

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA**  
**Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería**  
**Maestría y Doctorado en ciencias e Ingeniería**



Desarrollo de un proceso para la remoción de sulfatos y fosfatos por adsorción con arcilla natural modificada en efluentes de aguas residuales tratadas

**T E S I S**

Que para obtener el grado de

**DOCTOR EN CIENCIAS**

Presenta

Juana De Los Santos Hernández

**Directores de Tesis:**

Dr. Juan Cruz Reyes  
Dr. José Guillermo Rodríguez Venturati

**Co-Directora de tesis:**

Dra. Nina Bogdanchikova

Tijuana, B. C

Diciembre del 2015

**Universidad Autónoma de Baja California**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA**  
**COORDINACIÓN DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN**

FOLIO No. 164

Tijuana, B. C., a 02 de diciembre de 2015

C. Juana De Los Santos Hernández  
Pasante de: Doctor en Ciencias  
Presente

El tema de trabajo y/o tesis para su examen profesional, en la Opción TESIS

Es propuesto, por los CC. Dres. Juan Cruz Reyes y Nina Bogdanchikova

Quienes serán los responsables de la calidad del trabajo que usted presente, referido al tema: Desarrollo de un proceso para la remoción de sulfatos y fosfatos por adsorción con arcilla natural modificada en efluentes de aguas residuales tratadas

el cual deberá usted desarrollar, de acuerdo con el siguiente orden:

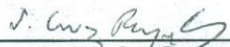
- I.- INTRODUCCIÓN
- II.- GENERALIDADES
- III.- DESARROLLO EXPERIMENTAL
- IV.- RESULTADOS Y DISCUSIONES
- V.- CONCLUSIONES
- VI.- BIBLIOGRAFÍA

  
Dr. José Luis González Vázquez  
Secretario

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA  
DE BAJA CALIFORNIA



FACULTAD DE CIENCIAS  
QUÍMICAS E INGENIERÍA

  
Dr. Juan Cruz Reyes  
Director de Tesis

  
Dra. Nina Bogdanchikova  
Co-Directora de Tesis

  
Dr. Luis Enrique Palafox Maestre  
Director

## Agradecimientos.

*Al creador de todas las cosas, el que me ha dado fortaleza para continuar cuando a punto de caer he estado; por ello, con toda la humildad que de mi corazón puede emanar,*

*“agradezco a Dios”.*

A mi familia por que el poder de superación elimina distancias.

A mi madre y padre por el apoyo que me brindaron en todo momento.

A mis abuelitos que siempre han confiado en mí.

A mi esposo Christopher e hija Dara por su apoyo moral y por estar a mi lado.

Agradezco a la vida haber conocido al “Dr. José Guillermo Rodríguez Ventura”, su recuerdo y enseñanzas vivirán por siempre en nuestras vidas y serán transmitido de generación en generación.

A Patricia Carpio por todo su gran apoyo incondicional en la realización de este proyecto.

Agradezco a Dra. Nina Bogdanchikova por toda su ayuda incondicional en asesorías, clases, revisión del trabajo de investigación y en la gestión de técnicas de caracterización en la Universidad Nacional Autónoma de México a través del Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNN-UNAM) ubicado en la ciudad de Ensenada, Baja California y por todo su interés de culminar este proyecto de investigación

A los doctores, Juan Cruz Reyes y Emmanuel Castillo Quiñones por su por su valiosa ayuda en asesoría que hizo posible completar esta tesis.

Al Dr. José Ernesto Vélez López, quien aportó la interpretación de espectros y resultados de análisis instrumental, quien siempre tuvo la disponibilidad para apoyarnos a finalizar este trabajo de investigación.

A CONACYT por la beca proporcionada numero de becario 267661 y poder asi finalizar un posgrado.

Al Lic. Israel Gradilla y MC. Eloísa Aparicio por el apoyo proporcionado en la realización e interpretación de los análisis de Difracción de Rayos X y Microscopia electrónica de barrido.

A la Universidad Nacional Autónoma de México a través de su Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN-UNAM) ubicado en la ciudad de Ensenada, Baja California por proporcionar los equipos de Rayos X y Microscopia electrónica de Barrido.

A la UABC Facultad de Ciencias Químicas e Ingenierías, por las instalaciones de los laboratorios de análisis instrumental y síntesis orgánica.

## Dedicatoria.

*“El señor dice: te guiaré por el mejor sendero para tu vida; te aconsejaré y velaré por ti”*

*(Salmos 32:8)*

*Dedico este trabajo de investigación a Dios todo poderoso, al que rige los destinos del mundo. Por haberme brindado la fuerza, sabiduría y la esperanza, en los momentos más necesitados de mi vida, y por regalarme la oportunidad de culminar otra meta más.*

Aunque ya no te encuentres físicamente con nosotros, se que en todo momento al desarrollar este trabajo estuviste conmigo, en las investigaciones, en mis desvelos, en mis momentos mas difíciles, por eso a ti “Dr. José Guillermo Rodríguez Ventura” en donde te encuentres dedico mi trabajo de investigación. Te extrañamos.

A mi esposo Christopher y mi hija Dara por los momentos de desespero y aquellos que en pro de culminar no estuvimos juntos. Esto es por ustedes mi hermosa familia.

Con amor y respeto a mis padres: Agustín de los Santos Hilerio y Graciela Hernández Vera por todo su esmero, sacrificio, amor, comprensión y confianza depositada en mí.

A mis Hermanos: Eugenia, Agustín, Mario Alberto y Carmen Gabriela, por su apoyo y cariño brindado.

A mis queridos abuelos: Juana Hilerio Hernández†, Mario Hernández Jiménez y Dolores Vera Pérez.

A todos mis familiares y amigos que me brindaron su apoyo desinteresadamente, y que de alguna manera contribuyeron al alcance de mi meta.

## Lista de figuras

Figura 1. Ciclo del azufre.....	7
Figura 2. Ciclo del fosforo.....	15
Figura 3. Diferentes procesos de sorción.....	18
Figura 4. Tipicas isotermas de adsorción. ....	21
Figura 5. Ejemplo de las Isotermas más comunes.....	23
Figura 6. Representación lineal de la isoterma de Langmuir.. ....	27
Figura 7. Espectro de Infrarrojo de arcilla natural (a) y arcilla natural de referencia (b).....	47
Figura 8. Difractograma de rayos X para arcilla natural.. ....	48
Figura 9. Isoterma de adsorción-desorcion de la arcilla natural.....	49
Figura 10. Resultados de potencial zeta de arcilla natural (mV) a pH 5.0. ....	50
Figura 11. Espectro de difracción de rayos X para arcilla natural (AN) (a) y arcilla activada (AA) (b). ....	52
Figura 12. Resultados del análisis termogravimetrico de arcilla natural (a) y arcilla activada (b). ....	53
Figura 13. Equilibrio químico del ácido úrico.....	55
Figura 14. Resultados de la espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) para arcilla activada con calor y ácido (AA) (a), arcilla modificada con ácido úrico (AAU) (b), arcilla modificada con sal cuaternaria de amonio (cloruro de bezalconio) (AT) (c) y arcilla modificada con cloruro de guanidina (AG) (d). ....	55
Figura 15. Espectroscopía de Infrarrojo (FT-IR) de arcilla natural (a), arcilla modificada con ácido úrico (b), arcilla modificada con cloruro de guanidina (c) y arcilla modificada con sal cuaternaria de amonio (cloruro de benzalconio) (d). ...	57
Figura 16. Resultados del análisis termogravimétrico de arcilla activada (a), arcilla modificada con ácido úrico (b), arcilla modificada con cloruro de guanidina (c) y arcilla modificada con una sal cuaternaria de amonio (d). ....	57
Figura 18. Formas catiónicas de la guanidina. ....	59
Figura 19. Estructura química del cloruro de dialquildimetilbencilamonio.....	60
Figura 20. Efecto del tiempo de contacto en la adsorción de acido úrico sobre arcilla activada (AA). ....	62

Figura 21. Resultados de la evaluación del efecto del pH en la adsorción de ácido úrico sobre AA..... 63

Figura 22. Resultados de la evaluación del tiempo de contacto en la adsorción de sulfatos sobre AAU..... 64

Figura 23. Capacidad de adsorción ( $q_e$ ) de sulfatos en AAU y concentración de sulfatos en equilibrio en la fase del líquido ( $C_{eq}$ ). ..... 65

Figura 24. Comparación de los datos experimentales en la adsorción de sulfatos para los modelos de a) Langmuir y b) Freundlich. .... 65

Figura 25. Evaluación del efecto del pH sobre la masa del adsorbente en la adsorción de sulfatos para las diferentes arcillas modificadas a pH 2.0 (a), pH 7.0 (b) y pH 10.0 (c).....  
..... 67

Figura 26. Evaluación del efecto del pH en la masa del adsorbente en la adsorción de fosfatos para las diferentes arcillas modificadas a pH 2.0 (a), pH 7.0 (b) y pH 10.0 (c).....  
..... 68  
.....

## Lista de tablas.

Tabla 1. Resultado del analisis elemental de la arcilla natural (NC) por espectroscopía de energía dispersiva. ....	46
Tabla 2. Datos de la carga eléctrica (mV) ( $\zeta$ ) de la arcilla antes y después de activarla con calor y ácido.....	51
Tabla 3. Datos de área superficial por el método de SBET para arcilla natural y arcilla activada con calor y ácido. ....	51
Tabla 4. Resultados de la CIC para arcilla activada con distintos métodos usados .....	53
Tabla 5. Resultados del análisis de la carga eléctrica de las arcillas modificadas. ....	56
Tabla 6. Evaluación de los parametros obtenidos en las isothermas de adsorción de sulfatos sobre AAU a pH 7. ....	65

## Abreviaturas

$(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$ : **tetraedros de silicio**

$[\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-N}(\text{CH}_3)_2\text{-R}]\text{Cl}$ : cloruro de dialquildimetilbencilamonio

$[\text{CH}_6\text{N}_3]^+$ : Cation guanidinio

< **20  $\mu\text{m}$** : menor a 20 micras

$^\circ\text{C}$ : grados centigrados

**$\mu\text{m}$** : micrometros

**$\text{\AA}$** : anstrom

**AA**: arcilla activada

**AAU**: Arcilla modificada con ácido úrico.

**AG**: arcilla modificada con guanidina.

**Al**: aluminio

**Al-Al-OH**: enlace aluminio- aluminio-hidróxilo

**Al-Mg-OH**: enlace aluminio-magnesio-hidróxilo

AN: arcilla natural

**ASTM**: Association for Testing Materials

**AT**: arcilla modificada con tensoactivo

BJH: análisis Barrett-Joyner-Halenda

**C = N**: enlace doble carbono- nitrógeno

**Ca(OH)<sub>2</sub>**: hidróxido de calcio

**Ca<sup>+2</sup>**: calcio

**CaCO<sub>3</sub>**: carbonato de calcio

**cc/g**: centímetros cúbicos por gramo

**C-Cl**: enlace carbono-cloro

**C<sub>eq</sub>/q<sub>e</sub>**: densidad de adsorción de la concentración del soluto

**C<sub>eq</sub>**: concentración en equilibrio

**C<sub>f</sub>**: Concentración en equilibrio

**C<sub>i</sub>**: concentraciones inicial

**CIC**: capacidad de intercambio cationico

**Cl**: cloro

**C-N**: enlace carbono-nitrógeno

**CNyN-UNAM**: Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la Universidad Autónoma de México.

**CO<sub>2</sub>**: dióxido de carbono

**Cu(EDA)<sub>2</sub><sup>2+</sup>**: complejo cobre-etilendiamina

**Cu**: cobre

**CuFeS<sub>2</sub>**: sulfuro de hierro cobre

**d**: distancia interlamina

**DLS**: Potencial eléctrico Dispensor de luz dinámica

**EDA**: etilendiamina

**EDS**: energy dispersive diffraction

**Fe**: Hierro.

**FeS<sub>2</sub>**: sulfuro de hierro (II)

**FT-IR**: Espectroscopia de infrarrojo .

**g/L**: gramo por cada litro

**H<sub>2</sub>S**: sulfuro de hidrógeno.

**HCl**: ácido clorhídrico

**IR**: infrarrojo

**JCPDS**: Joint Committee on Powder Diffraction Standards

**K**: Constante de equilibrio ka/kb

**K:** constante de Langmuir relacionada con la energía de adsorción (1 g de adsorbente por mg de adsorbido).

**k<sub>a</sub>:** contante de velocidad para la adsorción.

**k<sub>d</sub>:** constante de velocidad para la desorción.

**lps:** litros por segundos

**m:** masa del material sorbente.

**M:** molaridad

**m<sup>2</sup>/g:** metro cuadrado por gramo

**Meq/100g:** miliequivalente por cada 100 gramos

**mg/L:** miligramos por cada litro

**Mg<sup>+2</sup>:** magnesio

**min:** minutos

**mm:** milímetros

**mV:** milivolts

**N(1-θ):** número de posiciones de adsorción libres

**N:** Normalidad

**N:** número total de posiciones de adsorción en la superficie.

**Na<sup>+</sup>:** sodio

**Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:** carbonato de sodio

**N-H:** enlace nitrógeno-hidrógeno

**NH<sub>4</sub><sup>+</sup>:** amonio

**Ni:** níquel

**nm:** nanometros

**NO<sub>2</sub><sup>-</sup>:** nitritos

**NO<sub>3</sub><sup>-</sup>:** nitratos

**OH:** hidróxilo

**OMS:** organización mundial de la salud

**P:** fosforo

**PbS:** sulfuro de plomo

**pH:** potencial de hidrógeno.

**pK<sub>a</sub>:** constante de disociación ácida

**PO<sub>4</sub><sup>-3</sup>:** fosfatos

**PTAR:** planta de tratamiento de agua residual

**q<sub>e</sub>:** cantidad de adsorbente añadido sobre la base seca.

**rpm:** revoluciones por minuto

**S:** azufre

**SBET.** Área superficial BET

**SEM:** scanning electron microscopy

**Si-O:** enlace silicio-oxígeno

**Si-O-Al:** enlace silicio-oxígeno-aluminio

**SO<sub>2</sub>:** dióxido de azufre

**SO<sub>3</sub>:** trióxido de azufre.

**SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>:** sulfatos

**TGA** Análisis termogravimétrico.

**UABC:** Universidad Autónoma de Baja California

**USEPA:** United States Environmental Protection Agency

**UV-Visible:** ultravioleta-visible

**V:** volumen del metal contactado

**V<sub>a</sub>:** velocidad de adsorción

**V<sub>d</sub>:** constante de desorción.

**X<sub>mmon</sub>**: capacidad de adsorción máxima correspondiente para completar el recubrimiento de una película.

**XPS**: espectroscopia de fotoelectrones de rayos X

**XRD**: X-ray diffraction

**Zn**: zinc

**ZnS**: sulfuro de zinc

$\zeta$ : potencial zeta

$\Theta$ : grado de recubrimiento

$\theta N$ : número de posiciones de adsorción ocupadas

**%SD**: porcentaje de desviación estandar

**AAU-S**: adsorción de sulfatos en arcilla modificada con ácido úrico

## **RESUMEN.**

En este trabajo se modificaron arcillas naturales a partir de contaminantes propios de aguas residuales para disminuir los niveles de carga de sulfatos y fosfatos en efluentes de sistemas de tratamiento de aguas residuales. La parte experimental detalló la obtención de una fracción de arcilla natural propia de la región, del tipo montmorillonita con alto contenido de cuarzo, con una CIC de 118 meq/100g y un área superficial de 61 m<sup>2</sup>/g. A su vez se aplicó calor y un ácido para limpiar la arcilla (eliminación de carbonatos y compuestos amorfos), se modificó la arcilla con compuestos que emulan contaminantes propios de aguas residuales (ácido úrico (AAU), guanidina (AG), tensioactivo (AT)) y se realizaron pruebas de eliminación de sulfatos a diferentes pH con cada arcilla modificada (AAU, AG, AT); obteniéndose porcentaje de remoción de sulfatos a pH 7.0 (pH de efluentes de aguas residuales tratadas) del 50 % (concentración inicial de 500 mg/L) para todas las arcillas modificadas. De la misma manera se obtuvo un porcentaje de remoción de fosfatos del 70 % a pH 7.0 (concentración inicial de 400 mg/L) para cada arcilla modificada. El sistema de adsorción de sulfatos de arcilla modificada con ácido úrico se encontró que se ajusta a una isoterma de Langmuir por lo que el proceso se lleva a cabo en monocapas.

# Contenido

Lista de figuras .....	v
Lista de tablas.....	vii
Abreviaturas.....	viii
Resumen .....	xi
Capítulo I. Introducción.....	1
I.1 Hipótesis.....	3
I.2 Objetivo general .....	3
I.2.1 Objetivos específicos .....	3
I.3 Metas.....	4
I.4 Alcances.....	4
Capítulo II. Generalidades.....	5
II.1 Azufre.....	6
II.1.2 Importancia del azufre en los seres vivos.....	6
II.1.3 Ciclo del azufre.....	7
II.1.4 Azufre en aguas superficiales.....	8
II.1.5 Métodos de eliminación de sulfatos.....	9
II.2 Fosforo.....	13
II.2.1 Importancia del fosforo en los seres vivos.....	13
II.2.2 Ciclo del fosforo .....	14
II.2.3 Fosforo en aguas residuales.....	15
II.2.4 Métodos de eliminación de fosforo.....	16
II.3 Teorías de adsorción.....	18
II.4 Procesos de adsorción.....	19
II.5 Tasa de adsorción.....	20
II.6 Isoterma de adsorción.....	21
II.6.1 Isoterma de Langmuir.....	24
II.6.2 Isoterma de Freundlich .....	27
II.7 Minerales arcillosos .....	28
II.7.1 Estructura de los minerales arcillosos.....	28
II.7.2 Activación de Arcillas.....	31
II.7.3 Modificación de arcillas.....	32
Capítulo III. Desarrollo experimental.....	34
III.1 Etapas del desarrollo experimental.....	35
III.1.1 Obtención de la fracción de arcilla < 20 $\mu\text{m}$ .....	35
III.1.2 Activación de la arcilla (AA).....	35
III.1.3 Determinación de la Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC).....	35
III.1.4 Modificación de la arcilla activada.....	37
III.1.5 Cinética de adsorción de ácido úrico en arcilla activada (AA) .....	38

III.1.6 Evaluación de la dosis del adsorbente, pH en la adsorción de sulfatos y fosfatos. ....	40
III.1.7 Caracterización de arcilla natural, modificadas y producto de la adsorción. ....	41
III.1.8 Método de análisis de sulfatos por colorimetría. ....	42
III.1.9 Análisis de fosfatos por colorimetría. ....	43
Capítulo IV. Resultados y discusiones .....	45
IV.1 Caracterización del material adsorbente.....	46
IV.1.1 Análisis elemental por microscopía de energía dispersiva.....	46
IV.1.2 Análisis de espectroscopía de infrarrojo para arcilla natural. ....	46
IV.1.3 Resultados de difracción de rayos X para arcilla natural. ....	47
IV.1.4 Resultados de análisis de area superficial (SBET) para arcilla natural. ....	48
IV.1.5 Resultados de Análisis de la carga eléctrica de la partícula de arcilla natural.....	49
IV.2 Activación de la arcilla natural (AN). ....	50
IV.3 Determinación de la capacidad de intercambio catiónico de la arcilla activada .....	53
IV.4 Modificación de arcilla activada (AA). ....	54
IV.4.1 Modificación de la arcilla activada con ácido úrico (AAU). ....	54
IV.4.2 Modificación de la arcilla activada con cloruro de guanidina (AG) .....	59
IV.4.3 Modificación de la arcilla activada con tensoactivo catiónico (cloruro de dialquildimetilbencilamonio) (AT).....	60
IV.5 Evaluación del tiempo de equilibrio en la adsorción de ácido úrico sobre arcilla activada.....	62
IV.6 Evaluación del efecto del pH en la adsorción de ácido úrico sobre AA. ....	62
IV.7 Evaluación del tiempo de equilibrio en la adsorción de sulfato sobre arcilla modificada con ácido úrico.....	63
IV.8 Isotherma de adsorción de sulfatos en arcilla modificada con ácido úrico a pH 7. ....	64
IV.9 Evaluación del pH y la masa de adsorbente modificado en la adsorción de sulfatos. ....	66
IV.10 Evaluación del pH y la masa de adsorbente modificado en la adsorción de fosfatos.. ....	67
Capítulo V. Conclusiones. ....	69
Capítulo VI. Bibliografía.....	71

# **Capítulo I**

## **Introducción**

El estado de Baja California presenta una precipitación pluvial de 3.8 veces menor que la media nacional (773.5 mm), además que su población se incrementó de 1.67 a 2.08 millones de habitantes y se consideran 4 millones de habitantes para el año 2020 (CONAGUA 2011). El reúso del agua residual tratada es actualmente una alternativa y su demanda aumentará en la medida en que decrezca la disponibilidad y aumente la necesidad de agua. Estos factores además de la falta de nuevas fuentes de abastecimiento de agua potable han dado como resultado que sea más difícil brindar este recurso a la población, el cual presenta cada vez una mayor demanda pero decrece su disponibilidad en la región.

