



# UNIVERSIDAD TÉCNICA PARTICULAR DE LOJA

*La Universidad Católica de Loja*

## ÁREA BIOLÓGICA Y BIOMÉDICA

### TÍTULO DE INGENIERO QUÍMICO

Modificación de una arcilla natural a la forma de hierro (III) y evaluación de la adsorción de fosfatos a partir de soluciones acuosas.

### TRABAJO DE TITULACIÓN

**AUTORA:** Mendoza Castillo, Eda Gabriela.

**DIRECTORA:** Guaya Caraguay, Diana Elizabeth, PhD.

LOJA – ECUADOR

2018



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

2018

## APROBACIÓN DEL DIRECTOR DEL TRABAJO DE TITULACIÓN

Doctora.

Diana Elizabeth Guaya Caraguay.

**DOCENTE DE LA TITULACIÓN.**

De mi consideración:

En el presente trabajo de titulación, denominado: "**Modificación de una arcilla natural a la forma de hierro (III) y evaluación de la adsorción de fosfatos a partir de soluciones acuosas**" realizado por **Eda Gabriela Mendoza Castillo** ha sido orientado y revisado durante su ejecución, por cuanto se aprueba la presentación del mismo.

Loja, julio de 2018.

f). .....

## DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y CESIÓN DE DERECHOS

Yo, Eda Gabriela Mendoza Castillo declaro ser autora del presente trabajo de titulación: Modificación de una arcilla natural a la forma de hierro (III) y evaluación de la adsorción de fosfatos a partir de soluciones acuosas, de la Titulación de Ingeniería Química, siendo Diana Elizabeth Guaya Caraguay directora del presente trabajo; y eximo expresamente a la Universidad Técnica Particular de Loja y a sus representantes legales de posibles reclamos o acciones legales. Además certifico que las ideas, conceptos, procedimientos y resultados vertidos en el presente trabajo investigativo, son de mi exclusiva responsabilidad.

Adicionalmente declaro conocer y aceptar la disposición del Art. 88 del Estatuto Orgánico de la Universidad Técnica Particular de Loja que en su parte pertinente textualmente dice: "Forman parte del patrimonio de la Universidad la propiedad intelectual de investigaciones, trabajos científicos o técnicos y tesis de grado o trabajos de titulación que se realicen con el apoyo financiero, académico o institucional (operativo) de la Universidad"

f. ....

Autor: Eda Gabriela Mendoza Castillo

Cédula: 1104473648

## **DEDICATORIA**

Este trabajo dedico a mi Madre y hermanos por su comprensión, paciencia y apoyo brindado durante el transcurso de mi carrera universitaria. Gracias por caminar conmigo.

A la memoria de mi Padre que yace en la eternidad, quien de alguna manera supo hacer que su amor trascienda más allá de las barreras de la vida y la muerte.

## **AGRADECIMIENTO**

Agradezco a mi Madre y hermanos por el apoyo brindado para el desarrollo del presente trabajo de tesis, quienes con paciencia y sabios consejos, supieron guiarme por el camino correcto.

A mis Profesores por los conocimientos transmitidos, por la paciencia con la que me han direccionado en el correcto desarrollo académico y personal.

A mis amigos por el apoyo moral y palabras de ánimo en los momentos complejos que hemos compartido

## ÍNDICE DE CONTENIDOS

<b>PORTADA.....</b>	<b>II</b>
<b>APROBACIÓN DEL DIRECTOR DEL TRABAJO DE FIN DE TITULACIÓN .....</b>	<b>II</b>
<b>DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y CESIÓN DE DERECHOS.....</b>	<b>III</b>
<b>DEDICATORIA.....</b>	<b>IV</b>
<b>AGRADECIMIENTO .....</b>	<b>V</b>
<b>ÍNDICE DE CONTENIDOS.....</b>	<b>VI</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS.....</b>	<b>VIII</b>
<b>ÍNDICE DE TABLAS .....</b>	<b>IX</b>
<b>RESUMEN.....</b>	<b>1</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>2</b>
<b>INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>3</b>
<b>CAPITULO I: MARCO TEÓRICO.....</b>	<b>6</b>
1.1. Arcillas Naturales.....	7
1.2. Eutrofización del medio acuático.....	8
1.3. Aguas Residuales.....	9
1.4. Tecnologías de eliminación de fósforo para aguas residuales. ....	11
1.5. Regulaciones para el control fósforo en vertidos municipales. ....	12
1.6. Fuentes de fósforo en la naturaleza.....	12
1.7. Fuentes alternas de fósforo. ....	13
1.8. Métodos recuperación de fósforo.....	14
1.9. Isotermas de Adsorción.....	17
1.10. Modelos cinéticos de adsorción.....	18
<b>CAPITULO II: MATERIALES Y MÉTODOS .....</b>	<b>21</b>
2.1. Mineral arcilloso.....	22
2.2. Pre-tratamiento del mineral adsorbente.....	22
2.3. Modificación del mineral arcilloso con una sal de hierro (III). ....	23
2.5. Caracterización fisicoquímica de materiales .....	24
2.4. Optimización de la cantidad de mineral y concentración inicial de fosfatos.....	26
2.6. Evaluar la capacidad de adsorción de fosfatos en la arcilla natural y modificada en función del pH.....	27
2.7. Evaluar la capacidad máxima de adsorción de fosfatos en el equilibrio de arcilla modificada.....	28
2.8. Determinar la cinética de remoción de fosfatos en la arcilla modificada.....	28
2.9. Desorción de la arcilla modificada saturada de fosfato.....	28

2.10. Técnicas analíticas. ....	29
<b>CAPITULO III: RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>30</b>
3.1. Caracterización físico-química del mineral. ....	31
3.2. Optimización y análisis estadístico de las variables de estudio. ....	34
3.3. Evaluación de la capacidad de adsorción en función de pH. ....	36
3.4. Evaluación de adsorción de fosfatos en el equilibrio. ....	37
3.5. Estudio cinético para la adsorción de fosfatos. ....	39
3.6. Estudio de desorción de fosfatos. ....	41
<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>43</b>
<b>RECOMENDACIONES.....</b>	<b>45</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>46</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>53</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> Estructura general del mineral de tipo esmectita.....	7
<b>Figura 2</b> Proceso de eutrofización (a) antropogénica y (b) natural. ....	8
<b>Figura 3</b> Curvas de distribución de fosfatos en función del pH.....	10
<b>Figura 4</b> Representación de los modelos isotérmicos de Langmuir y Freundlich. ....	17
<b>Figura 5</b> Área de recolección del mineral P1M1-N, afloramiento San Cayetano .....	22
<b>Figura 6</b> Rocas del mineral esmectita codificado como P1M1-N.....	22
<b>Figura 7</b> Lavado del mineral en estado natural (a) y modificado (b), con agua destilada.	23
<b>Figura 8</b> Sistema de reflujo empleado durante la modificación del mineral. ....	23
<b>Figura 9</b> Propiedades ácido base del mineral P1M1 en estado natural(a) y modificado(b). .....	32
<b>Figura 10</b> Diagrama de cubos en función de los valores promedio para $Q_e$ (mg $PO_4^{3-}$ /g arcilla). ....	35
<b>Figura 11</b> Diagrama de probabilidad normal de efectos estandarizados. ....	35
<b>Figura 12</b> Mecanismo de adsorción en función del pH de P1M1- Fe. ....	37
<b>Figura 13</b> Modelos isotérmicos linealizados para la adsorción de $PO_4^{3-}$ del mineral P1M1-Fe (a) Isoterma de Langmuir (b).Isoterma de Freudlich. ....	38
<b>Figura 14</b> Datos experimentales de la cinética de adsorción sobre P1M1-Fe .....	39
<b>Figura 15</b> Modelos cinéticos de adsorción para P1M1-Fe, (a) Pseudo primer-orden, (b) Pseudo segundo-Orden, (c) Elovich y (d) Difusión intraparticular. ....	41
<b>Figura 16.</b> Curva de calibración para determinación de fosfatos .....	54
<b>Figura 17</b> Espectro DRX correspondiente al mineral P1M1-N.....	55
<b>Figura 18</b> Espectro DRX correspondiente a la minera P1M1-Fe. ....	56

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Diseño factorial 2 <sup>2</sup> para la optimización de variables (capacidad de recuperación de fosfatos en función de la dosificación de mineral y concentración de ión fosfato)..	<b>26</b>
<b>Tabla 2.</b> Tratamientos para la optimización de variables (capacidad de recuperación de fosfatos en función de la dosificación de mineral y concentración de ión fosfato).....	<b>27</b>
<b>Tabla 3.</b> Composición química elemental de las esmectitas .....	<b>33</b>
<b>Tabla 4.</b> Matriz resultante del diseño factorial 2 <sup>2</sup> .....	<b>34</b>
<b>Tabla 5.</b> Análisis ANOVA para la optimización de las variables de estudio .....	<b>36</b>
<b>Tabla 6.</b> Criterios Isotérmicos para la adsorción de fosfatos .....	<b>39</b>
<b>Tabla 7.</b> Parámetros cinéticos evaluados en el mineral P1-M1-Fe, para la adsorción de fosfatos. ....	<b>40</b>
<b>Tabla 8.</b> Parámetros calculados en el estudio de desorción. ....	<b>42</b>

## RESUMEN

El presente estudio, se llevó a cabo con un mineral arcilloso proveniente del afloramiento San Cayetano, de la ciudad y provincia de Loja. Se modificó el material a la forma de Fe (III), con el propósito de mejorar su capacidad de adsorción de fosfatos y evaluarlo en soluciones residuales de tipo sintético. Mediante la caracterización del mineral, se determinaron las especies mineralógicas presentes, área superficial específica y punto de carga cero ( $7.31 \pm 0.03$ -P1M1-N;  $5.20 \pm 0.04$ -P1M1-Fe). Los ensayos experimentales se realizaron en base a una optimización, en la que se aplicó un diseño factorial  $2^2$ . Se determinó un mejor ajuste al modelo isotérmico de Langmuir con máxima capacidad de adsorción de 6.013 mg-P/g. El estudio cinético reveló una adsorción relativamente rápida, con tiempo de equilibrio a los 120min, de manera que, los modelos aplicados describieron mejor el proceso, que se rige por adsorción química. A través del ensayo de desorción se recuperó el 18.02% de fosfato, este valor se atribuye únicamente al fosfato adherido al mineral por la interacción de fuerzas coulómbicas.

**Palabras Claves:** eutrofización, esmectita modificada, adsorción de fosfatos, isothermas, cinética, desorción.

## ABSTRACT

The present study was carried out with a clay mineral from the outcrop San Cayetano, from the city and province of Loja. In this way, the material was modified to the Fe (III) form, with the purpose to improve its capacity of adsorption of phosphate and it's evaluate in synthetic wastewater. Through the characterization of mineral, the mineralogical species present, the specific surface area and the point of zero charge ( $7.31 \pm 0.03$ -P1M1-N,  $5.20 \pm 0.04$ -P1M1-Fe) were determined. The experimental assay were carried out based on an optimization, in which a factorial design  $2^2$  was applied. A better fit was determined to the Langmuir isotherm model with maximum adsorption capacity of 6.013 mg-P/g. The kinetic study showed a relatively fast adsorption, with equilibrium time of 120 minutes, so that the models applied described better the process controlled by chemical adsorption. Through the desorption test, 18.02% of phosphate was recovered, this value is attributed only to phosphate attached to the mineral by the interaction of coulombic forces.

**Key words:** eutrophication, modified smectite, phosphate adsorption, isotherms, kinetics, desorption.

## INTRODUCCIÓN

El presente proyecto planteado por la Sección de Ingeniería de Procesos, perteneciente al Departamento de Química de la Universidad Técnica Particular de Loja, tiene como propósito modificar un mineral natural de la cuenca sedimentaria Miocénica de Loja, concretamente del afloramiento de San Cayetano, para su evaluación y aplicación en la recuperación de fosfatos a partir de soluciones acuosas.

En virtud de lo cual en el primer capítulo se realiza una breve descripción del estado del arte, en el que se hace referencia a los diversos minerales naturales arcillosos existentes con perspectiva de aplicación tecnológica. Así como a las principales causas y efectos del grave fenómeno de eutrofización sobre los cuerpos de agua. En los cuales la mala disposición de desechos sólidos, aguas servidas, afluencia agrícola y efluentes procedentes del sector industrial, han contribuido a su deterioro.<sup>1</sup> Para lo cual se hace hincapié en la problemática en el manejo y disposición del agua residual urbana, principalmente a la excesiva concentración de nutrientes, entre ellos el fósforo. En función de lo cual se realiza una revisión sobre las regulaciones para el control de las concentraciones de fósforo sobre vertidos municipales y de las tecnologías más comunes empleadas para su eliminación. Aunque el fósforo es un elemento esencial para el desarrollo del ecosistema y la vida en general, éste también es un recurso no renovable que pese a encontrarse abundantemente en la naturaleza cuenta con limitadas fuentes naturales.<sup>2</sup> Así su indiscriminada explotación a consecuencia del crecimiento poblacional y las crecientes necesidades de alimento han afectado su disponibilidad. Por lo que se han encontrado diversas alternativas, que admiten la recuperación y reciclaje de fósforo. Finalmente, se hace referencia a la adsorción como proceso físico-químico útil para estas aplicaciones.

En el segundo capítulo, se describen ampliamente los materiales y métodos empleados durante el desarrollo del trabajo experimental. Las pruebas de laboratorio se realizaron principalmente en batch o por lotes. Para lo cual se parte de un diseño experimental de tipo factorial  $2^2$ , en el que se optimizaron variables como: dosificación de mineral y concentración de fosfatos, con la finalidad de evaluar su influencia en la capacidad de adsorción de fosfatos de la arcilla modificada. También se evaluó la influencia del pH, la capacidad máxima en condiciones de equilibrio y cinética del proceso de adsorción de fosfatos

En el tercer capítulo se presentan los resultados obtenidos en la parte experimental del presente trabajo. Así como también se realiza la respectiva discusión sobre los diferentes procesos involucrados en la adsorción de fosfatos a partir de soluciones acuosas. Por otra parte, se ha realizado la comparación de resultados con reportes bibliográficos disponibles sobre la tecnología del uso de adsorbentes utilizados con similares propósitos.

Finalmente, en el mismo capítulo se han resumido las principales conclusiones y recomendaciones del proyecto, respectivamente. Esto con la finalidad de dar a conocer cómo se ha cumplido con los objetivos propuestos y aquellas consideraciones que han de tomarse en cuenta para futuros trabajos en este ámbito.

Por consiguiente, es propósito del presente trabajo evaluar materiales naturales de bajo coste como las arcillas provenientes de la hoya de Loja, con el afán recuperar los fosfatos presentes en soluciones acuosas. Esto con la perspectiva de implementar como una técnica de tratamiento de agua residual urbana, y adicionalmente poder obtener un producto de valor agregado con aplicación fertilizante para el sector agrícola.

## OBJETIVOS

### Objetivo General

- Modificar una arcilla natural a la forma de hierro (III) y evaluar la capacidad de recuperación de fosfatos a partir de soluciones acuosas.

### Objetivos Específicos

- Realizar el pretratamiento de una arcilla natural.
- Modificar el mineral arcilloso a la forma de hierro (III).
- Determinar el punto de carga cero (ZPC) de la arcilla en estado natural y modificada.
- Evaluar la capacidad de adsorción de fosfatos en la arcilla natural y modificada en función del pH
- Evaluar la capacidad máxima de adsorción de fosfatos en el equilibrio de arcilla modificada
- Determinar la cinética de remoción de fosfatos en la arcilla modificada.
- Realizar pruebas de desorción de la arcilla modificada saturada de fosfato.

## HIPÓTESIS

**Ho:** La interacción dosificación del mineral arcilloso y concentración del ión fosfato no influyen en el mecanismo de adsorción de fosfatos

**Ha:** La interacción dosificación del mineral arcilloso y concentración del ión fosfato influyen en el mecanismo de adsorción de fosfatos

**CAPITULO I**  
**MARCO TEÓRICO**

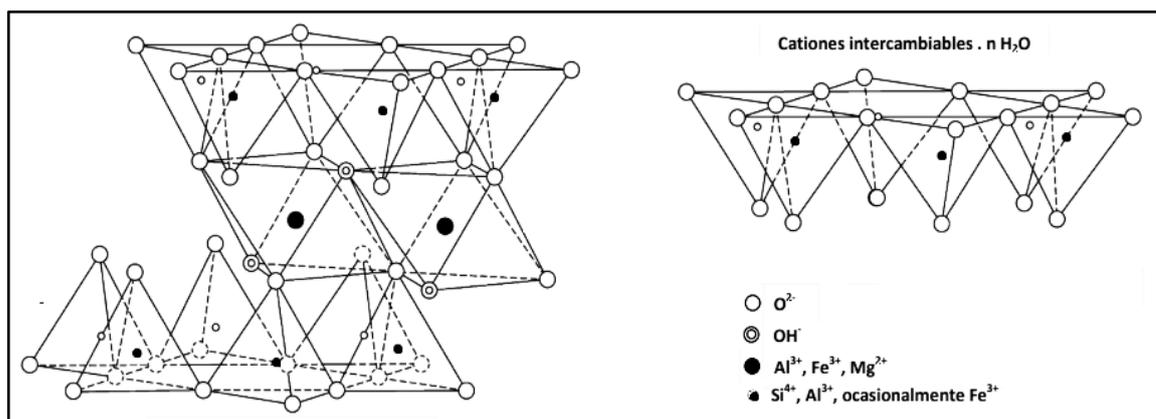
## 1.1. Arcillas Naturales.

