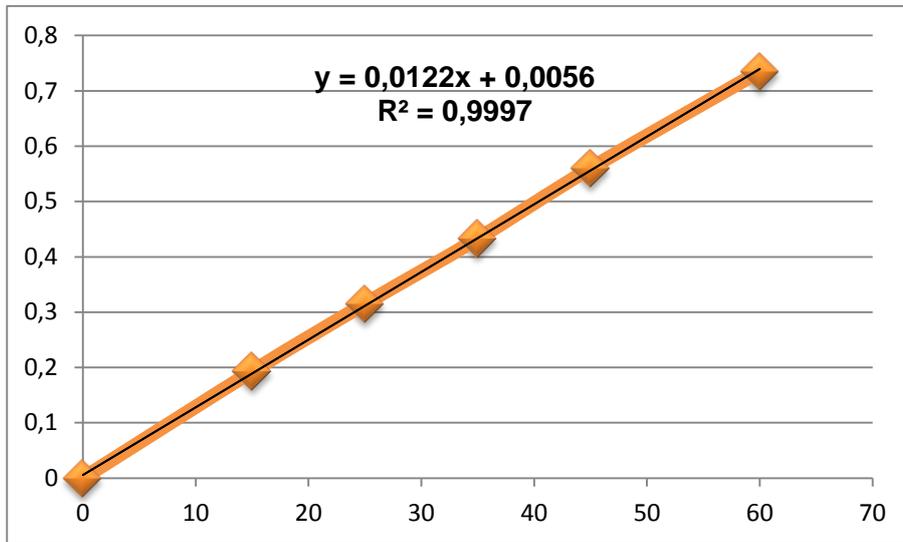


Figura 20 Curva de calibración para determinar fosfatos en soluciones acuosas

Fuente: La autora

Anexo 2: Porcentaje de remoción de aniones fosfato en función del pH

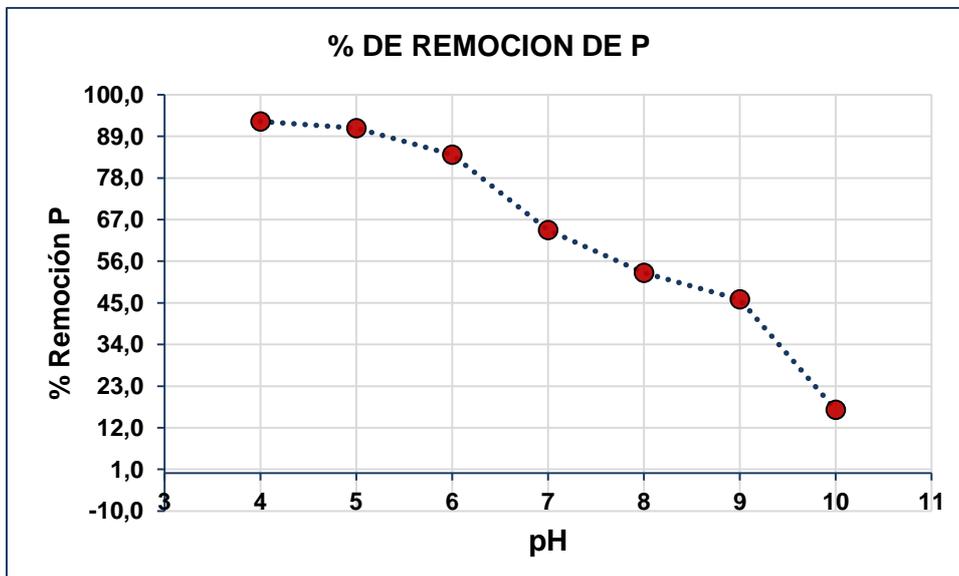


Figura 21 Remoción de fosfatos

Fuente: La autora

Anexo 4: Eficiencia de remoción de Fosfatos en el equilibrio

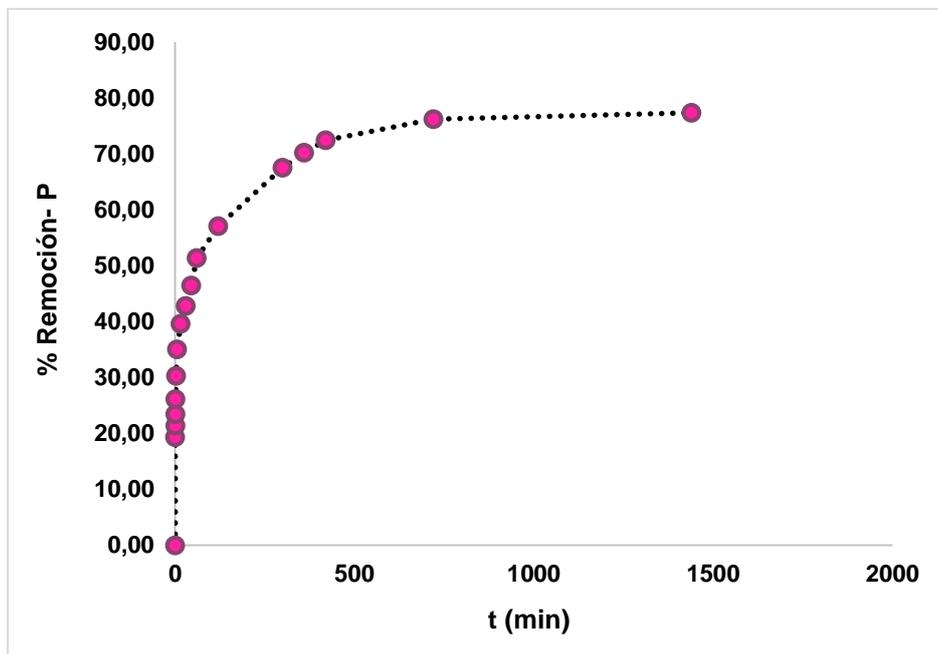
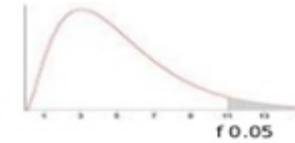


Figura 22 Eficiencia de remoción de fosfatos
Fuente: La autora

Anexo 5 Valores críticos de la distribución F

Tabla D.9: VALORES CRÍTICOS DE LA DISTRIBUCIÓN F (0,05)



