



UNIVERSIDAD TÉCNICA PARTICULAR DE LOJA
La Universidad Católica de Loja

AREA BIOLÓGICA

TITULACIÓN DE INGENIERO QUÍMICO

Determinación de la capacidad de recuperación de fosfatos en hidrotalcita de magnesio – aluminio en forma laminar a partir de agua residual.

TRABAJO DE FIN DE TITULACIÓN

AUTORA: Novillo Valdiviezo, María Corina.

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

CO-DIRECTORA: Cota, María Iuliana, Ph.D.

LOJA-ECUADOR

2014

APROBACIÓN DEL DIRECTOR DEL TRABAJO DE FIN DE TITULACIÓN

M.Sc.

Diana Elizabeth Guaya Caraguay

DIRECTORA DEL TRABAJO DE FIN DE TITULACIÓN

CERTIFICA:

Que el presente trabajo, denominado: “Determinación de la capacidad de recuperación de fosfatos en hidrotalcita de magnesio – aluminio en forma laminar a partir de agua residual.” realizado por la profesional en formación: María Corina Novillo Valdiviezo; ha sido orientado y revisado durante su ejecución; por tanto, cumple con los requisitos establecidos en las normas generales para la graduación en la Universidad Técnica Particular de Loja, tanto en el aspecto de forma como de contenido, por lo cual me permito autorizar su presentación para los fines pertinentes.

Loja, febrero de 2014

f. _____

M.Sc. Diana Elizabeth Guaya Caraguay

C.I: 1104071467

APROBACIÓN DEL CO-DIRECTOR DEL TRABAJO DE FIN DE TITULACIÓN

Ph.D.

María Iuliana Cota

CO-DIRECTORA DEL TRABAJO DE FIN DE TITULACIÓN

CERTIFICA:

Que el presente trabajo, denominado: “Determinación de la capacidad de recuperación de fosfatos en hidrotalcita de magnesio – aluminio en forma laminar a partir de agua residual.” realizado por la profesional en formación: María Corina Novillo Valdiviezo; ha sido orientado y revisado durante su ejecución; por tanto, cumple con los requisitos establecidos en las normas generales para la graduación en la Universidad Técnica Particular de Loja, tanto en el aspecto de forma como de contenido, por lo cual me permito autorizar su presentación para los fines pertinentes.

Loja, febrero de 2014

f. _____

Ph.D. María Iuliana Cota

C.I: 15030292

DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y CESIÓN DE DERECHOS

“Yo, María Corina Novillo Valdiviezo declaro ser autora del presente trabajo de fin de titulación: Determinación de la capacidad de recuperación de fosfatos en hidrotalcita de magnesio–aluminio en forma laminar a partir de agua residual; de la titulación de Ingeniería Química, siendo Diana Elizabeth Guaya Caraguay directora y María Iuliana Cota co-directora del presente trabajo; eximo expresamente a la Universidad Técnica Particular de Loja y a sus representantes legales de posibles reclamos o acciones legales. Además certifico que las ideas, conceptos, procedimientos y resultados vertidos en el presente trabajo investigativo, son de mi exclusiva responsabilidad.

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

f. _____

María Corina Novillo Valdiviezo

C.I: 1104667942

DEDICATORIA

Con todo mi amor y gratitud a Dios, por su fuerza en mi debilidad, su dulce amor y la perfección de sus designios.

A mis padres, por su vida, dedicación, apoyo y ejemplo.

A mis hermanos, familia y amigos, por su paciencia y cariño que me inspiran a levantarme y seguir luchando cada día,

A mí querida tía Ruby y María José, quienes por su amor y ternura viven dentro de mí.

AGRADECIMIENTO

Al término de esta etapa de mi vida, quiero expresar un profundo agradecimiento a quienes con su ayuda, apoyo y comprensión me alentaron a lograr esta meta.

A mi padre Celestial, por ser mi fuerza, fuente inagotable de amor y misericordia que me enseña a elegir el camino correcto.

A la “Universidad Técnica Particular de Loja”, profesores y compañeros de la titulación de Ingeniería Química, con quienes compartimos nuestros años de estudio.

A mi tutora M.Sc. Diana Guaya por su apoyo, conocimientos y guía para la elaboración del presente trabajo de fin de carrera.

A mi co-tutora Ph. D. Iuliana Cota por su guía constante, paciencia, tiempo, dedicación, creer en mí, pero principalmente por enseñarme a crecer profesional y personalmente con su ejemplo.

A M.Sc. Alfonso Allen-Perkins e Ing. Celso Romero por sus recomendaciones y el tiempo dedicado a la revisión de este trabajo.

A mis padres Marina y Mario por su apoyo, sabiduría, esfuerzo y amor; por regalarme la vida y permitirme ser la persona que soy.

A mi Abuelita Arcelia, Patty, Gladys, tías y hermanos, quienes son mi luz y razón de existir. A mi Tía Ruby y María José por dejar huellas imborrables en mi alma y corazón, por los hermosos recuerdos que viven dentro de mí y me dan fuerzas para continuar.

A mis queridos amigos Yessica, Irene, Yoselin, Andrea, Ileri, Rocío, Janeth y Bryan, por compartir esos momentos de alegrías y tristezas, por sus consejos, por ser mi familia, por mantenernos juntos en las dificultades y mostrarme el rostro bondadoso de Dios. A Naia por regalarme hermosos momentos.

Gracias a todos por recorrer juntos este camino, ser parte de mi vida y tener un lugar especial en mi corazón.

Índice de Contenidos

CERTIFICACIÓN.....	II
CERTIFICACIÓN.....	III
DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y CESIÓN DE DERECHOS.....	IV
DEDICATORIA.....	V
AGRADECIMIENTO.....	VI
RESUMEN.....	1
ABSTRACT.....	2
INTRODUCCIÓN.....	3
JUSTIFICACIÓN.....	4
OBJETIVOS.....	5
- OBJETIVO GENERAL.....	5
- OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	5
HIPOTESIS.....	6
CAPÍTULO I- MARCO TEÓRICO.....	7
1.1 Fuentes de fósforo en la naturaleza.....	8
1.1.1 Formas presentes del fósforo en el agua residual.....	8
1.1.2 El fósforo en receptores de Agua: Eutrofización.....	9
1.1.3 Regulaciones para el control de fósforo en Aguas Residuales.....	10
1.2 Tecnologías disponibles para la eliminación de fósforo.....	10
1.2.1 Precipitación Química.....	10
1.2.2 Eliminación Biológica.....	11
1.3 Nuevas tecnologías disponibles para la recuperación de fósforo.....	11
1.3.1 Precipitación estruvita y fosfatos de calcio.....	11
1.3.2 Resinas de intercambio iónico.....	12
1.3.3 Nuevos materiales para la recuperación y remoción de fosfatos.....	12
1.3.4 Adsorción de fosfatos por Hidróxidos Dobles Laminares.....	14
CAPITULO II.-MATERIALES Y METODOS	
2.1 Preparación de LDHs.....	19
2.2 Análisis Químicos.....	19
2.3 Optimización de condiciones de operación.....	20

2.4 Estudios de Adsorción en Equilibrio	22
2.5 Estudio de Aniones Competidores	23
2.6 Estudios Cinéticos	24
2.7 Estudios de Desorción	26
CAPÍTULO III- RESULTADOS Y ANÁLISIS	27
3.1 Optimización de condiciones de operación	28
3.2 Estudios de Adsorción en Equilibrio	32
3.3 Estudio de Aniones Competidores	35
3.4 Estudios Cinéticos	37
3.5 Estudios de Desorción	40
CONCLUSIONES	42
RECOMENDACIONES	44
BIBLIOGRAFÍA.....	45
ANEXOS.....	50

RESUMEN

En el presente estudio, se evaluaron las propiedades de adsorción de fosfato en solución acuosa mediante hidróxidos dobles laminares (HDLs) o hidrotalcitas de tipo Mg/Al. Estas arcillas aniónicas se sintetizaron por el método de co-precipitación. La adsorción de fosfato por la hidrotalcita Mg/Al alcanzó 71.20 mg-P/g de adsorbente/solución de 100 mg/L. También se investigaron los efectos del pH y la cantidad de adsorbente en la adsorción de fosfato. La isoterma de equilibrio mostraron que la adsorción de fosfato empleando la hidrotalcita Mg/Al estaba de acuerdo con las ecuaciones de Langmuir y Freundlich, sin embargo el modelo de Freundlich con constantes de $\log K_f = 1.84$ y $1/n = 0.52$, dio un mejor ajuste a los datos experimentales que el de Langmuir. Por otro lado, se evaluó el efecto de aniones competidores en la capacidad de adsorción; la selectividad de la hidrotalcita Mg/Al para anión fosfato se investigó en presencia de varios aniones competidores tales como: NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- y HCO_3^- . El fosfato adsorbido en la hidrotalcita puede ser efectivamente desorbido (50-60%) en un medio ácido (pH = 3) o en un medio básico (pH = 10).

Palabras clave: hidróxidos dobles laminares; adsorción de fosfato, tratamiento de agua, fertilizantes

ABSTRACT

In the present study, the adsorptive properties of phosphate on Mg/Al layered double hydroxides (LDHs) or hydrotalcites from aqueous solution have been evaluated. The hydrotalcites were synthesized following the co-precipitation method. The phosphate uptake by Mg/Al hydrotalcites reached 70.20 mg -P/g for an adsorbent/phosphate solution ratio of 100 mg/L. The effects of the pH and the amount of adsorbent on phosphate uptake were also investigated. The equilibrium isotherm showed that the phosphate uptake by Mg/Al hydrotalcite was in agreement with the Langmuir and Freundlich equations; nevertheless the Freundlich model with constants of $\log K_f = 1.84$ and $1/n = 0.52$, gave a better fit to the experimental data than the Langmuir one. On the other hand, the effect of interfering anions on the adsorption capacity was evaluated; the selectivity of Mg/Al hydrotalcite for phosphate anion was investigated in the presence of several competitive anions such as: NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- and HCO_3^- . The phosphate adsorbed on the Mg/Al hydrotalcite can be effectively desorbed (50-60%) in an acidic medium (pH = 3) or in a basic medium (pH = 10).

Key words: Layered double hydroxides; Phosphate uptake, water treatment, fertilizers

INTRODUCCIÓN

Este trabajo ha sido promovido por la Sección de Ingeniería de Procesos del Departamento de Química de la Universidad Técnica Particular de Loja. De manera que a través del estudio de arcillas aniónicas como la hidrotalcita de magnesio – aluminio laminar se pretende recuperar fosfatos a partir de aguas residuales de la ciudad de Loja.

Es así que, en el primer capítulo se expone el marco teórico; en él se abarcan los contenidos fundamentales del proyecto, examinando inicialmente las fuentes de fósforo en la naturaleza y las formas presentes del mismo en el agua residual. Asimismo nos hemos enfocando en la eutrofización como un efecto importante del exceso de nutrientes en superficies acuáticas. De este modo, se especifican algunas tecnologías disponibles para la eliminación de fósforo, que se complementa con nuevas tecnologías para la recuperación del mismo.

El segundo capítulo, Materiales y Métodos, corresponde a la descripción de la metodología utilizada en el desarrollo de la parte experimental de este proyecto para alcanzar los objetivos planteados. Se realiza una breve descripción de las actividades encaminadas a optimizar las condiciones de operación, determinar la capacidad de recuperación en equilibrio de la hidrotalcita. Además se establece la capacidad de recuperación en presencia de iones competidores: NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- y HCO_3^- ; y finalmente se determinan las cinéticas de recuperación de fosfatos.

En el tercer capítulo se exponen los resultados alcanzados y el análisis correspondiente a cada una de las isotermas de recuperación de fosfatos y de los iones competidores evaluados. Además de la discusión al respecto de los mecanismos involucrados en el proceso de recuperación de fosfatos.

Finalmente se presentan las conclusiones y recomendaciones que surgen del desarrollo del proyecto y que se considera servirá para futuras investigaciones.

JUSTIFICACIÓN

El desarrollo de este tema se presenta como una alternativa ante la necesidad de conservar el medio ambiente y gozar de fuentes de agua que no representen riesgos para la salud humana o el ecosistema. Por otra parte se busca reducir la dependencia y el consumo de depósitos limitados de roca fosfórica como principal insumo para la producción de abonos en la industria agrícola y productos de limpieza. Esto debido a que por sus formas solubles, es la principal causa de eutrofización en cuerpos de agua dulce y marinos, lo que implica consecuencias ecológicas negativas, como la irremediable pérdida de biodiversidad y deterioro de la calidad del agua

A consecuencia el nivel de nutrientes en superficies acuáticas se ha incrementado dramáticamente, debido a la descarga de desechos domésticos, la contaminación debida a prácticas agrícolas, industrialización y el desarrollo urbano. De manera que los métodos convencionales de tratamiento de aguas residuales no son capaces de eliminar completamente todos los contaminantes.

Por consiguiente, es de gran importancia la implementación de tecnologías para la reducción de fosfatos presentes en el agua, ya que el crecimiento poblacional genera un aumento en la demanda de suministros seguros de agua; y por ende también mayor generación de agua residual. De manera que una alternativa útil y económicamente factible, es la recuperación de fosfatos mediante arcillas aniónicas como hidrotalcitas.

Las hidrotalcitas (Hidróxidos Dobles Laminares), son sólidos con una fórmula general $[Mg_6Al_2(OH)_{16}](NO_3)_4 \cdot H_2O$, estas forman láminas bidimensionales que exhiben notable selectividad a iones fosfóricos y poseen alta capacidad de intercambio aniónico. Estas propiedades indican que pueden actuar como eficientes adsorbentes para los iones fosfato.

Por consiguiente, en el presente proyecto se contempla la posibilidad de llevar a cabo estudios de reciclaje de fósforo, a través de nuevas tecnologías y el aprovechamiento de hidróxidos dobles laminares. Lo cual permitirá generar fuentes de fósforo que permitan conservar simultáneamente los recursos naturales de agua, y valorar la posibilidad de obtener un mineral fertilizante de alta calidad.

OBJETIVOS

Para la realización del presente proyecto se plantearon los siguientes objetivos:

OBJETIVO GENERAL:

- ✓ Determinar la capacidad de recuperación de fosfatos en hidrotalcita de Mg/Al en forma laminar a partir de agua residual.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

- ✓ Optimizar las condiciones de trabajo para mayor recuperación de fosfato, utilizando hidrotalcita de Mg/Al laminar.
- ✓ Establecer isotermas de recuperación de fosfato en equilibrio para la hidrotalcita de Mg/Al laminar.
- ✓ Evaluar la selectividad de la hidrotalcita hacia fosfatos frente a iones competidores como: NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- y HCO_3^- .
- ✓ Definir los modelos cinéticos que rigen la recuperación de fosfatos en la hidrotalcita Mg/Al.
- ✓ Evaluar el proceso de desorción de iones fosfato a diferentes valores de pH.

HIPOTESIS

En la presente investigación se han planteado las hipótesis que se detallan a continuación:

Ho: El pH no influye en la capacidad de recuperación de fosfatos en equilibrio de la hidrotalcita de Mg/Al.

H1: El pH influye en la capacidad de recuperación de fosfatos en equilibrio de la hidrotalcita de Mg/Al.

Ho: La cantidad de hidrotalcita de Mg/Al no interviene en la capacidad de recuperación de fosfatos en equilibrio.

H1: La cantidad de hidrotalcita de Mg/Al interviene en la capacidad de recuperación de fosfatos en equilibrio.

Ho: La interacción del pH y cantidad de hidrotalcita no influyen en la capacidad de recuperación de fosfatos en equilibrio.

H1: La interacción del pH y cantidad de hidrotalcita influyen en la capacidad de recuperación de fosfatos en equilibrio.

CAPÍTULO I- MARCO TEÓRICO

1.1 Fuentes de fósforo en la naturaleza.

El fósforo es un elemento clave y un macronutriente esencial para todas las formas de vida, pues limita la productividad biológica en ambientes terrestres y marinos. Este juega un papel fundamental como portador de energía, y parte elemental del ADN, por tanto, es importante para el crecimiento de las plantas, de manera que tiene un rol esencial en la fertilidad de la tierra y la seguridad alimentaria mundial ¹.

Los suministros de roca fosfórica son limitados y se destinan a diversas aplicaciones industriales como: detergentes, ablandamiento de aguas, bebidas, metalurgia, etc; de manera que alrededor del 90% es utilizado en la producción de alimentos y la agricultura moderna. Por lo cual hoy en día, a pesar de ser muchos los minerales disponibles en la naturaleza, en su mayor parte la apatita (fosfato de calcio, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) se utiliza para la producción de fósforo. Así con la actual demanda se dará lugar a un déficit de la producción global, ya que según estudios estas reservas se agotarán en un período de 100 años ².

Por otra parte el amplio uso de fosfatos y la actividad humana ha cuadruplicado la movilización del mismo en forma de desecho, dando lugar a graves problemas ambientales que lo han constituido en un recurso no renovable, ya que no se recicla ³.

1.1.1 Formas presentes del fósforo en el agua residual.

Debe señalarse que el fósforo en un ecosistema puede ser lavado en formas solubles, o erosionado con partículas coloidales para depositarse en áreas de sedimentación. Con lo cual su ciclo finaliza en ríos, lagos o diques; a lo que se suma el importante contenido de fosfatos en aguas residuales urbanas. Así la tercera parte de las aportaciones de fósforo en aguas superficiales provienen de las residuales; fundamentalmente de orina, heces, detergentes, desechos de comida, aditivos alimenticios y otros productos, con un estimado total de 0.66-0.78 kg/persona/año. Además este elemento también se acumula en el agua y los residuos sólidos, debido a la aplicación de fertilizantes agrícolas, productos industriales, y el consumo de fósforo animal ^{3a, 4}.

Alrededor del 95% del fósforo en aguas residuales se encuentra predominantemente en forma de polifosfato y ortofosfatos, con una menor fracción de fosfato orgánico, incorporado en proteínas. La solubilidad de compuestos de fosfato disminuye con el aumento del nivel de pH, según se puede evidenciar en la Figura 1, en donde se muestra la fracción molar de especies de fósforo en solución como una función del pH ⁵.