### Definición.

Las arcillas son depósitos naturales de mineral terroso, que resultan de la hidrólisis de feldspatos presentes en rocas ígneas (pórfidos, granitos, riolitas, dioritas, basaltos), que presentan tamaños de partícula menor 4  $\mu\text{m}$ . Sus características principales son el endurecimiento de mineral cuando se encuentra seco, y la plasticidad que exhibe al entrar en contacto con el agua.<sup>3</sup> Por otra parte, estos minerales se encuentran compuestos principalmente por filosilicatos (silicatos complejos hidratados de aluminio), minerales cristalinos laminares semejantes al material de origen, y frecuentemente acompañado de materia orgánica.<sup>3-4</sup> En la clasificación de las arcillas se encuentran los minerales de silicatos y no-silicatos, ubicándose el grupo de las esmectitas entre los minerales de silicatos.

El vocablo esmectita procede del griego “smectos” ( $\alpha\mu\zeta\gamma\mu\alpha$ ) que significa jabón, debido a la saponita, uno de los principales minerales de arcilla de este grupo descubierto en el año de 1840. Las esmectitas son un grupo especial de arcillas que se caracterizan principalmente por presentar un espacio interlaminar de fácil expansión, y un elevado hinchamiento e intercambio catiónico, que los hacen materiales idóneos para la modificación química.<sup>5</sup>

Las esmectitas son aluminosilicatos formados por laminas tetraédricas (tipo T) y octaédricas (tipo O) en relación 2:1, respectivamente; de esta manera se conocen como arcillas trifórmicas cuya fórmula general es:  $\text{Al}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ .<sup>5-6</sup>



**Figura 1** Estructura general del mineral de tipo esmectita.

**Fuente y elaboración:** Galeano, L.<sup>7</sup>

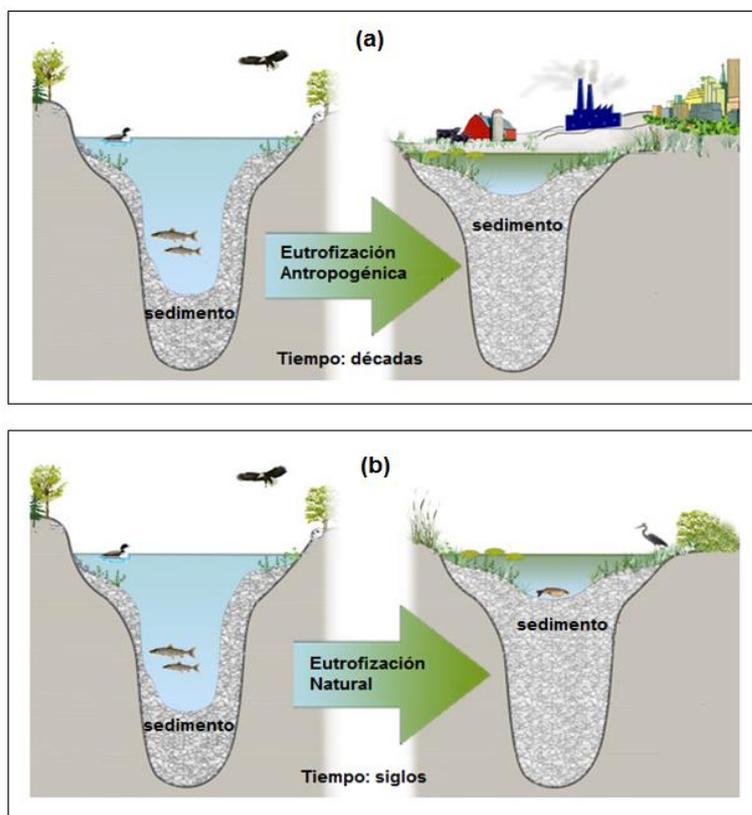
La composición química de las esmectitas varía de acuerdo a la capacidad de absorción de agua y de sustitución elemental de los átomos de silicio (Si) del mineral, por otros de menor carga. Esta sustitución, provoca desproporción en las cargas por deficiencia de carga positiva o exceso de carga negativa del tetraedro del mineral. De manera que para equilibrarse atraen otros cationes tales como sodio (Na), potasio (K), calcio (Ca), etc.<sup>8</sup>

Así, las esmectitas presentan propiedades superficiales singulares de acidez e intercambio iónico.<sup>9</sup> Para tener una idea más clara de la conformación de estos minerales, en la

Figura 1 se presenta su estructura laminar.

## 1.2. Eutrofización del medio acuático.

Uno de los graves problemas que en los últimos años ha venido afectando al medio ambiente, es el acelerado deterioro y destrucción de los recursos hídricos. Como producto de la mala disposición de desechos sólidos, aguas servidas, afluencia agrícola y efluentes procedentes del sector urbano e industrial. Lo cual da lugar a la eutrofización, que es un proceso natural de evolución de los recursos hídricos. Proceso que hace referencia al aporte natural o artificial de nutrientes sobre el medio hídrico, principalmente de nitrógeno en forma de amonio ( $\text{N-NH}_4^+$ ) y fósforo en forma de fosfato ( $\text{PO}_4^{-3}$ ).<sup>10</sup>



**Figura 2** Proceso de eutrofización (a) antropogénica y (b) natural.  
**Fuente y elaboración:** RMB Environmental Laboratories, Inc.<sup>11</sup>

En este sentido, la excesiva acumulación de nutrientes promueve el desarrollo y la proliferación de macrófitas, principalmente algas, mismas que son introducidas en el medio, por intervención de fenómenos naturales.<sup>12</sup> Así, ante el crecimiento vertiginoso de estos organismos, no es posible una mineralización completa del agua, debido a la exuberante descomposición de materia orgánica. Con lo cual se produce el agotamiento del oxígeno

presente en el agua, que contribuye al deterioro de la calidad y empobrecimiento de la biodiversidad, limitando con ello su uso.<sup>13</sup>

El proceso de eutrofización tiene lugar principalmente en las aguas superficiales como: ríos, lagos, lagunas y mares. Su origen natural (Figura 2) se da por: precipitación, descomposición y excreción de organismos, y fijación de nitrógeno por microorganismos. Mientras que la procedencia antropogénica (Figura 2) se debe a: vertidos industriales, vertidos municipales, deforestación y el uso excesivo de fertilizantes, etc.<sup>10, 14</sup>

### **1.3. Aguas Residuales.**

Son aquellas cuyas características naturales, han sido modificadas por la intervención del hombre en actividades cotidianas. Lo cual ha conllevado a la disminución de la calidad de las mismas, demandando de tratamientos previos a su reutilización y/o descarga hacia otros cuerpos de agua natural.<sup>15</sup>

La calidad de agua viene expresada por una serie de parámetros físicos, químicos y biológicos, que en conjunto permiten estipular si es apto o no para actividades concretas. De esta manera se establece la existencia de cinco tipos de aguas residuales: urbanas, industriales, agropecuarias, pluviales y de origen incontrolado (vertidos ilegales e infiltraciones).<sup>16</sup>

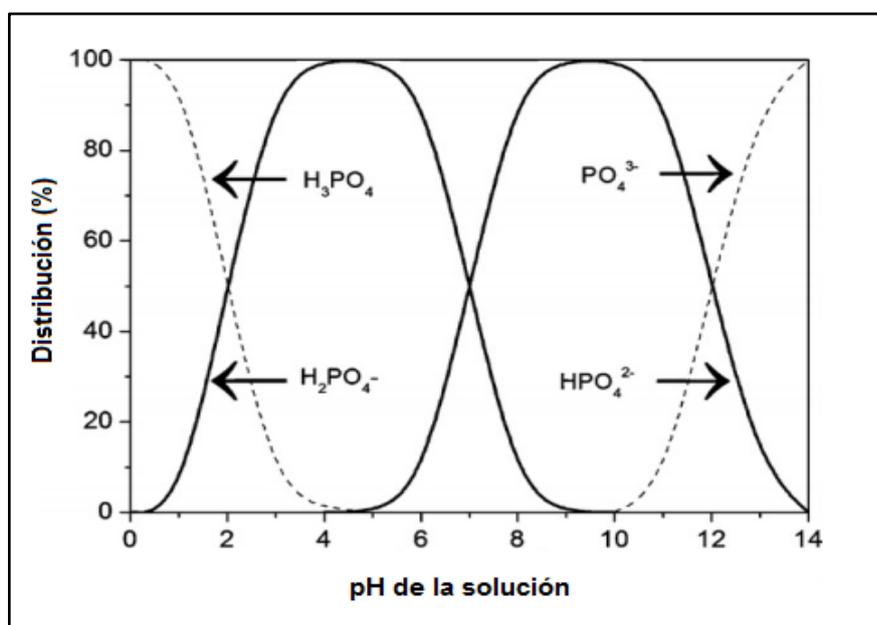
El agua residual de tipo urbana se constituye en una de las principales causantes de la contaminación de agua superficial. Por ser un líquido resultante de la recolección mediante una red de alcantarillado, que presenta características específicas de acuerdo al tipo de red de distribución de agua potable y aguas residuales grises, que a su vez depende, de la densidad poblacional, nivel de industrialización, frecuencia pluvial, directamente relacionados en función del lugar y el tiempo.<sup>17</sup> Las principales características del agua residual urbana, radican en el importante contenido de contaminantes: fósforo, nitrógeno y materia orgánica asociado a los niveles de demanda química de oxígeno (DQO), cuyas concentraciones dependen del tamaño de la población. Adicionalmente, el pH del agua residual se constituye en un factor fundamental para determinar la tratabilidad biológica del agua, ubicándose este valor entre 7 u 8.<sup>18</sup>

#### **Nutrientes presentes en aguas residuales urbanas.**

El agua residual urbana, presenta diversa composición que resulta de los constituyentes y la naturaleza de la población que la utiliza. Así la presencia de nitrógeno y fósforo como nutrientes, en sus formas iónicas contribuyen a la eutrofización.

De esta manera la presencia de nitrógeno en un cuerpo de agua, puede ser de origen natural debido a precipitaciones, escorrentía rural, polvo, etc. No obstante, su origen antropogénico, se le atribuye principalmente al uso de fertilizantes, a filtraciones, vertidos urbanos e industriales, etc.<sup>19</sup> Cuya principal fuente son las heces y orina humana, compuestos en un 75% por urea y 25 % por nitrógeno orgánico.<sup>20</sup>

El nitrógeno en el agua residual se lo puede encontrar en diversas formas: nitritos, nitratos, nitrógeno amoniacal y nitrógeno orgánico, de los cuales, los dos últimos tienen una mayor relevancia. Pues, desde el punto de vista de saneamiento del agua, promueven la oxidación natural y por ende aumentan la demanda de oxígeno en el medio. Además, se encuentran en mayor proporción en relación a los nitritos y nitratos. Sin embargo, la contaminación por nitratos, se torna un problema mayor en zonas donde hay un predominio de la agricultura.<sup>20</sup>



**Figura 3** Curvas de distribución de fosfatos en función del pH.  
**Fuente y elaboración:** Delaney, et. all.<sup>21</sup>

Por su parte, el fósforo presente en el agua residual, puede ser puntual o difusa. Una fuente puntual lo constituyen los desechos humanos, el uso de detergentes sintéticos, productos de limpieza y actividades industriales que son la principal causa de contaminación. De manera que al no formar compuestos volátiles, su ciclo difiere en relación al del nitrógeno, carbono y azufre. Debido a que no puede pasar de los océanos a la atmósfera y retornar a la tierra, ya que su único mecanismo natural de reciclaje es la cadena alimenticia.<sup>22</sup>

El fósforo en agua residual se encuentra en tres formas: ortofosfatos ( $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) solubles, fosfatos condensados (polifosfatos inorgánicos,  $\text{P}_2\text{O}_7$ ) y fosfatos orgánicos. Así pues, la disponibilidad de estas especies, se ve afectada en función de la acidez o basicidad en solución. De tal forma que a determinados intervalos de pH (Figura 3), el dominio

de una especie es mayor respecto a otra.<sup>23</sup> Cabe destacar, que los ortofosfatos ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), son la forma más significativa en sistemas de eliminación de fósforo, y a la vez, son los principales indicadores de la calidad del agua.<sup>22, 24</sup>

De esta manera, resulta indispensable reducir la concentración de dichos nutrientes del agua residual, para contrarrestar la degradación de los cuerpos de agua superficiales. Así, por objeto de estudio del presente trabajo se exponen algunas tecnologías empleadas en la eliminación de fósforo presente en aguas residuales urbanas.

#### **1.4. Tecnologías de eliminación de fósforo para aguas residuales.**

La concentración de fósforo en una planta de tratamiento municipal, fluctúa en 9 mg/L del fósforo total. Siendo los tratamientos primarios, secundarios y terciarios los principales sistemas de eliminación de fósforo en aguas residuales.

De este modo se define a los tratamientos primarios, como procesos físico-químicos que tienen por objeto la remoción de sólidos en suspensión con tamaños de partícula superior a 0.1 mm. Sucesivamente, los tratamientos secundarios consisten en la separación de materia orgánica del agua, con la aplicación de métodos biológicos (microorganismos) y químicos. Por otro lado, los tratamientos terciarios emplean técnicas físicas, químicas y biológicas, con el fin de remover los nutrientes y materia orgánica residual que no pudo ser extraída durante el tratamiento secundario.<sup>25</sup> Así pues, entre estos tratamientos, se exponen principalmente:

##### **Precipitación Química.**

Esta técnica es comúnmente empleada en tratamientos terciarios, consta de cuatro etapas relevantes: pre-precipitación, pre-dosis, precipitación simultánea y post-precipitación.

Se lleva a cabo mediante la adición de sustancias químicas (sales de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  y  $\text{FeCl}_3$ ) que dan lugar a la precipitación del contaminante con 90 a 95 % de eficiencia de remoción. No obstante, presenta una alta dependencia del pH del agua residual, por lo cual, valores de pH superiores, la fracción eliminada será mayor.<sup>26</sup>

Además, esta técnica se combina con procesos biológicos, que en conjunto remueven mejor el fósforo total, generando lodos de  $\text{AlPO}_4$  y  $\text{FePO}_4$ . Los procesos en los que se emplea sales de  $\text{Al}^{+3}$ , considera valores de pH óptimos alrededor de 5.5 – 6, y para sales de  $\text{Fe}^{+3}$  se demanda de pH ~ 5.<sup>27</sup>

##### **Métodos Biológicos.**

Los métodos de remoción biológica de nutrientes son métodos complejos, que emplean biorreactores en serie con medios aerobios y anaerobios, para inducir el crecimiento de

microrganismos. Cuya función es absorber o degradar nutrientes (principalmente nitrógeno y fósforo), compuestos coloidales, disueltos y solubles.<sup>27</sup>

Dentro de este método, se encuentra el sistema de lodos activados, conocido comúnmente como proceso Phoredox, mismo que tiene como propósito concentrar el fósforo, reduciendo los niveles de fosfato de ~ 1 – 3 mg/l.<sup>28-29</sup>

Cabe resaltar entre las principales ventajas de este método, la no adición de sustancias químicas y escasos lodos generados respecto a la precipitación química. Por otro lado, la eficiencia de remoción puede alcanzar el 80%, sin embargo se requiere de extensas áreas para su aplicación.

### **1.5. Regulaciones para el control fósforo en vertidos municipales.**

En la actualidad múltiples organizaciones se han visto en la necesidad de establecer reglamentos encaminados a prevenir la eutrofización a través del buen uso, control y manejo del agua.

De esta manera la agencia de protección ambiental de los Estados Unidos (US-EPA) ha establecido como concentración máxima permisible de fósforo en ríos y arroyos 0.02 mg/L.<sup>30</sup> Mientras que la concentración de fósforo en vertidos de lagos debe ser menor a 0.05 mg/L, en embalses no debe superar los 0.025 mg/L,<sup>31</sup> así mismo, en estuarios y aguas de mar se admiten concentraciones menores a 2.0 mg/L.<sup>32</sup>

Por otra parte, cabe la pena hacer alusión a los valores límite de fósforo instaurados por la Directiva Europea 91/271/CEE para aguas superficiales, que establecen valores entre 2.0 y 0.1 mg/L de fósforo total en función de la capacidad de una estación depuradora.<sup>33</sup>

### **1.6. Fuentes de fósforo en la naturaleza.**

Si bien el fósforo es un potente contaminante presente en las aguas residuales urbanas, este es un elemento esencial para todos los organismos vivos. Ya que de él depende el desarrollo de animales, fertilización de los suelos y crecimiento de cultivos. Sin embargo no se encuentra en su forma nativa (P), si no como rocas fosfatadas en depósitos de origen sedimentario, ígneo y geológico.<sup>34</sup>

En estado natural se registran alrededor de 200 minerales que contiene fósforo, entre los cuales se puede encontrar principalmente la apatita  $Ca_{10}X_2(PO_4)_6$ . Donde X representa el grupo hidroxilo, cloro o flúor con alto contenido de fósforo. Por otra parte, también en pequeñas cantidades se puede encontrar fosfina (PH<sub>3</sub>) en la atmósfera, en precipitaciones hídricas y en los suelos.<sup>35</sup>

Contradictoriamente el contenido de fósforo en los suelos es limitado y surge la necesidad del empleo de fertilizantes en la agricultura. Así se favorece el desarrollo de cultivos para abastecer la demanda de alimentos a causa del crecimiento poblacional. Por lo que alrededor del 95% de roca fosfórica, se destina a la producción de abonos inorgánicos, y menos del 5% en compuestos de fósforo tales como: detergentes, alimentos, ablandadores de agua, entre otros.<sup>36</sup>

De esta manera la producción anual de roca fosfórica a nivel mundial hasta el año de 2011, fluctuó alrededor de  $191 \times 10^6$  toneladas en forma de  $P_2O_5$ ,<sup>1</sup> sin embargo, de acuerdo a estimaciones recientes del año 2013, la producción mundial fue de  $258 \times 10^6$  toneladas anuales.<sup>37</sup> En donde los yacimientos de mayor importancia, se encuentran ubicados en Marruecos, China y Estados Unidos; acumulando entre estos tres países el 75% de la producción total a escala mundial. Siendo así, por la indiscriminada explotación de roca fosfórica en el último siglo se prevé su agotamiento en los próximos 50 – 100 años.<sup>2</sup> Ante el agotamiento de la reservas de buena calidad, se genera el aumento de los costes de tratamiento de las rocas fosfatadas, debido al incremento de impurezas en los yacimientos con respecto al tiempo.<sup>28</sup>

Es así que en la actualidad el fósforo se torna un recurso no renovable e indispensable, por lo que deben promoverse alternativas que permitan su recuperación y reciclaje.