área a la derecha del valor crítico = 0,05

g.d.l.	Grados de libertad del Numerador															g.d.l.
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	
1	161,4	199,5	215,7	224,6	230,2	234,0	236,8	238,9	240,5	241,9	243,0	243,9	244,7	245,4	245,9	1
2	18,513	19,000	19,164	19,247	19,296	19,330	19,353	19,371	19,385	19,396	19,405	19,413	19,419	19,424	19,429	2
3	10,128	9,552	9,277	9,117	9,013	8,941	8,887	8,845	8,812	8,786	8,763	8,745	8,729	8,715	8,703	3
4	7,709	6,944	6,591	6,388	6,256	6,163	6,094	6,041	5,999	5,964	5,936	5,912	5,891	5,873	5,858	4
5	6,608	5,786	5,409	5,192	5,050	4,950	4,876	4,818	4,772	4,735	4,704	4,678	4,655	4,636	4,619	5
6	5,987	5,143	4,757	4,534	4,387	4,284	4,207	4,147	4,099	4,060	4,027	4,000	3,976	3,956	3,938	6
7	5,591	4,737	4,347	4,120	3,972	3,866	3,787	3,726	3,677	3,637	3,603	3,575	3,550	3,529	3,511	7
8	5,318	4,459	4,066	3,838	3,687	3,581	3,500	3,438	3,388	3,347	3,313	3,284	3,259	3,237	3,218	8
9	5,117	4,256	3,863	3,633	3,482	3,374	3,293	3,230	3,179	3,137	3,102	3,073	3,048	3,025	3,006	9
10	4,965	4,103	3,708	3,478	3,326	3,217	3,135	3,072	3,020	2,978	2,943	2,913	2,887	2,865	2,845	10
11	4,844	3,982	3,587	3,357	3,204	3,095	3,012	2,948	2,896	2,854	2,818	2,788	2,761	2,739	2,719	11
12	4,747	3,885	3,490	3,259	3,106	2,996	2,913	2,849	2,796	2,753	2,717	2,687	2,660	2,637	2,617	12
13	4,667	3,806	3,411	3,179	3,025	2,915	2,832	2,767	2,714	2,671	2,635	2,604	2,577	2,554	2,533	13
14	4,600	3,739	3,344	3,112	2,958	2,848	2,764	2,699	2,646	2,602	2,565	2,534	2,507	2,484	2,463	14
15	4,543	3,682	3,287	3,056	2,901	2,790	2,707	2,641	2,588	2,544	2,507	2,475	2,448	2,424	2,403	15
16	4,494	3,634	3,239	3,007	2,852	2,741	2,657	2,591	2,538	2,494	2,456	2,425	2,397	2,373	2,352	16
17	4,451	3,592	3,197	2,965	2,810	2,699	2,614	2,548	2,494	2,450	2,411	2,381	2,353	2,329	2,308	17
18	4,414	3,555	3,160	2,928	2,773	2,661	2,577	2,510	2,456	2,412	2,374	2,342	2,314	2,290	2,269	18
19	4,381	3,522	3,127	2,895	2,740	2,628	2,544	2,477	2,423	2,378	2,340	2,308	2,280	2,256	2,234	19
20	4,351	3,493	3,098	2,866	2,711	2,599	2,514	2,447	2,393	2,348	2,310	2,278	2,250	2,225	2,203	20