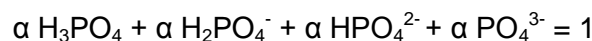
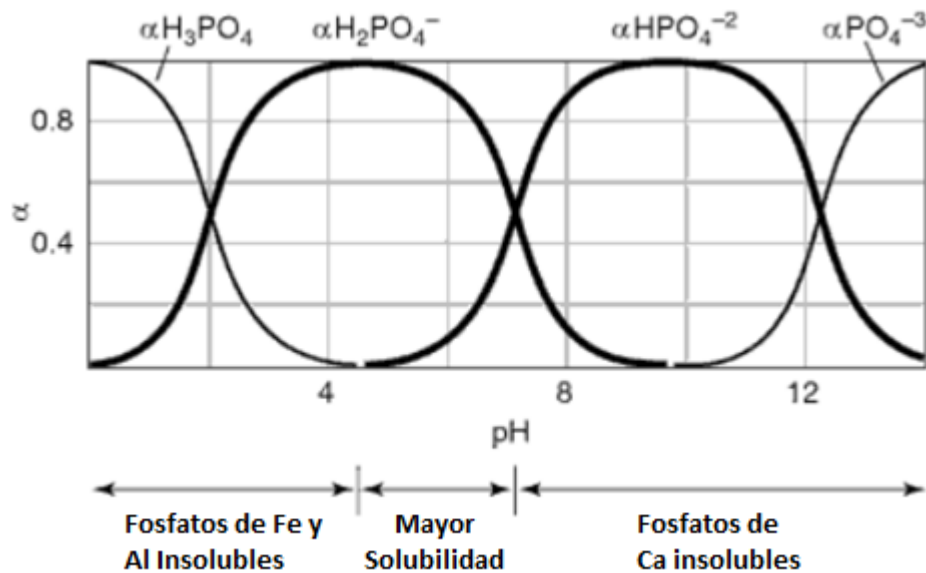


Figura 1. Distribución de las especies de fosfato como una función del pH.

Fuente: Khaled Hosni y Ezzeddine Srasra.

1.1.2 El fósforo en receptores de Agua: Eutrofización.

La eutrofización es un proceso que resulta del enriquecimiento de cuerpos de agua con nutrientes y precursores como el nitrógeno, fósforo y materia orgánica. Este representa uno de los problemas ambientales más graves a nivel mundial, ya que el agua es fundamental para la vida. Este proceso se caracteriza en que por el incremento de algas y la incidencia de floraciones de cianobacterias, se desarrolla anoxia, por ende se produce la pérdida de biodiversidad y el deterioro de la calidad del agua^{5a, 6}.

Por consiguiente, el fósforo ha sido implicado como un causante de la eutrofización, ya que estimula el crecimiento de organismos heterótrofos que producen una reducción del oxígeno disuelto. Es necesario señalar que la eutrofización es un proceso natural que toma miles de años y ocurre en todos los sistemas acuáticos. Sin embargo, las actividades antropogénicas favorecen el alto flujo de entrada de nutrientes en un período de tiempo muy corto; produciéndose lo que se conoce como eutrofización artificial. Así para evitar la eutrofización de aguas superficiales, el fósforo en forma de fosfato debe ser eliminado de aguas residuales⁷.

1.1.3 Regulaciones para el control de fósforo en Aguas Residuales

En Europa, en 1970 se adoptaron los llamados Programas de Acción Comunitarios Ambientales (EAPs). Es así que durante el sexto período (2001-2011) se fijaron cuatro áreas de prioridad: cambio climático, naturaleza y biodiversidad, medio ambiente y salud; manejo de recursos naturales y residuos ⁸.

De este modo la Unión Europea en la Directiva sobre el Tratamiento de Aguas Residuales Urbanas (91/271/CEE) hace referencia a los vertidos de aguas residuales municipales y algunos vertidos industriales en zonas sensibles propensas a eutrofización, fijando concentraciones entre 1-2 mg/L de fósforo total para efluentes de plantas de tratamiento de aguas urbanas.

Por otra parte en América, los criterios de la Agencia de Protección Ambiental (EPA), en cuanto a problemas asociados con el exceso de nutrientes en los cuerpos de agua regulan concentraciones menores a 0.05 mg/L; asimismo, la concentración aceptada de fosfatos para los vertidos en lagos o embalses es de 0.025 mg/L ⁹.

1.2 Tecnologías disponibles para la eliminación de fósforo.

Los métodos más comunes para la eliminación de fósforo en aguas residuales son: la precipitación química y la eliminación biológica de fósforo mejorada ^{1d}.

1.2.1 Precipitación Química.

La precipitación química con hierro, aluminio, cal y magnesio son los principales métodos de tratamiento químico para la eliminación de fósforo. Mismos que se basan en la adición de sales y la precipitación de complejos de metal-fósforo tales como el fosfato férrico (FePO_4), fosfato de calcio ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), apatita ($\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$) y estruvita (NH_4MgPO_4) ^{1d, 5c}.

De esta manera, el fosfato de amonio magnesio se utiliza para recuperar fósforo que pueda ser utilizado como fertilizante comercial; sin embargo, la aplicación generalizada de este método está limitada por el alto costo de magnesio y el requisito de un pH alto (> 8.5). Por otra parte, en comparación con aluminio, las sales de hierro son más prometedoras en la aplicación práctica de la eliminación de fósforo y la recuperación por su relativo bajo coste y alta eficiencia de remoción de fósforo ¹⁰.

En conclusión, la remoción de fosfato químico es costosa y los sólidos inorgánicos producidos complican el tratamiento de lodos; ya que contienen metales de fosfatos (como

FePO₄) no disponibles para industrias de fertilizantes, por lo que terminan en los vertederos ^{1d},
¹¹.

1.2.2 Eliminación Biológica.

Hoy en día, la eliminación biológica del exceso de fosfato se ha implementado como la Eliminación de Nutrientes Biológicos Avanzados (BNR). Esta consiste en emplear microorganismos que puedan tomar fosfato excediendo inclusive sus necesidades de nutrientes, liberándolo en condiciones anaeróbicas en digestores de lodos o compartimentos anaeróbicos de plantas de BNR. Evidentemente, la misión del reactor anaerobio es estimular la conversión de la DBO fácilmente biodegradable en ácidos grasos volátiles y permitir el desarrollo de las bacterias desfosfatantes. De esta manera, en plantas con un buen funcionamiento se pueden conseguir eliminaciones biológicas de fósforo del orden del 70% al 90%; con valores en el efluente que oscilan entre 1 y 3 mg/L ¹¹⁻¹².

Dentro de este contexto, podemos añadir que en los sistemas con eliminación biológica de fósforo, los precipitados más frecuentes son fosfatos cálcicos. No obstante, en estos procesos de digestión anaerobia los problemas de precipitación son más frecuentes, ya que es necesario mantener condiciones pH (próximo a la neutralidad) y de concentración de iones. Además, hay que señalar que la presencia de iones magnesio tiene un efecto importante ya que reduce la precipitación ^{4b}.

1.3 Nuevas tecnologías disponibles para la recuperación de fósforo.

1.3.1 Precipitación estruvita y fosfatos de calcio.

La estruvita es una sustancia blanca cristalina de estructura ortorrómbica que consiste en magnesio, amonio y fósforo, en concentraciones molares iguales (MgNH₄PO₄·6H₂O). Simultáneamente, su precipitación se controla por el pH, grado de sobresaturación, la temperatura y la presencia de otros iones en solución, tales como calcio y sulfato ^{10b, 13}.

Adicionalmente, se ha demostrado eliminación mayor al 80% de fósforo a través de la precipitación de estruvita en un reactor agitado; de este modo, el amonio y fosfato recuperado se pueden utilizar como un valioso fertilizante mineral para plantas. Sin embargo, debe considerarse que existen graves problemas de incrustaciones debido a la formación de depósitos de estruvita en las tuberías, bombas y cribas en plantas de tratamientos de aguas residuales ¹⁴.

1.3.2 Resinas de intercambio iónico.

Aunque son muchas las técnicas propuestas para la remoción de fosfatos en aguas residuales, debido a limitaciones termodinámicas y cinéticas, los métodos convencionales no son capaces de reducir la concentración de fósforo por debajo de 10 µg/L. En consecuencia, se han propuesto adsorbentes de intercambio de ligandos, que son resinas quelantes y de intercambio de cationes en las que se cargan los cationes ácidos de Lewis duros, tales como: Zr (IV), Fe (III), Al (III), y Mo (VI). Por lo tanto, los procesos de intercambio de iones son estudiados como uno de los métodos más eficientes, prometedores y atractivos para la purificación y separación de fosfato de aguas residuales, con alta selectividad y capacidad de remoción ¹⁵.

Al respecto conviene decir que el intercambio iónico es un proceso fisicoquímico de intercambio reversible de iones entre fase líquida y sólida, donde no hay un cambio permanente en la estructura del sólido. Es así que las resinas de intercambio iónico se basan en la utilización de una matriz polimérica de enlace cruzado; en donde, la solución se pasa a través del lecho hasta que se satura y comienza la fuga de contaminantes. Los grupos funcionales cargados se adhieren a la matriz a través de enlaces covalentes que pueden clasificarse en: ácidos fuertes, ácidos débiles, bases fuertes y bases débiles. La alúmina granular activada, óxido de zirconio y óxido de hierro son unos adsorbentes inorgánicos que presentan propiedades muy favorables de sorción de ligandos mediante la formación de complejos de esfera interior ^{5a, 16}.

Es oportuno ahora señalar que los materiales poliméricos ofrecen la durabilidad y resistencia mecánica deseada, pero los intercambiadores de aniones poliméricos disponibles comercialmente carecen de selectividad específica para fosfato en la presencia de aniones competidores como Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , y NO_3^- , que inevitablemente están presentes en las aguas residuales y la escorrentía de aguas pluviales ^{15b}.

1.3.3 Nuevos materiales para la recuperación y remoción de fosfatos.

En la actualidad, la adsorción es una de las técnicas que podría ser comparativamente la más útil y económica para la eliminación de fosfato. En esta, el mecanismo de separación implica la adhesión de uno o más solutos de un líquido o mezcla de gases a la superficie de un adsorbente sólido en el que se llevan a cabo por las fuerzas intermoleculares ¹⁷.

Es así como en la última década se ha prestado gran atención al desarrollo de adsorbentes eficaces y de bajo costo a partir de materiales naturales para la adsorción de fosfato con un

potencial de reutilización agrícola. Estos materiales ensayados incluyen: apatita, dolomita, piedra caliza, opoka, wollastonita, bauxita, zeolitas, silicatos, óxido de aluminio, óxido de hierro, partículas de madera, carbón activado, suelos (laterita y margas), subproductos industriales (cenizas volantes, barro rojo, aceite quemado, pizarras y material de escoria), las fibras de la palma datilera, minerales y materiales sintéticos y de origen natural ¹⁸.

Además, recientemente se han hecho numerosos intentos en la búsqueda de intercambiadores de aniones baratos y eficaces producidos a partir de subproductos agrícolas. En consecuencia, los estudios demostraron que muchos materiales, tales como bagazo de caña, cáscara de maní, orujo de manzana, cáscara de coco y corteza de pino se podrían modificar en intercambiadores de aniones y ser utilizados para este propósito ^{18b}.

La mayoría de los estudios han demostrado que los adsorbentes de fósforo más eficientes se caracterizan por su alto contenido de aluminio, hierro o calcio y que pueden eliminar eficazmente fósforo de las aguas residuales por la adsorción y/o precipitación de fases de fósforo químicamente estables. Además, los adsorbentes deben ser respetuosos con el medio ambiente, económicamente viables, geográficamente disponibles; además de tener capacidad de adaptación al cambio de composición de las aguas residuales, el caudal y la temperatura ¹⁹. Así en la Tabla 1. se presenta la capacidad máxima de eliminación de fosfatos de algunos adsorbentes comunes y las condiciones de operación empleadas ^{17a}.

Tabla 1. Adsorbentes comunes para remoción de fosfato.

ADSORBENTES COMUNES DE ELIMINACIÓN DE FOSFATO				
Adsorbente	Superficie específica (m² g⁻¹)	pH	Tamaño de partícula adsorbente (µm)	Capacidad Máxima (mg P por g de adsorbente)
Dolomita	0.14	3.5	-180/+425	48
Paligorskita	206	7.5	75-90	4.5
CMC/Fe Fibra de madera tratada		4.8		4.3
Residuos de óxido de hierro	47.9	6.6	68.6	8
Muestras del grupo Al	148-274	3-4		83
Boemita		3		116
Gel de Hidróxido de Al		1.2		28
Hidróxido de Al amorfo				124
Cenizas volantes	0.53	11.5	2-120	71.87
Hidrotalcita Sintética		6.9	500-1700	47.3
Akaganeita		2		28
Goethita		2		24
Akaganeita	280	5.5	> 63	23.3
Óxido de Aluminio Activado	230-300	5.5	> 63	13.18
Akaganeita	330	7	300-100	49
Surfactante - Akaganeita Híbrido	230.9	7	70-100	451.9

Fuente: E.A. Deliyanni, E.N. Peleka y N.K. Lazaridis.

1.3.4 Adsorción de fosfatos por Hidróxidos Dobles Laminares.

Los Hidróxidos dobles laminares (HDLs), también llamados hidrotalcitas o arcillas aniónicas, han recibido profunda atención por ser utilizados ampliamente como un adsorbente eficaz para capturar aniones orgánicos e inorgánicos; son sólidos cuya estructura es similar a la de la brucita, Mg(OH)₂, en la cual el magnesio se encuentra coordinado octaédricamente a seis grupos hidroxilo. Su estructura esta equilibrada por aniones intercambiables compensadores de carga y moléculas de agua, que están presentes en el espacio interlaminar. Su fórmula general es $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$, donde M²⁺ y M³⁺ son cationes metálicos, por ejemplo, Mg²⁺ y Al³⁺, que ocupan los sitios octaédricos en las capas de hidróxido. Aⁿ⁻ es un anión intercambiable localizado en el espacio interlaminar junto con moléculas de agua, y x es la relación de M³⁺/(M²⁺+M³⁺); por tanto, la carga de la capa dependerá de la relación de M²⁺/M³⁺ ²⁰.

Cuando las hidrotalcitas son sintetizadas, cualquier anión adecuado incluyendo el anión fosfato se puede colocar en el espacio interlaminar. Por tanto, la hidrotalcita puede ser

considerada como un catión gigantesco, que está contrarrestado por aniones en el espacio interlaminar, así es como esto se puede apreciar en la Figura 2^{20d, 21}.

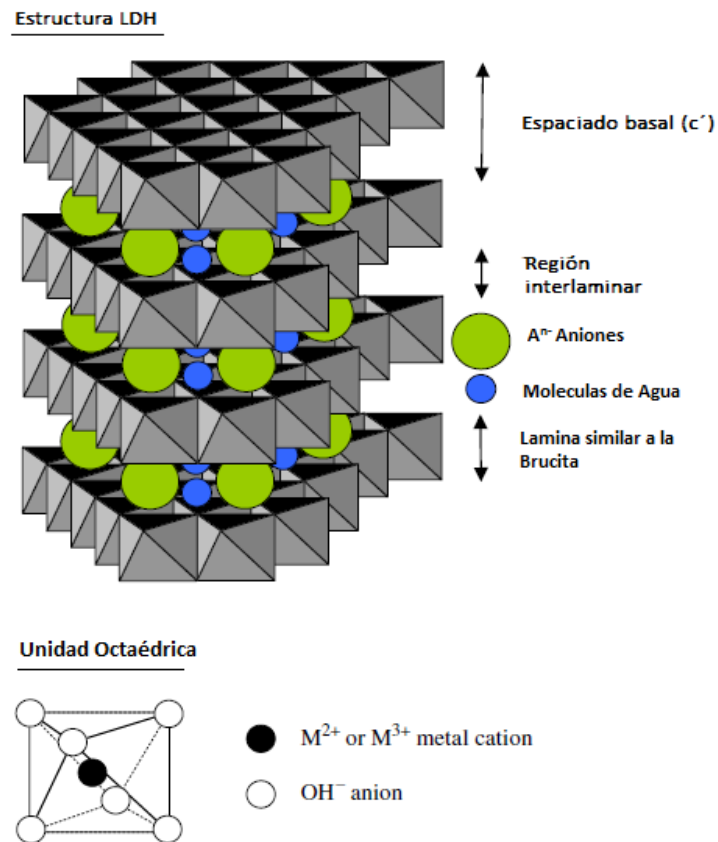


Figura 2. Representación esquemática de la estructura de HDLs.

Fuente: Kok-Hui Goh, Teik-Thye Lim, Zhili Dong.

Las hidrotalcitas han sido estudiadas para su posible uso en una amplia gama de áreas importantes, como: catálisis, fotoquímica, electroquímica, polimerización, magnetización, ciencia biomédica y aplicaciones medioambientales. Asimismo han sido investigadas para su uso como electrodo para las células secundarias alcalinas y electrolitos de polímeros nanocompuestos²². En aplicaciones médicas se han utilizado potencialmente en formulaciones farmacéuticas y el desarrollo de nuevos sistemas de administración en ciencia biomédica²³. Del mismo modo, son empleados como aditivos de retención de calor en las películas de plástico, retardantes de agentes estabilizantes para polímeros, y precursores de los materiales magnéticos²⁴.

En efecto, el interés recientemente se ha centrado en la evaluación de la capacidad de las hidrotalcitas para eliminar los contaminantes inorgánicos de soluciones acuosas, por medio de

adsorción e intercambio iónico. Ya que estos han mostrado un gran potencial y eficiencia para remover oxianiones (arsenito, arsenato, cromato, fosfato, selenito, selenato, borato, nitrato, etc.) y aniones monoatómicos (por ejemplo, fluoruro, cloruro, bromuro y yoduro) ²².

Hoy en día, las hidrotalcitas se han estudiado como adsorbentes para la eliminación de fosfatos. De esta manera, se ha detectado el efecto de varios parámetros como: (a) el uso de diferentes cationes di y trivalentes, (b) la relación de iones metálicos de di a trivalentes, (c) las condiciones para la eliminación de fosfato tales como el tiempo de contacto, el pH de la solución, la concentración inicial de fosfato, la dosis de adsorbente, y la temperatura en la eliminación de fosfato, (d) los aniones competitivos en la adsorción y (e) la desorción ^{2c, 20b}.