La región de Tijuana B.C genera un caudal de 2650 lps la cual es tratada y reusada en riego de áreas verdes, estudios realizados en los efluentes de una PTAR- Rosarito Norte B.C muestran que contienen compuestos iónicos, en donde se tiene la presencia de iones como; amonio ( $\text{NH}_4^+$ ), nitritos y nitratos ( $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ), fosfatos ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) y otras sales ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$  etc.) que no logran ser removidos en el proceso (Rodríguez V., J.G. y Leal O., A. E. 2009). Para el caso de los sulfatos afectan el sabor del agua y tienen efectos laxantes por encima de 600 mg /L de sulfato (WHO 2008).

La aplicación de procesos biológicos para la remoción de estos contaminantes en plantas de tratamiento de aguas residuales no ha sido muy exitosa debido a que exigen grandes espacios y además son procesos complicados.

En este sentido el presente estudio pretende contribuir al desarrollo de una metodología simple y económica (sustentable) para modificar material regional (arcillas) con contaminantes propios de aguas residuales, después de modificadas se usarán para solucionar problemas de sulfatos y fosfatos (desechos de productos de limpieza domestica) en efluentes de aguas residuales, para dar un reúso de infiltración.

## **I.1 Hipótesis.**

Es factible la remoción de sulfatos y fosfatos de efluentes de aguas residuales tratadas usando arcilla natural modificada de la región.

## **I.2 Objetivo general**

Desarrollar un proceso eficiente para la remoción de sulfatos y fosfatos en soluciones acuosas que emulan efluente de una planta de tratamiento de agua residual por medio de adsorción con arcilla natural modificada.

### **I.2.1 Objetivos específicos**

- Obtener y purificar fracción de arcilla en suelos de la región de Tijuana Baja California.
- Evaluar los métodos para obtención de la capacidad de intercambio catiónico de la arcilla natural.
- Caracterizar por medio de espectroscopia de infrarrojo, potencial zeta ( $\zeta$ ), microscopia electrónica de barrido (SEM), espectroscopia de difracción de rayos X (XRD), espectroscopia de energía dispersiva (EDS) y espectroscopia de fotoelectrones de rayos (XPS) de arcilla natural, arcilla activada y modificada.
- Modificar la arcilla de la región con compuestos nitrogenados.
- Evaluar la eficiencia de remoción de sulfatos y fosfatos con arcilla natural modificada en soluciones acuosas que emulan efluentes de aguas residuales tratadas.

- Determinar porcentajes de adsorción con respecto al pH y masa de arcilla modificada en soluciones acuosas que emulan efluentes de aguas residuales tratadas.
- Evaluar las isotermas de adsorción de sulfatos en arcilla modificada con ácido úrico en soluciones acuosas que emulan efluentes de aguas residuales.

### **I.3 Metas.**

- Contar con una base de datos en la cual se incluyan los parámetros óptimos para la remoción de sulfatos y fosfatos en arcilla natural modificadas
- Contar con una caracterización física y química de la arcilla natural de la región, activada y modificada.

### **I.4 Alcances.**

En términos de sustentabilidad, el trabajo pretende contribuir al desarrollo de la práctica de reúso de agua tratada, mediante la implementación de tratamiento terciario del efluente de sistemas de tratamiento secundario de agua residual usando arcilla natural de la región y modificada. Además de vincular la población estudiantil con las practica del reúso indirecto del agua residual tratada.

Los resultados a mediano y largo plazo tendrán impacto en solucionar la problemática de remoción de nutrientes sulfatos e implementar una alternativa para tratar efluentes de aguas residuales en preservación de la calidad de los cuerpos de agua de la región aprovechamiento de este recurso a través de su reúso en acciones de infiltración al subsuelo, almacenamiento, descarga a cuerpos de agua de uso público, desarrollo de áreas verdes y espacios de recreación en la región de Baja California.

# **Capítulo II**

## **Generalidades**

## **II.1 Azufre.**

El azufre es un nutriente secundario requerido por plantas y animales para realizar diversas funciones, está presente en prácticamente todas las proteínas y de esta manera es un elemento absolutamente esencial para todos los seres vivos. El azufre circula a través de la biosfera de la siguiente manera, por una parte se comprende el paso desde el suelo o bien desde el agua, si hablamos de un sistema acuático, a las plantas, a los animales y regresa nuevamente al suelo o al agua.

El azufre es el segundo elemento del grupo VI de la tabla periódica, que contiene en secuencia oxígeno, azufre, selenio, telurio y polonio. Se encuentra naturalmente como una mezcla de cuatro isótopos  $^{32}\text{S}$ ,  $^{33}\text{S}$ ,  $^{34}\text{S}$  y  $^{36}\text{S}$  la abundancia natural es 95.1%, 0.74%, 4.2% y 0.016% respectivamente. (Huxtable, 1986)

### **II.1.2 Importancia del azufre en los seres vivos.**

Los seres vivos necesitan de azufre para su metabolismo celular, ya que existen compuestos de la célula que contienen este elemento. Se ha encontrado que 1% del peso de las bacterias es azufre (Lee et al, 2005) el cual lo pueden lo pueden incorporar por una reacción de reducción asimilativa del sulfato. Por su parte la industria química tiene una gran demanda de azufre elemental para producir ácido sulfúrico el cual es un importante producto para la síntesis de muchos compuestos orgánicos e inorgánicos. Steudel (2000) señala que durante los últimos cinco años la producción mundial de ácido sulfúrico fue de entre 133 y 152 millones de toneladas por año.

El azufre elemental excede la producción anual de 34 millones de toneladas, los dos procesos básicos de obtención son: el proceso Claus, que convierte  $\text{H}_2\text{S}$  de refinerías de

plantas endulzadoras de gas en azufre elemental y el proceso Frasch que se utiliza para extraer el azufre de los depósitos naturales (Steudel, 2000).

### II.1.3 Ciclo del azufre

La mayor parte de azufre (fig. 1) del suelo procede inicialmente de los sulfuros metálicos constituyentes de las rocas ígneas. A su degradación, minerales, en condiciones aeróbicas, se oxidan rápidamente a sulfatos y representan la forma típica del azufre mineral. Pero en condiciones anaeróbicas permanecen en el suelo en forma original, o bien pueden aparecer por una reducción de los sulfatos.

Sulfuros y sulfatos son, por lo tanto, los dos modos de acumulación de azufre mineral en el suelo. Dentro de esas formas se encuentran la pirita ( $\text{FeS}_2$ ), caolinita ( $\text{CuFeS}_2$ ), blenda ( $\text{ZnS}$ ), galena ( $\text{PbS}$ ), etc. (Whithehead 1964). Otra fuente del azufre del suelo son las aguas de lluvia que al atravesar la atmósfera arrastran formas de azufre ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ) y en zonas cercanas a áreas industriales el aporte en esta forma pueden suplir prácticamente las necesidades de los cultivos (Colleman 1960).

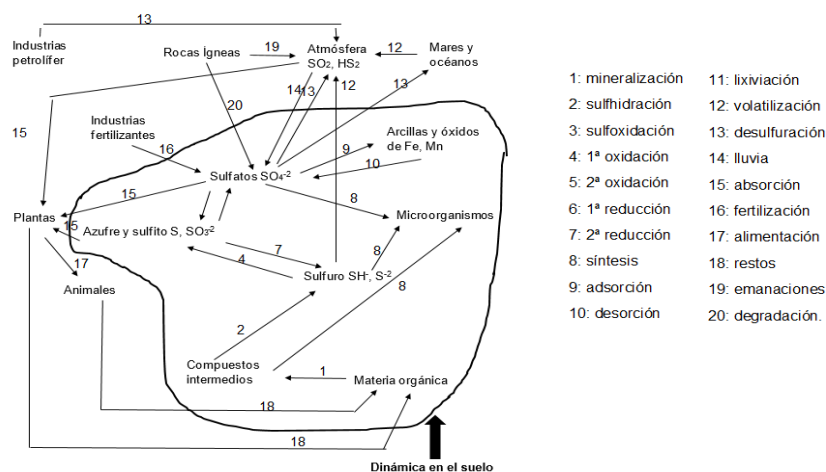


Figura 1. Ciclo del azufre (Mello, R. 2011).

Algunos de los compuestos sulfúricos presentes en la tierra son llevados al mar por los ríos; este azufre es devuelto a la tierra por un mecanismo que consiste en convertirlo en compuestos gaseosos tales como el ácido sulfhídrico ( $H_2S$ ) y el dióxido de azufre ( $SO_2$ ).

Estos penetran en la atmósfera y vuelven a tierra firme. Generalmente son lavados por las lluvias, aunque parte del dióxido de azufre puede ser directamente absorbido por las plantas desde la atmósfera. La actividad industrial del hombre está provocando exceso de emisiones de gases sulfurosos a la atmósfera y ocasionando problemas como la lluvia ácida.

#### **II.1.4 Azufre en aguas superficiales.**

Los compuestos azufrados son contaminantes muy comunes en los efluentes industriales, predominando los sulfatos en las descargas de las industrias minera, alimenticia, de fermentación y del papel.

Bajo condiciones reductoras, las corrientes ricas en sulfatos pueden derivar en sulfuros, que son compuestos tóxicos, corrosivos y que generan mal olor. En el biotratamiento de las aguas residuales es conveniente eliminar también las especies azufradas disueltas en ella. Si bien las emisiones de sulfato no son una amenaza directa al ambiente, es necesario considerar que las concentraciones altas de sulfato pueden causar un desequilibrio en el ciclo natural del azufre (Lens et al, 1998).

El sulfuro de hidrógeno,  $H_2S$ , en la solución acuosa y gaseosa del efluente pueden causar: corrosión, olor desagradable y biológicamente la toxicidad o inhibición de bacterias específicas del tratamiento anaerobio (Hao et al., 1996; Hulshoff Pol et al., 1998; Kalyuzhnyi et al., 1998; Lens et al., 1998).

Los sulfatos es uno de los aniones menos tóxicos, sin embargo, tiene una dosis letal de 4.5 g para humanos, como sal de potasio o de zinc, en este caso no se ha definido si la

toxicidad se debe al sulfato o al ion asociado. Aguas con una concentración mayor de 600 mg/L pueden tener efectos laxantes, pero, según la Organización Mundial de la Salud (OMS), se ha encontrado que los humanos se pueden adaptar a altas concentraciones de este ion. Un alto consumo de sulfato de magnesio o de sodio, por las personas, puede causar efectos adversos como la deshidratación. El límite de concentración de sales de sulfatos que generan sabor en las aguas superficiales está entre 250 y 500 mg/L. La OMS no ha establecido un valor para el contenido de sulfatos en el agua potable, sin embargo debido a sus propiedades laxantes, recomienda que se debe avisar a las autoridades de salud cuando se encuentren concentraciones mayores de 500 mg/L, También se ha establecido que puede haber efectos adversos cosméticos como la decoloración de los dientes y estéticos como la generación de olor y sabor en el agua, corrosión en tuberías y forma incrustaciones en calderas y sistemas de refrigeración (Sawyer y McCarty 1978).

### **II.1.5 Métodos de eliminación de sulfatos**

Diversas tecnologías tales como método electroquímico (Panayotova y Panayotov, 2004), biotecnología, ósmosis inversa, coagulación, floculación, adsorción e intercambio iónico (Amjad, 1985), se han aplicado para controlar los contaminantes de sulfato (Lens et al., 1998; Silva et al, 2002; Sarti et al., 2010).

#### **II.1.5.1 Coagulación-floculación**

La coagulación y floculación son dos procesos dentro de la etapa de clarificación del agua. Ambos procesos se pueden resumir como una etapa en la cual las partículas se aglutinan en pequeñas masas, tal que su peso específico supere a la del agua y puedan precipitar. La coagulación se refiere al proceso de desestabilización de las partículas

suspendidas de modo que se reduzcan las fuerzas de separación entre ellas. La floculación tiene relación con los fenómenos de transporte dentro del líquido para que las partículas hagan contacto. Esto implica la formación de puentes químicos entre partículas de modo que se forme una malla de coágulos, la cual sería tridimensional y porosa. Así se formaría, mediante el crecimiento de partículas coaguladas, un *floc* suficientemente grande y pesado como para sedimentar. El término coágulo se refiere a las reacciones que suceden al agregar un reactivo químico (coagulante) en agua, originando productos insolubles. La coagulación comienza al agregar el coagulante al agua y dura fracciones de segundo (Tambo N. 1991)

#### **II.1.5.2 Osmosis inversa.**

En este caso el agua con sus contaminantes (sulfatos) es forzada a pasar a través de sistema de tratamiento de agua que elimina la mayor parte de las sustancias disueltas en el agua, tales como el sulfato, forzándola a través de una hoja de plástico parecida al celofán conocida como "membrana semipermeable". Esto puede quitar típicamente entre el 93 y el 99% del sulfato en el agua potable según el tipo de equipo de ósmosis. (Petersen R.J. 1993)

#### **II.1.5.3 Adsorción**

La adsorción es aquella propiedad que poseen algunas sustancias para fijar en su superficie ciertas moléculas. Los adsorbentes industriales más utilizados son el carbón activo y las resinas sintéticas.

Además de su aplicación en el tratamiento de aguas potables y residuales, la adsorción se utiliza para la recuperación de ciertos productos orgánicos (fenoles, pesticidas, etc.) y metales. La adsorción es un fenómeno que tiene lugar en la superficie de un cuerpo

(adsorbente) y consiste en separar dos fases: una sólida y una fase líquida o gaseosa. Es un proceso muy empleado en depuración de gases donde el elemento contaminante que se haya suspendido en el gas a depurar es retenido por el elemento adsorbente.

#### **II.1.5.4 Intercambio iónico**

Consiste en una reacción reversible en la que los iones metálicos de la disolución se intercambian por ciertos iones del intercambiador. Cuando éste se satura debe ser regenerado. Casi todos los metales pueden ser eliminados o recuperados por este procedimiento.

En esencia, el proceso de cambio de ion consiste en sustituir en una disolución uno o varios de sus iones (los dañinos para el medio) por otros que sean inocuos.

Existen numerosas arcillas con capacidad de intercambio iónico como las montmorillonitas, zeolitas y vermiculitas, más habituales son las resinas orgánicas de intercambio iónico (poliestireno, poliacrilamida, poliacrílicas). Las aplicaciones más habituales son la eliminación de iones de los residuos líquidos acuosos, con el fin de reutilizar posteriormente esta agua en el proceso. También puede tratarse de una técnica de valorización de metales a partir de las aguas de regeneración de la resina.

#### **II.1.5.5 Oxidación biológica del azufre.**

Las aguas residuales industriales frecuentemente contienen altos niveles de sulfuros. La remoción biológica de este contaminante es más rentable y respetuosa con el medio ambiente en comparación con los tratamientos fisicoquímicos Industrial (Cadena and Peters, 1998). La remoción biológica de sulfuros puede ser atribuida a una oxidación

parcial de sulfuros a azufre elemental usando desnitrificadores autótrofos (Dvorak et al., 1992).

Bacterias sulfato reductoras (SRB) son un grupo de bacterias anaeróbicas (como *Desulfovibrio* o *Desulfotom aculum*) que pueden reducir sulfato a sulfuro. Estas bacterias anaerobias utilizan en la respiración carbono orgánico y sulfato, generando sulfuro de hidrógeno y bicarbonato. (Dvorak et al., 1992).

El sulfuro de hidrógeno formado puede permanecer disuelto en el agua, hasta que escapa como gas, o bien, mediante una serie de reacciones secundarias, formando diversos sulfuros y polisulfuros metálicos, azufre elemental, sulfuro de hierro (II) y pirita, que son insolubles.

Además de formar  $\text{FeS}_2$ , los sulfuros derivados de la reducción de sulfatos pueden precipitar con muchos de los metales divalentes presentes en las aguas ácidas de minas (como Fe, Cu, Ni o Zn). Los metales trivalentes, como Al o Fe (III), precipitarán en forma de hidróxidos generalmente (Christensen et al., 1996), mientras que la masa de los metales implicados en la reacción del proceso global conduce a un aumento de la alcalinidad y del pH del agua ácida, por tanto, la actividad de las bacterias puede llegar a ser muy efectiva en el tratamiento de aguas ácidas del drenaje de minas ya que, no sólo reduce considerablemente la concentración de sulfatos, sino que también aumenta el pH hasta valores neutros, e incluso hace que algunos metales nocivos precipiten en forma de sulfuros metálicos. (Dvorak et al., 1992).

La tecnología de tratamiento biológico es una solución clásica y muy barata pero presenta problemas tales como fácil inhibición por el choque tóxico, cambios de pH, bajo oxígeno disuelto y baja temperatura para el invierno (Espinosa, J. 2004)

## **II.2 Fosforo**

El elemento de fósforo no se produce por sí mismo en la naturaleza. Siempre se combina con otros elementos para formar fosfatos. Los fosfatos pueden ser muy complejos y más de una forma de fosfato se encuentra en los suelos, el agua, las plantas, los animales y el hombre (Barrera San Martín, J. 1999)

Los fosfatos en aguas superficiales tienen origen un 11% de detergentes, 23% de los desechos humanos en aguas residuales, 49% de la agricultura, 7% de la industria y 10% de erosión natural de las rocas (CEEP, 1999).