### **1.7. Fuentes alternas de fósforo.**

Una de las primeras alternativa empleadas en el mundo para suplir la demanda de fósforo en la agricultura, consiste en utilizar la ceniza proveniente del cuerpo de los vertebrados que contiene aproximadamente el 85% de fósforo en forma de apatita.<sup>38</sup> De esta manera la ceniza de su esqueleto se puede emplear como fertilizante de fosfato.

Otra práctica común que se propone es el reciclaje a partir de residuos de la descarga directa en las minas de fosfato, además de los residuos de la producción de fertilizantes y residuos agrícolas.<sup>39</sup>

Particular atención se ha prestado a la orina, que se compone de 95 – 100% de fósforo inorgánico en forma de ión fosfato. Así como también a los excrementos humanos, que poseen elevado contenido de nutrientes, principalmente nitrógeno y fósforo en forma de fosfato de calcio, que pueden ser empleados en la producción de cultivos.<sup>40</sup>

La electrocoagulación de lactosuero, por su parte se ha evidenciado como fuente potencial ya que permite una recuperación del 87% de fósforo en forma de estruvita.<sup>41</sup> Así también el calentamiento de las conchas marinas permite recuperar fósforo insoluble y de fácil separación.<sup>42</sup>

La recuperación de fósforo a partir de lodos incinerados, pese a ser extraído mediante procesos ácidos, es considerado una alternativa viable, por presentarse en elevadas concentraciones.<sup>43</sup>

Finalmente, el uso de agua residual como potencial alternativa de recuperación fósforo ha sido objeto de estudio en las últimas décadas. Debido a que se encuentran significativas concentraciones de fósforo que pueden ser recuperadas por diversos procesos como: fitodepuración, electrocoagulación, cristalización de estruvita, ultrafiltración y particularmente de la adsorción que se detalla a continuación.

### **1.8. Métodos recuperación de fósforo.**

La importancia de recuperación y reciclaje del fósforo radica en la influencia que tiene sobre los organismos vivos y el ecosistema en general, a continuación se exponen algunos de los métodos más comunes y de mayor relevancia que se aplican en una estación depuradora.

#### **Fitodepuración en humedales naturales y artificiales.**

Consiste de procesos fisicoquímicos y biológicos que ocurren en humedales naturales y/o artificiales mediante la aplicación de especies vegetales, principalmente algas macroscópicas y microscópicas responsables de la depuración del agua.<sup>26</sup> Los humedales presentan una lámina de agua poco profunda (0.4m para humedales de flujo horizontal y 0.6m para los de flujo vertical), sobre una superficie de suelos completamente saturados de agua, sobre los que se desarrollan organismos fotosintéticos especializados. Estos componentes vegetales a diferencia del resto de plantas terrestres, presentan la capacidad de adaptación frente a medios anaerobios.<sup>44</sup>

Este método se caracteriza por su bajo coste de implementación por lo que es considerado como una alternativa sustentable, aunque las extensiones de terreno necesarias son elevadas.<sup>45</sup> Sin embargo su aplicación conlleva al riesgo de contaminación de aguas superficiales y acuíferos adyacentes, sino existe un riguroso control de los vertidos e impermeabilización de los suelos.

#### **Electrocoagulación.**

Este sistema consiste en la aplicación de placas metálicas (hierro y aluminio) situadas en paralelo sobre el medio hídrico. Estas placas inducen reacciones químicas de oxidación-reducción a través de la generación de corrientes eléctricas que proporcionan estabilidad a las moléculas de los contaminantes suspendidos, disueltos o emulsionados en el medio.<sup>46</sup>

En la depuración se emplea energía eléctrica, factor que incrementa los costos de operación. Esta tecnología no requiere de compuestos químicos por ende no existe producción de lodos,

logrando una remoción de fosfatos hasta del 90 %.<sup>47</sup> Los equipos que emplea son de fácil uso, lo que hace posible controlar la reacción electroquímica dominante.

### **Cristalización de estruvita.**

La estruvita ( $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) es una sal de origen biogénico, de baja solubilidad cuya cristalización es considerada como un proceso afable. Cuyas características dependen de su composición elemental, pH, temperatura, sólidos en suspensión, cinética de la reacción, etc. El proceso de cristalización se encuentra constituido por una fase de nucleación en que se forman los cristales preliminares, y la fase de crecimiento que completa la cristalización.<sup>48</sup>

Es favorable la obtención de un sólido de alta pureza para su aplicación potencial como fertilizante de liberación lenta. La recuperación de fósforo a pH alcalinos (pH=10) es más significativa que a pH bajos.<sup>49</sup> Al requerir elevadas concentraciones de fosfato en los efluentes este proceso es comúnmente empleado en algunas EDAR para tratar efluentes urbanos de digestión anaerobia de fangos, o en vertidos industriales de concentraciones elevadas de ortofosfatos.<sup>50</sup>

### **Método de Ultrafiltración.**

Es una técnica empleada principalmente para la desinfección y clarificación del agua en efluentes terciarios. Consiste en el uso de membranas funcionales, cuyo rendimiento depende de la naturaleza de los componentes de las dos fases a separar, y de la presión ejercida sobre la membrana que esta entre 50 a 500 kPa.<sup>51</sup>

Presenta eficiencias que pueden aumentar al combinarse con tratamientos previos de microcoagulación, que proveen un rechazo aproximado del 80 % de fósforo total. La principal desventaja de esta tecnología es el elevado costo de los equipos y mantenimiento de las membranas.<sup>52</sup>

### **Adsorción de fosfatos.**

La adsorción es un método de separación que consiste en la disociación de agregados de un fluido a través de sólidos. Para lo cual el adsorbente cumple el papel de lecho fijo y el fluido adsorbato de fase móvil, entre los cuales se da atracción de uno o más solutos (líquido o gas) sobre la superficie del adsorbente.<sup>53</sup> Dicha atracción puede ocurrir mediante fuerzas intermoleculares o por medio de intercambio iónico (cationes, aniones), entre los iones presentes en la estructura del sólido y la solución que lo rodea, permitiendo así la remoción del compuesto de interés.<sup>54</sup>

La cantidad de fósforo recuperado dependerá principalmente del tipo de material empleado. Para lo cual se ha de valorar en él propiedades tales como: capacidad, selectividad, bajo

coste, abundancia y fácil recuperación. Los sólidos que comúnmente se emplean en este proceso son: goethita, óxidos de hierro, aluminio activado, cenizas volantes, zeolitas, resinas y arcillas.<sup>53, 55</sup>

Las arcillas son adsorbentes inorgánicos no convencionales y abundantes en la naturaleza que exhiben propiedades de adsorción e intercambio iónico. De esta manera se consideran como alternativa viable en la recuperación y remoción de nutrientes de vertidos urbanos.<sup>56</sup> En los que el tamaño de partícula menor a 2  $\mu\text{m}$ , es una característica que influye sobre la capacidad y cinética de remoción del proceso. La presencia de metales tales como hierro y aluminio en las arcillas es un factor importante, por lo que las arcillas más empleadas son las esmectitas, ilitas y caolinitas.<sup>57</sup>

La mayor parte de reportes encontrados hacen referencia a estudios a nivel de laboratorio y escala piloto para este proceso. Sin embargo, no se encuentra implementado a nivel industrial, debido a las dificultades operacionales como altas caídas de presión que acarrearán consigo dichos procesos.

Se estima que los costos de recuperación son alrededor de 2 a 9 \$/kg P, lo cual es proporcional a las condiciones y modelo del proceso empleados. No obstante los precios en Estados Unidos de roca fosfórica fluctúan de 35 a 50 \$/ton, acorde al grado de pureza.<sup>13</sup> De manera que el emplear roca fosfórica como materia prima resulta más beneficioso especialmente para la industria de fertilizantes.

### **Tipos de Adsorción.**

La adsorción corresponde a un proceso caracterizado por dos tipos de interacción entre el adsorbente y adsorbato: física o química.

#### **Adsorción física o fisisorción.**

Se atribuye a fuerzas de atracción de Van der Waals, es decir fuerzas débiles o de atracción secundarias que ocurren de manera rápida con la formación de multicapas del adsorbato en el adsorbente. Así a través de una interacción dipolo-dipolo, en donde las moléculas adsorbidas no se encuentran estables, de tal manera que pueden trasladarse dentro de la interface.<sup>58</sup> Debido a ello, existe un mayor predominio del proceso a bajas temperaturas, en donde existe desprendimiento de calor por la condensación del elemento adsorbido sobre la superficie del sólido, conservándose la naturaleza de dicho elemento.

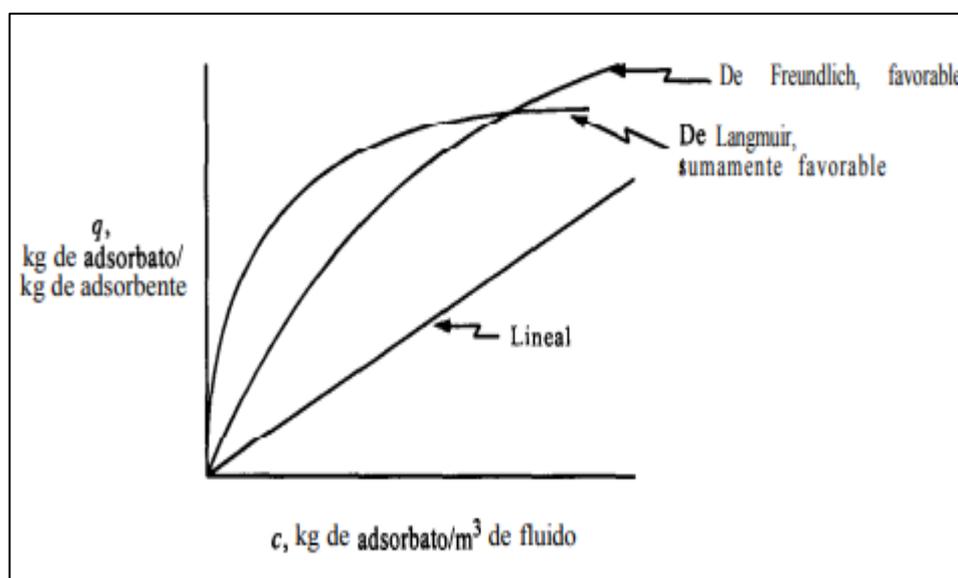
#### **Adsorción química o quimisorción.**

En la adsorción química se lleva a cabo la formación de una monocapa, a través de la interacción de fuerzas de enlace químicas entre el adsorbato y el adsorbente. De esta manera

se obtiene como resultado la transformación de la especie adsorbida en compuestos superficiales. Es un proceso no reversible que precisa de altas temperaturas, a partir de lo cual no es posible la desorción, ya que el adsorbato puede perder su naturaleza.<sup>59</sup> Sin embargo es altamente selectivo, pese a que precisa de una elevada energía de activación.

### 1.9. Isotermas de Adsorción.

El termino isoterma de adsorción es comúnmente empleado para establecer el equilibrio entre en la cantidad adsorbida y la concentración (en líquidos) o presión (en gases o vapores) a determinadas temperaturas. De esta manera, en los sólidos porosos la adsorción es mayor, debido a que presentan áreas de superficie crecientes.<sup>60</sup> Con esta perspectiva se presentan algunos de los tipos de isotermas que se emplean en los procesos de adsorción.



**Figura 4** Representación de los modelos isotérmicos de Langmuir y Freundlich.  
Fuente y elaboración: Geankoplis, C.J.<sup>61</sup>

#### Modelo isotérmico de Langmuir.

Este modelo matemático expresa que la adsorción únicamente puede darse en la monocapa. Es decir se presenta en áreas específicas de adsorción con exclusividad para una molécula de adsorbato, por lo que no existen interacciones laterales en las moléculas adsorbidas.<sup>62</sup> De esta manera la isoterma de Langmuir se representa con la Ecuación 1:

$$C_s = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

Ecuación 1

Donde:

$C_s$ = cantidad total adsorbida. (mg/g)

$Q_m$ = cantidad máxima que puede ser adsorbida por la monocapa. (mg/g)

$K_L$ = constante de sorción de Langmuir. (L/mg)

$C_e$ = concentración en el equilibrio de la solución fosfato. (mg/L)

Es así que realizando la linealización de la ecuación anterior se obtiene la Ecuación 2:

$$\frac{C_e}{C_s} = \frac{C_e}{Q_m} + \frac{1}{K_L Q_m}$$

Ecuación 2

### Modelo isotérmico de Freundlich.

Este modelo empírico, no ideal, describe los procesos de adsorción de compuestos inorgánicos e hidrofóbicos sobre la superficie adsorbente. De tal manera, que la adsorción no es selectiva y esta se da con la formación de multicapas, por lo que se asume que hay una heterogeneidad sobre dicha superficie, en donde no existen interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas.<sup>59, 62</sup> Este modelo se presenta según la Ecuación 3:

$$C_s = K_F C_e^{1/n}$$

Ecuación 3

Donde:

$K_F$ = constante de equilibrio de Freundlich. (mg/g) (g.L)<sup>-1/n</sup>

$n$ = constante de velocidad de saturación del adsorbato, para valores de  $n > 1$ , se considera que la adsorción es favorable.

De manera que la ecuación linealizada corresponde a la Ecuación 4:

$$\log q = \log k + \frac{1}{n} \log c$$

Ecuación 4

### 1.10. Modelos cinéticos de adsorción.

Si bien la adsorción es una técnica empleada habitualmente en la remoción de nutrientes, es necesario comprender el mecanismo que rige dicho proceso. Por lo cual es necesario evidenciar las variables que influyen en la velocidad de adsorción, uno de ellos el tiempo en el que el adsorbente (soluto) alcanza el equilibrio. Es así que entre los modelos cinéticos existentes y comúnmente aplicados que permiten describir la naturaleza de este proceso se exponen los siguientes:

### Modelo

Este modelo presentado por Lagergren en 1898, permite establecer la cinética de adsorción en un medio sólido-líquido, en donde la designación de los sitios de adsorción del soluto es específica para cada ión metálico.<sup>63</sup> El modelo se describe mediante la

Ecuación 5:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t)$$

Ecuación 5

Donde:

$q_e$  y  $q_t$  = cantidad adsorbida en un determinado tiempo. (mg/g)

$K_1$  = constante cinética de adsorción de primer orden. ( $\text{min}^{-1}$ )

$t$  = tiempo. (min)

### Modelo

El presente modelo fue descrito por Ho y Mckay en el año de 1995, establece una reacción química de segundo orden entre el adsorbente y el adsorbato.<sup>64</sup> No obstante, cuando el coeficiente de correlación es muy cercano a uno, se puede establecer como un proceso de quimisorción. La

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2$$

Ecuación 6 describe este método:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2$$

Ecuación 6

Donde:

$K_2$  = constante cinética de adsorción de segundo orden. (g/mg.min)

### Modelo cinético de Elovich.

Fue descrito por Zeldowitsch en 1934, quién lo determinó como un proceso de adsorción correspondiente a una reacción de segundo orden. En que los sitios activos del adsorbente son heterogéneos y las energías de activación son diferentes.<sup>63</sup> De esta manera se puede establecer la cinética de adsorción de gases sobre sólidos y a la vez, de contaminantes sobre soluciones acuosas, a través de la

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t}$$

Ecuación 7:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t}$$

Ecuación 7

Donde:

$\alpha$  = velocidad inicial de adsorción. (mg/g.min)

$\beta$  =

### Modelo

Este modelo fue desarrollado por Weber y Morris en 1963, a través del cual, se estableció un mecanismo de adsorción, mediante difusión propia en el sólido y el paso del soluto a través de la estructura interna de los poros del adsorbente.<sup>65</sup> Se representa mediante la

Ecuación 8:

Ecuación 8

Ecuación 8:

$$q_t = k \cdot t^{1/2}$$

Ecuación 8

Donde:

$k$  = constante de velocidad de difusión intraparticular. (mg.g<sup>-1</sup>min<sup>-1/2</sup>)

**CAPITULO II**  
**MATERIALES Y MÉTODOS**

## 2.1. Mineral arcilloso.

En el presente trabajo se ha usado un mineral arcilloso de origen natural, identificado por la sección Departamental de Minería y Metalurgia de la Universidad Técnica Particular de Loja. El cual fue extraído de la cuenca sedimentaria Miocénica de Loja, particularmente corresponde al afloramiento San Cayetano (700306E; 9561302N; 2097msnm), codificado como muestra P1M1(Figura 5).

La caracterización físico-mecánica y química, se llevó a cabo en la sección departamental de Ingeniería de Procesos, en colaboración con el departamento de Geología y Minas e Ingeniería Civil.



**Figura 5** Área de recolección del mineral P1M1-N, afloramiento San Cayetano  
**Fuente y elaboración:** Flores, Y.<sup>66</sup>

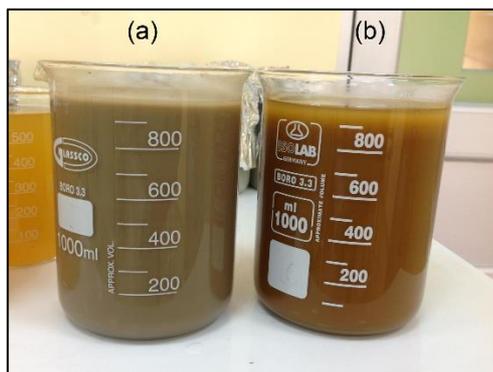
## 2.2. Pre-tratamiento del mineral adsorbente.