Como resultado, las captaciones de fosfato se calculan a partir de las disminuciones en la concentración de fosfato con referencia a los de las concentraciones iniciales en solución. Generalmente se considera que el pH es un parámetro importante que controla la adsorción en la interfase agua-adsorbentes. También se conoce que el porcentaje de adsorción aumenta al aumentar la cantidad de adsorbente, pero la capacidad de carga disminuye. Esto está en conformidad con el hecho de que los sitios de la superficie del sistema de óxido son de naturaleza heterogénea ^{16c, 20b}.

Finalmente se puede añadir que existen variedad de hidrotalcitas con distintos cationes M^{2+} y M^{3+} , tales como: Mg-Al, Zn-Al, Ni-Al, Co-Al, Mg-Fe, Zn-Fe, Ni-Fe and Co-Fe: y en cada una de estas formas se observa un cambio en la relación molar. Es así que al estudiar la capacidad de recuperación de fosfato mediante las hidrotalcitas calcinadas, se encontró que la hidrotalcita de Mg-Al es el adsorbente más eficaz, según se puede apreciar en la Figura 3 ^{20b, c}. Cabe señalar que, todos los experimentos realizados para los estudios de adsorción antes mencionados; se realizaron en un agitador magnético durante un tiempo de contacto predeterminado, a 1 atmósfera de presión y temperatura de 30°C.

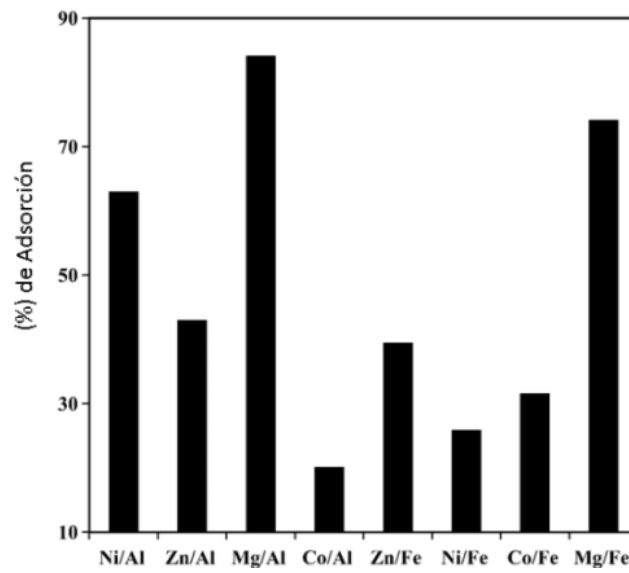


Figura 3. Efecto de la composición de las hidrotalcitas en la adsorción de fosfato.

Fuente: J. Das, B.S. Patra, N. Baliarsingh, K.M. Parida.

CAPÍTULO II- MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Preparación de HDLs.

La hidrotalcita tipo Mg/Al-NO₃ se sintetizó siguiendo el método de co-precipitación bajo atmósfera ambiente. La cual consiste en añadir 200 ml de solución acuosa de Mg(NO₃)₂·6H₂O (0.41 M) y Al(NO₃)₃·9H₂O (0.21 M) en agua destilada, gota a gota, a una velocidad de 2 ml·min⁻¹ y a temperatura ambiente (25°C), en un vaso de precipitación. Al mismo tiempo, se añade el volumen apropiado de NaOH (2M) a una velocidad controlada para mantener el pH cerca de 10; para esto se ha usado un pH metro digital marca OAKTON, modelo PH-700. En esta etapa, después de la precipitación completa, se forma un gel de color blanco. En adelante, este gel se somete a un proceso de envejecimiento a temperatura ambiente durante 24 h. A continuación, el precipitado obtenido se lava repetidamente con agua destilada (6L) a temperatura ambiente; para ello se realiza una filtración a vacío; y finalmente se seca en una mufla a 80°C, durante 12 h. aproximadamente ^{20b, 21-22, 25}.

2.2 Análisis Químicos.

Para la determinación de las concentraciones de fosfatos, cloruros y bicarbonatos, se utilizaron las técnicas descritas en la *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. Es así que, la concentración de ion fosfato en la forma PO₄³⁻, se midió según la técnica 4500 P C. (Anexo A), la cual se basa en el método colorimétrico del ácido vanadomolibdofosfórico, que se realiza a una longitud de onda de 470 nm para concentraciones comprendidas entre 4 – 20 mg/L de fosfato. Del mismo modo, para determinar la concentración de cloruros en forma de mg Cl⁻/L, se empleó la técnica 4500-Cl⁻ B (Anexo D); la cual se efectúa por medio del método argentométrico; en la misma se realiza una titulación, utilizando cromato de potasio como indicador y nitrato de plata como solución titulante. Adicionalmente, se aplica la técnica 2320 (Anexo E), para establecer la concentración de bicarbonatos a manera de mg HCO₃⁻/L, mediante el método de titulación, de esta manera se usa una solución de verde de bromocresol como indicador, y ácido clorhídrico o ácido sulfúrico como solución valorante.

Por otro lado, para determinar las concentraciones de nitratos y sulfatos, se usaron técnicas para análisis de aguas desarrolladas por GT lab. De tal manera que, para establecer la concentración de ion nitrato, se usó el método colorimétrico cuantitativo (Anexo B); este se basa en la reacción del anión nitrato con salicilato de sodio en medio alcalino con formación de paranitrosalicilato de sodio de color amarillento, cuya intensidad de color medida

fotométricamente a 405 nm es proporcional a la concentración de nitratos presente en la muestra de agua. Análogamente, se establece la concentración de sulfatos en agua mediante el método turbidimétrico cuantitativo (Anexo C); mismo que sostiene que en medio ácido, los sulfatos en presencia del Cloruro de Bario forman un precipitado que, estabilizado en suspensión, puede cuantificarse fotométricamente a 580 nm. Cabe señalar que para la ejecución de las técnicas antes mencionadas; las muestras se filtraron a través de un filtro de membrana de acetato de celulosa de 0.45 micras. Del mismo modo, se hizo uso de un espectrofotómetro ultravioleta/visible (UV/vis) marca Jenway modelo 7305 (200 nm – 1200 nm).

2.3 Optimización de condiciones de operación.

Previo a la optimización de las condiciones de operación, se probaron tres niveles de pH: ácido, neutral y básico (3, 6 y 10) y tres diferentes cantidades de material adsorbente (100, 150 y 250 mg) en 250ml de solución fosfato a una concentración inicial de 100 mg-P/L. Se ha considerado también una temperatura aproximada de 25°C. Esto, tomando en cuenta que este proceso de absorción se realiza para la ciudad de Loja, en donde la temperatura se mantiene sin variaciones significativas. En efecto, se evalúa el resultado que produce la variación de pH y cantidad de material adsorbente en la capacidad de recuperación de fosfatos (Q_e); los resultados se muestra en la Tabla 2.

En consecuencia, usando como criterio de selección la capacidad de recuperación de fosfatos; se eligen los valores más óptimos para establecer un diseño experimental factorial 2^2 y poder definir condiciones de trabajo adecuadas. Esto, se presenta en la Tabla 3.

Se debe agregar que para cada experimento se prepararon soluciones de fosfato a 100 mg-P/L, disolviendo $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en agua destilada, para simular agua residual. Mientras tanto, en un agitador rotatorio mecánico marca Selecta; las muestras son sometidas durante 8 h a una agitación vigorosa continua, temperatura ambiente (aproximadamente 25°C) y pH establecido. El pH se determina por medio de un potenciómetro, marca OAKTON modelo PH-700. De esta manera, se evaluó la concentración de fosfatos al inicio, durante y al final en las soluciones que están en contacto directo con una cantidad fija de hidrotalcita. De la misma manera, cada una de las pruebas experimentales se ha realizado por triplicado.

Tabla 2. Resultados de los experimentos previos a la optimización de condiciones de trabajo.

Repeticiones	pH	W (mg)	Qe (mg-P/g)	Desviación Estándar
R1-1A	6	100	46.95	3.11
R1-2A	6	100	51.85	
R1-3A	6	100	52.73	
R1-1B	6	150	51.48	2.96
R1-2B	6	150	56.78	
R1-3B	6	150	51.85	
R2-1C	10	100	29.63	3.02
R2-2C	10	100	24.08	
R2-3C	10	100	28.90	
R2-1D	10	150	33.33	3.56
R2-2D	10	150	27.17	
R2-3D	10	150	27.17	
R3-1E	3	100	62.96	0
R3-2E	3	100	62.96	
R3-1F	3	250	67.41	0
R3-2F	3	250	67.41	
R4-1F	6	250	47.41	0
R4-2F	6	250	47.41	
R5-1G	10	250	24.44	0
R5-2G	10	250	24.44	

Fuente: Autora.

Tabla 3. Diseño experimental factorial 2² para la optimización de las condiciones de trabajo.

FACTOR	NIVEL (Bajo)	NIVEL (Alto)
pH	3	6
Cantidad de Material adsorbente (mg/250ml)	100	150

Fuente: Autora.

2.4 Estudios de Adsorción en Equilibrio.

En 250 mL de solución de ion fosfato con concentraciones de: 10, 20, 50, 100, 200, 500, 1000, 2000 and 5000 mg/L, se agrega 150 mg de hidrotalcita de Mg/Al laminar. Realizando una agitación continua a pH controlado durante 4 h y temperatura ambiente (aproximadamente 25°C); se controla la concentración de fosfatos en las soluciones que están en contacto directo con la hidrotalcita, al inicio y al final del experimento. De manera que el cálculo de la capacidad de adsorción de fosfato de equilibrio, se realiza acorde a la Ecuación 1 ²⁶.

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m_s} \quad \text{Ecuación 1}$$

Dónde:

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

C₀: concentración inicial de la solución fosfato (mg/L)

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

V: volumen de la solución fosfato (L)

m_s: masa del adsorbente (g)

Las isothermas de adsorción de equilibrio son de fundamental importancia en el estudio de los sistemas de adsorción ya que indican cómo las especies aniónicas se distribuyen en el medio y la fase líquida con el incremento de concentración de aniones en el medio adsorbente, hasta llegar a un punto de equilibrio dinámico^{2c}. Así los modelos de Langmuir y Freundlich sirven para describir los datos experimentales de adsorción.

1. La isoterma de Langmuir asume que la superficie del adsorbente posee una homogeneidad y uniformidad tal que todos los centros son equivalentes (rara vez se encuentra en la práctica), por tanto adsorción se lleva a cabo sólo en sitios específicos localizados en la superficie; esto significa que cada sitio puede acomodar una y sólo una molécula o átomo en el proceso de adsorción, mismo que se lleva a cabo como adsorción monocapa (adsorción química). De tal modo que no hay interacción entre las moléculas vecinas adsorbidas. La isoterma de adsorción Langmuir puede obtenerse a partir de la Ecuación 2 ²⁷.

$$Q_e = \frac{K_L Q_m C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Ecuación 2}$$

Dónde:

Q_m: máxima capacidad de adsorción de fosfato del adsorbente (mg/g)

K_L: constante de adsorción Langmuir (L/mg)

La forma lineal de la isoterma de Langmuir se describe en la siguiente Ecuación 3:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_m} + \frac{1}{K_L Q_m} \quad \text{Ecuación 3}$$

La isoterma de parámetros K_L y Q_m puede ser ajustada por un análisis de regresión lineal de (C_e/Q_e) como función de C_e.

2. La ecuación de isoterma de adsorción de Freundlich es un caso especial que implica heterogeneidad de los sitios de adsorción y por tanto energías superficiales heterogéneas en la adsorción, no se permite un límite en la capacidad de adsorción y puede hacer frente a ambas superficies homogéneas y heterogéneas, y tanto la adsorción física y química^{27a, 28}. Este es un caso especial en el que la energía en la ecuación de Langmuir varía como una función estrictamente de la cobertura de superficie, debido a la variación de la adsorción²³.

La isoterma de adsorción de Freundlich se puede obtener a partir de la Ecuación 4.

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{Ecuación 4}$$

Dónde:

K_F: constante de adsorción de Freundlich (mg·g⁻¹)(g·L)^{-1/n}

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

La forma lineal de la isoterma de Freundlich se describe en la siguiente Ecuación 5

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad \text{Ecuación 5}$$

La isoterma de parámetros de K_F y n, pueden ser ajustados desde un análisis de regresión lineal de lnQ_e como función de lnC_e.

2.5 Estudio de Aniones Competidores.

Se estudió el efecto de los aniones que compiten en la recuperación de fosfato en modo batch. Para ello, se emplearon las mismas condiciones experimentales descritas en el apartado sobre estudios de adsorción en equilibrio. El efecto de los iones cloruro, bicarbonato, sulfato y nitrato fueron evaluados de forma individual. Del mismo modo, se evaluó el efecto de todos los iones en un agua residual sintética; en consecuencia, se consideró concentraciones iguales de aniones competidores con respecto a la solución fosfato; tal como se muestra en la Tabla 4. Las

soluciones de aniones competidores se preparan a partir de sales de NaCl, NaHCO₃, Na₂SO₄ y NaNO₃, respectivamente.

Tabla 4. Composición de las soluciones para experimentos de iones competidores.

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

Fuente: Autora.

2.6 Estudios Cinéticos.

Se llevaron a cabo estudios cinéticos del proceso por lotes para la hidrotalcita de Mg/Al laminar. Para esto, se realizaron dos experimentos usando 250 mL de solución fosfato a concentración de 100 mg-P/L y se varió la cantidad de adsorbente entre 150 y 300 mg. De tal manera, los experimentos se efectuaron en un vaso de precipitación, bajo agitación vigorosa manteniendo condiciones de temperatura ambiente (aproximadamente 25°C) y pH = 3, mediante la adición de HCl 0.1N. Además se recolectaron periódicamente muestras de 5 ml para determinar la concentración de fosfatos.

Para determinar el proceso cinético de adsorción de fosfato, se consideraron modelos típicos de reacción de adsorción: pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden y ecuaciones Elovich.

1. El modelo de Pseudo-primer orden propuesto por Langergén; se basa en la suposición de que a cada molécula del adsorbato se le asigna un sitio de adsorción del material adsorbente²⁹; en este modelo, el porcentaje de adsorción es proporcional a la concentración de adsorbato y se utiliza para describir una sencilla adsorción física en la superficie adsorbente; cuya expresión matemática se muestra en la Ecuación 6³⁰.

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_1(Q_e - Q_t) \quad \text{Ecuación 6}$$

La integración de esta ecuación con las condiciones $Q_t = 0$ en $t = 0$; Q_t en tiempo = t , resulta la siguiente Ecuación 7.

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t \quad \text{Ecuación 7}$$

Dónde:

Q_t : capacidad de adsorción sobre el adsorbente en el tiempo t (mg/g)

K_1 : velocidad constante de pseudo primer orden (1/h)

Los parámetros Q_e y K_1 , pueden ser ajustados desde un análisis de regresión lineal de $\ln(Q_e - Q_t)$ como función del t .

- El modelo de Pseudo-segundo orden, basado en la capacidad de adsorción en equilibrio, supone que el adsorbato se adsorbe en dos sitios activos del adsorbente³¹. Por tanto, en este modelo el paso limitante de la velocidad es la adsorción superficial que implica quimisorción, donde la eliminación del adsorbato desde la solución se debe a interacciones físico-químicas entre las dos fases; como se muestra en la Ecuación 8³².

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_2(Q_e - Q_t)^2 \quad \text{Ecuación 8}$$

La integración de esta ecuación con las condiciones $Q_t = 0$ en $t = 0$; Q_t en tiempo = t , resulta la siguiente Ecuación 9.

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} \quad \text{Ecuación 9}$$

Donde K_2 es la constante de velocidad de pseudo segundo orden (g/(mg·h)). Los parámetros Q_e y K_2 , pueden ser ajustados desde un análisis de regresión lineal de (t/Q_t) como función del t .

- El modelo Elovich describe el proceso de adsorción como un grupo de mecanismos de reacción como la difusión en la masa de disolución, la difusión superficial y superficies catalíticas activadas, en forma de la Ecuación 10³³.

$$Q_t = a + b \ln t \quad \text{Ecuación 10}$$

Dónde a , b son los parámetros de la ecuación de velocidad de Elovich. Estos parámetros pueden ser obtenidos a partir del análisis de regresión lineal de (Q_t) como función de $\ln(t)$.

También se considera un modelo típico de difusión de adsorción. La ecuación de difusión entre partículas, desde un punto de vista molecular se usa para describir el mecanismo cinético de los adsorbentes.

4. El modelo de difusión entre partículas es la ecuación de Weber-Morris, en la que el consumo varía casi proporcionalmente con $t^{1/2}$ en lugar de con el tiempo de contacto ³⁴. Supone que el mecanismo de difusión intraparticular en el interior de los poros del material adsorbente está basada en el transporte de soluto a través de la estructura interna de los poros de adsorbente y la difusión propiamente dicha en el sólido, lo que conlleva a que el adsorbente posea una estructura porosa homogénea. El modelo de difusión intraparticular describe los procesos de adsorción; en donde, el porcentaje de adsorción depende de la velocidad a la que se difunde el adsorbato hacia el adsorbente.

La siguiente Ecuación 11 muestra este modelo cinético:

$$Q_t = K_i t^{1/2} \quad \text{Ecuación 11}$$

Aquí K_i es la constante de velocidad de difusión entre partículas. Este parámetro se puede obtener a partir del análisis de regresión lineal de (Q_t) como función de $t^{1/2}$.

2.7 Estudios de Desorción.

Para estudios de desorción, se ha utilizado 300 mg de hidrotalcita Mg/Al cargada de fosfatos a través de 500 ml de solución con una concentración de 100 mg-P/L, siguiendo el protocolo descrito en el apartado de estudios de adsorción. La hidrotalcita cargada se separó de la mezcla por filtración usando papel filtro (Qualitative 101) y se lavó con agua desionizada para eliminar los fosfatos no adsorbidos. Varias muestras fueron preparadas de forma similar y se mezclaron con 500 ml de agua destilada a diferentes valores de pH (3-12). El ajuste del pH se realizó con HCl diluido y / o soluciones de NaOH (1 N) y se agitó durante 24 h. La cantidad de fosfato desorbido se determinó mediante el análisis de la concentración de fosfato en la solución. Todos los experimentos se llevaron a cabo por duplicado.