21	4,325	3,467	3,072	2,840	2,685	2,573	2,488	2,420	2,366	2,321	2,283	2,250	2,222	2,197	2,176	21
22	4,301	3,443	3,049	2,817	2,661	2,549	2,464	2,397	2,342	2,297	2,259	2,226	2,198	2,173	2,151	22
23	4,279	3,422	3,028	2,796	2,640	2,528	2,442	2,375	2,320	2,275	2,236	2,204	2,175	2,150	2,128	23
24	4,260	3,403	3,009	2,776	2,621	2,508	2,423	2,355	2,300	2,255	2,216	2,183	2,155	2,130	2,108	24
25	4,242	3,385	2,991	2,759	2,603	2,490	2,405	2,337	2,282	2,236	2,198	2,165	2,136	2,111	2,089	25
26	4,225	3,369	2,975	2,743	2,587	2,474	2,388	2,321	2,265	2,220	2,181	2,148	2,119	2,094	2,072	26
27	4,210	3,354	2,960	2,728	2,572	2,459	2,373	2,305	2,250	2,204	2,166	2,132	2,103	2,078	2,056	27
28	4,196	3,340	2,947	2,714	2,558	2,445	2,359	2,291	2,236	2,190	2,151	2,118	2,089	2,064	2,041	28
29	4,183	3,328	2,934	2,701	2,545	2,432	2,346	2,278	2,223	2,177	2,138	2,104	2,075	2,050	2,027	29
30	4,171	3,316	2,922	2,690	2,534	2,421	2,334	2,266	2,211	2,165	2,126	2,092	2,063	2,037	2,015	30
31	4,160	3,305	2,911	2,679	2,523	2,409	2,323	2,255	2,199	2,153	2,114	2,080	2,051	2,026	2,003	31
32	4,149	3,295	2,901	2,668	2,512	2,399	2,313	2,244	2,188	2,142	2,103	2,070	2,040	2,015	1,992	32
33	4,139	3,285	2,892	2,659	2,503	2,389	2,303	2,235	2,179	2,133	2,093	2,060	2,030	2,004	1,982	33
34	4,130	3,276	2,883	2,650	2,494	2,380	2,294	2,225	2,170	2,123	2,084	2,050	2,021	1,995	1,972	34
35	4,121	3,267	2,874	2,641	2,485	2,372	2,285	2,217	2,161	2,114	2,075	2,041	2,012	1,986	1,963	35
40	4,085	3,232	2,839	2,606	2,449	2,336	2,249	2,180	2,124	2,077	2,038	2,003	1,974	1,948	1,924	40
60	4,001	3,150	2,758	2,525	2,368	2,254	2,167	2,097	2,040	1,993	1,952	1,917	1,887	1,860	1,836	60
80	3,960	3,111	2,719	2,486	2,329	2,214	2,126	2,056	1,999	1,951	1,910	1,875	1,845	1,817	1,793	80
90	3,947	3,098	2,706	2,473	2,316	2,201	2,113	2,043	1,986	1,938	1,897	1,861	1,830	1,803	1,779	90
100	3,936	3,087	2,696	2,463	2,305	2,191	2,103	2,032	1,975	1,927	1,886	1,850	1,819	1,792	1,768	100
120	3,920	3,072	2,680	2,447	2,290	2,175	2,087	2,016	1,959	1,910	1,869	1,834	1,803	1,775	1,750	120
inf.	3,841	2,996	2,605	2,372	2,214	2,099	2,010	1,938	1,880	1,831	1,789	1,752	1,720	1,692	1,666	inf.