El pre-tratamiento inició con la homogenización del mineral arcilloso a través de la molienda de las rocas (Figura 6), por medio de un rodillo manual, para facilitar la disociación de los clastos presentes. Consecutivamente, el mineral fue tamizado por vía seca en tamices Humboldt N° 60 ( $\phi=0,25$  mm) y 200 ( $\phi=0,075$  mm).



**Figura 6** Rocas del mineral esmectita codificado como P1M1-N.  
**Fuente y elaboración:** Autora.

La eliminación de limos y arenas, se realizó mediante lavados con agua destilada (Figura 7), es decir por sedimentación de las partículas del material. Dicha sedimentación se determinó a través de la ley de Stokes, la cual permite calcular la velocidad de sedimentación en función del diámetro y densidad de las partículas del material así como la densidad y viscosidad del fluido. Seguidamente el mineral fue secado a una temperatura de 60°C para su posterior almacenamiento.



**Figura 7** Lavado del mineral en estado natural (a) y modificado (b), con agua destilada.

**Fuente y elaboración:** Autora

### 2.3. Modificación del mineral arcilloso con una sal de hierro (III).



**Figura 8** Sistema de reflujo empleado durante la modificación del mineral.

**Fuente y elaboración:** Autora.

En el proceso de modificación se emplearon 30 gramos de arcilla natural en 250 mL de una solución de  $\text{FeCl}_3$  0.1 M. Mediante un sistema de reflujo (Figura 8) se mantuvo durante 3 horas la suspensión en agitación con ebullición en una placa calefactora Thermo Scientific Cimarec. Reiteradamente, una vez se repitió este proceso a las mismas condiciones. Posteriormente, se eliminó el cloro residual a través del lavado con agua destilada (Figura 7). La muestra fue

secada en una estufa a temperatura de 60°C, luego de lo cual se disgregó para llevar a cabo los ensayos por duplicado.

#### **2.4. Caracterización fisicoquímica de materiales**

La caracterización de propiedades fisicoquímicas de la esmectita natural y modificada, se llevó a cabo en la sección departamental de Ingeniería de Procesos en colaboración con el departamento de Geología y Minas e Ingeniería Civil de la Universidad Técnica Particular de Loja. Para lo cual se emplearon diversas técnicas, a través de las cuales se pudo determinar las propiedades físicas y químicas del mineral de estudio, mismas que se describen a continuación:

##### **Punto de Carga Zero (PZC) del mineral arcilloso modificado.**

Se denomina punto de carga cero (o PZC por sus siglas en inglés) al valor de pH, en el cual el número de sitios positivos y negativos que están sobre la superficie del adsorbente y al ser equivalentes entre sí, proporcionan una carga total neta igual a cero.<sup>67</sup> En virtud de ello, se puede contar con información sobre la interacción adsorbente-adsorbato, y a su vez, establecer el valor de pH más óptimo para lograr un mecanismo de adsorción eficiente.

Así, a valores de pH ubicados por debajo del PZC, podemos presenciar la protonación de grupos funcionales Fe-OH, mismos que dan origen al incremento de carga positiva. Por el contrario, los valores de pH situados sobre el PZC, dan como resultado cargas negativas que provienen de la liberación de iones H<sup>+</sup>, sobre la superficie del mineral.<sup>68</sup>

Para el efecto se empleó agua destilada y solución de NaCl como electrolitos, en concentraciones 0.01 y 0.05 M. Empleando 0.1 g de arcilla natural y modificada se pusieron en contacto con 25 mL de solución con pH 2 - 8 previamente ajustado empleando soluciones de HCL o NaOH 0.1 M. Posteriormente las soluciones fueron agitadas en un equipo agitador rotatorio Heidolph Mod. Reax 2 durante 24h, tiempo en el cual se supone ha alcanzado el equilibrio. Finalmente, se procedió a la lectura del pH al equilibrio medido en un potenciómetro Oakton Serie 700.

##### **Área superficial específica**

La determinación de superficie específica, es una propiedad de los sólidos en la que se relaciona el área total de la superficie y la masa del sólido, o volumen neto. Con el cual se puede determinar las propiedades físico-químicas de un material, es empleado comúnmente en procesos de adsorción, catálisis heterogénea y reacciones en superficies.<sup>69</sup>

Por tal motivo, el área específica de la esmectita fue analizada por el método BET (Brunauer Emmett Teller), el cual se basa en la adsorción física de un gas o mezcla de gases inertes

(comúnmente: N, Ar, He, CO<sub>2</sub>), sobre la superficie del sólido.<sup>70</sup> Este método, además amplía el concepto desarrollado por Lagmuir, en el cual se asume que la adsorción es imparcial sobre la superficie del adsorbente y que no existen sitios específicos para la concentración del adsorbato.<sup>71</sup> Así, el número de capas adsorbidas se establece a través de la Ecuación 9:

$$V_a = \frac{V_m \cdot P \cdot C}{(P_s - P) \left[ 1 + (C - 1) \left( \frac{P}{P_s} \right) \right]}$$

Ecuación 9

Donde:

V<sub>a</sub>= volumen total de gas adsorbido.

V<sub>m</sub>= volumen de gas adsorbido en la monocapa.

C= constante BET que determina la forma de la isoterma, relaciona el calor de la primera capa y la multicapa.

P= presión del gas.

P<sub>s</sub>= presión de saturación del gas.

Y la superficie específica se calcula a través de la Ecuación 10:

$$S = n \cdot N_A \cdot A_m$$

Ecuación 10

Donde:

n= número de moles del gas adsorbido.

N<sub>A</sub>= número de Avogadro.

A<sub>m</sub>= área que ocupa una molécula de gas adsorbido.

De modo que, inicialmente se calcinó una porción de arcilla en estado natural y modificado en la mufla (Thermolyne-Thermo Scientific) a temperatura programada, hasta los 400°C por un periodo de 4 horas. Seguidamente se tomó 0.1 g de muestra a la cual se le realizó un pre-tratamiento y medición de área superficial en el equipo ChemiSorb 2720. Para el ensayo se empleó una mezcla de gas 30 % nitrógeno - 70 % helio.

### **Fluorescencia de Rayos X (FRX)**

El presente ensayo fue realizado en colaboración con la sección Departamental de Minería y Metalurgia de la Universidad Técnica Particular de Loja, y contribuyó en la determinación de la composición química del mineral de estudio. Este método de espectroscopia atómica de

análisis cualitativo, permitió analizar la radiación x específica e identificar los compuestos del material a través de la excitación electrónica de una porción de muestra, por medio de rayos fluorescentes o rayos gamma. Para el análisis elemental se manejó un equipo S1-TURBOSD Hand-held XRF Analyzers de Bruker en el cual se emplearon 10 g de esmectita natural y modificada.

### **Difracción de Rayos X (DRX)**

Es un fenómeno físico resultante de la interacción de un haz de rayos x y un objeto ordenado, del que se puede estipular las fases cristalinas, debido a que el análisis proporciona datos específicos de la estructura tridimensional de los compuestos orgánicos, inorgánicos y órgano-metálicos en sólidos cristalinos.<sup>72</sup>

El análisis de difracción de rayos X, se realizó a través del método de montaje de polvo, y se llevó a cabo en el mineral natural y modificado, del cual se tomó de 1 a 2 g de muestra de arcilla natural y modificada. Mismas que se destinaron para el respectivo análisis en un difractómetro D8 Advance de Bruker, el cual presenta un ánodo de cobre y un detector lineal linkEye (LynxEye Compound silicon strip).

### **2.5. Optimización de la cantidad de mineral y concentración inicial de fosfatos.**

Se estableció un diseño experimental factorial de 2<sup>2</sup> llevados a cabo por duplicado.

**Tabla 1**, con el propósito de medir la influencia de la cantidad de mineral y concentración de fosfatos sobre la capacidad de remoción de iones fosfato. Las combinaciones de los niveles y los factores utilizados para este efecto se describen en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**Tabla 2. Es importante mencionar que los experimentos fueron llevados a cabo por duplicado.

**Tabla 1.** Diseño factorial 2<sup>2</sup> para la optimización de variables (capacidad de recuperación de fosfatos en función de la dosificación de mineral y concentración de ión fosfato).

<b>Factor</b>	<b>Nivel Bajo (-1)</b>	<b>Nivel alto (+1)</b>
<b>Dosificación del mineral adsorbente (g/25mL)</b>	0,1	0,3
<b>Concentración inicial de fosfatos (mg/L)</b>	25	50

Fuente y Elaboración: Autora

**Tabla 2.** Tratamientos para la optimización de variables (capacidad de recuperación de fosfatos en función de la dosificación de mineral y concentración de ión fosfato).

Nº Tratamientos	Dosificación del material adsorbente mineral (g/25mL)	Concentración inicial de fosfatos (mg/L)
1	0,1	25
2	0,3	25
3	0,1	50
4	0,3	50

Fuente y Elaboración: Autora

## 2.6. Evaluar la capacidad de adsorción de fosfatos en la arcilla natural y modificada en función del pH.

La influencia del pH sobre la capacidad de adsorción de la arcilla P1M1-N se evaluó tanto en el mineral natural como modificado. Se preparó solución de 50 mg/L de fosfato a partir de fosfato de sodio monobásico ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ), se ajustó a pH en rango de 2 a 10, empleando soluciones de 0.1 N HCl/NaOH. Posteriormente 25 mL de solución se pusieron en contacto con 0.1 g del mineral adsorbente en un agitador rotatorio hasta el equilibrio, realizando la prueba por duplicado a temperatura ambiente. Las soluciones se separaron finalmente mediante una centrifuga Sigma 2-16P, para determinar en el sobrenadante el pH final y la concentración de fosfato al inicio y final para el cálculo de la capacidad de adsorción, según Ecuación 11.

$$Q_e = \frac{(C_o - C_f) \times V}{m}$$

Ecuación 11

Donde:

$Q_e$  = capacidad e adsorción en el equilibrio (mg/g).

$C_o$  = concentración inicial de fosfato en la soluciones (mg/L).

$C_f$  = concentración de fosfato en el equilibrio (mg/L).

$V$  = volumen de solución fosfato (L)

$m$  = masa del mineral arcilloso (g).

## 2.7. Evaluar la capacidad máxima de adsorción de fosfatos en el equilibrio de arcilla modificada.

Este ensayo tiene por finalidad construir las isotermas con el propósito de describir el mecanismo que tienen lugar en la adsorción de fosfato a diversas concentraciones a temperatura constante.

Se prepararon soluciones con concentraciones entre 1 y 2000 mg/L ajustando el pH inicial de  $7.5 \pm 0.5$ , que es valor característico en el que se puede encontrar el agua residual. Así, 25 mL de solución se equilibraron con 0.3 g de arcilla. Finalmente, se midió el pH en el equilibrio junto con la concentración inicial y final de fosfatos aplicada a la Ecuación 11.

## 2.8. Determinar la cinética de remoción de fosfatos en la arcilla modificada.

Al evaluar la cinética de adsorción de la esmectita en estado modificado en pruebas por lotes se pretende determinar la velocidad a la que el fosfato se adsorbe sobre la superficie del mineral arcilloso. Así en 250 mL de solución de fosfato se agregó 2 g de arcilla modificada a 250 rpm en un agitador mecánico. Por lo cual en periodos previamente establecidos se tomaron alícuotas de 5 mL desde tiempo 0 hasta las 24 h, en las cuales se determinó el pH y la concentración de fosfato.

## 2.9. Desorción de la arcilla modificada saturada de fosfato.

Una vez que la arcilla modificada se ha saturado con fosfato esta fue sometida a un proceso de desorción. El propósito de esta prueba radica en evaluar la factibilidad del mineral arcilloso en diversos ciclos o prever su aplicación posterior. Así 0.1 g de arcilla saturada en fosfato se equilibró en 10 mL de solución de bicarbonato de sodio 0.5 M a pH 8.5 durante 24 h y 100 rpm. Finalmente, en el sobrenadante se midió la concentración de fosfato. La capacidad de desorción y por ende la eficiencia de este proceso, se calcula según las Ecuación 12 Ecuación 13, respectivamente:

$$Q_{des} = \frac{C_o(V/1000)}{m}$$

Ecuación 12

Donde:

$Q_{des}$  = capacidad de desorción del mineral. (mg/g)

V = volumen de solución de bicarbonato de sodio. (mL)

m = masa de mineral a desorber. (g)

$$E_f = \frac{Q_{des}}{Q_e} \times 100$$

**2.10. Técnicas analíticas.**

Para efecto de medir las concentraciones de fosfatos y demás componentes, se usaron los Métodos Estándares para el Análisis de Aguas y Aguas Residuales.

**Determinación de Cloruros.**

La determinación de la concentración de cloruros tuvo lugar al final del procedimiento de modificación de arcilla. Para lo cual se utilizó el método argentométrico 4500-Cl<sup>-</sup> B, aplicable para aguas de origen natural y residual. El cual hace referencia a los cloruros, como las sales que se encuentran en mayor proporción dentro de las fuentes de agua, y considera concentraciones que van desde los 0.5 a 10 mg Cl<sup>-</sup>.<sup>73</sup> La determinación tiene lugar mediante volumetría, estimando la concentración a través de la *Ecuación 14*:

$$\text{mg Cl}^{-}/\text{L} = \frac{(\text{A} - \text{B}) \times \text{N} \times 35,450}{\text{mL de muestra}}$$

Ecuación 14

Donde:

A= Volumen gastado en la titulación de muestra. (mL)

B= Volumen gastado en la titulación del blanco. (mL)

N= Normalidad real de titulante.

**Determinación de Fosfatos.**

La determinación de fosfato, se llevó a cabo mediante el método colorimétrico del ácido vanadomolibdofosfórico 4500-P C. El cual establece que en ambientes ácidos el molibdato de amonio en conjunto con el vanadio, reaccionan para formar ácido vanadomolibdofosfórico, caracterizado por presentar un color amarillo. La intensidad del color aumenta o disminuye de acuerdo a la concentración de fósforo presente en la muestra. De esta manera la concentración máxima de fósforo se determina a una longitud de onda entre 400 y 470nm, para un rango 1 – 18 mg/L.

**CAPITULO III**  
**RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### 3.1. Caracterización físico-química del mineral.

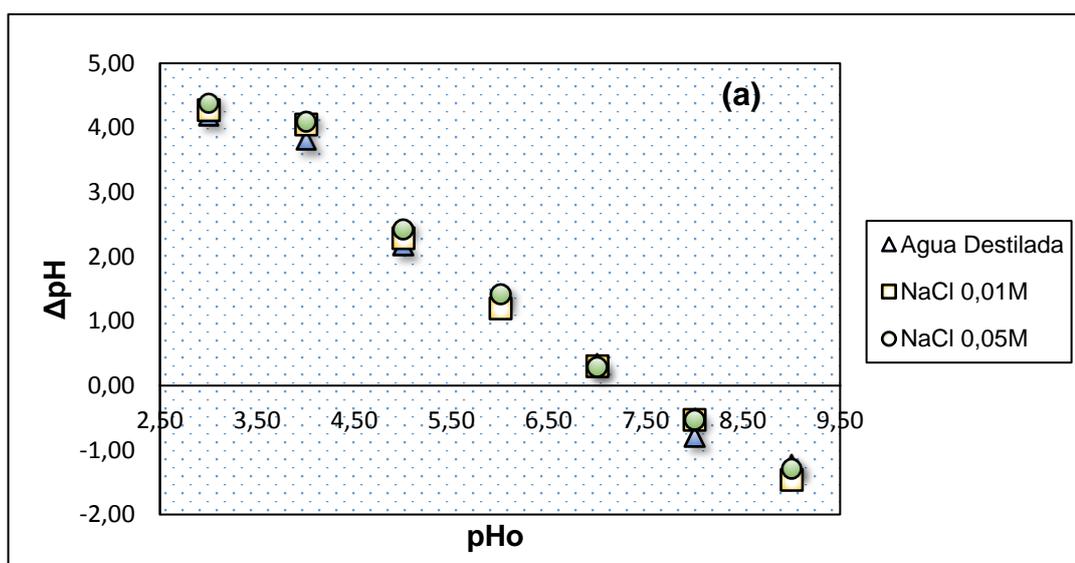
#### Determinación del punto de carga cero (PZC).

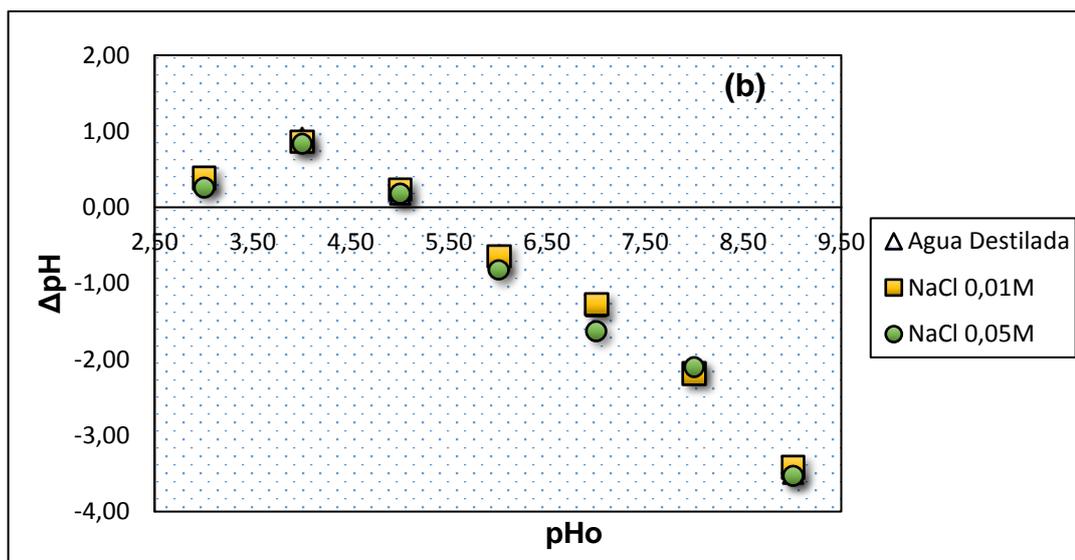
En la Figura 9 se presenta la caracterización ácido-base de la esmectita en estado natural P1M1-N (a) con un PZC a  $\text{pH } 7.31 \pm 0.03$ , en comparación con el mineral modificado P1M1-Fe (b) que presentó un  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  de  $5.20 \pm 0.04$ .