Finalmente, la tasa de desorción (% Des) se calculó acorde a la Ecuación 12:

$$\% \text{ Des} = \frac{C_{des} \times V}{Q_{ad}} \times 100 \quad \text{Ecuación 12}$$

Dónde:

C_{des} = es la cantidad de fosfato desorbido (mg-P/L)

V = Volumen (L)

Q_{ad} = es la capacidad de adsorción inicial de fosfato (mg-P/g)

CAPÍTULO III- RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1 Optimización de condiciones de operación.

Con una concentración inicial de 100 mg-P/L y a temperatura ambiente (aproximadamente 25°C); se estudió el efecto de los factores: cantidad de material adsorbente (W) y pH, sobre la capacidad de recuperación de fosfatos (Qe). De modo que, las captaciones de fosfato se calcularon a partir de las disminuciones en la concentración de fósforo con referencia a las concentraciones iniciales en solución. En consecuencia, aplicando la ecuación 1 se determinó Qe para cada experimento. Por lo cual los resultados de las pruebas acorde al diseño experimental planteado, se resumen en la Tabla 5.

Tabla 5. Resultados de los experimentos para la optimización de condiciones de trabajo.

Repeticiones	pH	W (mg)	Qe (mg-P/g)	Desviación Estándar
R1-1A	3	100	62.96	1.07
R1-2A	3	100	62.96	
R1-3A	3	100	61.11	
R1-1B	3	150	70.37	072
R1-2B	3	150	71.60	
R1-3B	3	150	71.62	
R2-1C	6	100	51.85	4.55
R2-2C	6	100	52.73	
R2-3C	6	100	44.45	
R2-1D	6	150	48.15	4.33
R2-2D	6	150	56.78	
R2-3D	6	150	51.85	

Fuente: Autora.

Se realizó un análisis estadístico de los resultados del diseño experimental factorial mediante el software MINITAB14, utilizando el método de análisis de varianza ANOVA; así pues los resultados obtenidos se dan a conocer a continuación.

Primeramente, con objeto de determinar qué efectos son poco significativos sobre la variable de respuesta; se tienen en cuenta todos los efectos simples e interacciones posibles. Es así que, en la Figura 4 se puede apreciar como los efectos más significativos se alejan de la recta representada, mientras que los menos significativos se sitúan sobre ella. Por lo tanto, existen dos efectos significativos: A y B. Es decir, que la capacidad de adsorción de fosfatos

depende del pH y cantidad de material adsorbente; con lo cual la interacción AB (pH-cantidad de adsorbente) no es significativa dentro del proceso.

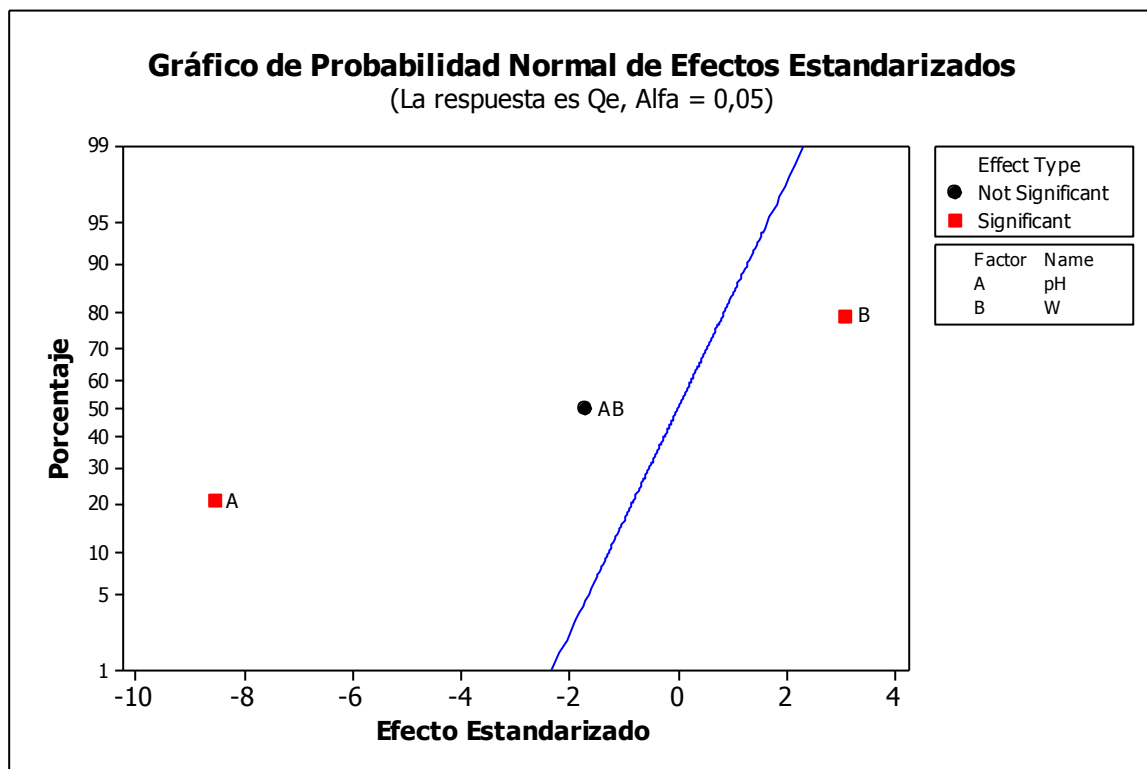


Figura 4. Probabilística Normal de Efectos pH-Cantidad de adsorbente.

Fuente: Análisis ANOVA, programa MINITAB14.

Una vez detectados los efectos más significativos se elimina el resto. Es así que, para constatar lo que se ha deducido de los gráficos, en estas condiciones se realiza un análisis con los resultados que genera el ANOVA para nuestro diseño factorial 2^2 y que se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6. Análisis de Varianza ANOVA para pH-Cantidad de material adsorbente.

Fuente	GL	SC. Sec.	SC. Ajust.	MC. Ajust.	F	P
Efecto Principal	2	847.18	847.18	423.59	41.24	0.000
2-Vías de Interacción	1	29.48	29.48	29.48	2.87	0.129
Error Residual	8	82.16	82.16	10.27		
Error Puro	8	82.16	82.16	10.27		
Total	11	958.82				

Fuente: Análisis ANOVA, programa MINITAB14.

A partir de estos resultados, se procede a realizar la comparación de los valores de Fisher calculado (F_c) y Fisher de tablas (F) mostrado en el Anexo F, utilizando un nivel de significancia de $\alpha = 0.05$. Cabe señalar que si el $F_c > F$ se procede a rechazar la hipótesis nula que se está evaluando. Considerando que según la Figura 4, tanto el pH como la cantidad de adsorbente son los efectos principales que influyen sobre la variable de respuesta; es necesario analizar en conjunto estas 2 hipótesis nulas. Es así que, estas hipótesis dicen que:

Ho: El pH no influye en la capacidad de recuperación de fosfatos en equilibrio de la hidrotalcita de Mg/Al.

Ho: La cantidad de hidrotalcita de Mg/Al no interviene en la capacidad de recuperación de fosfatos en equilibrio

Conociendo que: el Fisher de tablas se obtiene con la siguiente formula $F_{\alpha-1, ab (n-1)}$.

Tenemos que:

$$F_c = 41.24 > F_{2, 8; 0,05}$$

$$F_c = 41.24 > F = 4.459$$

Por ende al ser Fisher calculado mayor al Fisher obtenido en tablas, la hipótesis se rechaza, concluyendo que tanto pH como la cantidad de material adsorbente influyen en la capacidad de recuperación de fosfatos en equilibrio de la hidrotalcita de Mg/Al. De esta manera, se aceptan las hipótesis alternativas correspondientes.

Asimismo, se da paso a evaluar la tercera hipótesis nula:

Ho: La interacción del pH y cantidad de hidrotalcita no influyen en la capacidad de recuperación de fosfatos en equilibrio.

Entonces:

$$F_c = 2.87 > F_{1, 8; 0,05}$$

$$F_c = 2.87 < F = 5.318$$

Por lo cual según los resultados de la tabla 6, la hipótesis se acepta, es decir que la interacción del pH y la cantidad de hidrotalcita, no influyen en la capacidad de recuperación de fosfatos en equilibrio. Por tanto, se rechaza la hipótesis alternativa. Lo cual se puede corroborar en las Figura 4.

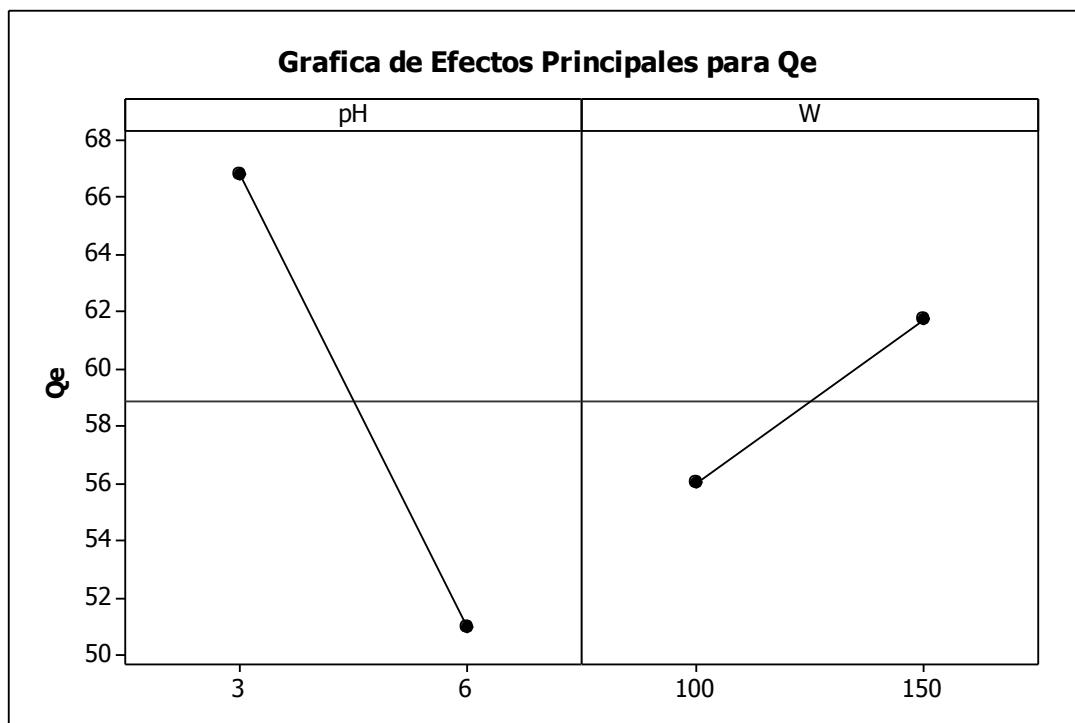


Figura 5. Efecto Principal pH/Cantidad de hidrotalcita (W).

Fuente: Análisis ANOVA, programa MINITAB14.

De la gráfica de efectos principales (Figura 5), se puede concluir que si bien el pH y la cantidad de material adsorbente son variables que influyen en el proceso de recuperación de fósforo; el pH es la variable más importante de la cual depende el proceso, ya que al intercalar los valores de pH se evidencia una diferencia más significativa sobre la capacidad de adsorción de fosfatos (Q_e).

Finalmente la Figura 6, revela que la capacidad de adsorción (Q_e) de la hidrotalcita disminuye con un aumento de pH y alcanza un valor de Q_e máximo de 71.1967 mg – P/g adsorbente para pH = 3 y cantidad de material de 150 mg. Así, de esta manera se han determinado las condiciones óptimas de operación.

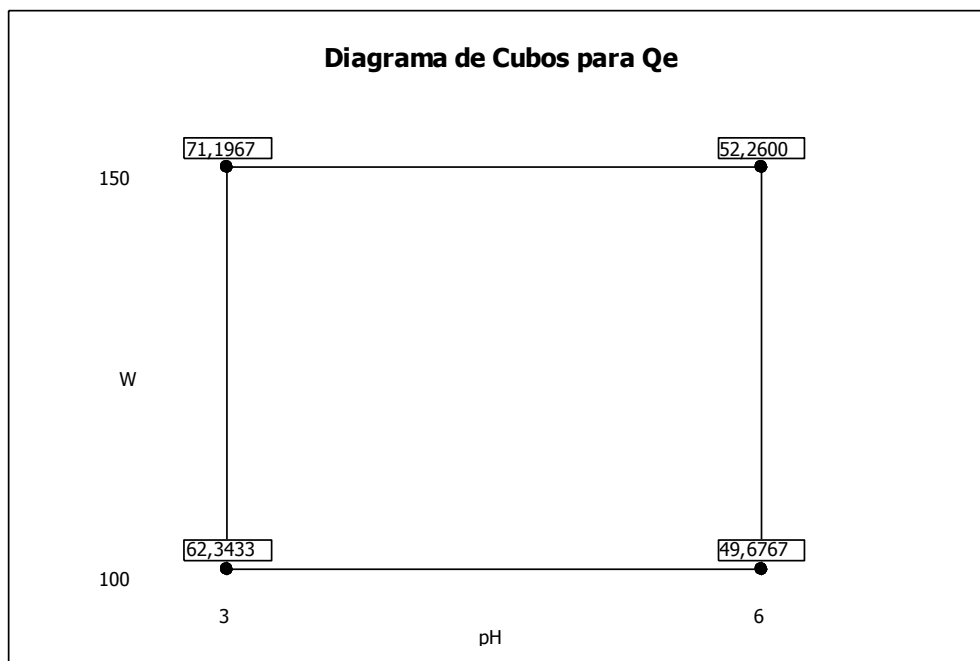


Figura 6. Capacidad de Recuperación de Fosfatos en equilibrio (Q_e).

Fuente: Análisis ANOVA, programa MINITAB14.

3.2 Estudios de Adsorción en Equilibrio

Para los estudios de adsorción en equilibrio se mantuvo un pH controlado de 3. Con el fin de describir el proceso de adsorción de fosfato sobre la hidrotalcita Mg/Al; los datos experimentales de los estudios de adsorción en equilibrio se modelaron con las ecuaciones isotermas de Langmuir y Freundlich. Simultáneamente, comparando los coeficientes de determinación (R^2) mencionados en la Tabla 7, se puede concluir que el proceso de adsorción de fosfato se ajusta con el modelo de Freundlich con un $R^2 = 0.94$.

Tabla 7: Parámetros de Isotermas de Adsorción (Constantes de Langmuir y Freundlich).

Material adsorbente	Langmuir			Freundlich		
	Q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	n	K_F	R^2
HDL	400	2.09E-03	0.62	1.94	6.30	0.94

Fuente: Autora.

Las isotermas de adsorción para fosfatos sobre hidrotalcita Mg/Al se presentan en las Figuras 7 y 8.

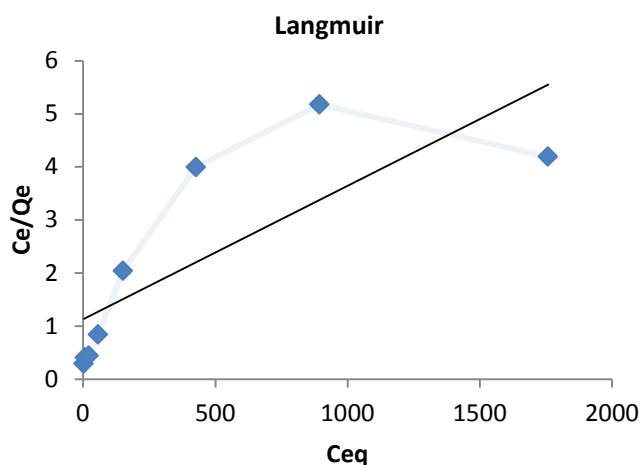


Figura 7. Diagrama de Langmuir para adsorción de fosfato sobre la hidrotalcita Mg/Al.

Fuente: Autora.

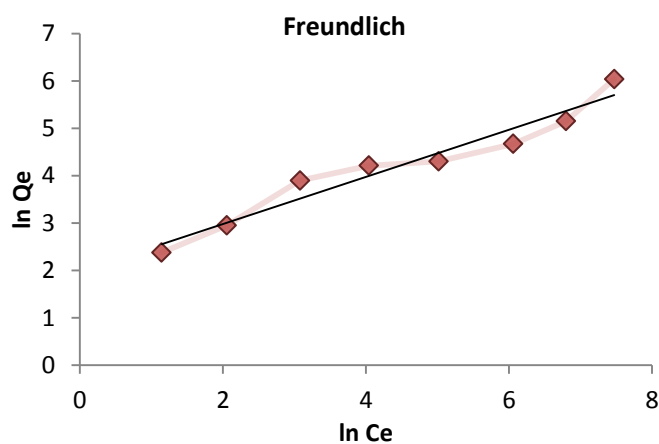


Figura 8. Diagrama de Freundlich para adsorción de fosfato sobre la hidrotalcita Mg/Al.

Fuente: Autora.

Ahora bien, considerando el efecto de pH como una condición importante sobre el proceso de adsorción, es necesario añadir que: existe un rango del mismo al cual un sólido no tiene carga superficial neta; este es conocido como pH de punto de carga cero (pH_{PZC}). De esta manera, se ha registrado valores de pH_{PZC} entre 12-12.5 para hidrotalcitas Mg/Al³⁵. En consecuencia, la importancia de conocer este parámetro radica en que la superficie de las hidrotalcitas está cargada negativamente cuando el $pH > pH_{PZC}$; por lo tanto en el rango de pH

más alto, los aniones serán repelidos por la superficie de las hidrotalcitas. En cambio, para $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$, la superficie de la hidrotalcita está cargada positivamente, lo que favorece la adsorción de los aniones²². Sin embargo, cuando en la solución el pH se reduce muy por debajo del pH_{PZC} ; es decir a $\text{pH} < 6$, la estructura de la hidrotalcita se disuelve y cantidades de iones de Mg^{2+} y Al^{3+} de la estructura son liberados en la solución^{20b}. La presencia de Mg y Al en la solución fue confirmada por espectrometría de absorción atómica (Anexo G); los resultados se presentan en la Tabla 8.

Tabla 8. Contenido de Mg y Al en la solución final del proceso de adsorción.

Elementos	Concentración (mg/L)
Mg	3.895
Al	27.05

Fuente: Autora.