Los fosfatos ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), formados a partir de fósforo, son compuestos clave en el desarrollo de plantas y animales y juega un papel importante en la conservación de los equilibrios orgánicos en el agua. Existen tres formas de fosfatos, que varían por su fórmula química: ortofosfato, metafosfato o polifosfato y fosfato unido orgánicamente. Formas orto y meta se crean a partir de procesos naturales y se encuentran en las aguas residuales.

Formas Poli, que cambian en la forma orto una vez en el agua, se encuentran en los detergentes. Los fosfatos orgánicos generalmente se producen por la descomposición de pesticidas orgánicos que contienen fosfatos (Espinoza J, 2004)

### **II.2.1 Importancia del fosforo en los seres vivos.**

El fósforo es un elemento esencial para los animales y debe proporcionarse en la dieta (Soares, 1995). En todos los seres vivos juega un papel muy importante tanto en la estructura como en la función de las células. Es parte integral de los ácidos nucleicos, nucleótidos, fosfolípidos y proteínas, y es un componente primordial de muchas coenzimas.

Estos compuestos funcionan en la división y crecimiento celular, en el transporte y metabolismo de grasas y en la absorción y utilización de carbohidratos, ácidos grasos y proteínas (Harris *et al.*, 1990).

## II.2.2 Ciclo del fósforo

El ciclo del fósforo está estrictamente relacionada con la dinámica organismo vivo y una gran transformación en los ambientes acuáticos incluyendo las siguientes etapas:

- a) Mineralización. Compuestos de fósforo orgánicos que se mineralizan a ortofosfato por una amplia gama de microorganismos que incluye bacterias (por ejemplo, *B. subtilis*, *Arthrobacter*), actinomicetos (por ejemplo, *Streptomyces*), pero también hongos.
- b) Asimilación. Los microorganismos asimilan fósforo, que entra en la composición de varias macromoléculas en la célula. Algunos microorganismos tienen la capacidad de almacenar fósforo como poli fosfatos en gránulos especiales.
- c) Precipitación. La solubilidad del fósforo está controlada por el pH del medio acuático y por la presencia de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  y los iones  $\text{Al}^{3+}$ . Cuando se produce la precipitación, no hay formación de compuestos insolubles, tales como hidroxiapatita, vivianita o variscita.
- d) Solubilización microbiana. Son procesos metabólicos que implican enzimas, produciendo ácidos orgánicos e inorgánicos,  $\text{CO}_2$  (a un pH más bajo),  $\text{H}_2\text{S}$  (pueden reaccionar con fosfato de hierro y liberar ortofosfato) y quelatos (complejos de Ca, Fe o Al).

El fósforo se mueve en un ciclo a través del entorno. Las plantas acuáticas toman el fosforo inorgánico disuelto y lo convierte en parte de su cuerpo como fosforo orgánico. Los animales comen plantas acuáticas, otros animales o vegetales en descomposición y material animal para obtener su fósforo orgánico. Como las plantas y los animales producen desechos o mueren, el fosforo orgánico que contiene son consumidos por microorganismos quienes se hacen cargo del proceso de descomposición y lo convierten de nuevo a fosforo inorgánico; Este fosforo inorgánico se pone de nuevo en el ciclo cuando el fondo se agita y es tomado por las plantas de nuevo (Campo, J. 1995)

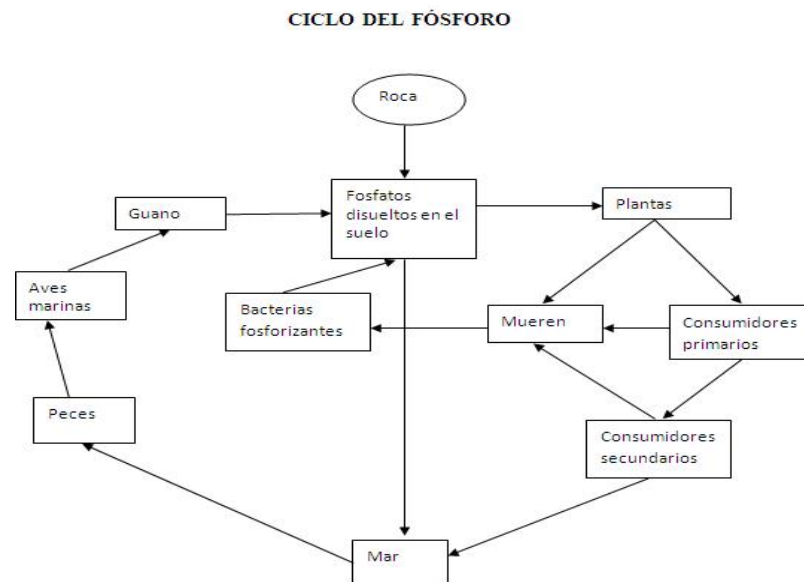


Figura 2. Ciclo del fosforo (Campo J, 1995)

### II.2.3 Fosforo en aguas residuales.

Las aguas residuales domésticas es una fuente importante de fósforo (P), el cual proviene de residuos higiénicos, detergentes, residuos de cocina, escamas de la piel, etc. (CEEP, 1999).

Las cargas de fosforo en las descargas de efluentes pueden ser perjudiciales para la calidad de los cuerpos de agua receptores. Las concentraciones de fósforo mayores de 0.03 a 0.05 mg/L se han asociado con la proliferación de algas que conducen a la eutrofización de lagos y ríos (Rozenfeld et al., 2000). Cuando el fosforo entra a lagos, ríos o riachuelos, el crecimiento de algas y otros microorganismos acuáticos se estimula. La descomposición de algas consume el oxígeno disuelto y cuando el oxígeno disuelto es escaso o se agota, los organismos aeróbicos del ecosistema se ven afectados y comienzan a morir. La tasa de muerte de estos organismos aumenta, la demanda por el oxígeno en el sistema aumenta aún más. Mayores tasas de mortalidad tendrán como resultado una mayor demanda de oxígeno necesario para la descomposición hasta que eventualmente llega a ser limitante. Cuando esto sucede, el sistema pasa de ser un sistema aeróbico a uno anaeróbico (Sharpley et al., 1987; Walker, 2000). El agua de esta forma puede experimentar un crecimiento masivo de cianobacterias, las cuáles puede matar animales y exponer a los seres humanos a problemas de salud (Walker, 2000; Sharpley y Beegle, 2001). Otros problemas comunes asociados con cuerpos de agua eutrofizados son: un uso recreacional restringido, efectos negativos en la salud por el consumo del agua y un incremento en el costo para el tratamiento de las mismas (Van Horn et al., 1991; Walker, 2000).

## **II.2.4 Métodos de eliminación de fosforo.**

### **II.2.4.1 Eliminación biológica.**

Hay dos tipos básicos de procesos de eliminación biológica de fósforo. El primer proceso permite que todas las aguas residuales del afluente y lodos activados se retornen a una zona anaeróbica y luego entrar en una zona aeróbica.

El segundo proceso permite sólo una parte de los lodos retornar para entrar en un tanque anaeróbico de la corriente secundaria, donde el fósforo soluble liberado en el tanque anaeróbico se precipita químicamente o se coagula, mientras que los sólidos biológicos del tanque anaeróbico se devuelven al tanque principal de tratamiento aeróbico, donde los organismos en estos sólidos transforman a fósforo soluble (Chuang et al., 1998).

#### **II.2.4.2 Precipitación química.**

En la precipitación química se produce un cambio en la solubilidad de la especie química de interés, mediante la adición de sustancias las cuales reaccionan con los iones existentes en el agua o agua residual para formar precipitados. Un ejemplo claro de la utilización de la precipitación química en el tratamiento de las agua residuales es el ablandamiento con cal o proceso Clark, en el cual se agrega cal o hidróxido de calcio  $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$  o carbonato de sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) al agua para causar la precipitación del  $\text{CaCO}_3$  y el  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  siendo estos removidos por sedimentación (Sedlak, R.I. 2000).

#### **II.2.4.3 Intercambio iónico.**

Los efluentes de aguas residuales, aun cuando se han tratado biológicamente, pueden conservar cantidades importantes de fosfatos y amonio que estimulan la eutrofización. Cuando esto sucede, es conveniente remover estos nutrientes por precipitación química, los fosfatos comúnmente se remueven añadiendo iones metálicos o aditivos como  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  y  $\text{Ca}^{2+}$  (Sedlak, R.I. 2000).

En las operaciones de intercambio iónico, se intercambian iones específicos contenidos en el agua por iones complementarios que son parte del complejo de un medio

de intercambio sólido, un ejemplo es el intercambio de iones de calcio y magnesio (Robert J. Angelici, 1979)

### II.3 Teorías de adsorción.

Pueden presentarse entre una fase sólida, una fase líquida y una fase gaseosa, para las cuales existen diferentes configuraciones; para el caso de la adsorción sólido-líquido usualmente existe un material sólido adsorbente y una fase líquida disolvente (normalmente agua) conteniendo una especie disuelta para ser absorbida (iones metálicos). En relación a la más alta “afinidad” del adsorbente por las especies absorbibles, éstos serán atraídos hacia adentro del sólido y enlazados ahí por diferentes mecanismos.

Este proceso toma lugar hasta que un equilibrio es establecido entre la cantidad de especies absorbibles enlazadas en sólido y su porción remanente dentro de la solución (en una concentración residual, final o en equilibrio). El grado de afinidad del Adsorbente por el material absorbible determina su distribución entre las fases sólida y líquida.

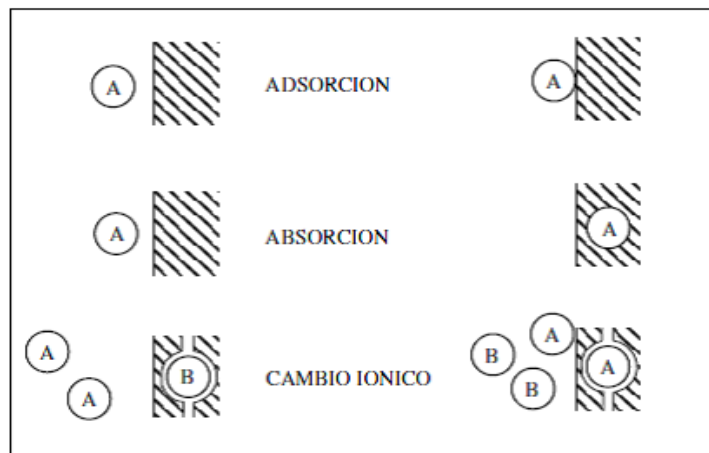


Figura 3. Diferentes procesos de sorción (Appelo y Postma, 1993)

Los procesos de adsorción química sobre la fase adsorbente involucran la adsorción, intercambio iónico y reacciones de precipitación (Fig. 3).

## II.4 Procesos de adsorción.

La adsorción es un proceso donde un soluto en fase líquida se enlaza a la superficie de un sólido, y esto puede ser definido como la acumulación neta de materia en la interfase entre una fase sólida y la fase en solución acuosa, lo cual es resultado de cualquier interacción física o química con la superficie (Cooney, 1998).

La materia que se acumula en la superficie puede tener diferentes arreglos moleculares que involucran varios tipos de fuerzas débiles (Cooney, 1998).

Existen tres rutas mediante las cuales puede ocurrir la adsorción:

*a)* Adsorción física o bien llamada fisisorción, es la forma más simple de adsorción, y es debida a débiles fuerzas atractivas (p.e. Fuerzas de Van der Waals), dado que estas fuerzas son omnipresentes, resulta que rápidamente cualquier superficie limpia expuesta al ambiente acumula una capa de material fisisorbido.

*b)* Adsorción electrostática, se presenta cuando se relacionan fuerzas coulombicas de atracción entre especies de solutos cargados y la fase adsorbente. El Intercambio iónico es un ejemplo donde la adsorción y desorción de dos especies enlazadas por atracciones electrostáticas ocurre simultáneamente.

*c)* Adsorción específica o también llamada quimisorción, ocurre cuando en un enlace químico, definido se presenta un intercambio de electrones. El grado de intercambio y lo simétrico que sea dependen de los materiales involucrados. La corrosión es un ejemplo de este tipo de adsorción.

Los iones enlazados (enlace químico) por adsorción específica son mucho más fuertes que aquellos detenidos mediante adsorciones físicas o electrostáticas ya que estos iones se enlazan a través de enlaces covalentes por medio de grupos hidroxilos u óxidos.

La adsorción química (quimisorción) es la reacción más importante para el control de metales en muchos sedimentos acuáticos tóxicos y será influenciada en la fase acuosa por un número de factores que incluyen la disponibilidad del ion hidrógeno (pH), la presencia de agentes acomplejantes, la disponibilidad de electrones libres, la concentración de elementos traza, la fuerza iónica y la composición y propiedades de la superficie de la fase sólida.

Teóricamente, la adsorción química puede ocurrir con cualquier anión capaz de coordinarse con la superficie del metal. Los aniones que típicamente realizan una adsorción específica sobre la superficie del mineral son aquellos provenientes de la disociación de ácidos débiles, tales como, fosfatos, sulfatos, selenita, arseniatos, silicatos y molibdatos.

Para muchos propósitos, la adsorción de la molécula del soluto dentro del sitio de la superficie interna ocurre casi instantáneamente, así que tiene pequeños efectos sobre la tasa de la reacción de adsorción. La transferencia del soluto desde el líquido a granel hacia la capa del fluido alrededor de la superficie de la partícula puede ocurrir lentamente frecuentemente, pero en muchos sistemas de tratamiento, esto tiene mayor auge debido al constante movimiento del líquido más allá de la superficie.

## **II.5 Tasa de adsorción**

La tasa en la cual la adsorción ocurre puede ser muy importante cuando se trata de remover contaminantes del agua. La tasa de adsorción es definida por Cooney *et al* 1999 como “la tasa en la cual sustancias son removidas de la fase líquida (adsorbido) a la fase

sólida (adsorbente)”. Describe tres principales modelos en los cuales se controla la tasa de adsorción: difusión del soluto a través de la película del fluido rodeando la partícula adsorbente, difusión del soluto que cruza la superficie del adsorbente, y adsorción del soluto dentro de la superficie interna de los poros del adsorbente. Ya que la tasa de adsorción es frecuentemente limitada por la difusión, también es influenciada por las mismas variables que afectan a la tasa de difusión. La concentración del gradiente en que el soluto cruza la superficie del adsorbente tiene un efecto retardado sobre la tasa, como también sucede con la temperatura.

## II.6 Isoterma de adsorción.

Un modelo de adsorción es la descripción del proceso en términos de ecuaciones matemáticas. Dos aspectos fisicoquímicos importantes para la evaluación de los procesos de adsorción como una unidad de operación son el equilibrio y la cinética de la adsorción.

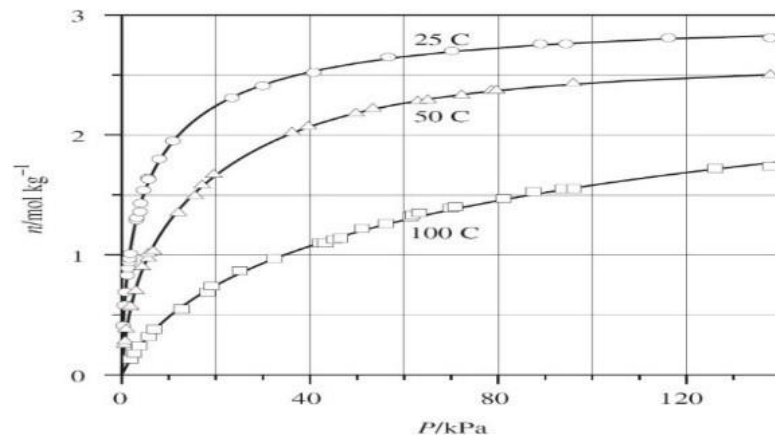


Figura 4. Típicas isothermas de adsorción (Donoso E. 2014)

Los estudios de equilibrio demuestran la capacidad del adsorbente. Las relaciones de equilibrio entre el adsorbente y el adsorbido son gráficamente representados por

isotermas de adsorción, usualmente es la relación entre la cantidad adsorbida y la que queda remanente en solución a una temperatura fija en el equilibrio.

Operacionalmente, la adsorción es determinada mediante el grado de remoción del soluto en la solución ya sea en estudios por lote o en estudios de un lixiviado con una columna de material adsorbido. Una técnica típica es mantener una cantidad conocida del material a ser adsorbido a una masa conocida del adsorbente. Después de que la solución y el sólido han entrado en equilibrio, la concentración en solución es entonces medida y la diferencia entre la concentración inicial y la concentración final en el estado de equilibrio ajustada para el volumen de solución es asumida para ser la cantidad adsorbida por unidad de masa de adsorbente.

$$\text{Cantidad adsorbida} = q_e = \frac{(C_i - C_f) V_{\text{solución}}}{m_{\text{sorbente}}} \quad (\text{Ecuación 1})$$

Donde:

**V** es el volumen del metal contactado en solución con el adsorbente (L).

**C<sub>i</sub>** y **C<sub>f</sub>** son las concentraciones inicial y en equilibrio (residual) en solución del adsorbato respectivamente, determinados analíticamente (mg/L)

**q<sub>e</sub>** es la cantidad de adsorbente añadido sobre la base seca.

**m** es la masa del material sorbente (Kg).

En orden de determinar la concentración de la solución, el sólido y el soluto deben estar separados. La centrifugación y filtración son las técnicas comúnmente utilizadas.

Conociendo la cantidad de material adsorbido [concentración en equilibrio (**C<sub>eq</sub>**)] por unidad de masa del adsorbente, (**q** se obtiene de un diagrama llamado isoterma de

adsorción). El nombre proviene del hecho de mantener la temperatura constante durante el proceso de adsorción.

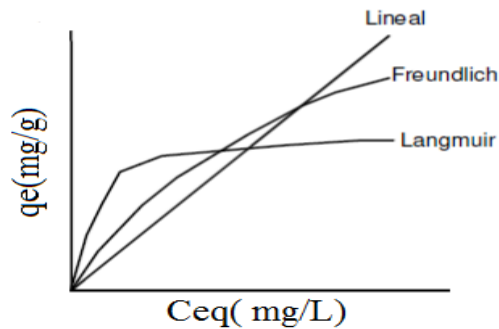


Figura 5. Ejemplo de las Isotermas más comunes (<http://www.agua.uji.es>).

Las isotermas modelan la adsorción y relacionan las concentraciones relativas del soluto adsorbido en el sólido y remanente en la solución. Los datos contenidos en estas isotermas son usualmente analizados para comprobar si se conforman isotermas tipo específico. Otra forma de emplear las isotermas es para el cálculo del coeficiente de distribución, o la partición de la concentración en la fase acuosa.

Los coeficientes de distribución son simplemente la relación entre la concentración de la fase sólida a la concentración en la fase acuosa. El coeficiente aumenta proporcionalmente al aumentar la adsorción.