Haussonne,<sup>74</sup> y Mnasri et al,<sup>68</sup> reportan que los minerales arcillosos de tipo esmectita pueden presentar cargas netas en rangos de  $\text{pH } 6 - 8$ , al encontrarse en estado natural. Debido a ello, Casanellas, J et. all,<sup>75</sup> en su estudio establecen que el  $\text{pH}$  de carga neutra se debe a la presencia de cationes basificantes como  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ , sobre la superficie de intercambio. Cabe mencionar que estos elementos también fueron encontrados en el presente estudio, mediante análisis de difracción (DRX) y fluorescencia (FRX) de Rayos X, que se detallan más adelante.

Por otro lado Lantenois, et all,<sup>76</sup> y Kriaa, et all,<sup>77</sup> reportan valores PZC para el mineral natural en un rango de  $\text{pH}$  que fluctúa entre  $7.0 - 10.5$ . Y manifiestan que el valor de  $\text{pH}$  de la arcilla depende de diversos factores, entre ellos: la naturaleza de la esmectita, cationes interlaminares, procedimientos de purificación, entornos de almacenamiento de la arcilla purificada, relación líquido-sólido empleada durante el análisis, etc.

Diversos autores (Mnasri et all,<sup>68</sup> Al-Ani, T. y Sarapää, O.;<sup>78</sup> Memon,<sup>79</sup>) en sus estudios coinciden en que la disociación y sustitución de los grupos superficiales del mineral por cationes interlaminares como Al, Fe, Cr y Zr, pueden alterar el PZC a  $\text{pH}$  más ácidos ( $\sim 4 - 5$ ).





**Figura 9** Propiedades ácido base del mineral P1M1 en estado natural (a) y modificado (b).  
**Fuente y elaboración:** Autora.

Como se puede observar en la Figura 9(b), el  $pH_{PZC}$  de P1M1-Fe manifiesta un valor más ácido en relación a P1M1-N, a causa de la formación de los grupos hidroxilo establecidos sobre su superficie.

#### Área superficial específica.

Se determinó un área superficial específica de  $19.51 \text{ m}^2/\text{g}$  para P1M1-N y  $37.84 \text{ m}^2/\text{g}$  para P1M1-Fe, este último valor representa un incremento del 94% de la superficie específica de la arcilla, inducido por la incorporación de las especies  $\text{Fe}^{3+}$ , lo que a su vez, permitió que haya una mayor adsorción de los gases durante el análisis.

El área superficial de un sólido se puede ver afectada por el tipo de catión interlamilar en su superficie y la micro porosidad de esta. De tal manera, que se han encontrado bentonitas de alto contenido de  $\text{Na}^+$ , con áreas superficiales  $<40 \text{ m}^2/\text{g}$ , y bentonitas de alto contenido de  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  y bajo de  $\text{Na}$  ( $<5\%$ ), con extensiones de hasta  $130 \text{ m}^2/\text{g}$ .<sup>80</sup>

#### Fluorescencia de Rayos X (FRX).

En la Tabla 3, se muestra la cuantificación química elemental de los óxidos más representativos, para los minerales arcillosos P1M1-N y P1M1-Fe. Se logró corroborar la incorporación de cationes interlaminares de  $\text{Fe}^{+3}$  sobre la superficie del adsorbente, expresado en forma de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Cabe mencionar que el grupo de las esmectitas no presenta una composición química específica, debido a que esta puede variar en función de: la zona de recolección de la muestra y además dentro del mismo yacimiento, por lo que resulta complejo tener una base de referencia.<sup>81</sup>

Sin embargo, la modificación del mineral provocó la reducción del contenido de SiO<sub>2</sub> y MgO, que de acuerdo Galeano,<sup>7</sup> pudo ser inducido por la elevada acidez del adsorbato en disolución, que a su vez provocó una leve disipación del Si tetraédrico y Mg octaédrico. Asimismo, indica que valores superiores al 23% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pueden provocar la destrucción de fragmentos de las láminas del mineral.

**Tabla 3.** Composición química elemental de las esmectitas

Composición	Contenido ( %w/w)	
	P1M1-N	P1M1-Fe
SiO <sub>2</sub>	74.68	71.52
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.62	10.81
MgO	3.91	0.97
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.73	11.99
K <sub>2</sub> O	2.46	2.28
CaO	2.18	0.22
TiO <sub>2</sub>	0.60	0.65
SnO <sub>2</sub>	0.17	0.27
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.26	0

**Fuente:** S1-TURBOSD Hand-held XRF Analyzers de Bruker.

**Elaboración:** Autora.

Durante la modificación del mineral P1M1-N, se puede observar que el catión Ca<sup>2+</sup> tuvo una considerable sustitución, que se manifiesta con la disfunción del contenido de CaO de 2.18% a 0.22 % (w/w) en P1M1-Fe.

Asimismo, en el mineral natural se observa una pequeña fracción de 0.26% (w/w) de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, se cree que este valor, representa al fósforo lábil que tras la modificación del mineral con la solución ácida de FeCl<sub>3</sub>, disolvió y precipitó el fósforo en forma de fosfato de calcio.<sup>82</sup>

No obstante, en estudios como los de Jiang, et. al.<sup>83</sup> y Ramesh et. al.<sup>84</sup> que al trabajar con montmorillonitas modificadas con Fe y Fe/Al respectivamente, durante el análisis de composición elemental, encontraron que el contenido de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, disminuye en 0.01 y 0.04%. Con lo cual, de acuerdo a lo que establece Rojas<sup>82</sup>, en su interpretación de la disponibilidad de fósforo en el suelo, se puede establecer que la concentración del fosfato se mantiene, debido a que este representa la parte de fósforo no lábil, unida al mineral químicamente.

### **Difracción de rayos X (DRX)**

Los difractogramas obtenidos de los minerales natural y modificado se muestran en las figuras Figura 17(**Anexo 1**Anexo 2) y Figura 18(Anexo 3) respectivamente.

Pese a que la analogía de ambos patrones, es bastante precisa, se aprecia que las fases cristalinas de mayor relevancia en el mineral P1M1-N, son el cuarzo, moscovita, dolomita y finalmente el óxido de magnesio. No obstante en el mineral P1M1-Fe, se observa como la intensidad de los puntos de inflexión correspondientes a cuarzo y magnetita, disminuyen de manera relativa, a diferencia de la fase dolomita, que evidentemente ha desaparecido.

Otra de las características que se aprecia en los espectros, es la continuidad de los planos 2e a 60°, lo que de acuerdo a Laguna, et. all,<sup>85</sup> sugiere la naturaleza octaédrica de las esmectitas, y a la vez confirma que la base del mineral aun continua siendo la misma luego de la modificación con las especies de Fe<sup>+3</sup>.

De esta manera, la variación de los cambios de intensidad en los picos de P1M1-Fe, posiblemente son el resultado de la ocupación de los sitios de intercambio catiónico por los iones de hierro, que provocaron el declive de las otras fases cristalinas presentes. Este suceso permite corroborar, lo anteriormente expuesto a través del análisis de FRX.

### 3.2. Optimización y análisis estadístico de las variables de estudio.

Las condiciones de trabajo se establecieron en base a un diseño factorial 2<sup>2</sup> que se formuló previo a los ensayos de adsorción, aquí se evaluaron dos factores fundamentales como: la dosificación del adsorbente y la concentración inicial del adsorbato. En la Tabla 4 se presentan los resultados obtenidos en el diseño experimental, con número total de 8 ensayos, de entre los cuales la capacidad de adsorción se vio mayormente favorecida al combinar 0.1 g de arcilla y 50 ppm de concentración inicial para la solución PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>.

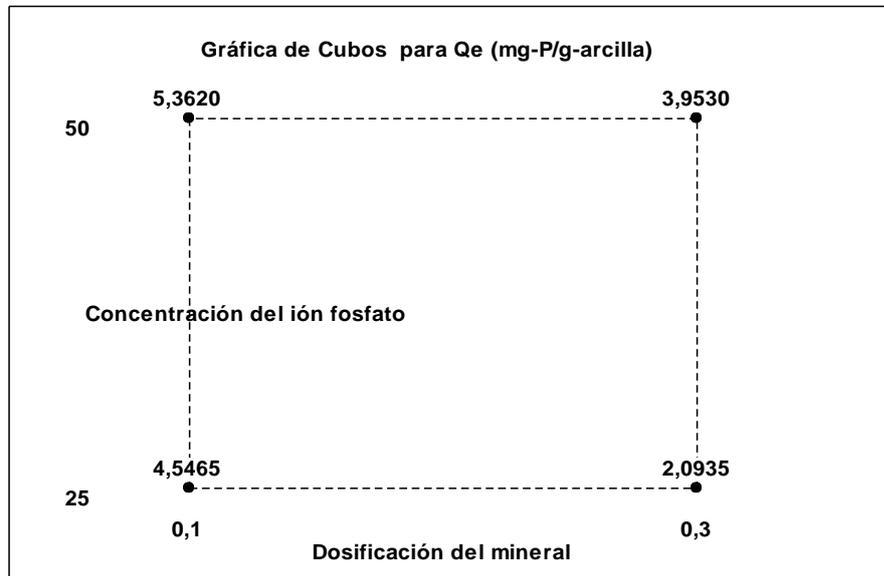
**Tabla 4.** Matriz resultante del diseño factorial 2<sup>2</sup>.

Dosificación del mineral (g)	Concentración inicial de fosfato (ppm)	Q <sub>e</sub> (mg/g)	Q <sub>e</sub> promedio (mg/g)	Desviación estándar
0.1	25	4.57	4.54	0.04
		4.51		
	50	5.20	5.36	0.17
		5.48		
0.3	25	2.15	2.09	0.09
		2.03		
	50	3.96	3.95	0.01
		3.94		

Fuente y elaboración: Autora.

En la Figura 10 se presenta el diagrama de cubos, con todas las variables y combinaciones posibles. Claramente se puede observar que la proporción de masa y la concentración de fosfatos influyen sobre la capacidad de adsorción del mineral de estudio. De modo que, para

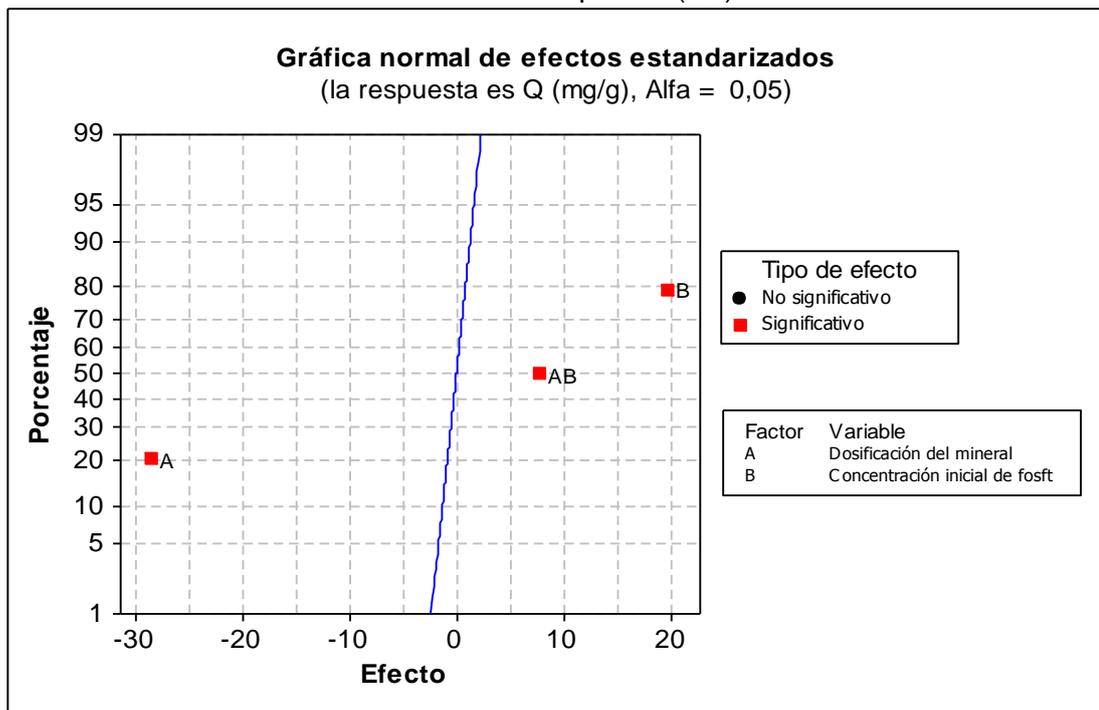
el nivel más bajo de masa y el nivel más alto de concentración del ión fosfato, se evidencia una eficiencia más alta sobre  $Q_e$  (5.36mg-P/g). Por el contrario, el nivel más alto de masa y el nivel más bajo de concentración exhiben una disminución en la captación de iones fosfato de 2.09 mg-P/g, este valor representa una disminución ~60% del valor inicial.



**Figura 10** Diagrama de cubos en función de los valores promedio para  $Q_e$  (mg  $PO_4^{3-}$ /g arcilla).

**Fuente y elaboración:** Autora, software empleado MiniTab16.

En la Figura 11 se muestran los factores y efectos que incidieron sobre el proceso de adsorción. De modo que la interacción entre las variables de dosificación del mineral (A) y concentración (B), va a tener su efecto sobre la variable de respuesta ( $Q_e$ ).



**Figura 11** Diagrama de probabilidad normal de efectos estandarizados.

**Fuente y elaboración:** Autora, software empleado MiniTab16.

Para corroborar esta información a través del software MiniTab16 se realizó el análisis de varianza (ANOVA), expuesto en la Tabla 5, a fin de evaluar las hipótesis planteadas, mediante la comparación del valor crítico de la distribución F y el valor Fisher calculado (Fc). La lectura del valor crítico F se realizó con un índice de confiabilidad de  $\alpha=0.05$ .

**Tabla 5.** Análisis ANOVA para la optimización de las variables de estudio

Fuente de variación	GL	Sc. Ajust.	MC. Ajust.	F	P
Efectos principales	2	11.035	5.510	600.190	0.000
Dosificación del mineral	1	7.458	7.458	811.200	0.000
Concentración inicial de fosfato	1	3.578	3.578	389.180	0.000
2-Interacciones de (No.) factores	1	0.545	0.545	59.280	0.002
Error residual	4	0.037	0.009	-	-
Error puro	4	0.037	0.009	-	-
Total	7	11.617	-	-	-

**Fuente y elaboración:** Autora, software empleado MiniTab16.

Por consiguiente, cuando el valor de Fisher-calculado  $>$  Fisher-tablas, se rechaza la hipótesis nula ( $H_0$ ) y se acepta la hipótesis alternativa ( $H_a$ ), mientras que cuando el valor Fisher-calculado  $<$  Fisher-tablas, se acepta la hipótesis nula ( $H_0$ ) y se rechaza la hipótesis alternativa ( $H_a$ ).<sup>86</sup>

El valor de Fc de la interacción dosificación del mineral y concentración inicial fosfato, presentó un valor superior (59.28) respecto de F (7.77), por lo tanto se rechaza  $H_0$ , y se confirma que la interacción AB tiene un efecto significativo ante la variable de respuesta Qe.

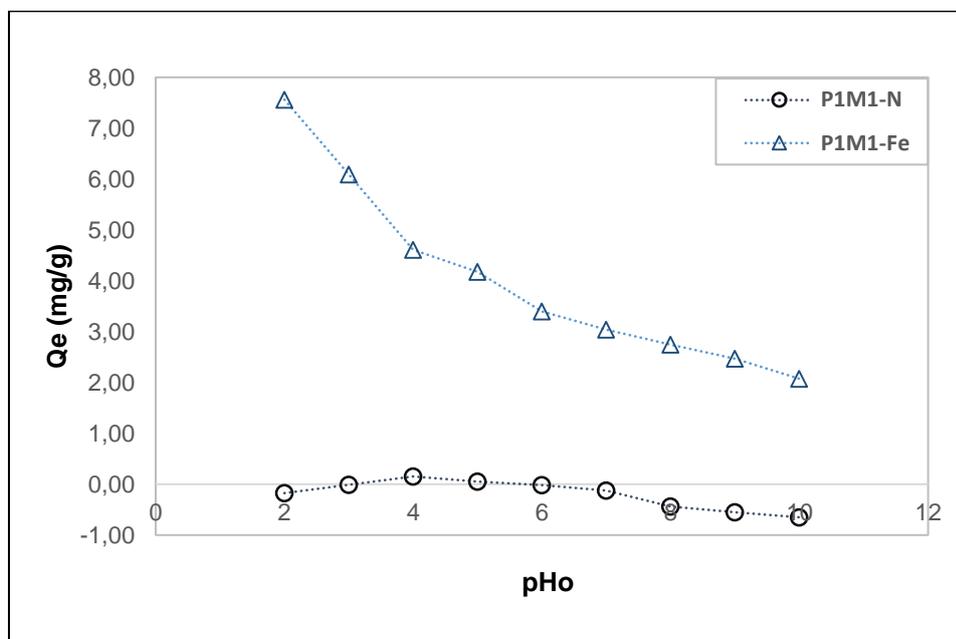
### 3.3. Evaluación de la capacidad de adsorción en función de pH.