En consecuencia, este fenómeno refuerza la idea de una fisisorción combinada con quimisorción en superficies heterogéneas, según el ajuste al modelo de Freundlich^{27a}. De tal modo, se puede decir que la adsorción es un efecto combinado de intercambio anionico, además de interacciones químicas y electrostáticas entre la superficie adsorbente con el anión fosfato; lo que sugiere que una reacción de precipitación contribuye a la adsorción de fosfato^{2c}. Por lo tanto, se puede añadir que el proceso de adsorción del mismo se produce en tres etapas: (a) el fosfato presente en la solución se une con la superficie de la hidrotalcita por medio de fuerzas electrostáticas, (b) se produce un intercambio anionico entre el fosfato presente en la solución y nitrato en el espacio interlaminar de la hidrotalcita; (c) el fosfato de la solución actúa como un sitio de adsorción para los iones Mg^{2+} y Al^{3+} disueltos en la solución formando un precipitado de fosfato de magnesio o aluminio^{22, 36}. Análogamente, los iones magnesio y aluminio disueltos también pueden reaccionar con los hidroxilos de la solución, formando hidróxido de magnesio o aluminio que posteriormente precipita con el fosfato de la solución³⁷. Enseguida, cabe señalar que el fosfato de aluminio se disuelve en soluciones diluidas de ácidos minerales, por tanto a pH ácidos la presencia de cationes hidrogeno desplaza el equilibrio de la reacción hacia los reactantes; lo que implica la disolución del precipitado³⁸. Simultáneamente, el hidróxido de aluminio es soluble en presencia de ácidos y bases fuertes, por ejemplo: ácido clorhídrico. Asimismo, el mecanismo de reacción para la precipitación de fosfatos con hidróxido

de aluminio es muy complejo, ya que esta precipitación ocurre solo a pH cercanos a la neutralidad³⁹.

Como resultado, podemos añadir que la adsorción de fosfato aumenta con el aumento de la concentración de iones Mg^{2+} en la solución acuosa formando un precipitado. Esto se puede verificar en la concentración final de Mg y Al en la solución (Tabla 8); ya que, el magnesio está presente en relación 2:1 en la estructura de la hidrotalcita y la concentración del mismo en la solución acuosa final es mucho menor con respecto al Al.

3.3 Estudio de Aniones Competidores

Las aguas residuales que contienen fosfatos, generalmente están compuestas también de muchos iones; tales como: NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- y HCO_3^- . Por otro lado, tomando en cuenta la gran superficie y alta capacidad de intercambio de aniones de las hidrotalcitas; además de su espacio interlaminar flexible y accesible a diversas especies aniónicas; se puede decir que estos aniones presentes en el agua residual compiten con iones de fosfato para ser intercalado en el espacio interlaminar. Por consiguiente, para evaluar el efecto de aniones competidores en la adsorción de fosfatos se consideró concentraciones iguales de aniones competidores con respecto a la solución fosfato (50 mg/L).

A continuación, la Tabla 9 nos muestra los resultados sobre el porcentaje de adsorción de fosfato en presencia de otros aniones; deduciéndose así que, la adsorción de fosfato disminuye en el orden $NO_3^- > HCO_3^- > Cl^- > SO_4^{2-}$. En general, podría concluirse que los aniones de valencia superior; tal como el sulfato, tienen un efecto de interferencia más significativa que los aniones monovalentes en la adsorción de oxianiones por las hidrotalcitas^{20b, 22}.

Tabla 9. Efectos de la adición equimolar de diferentes aniones sobre la adsorción de fosfato.

Aniones	Adsorción de Fosfato (%)
PO₄³⁻ solo	45.56
PO ₄ ³⁻ + NO ₃ ⁻	64.63
PO ₄ ³⁻ + HCO ₃ ⁻	54.16
PO ₄ ³⁻ + Cl ⁻	46.40
PO ₄ ³⁻ + SO ₄ ²⁻	43.06
PO ₄ ³⁻ + Iones	53.35

Fuente: Autora.

Asimismo, los resultados de la Tabla 9 muestran que el porcentaje de adsorción de fosfato sobre hidrotalcita Mg/Al aumenta en presencia de iones nitrato y bicarbonato principalmente. Es así que, estudios realizados por P. Koilraj y S. Kannan en adsorción de fosfato sobre hidrotalcitas de Zn/Al/Zr; también mostraron un aumento de la captación de fosfato en presencia de otros aniones debido a un aumento de la fuerza iónica del medio²⁴.

Así pues, la fuerza iónica de una disolución, es una función de la concentración molar y de la carga de todas las especies iones presentes en el medio⁴⁰; por tanto las fuerzas iónicas son aditivas, según se muestra en la Ecuación 13.

$$Ic = \frac{1}{2} \sum_{B=1}^n C_B Z_B^2 \quad \text{Ecuación 13}$$

Donde C_B es la concentración molar de iones, Z_B es la carga de cada ion, y el sumatorio se refiere a cada una de las especies iónicas presentes en el medio.

Es así que, cuando una solución contiene dos o más solutos electrolitos fuertes, la fuerza iónica total de la solución es la suma de las fuerzas iónicas de los solutos presentes. De modo que, cuanto mayor sea la fuerza iónica estas influencias se manifiestan en una serie de interacciones electrostáticas, como fuerzas de atracción entre iones con cargas opuestas⁴¹.

Esto significa que en el proceso de adsorción de fosfato en presencia de otros aniones, existe una mayor fuerza iónica y como consecuencia mayor atracción entre cationes de Mg²⁺, Al³⁺ con respecto a estos aniones presentes en el medio. Por tanto, considerando que a pH = 3, la estructura de la hidrotalcita se disuelve; los cationes de la estructura de la misma y los

aniones presentes en la solución, son más propensos a "unirse" para formar precipitados que favorecen a la adsorción de fosfatos.

Finalmente, cuando analizamos el efecto sobre el porcentaje de adsorción de fósforo en presencia de todos los iones antes mencionados (Tabla 9), podemos deducir que a pesar de la interferencia producida por el ion sulfato; el porcentaje de adsorción de fósforo no disminuye significativamente. En definitiva, debido a la presencia de iones nitrato y bicarbonato principalmente, la fuerza iónica del medio aumenta; produciéndose así un efecto intermedio al unirse todos los iones, lo que favorece la absorción del mismo.

3.4 Estudios Cinéticos.

El proceso cinético fue controlado durante 4 h, los estudios revelaron que inicialmente la adsorción es bastante rápida y luego aumenta lentamente hasta que alcanza el equilibrio. Los resultados obtenidos del porcentaje de adsorción de fosfato como una función del tiempo se muestran en la Figura 9. Simultáneamente en la Tabla 10 se muestra el efecto de la cantidad de material absorbente sobre el porcentaje de adsorción y capacidad de recuperación de fosfatos después de 4h.

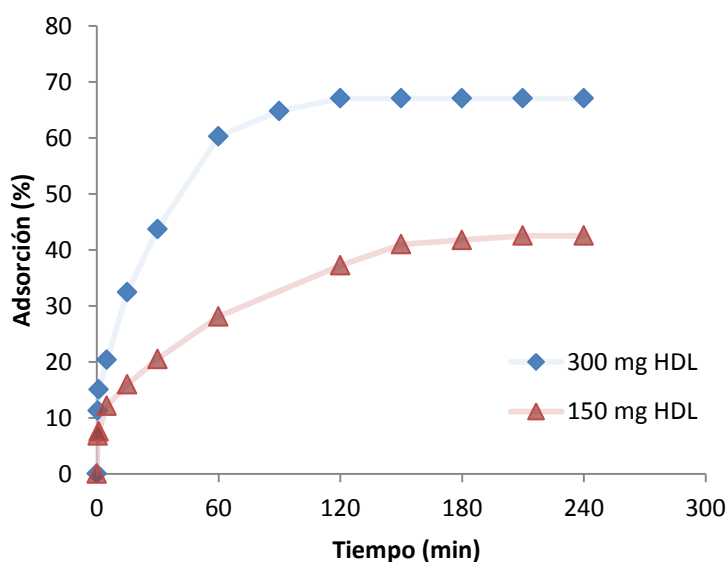


Figura 9. Efecto del tiempo y cantidad de adsorbente en la adsorción de fosfato sobre hidrotalcita Mg/Al.

Fuente: Autora.

Tabla 10. Efecto de la cantidad de adsorbente sobre Q_e y porcentaje de Adsorción después de 4h.

Cantidad de material Adsorbente	Adsorción (%)	Q_e (mg-P/g de adsorbente)
300 mg/250 ml	67.07	54.94
150 mg/250 ml	42.52	69.14

Fuente: Autora.

Con respecto a la Figura 9, podemos concluir que estas curvas muestran claramente que el tiempo requerido para alcanzar el equilibrio depende de la cantidad inicial de hidrotalcita Mg/Al. Para el valor más alto (300 mg), la adsorción aumentó significativamente en tiempos de contacto cortos y se redujo gradualmente a medida que alcanzó el equilibrio en 2 h. Por el contrario para el valor más pequeño (150 mg), la adsorción aumenta en tiempos de contacto más largos y después de una fase lenta, se alcanza el equilibrio en 3.5 h.

Por otro lado, según los resultados presentados en la Tabla 10, sabemos que el porcentaje de adsorción aumenta con el incremento de cantidad de adsorbente de 150 a 300 mg; pero la capacidad de adsorción de fosfatos (Q_e) disminuye. El aumento en el porcentaje de adsorción se debe a la cantidad de sitios de adsorción presentes en la superficie, que han sido añadidos por el aumento de la cantidad de adsorbente²⁴. Sin embargo, la disminución en la capacidad de adsorción de fosfatos se explica mediante el modelo de superficies con sitios heterogéneos^{42 2c, 20d}.

A su vez, con el propósito de determinar las constantes de velocidad de adsorción y para descubrir información acerca de los mecanismos de adsorción del proceso, se utilizaron ecuaciones cinéticas de Pseudo-primer-orden, Pseudo-segundo-orden, Elovich y Difusión Intraparticular. Conviene recalcar que aunque el tiempo requerido para alcanzar el equilibrio de la reacción se modifica según la cantidad de material adsorbente utilizado, el mecanismo cinético que determina la reacción, sigue siendo el mismo.

Mientras tanto, los datos experimentales se ajustaron a la forma lineal de cada modelo, por medio de las intersecciones mostradas en los diagramas presentadas en la Figura 10; en donde los modelos se evaluaron mediante el cálculo del coeficiente de determinación (R^2), cuyo valor nos indica el modelo más adecuado para describir la cinética de adsorción de fosfato en la hidrotalcita Mg/Al. Asimismo, los valores de las constantes de velocidad y parámetros cinéticos,

fueron calculados a partir de la pendiente de la gráfica lineal. En la Tabla 11 se pueden observar las constantes de velocidad, parámetros cinéticos y el coeficiente de determinación (R^2).

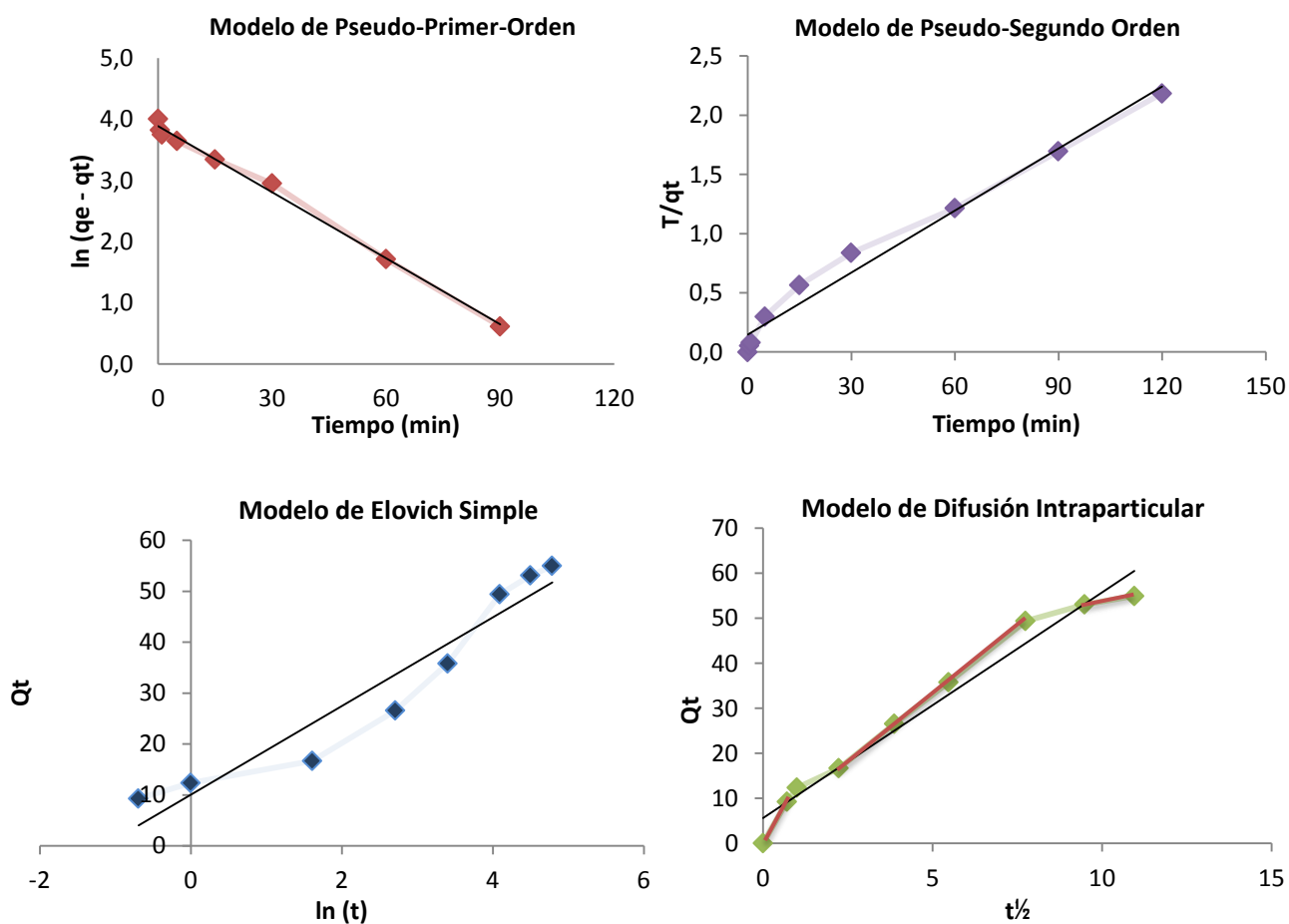


Figura 10. Ajuste de datos para los modelos de Pseudo-primer-orden, Pseudo-segundo-orden, Elovich y Difusión Intraparticular.

Fuente: Autora.

Tabla 11. Parámetros de modelos cinéticos para la adsorción de fosfato sobre la hidrotalcita Mg/Al.

Modelos cinéticos															
Mineral	Qe Exp. (mg/g)	Pseudo-primer orden			Pseudo-segundo orden			Modelo Elovich				Difusión intraparticular			
		Qe (mg/g)	K ₁ (1/min)	R ²	Qe (mg/g)	K ₂ (g/mg·min)	R ²	a	b	Qe (mg/g)	R ²	kt (mg/g·min ^{1/2})	Qe (mg/g)	R ²	
HDL	54.94	48.81	0.036	0.99	56.67	0.0175	0.98	10.04	8.71	51.73	0.92	5.02	54.96	0.97	

Fuente: Autora.

Según los resultados obtenidos en la Tabla 11, tanto el modelo cinético de Pseudo-primer orden como el de Pseudo-segundo exponen coeficientes de determinación altos, cercanos a 1. Sin embargo, el valor calculado de Q_e de 48.81 mg/g a partir del modelo cinético de primer orden, se aleja del valor de Q_e obtenido experimentalmente (54.94 mg/g); lo que indica que el proceso de adsorción no se realizó por adsorción física. Mientras tanto, el Q_e calculado de 56.67 mg/g para el modelo cinético de segundo orden, se ajusta muy bien al valor de Q_e experimental; lo que nos permite concluir que este proceso de adsorción está regido por el modelo cinético de Pseudo segundo orden; en donde la eliminación de aniones de la solución se debe a interacciones físico-químicas entre las dos fases³². De ahí que, diversos estudios han reportado el mejor desempeño del modelo de Pseudo-segundo orden, para describir la adsorción de fosfato sobre hidrotalcitas de Mg/Al (3:1) y Mg/Al (2:1)^{2c, 25a, 43}.

En segundo lugar, tomando en cuenta que el modelo de difusión Intraparticular también posee un coeficiente de determinación alto (0.97); este puede ser considerado como un paso limitante en la adsorción de fosfato mediante hidrotalcita Mg/Al⁴³. Este modelo es útil cuando se espera que un proceso se de en múltiples etapas. De modo que, en la Figura 10, el ajuste lineal del modelo, muestra tres porciones lineales (marcadas con una línea de color rojo), que indican que el proceso de adsorción se da en 3 etapas^{30, 44}. La primera etapa se atribuye a la difusión de adsorbato a través de una solución a la superficie externa del adsorbente; en la segunda etapa se describe una adsorción gradual, donde la difusión intraparticular es el limitante de la velocidad. Por último, se da la etapa final de equilibrio donde la difusión intraparticular comienza a disminuir debido a concentraciones bajas de adsorbato en la solución⁴⁵.

3.5 Estudios de Desorción.

Antes de realizar los estudios de desorción, la hidrotalcita Mg/Al se sometió a un proceso de adsorción tratando el material adsorbente con una solución de NaH_2PO_4 (100 mg-P/L) para un tiempo de contacto de 24 h; esto con el objetivo de obtener un material cargado con iones fosfato. La adsorción de fosfato fue de 40 mg-P/L. Por otra parte, el material cargado con fosfato fue tratado durante 24 h en agua con pH entre 3-10, mismo que fue regulado empleando soluciones de HCl y NaOH de 1N. Los resultados son presentados en la Tabla 12. Según estos datos, podemos asegurar que el máximo porcentaje de desorción se logra a pH 10 y 3, lo que indica que la adsorción de fosfato sobre hidrotalcita Mg/Al es un proceso reversible que facilita el reciclaje del material adsorbente para su posterior uso como fertilizante. Este puede ser

aplicado directamente sobre tierra que se encuentre en este rango de pH, permitiendo que el fósforo adsorbido sea liberado al medio ambiente en contacto de forma continua en el tiempo.