Existen dos principales tipos de isotermas de adsorción: las de Langmuir y Freundlich. La isoterma más comúnmente utilizada es la Freundlich, la cual caracteriza muchos procesos de adsorción preferidos bajo condiciones presentes en la mayoría de los sistemas de tratamiento. Un problema con esta isoterma es su error al considerar que existe una cantidad límite de sitios de adsorción sobre la superficie del sólido; la carencia de más sitios puede prevenir adsorción bajo condiciones en las cuales el equilibrio es alcanzado. La isoterma de Langmuir fue desarrollada para representar esta limitante de sitios, y realiza un mejor trabajo en la descripción de la adsorción bajo algunas condiciones, particularmente

en como el sólido se convierte a saturado y los problemas que las moléculas de soluto tienen para encontrar los sitios de adsorción. Existe otra isoterma llamada de Redlich-Peterson, más recientemente desarrollada, incorpora algunos puntos finos los cuales hacen un mejor modelo que cualquiera de las dos anteriores. Desafortunadamente, esta isoterma es raramente utilizada porque requiere el uso de varias constantes, y alguna de las otras isotermas usualmente se aproxima a un sistema de adsorción en particular con un suficiente buen grado de precisión.

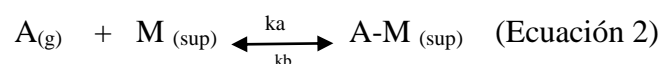
Es importante señalar que una cantidad justa de información es necesaria para el uso correcto de una de estas isotermas en el orden de predecir con certidumbre la adsorción en un sistema dado. Solo en muy específicas circunstancias son las propiedades bien definidas del soluto y del sólido suficiente para lograr una predicción precisa sobre un planteamiento.

En su lugar, pruebas de laboratorio y pruebas a escala piloto son necesarias para maniobrar sobre un sistema de adsorción dado. Las isotermas parten de asumir que la adsorción está ocurriendo constantemente en equilibrio. (Loizidou y Townsend, 1987).

### II.6.1 Isoterma de Langmuir

En 1918 Langmuir dedujo la isoterma tipo I empleando un modelo simplificado de la superficie de un sólido considerando los siguientes supuestos.

- a) La superficie proporciona un cierto número de posiciones para la adsorción y todas son equivalentes.
- b) Sólo se adsorbe una molécula sobre cada posición.
- c) Su adsorción es independiente de la ocupación de las posiciones vecinas (las moléculas adsorbidas no interaccionan entre sí).
- d) El proceso dinámico de adsorción se puede plantear como:



$k_a$ : contante de velocidad para la adsorción.

$k_d$ : constante de velocidad para la desorción.

Para expresar el grado de extensión de la adsorción se introduce la fracción de recubrimiento  $\theta$ .

Teniendo en cuenta que sobre cada posición sólo puede adsorberse una molécula.

$$\theta = \frac{\text{n}^\circ \text{ moléculas adsorbidas}}{\text{n}^\circ \text{ moléculas adsorbidas}} = \frac{\text{n}^\circ \text{ posiciones ocupadas}}{\text{n}^\circ \text{ posiciones adsorción (N)}} \quad (\text{Ecuación 3})$$

Donde N es el número total de posiciones de adsorción en la superficie. En un instante “t” se cumple:

a) número de posiciones de adsorción ocupadas =  $\theta N$

b) número de posiciones de adsorción libres =  $N - \theta N = N(1 - \theta)$

Si consideramos una cinética de primer orden respecto a cada miembro, se obtiene que la velocidad de adsorción es proporcional al número de colisiones entre las moléculas de la fase gaseosa y las posiciones de adsorción vacías, ya que sólo se forma una monocapa.

$$V_a = k_a C_{eq} (1 - \theta) N \quad (\text{Ecuación 4})$$

La velocidad de desorción será proporcional al número de moléculas adsorbidas

$$V_d = k_d N \theta \quad (\text{Ecuación 5})$$

Las dos velocidades se igualan al llegar al equilibrio, de donde se obtiene:

$$k_a C_{eq} N (1 - \theta) = k_d N \theta \quad (\text{Ecuación 6})$$

$$k_a C_{eq} - k_d C_{eq} \theta = k_d \theta \quad (\text{Ecuación 7})$$

Si despejamos la fracción de recubrimiento:

$$\theta = \frac{k_a C_{eq}}{k_d + k_a C_{eq}} \quad (\text{Ecuación 8})$$

Definiendo la constante de equilibrio como  $K=k_a/k_d$  se obtiene la isoterma de Langmuir

$$\theta = \frac{K C_{eq}}{1 + K C_{eq}} \quad (\text{Ecuación 9})$$

Alternativamente, esta expresión puede deducirse a partir del equilibrio entre productos (posiciones ocupadas) y reactivos (posiciones libres y moléculas en fase gas):

$$K = \frac{N \theta}{N(1 - \theta) C_{eq}} \quad (\text{Ecuación 10})$$

La isoterma de Langmuir puede linealizarse para comprobar más fácilmente si el comportamiento experimental se ajusta a esta expresión:

$$\theta = \frac{V}{V_{mo}} = \frac{K C_{eq}}{1 + K C_{eq}} \quad (\text{Ecuación 11})$$

Dando la vuelta a la ecuación y multiplicando por  $X_{m_{mon}}$  se obtiene:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K X_{m_{mon}} C_{eq}} + \frac{1}{X_{m_{mon}}} \quad (\text{Ecuación 12})$$

Es decir, al representar  $1/q_e$  frente a  $1/C_{eq}$  la ordenada en el origen nos da  $1/X_{m_{mon}}$  y la pendiente  $1/(K X_{m_{mon}})$  tal como se muestra en la siguiente figura.

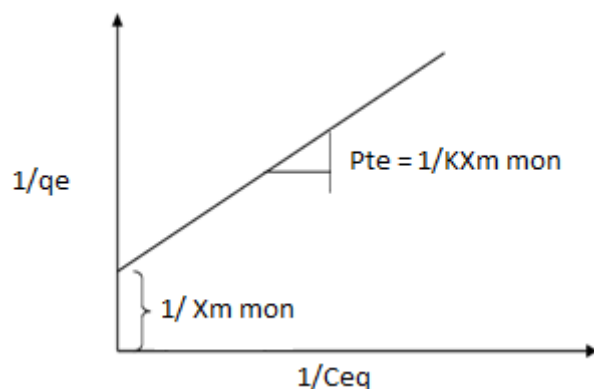


Figura 6. Representación lineal de la isoterma de Langmuir (<http://www.agua.uji.es>).

Donde:

$C_{eq}/q_e$  es la densidad de adsorción de la concentración del soluto (mg de adsorbido por g de adsorbente).

$C_{eq}$  es la concentración del adsorbido en la solución.

$X_{m_{mon}}$  es la capacidad de adsorción máxima correspondiente para completar el recubrimiento de una película (mg de soluto adsorbido por g de adsorbente).

$K$  es la constante de Langmuir relacionada con la energía de adsorción (1 g de adsorbente por mg de adsorbido).

## II.6.2 Isoterma de Freundlich

Aunque esta isoterma tiene un origen empírico, puede demostrarse teóricamente considerando que la magnitud del calor de adsorción varía exponencialmente con el recubrimiento de la superficie.

En esta isoterma no hay un recubrimiento límite ni se propone una adsorción monomolecular, sino multimolecular.

$K$  y  $n$  son constantes. El exponente  $1/n$  varía entre 1.0 y 0.1.

$$y = kP^{1/n} \quad (\text{Ecuación 13})$$

**K** y **n** son constantes. El exponente  $1/n$  varía entre 1 y 0.1

En una gráfica de  $\ln C_e$  contra  $\ln S$  trazando una línea estrecha que indica la confirmación de la isoterma de Freundlich para la adsorción. Las constantes pueden ser determinadas de un punto en la curva y por la ordenada en el origen. Este tipo de isotermas exhiben el incremento de la adsorción con un incremento de la concentración, pero decrece en un corroboración positiva cuando  $C_{eq}$  incrementa. Muchos compuestos orgánicos e inorgánicos siguen este comportamiento de adsorción (Lebedynets et al., 2009)

La adsorción se ha establecido como una tecnología eficaz y económica para concentrar y eliminar los contaminantes del agua. Entre los absorbentes preferidos son arcillas natural y zeolitas (Gedik et al., 2007).

## **II.7 Minerales arcillosos**

Las arcillas son constituyentes esenciales de gran parte de los suelos y sedimentos debido a que son, en su mayor parte, productos finales de la meteorización de los silicatos que, formados a mayores presiones y temperaturas, en el medio exógeno se hidrolizan.

Desde el punto de vista mineralógico el término arcilla, engloba a un grupo de minerales (minerales de la arcilla), filosilicatos en su mayor parte, cuyas propiedades físico-químicas dependen de su estructura y de su tamaño de grano, muy fino.

### **II.7.1 Estructura de los minerales arcillosos.**

Las propiedades de las arcillas son consecuencia de sus características estructurales. Por ello es imprescindible conocer la estructura de los filosilicatos para poder comprender

sus propiedades. Las arcillas, al igual que el resto de los filosilicatos, presentan una estructura basada en el apilamiento de planos de iones oxígeno e hidroxilos. Los grupos tetraédricos se unen compartiendo tres de sus cuatro oxígenos con otros vecinos formando capas, de extensión infinita y fórmula  $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$ , que constituyen la unidad fundamental de los filosilicatos. En ellas los tetraedros se distribuyen formando hexágonos. El silicio tetraédrico puede estar, en parte sustituido por  $\text{Al}^{3+}$  o  $\text{Fe}^{3+}$

### **II.7.1.1 Bentonita**

Las propiedades de la bentonita no dependen sólo del mineral predominante sino también de su grado de cristalinidad y del tamaño de los cristales, entre otros aspectos, por lo tanto las propiedades pueden variar enormemente. Por lo anterior, las aplicaciones son amplias y las especificaciones para cada caso son muy particulares. Las diferentes industrias la utilizan en estado natural o activado y se comercializa en diferentes formas: en bruto, triturada o molida a diferentes mallas según el destino final. La bentonita es uno de los minerales industriales con la más amplia variedad de usos y por sus posibilidades para obtener un alto valor agregado a través de su activación puede alcanzar en algunos casos valores de venta superiores a otros minerales (Ballatine. 1992).

### **II.7.1.2 Montmorillonita**

Los minerales arcillosos del tipo montmorillonita, comunes en suelos y sedimentos, se presentan con iones sodio, calcio, magnesio o combinación de estos. En Durango (México), la especie dominante es la montmorillonita sódica baja en calcio y muy expansible (De Pablo-Galán, 1990). Entre las aplicaciones industriales de las montmorillonitas se puede mencionar su uso como decolorantes de aceites (previamente

tratadas con ácidos minerales), como adsorbentes de pesticidas o metales pesados en aguas residuales (Arvanitopyannis et al., 1989) y como catalizadores heterogéneos para promover reacciones químicas (Adams, 1987; Chitnis et al., 1997). Las propiedades catalíticas de las montmorillonitas se incrementan con los tratamientos ácidos y varían dependiendo de la fuerza ácida, de los cambios en la estructura del aluminosilicato y de las propiedades superficiales (Rhodes et al., 1992; Breen et al., 1995).

### **II.7.1.3 Capacidad de intercambio catiónico**

La capacidad de intercambio catiónico se puede definir como la suma de todos los cationes de cambio que un mineral puede adsorber a un determinado pH. Es equivalente a la medida del total de cargas negativas del mineral. Se expresa en miliequivalentes por 100 g de arcilla (meq/100 g). Estas cargas negativas pueden ser generadas de tres formas diferentes:

- a) Sustituciones isomórficas dentro de la estructura.
- b) Enlaces insaturados en los bordes y superficies externas.
- c) Disociación de los grupos hidroxilos accesibles.

En el primer caso es conocido como carga permanente y supone un 80 % de la carga neta de la partícula; es independiente de las condiciones de pH y actividad iónica del medio. Los dos últimos casos de origen varían en función del pH y de la actividad iónica; corresponden a bordes cristalinos, químicamente activos y representan el 20 % de la carga total de la lámina (Vargas-Rodríguez et al., 2007).

### **II.7.1.4 Área superficial**

La superficie específica o área superficial de una arcilla se define como el área de la superficie externa más el área de la superficie interna (en caso de existir) de las partículas

constituyentes por unidad de masa, expresada en  $\text{m}^2/\text{g}$ . Las arcillas poseen una elevada superficie específica (150-800  $\text{m}^2/\text{g}$ ), muy importante para ciertos usos industriales en los que la interacción sólido-fluido depende directamente de esta propiedad (Salmón et al., 1997).

## **II.7.2 Activación de Arcillas**

Los procesos de activación se emplean como una alternativa que busca optimizar las propiedades fisicoquímicas de las arcillas como la capacidad de hinchamiento, las propiedades de adsorción, entre otras y ajustarlas a un uso específico. Los más empleados para activar sólidos y en especial las arcillas son el térmico, químico y mecánico.

### **II.7.2.1 Activación térmica.**

Se basan en el aumento de la reactividad del compuesto sólido debido a cambios de temperatura. Este proceso puede producir cambios en las fases cristalinas de la estructura cristalina o pérdida de constituyentes volátiles (Cruz C. 2001).

### **II.7.2.2 Activación Química.**

Los métodos químicos generan, a diferencia de los métodos físicos, defectos no estequiométricos, los cuales a su vez generan reactividad en el compuesto sólido (Cruz C. 2001).

Según estudios, la bentonita tratada con alcalinos mejora su capacidad de hinchamiento; la bentonita tratada con ácidos inorgánicos, que promueven la disolución de los carbonatos asociados y la del Fe, Al y Mg, aumenta de superficie específica y de porosidad; la bentonita organofílica, resultante del revestimiento de las partículas de

bentonita sódica por moléculas orgánicas polares con cadenas largas, se hace hidrofóbica y apta para la intercalación de moléculas orgánicas (González L. 2000).

### **II.7.2.3 Activación Mecánica.**

La activación se basa en la molienda como medio mecánico para activar químicamente el material, la cual puede ir desde cambios estructurales hasta descomposiciones químicas de las activaciones térmicas y químicas (Cruz C. 2001).

## **II.7.3 Modificación de arcillas.**

### **II.7.3.1 Modificación con sales de amonio.**

La bentonita es un mineral arcilloso conformado en su mayoría por esmectitas, presenta una estructura en capas, es llamativa por su bajo costo en comparación con otros materiales y tiene propiedades especiales tales como elevada área superficial y alta capacidad de intercambio, que hacen de ella un excelente adsorbente (Vengris et al., 2001).

La bentonita presenta características hidrofílicas que al ser tratado con sales de amonio cuaternario se transforma en organofílicas (este método consiste en invertir la carga de la bentonita que de naturaleza es negativa a una carga eléctrica positiva debido a sales de amonio) propiedad que le permite producir fenómenos tixotrópicos de amplia aplicación en diferentes campos de la industria, tales como pinturas, barnices, en los cuales es importante el desarrollo y control de la viscosidad (Rouliá M. 2005).

### **II.7.3.2 Pilarización.**

La preparación de estos materiales está basada en las posibilidades de intercambio catiónico y de hinchamiento de las arcillas de tipo laminar, especialmente del grupo de las

esmectitas (Yamanaka et al., 1975). Ambas propiedades facilitan la intercalación de grandes hidroxidaciones de elementos de transición; el material resultante después de calcinación contiene pilares de óxido que, actuando como columnas, mantienen separadas las láminas del material original exponiendo su superficie interna, generan una estructura microporosa y aumentan sensiblemente el área superficial disponible.

El tamaño del poro de las arcillas apilaradas depende del tamaño y del número de cationes apilarantes y puede ser controlado variando el método y las condiciones de preparación. Entre los factores que influyen en las propiedades físico-químicas (porosidad, estabilidad térmica y química, acidez residual) del material apilarado están: el tipo de hidroxidación utilizado, la concentración del mismo, el pH del medio de reacción, la relación oligocación/arcilla y los tratamientos térmicos del mismo (Tichit et al., 1988; Urabe, 1987).

# **Capítulo III**

## **Desarrollo experimental**

El diseño del experimento se dividió en etapas, las cuales fueron desarrolladas en el laboratorio de la Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería de la Universidad Autónoma de Baja California (UABC) y en el Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la Universidad Autónoma de México (CNyN-UNAM). A continuación se describen cada una de las etapas.

### **III.1 Etapas del desarrollo experimental.**

#### **III.1.1 Obtención de la fracción de arcilla < 20 $\mu\text{m}$ .**

La arcilla (AN) fue obtenida dentro del predio de la UABC campus Tijuana a una profundidad de 30 cm, la cual se lavó con agua destilada, se tamizó a un número de malla 635 (0.0008 pulgadas) (Standar Testing Sieve vibrator ASTM E-11, modelo 150), luego se secó en una estufa a la temperatura de 300 °C (Lab-Line Duo-Vac-Oven, Lab-Line Instrument Inc, Melrose Park ILL).

#### **III.1.2 Activación de la arcilla (AA)**

La fracción de AN < 20  $\mu\text{m}$  se activó con una solución de ácido clorhídrico 2N, puesta a reflujo por 2 h a 90 °C (Tuesta. 2003). La cual nuevamente se lavó con abundante agua, secándose a 60 °C, etiquetándose como AA.

#### **III.1.3 Determinación de la Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC).**

Rhoades (1982) expresó que la CIC obtenida en los análisis de suelos es dependiente del método utilizado para su determinación. Se determinó la capacidad de intercambio catiónico de la arcilla activada por medio de tres métodos, los cuales se describen a continuación.

### **III.1.3.1 Método de azul de metileno (Inglethorpe et al., 1993).**

Por ser un colorante catiónico, el azul de metileno se adsorbe en capas intermedias de arcillas por medio de un mecanismo de intercambio catiónico de los cuales ya se han reportado trabajos sobre otros sustratos, tales como caolinita (Avena et al., 2001; Ziólkowska et al., 2009) y sepiolita (Aznar et al., 1992; Rytwo et al., 1998).

Una suspensión de AA (0.3 g / 50 mL) se le adicionó 0.5 mg de dispersante (trimetafosfato de sodio), ajustándose el pH a 7.0 (buffer 7.0), la solución se coloca en un baño de ultrasonido, añadiendo 10 mL de solución de azul de metileno 0.01M, se agitó y se tomó una alícuota para centrifugar a 2000 rpm durante 10 min, se realizó la medición de absorbancia de la alícuota a 585 nm. A la misma suspensión se le agregaron en intervalos de 5 mL, solución de azul de metileno y se repitió el proceso.

En el proceso la AA (arcilla activada) llegara a un punto de saturación con azul de metileno en los sitios de adsorción, formando una monocapa y aumentando la existencia de formación de multicapa, en ese momento la absorbancia leída durante el proceso tiende a disminuir, indicado un punto de quiebre, con este valor de volumen de azul de metileno se realizaron los cálculos de CIC, expresado en meq/100 g.

### **III.1.3.2 Método de acetato de amonio (Wenk y Bulakh, 2004)**

El acetato de amonio a pH 7 disuelve carbonatos presentes en los suelos incrementando la cantidad de cationes realmente cambiables y modifican el pH de la solución interlaminar.