Anexo 6 Difracción de rayos x (DRX) – Arcilla Natural

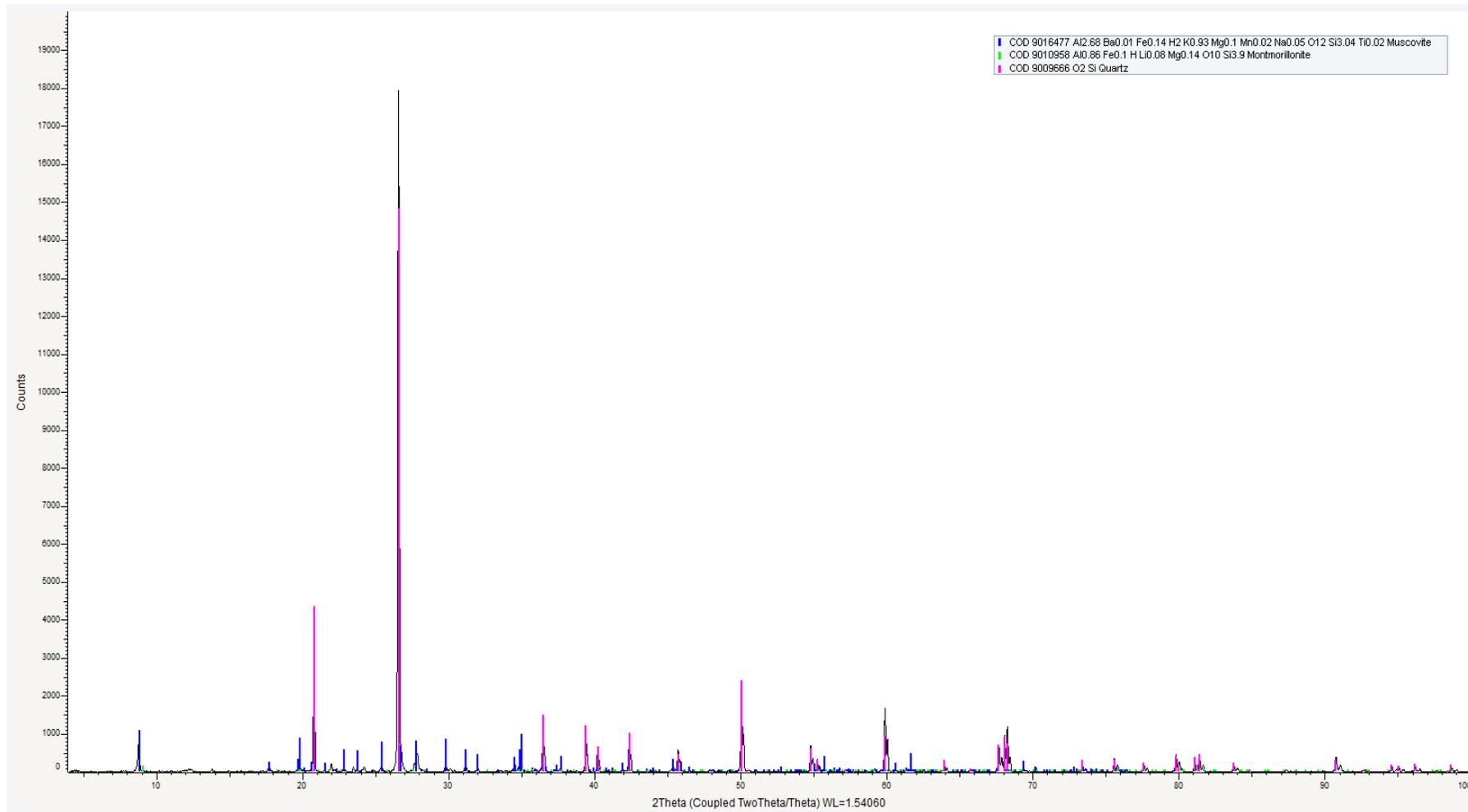


Figura 23 DRX arcilla natural

Fuente: Equipo de rayos X BRUKER D8 ADVANCE

Elaboración: La autora