Tabla 12. Porcentaje de desorción de fosfato a diferentes pH.

pH	Desorción (%)
3	52.90
6	7.32
10	64.44

Fuente: Autora.

Al respecto, se debe agregar que los fosfatos siendo un macronutriente consumido en gran cantidad por las plantas, no son aprovechables por las mismas en todas sus formas. Es decir, el fósforo presenta dos formas de asimilación en la solución del suelo: HPO_4^{2-} (ion ortofosfato secundario) y H_2PO_4^- (ion ortofosfato primario). De hecho, esta última forma es asimilable diez veces más rápido. Sin embargo, hay que tomar en cuenta que el pH influye notablemente en la concentración de estos iones en la solución⁴⁶. En consecuencia, como se puede observar en la Fig. 1, un pH entre 3-5 mantiene en el suelo la forma fosfatada de H_2PO_4^- y entre 8-11 se mantiene la forma HPO_4^{2-} .

Por tanto, considerando que el proceso de desorción en el presente estudio, depende del pH y que las formas de fosfato adsorbidas en la hidrotalcita se liberarán satisfactoriamente en suelos que se encuentren a pH 3 y 10, se podría asegurar que las formas de fósforo liberado por nuestro material adsorbente, serán asimilables y aprovechables por las plantas para su adecuado crecimiento.

Hay que mencionar, además que al utilizar la hidrotalcita como fertilizante en el suelo; en el mismo existirán presencia de iones de magnesio, aluminio, sulfato y nitrato. Así que, siendo estos nutrientes minerales esenciales para la realización del ciclo de vida de la planta; son necesarios también en grandes cantidades para el crecimiento vegetal. En conclusión se puede suponer que la presencia de estos iones en la tierra no es tóxica para el medio ambiente, sino que influyen positivamente, esto permitiendo un mayor aprovechamiento de nutrientes que al aplicarse simultáneamente, favorecen la acción fertilizante de la hidrotalcita.

CONCLUSIONES

- ✓ El presente estudio se muestra como una alternativa eficiente para la eliminación de aniones contaminantes a partir de aguas residuales industriales ácidas.
- ✓ Se ha determinado que las condiciones óptimas para conseguir mayor recuperación de fosfato son: 150 mg material adsorbente y pH 3. Del mismo modo se determinó que el proceso de adsorción depende principalmente del pH, ya que la capacidad de recuperación de fosfatos decrece con el aumento del mismo.
- ✓ La adsorción realizada a pH 6 induce la liberación de los metales precursores incorporados en las láminas de la hidrotalcita. Esto revela que los cationes liberados y los hidróxidos que estos forman en la solución trabajan con eficacia como coagulante y/o precipitante favoreciendo la eliminación de fosfato.
- ✓ Se determinó una capacidad de recuperación de fosfatos máxima en hidrotalcita Mg/Al de 71.20 mg-P/g de adsorbente para una concentración inicial de solución fosfato de 100 mg-P/L.
- ✓ Los resultados obtenidos de las isotermas de adsorción, mostraron que la adsorción de fosfato por la hidrotalcita Mg/Al fue un proceso combinado de fisisorción y quimisorción, ajustándose al modelo de Freundlich.
- ✓ Se identificó que en presencia de iones competidores, la hidrotalcita tiene mayor selectividad para aniones divalentes tales como fosfatos y sulfatos. Asimismo, la adsorción de iones fosfato disminuye en el orden de $\text{NO}_3^- > \text{HCO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$.
- ✓ Se definió que el modelo cinético que rige la recuperación de fosfatos en la hidrotalcita Mg/Al es Pseudo-Segundo-Orden. Además, se determinó que el intercambio de aniones fue relativamente rápido, ya que la reacción alcanza el equilibrio en pocas horas.

- ✓ Se ha mostrado que la fuerza iónica tiene un efecto considerable y favorable sobre la adsorción de iones fosfato en presencia de iones nitrato y bicarbonato.
- ✓ La desorción de fosfatos a partir de hidrotalcita Mg/Al puede ser efectivamente realizada a pH 3 o 10 con un porcentaje de desorción entre 50-60%.
- ✓ La adsorción de fosfatos a partir de agua residual empleando hidrotalcitas Mg/Al como material absorbente para la obtención de fertilizantes, representa una alternativa que ofrece ventajas técnicas, económicas y amigables con el medio ambiente.

RECOMENDACIONES

- ✓ Hacer una caracterización de la hidrotalcita Mg/Al antes y después del proceso de adsorción por medio de microscopia electrónica de barrido (SEM), para de este modo poder conocer aspectos morfológicos del material; y así detectar los elementos químicos presentes en el mismo y por tanto reconocer el tipo de precipitado formado durante el proceso de adsorción.
- ✓ Efectuar experimentos usando agua residual de la ciudad de Loja, para evaluar la capacidad de adsorción de fosfatos por medio de la hidrotalcita Mg/Al en condiciones reales.
- ✓ Evaluar la calidad de fertilizante obtenido, a través de experimentos realizados con tierra a condiciones de pH 3 y 10, por un prolongado periodo de tiempo.
- ✓ Realizar un examen de la toxicidad potencial ecológica del mineral fertilizante; además de analizar la fitodisponibilidad o EPT (método isotópico en el que elemento nutriente adicionado al suelo se encuentra en la planta que creció con este⁴⁷) de elementos de fosforo en el suelo.
- ✓ Realizar estudios con las hidrotalcitas Mg/Al en columna ya que este tipo de procesos tienen mayor aplicación industrial en continuo. Además en este caso se puede utilizar otro tipo de soluciones eluyentes para el proceso de desorción; esto con el objetivo de utilizar cantidades mínimas de estas soluciones para recuperar el fosfato adsorbido en el mineral; y así por medio de varios ciclos de adsorción-desorción se puede posteriormente sintetizar un fertilizante más puro como por ejemplo la estruvita.
- ✓ Elaborar un análisis financiero para evaluar la factibilidad económica de la obtención de este tipo de fertilizantes, tanto por lotes (donde se obtiene directamente un fertilizante); así como en continuo (donde se necesita un proceso posterior a la desorción para sintetizar el fertilizante).

BIBLIOGRAFÍA

1. (a) Butusov, M.; Jernelöv, A., Phosphorus : An Element that could have been called Lucifer. 1 ed.; Springer: Dordrecht, 2013. <http://utpl.ebib.com/patron/FullRecord.aspx?p=1205355>; (b) Scholz, R. W.; Ulrich, A. E.; Eilittä, M.; Roy, A., Sustainable use of phosphorus: A finite resource. *Science of the Total Environment* **2013**, 461-462, 799-803; (c) Sattari, S. Z.; Bouwman, A. F.; Giller, K. E.; Van Ittersum, M. K., Residual soil phosphorus as the missing piece in the global phosphorus crisis puzzle. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2012**, 109 (16), 6348-6353; (d) Shu, L.; Schneider, P.; Jegatheesan, V.; Johnson, J., An economic evaluation of phosphorus recovery as struvite from digester supernatant. *Bioresource Technology* **2006**, 97 (17), 2211-2216; (e) Correll, D. L., The role of phosphorus in the eutrophication of receiving waters: A review. *Journal of Environmental Quality* **1998**, 27 (2), 261-266; (f) Oelkers, E. H.; Valsami-Jones, E., Phosphate mineral reactivity and global sustainability. *Elements* **2008**, 4 (2), 83-87.
2. (a) Cordell, D.; White, S., Peak phosphorus: Clarifying the key issues of a vigorous debate about long-term phosphorus security. *Sustainability* **2011**, 3 (10), 2027-2049; (b) Cordell, D.; Drangert, J. O.; White, S., The story of phosphorus: Global food security and food for thought. *Global Environmental Change* **2009**, 19 (2), 292-305; (c) Hosni, K.; Srasra, E., Evaluation of phosphate removal from water by calcined-LDH synthesized from the dolomite. *Colloid Journal* **2010**, 72 (3), 423-431; (d) Li, H.; Ye, Z.; Lin, Y.; Wang, F., Phosphorus recovery as struvite from eutropic waters by XDA-7 resin. *Water Science and Technology* **2012**, 65 (12), 2091-2097; (e) Rhodes, C. J., Peak phosphorus - Peak food? The need to close the phosphorus cycle. *Science Progress* **2013**, 96 (2), 109-152; (f) Cooper, J.; Lombardi, R.; Boardman, D.; Carliell-Marquet, C., The future distribution and production of global phosphate rock reserves. *Resources, Conservation and Recycling* **2011**, 57, 78-86.
3. (a) Villalba, G.; Liu, Y.; Schroder, H.; Ayres, R. U., Global phosphorus flows in the industrial economy from a production perspective. *Journal of Industrial Ecology* **2008**, 12 (4), 557-569+5; (b) Liu, Y.; Villalba, G.; Ayres, R. U.; Schroder, H., Global phosphorus flows and environmental impacts from a consumption perspective. *Journal of Industrial Ecology* **2008**, 12 (2), 229-247.
4. (a) Smith, V. H.; Tilman, G. D.; Nekola, J. C., Eutrophication: Impacts of excess nutrient inputs on freshwater, marine, and terrestrial ecosystems. *Environmental Pollution* **1998**, 100 (1-3), 179-196; (b) Pastor Alcañiz, L. Estudio de la precipitación y recuperación del fósforo presente en las aguas residuales en forma de estruvita (MgNH₄PO₄·6H₂O). Universidad Politecnica de Valencia, Valencia, 2008; (c) De-Bashan, L. E.; Bashan, Y., Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer (1997-2003). *Water Research* **2004**, 38 (19), 4222-4246.
5. (a) Sengupta, S.; Pandit, A., Selective removal of phosphorus from wastewater combined with its recovery as a solid-phase fertilizer. *Water Research* **2011**, 45 (11), 3318-3330; (b) Levlin, E. H. B., PHOSPHORUS RECOVERY FROM SEWAGE SLUDGE – IDEAS FOR FURTHER STUDIES TO IMPROVE LEACHING. Royal Institute of Technology: Stockholm, Sweden, 2003; p 9; (c) Van Haandel A.C., V. d. L. J. G. M., *Handbook Biological Waste Water Treatment. Design and optimization of activated sludge system*. Quist Publishing: Leidschendam, Netherlands, 2007.
6. (a) Scholten, M. C. T.; Foekema, E. M.; Van Dokkum, H. P., Eutrophication Management and Ecotoxicology. 1 ed.; Springer-Verlag Berlin and Heidelberg GmbH & Co. KG: Dordrecht, 2006. <http://utpl.ebib.com/patron/FullRecord.aspx?p=303971>; (b) Yang, X. E.; Wu, X.; Hao, H. L.; He, Z. L., Mechanisms and assessment of water eutrophication. *Journal of Zhejiang*

University: Science B **2008**, 9 (3), 197-209; (c) Sharpley, A. N.; McDowell, R. W.; Kleinman, P. J. A., Phosphorus loss from land to water: Integrating agricultural and environmental management. *Plant and Soil* **2001**, 237 (2), 287-307.

7. (a) Ansari, A. A.; Gill, S. S.; Lanza, G. R.; Rast, W., *Eutrophication : causes, consequences and control*. Springer: Dordrecht, 2010.

<http://utpl.ebib.com/patron/FullRecord.aspx?p=645356>; (b) Bitton, G., *Wastewater Microbiology*. 3 ed.; Wiley: Hoboken, 2005. <http://utpl.ebib.com/patron/FullRecord.aspx?p=232636>; (c) Kleinman, P. J. A.; Sharpley, A. N.; McDowell, R. W.; Flaten, D. N.; Buda, A. R.; Tao, L.; Bergstrom, L.; Zhu, Q., Managing agricultural phosphorus for water quality protection: Principles for progress. *Plant and Soil* **2011**, 349 (1-2), 169-182.

8. Quevauviller, P. P., O. Thomas, and A. Van Der Beken, *Wastewater Quality Monitoring and Treatment*. John Wiley & Sons: England, 2007.

9. (a) Agency, U. S. E. P., *Nutrient Criteria Technical Guidance Manual: Lakes and Reservoirs*. U.S. Environmental Protection Agency: Washington, DC, 2000; (b) Agency, U. S. E. P., *Criteria Development Guidance: Estuarine and Coastal Waters*. Environmental Protection Agency: Washington, D.C., 2000.

10. (a) Zhang, T.; Ding, L.; Ren, H.; Guo, Z.; Tan, J., Thermodynamic modeling of ferric phosphate precipitation for phosphorus removal and recovery from wastewater. *Journal of Hazardous Materials* **2010**, 176 (1-3), 444-450; (b) Korchef, A.; Saidou, H.; Amor, M. B., Phosphate recovery through struvite precipitation by CO₂ removal: Effect of magnesium, phosphate and ammonium concentrations. *Journal of Hazardous Materials* **2011**, 186 (1), 602-613.

11. Wilsenach, J. A.; Schuurbiens, C. A. H.; van Loosdrecht, M. C. M., Phosphate and potassium recovery from source separated urine through struvite precipitation. *Water Research* **2007**, 41 (2), 458-466.

12. (a) Villaseñor Camacho, J. *Eliminación Biológica de Fósforo en Aguas Residuales Urbanas*. Universidad de Castilla-La Mancha, 2011; (b) P. M. J., J. K., Meinema; H. f., Van Der Roest. , *Biological Phosphorus Removal: Manual for Design and Operation*. I.W. Ass: Stowa: Netherlands, 2002; p 224.

13. (a) Doyle, J. D.; Parsons, S. A., Struvite formation, control and recovery. *Water Research* **2002**, 36 (16), 3925-3940; (b) Babić-Ivančić, V.; Kontrec, J.; Kralj, D.; Brečević, L., Precipitation diagrams of struvite and dissolution kinetics of different struvite morphologies. *Croatica Chemica Acta* **2002**, 75 (1), 89-106.

14. (a) Pastor, L.; Mangin, D.; Barat, R.; Seco, A., A pilot-scale study of struvite precipitation in a stirred tank reactor: Conditions influencing the process. *Bioresource Technology* **2008**, 99 (14), 6285-6291; (b) Martí, N.; Pastor, L.; Bouzas, A.; Ferrer, J.; Seco, A., Phosphorus recovery by struvite crystallization in WWTPs: Influence of the sludge treatment line operation. *Water Research* **2010**, 44 (7), 2371-2379; (c) Quintana, M.; Sánchez, E.; Colmenarejo, M. F.; Barrera, J.; García, G.; Borja, R., Kinetics of phosphorus removal and struvite formation by the utilization of by-product of magnesium oxide production. *Chemical Engineering Journal* **2005**, 111 (1), 45-52.

15. (a) Awual, M. R.; Jyo, A.; El-Safty, S. A.; Tamada, M.; Seko, N., A weak-base fibrous anion exchanger effective for rapid phosphate removal from water. *Journal of Hazardous Materials* **2011**, 188 (1-3), 164-171; (b) Blaney, L. M.; Cinar, S.; SenGupta, A. K., Hybrid anion exchanger for trace phosphate removal from water and wastewater. *Water Research* **2007**, 41 (7), 1603-1613.

16. (a) Sarkar, S.; Chatterjee, P. K.; Cumbal, L. H.; SenGupta, A. K., Hybrid ion exchanger supported nanocomposites: Sorption and sensing for environmental applications. *Chemical Engineering Journal* **2011**, 166 (3), 923-931; (b) 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., Removal of phosphate from aqueous solution by magnetic Fe-Zr binary oxide. *Chemical Engineering Journal* **2011**, *171* (2), 448-455; (c) D'Ambrosio, M. C., EVALUACIÓN Y SELECCIÓN DE TECNOLOGÍAS DISPONIBLES PARA REMOCIÓN DE ARSÉNICO. In *IIº Seminario Hispano-Latinoamericano sobre temas actuales de hidrología subterránea y IVº Congreso Hidrogeológico Argentina*, 2005.
17. (a) Deliyanni, E. A.; Peleka, E. N.; Lazaridis, N. K., Comparative study of phosphates removal from aqueous solutions by nanocrystalline akaganéite and hybrid surfactant-akaganéite. *Separation and Purification Technology* **2007**, *52* (3), 478-486; (b) Peleka, E. N.; Deliyanni, E. A., Adsorptive removal of phosphates from aqueous solutions. *Desalination* **2009**, *245* (1-3), 357-371.
18. (a) Jellali, S.; Wahab, M. A.; Anane, M.; Riahi, K.; Bousselmi, L., Phosphate mine wastes reuse for phosphorus removal from aqueous solutions under dynamic conditions. *Journal of Hazardous Materials* **2010**, *184* (1-3), 226-233; (b) Xu, X.; Gao, B. Y.; Yue, Q. Y.; Zhong, Q. Q., Preparation of agricultural by-product based anion exchanger and its utilization for nitrate and phosphate removal. *Bioresource Technology* **2010**, *101* (22), 8558-8564; (c) Zhao, Y.; Wang, J.; Luan, Z.; Peng, X.; Liang, Z.; Shi, L., Removal of phosphate from aqueous solution by red mud using a factorial design. *Journal of Hazardous Materials* **2009**, *165* (1-3), 1193-1199; (d) Southam, D. C.; Lewis, T. W.; McFarlane, A. J.; Borrmann, T.; Johnston, J. H., Calcium-phosphorus interactions at a nano-structured silicate surface. *Journal of Colloid and Interface Science* **2008**, *319* (2), 489-497.
19. (a) Petruzzelli, D.; Dell'Erba, A.; Liberti, L.; Notarnicola, M.; Sengupta, A. K., A phosphate-selective sorbent for the REM NUT® process: Field experience at Massafra Wastewater Treatment Plant. *Reactive and Functional Polymers* **2004**, *60* (1-3), 195-202; (b) Yin, H.; Yun, Y.; Zhang, Y.; Fan, C., Phosphate removal from wastewaters by a naturally occurring, calcium-rich sepiolite. *Journal of Hazardous Materials* **2011**, *198*, 362-369.
20. (a) Chitrakar, R.; Tezuka, S.; Sonoda, A.; Sakane, K.; Ooi, K.; Hirotsu, T., Adsorption of phosphate from seawater on calcined MgMn-layered double hydroxides. *Journal of Colloid and Interface Science* **2005**, *290* (1), 45-51; (b) Das, J.; Patra, B. S.; Baliarsingh, N.; Parida, K. M., Adsorption of phosphate by layered double hydroxides in aqueous solutions. *Applied Clay Science* **2006**, *32* (3-4), 252-260; (c) Shimamura, A.; Kanazaki, E.; Jones, M. I.; Metson, J. B., Direct observation of grafting interlayer phosphate in Mg/Al layered double hydroxides. *Journal of Solid State Chemistry* **2012**, *186*, 116-123; (d) Lv, L.; Sun, P.; Wang, Y.; Du, H.; Gu, T., Phosphate removal and recovery with calcined layered double hydroxides as an adsorbent. *Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements* **2008**, *183* (2-3), 519-526.
21. Frost, R. L.; Musumeci, A. W.; Theo Kloprogge, J.; Adebajo, M. O.; Martens, W. N., Raman spectroscopy of hydrotalcites with phosphate in the interlayer: Implications for the removal of phosphate from water. *Journal of Raman Spectroscopy* **2006**, *37* (7), 733-741.
22. Goh, K. H.; Lim, T. T.; Dong, Z., Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review. *Water Research* **2008**, *42* (6-7), 1343-1368.
23. Zhang, M.; Gao, B.; Yao, Y.; Inyang, M., Phosphate removal ability of biochar/MgAl-LDH ultra-fine composites prepared by liquid-phase deposition. *Chemosphere* **2013**, *92* (8), 1042-1047.
24. Koilraj, P.; Kannan, S., Phosphate uptake behavior of ZnAlZr ternary layered double hydroxides through surface precipitation. *Journal of Colloid and Interface Science* **2010**, *341* (2), 289-297.
25. (a) Cheng, X.; Huang, X.; Wang, X.; Zhao, B.; Chen, A.; Sun, D., Phosphate adsorption from sewage sludge filtrate using zinc-aluminum layered double hydroxides. *Journal of Hazardous Materials* **2009**, *169* (1-3), 958-964; (b) Wendling, L. A.; Blomberg, P.; Sarlin, T.;