Se depositaron 3 g de AA a una solución de acetato de amonio 3M, se ajustó a pH 7.0, se sometió a un baño de ultrasonido, se agitó por 24 h, se centrifugó a 2000 rpm por 15

min, se cuantificó la concentración inicial de la disolución y la concentración residual de amonio después de la adsorción por el método HACH, en un espectrofotómetro UV-Visible a una longitud de onda de 425 nm.

### **III.1.3.3 Método de complejo Cu-(EDA)<sub>2</sub><sup>2+</sup>**

Mantin (1969) mostró que etilendiamina (EDA) forma complejos con varios metales, es muy usada para determinar la capacidad de intercambio catiónico de las arcillas.

El complejo Cu(EDA)<sub>2</sub><sup>2+</sup> presenta las siguientes propiedades químicas:

- a) Su composición se altera en soluciones acuosas para valores de pH entre 6 y 8 (Stadler y Schindler, 1994).
- b) Está fuertemente estabilizado en arcillas (Maes et al., 1978).

El Cu (EDA)<sub>2</sub><sup>2+</sup> es capaz de desplazar cationes intercambiables e incluso metales trazas (Auboiroux et al., 1996) y formar enlaces bastante fuertemente con la arcilla, quizás a través de un enlace covalente (Burba y McAtee, 1977).

Se realizó una suspensión de 200 mg de AA en 50 mL de agua, se llevó a ultrasonido por 10 min, se agregó 50 mL de un complejo Cu(EDA)<sub>2</sub><sup>2+</sup>, se agitó por 10 min y centrifugo. Por último, el cobre se cuantificó por espectrofotometría de adsorción atómica con un espectrofotómetro de adsorción modelo Perkin Elmer M3100, con una lámpara de cobre cátodo hueco.

### **III.1.4 Modificación de la arcilla activada.**

#### **III.1.4.1 Preparación de arcilla activada modificada con ácido úrico.**

Se suspendió 1g AA en una solución de ácido úrico (600 mg/L), se llevó a reflujo a 60-80 °C por 1 h, el pH se llevó a 2 ajustándose con una solución de HCl 2N, se filtró, se

realizaron lavados con agua destilada y posteriormente con ácido clorhídrico 7M. Por último se secó a 60 °C y se etiquetó como AAU (arcilla- ácido úrico).

#### **III.1.4.2 Arcilla modificada con cloruro de guanidina.**

Se suspendió 0.5 g de AA en una solución de cloruro de guanidina (5000 ppm), se llevó a reflujo a 100° C por 1 h, se filtró, se realizaron lavados con agua bidestilada, se secó a 60 °C y se etiquetó como AG (arcilla-guanidina).

#### **III.1.4.3 Preparación de arcilla activada modificada con un tensoactivo catiónico (sal cuaternaria de amonio).**

1g de AA se suspendió en una solución de cloruro de estearildimetilbencilamonio (1.5g/L) se llevó a microondas (900 watts, 20 bar por 4 min) (Anzola, 2005), se lavó, secó a 60 °C por 24 h y se etiquetó como AT (arcilla- tensoactivo).

#### **III.1.5 Cinética de adsorción de ácido úrico en arcilla activada (AA)**

Una muestra de 600 mg de AA fue adicionada a 50 mL de una solución de ácido úrico (113 mgL<sup>-1</sup>), bajo agitación magnética 120 rpm en un vaso de precipitado de 250 mL a 25 °C; se usó una solución de HCl 2N para ajustar el pH a 2.0 (Orion tipo PHS-25C), se centrifugó y filtró una muestra de 15 mL en los primeros 5 min, las mediciones de adsorción en los filtrados fueron en tiempos de 5, 15, 30, 60, 90 y 120 min para diferentes muestras . El ácido úrico en solución fue determinado por el método colorimétrico-enzimático (diagnostic ELITECH) a una longitud de onda de 550 nm con un espectrofotómetro DR. 5000 HACH. El ácido úrico adsorbido se calculó con la diferencia de la concentración inicial y la concentración final de ácido úrico en solución después de la adsorción con la arcilla.

### **III.1.5.1 Efecto de pH en la adsorción de ácido úrico en AA**

250 mL de solución de ácido úrico con una concentración de  $400 \text{ mgL}^{-1}$  fue adicionado a diferentes masas de AA (de 0.1 a 1.0 g) en vasos de precipitados bajo agitación magnética a 89 rpm por 2 h a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Se ajustó el pH a 2 con solución de HCl (2N), se centrifugó una muestra de 15 mL y se filtró, seguido de la cuantificación de la concentración inicial y remanente (filtrado) de ácido úrico por el método colorimétrico enzimático (diagnostic ELITECH) a una longitud de onda de 550 nm con un espectrofotómetro DR. 5000 HACH. El anterior experimento se evaluó a pH 2.0, 7.0 y 10.0.

### **III.1.5.2 Cinética de adsorción de sulfatos sobre AAU**

1 g de AAU fue adicionada a 200 mL de sulfato de sodio ( $500 \text{ mgL}^{-1}$ ), bajo agitación magnética 89 rpm en un vaso de precipitado de 250 mL a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ; se usó una solución de HCl 2N para ajustar el pH a 2.0 (Orion tipo PHS-25C), se centrifugó y filtró una muestra de 15 mL en los primeros 5 min, las mediciones de adsorción en los filtrados fueron en tiempos de 20, 40, 60, 80, 100 y 120 min para diferentes muestras. La cantidad de sulfatos removidos por AAU fueron calculados por las mediciones de concentración de iones sulfatos remanentes en el supernadante después de la centrifugación. El método empleado se basa en una reacción colorimétrica de sulfatos con barbitol a 450 nm (SulfaVer 8051 Hach).

### **III.1.5.3 Adsorción de sulfatos sobre AAU (isoterma de adsorción).**

5 g de AAU fue usado material adsorbente en 200 mL de solución de sulfatos de sodio con un intervalo de concentración de 200 a  $500 \text{ mg mL}^{-1}$  a pH 7. Las muestras fueron agitadas en un equipo de jarras (Jar Tester Unidad programable Phipps & Bird series PB-

900) a 89 rpm y  $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ , por 120 min, las muestras fueron filtradas y centrifugadas (VWR clinical 50). La cantidad de sulfatos removidos por AAU fueron calculados por las mediciones de concentración de iones sulfatos remanentes en el supernadante después de la centrifugación. El método empleado se basa en una reacción colorimétrica de sulfatos con bario a 450 nm (SulfaVer 8051 Hach).

### **III.1.6 Evaluación de la dosis del adsorbente, pH en la adsorción de sulfatos y fosfatos.**

#### **III.1.6.1 Evaluación de la dosis del adsorbente y pH en la adsorción de sulfatos.**

Se colocaron por separado diferentes cantidades de arcillas modificadas (AT, AG) en vasos de precipitados con 200 mL de una solución de sulfato de sodio (500 ppm), se aplicó agitación en un tiempo de 2 h más un 10% adicional. Pasado el tiempo, se centrifugó una muestra de 15 mL aproximadamente a 2000 rpm y se filtró, seguido de la cuantificación de la concentración inicial y remanente (filtrado) de sulfatos por el método Hach. El anterior experimento se evaluó a pH 2.0, 7.0 y 10.0.

#### **III.1.6.2 Evaluación de la dosis del adsorbente en la adsorción de fosfatos.**

Se colocaron por separado diferentes cantidades de partículas de arcilla modificadas (AAU, AT, AG) en vasos de precipitados con 200 mL una solución de fosfato de sodio (400 ppm), se aplicó agitación en un tiempo de 2 h más un 10% adicional. Pasado el tiempo, se centrifugó una muestra de 15 mL aproximadamente a 2000 rpm y se filtró, seguido de la cuantificación de la concentración inicial y remanente (filtrado) de fosfatos por el método Hach. El anterior experimento se evaluó a pH 2.0, 7.0 y 10.0.

### **III.1.7 Caracterización de arcilla natural, modificadas y producto de la adsorción.**

Los patrones de difracción de rayos X se llevaron a cabo usando el procedimiento de difracción en polvos (Moore et al 1997). La muestra se molió en un pequeño mortero de ágata, los patrones de difracción de rayos X en polvo se registraron en un difractómetro Bruker AXS (CuK, tamaño de paso de  $0,01^\circ$ , tiempo de conteo por paso de 2 s).

La composición de la superficie de las muestras fue evaluada por medio espectroscopia de fotoelectrones de rayos X de la marca de SPECS de alta resolución empleando un ánodo de Mg con característica de energía de rayos X de 1.253 eV.

La morfología de la arcilla natural (AN), modificadas (AAU, AG, AT) fueron estudiadas por microscopia electrónica de barrido (JEOL JSM-5300) y sus elementos fueron cuantificados por espectroscopia de energía dispersiva (JEOL JIB-4500).

El área superficial de AN and AA fueron medidas por adsorción con nitrógeno. Con un aparato Micrometrics Gemini 2360.

El análisis termogravimétrico (TGA) de las muestras AN, AA, AAU and AAUS, fueron medidos con un TGA Q500 V20.13 Build 39 instrument a una velocidad de calentamiento de  $10^\circ\text{C min}^{-1}$  en un intervalo de temperatura ambiente a  $900^\circ\text{C}$ , en una atmosfera de nitrógeno, con una masa de muestra de 4 mg.

Las mediciones de potencial zeta de las muestras AN AA, AAU, AAUS fueron hechos con un Zetasizer Nano-ZS, modelo ZEN-3500, Malvern Instruments (England). El dispositivo utiliza luz láser verde de 532 nm / 50 mW.

Los análisis de Espectroscopia de infrarrojo se realizaron con un espectrómetro Infrarrojo FT-IR. Marca Thermo Scientific, modelo Nicolet iS5.

### **III.1.8 Método de análisis de sulfatos por colorimetría.**

El método utilizado para la cuantificación de sulfatos fue SulfaVer 4 Método HACH USEPA (USEPA aceptado para la presentación de informes de análisis de aguas residuales. El procedimiento es equivalente al método USEPA 375.4 para las aguas residuales) con un intervalo de detección de 805.2 a 70 mg / L  $\text{SO}_4^{2-}$ .

#### **III.1.8.1 Principio del método de sulfatos.**

Iones sulfato en la muestra reaccionan con bario en el SulfaVer 4 y forman un precipitado de sulfato de bario. La cantidad de turbidez formada es proporcional a la concentración de sulfato. La longitud de onda de medición es de 450 nm para espectrofotómetros o 520 nm para colorímetros.

#### **III.1.8.2 Material y reactivos para el análisis de sulfatos.**

a) Material:

- Espectrofotómetro UV-VIS.
- La celdas de medición para espectrofotómetro (10 mL) #catalogo 2495402.

b) Reactivos:

1 sobre de SulfaVer® 4 Reactivo en polvo Almohadas # catalogo 2106769.

#### **III.1.8.3 Procedimiento para determinar sulfatos.**

- a) Programa de inicio para sulfatos 680.
- b) Preparar en una celda 10 mL de muestra.
- c) Adicionar el contenido de un sobre SulfaVer 4 Método HACH.
- d) Agitar hasta disolver completamente el reactivo.
- e) Tomar tiempo de reacción 5 min.

f) Segundos antes preparar en otra celda un blanco (únicamente un volumen de 10 mL de muestra).

g) Insertar en el porta muestra del espectrofotómetro la celda que contiene el blanco, presionar tecla ZERO.

h) Terminado el tiempo de reacción, leer muestra en mg/L de  $\text{SO}_4^{2-}$ .

#### **III.1.8.4 Interferencias.**

Contenido de Bario, Calcio (más de 20,000 mg/L como  $\text{CaCO}_3$ ), Cloro (más de 40,000 mg/L como  $\text{Cl}^-$ ), Magnesio (más de 10,000 mg/L como  $\text{CaCO}_3$ ), Silica (más de 500 mg/L  $\text{SiO}_2$ ).

#### **III.1.9 Análisis de fosfatos por colorimetría.**

El método para determinar fosfatos se realizó por medio del complejo molibdovanadato, adaptado de métodos estándar para el análisis de aguas y aguas residuales, con un intervalo de sensibilidad de 0 a 45.0 mg/L  $\text{PO}_4^{3-}$ . La longitud de onda a la cual la intensidad del color es medida depende de la detección requerida. La intensidad del color amarillo es directamente proporcional a la concentración de fosfato.

##### **III.1.9.1 Principio del método de análisis de fosfatos.**

En el método vanadomolibdico, los ortofosfatos reacciona con molibdato en un medio ácido para producir un complejo fosfomolibdato. En la presencia de vanadio, se forma ácido vanadomolibdofosforico el cual presenta un color amarillo. La intensidad de la color amarillo es proporcional a la concentración de fosfato.

### III.1.9.2 Material y reactivos

a) Material:

- Espectrofotómetro UV-VIS.
- Celdas de medición para espectrofotómetro (10 mL) #catalogo 24019-06.
- Pipeta graduada de 25 mL.

b) Reactivos:

- Reactivo molibdovanadato # catalogo 20760-32.
- Agua desionizada.

### III.1.9.3 Procedimiento para determinar fosfatos.

- a) Programa de inicio para fosfatos 77.
- b) Preparar en una celda con 25 mL de muestra.
- c) Adicionar 1 mL de reactivo molibdovanadato.
- d) Agitar y dejar reaccionar por 5 min.
- e) Segundos antes preparar en otra celda un blanco (25 mL de agua).
- g) Insertar en el porta muestra del espectrofotómetro la celda que contiene el blanco, presionar tecla ZERO.
- h) Terminado el tiempo de reacción, leer muestra en mg/L de  $\text{PO}_4^{-3}$ .

### III.1.9.4 Interferencias.

Silica, arsenatos, hierro, pH altos, sulfuros, flúor, torio, bismuto, tiosulfato o tiocianato.

# **Capítulo IV**

## **Resultados y discusiones.**

#### IV.1 Caracterización del material adsorbente.

A continuación se presentan las características fisicoquímicas del material adsorbente que pueden servir para entender la naturaleza en el proceso de adsorción.

##### IV.1.1 Análisis elemental por microscopía de energía dispersiva.

El análisis elemental por EDS se resume en la Tabla 1. Se observa que la arcilla natural contiene aluminio y silicio, con la relación de los mismos igual a 3.3; algunos autores reportan una relación de Al y Si con valor de entre 2-6 (Tuesta G. J. 2005). Presenta además alto contenido de Fe (2.9 %) y en menor porcentaje K, Na, Ca y Ti (0.87, 0.02, 0.7, 0.28 % respectivamente)

Tabla 1. Resultado del análisis elemental de la arcilla natural (NC) por espectroscopía de energía dispersiva.

Elementos	% Atómico NC
O	64.33
Al	7.08
Si	23.82
K	0.87
Ca	0.7
Ti	0.28
Fe	2.91
S	-
Na	0.02

##### IV.1.2 Análisis de espectroscopía de infrarrojo para arcilla natural.

Los picos de absorción observados en el espectro de IR de la montmorillonita (Fig. 7) son característicos de los grupos hidroxilos, del silicato aniónico y de los cationes en la estructura de la montmorillonita (Madejová y Komadel, 2001). La señal más intensa a  $1038\text{ cm}^{-1}$  es atribuida a las vibraciones de estiramiento del enlace Si-O y el enlace Si-O-Al a

519  $\text{cm}^{-1}$  de la capa octaédrica. La vibración de flexión del grupo OH coordinado a los cationes en 910  $\text{cm}^{-1}$  es establecida para Al-Al-OH y en 844  $\text{cm}^{-1}$  para Al-Mg-OH. La señal en 791  $\text{cm}^{-1}$  se asigna a la vibración del enlace Si-O y es característica de sílice en cualquier forma alotrópica. En este caso particular se establece para impurezas de cuarzo.

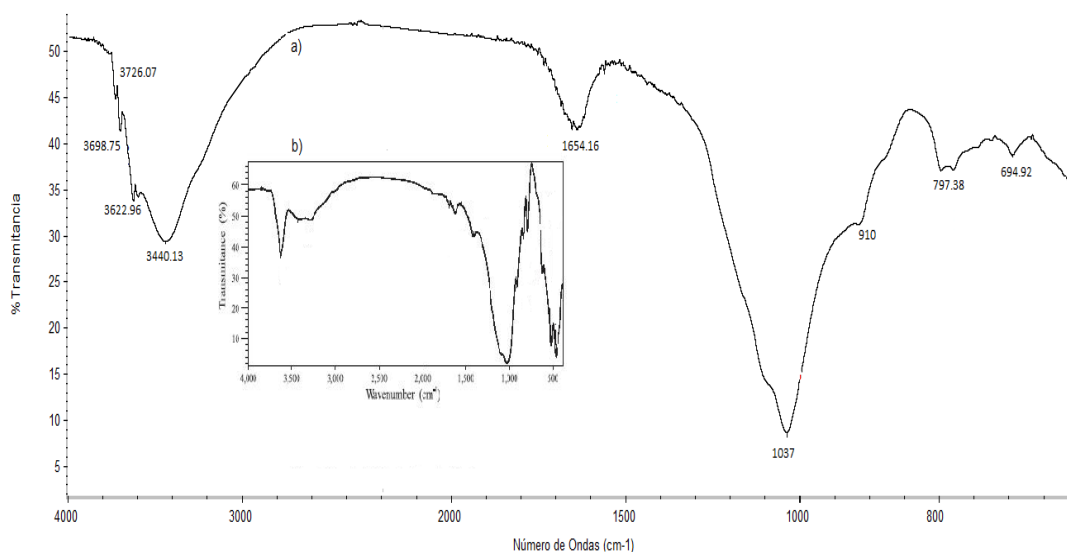


Figura 7. Espectro de Infrarrojo de arcilla natural (a) y arcilla natural de referencia (b).

#### IV.1.3 Resultados de difracción de rayos X para arcilla natural.

El espectro de difracción de rayos X de la arcilla (Fig. 8), permite identificar las señales ubicadas en ángulos de  $2\theta = 8.75, 20.98, 21.99, 27.98, 59.94$  que corresponden a distancias  $d(001)$  (5.0 Å),  $d(003)$  (4.0 Å),  $d(022)$  (3.22 Å),  $d(310)$  (1.68 Å) respectivamente, propias de montmorillonita (tarjeta JCPDS 29-1498). También se identifican reflexiones en  $2\theta = 20.98, 26.62$  y  $50.13$  que corresponde a  $d(100)$  (4.296 Å),  $d(101)$  (3.346 Å),  $d(112)$  (1.819 Å), los que se asocian con el cuarzo ( tarjeta JCPDS 46-1045)

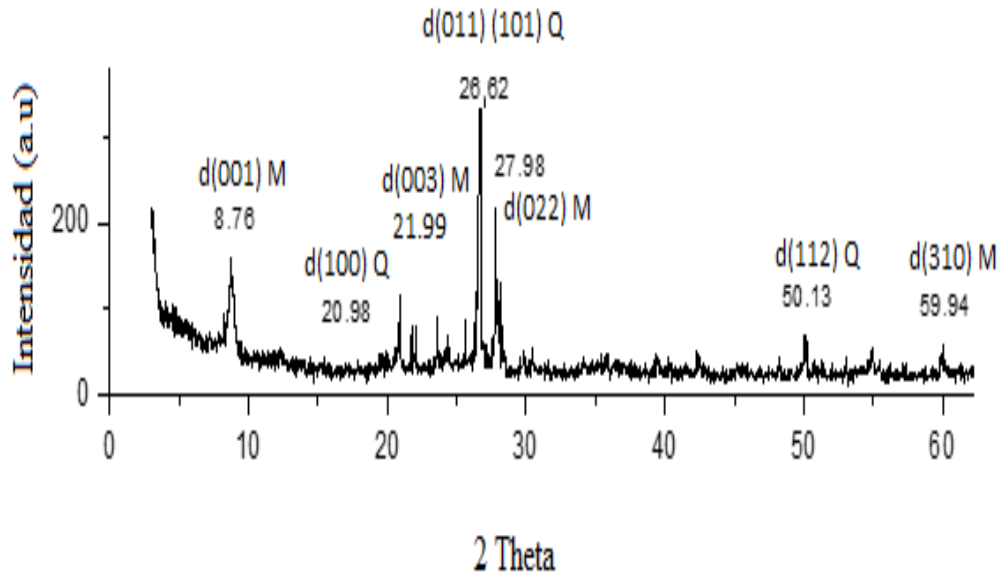


Figura 8. Difractograma de rayos X para arcilla natural (M: montmorillonita, Q: cuarzo).