En la Figura 12 se presenta el mecanismo de adsorción en función del pH de P1M1-N y P1M1-Fe. Para el mineral natural se aprecia que en el rango de pH de 2 – 10 la remoción de fosfatos no se ve realmente afectada por el pH. Sin embargo, en cuanto al mineral P1M1-Fe, observamos que el pH es un factor significativo sobre la captación de iones  $PO_4^{3-}$ , en el que el proceso de adsorción, aumenta en gran medida hacia la zona más ácida, con ~64.2% de adsorción a pH 2., y disminuye aproximadamente el 80% conforme el pH se desplaza hacia los sitios más básicos.

De esta manera, Antelo, et. al<sup>87</sup>, al estudiar los efectos de pH sobre la adsorción de fosfatos en una goethita, encontraron un efecto similar al presente estudio, y aluden este

comportamiento a la fuerza iónica y pH, que durante el proceso de adsorción dieron lugar a la formación de complejos coordinados.

Por su parte, el PZC al contribuir con el estudio de la naturaleza química del mineral, nos permite explicar con mayor profundidad este fenómeno.



**Figura 12** Mecanismo de adsorción en función del pH de P1M1- Fe.  
**Fuente y elaboración:** Autora.

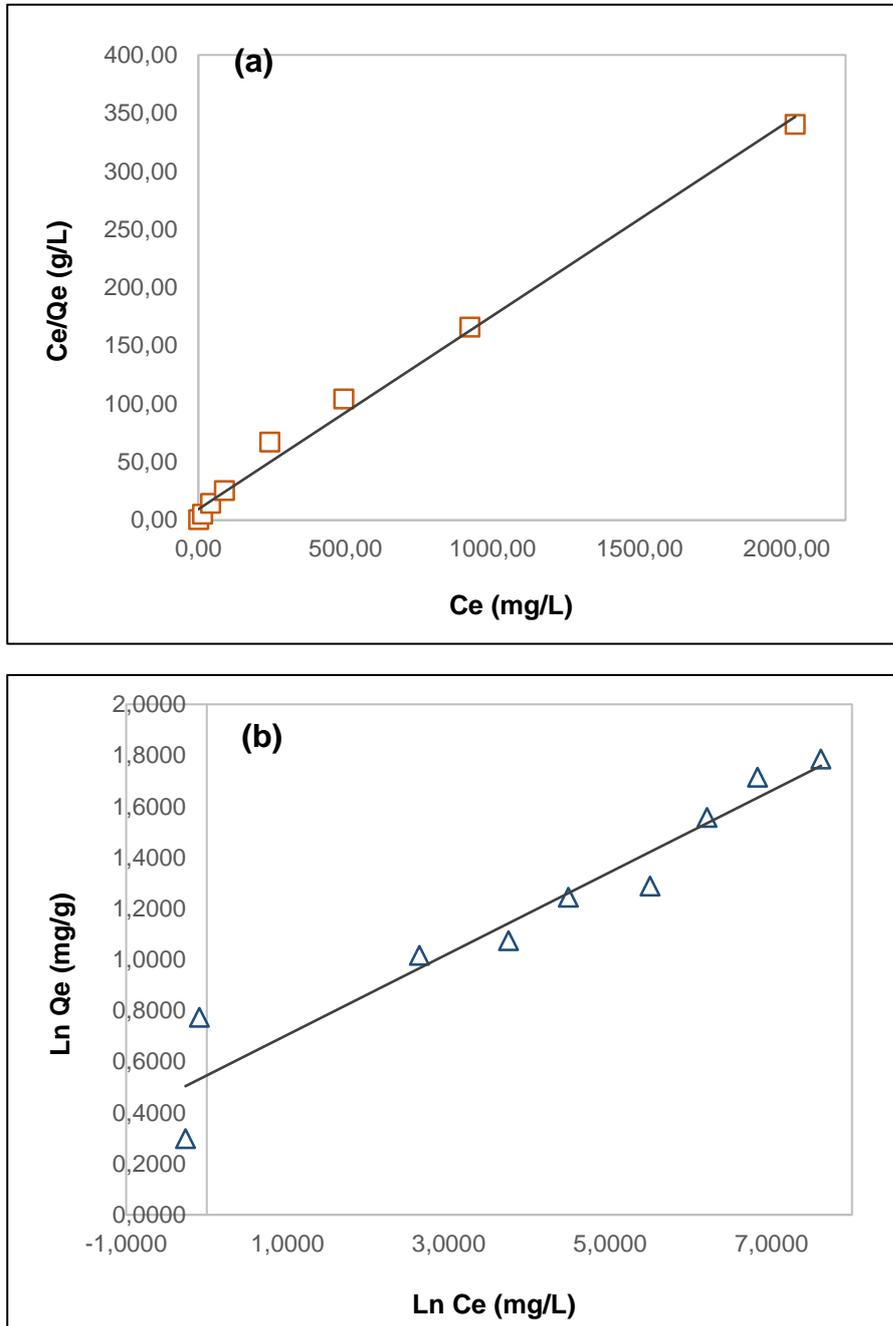
Del tal modo, que los valores de  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$  exhiben un predominio de cargas negativas sobre la superficie del sólido, lo cual suscita a repeler las especies de fosfato ( $\text{H}_2\text{PO}_4^{-2}$  y  $\text{PO}_4^{-3}$ ) en disolución. Por esta razón, la remoción de fosfato tiene un carácter reversible de tipo electrostático (debido a fuerzas de Van der Waals), en donde la interacción adsorbente-adsorbato favorece la adsorción física, con la formación de complejos de superficie de nivel externo.<sup>88-89</sup>

Por el contrario a  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$ , el fosfato se une fuertemente a los grupos funcionales del mineral,<sup>90</sup> e induce la formación de complejos estables de esfera interna, con sitios de adsorción específicos, también denominado adsorción química.<sup>88, 90</sup>

### 3.4. Evaluación de adsorción de fosfatos en el equilibrio.

Las isotermas de adsorción de fosfatos para el mineral P1M1-Fe, se llevaron a cabo empleando concentraciones de 5 – 2000 mg/L, tras lo cual se realizó el ajuste a los modelos matemáticos de Langmuir y Freundlich linealizados (Ecuación 2 y Ecuación 4), que se muestran en la Fig 13. Aquí se puede apreciar como la concentración en el equilibrio ( $C_e$ ) va aumentando conforme se extienden la concentración de adsorbato, para ambos casos. Sin

embargo, el coeficiente de correlación de la isoterma de Langmuir (**Figura 9**Fig 13) expresado en la Tabla 6 muestra un mejor ajuste  $R^2=0.993$ , en relación al modelo de Freundlich que presentó un coeficiente de 0.925.



**Fig 13** Modelos isotérmicos linealizados para la adsorción de PO-34 del mineral P1M1-Fe. (a) Isotherma de Langmuir (b).Isotherma de Freudlich.  
Fuente y elaboración: Autora.

Así, el primer ajuste, supone que el mecanismo de adsorción es homogéneo sobre la superficie del mineral, y el soluto ha formado enlaces fuertes con los centros activos del adsorbente.<sup>91</sup> Por su parte, el segundo ajuste propone una adsorción física con la formación

de multicapa, en donde el número de sitios activos (n) exhibió un valor 6.277. Este valor, al ser superior a uno, permitió deducir que el mecanismo de adsorción es favorable.<sup>62</sup>

**Tabla 6.** Criterios Isotérmicos para la adsorción de fosfatos

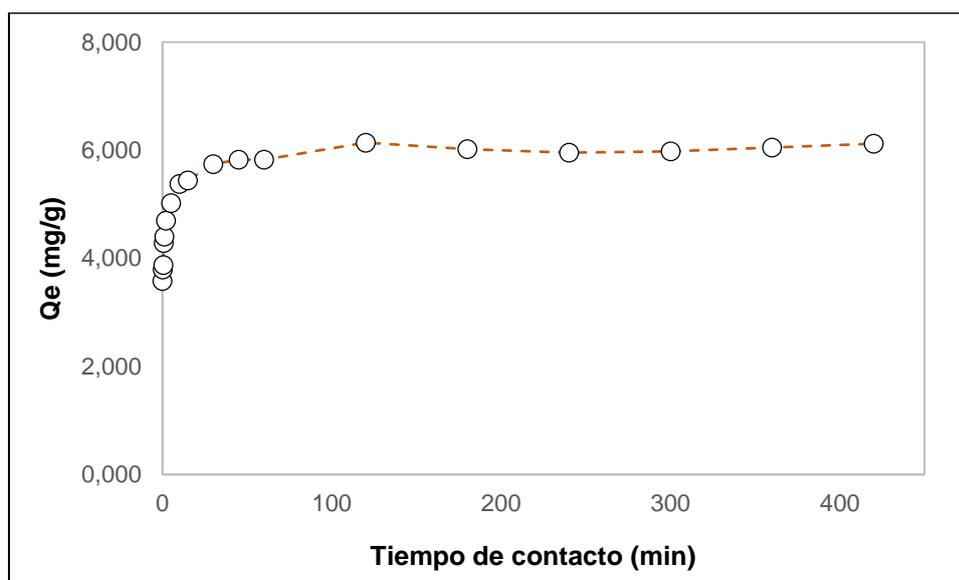
Mineral P1M1-Fe	Modelo Langmuir			Modelo Freundlich		
	$Q_m$	$K_L$	$R^2$	$K_F$	N	$R^2$
	6.013	0.018	0.993	1.727	6.277	0.925
	(mg-P/g)	(L·mg <sup>-1</sup> )		(L·mg <sup>-1</sup> )		

Fuente y elaboración: Autora.

Con esta perspectiva, Yan, et. all, al evaluar la adsorción de fosfatos de una bentonita pilareada con Fe, expresa un mejor ajuste para el modelo de Langmuir, en donde obtuvo una capacidad máxima de adsorción de 11.2 mg-P/g, siendo su área superficial de 143m<sup>2</sup>/g.<sup>92</sup> Por su parte Guaya, et. all, en su estudio de una zeolita natural modificada a la forma de Fe(III), encontraron capacidades adsorción de 3.4mg-P/g, con área específica de 19.8 ±0.3 m<sup>2</sup>/g.<sup>93</sup> De esta manera, el valor de Qm de 6.013 mg-P/g, del presente estudio, se ubica como valor intermedio, respecto a los trabajos antes mencionados.

### 3.5. Estudio cinético para la adsorción de fosfatos.

La cinética de adsorción de fosfatos, se llevó a cabo con el propósito de evaluar la eficacia del mineral en estudio. De tal manera que en la Figura 14 se relacionan la variable de entrada Q<sub>e</sub>, versus el tiempo de contacto, entre adsorbente-adsorbato.



**Figura 14** Datos experimentales de la cinética de adsorción sobre P1M1-Fe.  
Fuente y elaboración: Autora.

A partir de esta figura, observamos que la de captación de iones fosfato, prevalece con mayor ocurrencia y rapidez durante los primeros 15 min, aproximadamente con el 88.84% (equivalente a 5.439 mg-P/g) de adsorción, respecto a  $Q_m$  que presentó un valor de 6.122 mg-P/g. Por otro lado, a partir de los 30min la velocidad de adsorción disminuye conforme este alcanza el equilibrio a los 120min.

Para estudiar mejor este efecto, se emplearon los modelos cinéticos, descritos en el 1.10. En la en la Tabla 7, se muestran los parámetros ( $k$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ) evaluados para cada uno de los modelos matemáticos empleados.

De manera que, los modelos cinéticos de pseudo-segundo orden y Elovich (Figura 15), presentaron el mejor ajuste, con coeficientes de correlación de  $R^2= 0.999$  y  $R^2= 0.994$  (Tabla 7) respectivamente. Estos valores permitieron corroborar, que efectivamente, el mecanismo de adsorción se está llevando a cabo por un proceso de quimisorción, inducido por la formación de enlaces químicos entre el fosfato ( $PO_4^{3-}$ ) y la monocapa del adsorbente ( $FeOH$ ); esta característica está acorde a los resultados de las isothermas que se explican en el apartado 3.4.

**Tabla 7.** Parámetros cinéticos evaluados en el mineral P1-M1-Fe, para la adsorción de fosfatos.

Modelo Cinético	Parámetros Cinéticos		
	Constantes	$Q_e$	$R^2$
<b>Pseudo-primer Orden</b>	$k_1 = 0.0085$	1.666	0.856
<b>Pseudo-segundo Orden</b>	$k_2 = 0.211$	1.325	0.999
<b>Elovich</b>	$\alpha = 0.139$	1.208	0.994
	$\beta = 0.327$		
<b>Difusión Intraparticular</b>	$k_t=0.0494$	1.210	0.925

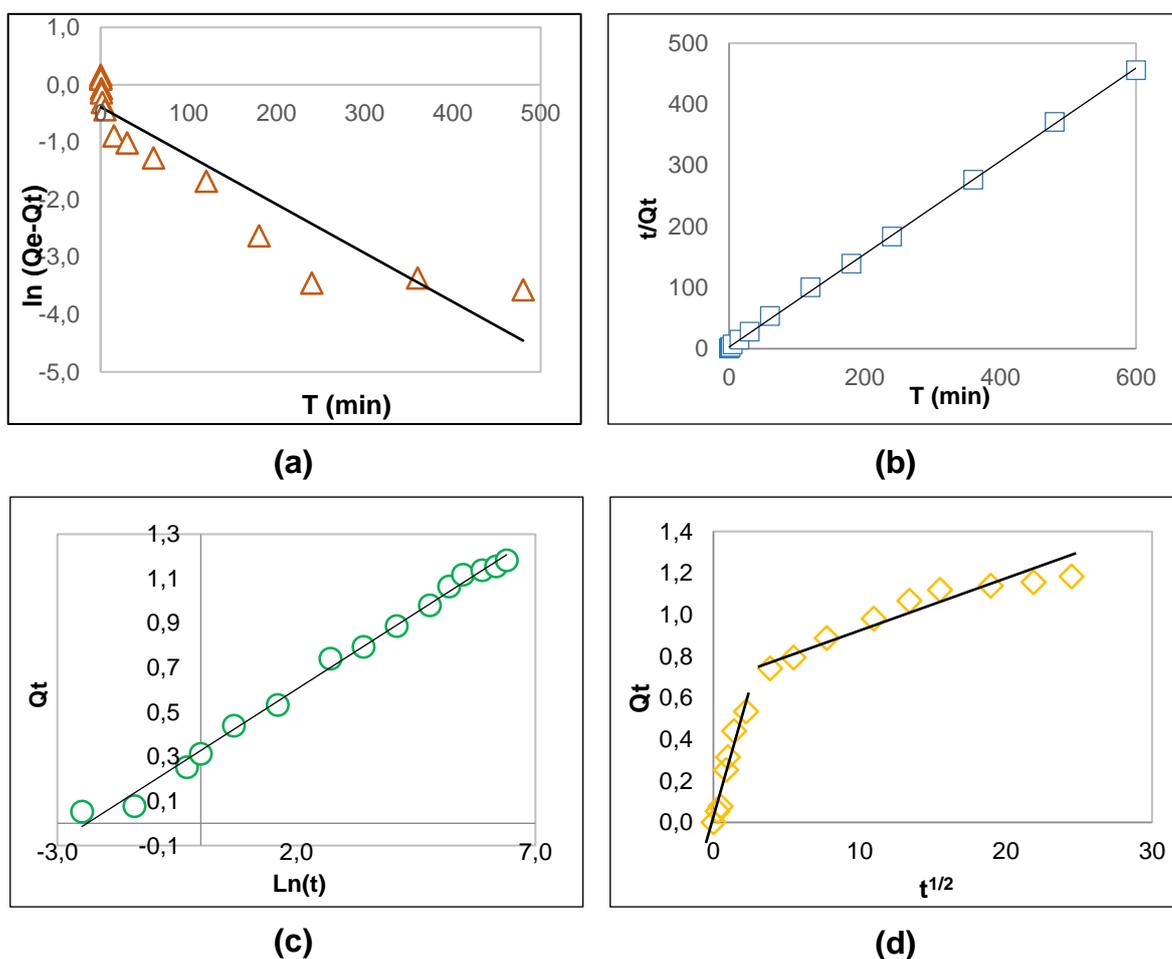
Fuente y elaboración: Autora

Por su parte, el valor de coeficiente de regresión exhibido por el modelo de pseudo-primer orden (0.856), se ubica por debajo del 90%, lo que permite establecer que este modelo no puede ser aplicable para el estudio cinético.

Asimismo, el modelo de difusión intraparticular que se muestra en la Figura 15, pone en manifiesto dos etapas: La primera, se alude a la transferencia de masa externa, es decir, el paso del fosfato a la superficie del adsorbente, hasta que este alcanza la saturación de sus macroporos. Y la segunda etapa, que se encuentra vinculada a la difusión de los microporos

del adsorbente.<sup>94-95</sup> Este modelo matemático manifestó un coeficiente de regresión de  $R^2=0.925$ , valor que indica, que el proceso está netamente controlado por el fenómeno de adsorción química, antes que por difusión intraparticular.

Comportamientos similares se obtuvieron en estudios como el de Lalley, et. all,<sup>96</sup> y Gregori,<sup>53</sup> quienes al trabajar con adsorbente modificados con óxido de hierro, e intercambiadores iónicos (respectivamente) para la adsorción de fosfatos, reportan, coeficientes de correlación que presentan un mejor ajuste a los modelos cinéticos de pseudo-segundo orden y Elovich, respecto a los otros mencionados en el presente estudio.