- Priha, O.; Arnold, M., Phosphorus sorption and recovery using mineral-based materials: Sorption mechanisms and potential phytoavailability. *Applied Geochemistry* **2013**, *37*, 157-169.
26. Krupenikov, A. I. B., P. Boris; Dent David, *The Black Heart Ecological Principles for Sustainable Agriculture on Chernozem Soils*. Springer Dordrecht Heidelberg: London, New York, 2011.
27. (a) Xu, Z.; Cai, J. G.; Pan, B. C., Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous systems. *Journal of Zhejiang University: Science A* **2013**, *14* (3), 155-176; (b) Domènech, X.; Peral, J., *Química ambiental de sistemas terrestres*. Reverté: 2006; (c) Suárez, L. M. C., *Introducción a la catálisis heterogénea*. Univ. Nacional de Colombia; (d) Namasivayam, C.; Sangeetha, D., Equilibrium and kinetic studies of adsorption of phosphate onto ZnCl₂ activated coir pith carbon. *Journal of Colloid and Interface Science* **2004**, *280* (2), 359-365.
28. Weber, W. J., *Control de la calidad del agua: procesos fisicoquímicos*. Reverté: 1979.
29. LAGERGREN, S., *Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe*. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens*. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens: 1898; Vol. 4, p 39.
30. Zhou, J.; Yang, S.; Yu, J.; Shu, Z., Novel hollow microspheres of hierarchical zinc-aluminum layered double hydroxides and their enhanced adsorption capacity for phosphate in water. *Journal of Hazardous Materials* **2011**, *192* (3), 1114-1121.
31. Ho, Y.-S.; Chiang, C.-C.; Hsu, Y.-C., SORPTION KINETICS FOR DYE REMOVAL FROM AQUEOUS SOLUTION USING ACTIVATED CLAY. *Separation Science and Technology* **2001**, *36* (11), 2473-2488.
32. Robati, D., Pseudo-second-order kinetic equations for modeling adsorption systems for removal of lead ions using multi-walled carbon nanotube. *Journal of Nanostructure in Chemistry* **2013**, *3* (1), 55.
33. Aharoni, C.; Sparks, D. L.; Levinson, S.; Ravina, I., Kinetics of soil chemical reactions: relationship between empirical equations and diffusion models. *Soil Science Society of America Journal* **1991**, *55* (5), 1307-1312.
34. Singh, P. V. Y., Narayan Ram *Waste Water Treatment and Waste Management*. Allied Publishers Pvt Ltd: Munirka, New Delhi, 2003.
35. Han, S.; Hou, W.; Zhaag, C.; Sun, D.; Huang, X.; Wang, C., Structure and the point of zero charge of magnesium aluminum hydroxide. *Journal of the Chemical Society - Faraday Transactions* **1998**, *94* (7), 915-918.
36. Scheinost, A. C.; Sparks, D. L., Formation of Layered Single- and Double-Metal Hydroxide Precipitates at the Mineral/Water Interface: A Multiple-Scattering XAFS Analysis. *Journal of Colloid and Interface Science* **2000**, *223* (2), 167-178.
37. Seida, Y.; Nakano, Y., Removal of phosphate by layered double hydroxides containing iron. *Water Research* **2002**, *36* (5), 1306-1312.
38. Rappuoli, R.; Bagnoli, F., *Vaccine Design: Innovative Approaches and Novel Strategies*. Caister Academic Press: 2011.
39. Pfafflin, J. R.; Ziegler, E. N., *Encyclopedia of Environmental Science and Engineering, Fifth Edition, Volumes One and Two*. Taylor & Francis: 2010.
40. Wilkinson, A. M. A., *IUPAC. Compendium of Chemical Terminology*. 2^a ed ed.; Blackwell Scientific Publications: Oxford 1997.
41. Medina, C., EQUILIBRIO QUÍMICO. . Universidad del Atlántico: Barranquilla-Colombia, 2007; p 143.
42. Catts, J. G.; Langmuir, D., Adsorption of Cu, Pb and Zn by δMnO₂: applicability of the site binding-surface complexation model. *Applied Geochemistry* **1986**, *1* (2), 255-264.

43. Halajnia, A.; Oustan, S.; Najafi, N.; Khataee, A. R.; Lakzian, A., Adsorption-desorption characteristics of nitrate, phosphate and sulfate on Mg-Al layered double hydroxide. *Applied Clay Science* **2013**, *80-81*, 305-312.
44. Sheela, T.; Nayaka, Y. A., Kinetics and thermodynamics of cadmium and lead ions adsorption on NiO nanoparticles. *Chemical Engineering Journal* **2012**, *191*, 123-131.
45. (a) Hui, B.; Zhang, Y.; Ye, L., Preparation of PVA hydrogel beads and adsorption mechanism for advanced phosphate removal. *Chemical Engineering Journal* **2014**, *235* (0), 207-214; (b) Rodrigues, L. A.; Da Silva, M. L. C. P., Adsorption kinetic, thermodynamic and desorption studies of phosphate onto hydrous niobium oxide prepared by reverse microemulsion method. *Adsorption* **2010**, *16* (3), 173-181; (c) Huang, W.-Y.; Li, D.; Liu, Z.-Q.; Tao, Q.; Zhu, Y.; Yang, J.; Zhang, Y.-M., Kinetics, isotherm, thermodynamic, and adsorption mechanism studies of La(OH)₃-modified exfoliated vermiculites as highly efficient phosphate adsorbents. *Chemical Engineering Journal* **2014**, *236* (0), 191-201.
46. (a) Jiménez, A. C. A., *Suelos Tropicales*. Euned: 2001; (b) Resendez, A. M., *Elementos Nutritivos. Asimiliación, Funciones, Toxicidad E Indisponibilidad En Los Suelos*. Libros En Red: 2007; (c) Blaya, S. N.; García, G. N., *Química agrícola: el suelo y los elementos químicos esenciales para la vida vegetal*. Mundi-Prensa: 2003.
47. Alvarez V., F. C.; Boaretto, A. E.; Abreu Junior, C. H.; Muraoka, T.; Trevizam, A. R.; Fernandes, H. M. G., Alteraciones químicas y fitodisponibilidad de níquel en suelo tratado con lodo albañal. *Química Nova* **2008**, *31*, 990-997.

ANEXOS

ANEXO A

4500-P C. Método Colorimétrico del Ácido Vanadomolibdofosfórico

1. Discusión General

- a. **Principio:** en una solución diluida de ortofosfato, el molibdato amónico reacciona en condiciones ácidas para formar un heteropoliácido, ácido molibdofosfórico. En presencia de vanadio se forma ácido vanadomolibdofosfórico amarillo. La intensidad del color amarillo es proporcional a la concentración de fosfato.
- b. **Interferencia:** sílice y arseniato interfieren positivamente solo cuando se calienta la muestra. Arseniato, fluoruro, torio, bismuto, sulfuro, tiosulfato, tiocianato o exceso de molibdato producen interferencias negativas. El hierro ferroso produce un color azul, pero no afecta a los resultados si su concentración es inferior a 100 mg/L. La interferencia del sulfuro se puede eliminar por oxidación con agua de bromo. Los siguientes iones no interfieren en concentraciones de hasta 1000 mg/L: Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Li^{+} , Na^{+} , K^{+} , NH_4^{+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{+} , Hg^{2+} , Sn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Ag^{+} , U^{4+} , Zr^{4+} , AsO_3^{3-} , Br^{-} , CO_3^{2-} , ClO_4^{-} , CN^{-} , IO_3^{-} , SiO_4^{4-} , NO_3^{-} , NO_2^{-} , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , pirofosfato, molibdato, tetraborato, selenato, benzoato, citrato, oxalato, lactato, tartrato, formato y salicilato. Si se usa HNO_3 en la prueba, el ion cloro interfiere a 75 mg/L.
- c. **Concentración mínima detectable:** la concentración mínima detectable es de 200 μg P/L en cubetas de espectrofotómetro de 1 cm.

2. Instrumental

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

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

Tabla 13. Rangos de concentración de fósforo para diferentes longitudes de onda.

P Rango (mg/L)	Longitud de Onda (nm)
1.0 – 5.0	400
2.0 - 10	420
4.0 - 18	470

- b. **Material de vidrio lavado con ácido:** para determinar concentraciones bajas de fósforo, se debe utilizar material de vidrio lavado con ácido. Evítese el uso de detergentes comerciales que contengan fosfatos; ya que, la contaminación de fosfatos es frecuente por su absorción en las superficies de vidrio. Lávese todo el material de vidrio con HCl diluido y enjuague bien con agua destilada. Es preferible reservar el material de vidrio solo para la determinación de fosfatos y después de usarlo, se debe lavar y mantener lleno de agua destilada hasta que se vuelva a necesitar. Si se hace así. El lavado de vidrio con ácido, será necesario ocasionalmente.
- c. Aparato de filtración y papel filtro.

3. Reactivos

- a. Solución acuosa de indicador de fenolftaleína
- b. Ácido clorhídrico HCl 1 + 1, H₂SO₄, HClO₄ o HNO₃ pueden ser sustitutos del HCl. La concentración ácida no es crítica para la determinación, pero se recomienda una concentración final en la muestra de 0.5 N.
- c. Carbón activado: elimínese las partículas finas por lavado con agua destilada.
- d. Reactivo vanadato-molibdato
- e. Solución A: disuélvase 25 g de molibdato amónico (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O en 300 mL de agua destilada.
- f. Solución B: disuélvase 1.25 g de metavanadato de amonio (NH₄)VO₃, calentado hasta ebullición en 300 mL de agua destilada. Enfríese y añádanse 330 ml de HCl concentrado. Enfríese la solución B a temperatura ambiente y viértase la solución A sobre la B y dilúyase a 1L.
- g. Solución patrón de fosfato: disuélvase 219.5 mg de KH₂PO₄ anhidro en agua destilada y dilúyase a 1000 mL (1 mL = 50 µg de PO₄³⁻-P).

4. Cálculos

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

CURVA DE CALIBRACIÓN

Blanco: 17.5 mL de agua destilada en un balón de aforo de 25 mL. Añadir 5 mL de Reactivo Vanadato-Molibdato y aforar

Patrones: Añadir 17.5 mL de cada patrón (0-20 mg -P/L) en un balón de aforo de 25 mL. Añadir 5 mL de Reactivo Vanadato-Molibdato y aforar.

Muestra: Añadir 17.5 mL de la muestra en un balón de aforo de 25 mL. Añadir 5 mL de Reactivo Vanadato-Molibdato y aforar.

Tabla 14. Absorbancia correspondiente a cada uno de los patrones utilizados para realizar la curva de calibración de fosfatos.

Concentración (mg -P/L)	Absorbancia
0	0
4	0.056
8	0.11
12	0.164
16	0.218
20	0.27

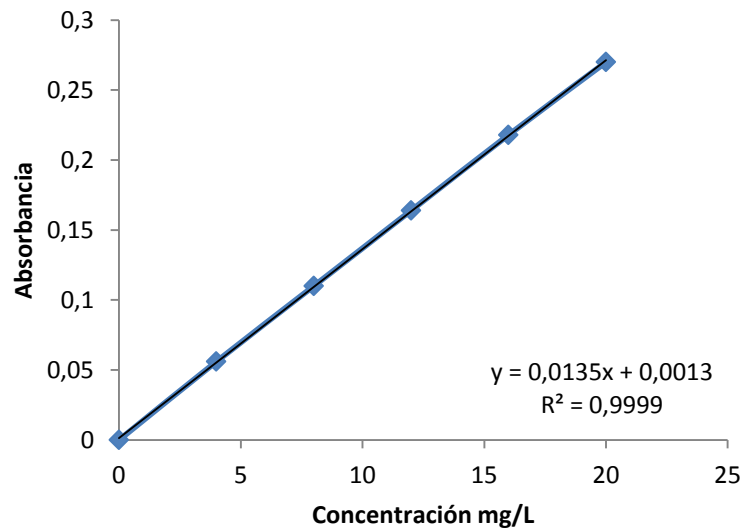


Figura 11. Curva de Calibración de Fosfatos.

Bibliografía

- ✓ KITSON, R.E. & M.G. MELLON. 1944. Colorimetric determination of phosphorus as molybdovanadophosphoric acid. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* 16:379.
- ✓ BOLTZ, D.F. & M.G. MELLON. 1947. Determination of phosphorus, germanium, silicon, and arsenic by the heteropoly blue method. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* 19:873.
- ✓ GREENBERG, A.E., L.W. WEINBERGER & C.N. SAWYER. 1950. Control of nitrite interference in colorimetric determination of phosphorus. *Anal. Chem.* 22:499.
- ✓ YOUNG, R.S. & A. GOLLEDGE. 1950. Determination of hexametaphosphate in water after threshold treatment. *Ind. Chem.* 26:13.
- ✓ GRISWOLD, B.L., F.L. HUMOLLER & A.R. MCINTYRE. 1951. Inorganic phosphates and phosphate esters in tissue extracts. *Anal. Chem.* 23: 192.
- ✓ BOLTZ, D.F., ed. 1958. *Colorimetric Determination of Nonmetals*. Interscience Publishers, New York, N.Y.
- ✓ AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION. 1958. Committee report. Determination of orthophosphate, hydrolyzabe phosphate, and total phosphate in surface waters. *J. Amer. Water Works Assoc.* 50:1563.
- ✓ JACKSON, M.L. 1958. *Soil Chemical Analysis*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J.
- ✓ ABBOT, D.C., G.E. EMSDEN & J.R. HARRIS. 1963. A method for determining orthophosphate in water. *Analyst* 88:814.
- ✓ PROFT, G. 1964. Determination of total phosphorus in water and wastewater as molybdovanadophosphoric acid. *Limnologica* 2:407.

ANEXO B

Método colorimétrico cuantitativo

1. Fundamento del método

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

2. Reactivos

Reactivo 1: Salicilato de sodio ($C_7H_5NaO_3$) 0.3 N: pesar 2.4 gramos de salicilato de sodio y diluir en 50 mL de agua destilada.

Reactivo 2: Solución de hidróxido de sodio (NaOH) estabilizado al 40%

Estándar: Solución de nitrato de potasio (KNO_3) equivalente a 400 mg de NO_3^-/L .

3. Muestra objeto de análisis (agua)

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

4. Procedimiento de ensayo

En vasos de precipitado de 50 mL agregar:

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

	Blanco	Estándar	Muestra
Agua destilada	1.5 mL	-	-
Estándar (0 – 7) mg NO_3^-/L	-	1.5 mL	-
Muestra	-	-	1.5 mL
Reactivo 1	0.5 mL	0.5 mL	0.5 mL
Evaporar a sequedad en estufa (75 – 80 °C) (Nota 2)			
Ac. sulfúrico concentrado	1 mL	1 mL	1 mL
Verificar que el residuo se humecte totalmente con el ácido sulfúrico. Dejar reposar 10 minutos			
Agua destilada	7.5 mL	7.5 mL	7.5 mL
Reactivo 2	7.5 mL	7.5 mL	7.5 mL
Mezclar. Esperar a que la solución tome temperatura ambiente. Leer en fotómetro a 405 nm (400 – 430 nm) llevando a CERO de absorbancia con el blanco. Color estable 60 min.			

5. Limitaciones del procedimiento

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

6. Cálculos (Nota 3)

a. Factor colorimétrico: $\frac{20}{\text{Absorbancia estándar}}$

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

Límite de detección

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

7. Valores guía (Nota 4)

Agua para consumo humano: menor de 50 mg NO₃⁻/L (Guías para la calidad del agua potable. OMS. 1985)

Notas:

1. Evitar contaminaciones que interfieren con los resultados
2. No calentar más de 3 h ni a temperaturas superiores a 80 °C.
3. Para aguas de concentración elevada de nitratos (mayores a 100 mg NO₃⁻/L) se recomienda diluir la muestra y repetir el ensayo, multiplicando el resultado por la dilución efectuada.
4. Verificar los valores vigentes en cada localidad.
5. Presencia de turbidez o precipitados en los reactivos es indicador de deterioro. En tal caso no usar.
6. Cuando corresponda, proceder a la eliminación de los reactivos de acuerdo a las Buenas Prácticas Ambientales y las normativas vigentes.

CURVA DE CALIBRACIÓN

Blanco: 1.5 mL de Agua destilada + 0.5 mL de Salicilato de Sodio + Añadir 1 mL de H₂SO₄ concentrado + Agregar 7.5 mL de Agua destilada + Agregar 7.5 mL de Hidróxido de Sodio 40%.