#### IV.1.4 Resultados de análisis de area superficial (SBET) para arcilla natural.

En la Fig. 9 se observa la isoterma de adsorción-desorción de la arcilla, siendo esta del tipo IV atribuida a materiales mesoporosos, mientras que la histéresis que presenta es de tipo H3, asociada a aglomerados de poros de placas paralelas (slit shaped) (Leofanti et al., 1998). El uso de isotermas BET (Sing et. al., 1985) determinó que la arcilla tiene una área superficial de 66.13 m<sup>2</sup>/g, siendo un valor propio de arcillas descritas en la literatura (Jozefaciuk y Bowanko, 2002). Con el método BJH, se determinó tamaño de poro de 34.25 Å y un volumen de poro igual a 0.05 cc/g.

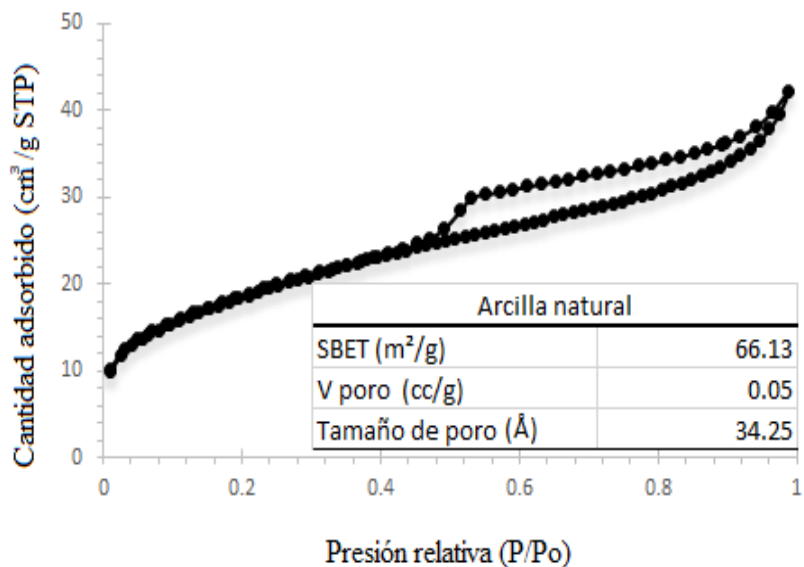


Figura 9. Isoterma de adsorción-desorción de la arcilla natural.

#### IV.1.5 Resultados de Análisis de la carga eléctrica de la partícula de arcilla natural.

El potencial zeta ( $\zeta$ ), es una de las propiedades electroquímicas de los minerales, el cual está definido como el potencial eléctrico desarrollado en la interfase sólido-líquido en respuesta a un movimiento relativo de las partículas del sólido y agua. (Sparks, 1986).

Para arcillas en suelos este valor es usualmente negativo, pero depende fuertemente de la química del fluido en el poro (Shang, 1997). En la Fig. 10 se observa la carga eléctrica de la partícula de arcilla natural la cual tienen un valor de -19.6 mV a un pH de 5.0

Próspero Acevedo-Peña y colaboradores (2009), reportan valores de potencial zeta para arcilla natural del tipo montmorillonita de -15 a -45 mV en un intervalo de pH de 2.0 a 11.0 respectivamente.

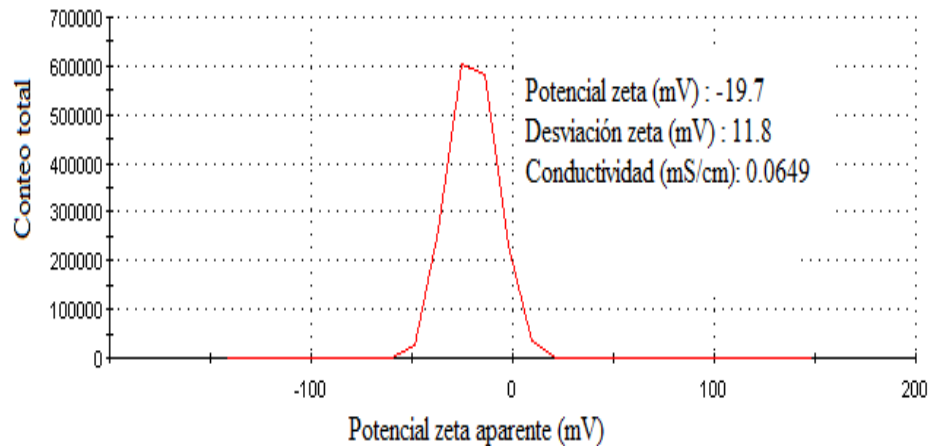


Figura 10. Resultados de potencial zeta de arcilla natural (mV) a pH 5.0.

#### IV.2 Activación de la arcilla natural (AN).

La activación ácida cambia considerablemente algunas propiedades fisicoquímicas de las arcillas, tales como la cristalinidad, estructura de poro, área superficial, carga de la superficie, actividad catalítica, la plasticidad, la cohesión y la compresibilidad y la composición mineralógica (Banat et al., 2000; Park S. J et al., 2002).

Con respecto a la carga eléctrica de la partícula, la tabla 2 muestra los valores de potencial Zeta ( $\zeta$ ) de la arcilla antes de activar y después de activar con ácido y calor.

La diferencia en los valores de potencial zeta se deben a que se logran remover impurezas de la superficie del material. Este cambio se justifica ya que la activación termoácida de la arcilla ocasiona la disolución de impurezas y el reemplazo de los cationes intercambiables ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) ubicados en los espacios interlaminares de la arcilla natural por hidrógeno, también se elimina parte de los cationes  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  de la estructura cristalina, dando lugar a una arcilla más porosa y electroquímicamente más activa (Del Castillo et al., 1997).

Tabla 2. Datos de la carga eléctrica (mV) ( $\zeta$ ) de la arcilla antes y después de activarla con calor y ácido.

Muestras	Carga eléctrica ( $\zeta$ ) (mV)
Arcilla natural (AN)	-19.6
Arcilla activada (AA)	-39.6

Los resultados del área superficial (SBET) de la arcilla activada con calor y ácido (Tabla 3) muestran un notable aumento en el area superficial hasta alcanzar un valor de 141 m<sup>2</sup>/g, al igual que el tamaño y volumen de poro al momento de activarla. Este aumento en el área superficial puede considerarse un resultado de la lixiviación de los cationes de la capa octaédrica, generando microporosidad (Diaz 2005)

Tabla 3. Datos de área superficial por el método de SBET para arcilla natural y arcilla activada con calor y ácido.

Muestras	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	Tamaño de poro (Å)	Volumen de poro (cc/g)
Arcilla natural (AN)	66.13	34.25	0.056
Arcilla activada (AA)	141.056	40.68	0.112

En la Fig. 11 se observa como la activación con calor y ácido modifica la cristalinidad de la arcilla. Además se aprecia como la familia de planos (001) de la capa octaédrica propia del aluminio en la estructura del tipo de arcilla se desplaza aumenta los valores del espaciado (001) (Valenzuela et al., 2001). A partir de la ecuación de difracción de Bragg se calculó que el espaciado  $d_{001}$  de la arcilla natural es 5,0 Å y una vez al activarse, el espaciado se incrementó a 17.65 Å (Moore et al., 1997).

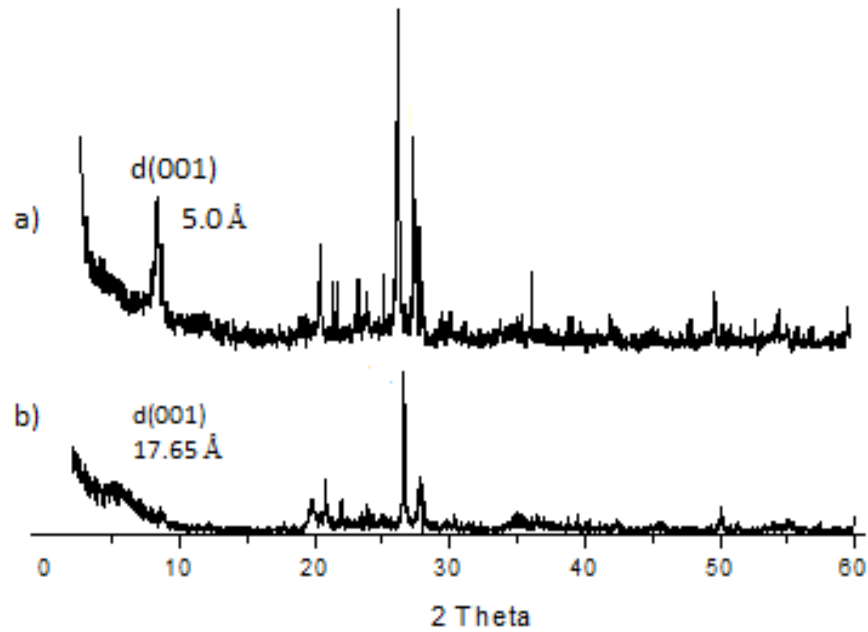


Figura 11. Espectro de difracción de rayos X para arcilla natural (AN) (a) y arcilla activada (AA) (b).

En la comparación de los TGA de AN (a) y AA (b) (Fig. 12), es evidente que después de la activación, los materiales resultantes (AA) presentan menos humedad e impurezas (que representan el 3 % en peso). Por ejemplo, el primer paso ocurre antes de  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  se atribuye a agua absorbida en la arcilla y los compuestos volátiles de la evaporación, mientras que el segundo paso alrededor de  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  puede ser debido a la deshidroxilación.

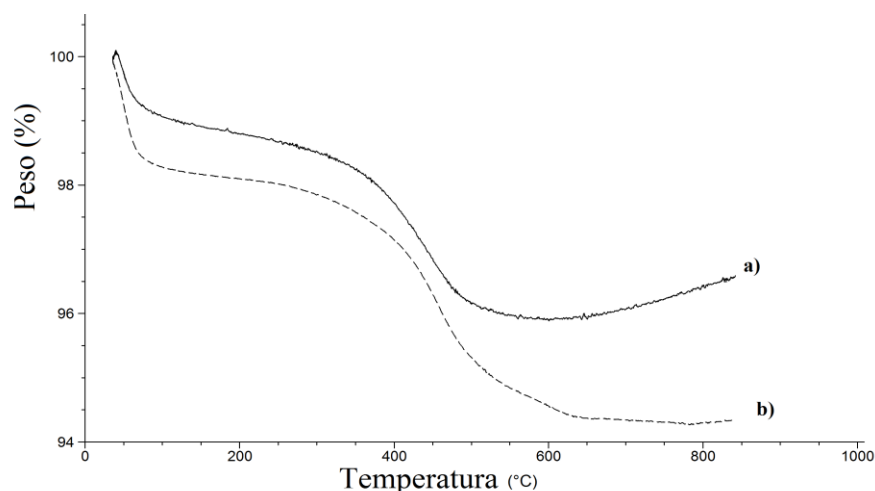


Figura 12. Resultados del análisis termogravimétrico de arcilla natural (a) y arcilla activada (b).

#### IV.3 Determinación de la capacidad de intercambio catiónico de la arcilla activada

La Tabla 4 muestra las Capacidad de Intercambio Cationico (CIC) para cada método usado, considerando sus ventajas y desventajas de acuerdo a la literatura.

Los valores para cada método son diferentes por lo que hay que considerar las desventajas de cada método. Se consideró un valor propio de CIC para la arcilla activada con calor y ácido de 118 meq/100g.

Tabla 4. Resultados de la CIC para arcilla activada con distintos métodos usados

CIC	Método azul de metileno (meq/100g)	Método de acetato de amonio (meq/100g)	Complejo Cu-EDA (meq/100g)
AA	100	80	118.37

Por lo tanto la CIC para la arcilla activada es de 118 meq/100g dicho capacidad de intercambio se acerca a los valores reportados por la literatura para una arcilla de Otay California con una CIC de 135 meq/100g (Kahr, et al 1995)

#### **IV.4 Modificación de arcilla activada (AA).**

Considerando la carga de la superficie de la bentonita activada la cual es negativa, fue necesario modificarla con sustancias que presentaran características de ser cationes intercambiables o que se adsorbieran por atracciones electrostáticas en la superficie de la partícula. Las sales de amonio como la hexadecilamina (Barrera, 2006) y la octadecilamina (Lopez, 2014) y otros reactivos como el dodecil sulfato de sodio (Reyes, 2007) han sido utilizados con éxito como agentes modificantes de la arcilla (Wu, 2006; Monvisade. 2008).

##### **IV.4.1 Modificación de la arcilla activada con ácido úrico (AAU).**

Los productos finales de los metabolismos de la degradación de las purinas varían considerablemente en las diferentes especies de animales. En el hombre el producto final de la degradación de las purinas, ácido nucleicos y nucleoproteínas es el ácido úrico (urato) (Lehniger, 1980) un compuesto aromático debido al grupo funcional de purina.

El ácido úrico es un ácido diprótico con  $pK_{a1} = 5.4$  y  $pK_{a2} = 10.3$ . Así, a pH alto se forma el ion urato el cual presenta carga negativa (Fig. 13). Los efluentes de aguas residuales tratadas contienen en su mayoría 0,6 g/L de ácido úrico (Blancas, 2001), el cual se considera un contaminante propio de estos sistemas.

La modificación de la arcilla natural con ácido úrico es confirmada mediante una espectroscopía de análisis de superficies.

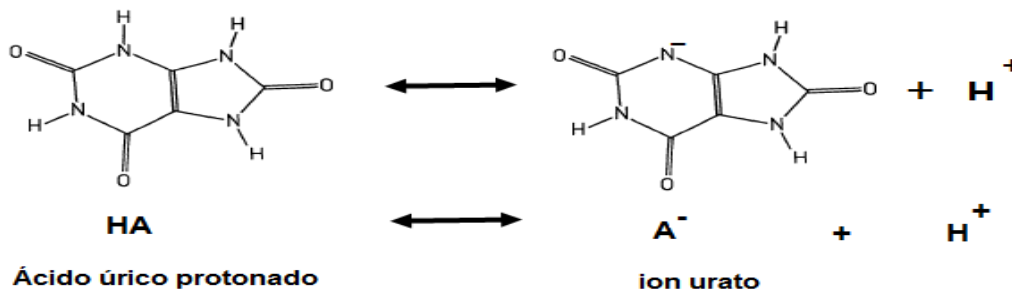


Figura 13. Equilibrio químico del ácido úrico (Michael et al., 1989).

Para confirmar la modificación de la arcilla activada se realizó espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS), debido a que el análisis elemental efectuado por espectroscopía de energía dispersiva no logra detectar nitrógeno. En la Fig 14 (a) se observa la arcilla activada la cual no presenta ninguna señal de nitrógeno. Una vez que es modificada con ácido úrico (b) se observa la existencia de nitrógeno en su capa 1s en la clase de amina, valor de energía de enlace de 405.1 eV (Seno et al., 1976).

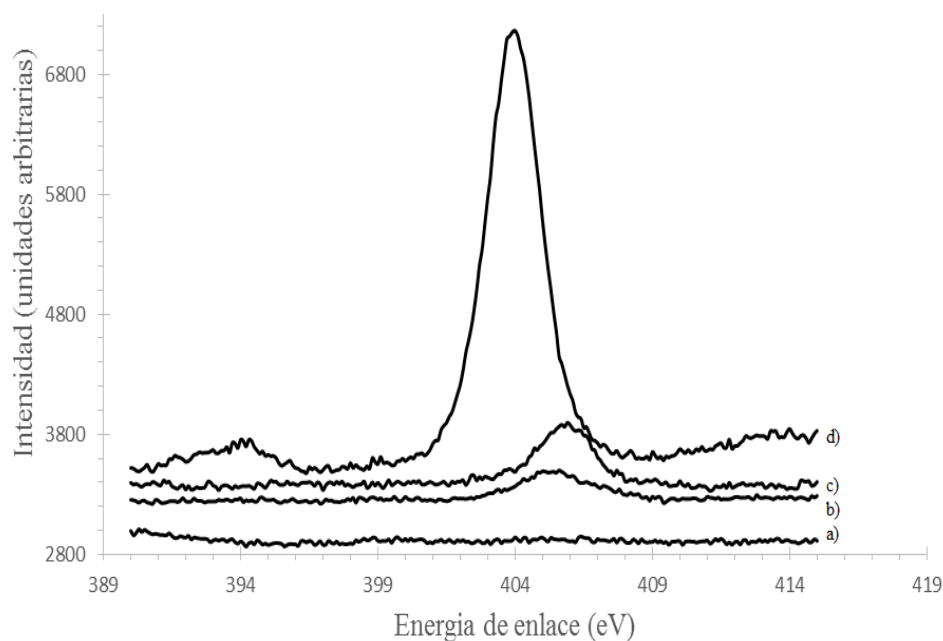


Figura 14. Resultados de la espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) para arcilla activada con calor y ácido (AA) (a), arcilla modificada con ácido úrico (AAU) (b), arcilla modificada con sal cuaternaria de amonio (cloruro de bezalconio) (AT) (c) y arcilla modificada con cloruro de guanidina (AG) (d).

En la Tabla 5 se observa un cambio en la carga eléctrica de la arcilla antes de modificar y después de dicha modificación, presentándose una disminución en la carga de -36.9 mV a -13.5 mV, indicando entonces que parte del ácido urico se adsorbe como cloruro de ácido úrico, ya que el proceso de adsorción se realizó a pH 2.0 ajustando dicho pH con HCl 0.2 N y teniendo así la molécula lo más protonada posible para el proceso de adsorción con la arcilla. La carga de la superficie de las arcillas es alterada por el pH debido a que la carga superficial de los minerales adsorben iones en disolución como por la disociación de sus propios grupos hidroxilos superficiales. La superficie está cargada positivamente para valores bajos de pH y negativamente para valores altos de pH (Aveyard R. 1984).

Tabla 5. Resultados del análisis de la carga eléctrica de las arcillas modificadas.