**Figura 15** Modelos cinéticos de adsorción para P1M1-Fe, (a) Pseudo primer-orden, (b) Pseudo segundo-Orden, (c) Elovich y (d) Difusión intraparticular.

**Fuente y elaboración:** Autora

### 3.6. Estudio de desorción de fosfatos.

Para este ensayo se empleó el método de Olsen, en el que a través de la solución de bicarbonato de sodio empleada, se logra la precipitación del fosfato unido al hierro (y posiblemente  $Al^{+3}$ ) en forma de ligandos.<sup>97</sup> Así, a través de la relación sólido-disolución, se

puede determinar la disponibilidad de fósforo removible, y con ello la eficacia del mineral para desorber dicha sustancia.<sup>98</sup>

De esta manera, la remoción alcanzada por el mineral P1M1-Fe se muestra en la Tabla 8, con valor del 18.09 %  $\pm$  0.03. Este valor al ser relativamente bajo, permite corroborar que ciertamente la mayor parte del fosfato adsorbido por el mineral está controlado por el fenómeno de quimisorción, anteriormente sugerido por la isoterma de Langmuir y el modelo cinético de pseudo-segundo orden, que encuentran descritos en los apartados 3.4 y 3.5, respectivamente.

**Tabla 8.** Parámetros calculados en el estudio de desorción.

<b>Material</b>	<b>Q<sub>e</sub> (mg/g)</b>	<b>Q<sub>des</sub> (mg/g)</b>	<b>Eficiencia (%)</b>
P1M1-Fe	11.433	2.068	18.09

Fuente y elaboración: Autora

Por otro lado, la cantidad de fosfato desorbido correspondiente a los 2.068 mg-P/g, señala un sistema que no es del todo reversible, debido a que el alto pH de la solución NaHCO<sub>3</sub>, provocó la disipación del fósforo orgánico, evitando consigo la formación de carbonatos que podrían facilitar la remoción del fósforo inorgánico.<sup>99</sup> Por lo cual, se deduce que la eficiencia de fósforo alcanzada se debe a las uniones débiles de carácter electrostático. Bajo esta perspectiva, el empleo del mineral podría ser destinado como fertilizante, para el mejoramiento de la calidad los suelos.<sup>93</sup>

## CONCLUSIONES

En el presente trabajo, se evaluó el mecanismo de adsorción de fosfatos en el mineral esmectita, procedente del afloramiento San Cayetano, de la ciudad y provincia de Loja. Así pues, en base a los resultados obtenidos se pudo llegar a las siguientes conclusiones:

- Se modificó la esmectita natural a la forma de hierro (III), lo cual se corroboró a través de las diversas técnicas de caracterización físico-química empleadas, permitiendo verificar un incremento en peso aproximado de 8.27 % con respecto al estado original.
- La caracterización ácido-base de los materiales P1M1-N/P1M1-Fe permitió establecer el  $pH_{PZC}$  en  $7.31 \pm 0.03$  y  $5.20 \pm 0.04$  respectivamente y área superficial específica de  $19.51 \text{ m}^2/\text{g}$  para P1M1-N y  $37.84 \text{ m}^2/\text{g}$  para P1M1-Fe.
- El efecto del pH sobre la captación de iones fosfato presentó mayor influencia sobre el mineral modificado, en comparación con el natural, tanto en la zona ácida como básica. De tal manera que se pudo evidenciar la gran influencia de la incorporación de hierro en las propiedades ácido-base del material y sobre la capacidad de adsorción de fosfato. Que al mismo tiempo representa un factor fundamental para su aplicación en efluentes residuales.
- La capacidad máxima de adsorción de fosfatos ( $6.013 \text{ mg-P/g}$ ) en el equilibrio proporcionó un mejor ajuste ( $R^2=0.999$ ) para el modelo isotérmico de Langmuir, el cual establece que el mecanismo de adsorción se da en sitios específicos del adsorbente y que este se rige por procesos de quimisorción.
- El estudio cinético reveló que los modelos matemáticos de pseudo-segundo orden y Elovich, son los que mejor describen este proceso ( $R^2= 0.999$ ,  $R^2= 0.994$  respectivamente), confirmando así, la formación de enlaces químicos de tipo covalente entre el fosfato y los centros activos de la superficie del adsorbente. Lo cual justifica la relación tiempo – adsorción consumidos para llegar al equilibrio, obteniendo aproximadamente un 88.84% de adsorción durante los primeros 15 min.
- El estudio de desorción reveló una eficiencia de remoción de 18.02% del fosfato inicialmente adsorbido, valor que conlleva a ratificar que el proceso tiene lugar mayoritariamente por fuerzas de tipo químico; de modo que la cantidad desorbida supone es únicamente el fosfato unido a la esmectita por fuerzas electrostáticas.
- La disponibilidad y bajo coste del mineral permiten establecerlo como fuente alternativa en la remoción de fosfatos, específicamente en el saneamiento de aguas residuales urbanas.

Así mismo, debido a la naturaleza, estructura y propiedades físico-químicas, que el material exhibió a través del presente estudio, se estima que puede tener futura aplicación en el sector agrícola, como fertilizante de liberación lenta.

## RECOMENDACIONES

- Se sugiere establecer un diseño experimental en el cual puedan valorarse un mayor número de variables y determinar su influencia sobre la capacidad de adsorción y desorción de fosfatos.
- El estudio de aniones competidores, podría contribuir a conocer la selectividad del adsorbente hacia el fosfato, en presencia de otros aniones; comúnmente en aguas residuales urbanas, por lo cual se recomienda su realización en un posterior estudio.
- Probar la eficacia de adsorción del mineral obtenido en el presente estudio, en aguas residuales urbanas reales, o ya sea en otras de origen industrial o agrícola (incluido la piscicultura).
- Evaluar la aplicación del mineral saturado de fosfato, como fertilizante o material de mejoramiento de suelos, en un estudio de crecimiento de plantas.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Taylor & Francis Group, L., *Phosphorus chemistry biochemistry and technology*. **2013**.
2. 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.
3. Uzal, J. P., *Materiales y Técnicas Aplicados al Moldeo y Vaciado de Obras de Arte*. Lulu Enterprises Incorporated: **2010**.
4. Besoain, E., *Curso D E Mineralogía de Suelos*. Bib. Orton IICA / CATIE: **1970**.
5. Falcon, I., Geología y Morfología del Terreno. In *Departamento de la Tecnología de la Construcción*, Universidad de La Coruña: **2009**; pp 38 - 45.
6. Villegas, E. Modificación y caracterización de un material arcilloso tipo esmectita de potencial aplicación en catálisis. Master, Universidad Nacional de Colombia, **2013**.
7. Galeano, L. A. Peroxidación catalítica de contaminantes orgánicos en medio acuoso utilizando una bentonita modificada con Al y Fe, Cu o Mn. PhD, Universidad de Salamanca, **2011**.
8. Vesna, K. Catalizadores de Rh-soportado y su aplicación en la hidrogenación de crotonaldehído. PhD, Universidad de Cantabria, **2005**.
9. Bernal, I.; Cabezas, H.; Espitia C; Mojica, J.; Quintero, J., Análisis próximo de arcillas para cerámica. *Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales* **2003**, 27 (105), 569 - 578.
10. Resendiz, J. Evaluación de calidad del agua en lagos y embalses. Bachelor, Universidad Nacional Autónoma de México, **2012**.
11. RMBEL, How can Eutrophication be slowed? RMB Environmental Laboratories, Inc: 2009.
12. Bojorge-García, M. G.; Cantoral Uriza, E. A., La importancia ecológica de las algas en los ríos. *Hidrobiológica* **2016**, 26, 1-8.
13. Molinos, M.; Sala, R.; Hernández, F., Estudio de viabilidad del proceso de recuperación del Fósforo contenido en las Aguas Residuales: Una Aproximación Económica. *Revista Electrónica de Comunicaciones y Trabajos de ASEPUMA. Rect@* **2010**, 11, 179 - 195.
14. Volkheimer, W.; Scafati, L.; Melendi, D., Eutrofización. In *Breve Enciclopedia del Ambiente*, Centro Científico Tecnológico de Mendoza, **2009**.
15. OEFA. *Fiscalización ambiental en aguas residuales*; Organismo de Evaluación y Fiscalización Ambiental de Perú: **2014**.
16. Sánchez, J. Estudio estadístico para la obtención de las relaciones necesarias entre parámetros analíticos de las aguas residuales para su caracterización según los modelos matemáticos de fangos activados. Master, Universidad Politécnica de Valencia, **2008**.

17. Ovín, M. Depuración de efluentes industriales con carbón activo. Adsorción de contaminantes y regeneración del adsorbente. PhD, Universidad de Oviedo, **2003**.
18. Orellana, J., Características de los Líquidos Residuales. Universidad Tecnológica Nacional: **2005**.
19. CENTA, Manual de depuración de aguas residuales urbanas. Ideasmares, Ed. **2008**.
20. Fernández, F. Efecto de vertidos industriales sobre la eliminación biológica de nutrientes de aguas residuales urbanas. PhD, Universidad de Castilla-La Mancha, **2004**.
21. Delaney, P.; McManamon, C.; Hanrahan, J. P.; Copley, M. P.; Holmes, J. D.; Morris, M. A., Development of chemically engineered porous metal oxides for phosphate removal. *Journal of Hazardous Materials* **2011**, 185 (1), 382-391.
22. Fuentes, F.; Massol, A., Manual de Ecología Microbiana. Universidad de Puerto Rico: **2002**.
23. Rodríguez-Laguna, N.; Rojas-Hernández, A.; Teresa Ramírez-Silva, M., Estudio y comportamiento de la capacidad buffer de mezclas de especies de un mismo sistema polidonador de protones. *Educación Química* **2014**, 25, 210-222.
24. Schipper, W.; Klapwijk, A.; Potjer, B.; Rulkens, W.; BTemink; Kiestra, F.; Lijmbach, A., Phosphate Recycling in the Phosphorus Industry. *Environmental Technology* **2001**, 22 (11), 1337-1345.
25. Ramalho, R. S.; Beltrán, D. J.; de Lora, F., *Tratamiento de aguas residuales*. Reverté: 1990.
26. Jiménez, C.; Padilla, C. Remoción de contaminantes inorgánicos de aguas residuales industriales con Eichhornia Crassipes o Jacinto de Agua. Bachelor, Universidad de Guayaquil, **2009**.
27. Molahalli, P. Chemical pre-precipitation of municipal wastewater treatment using Mg<sup>2+</sup>. Master, Royal Institute of Technology, **2011**.
28. Pastor, L. Estudio de la precipitación y recuperación del fósforo presente en las aguas residuales en forma de estruvita (MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O). PhD, Universidad Politécnica de Valencia, **2008**.
29. Sathasivan, A., Biological phosphorus removal processes for wastewater treatment. In *Encyclopaedia of Life Support Systems*, Saravanamuthu, V., Ed. **2011**; Vol. 2, pp 24 - 43.
30. Buck, S.; Dodds, W.; Fisher, J.; Hart, D.; Parker, A.; Stevenson, J.; Watson, V.; Welch, E., Nutrient criteria technical guidance manual: Rivers and Streams. Agency, E. P., Ed. Environmental Protection Agency.: **2000**; pp 1 - 253.
31. Gibson, G.; Carlson, R.; Simpson, J.; Smeltzer, E.; Gerritson, J.; Chapra, S.; Heiskary, S.; Jones, J.; Kennedy, R., Nutrient criteria technical guidance manual: Lakes and Reservoirs. 1 ed.; Agency, E. P., Ed. **2000**; pp 1 - 231.

32. Davis, I.; Flemer, D.; Flemer, D.; Libby, S.; Siciliano, C.; Word, J., Nutrient Criteria Technical Guidance Manual: Estuarine and Coastal Marine Waters. Agency, U. S. E. P., Ed. **2001**; pp 1 - 362.
33. 91/271/CEE, D., Sobre el Tratamiento de las Aguas Residuales Urbanas. Europea, C. d. I. U., Ed. **1991**.
34. Elizondo, J. In *Fósforo: Importancia, problemas ambientales y requerimientos en ganado de leche*, Universidad de Costa Rica: **2007**.
35. Slomp, C. P., 5.06 - Phosphorus cycling in the estuarine and coastal zones: sources, sinks, and transformations A2 - Wolanski, Eric. In *Treatise on Estuarine and Coastal Science*, McLusky, D., Ed. Academic Press: Waltham, **2011**; pp 201-229.
36. John Sultenus, D. W., World Production of Phosphate Rock. *Better Crops* **1999**, 83, 4-7.
37. Steiner, G.; Geissler, B.; Watson, I.; Mew, M. C., Efficiency developments in phosphate rock mining over the last three decades. *Resources, Conservation and Recycling* **2015**, 105, 235-245.
38. Silva, H., Fontes Alternativas de Fósforo para Redução de Custos do Sal Mineral Para Bovinos. *Embrapa* **2001**, 45.
39. Butusov, M.; Jernelöv, A., *Phosphorus. An element that could have been called Lucifer*. 1 ed.; Springer-Verlag New York: **2013**; p IX, 101.
40. Sarango, J. Evaluación experimental para la recuperación de fosfatos empleando un material arcilloso de la formación Zalapa originario de la ciudad de Loja. Bachelor, Universidad Técnica Particular de Loja, **2014**.
41. Hernández, J.; García, F.; Cruz, V.; Santillán, Y.; Marzo, M., Caracterización fisicoquímica de un lactosuero: potencialidad de recuperación de fósforo. *Acta Universitaria* **2012**, 22 (1), 11-18.
42. Hyok-Bo, K.; Chan-Won, L.; Byung-Sei, J.; Jon-do, Y.; Seung-Yeon, W.; Ben, K., Recycling waste oyster shells for eutrophication control. *Resources, Conservation and Recycling* **2004**, 41 (1), 75-82.
43. Ottosen, L. M.; Kirkelund, G. M.; Jensen, P. E., Extracting phosphorous from incinerated sewage sludge ash rich in iron or aluminum. *Chemosphere* **2013**, 91 (7), 963-969.
44. Martelo, J.; Lara, J., Macrófitas flotantes en el tratamiento de aguas residuales; una revisión del estado del arte. *Ingeniería y Ciencia* **2012**, 8, 221 - 243.
45. Luna, V.; Aburto, S., Sistema de humedales artificiales para el control de la eutroficación del lago del Bosque de San Juan de Aragón. *TIP* **2014**, 17 (1), 32-55.
46. Arango, Á., La electrocoagulación: una alternativa para el tratamiento de aguas residuales. *Revista Lasallista de Investigación* **2005**, 2 (1), 49 - 56.

47. Prieto, F.; Callejas, J.; Reyes, V.; Marmolejo, Y., Electrocoagulación: una alternativa para depuración de lactosuero residual. *Revista AIDIS de Ingeniería y Ciencias Ambientales: Investigación, desarrollo y práctica*. **2012**, 5 (3), 51 - 77.
48. Guedes, L. Recuperação de fósforo por cristalização de estruvita. Master, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, **2012**.
49. Señoráns, L.; Barros, S.; García, G.; Garrido, J., Recuperación de fósforo mediante cristalización de estruvita en efluente de industria de productos congelados marinos *Tecnología del Agua* **2011**, 335, 26 - 35.
50. Sanz, M. Estudio de la recuperación de fósforo en la EDAR de Arazuri-Pamplona. Master, Universidad Politécnica de Valencia, **2014**.
51. Lara, J. Eliminación de nutrientes mediante procesos de membrana. PhD, Universidad Politécnica de Madrid, **2002**.
52. Soffer, Y.; Aim, R. B.; Adin, A., Membrane for water reuse: effect of pre-coagulation on fouling and selectivity. *Water Science and Technology* **2000**, 42 (1-2), 367 - 372.
53. Gregori, M. Estudio de la adsorción de fosfatos en aguas de depuradora mediante intercambiadores iónicos. Bachelor, Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona, **2014**.
54. Awual, M. R.; Jyo, A., Assessing of phosphorus removal by polymeric anion exchangers. *Desalination* **2011**, 281, 111-117.
55. Jiménez, R. Evaluación experimental a escala laboratorio para la recuperación de fosfatos en material arcilloso de la formación San Cayetano en la ciudad de Loja. Bachelor, Universidad Técnica Particular de Loja, **2014**.
56. Agouborde, L. Remoción de metales pesados por medio de adsorbentes no convencionales. Master, Universidad de la Frontera, **2008**.
57. Álvarez, J.; Bolado, S.; Cancillo, I.; Calvo, C., Dinámica de adsorción – desorción de arsénico (v) en suelos de cultivo en castilla y León. *Estudios de la Zona No Saturada del Suelo* **2003**, 6.
58. Castells, X., *Tratamiento y valorización energética de residuos*. Editorial Díaz de Santos, S.A.: **2012**.
59. Izquierdo, J.; Torres, F., *Cinética de las reacciones químicas*. Edicions Universitat de Barcelona: **2004**.
60. Romero, M. Efecto de la composición de los gases de combustión en la captura de CO<sub>2</sub> por nanotubos de carbono: un estudio de simulación. Master, Universidad de Sevilla, **2012**.
61. Geankopolis, C. J., *Procesos de transporte y operaciones unitarias*. 3ra ed.; Compañía Editorial Continental: **1998**.