Patrones: 1.5 mL de cada patrón + 0.5 mL de Salicilato de Sodio + Añadir 1 mL de H₂SO₄ concentrado + Agregar 7.5 mL de Agua destilada + Agregar 7.5 mL de Hidróxido de Sodio 40%.

Muestra: 1.5 mL de cada muestra + 0.5 mL de Salicilato de Sodio + Añadir 1 mL de H₂SO₄ concentrado + Agregar 7.5 mL de Agua destilada + Agregar 7.5 mL de Hidróxido de Sodio 40%.

Tabla 16. Absorbancia correspondiente a cada uno de los patrones utilizados para realizar la curva de calibración de nitratos.

Concentración (mg NO ₃ ⁻ /L)	Absorbancia
1	0.081
2	0.161
3	0.243
4	0.326
5	0.404
6	0.484
7	0.574
20	1.668

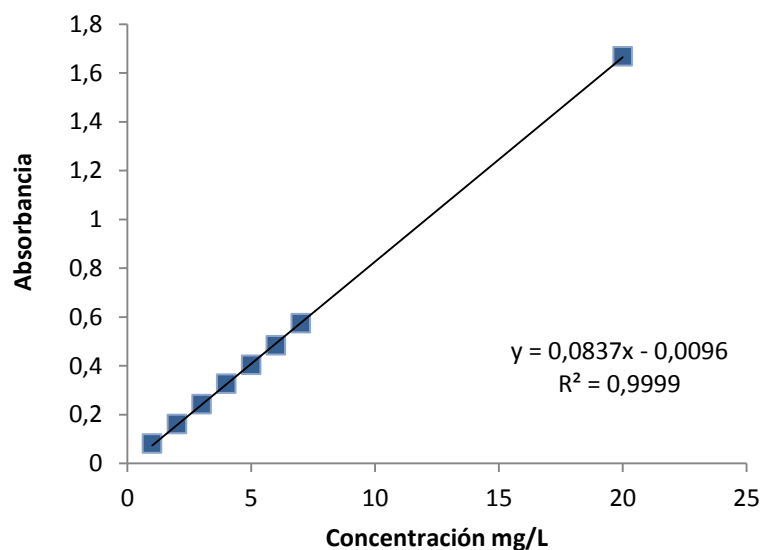


Figura 12. Curva de Calibración de Nitratos.

Bibliografía

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

ANEXO C

Método Turbidimétrico Cuantitativo

1. Fundamento del método

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

2. Reactivos

Reactivo 1: Solución de ácido clorhídrico (HCl) 1N

Reactivo 2: Cloruro de bario (BaCl_2) estabilizado 0.5M (Puede presentar una leve coloración amarillenta sin que ello signifique deterioro).

Estándar: Sulfato sódico (Na_2SO_4) equivalente a 300 mg $\text{SO}_4^{2-}/\text{L}$.

3. Muestra objeto de análisis (agua)

Recolectar el agua en recipiente de polietileno preferentemente SIN USO previo (Nota 1).

Refrigerar. Utilizar solamente muestras límpidas

4. Procedimiento de ensayo (Nota 2)

En tubos de ensayo, agregar:

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

	Blanco	Estándar	Muestra
Agua destilada	3 mL	2.7 mL	-
Estándar 300 mg $\text{SO}_4^{2-}/\text{L}$	-	0.3 mL	-
Muestra	-	-	3 mL
Reactivo 1	0.2 mL	0.2 mL	0.2 mL
Mezclar			
Reactivo 2	0.2 mL	0.2 mL	0.2 mL
Rápidamente, mezclar por inversión varias veces. Dejar reposar 15 min. Volver a mezclar por inversión. Inmediatamente, leer en turbidímetro o fotómetro a 580 nm (560 – 610 nm) llevando a cero con el blanco			

En caso de soluciones turbias, proceder a filtración por membranas o mediante floculación con $\text{Al}(\text{OH})_3$. Si la turbidez es muy pequeña, procesar una muestra reemplazando el reactivo (b) por agua, restando la lectura obtenida al de la muestra con cloruro de bario y aplicar este valor al cálculo de concentración.

5. **Cálculo** (Nota 2)

- a. Factor colorimétrico: $\frac{30}{\text{Absorbancia estándar}}$
- b. Concentración de sulfatos mg/L: **factor** × **absorbancia muestra**

6. **Valores guía** (Nota 3)

- a. **Agua de consumo:** menor a 250 mg/L (guías para la calidad de agua potable. OMS. 1999)
- b. **Agua para consumo animal:** menor de 400 mg/L

Notas

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

CURVA DE CALIBRACIÓN

Blanco: Añadir 3 mL de agua destilada + Añadir 0.2 mL de HCl 1 N + Añadir 0.2 mL de Cloruro de Bario.

Patrones: Añadir 3 mL de cada patrón + Añadir 0.2 mL de HCl 1 N + Añadir 0.2 mL de Cloruro de Bario.

Muestra: Añadir 3 mL de cada muestra + Añadir 0.2 mL de HCl 1 N + Añadir 0.2 mL de Cloruro de Bario.

Tabla 18. Absorbancia correspondiente a cada uno de los patrones utilizados para realizar la curva de calibración de sulfatos.

Concentración (mg SO ₄ ²⁻ /L)	Absorbancia
5	0.033
10	0.065
15	0.099
20	0.13
25	0.164
30	0.192
300	0.213

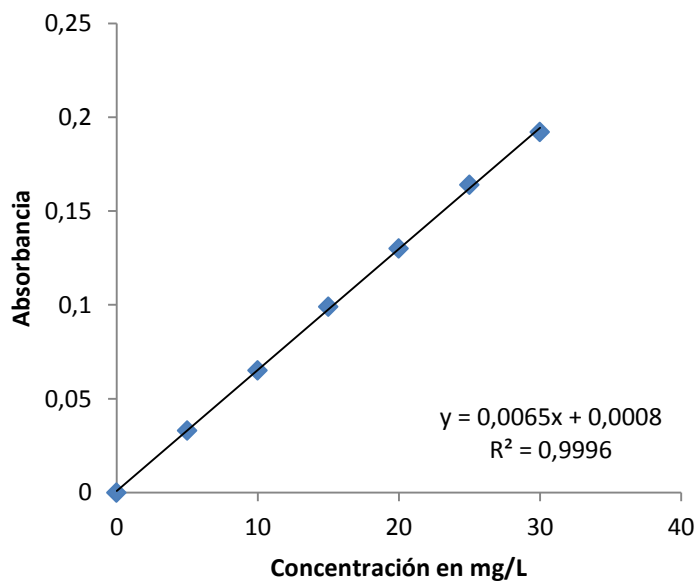


Figura 13. Curva de Calibración de Sulfatos.

Bibliografía

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

ANEXO D

4500-Cl⁻ B. Argentometric Method

1. Discussion General

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

2. Instrumental

- a. Erlenmeyer de 250 mL
- b. Bureta de 50 mL

3. Reactivos

- a. Solución indicadora de cromato de potásico: disuélvase 50 g de K_2CrO_4 en un poco de agua destilada. Añádase solución de $AgNO_3$ hasta que se forme un claro precipitado rojo. Déjese reposar 12 h, fíltrese y dilúyase a 1L con agua destilada.
- b. Titulante de nitrato de plata patrón 0.0141M (0.0141N): disuélvase 2.395 g de $AgNO_3$ en agua destilada y dilúyase a 1000 mL. Estandarice frente a NaCl por el procedimiento descrito más adelante en el apartado 4b (1 mL = 500 μ g Cl⁻). Consérvese en frasco ámbar.
- c. Cloruro de sodio patrón 0.0141M (0.0141N): disuélvase 824 mg de NaCl (secado a 140 °C) en agua destilada y dilúyase a 1000 mL (1mL = 500 μ g Cl⁻).

Reactivos especiales para eliminación de interferencias

- ✓ Suspensión de hidróxido de aluminio: disuélvase 125 g de sulfato de aluminio potásico o sulfato aluminico amónico $AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ o $AlNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, en un litro de agua destilada. Caliéntese a 60 °C y añádanse 55 mL de hidróxido de aluminio concentrado (NH_4OH) lentamente y con agitación. Déjese reposar durante 1 h, transfírase a un frasco grande y lávese el precipitado por adiciones sucesivas de agua destilada, mezclando bien y decantando. Cuando está recién preparada la suspensión ocupa un volumen aproximado de 1L.

- d. Solución indicadora de fenolftaleína
- e. Hidróxido sódico, NaOH 1N
- f. Ácido sulfúrico, H₂SO₄ 1N
- g. Peróxido de hidrógeno, H₂O₂ 30 por 100

4. Procedimiento

- a. Preparación de la muestra: utilícese una muestra de 100 mL o una porción adecuada diluida a 100 mL. Si la muestra tiene mucho color añádase 3 mL de suspensión de Al(OH)₃, mézclese deje sedimentar y filtre. Si hubiera sulfuro, sulfito o tiosulfato presentes añádase 1 mL de H₂O₂ y agítese durante 1 min.
- b. Titulación: valórense directamente las muestras con pH entre 7 y 10. Ajustese el pH a 7 y 10 con H₂SO₄ o NaOH, si no estuvieran en esa zona. Añádase un 1 mL de solución indicadora de K₂CrO₄. Titúlese con AgNO₃ patrón hasta un punto final amarillo rosado, con un criterio constante relativo al punto final. Estandarice el AgNO₃ titulante y establezca el valor del blanco de reactivos por el método de titulación descrito anteriormente. Lo usual es un blanco de 0.2 a 0.3 mL.

5. Calculos

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

Dónde:

A = mL de valoración para la muestra

B = mL de valoración para el blanco, y

N = normalidad del AgNO₃.

mg NaCl/L = (mg Cl⁻/L) · 1.65

6. Precisión y sesgo

Se analizó en 41 laboratorios por el método argentométrico una muestra sintética compuesta por 241 mg de Cl⁻ /L, 108 mg Ca/L, 82 mg Mg/L, 3.1 mg K/L, 19.9 mg Na/L, 1.1 mg NO₃⁻ N/L, 0.25 mg NO₂⁻ N/L, 259 mg SO₄²⁻/L y 42.5 mg de alcalinidad total/L (debida al NaHCO₃) en agua destilada, con una desviación relativa estándar de 4.2 por 100 y 1.7 por 100 de error relativo.

Bibliografía

- ✓ HAZEN, A. 1889. On the determination of chlorine in water. Amer. Chem. J. 11:409.
- ✓ KOLTHOFF, I.M. & V.A. STENGER. 1947. Volumetric Analysis, 2nd ed. Vol. 2. Interscience Publishers, New York, N.Y., pp. 242–245, 256–258.

ANEXO E
2320 ALKALINITY *#(1)

2320 B. Método de Titulación

1. Fundamentos del método

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

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

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

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

2. Interferencias

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

3. Instrumental

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

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

4. Reactivos

- a. Tiosulfato de sodio pentahidratado ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 0.1 N
- b. Fenolftaleína
- c. Anaranjado de metilo
- d. Ácido sulfúrico concentrado
- e. Carbonato de sodio anhidrido (Na_2CO_3)
- f. Agua destilada

5. Preparación de reactivos

- a. Ácido sulfúrico 0.02 N: Añadir 0.135 mL de H_2SO_4 en 250 mL de agua destilada.
- b. Solución de tiosulfato de sodio 0.1N: Se pesan 2.5 gramos de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en 100 mL de agua destilada.
- c. Solución estándar de carbonato de sodio 0.05N (2.5 g/L): se secan alrededor de 5 g de Na_2CO_3 a 250°C durante 4 h y se enfrían en un desecador por el lapso de 3 h. De lo cual se pesan 2.5 g se disuelven en agua destilada y se diluye en 1000 mL.

6. Procedimiento

- a. Valoración de la disolución de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 0.02N: llene la bureta hasta la marca 0.0 mL con H_2SO_4 0.02N. Proceda a titular una muestra de 15 mL de carbonato de sodio (Na_2CO_3) mezclados con 35 mL de agua destilada. La titulación se realiza hasta que la solución de carbonato de sodio tenga un pH cercano a 5, para lo cual se deberá haber gastado entre 32 y 35 mL de ácido sulfúrico. Indicando con este gasto que la concentración del ácido es cercana a 0.02 N. Finalizada la titulación, coloque una luna de reloj sobre el vaso y lleve a una plancha de calentamiento, dejar ebullición de 3 a 5 min para eliminar el CO_2 . Dejar enfriar a temperatura ambiente. Enjuague la luna de reloj con agua destilada, vertiendo el agua de enjuague sobre el vaso de la muestra. Nuevamente continúe agregando ácido sulfúrico 0.02N (agite manualmente o con agitador magnético) a la muestra hasta que el valor del pH sea cercano a 3. Anote el volumen gastado.
- b. Alcalinidad a la fenolftaleína: se toman 50 mL de muestra se agregan 2 gotas de tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), se agita y se colocan 2 gotas de indicador fenolftaleína. Titúlese con ácido sulfúrico 0.02N, el color de la muestras cambiará de rosado a

incoloro. Anote el volumen gastado de ácido sulfúrico. Si el pH de la muestra no es suficiente para colorearla de rosado al añadir el indicador, reportar como cero la alcalinidad a la fenolftaleína.

Alcalinidad total: en la misma muestra ya titulada se agregan 2 gotas de anaranjado de metilo, esta tomará un color amarillo brillante. Luego se procederá a titular con ácido sulfúrico 0.02N, el color de la muestra cambiará de amarillo brillante a anaranjado. Anote el gasto del titulante. Es necesario que la muestra se encuentre a un pH adecuado, con el fin de obtener el cambio de color correspondiente. De tal manera que:

Tabla 19. Zonas de pH y correspondientes alcalinidades

Alcalinidad mg CaCO ₃ /L	pH punto final	
	Alcalinidad total	Alcalinidad a la fenolftaleína
30	4.9	8.3
150	4.6	8.3
500	4.3	8.3

Cálculos

a. Normalidad real del ácido sulfúrico (H₂SO₄)

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

Dónde:

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

B = mL de solución de Na₂CO₃ tomados para titulación

C = mL de ácido empleados en la titulación

b. Alcalinidad a la fenolftaleína

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

Dónde:

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

N = normalidad del ácido

c. Alcalinidad total

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

Dónde:

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

N = normalidad del ácido

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

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

Tabla 20. Relaciones de alcalinidad.

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

Dónde:

F = Alcalinidad a la fenolftaleína

T = Alcalinidad total

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

“La alcalinidad a pH____ = _____ mg CaCO_3/L ”

Los resultados < 20 mg CaCO_3/L sólo deben considerarse como indicativos informarse como tal.

Si se requiere conocer el valor, debe emplearse el método potenciométrico para baja alcalinidad.

Bibliografía

- ✓ APHA-AWWA-WEF (2005) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21th Edition. New York, 2-27 a 2-29, método 2320.
- ✓ EPA (2007) Part III, 40 CFR, Part 122, 136 et al. Guidelines Establishing Test Procedures for the Analysis of Pollutants Under the Clean Water Act: national Primary Drinking Water regulations; and National Secondary Drinking Water Regulations; Analysis and Sampling Procedures; Final Rule.
- ✓ ASTM (1995) Standard Test Methods for Acidity or Alkalinity of Water D 1067-92, Philadelphia, 7 páginas.
- ✓ AENOR (1997) Calidad del agua. Medio Ambiente - Tomo 1. Recopilación de Normas UNE. Madrid, 201-212.
- ✓ Manual de Procedimientos para análisis de Agua – Vol 1, Análisis Físicos y Químicos. SUNASS – 1977.
- ✓ Procedimientos simplificados para el análisis de aguas, Manual de laboratorio. OPS– 978.
- ✓ Standard Methods for the examination of Water and Wastewater. AWWA–1992

ANEXO F
TABLA DE FISHER

Distribución F, alfa=0.05

		Grados de Libertad del Numerador																			
Grados de Libertad del denominador	$\frac{V_2}{V_1}$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
	1	161.44	199.4	215.7	224.5	230.1	233.9	236.7	238.8	240.5	241.8	242.9	243.9	244.6	245.3	245.9	246.4	246.9	247.3	247.6	248.0
2	18.513	19.00	19.16	19.24	19.29	19.32	19.35	19.37	19.38	19.39	19.40	19.41	19.41	19.42	19.42	19.43	19.43	19.44	19.44	19.44	
3	10.128	9.552	9.277	9.117	9.013	8.941	8.887	8.845	8.812	8.785	8.763	8.745	8.729	8.715	8.703	8.692	8.683	8.675	8.667	8.660	
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	5.844	5.832	5.821	5.811	5.803	
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	4.604	4.590	4.579	4.568	4.558	
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	3.922	3.908	3.896	3.884	3.874	
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	3.494	3.480	3.467	3.455	3.445	
8	5.318	4.459	4.066	3.838	3.688	3.581	3.500	3.438	3.388	3.347	3.313	3.284	3.259	3.237	3.218	3.202	3.187	3.173	3.161	3.150	
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	2.989	2.974	2.960	2.948	2.936	
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	2.828	2.812	2.798	2.785	2.774	
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	2.701	2.685	2.671	2.658	2.646	
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	2.599	2.583	2.568	2.555	2.544	
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	2.515	2.499	2.484	2.471	2.459	
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	2.445	2.428	2.413	2.400	2.388	
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	2.385	2.368	2.353	2.340	2.328	

ANEXO G
MÉTODO AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA)
3030 E. Digestión por ácido Nítrico

La presente técnica es aplicable a varios tipos de aguas:

- Residuales
- Potables
- De río

Procedimiento:

1. Medir 100 ml de muestra en un vaso de precipitación
2. Añadir 5 ml de ácido nítrico (HNO_3)
3. Tapar con luna de reloj
4. Llevar a ebullición lenta sobre una plataforma.
5. Evaporar hasta la mitad (50 ml) durante 2 h aproximadamente
6. Enfriar
7. Aforar en un balón de 100 ml, lavando con agua destilada tanto las paredes del vaso como la luna de reloj.
8. Una vez aforado el balón con agua destilada, filtrar si es necesario.
9. Proceder a la lectura de metales en el equipo de absorción atómica.

Notas:

- El ácido nítrico nos sirve para eliminar la materia orgánica presente en la muestra
- Añadir ácido nítrico hasta que la muestra quede transparente (Agua residual)
- No dejar que la muestra se seque durante la digestión
- Si las concentraciones de las muestras para cada uno de los metales analizados es elevada, realizar factores de dilución.