Carga eléctrica de la arcilla	
Muestra	pZ. mV
AN	-19.7
AA	-36.9
AAU	-13.5
AG	-7.57
AT	0.549

En el análisis de FT-IR (Fig. 15) de la arcilla modificada con ácido úrico (b) se observan señales de vibración y tensión del enlace C-H a  $3152\text{ cm}^{-1}$  y  $2853\text{ cm}^{-1}$ , señales de vibración del enlace N-H a  $1250\text{ cm}^{-1}$  y señales de vibración del enlace C = C a  $985\text{ cm}^{-1}$ .

También se observan señales propias de la arcilla, por lo que se confirma la modificación con ácido urico en la arcilla natural activada (Gerra-López et al., 2008).

Estos resultados refuerzan los resultados obtenidos por XPS, en donde se muestra la energía de enlace correspondiente a 405.1 eV

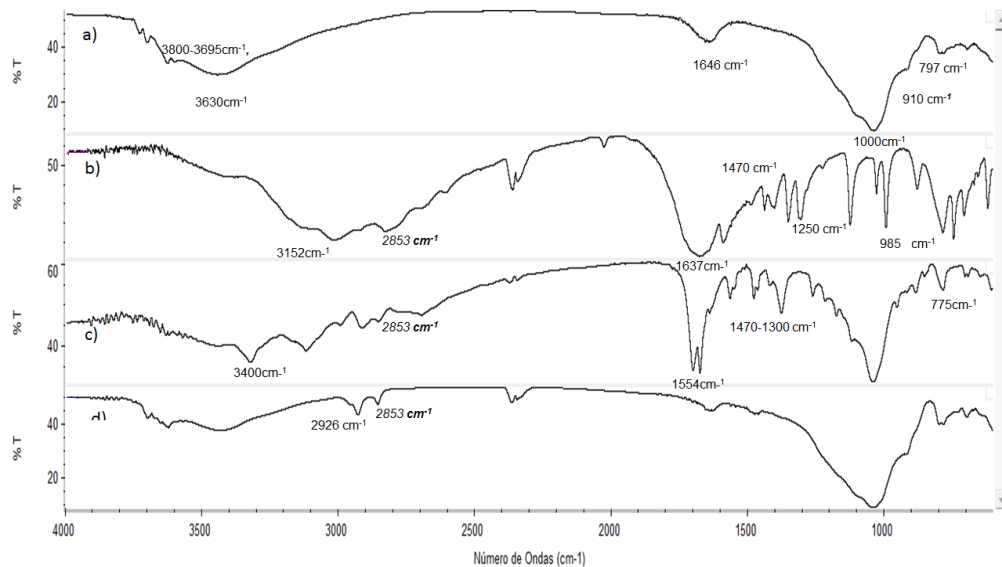


Figura 15. Espectroscopía de Infrarrojo (FT-IR) de arcilla natural (a), arcilla modificada con ácido úrico (b), arcilla modificada con cloruro de guanidina (c) y arcilla modificada con sal cuaternaria de amonio (cloruro de benzalconio) (d).

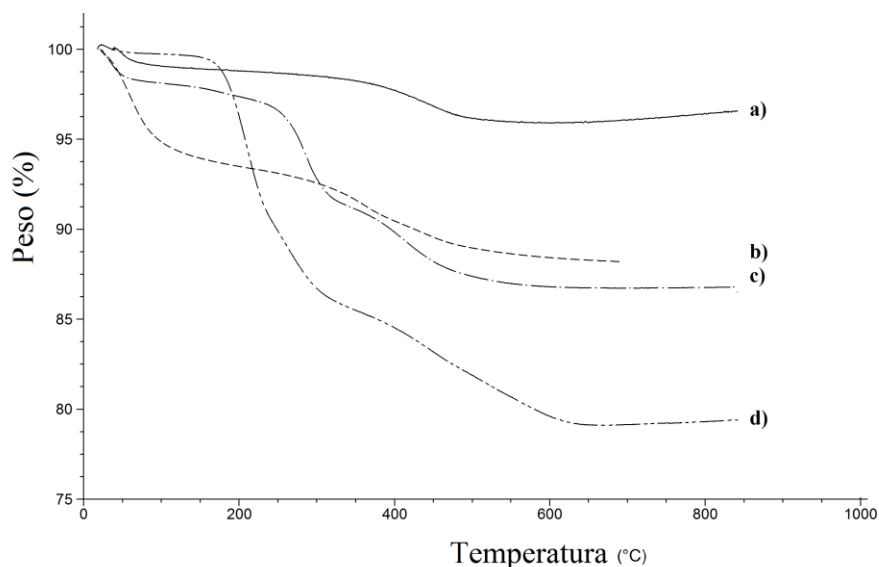


Figura 16. Resultados del análisis termogravimétrico de arcilla activada (a), arcilla modificada con ácido úrico (b), arcilla modificada con cloruro de guanidina (c) y arcilla modificada con una sal cuaternaria de amonio (d).

En el análisis termogravimétrico para la arcilla activada (Fig. 16 a) y la modificada con ácido (Fig. b) se observa en la primera etapa una pérdida de peso aproximadamente entre los 100 y 130 °C el cual es producto de la pérdida de agua higroscópica, no

constitucional o libre. Alrededor de los 300 °C el ácido úrico comienza a descomponerse y finalmente a 400 °C se presenta una última etapa que corresponde a los iones OH liberados de la red cristalina en forma de vapor de agua (García et al., 2004).

La microscopía electrónica de barrido para las arcillas modificadas fue obtenida y presentada con una magnificación de 2000 X en la Fig. 17. La micrografía de la arcilla natural activada puede ser claramente observada en la fig. 17(a), mostrando un tamaño de grano de la arcilla diferente, con un diámetro aproximado a 2 µm y 4 µm, además de masas de agregados de forma irregular que aparecen como partículas en forma de hojuelas.

Para cuando se realizó la modificación con ácido úrico (b) se observan bordes y laminas de arcillas más definidas. De acuerdo a Amari et al (2009), cuando se modifica el apilamiento de una arcilla se logra separar las laminas de arcilla y a disminuir los aglomerados de esta.

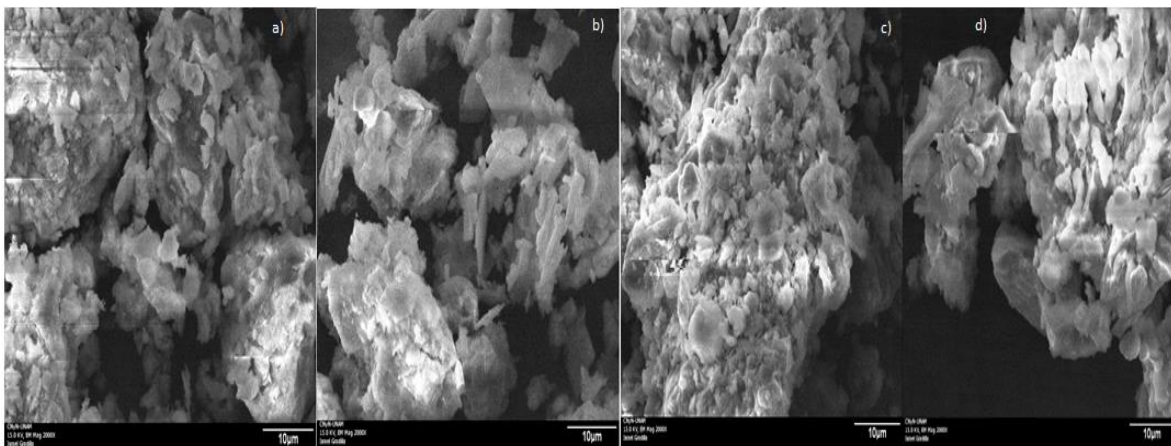


Figura 17. Resultados de microscopía electrónica de barrido (SEM) de arcilla natural activada (a), arcilla modificada con ácido úrico (b), arcilla modificada con cloruro de guanidina (c) y arcilla modificada con sal cuaternaria de amonio (cloruro de benzalconio) (d).

#### IV.4.2 Modificación de la arcilla activada con cloruro de guanidina (AG)

Con un valor de  $pK_a$  de 12.5, la guanidina está protonada en condiciones fisiológicas, con una carga de +1. Este ácido conjugado de la guanidina se llama catión guanidinio,  $[CH_6N_3]^+$  (Fig. 18).

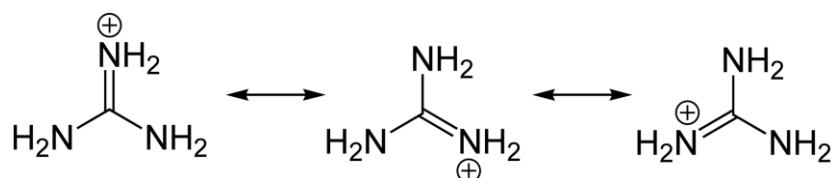


Figura 18. Formas catiónicas de la guanidina.

De la misma forma que se hizo con la arcilla modificada con ácido úrico, para confirmar la existencia del modificador en la arcilla se realizó espectroscopía de fotoelectrones de rayos X. Se observa en la Fig. 14 (d) la existencia de nitrógeno en su capa 1s en la clase de imina, con un valor de energía de enlace de 404.100 eV (Alvarado, 2008).

La carga eléctrica de la partícula para esta arcilla modificada (AG) también presentó un cambio debido a la adsorción química del material protonado (guanidina) en la superficie negativa de la arcilla, siendo este valor de -7.47 mV (Tabla 5) (Kim et al., 2001).

Por medio del análisis de FT-IR se observan las siguientes señales de la arcilla modificada con guanidina (Fig. 15c): señal de vibración del enlace N-H a  $3400\text{ cm}^{-1}$ , enlace C-N a  $2853\text{ cm}^{-1} - 1554\text{ cm}^{-1}$ , flexión del enlace C = N a  $1300\text{ cm}^{-1}$  y vibración del enlace C-Cl a  $775\text{ cm}^{-1}$  (Ruano et al., 1973).

El termograma de la arcilla modificada con cloruro de guanidina se muestra en la Fig. 16 (c) en el cual se observa una pérdida de peso del 8 % en un intervalo de temperatura de 250-550 °C.

En la micrografía presentada en la figura 17 (c) no se logra ver alguna diferencia en la morfología entre la arcilla natural activada y la arcilla modificada con guanidina.

#### IV.4.3 Modificación de la arcilla activada con tensoactivo catiónico (cloruro de dialquildimetilbencilamonio) (AT).

Los surfactantes catiónicos bajan la tensión superficial y forman micelas en medio acuoso o no acuoso. Los surfactantes catiónicos se adsorben sobre superficies cargadas negativamente. Se adsorben sobre fibras celulósicas mediante un proceso de intercambio catiónico, en el cual reemplazan ciertos átomos de hidrógeno. En este sentido producen un efecto lubricante de la fibra. En otros sitios neutralizan las cargas iónicas negativas, actuando como agentes antiestáticos. Estas dos propiedades dan como resultado que se utilicen como agentes suavizadores en textiles.

El cloruro de benzalconio (cloruro de dialquildimetilbencilamonio [ $C_6H_5-CH_2-N(CH_3)_2-R$ ]Cl donde R:  $C_8H_{17}$  a  $C_{18}H_{37}$ ) en solución acuosa se disocia en un catión y en un anión inactivo (Fig. 19).

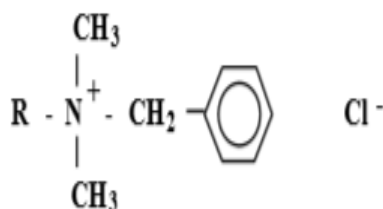


Figura 19. Estructura química del cloruro de dialquildimetilbencilamonio (Jungermann, 1970).

Al igual que las modificaciones anteriores; se observa en el análisis de XPS en la arcilla modificada con cloruro de dialquildimetilbencilamonio (Fig. 14 c) la presencia de nitrógeno en la capa 1s en la clase de amina, con un valor de energía del enlace de 406.1 eV (Seno et al., 1967).

La carga eléctrica de la arcilla modificada con cloruro de dialquildimetilbencilamonio cambia de manera significativa (Tabla 5) de -36.9 a 0.549 mV.

El surfactante catiónico se adsorbe sobre la superficie de la arcilla en los sitios negativos de la misma mediante un proceso de intercambio iónico. Al adsorberse el surfactante catiónico sobre una superficie, reduce el potencial zeta de la doble capa. A alta concentración puede adsorberse una segunda capa por atracción de Van der Waals con las “colas lipofílicas” (Jungermann, 1970).

La espectroscopía de infrarrojo para la arcilla modificada con el surfactante catiónico (cloruro de dialquildimetilbencilamonio) se muestra en la fig. 15 (d), observándose señales de estiramiento del enlace C-H a 2926 a 2853  $\text{cm}^{-1}$  y señales de estiramiento del enlace C = N a 1637  $\text{cm}^{-1}$  (Gerra-Lopez et al., 2008).

El termograma de la figura 16 (d) de la arcilla modificada con surfactante catiónico muestra una pérdida de peso en la zona 50-200 °C correspondientes a los silicatos causada por la deshidratación y otra en la zona 400-700 °C correspondiente a la deshidroxilación, también se observa una pérdidas de peso en los rangos de temperatura de 206-650 °C que corresponden a la pérdida del 96 % del surfactante. El surfactante catiónico es adsorbido por los minerales de la arcilla por cambio catiónico (Dorado et al., 2006). La desaparición total del surfactante no tiene lugar hasta alcanzar una temperatura de 700- 800 °C.

En la micrografía de la figura 17 (d) no se logra ver alguna diferencia en la morfología entre la arcilla natural activada y la arcilla modificada con el tensoactivo catiónico.

#### IV.5 Evaluación del tiempo de equilibrio en la adsorción de ácido úrico sobre arcilla activada.

En la figura 20 se observa el efecto de adsorción de ácido úrico sobre la arcilla activada, la cual fue rápida presentando un porcentaje de adsorción aproximadamente del 70 % en un tiempo de 2 min. El tiempo máximo de adsorción se presenta a los 60 min, manteniéndose constante.

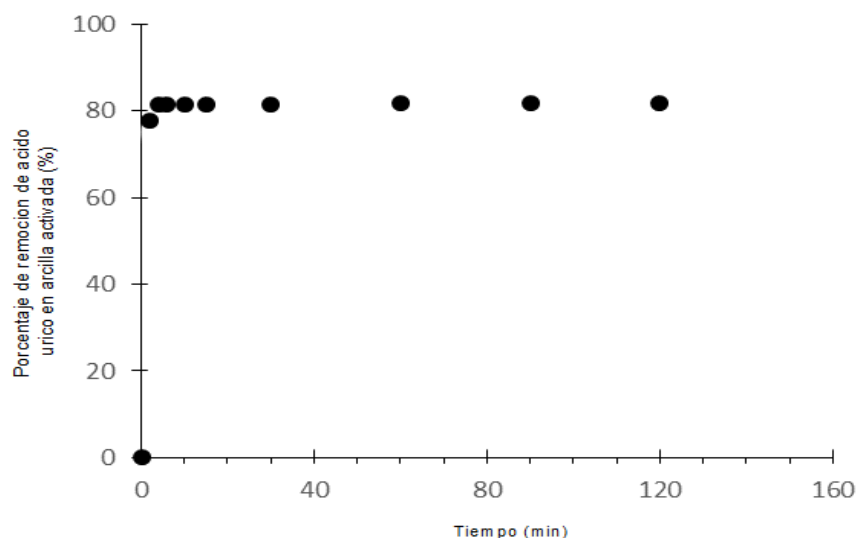


Figura 20. Efecto del tiempo de contacto en la adsorción de ácido úrico sobre arcilla activada (AA).

#### IV.6 Evaluación del efecto del pH en la adsorción de ácido úrico sobre AA.

La arcilla puede llevar a cabo intercambio de iones, de modo que el pH de la solución puede afectar su adsorción. Las propiedades de los minerales de arcilla se basan en la sustitución isomórfica de iones de metales con diferente valencia dentro de la red cristalina (Jaynes et al., 1987). La sustitución de  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ , o  $Li^+$  por  $Al^{3+}$  de la capa octaédrica da como resultado una capa con una carga negativa, que es compensada por cationes intercambiables (por ejemplo,  $Na^+$  y  $Ca^{2+}$ ) adsorbidas en la superficie de la capa

(Baker et al., 1994; Bard et al., 1992). En la Fig. 21, se observa el efecto del pH en la adsorción de ácido úrico. La adsorción de ácido úrico aumenta cuando la masa de arcilla es grande y el pH disminuye a 2.0. Esto se explica porque el ácido úrico está mayormente protonado en condiciones ácidas, al aumentar el pH predominan los iones urato que presentan carga negativa, lo que presenta menos afinidad con la carga negativa de la arcilla (Michael et al., 1989).

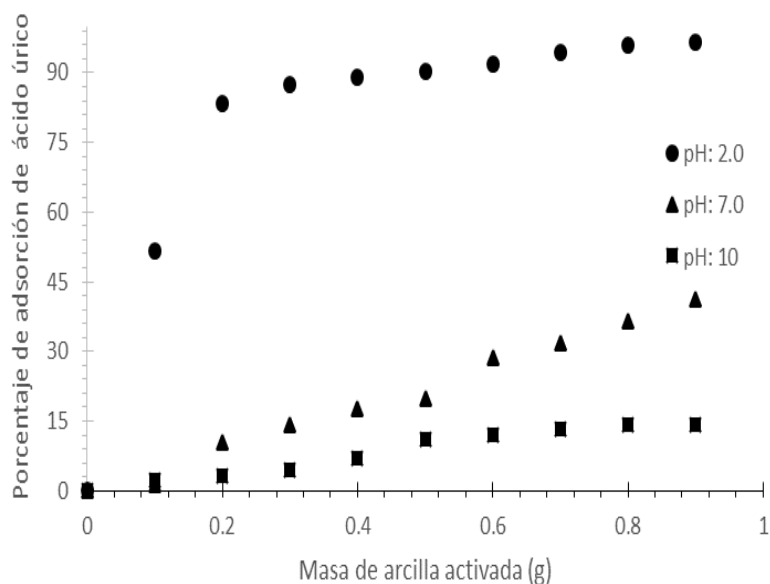


Figura 21. Resultados de la evaluación del efecto del pH en la adsorción de ácido úrico sobre AA.

#### IV.7 Evaluación del tiempo de equilibrio en la adsorción de sulfato sobre arcilla modificada con ácido úrico.

En la fig. 22 se muestran los resultados del estudio de la adsorción de sulfatos sobre arcilla modificada con ácido úrico. La adsorción fue esencialmente completa después de 90 min, con un porcentaje de 62 %. Finalmente, se alcanzó el tiempo de equilibrio a los 100

min; lográndose remover más del 62 % de la concentración de sulfatos (concentración inicial 500 mg/L).