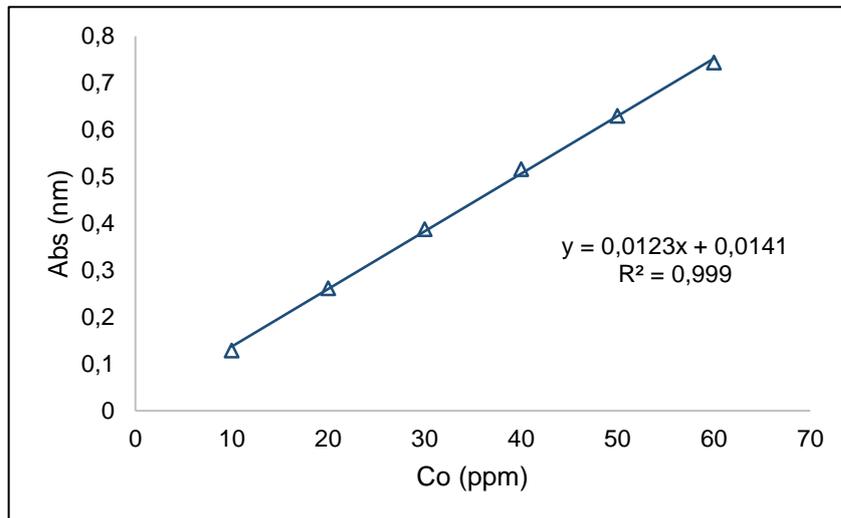
62. Garrido, B. R., *Movilidad, biodisponibilidad y degradación inducida de isómeros de hexaclorociclohexano (HCH) en suelos contaminados*. Universidade de Santiago de Compostela, Servizo de Publicacións e Intercambio Científico: **2009**.
63. Ho, Y.-S., Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials* **2006**, 136 (3), 681-689.
64. Qiu, H.; Lv, L.; Pan, B.-c.; Zhang, Q.-j.; Zhang, W.-m.; Zhang, Q.-x., Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University SCIENCE A* **2009**, 10 (5), 716-724.
65. Rebollo, J. Eliminación de cadmio (II) de efluentes urbanos tratados mediante procesos de bioadsorción: el efecto competitivo de otros metales pesados. Master, Universidad Politécnica de Cartagena, **2012**.
66. Flores Carpio, Y. Caracterización físico-mecánica y química de arcillas del sector norte de la Cuenca Sedimentaria Miocénica de Loja. Bachelor, Universidad Técnica Particular de Loja, **2013**.
67. Amaringo, F.; Hormaza, A., Determinación del punto de carga cero y punto isoeléctrico de dos residuos agrícolas y su aplicación en la remoción de colorantes. *Revista de Investigación Agraria y Ambiental* **2013**, 4 (2), 27-36.
68. Mnasri, S.; Hamdi, N.; Frini-Srasra, N.; Srasra, E., Acid–base properties of pillared interlayered clays with single and mixed Zr–Al oxide pillars prepared from Tunisian-interstratified illite–smectite. *Arabian Journal of Chemistry* **2014**.
69. Giraldo, L.; Moreno, J. C., Caracterización del proceso de adsorción de 3-cloro fenol desde solución acuosa sobre carbon activado por calorimetría de inmersión. *Química Nova* **2009**, 32, 1777-1781.
70. Brame, J.; Griggs, C. *Surface area analysis using the Brunauer-Emmett-Teller (BET) method : Scientific Operating Procedure Series : SOP-C*; U.S. Army Corps of Engineers: **2016**.
71. Cervantes, M. L. R., *Diseño y síntesis de materiales "a medida" mediante el método SOL-GEL*. UNED: **2012**.
72. Suryanarayana, C.; Norton, M. G., *X-Ray Diffraction: A Practical Approach*. Springer US: **2013**.
73. Rice, E. W.; Bridgewater, L.; American Public Health Association; American Water Works Association; Water Environment Federation, *Standard methods for the examination of water and wastewater*. American Public Health Association: **2012**.
74. Haussonne, J. M., *Céramiques et verres: principes et techniques d'élaboration*. Presses polytechniques et universitaires romandes: **2005**.

75. Casanellas, J. P.; Acevedo, M. L.; Poch, R. M., *Introducción a la Edafología: uso y protección del suelo*. Ediciones Mundi-Prensa: **2008**.
76. Lantenois, S. Réactivité fer métal/smectites en milieu hydraté à 80°C. PhD, Université d'Orléans, **2003**.
77. Kriaa, A.; Hamdi, N.; Srasra, E., Acid-base chemistry of montmorillonitic and beidellitic-montmorillonitic smectite. *Russian Journal of Electrochemistry* **2007**, *43* (2), 167-177.
78. Al-Ani, T.; Sarapää, O. *Clay and clay mineralogy*; M19/3232/2008/41; Geological Survey of Finland: **2008**; pp 34-37.
79. Memon, M. Role of Fe-oxides for predicting phosphorus sorption in calcareous soils. PhD, Universidad de Karlsruhe (TH), **2008**.
80. Kaufhold, S.; Dohrmann, R.; Klinkenberg, M.; Siegesmund, S.; Ufer, K., N<sub>2</sub>-BET specific surface area of bentonites. *Journal of Colloid and Interface Science* **2010**, *349* (1), 275-282.
81. Lira Junior, C. A.; Silva, D. S. A.; Costa Filho, A. P. d.; Lucas, E. F.; Santana, S. A. A., Smectite clay modified with quaternary ammonium as oil remover. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2017**, *28*, 208-216.
82. Rojas, C. *Manejo de los recursos naturales en el sistema de incentivos para la recuperación de suelos degradados de la Araucanía*; Instituto de Investigaciones Agropecuarias: **2006**; pp 24 - 43.
83. Jiang, J.-Q.; Cooper, C.; Ouki, S., Comparison of modified montmorillonite adsorbents: Part I: preparation, characterization and phenol adsorption. *Chemosphere* **2002**, *47* (7), 711-716.
84. Ramesh, A.; Hasegawa, H.; Maki, T.; Ueda, K., Adsorption of inorganic and organic arsenic from aqueous solutions by polymeric Al/Fe modified montmorillonite. *Separation and Purification Technology* **2007**, *56* (1), 90-100.
85. Laguna E, O.; Molina, G. C.; Moreno, S.; Molina, G. R., Naturaleza mineralógica de esmectitas provenientes de la formación honda (noreste del Tolima Colombia). *Boletín de Ciencias de la Tierra* **2008**, *23*, 55-68.
86. Hernández, M. F. Determinación de factores que afectan a la calidad del maíz blanco nacional en su proceso de secado artificial mediante diseño de experimentos. Master, Instituto Politécnico Nacional, **2016**.
87. Antelo, J.; Avena, M.; Fiol, S.; López, R.; Arce, F., Effects of pH and ionic strength on the adsorption of phosphate and arsenate at the goethite–water interface. *Journal of Colloid and Interface Science* **2005**, *285* (2), 476-486.
88. Casanellas, J. P.; Reguerin, M. L. A.; Claret, R. M. P., *Edafología: uso y protección de suelos*. Mundi-Prensa: **2014**.

89. García, N. Una nueva generación de carbones activados de altas prestaciones para aplicaciones medioambientales. PhD, Universidad de Oviedo, **2014**.
90. Huang, W.; Wang, S.; Zhu, Z.; Li, L.; Yao, X.; Rudolph, V.; Haghseresht, F., Phosphate removal from wastewater using red mud. *Journal of Hazardous Materials* **2008**, *158* (1), 35-42.
91. You, X.; Farran, A.; Guaya, D.; Valderrama, C.; Soldatov, V.; Cortina, J. L., Phosphate removal from aqueous solutions using a hybrid fibrous exchanger containing hydrated ferric oxide nanoparticles. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2016**, *4* (1), 388-397.
92. Yan, L.-g.; Xu, Y.-y.; Yu, H.-q.; Xin, X.-d.; Wei, Q.; Du, B., Adsorption of phosphate from aqueous solution by hydroxy-aluminum, hydroxy-iron and hydroxy-iron–aluminum pillared bentonites. *Journal of Hazardous Materials* **2010**, *179* (1), 244-250.
93. Guaya, D.; Valderrama, C.; Farran, A.; Cortina, J. L., Modification of a natural zeolite with Fe(III) for simultaneous phosphate and ammonium removal from aqueous solutions. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* **2016**, *91* (6), 1737-1746.
94. Garcés, L.; Coavas, S. Evaluación de la capacidad de adsorción en la cáscara de naranja (*Citrus sinensis*) modificada con quitosano para la remoción de Cr (VI) en aguas residuales. Bachelor, Universidad de Cartagena, **2012**.
95. Vasco, A. P.; Betancur, M. V., Estudio de la cinética de adsorción de índigo carmín en piezas abrasivas. *Revista Investigaciones Aplicadas* **2014**, *8* (2), 9.
96. Lalley, J.; Han, C.; Li, X.; Dionysiou, D. D.; Nadagouda, M. N., Phosphate adsorption using modified iron oxide-based sorbents in lake water: Kinetics, equilibrium, and column tests. *Chemical Engineering Journal* **2016**, *284*, 1386-1396.
97. Miguel Ángel, N. M. Especiación de fósforo en suelos ándicos de las Islas Canarias. PhD, Universidad de la Laguna, **2005**.
98. Horta, M. d. C. La disponibilidad de fósforo evaluada por el método de Olsen en suelos ácidos por el método de Olsen en suelos ácidos de Portugal: significado agronómico y ambiental Portugal: significado agronómico y ambiental. PhD, Universidad de Córdoba, **2005**.
99. Carrero, A.; Zambrano, A.; Hernández, E.; Contreras, F.; Machado, D.; Bianchi, G.; Varela, R., Comparación de dos métodos de extracción de fósforo disponible en un suelo ácido. *Avances en Química* **2015**, *10*, 29-33.

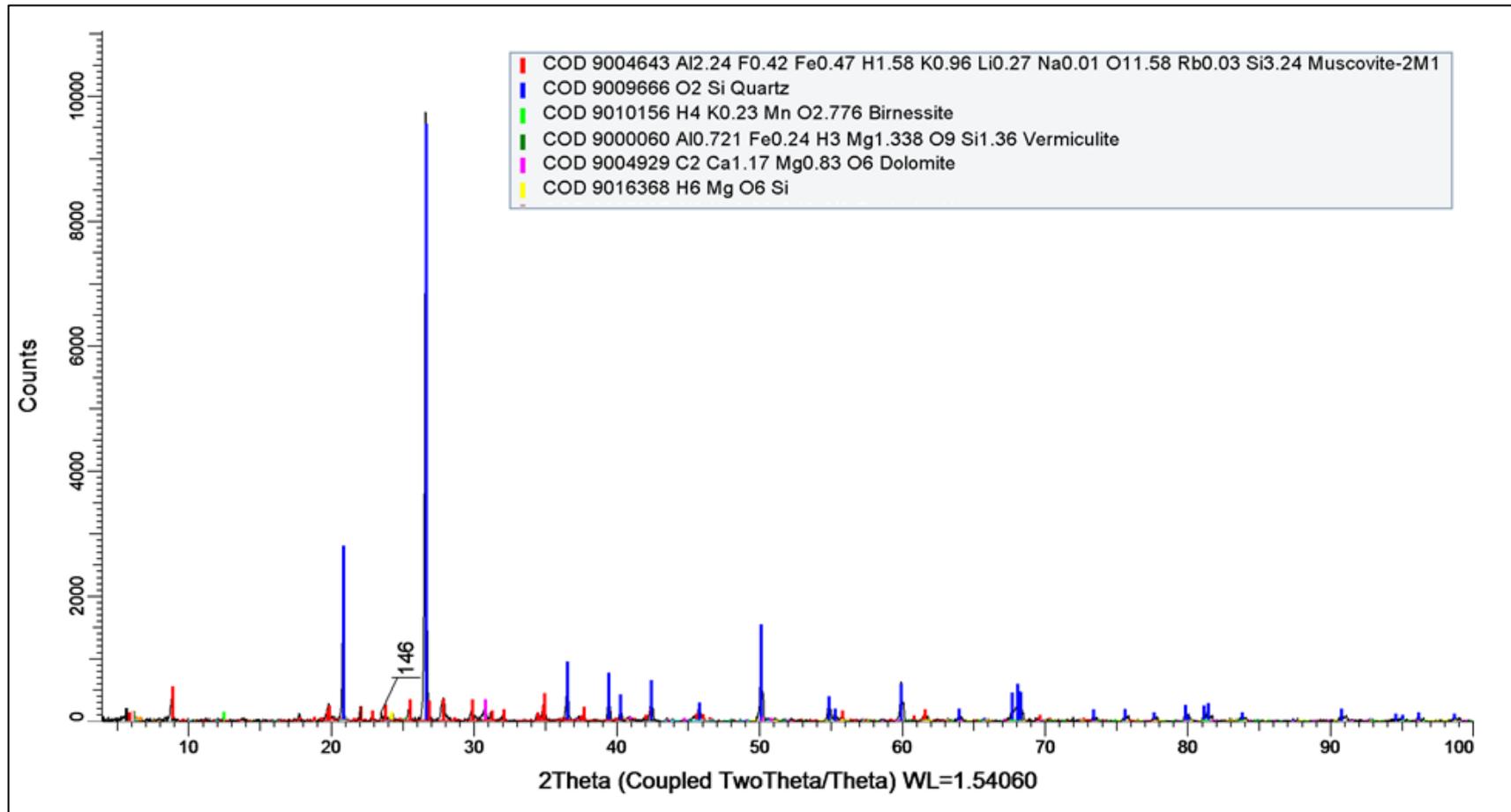
## **ANEXOS**

**Anexo 1** Curva de calibración para determinación fosfatos.



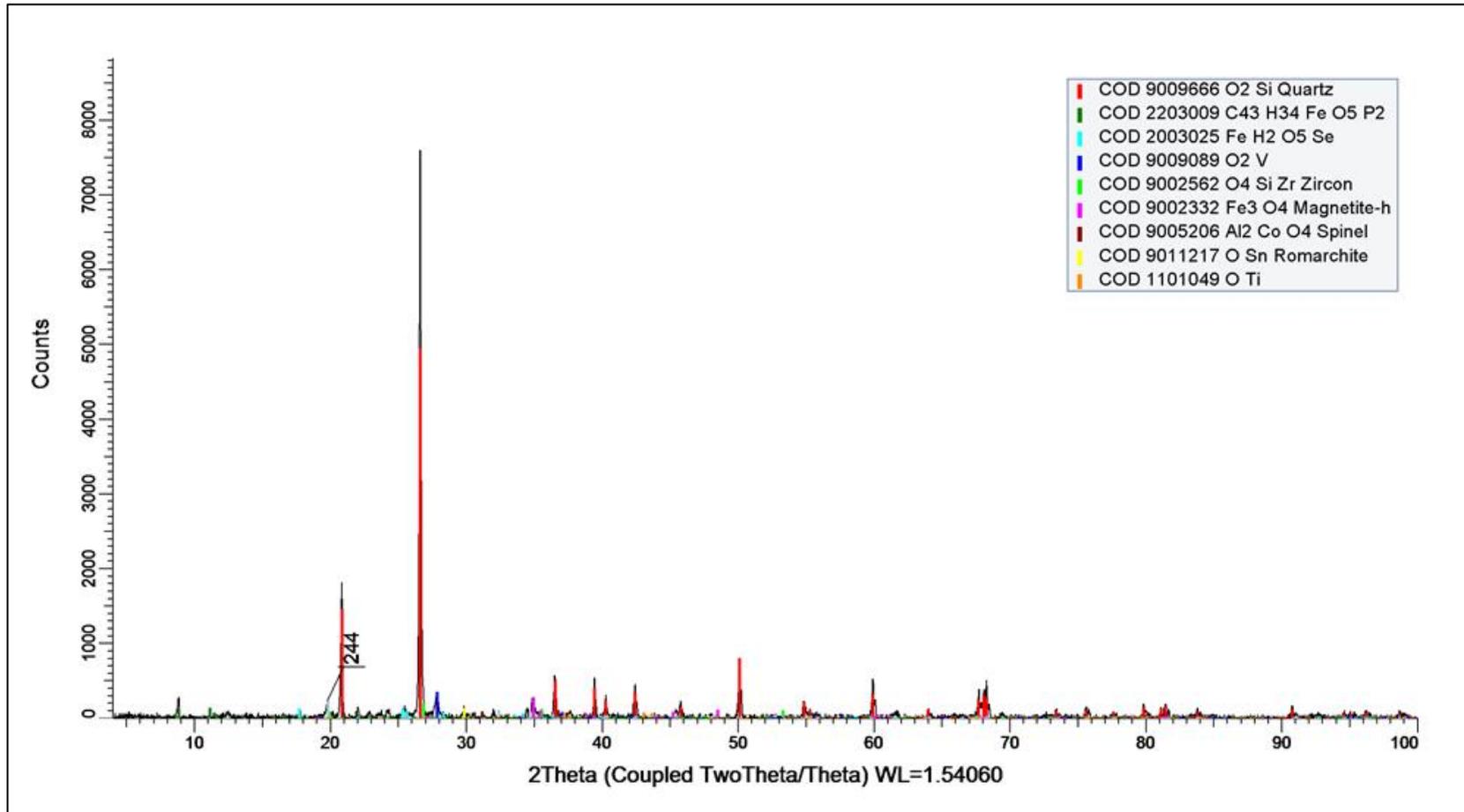
**Figura 16.** Curva de calibración para determinación de fosfatos.  
Fuente y elaboración: Autora.

**Anexo 2** Difractograma de rayos X correspondiente al mineral P1-M1-N.



**Figura 17** Espectro DRX correspondiente al mineral P1M1-N.  
**Fuente:** Difractómetro D8 Advance de Bruker.  
**Elaboración:** Autora.

**Anexo 3** Difractograma de rayos X correspondiente al mineral P1-M1-N.



**Figura 18** Espectro DRX correspondiente a la minera P1M1-Fe.

**Fuente:** Difractómetro D8 Advance de Bruker.

**Elaboración:** Autora.