Anexo 6 Difracción de rayos x (DRX) – Arcilla Modificada

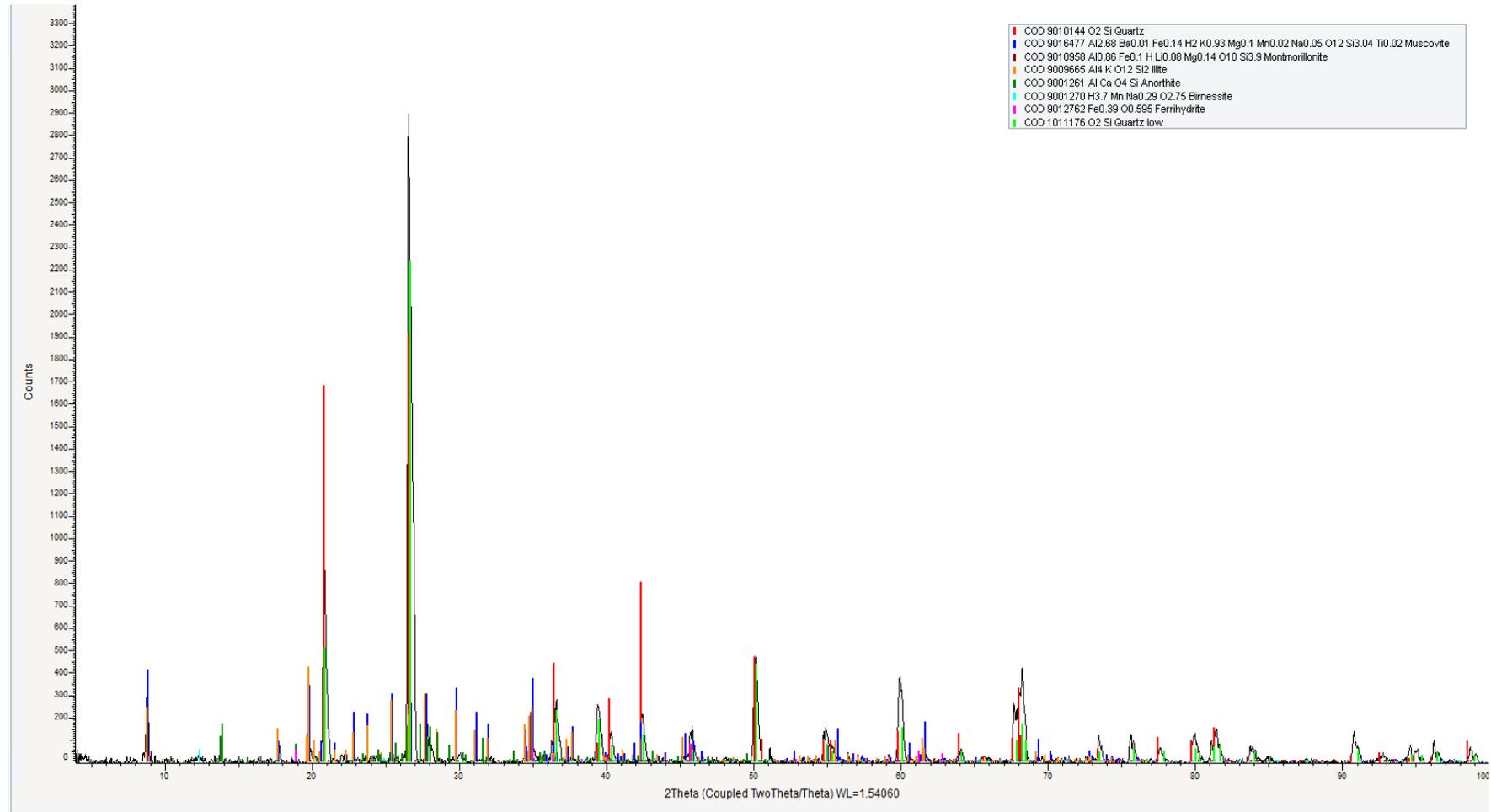


Figura 24 DRX arcilla modificada

Fuente: Equipo de rayos X BRUKER D8 ADVANCE

Elaboración: La autora