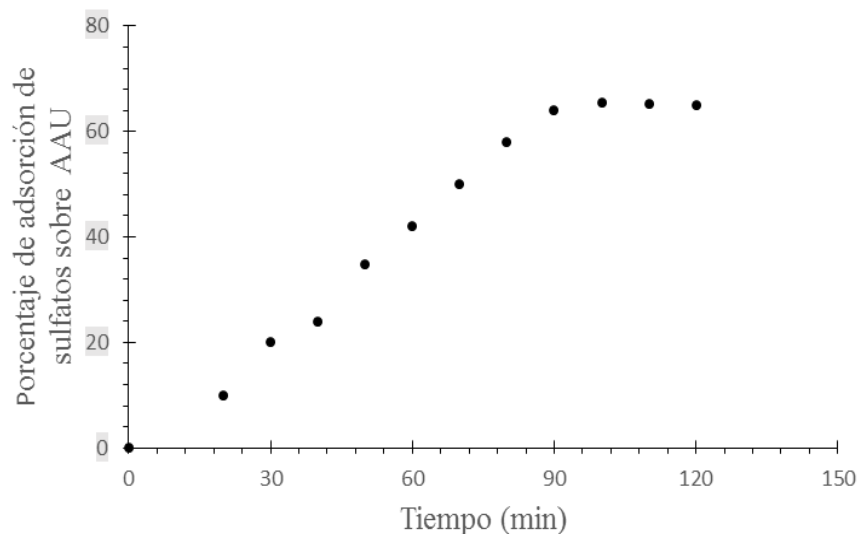


Figura 22. Resultados de la evaluación del tiempo de contacto en la adsorción de sulfatos sobre AAU.

#### IV.8 Isotherma de adsorción de sulfatos en arcilla modificada con ácido urico a pH 7.

La isoterma de adsorción de sulfatos sobre AAU fue llevado a pH 7 con una concentración 250-500 mgL<sup>-1</sup>. Se evaluó a un solo valor de pH, debido al valor de pH muy específico del tipo de agua residual domestica, ya que dicho estudio esta enfocado en remover sulfatos de efluentes de aguas residuales tratadas. La Fig. 23 muestra la capacidad de adsorción de sulfatos en AAU con respecto a la concentración de sulfatos en equilibrio en fase líquida, lo cual indica una adsorción de manera exponencial, llegando a un punto donde se considera constante la adsorción.

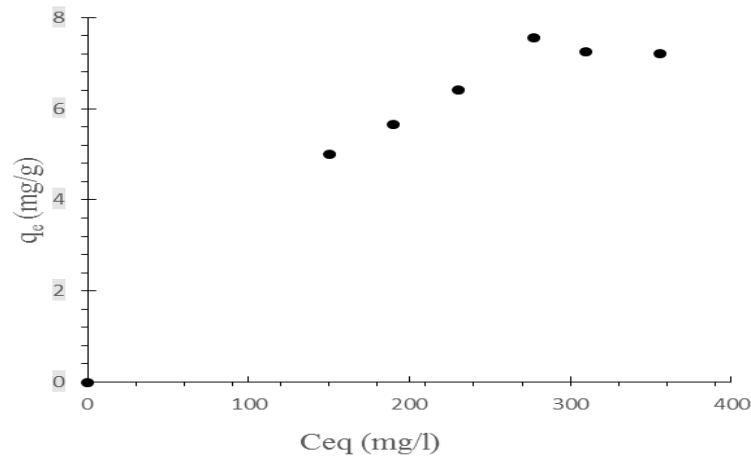


Figura 23. Capacidad de adsorción ( $q_e$ ) de sulfatos en AAU y concentración de sulfatos en equilibrio en la fase del líquido ( $C_{eq}$ ).

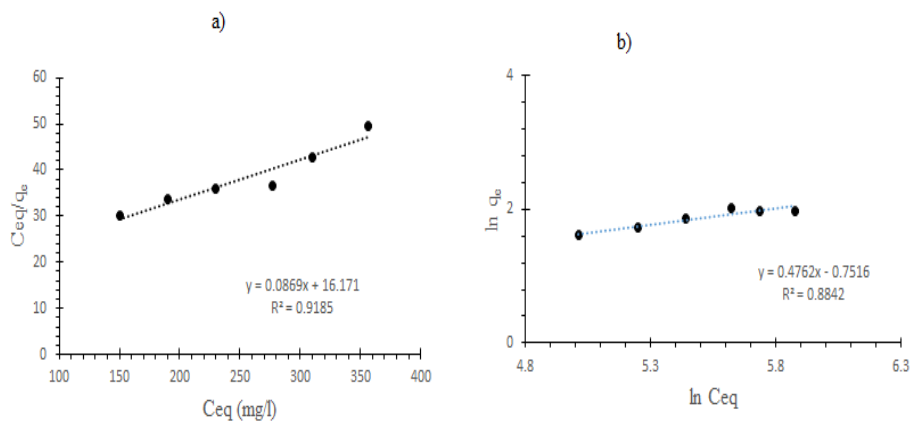


Figura 24. Comparación de los datos experimentales en la adsorción de sulfatos para los modelos de a) Langmuir y b) Freundlich.

Tabla 6. Evaluación de los parámetros obtenidos en las isothermas de adsorción de sulfatos sobre AAU a pH 7.

	Langmuir					Freundlich		
	$q_{max}$ (mgg <sup>-1</sup> )	b	$R^2$	% SD	n	k (mgg <sup>-1</sup> )	$R^2$	% SD
AAU-S	11	0.7	0.91	0.25	2.9	1.33	0.88	2.39

Los datos de la isoterma de adsorción de sulfatos sobre AAU para los modelos de Langmuir estima un capacidad maxima de adsorción de sulfatos sobre AAU a pH 7 y 25 °C igual a 11 mgg<sup>-1</sup> (Tabla 6). El modelo de Langmuir esta basado en asumir que la adsorción máxima corresponde a la formación de una monocapa del adsorbato sobre la superficie del adsorbente y la isoterma de Freundlich es usada para describir la adsorción en ambas superficies tanto homogeneas como heterogeneas, presentandose una adsorción en multicapas (Freundlich, 1906). De acuerdo a los porcentajes de desviacion de los datos experimentales (% SD) el proceso de adsorción refleja una adsorción tanto en monocapa como en multicapas. (Ali et al., 2012).

#### **IV.9 Evaluación del pH y la masa de adsorbente modificado en la adsorción de sulfatos.**

El efecto de manejar un pH ácido y aumentar la masa del adsorbente, afecta los porcentajes de adsorción de sulfatos. A pH 2.0 como se muestra en la fig. 25 (a), la arcilla modificada con ácido úrico presenta mayor adsorción de sulfatos con casi el 90 % de remoción con respecto a las otras arcilla (AG, AT). Esto se explica debido a que el ácido úrico a pH ácido se encuentra mayormente protonado por lo que la adsorción de sulfatos es mayor. Estudios de remoción de sulfatos en drenajes ácidos de minerías de carbón, reportan porcentajes altos en adsorción de sulfatos a pH ácido de 2-4.0 ( Martinez, 2010; Ramirez, 1974).

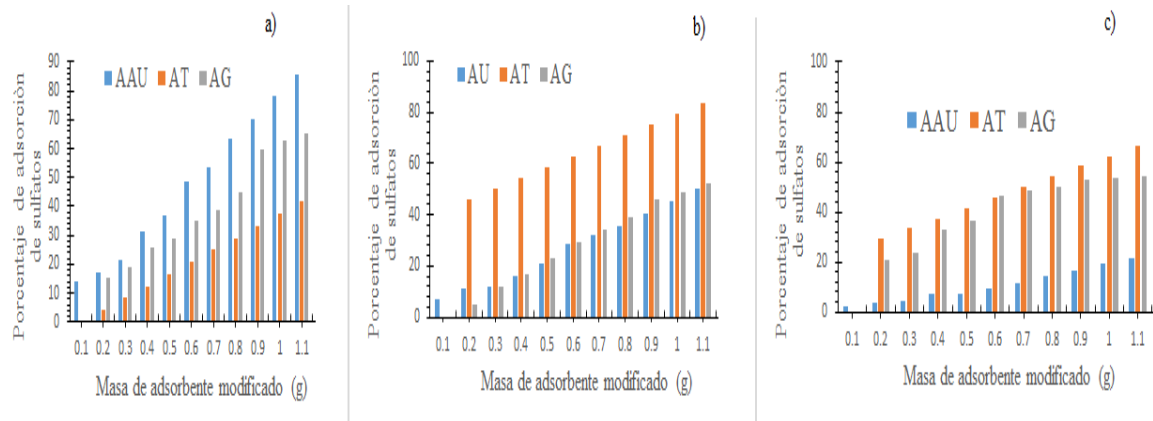


Figura 25. Evaluación del efecto del pH sobre la masa del adsorbente en la adsorción de sulfatos para las diferentes arcillas modificadas a pH 2.0 (a), pH 7.0 (b) y pH 10.0 (c).

En la Fig. 25 (b) la arcilla modificada con el surfactante catiónico a un pH de 7.0 presenta mayor adsorción, alcanzando casi un 80 % de remoción comparada con las otras arcillas y consigo mismo aún pH igual a 2.0. El surfactante caionico se adsorbe a pH alcalino (Jungermann, 1970).

Haciendo énfasis en el pH igual a 7.0 se observa como al ir aumentando la masa del adsorbente se puede tener un porcentaje de adsorción de sulfatos del 50 %, con los tres tipos de arcilla modificadas, indicando así un pH óptimo para trabajar efluentes de aguas residuales tratadas que presentan un rango de pH de 7.0 a 8.0 (Rodríguez, 2008).

A pH 10.0 (Fig. 25 c) se observa como la adsorción aun es eficiente para la arcilla modificada con el surfactante cationico y para arcilla modificada con cloruro de guanidina.

#### IV.10 Evaluación del pH y la masa de adsorbente modificado en la adsorción de fosfatos.

La adsorción de fosfatos sobre arcilla activada con ácido úrico y cloruro de guanidina presento un porcentaje de adsorción aproximadamente del 55 % a pH ácido (Fig. 26 a).

A pH 7.0 se obtuvo un porcentaje promedio de adsorción de fosfatos del 70 % para todas las arcilla modificadas (AAU, AG y AT) (Fig. 26 b), y para pH 10 solo la arcilla modificada con el surfactante catiónico presenta mayor actividad de adsorción de fosfatos con aproximadamente el 90 %, lo que indica que los fosfatos se adsorbe mejor en la superficie de la arcilla modificada con el surfactante catiónico a pH alcalino (Jungermann, 1970) (Fig. 26 c).

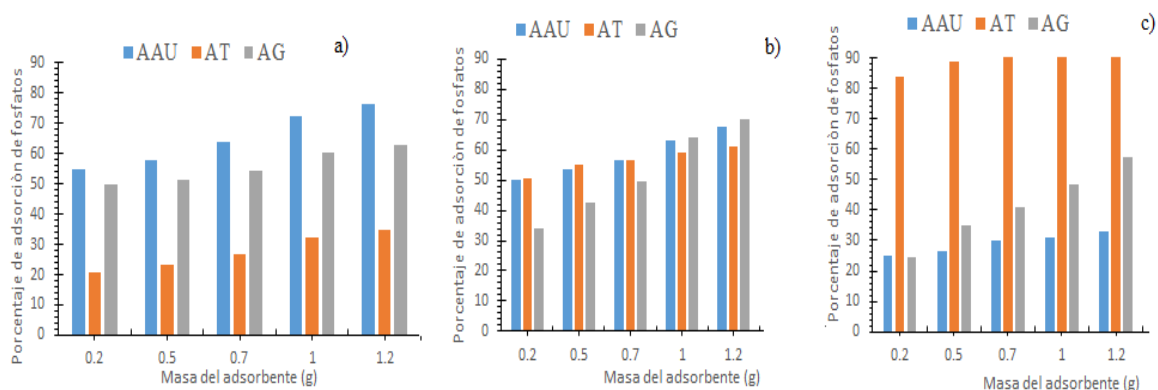


Figura 26. Evaluación del efecto del pH en la masa del adsorbente en la adsorción de fosfatos para las diferentes arcillas modificadas a pH 2.0 (a), pH 7.0 (b) y pH 10.0 (c)

# **Capítulo V**

## **Conclusiones**

Con el tratamiento térmico se logró eliminar impurezas, aumentar el área superficial de la arcilla natural. Por medio de una caracterización fisicoquímica (XRD, XPS, SEM, FT-IR, pZ, EDS) se lograron observar las diferentes modificaciones realizadas en la arcilla natural. Los estudios efectuados por XRD señalan la presencia de las fases de cuarzo y montmorillonita. Los resultados de EDS muestran a los elementos que son atribuibles al cuarzo y a la montmorillonita.

Se logró modificar una arcilla natural con contaminantes (ácido úrico, guanidina y tensoactivo) propios de efluentes de aguas residuales tratadas que mostraron capacidad eficiente de eliminar sulfatos y fosfato que son otros contaminantes de efluentes.

Las pruebas de adsorción a diferentes pH, muestran que dichas arcillas modificadas se pueden usar a pH 7.0 en la remoción de sulfatos y fosfatos en efluentes de plantas de tratamiento de agua residual, logrando obtener porcentajes de remoción significativos.

El sistema de adsorción de sulfatos de arcilla modificada con ácido úrico se encontró que se ajusta a una isoterma de Langmuir por lo que el proceso se lleva a cabo en monocapas.

Se puede dar un uso a estos residuos como fertilizantes minerales después de la adsorción con sulfatos y fosfato, aportando contenido de nitrógeno, fosforo, azufre y carbono a las plantas.

Se proponen otros estudios para complementar los resultados obtenidos en esta investigación y así implementar una alternativa de tecnología a la región de Baja California para tratar efluentes de aguas residuales y darles un uso directo y así solucionar la problemática de remoción de contaminantes tales como sulfatos y fosfatos en plantas de tratamiento de agua residual

# **Capítulo VI. Bibliografía**

- Adams J. M, (1987). Synthetic organic chemistry using pillared, cation- exchanged and acid-treated montmorillonite catalysts- a review: *Applied Clay Science*, 2, 309-319
- Ali I., Asim M., Khan T.A, (2012). Low cost adsorbents for removal of organic pollutants from wastewater, *J. environ. Manage.* 113: 170-183.
- Alvarado O. F. P, (2008). Síntesis, caracterización y propiedades de poliiminas. Tesis Licenciado en Ciencias Biológicas. Universidad Austral de Chile Facultad de Ciencias Escuela de Ciencias Valdivia – Chile 2008 pg. 42.
- Amari A., Chlendi M., Gannouni A and Bellagi A, (2010). Optimised Activation of Bentonite for Toluene Adsorption. *Applied Clay Science*, 47, 457-461. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2009.11.035>
- Amjad, Z, (1985). Applications of antiscalants to control calcium sulfate scaling in reverse osmosis systems. *Desalination* 54(0): 263-276.
- Anzola M. H. M, (2005). Estudio exploratorio del efecto de la irradiación con microondas en la modificación con aluminio y estabilidad térmica de una esmectita Colombiana. Centro de Catálisis Heterogénea. Universidad Nacional de Colombia.
- Appelo C. A. J. and Postma D, (1993). *Geochemistry, Groundwater and Pollution*. Balkema, Rotterdam, 536 pp.
- Arvanitopyannis I., Eleftheriadis I., Tsatsaroni E, (1989). Influence of pH adsorption of dye-containing effluents with different bentonites: *Chemosphere*, 18(9-10), 1707-1711
- Auboiroux M., Baillif P., Touray J. C., Bergaya F, (1996). Fixation of  $Zn^{+2}$  and  $Pb^{2+}$  by a Ca-montmorillonite in brines and dilute solutions: preliminary results. *Appl. Clay Sci.* 11, 117-126.
- Avena M. J., Valenti L. E., Pfaffen V. and De Pauli C. P, (2001). *Clays Clay Miner.* **49**, 168.
- Aveyard R, (1984). Adsorption at A/L, L/L and S/L interfaces in surfactants, Th. F. Tadros Ed, Academic Press. London. 166-173.
- Aznar A. J., Casal B., Ruiz-Hitzky E., Lopez-Arbeloa I., Lopez-Arbeloa F., Santaren J. and Alvarez A, (1992). *Clay Miner.* **27**, 101.
- Baker M. D y Senaratne C, (1994). In *Electrochemistry of Novel Materials*; Lipkowski J., Ross P. N., Eds. VCH Publisher: New York. pp 339–380.

- Ballatine J. A, (1992). Solid supports and catalysts in organic synthesis: Chichester, Ellis Harwood Ltd., 100
- Banat F. A., Al-Bashir B., Al-Asheh S and Hayajneh O, (2000). Adsorption of Phenol by bentonite. Environmental Pollution, 107, 391-398. [http://dx.doi.org/10.1016/S0269-7491\(99\)00173-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0269-7491(99)00173-6)
- Bard A. J y Mallouk T, (1992). In Molecular Design of Electrode Surfaces; Murray R. W., Ed. VCH Publisher: New York; pp 271–312.
- Barrera M., Mejía A, (2006). Preparación de Nano compuestos de Polímero Silicato usando bentonitas colombianas modificadas. [Proyecto de Grado]. Bucaramanga, Universidad Industrial de Santander.
- Barrera San Martín J, (1999). Recuperación y reciclado del fósforo: el ciclo del fósforo en la naturaleza. *Ingeniería química*, 31 (358), 179-186.
- Beegle D., McDowell R.W., Sharpley A. N., y Weld J. L, (2001). Comparing phosphorus management strategies at a watershed scale. *J. Soil Water Conserv.* 56, 306-315.
- Blancas C. C, (2001). Contaminación de las aguas por nitratos y efectos sobre la salud. Consejería de Salud, Sevilla. 24 p.
- Breen C., Madejová J., Komadel P, (1995). Characterization of moderately acid-treated, size-fractionated montmorillonites using IR and MAS NMR spectroscopy and thermal analysis: *Journal of Materials Chemistry*, 5, 469-474.
- Burba J. L., McAtee J. L, (1977). The orientation and interaction of ethylenediamine copper (H) with montmorillonite. *Clays Clay Miner.* 25, 113-118.
- Cadena F. y Peters R. W. (1998). Evaluation of chemical oxidizers for hydrogen sulfide control. *Journal WPCF*, v.60
- Campo J, (1995). Ciclo del fósforo en un ecosistema tropical estacional. Tesis doctoral. UACPyP. Centro de ecología UNAM. México. 153pp.
- CEEP (Centre Européen d'Etudes des Polyphosphates), (1999). Phosphates-the only recyclable detergent component.
- Chitnis S. R., Sharma M. M, (1997). Industrial applications of acid-treated clays as catalyst: *Reactive and Functional Polymers*, 32, 93-115.

- Christensen, B., Laake M., Lient T, (1996). Treatment of acid mine water by sulfate-reducing bacteria; results from a bench scale experiment. *Water Research*. Vol. 30(7), p. 1617-1624.
- Chuang S. H., Ouyang C. F., Yuang H. C. and You S. J, (1998). “Evaluation of phosphorus removal in anaerobic-anoxic-aerobic system: Via polyhydroxyalkanoates measurements”. *Water Science and Technology*, vol. 38, No. 1, pp. 107-114.
- Coleman N. T., Thorup J. T., Jackson W. A (1960). *Soil Sci.* 90:1-7.
- Comisión Nacional del Agua. Estadística del agua en Mexico edición (2011). Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, México D.F. Pag 8-10.
- Cooney, D. O, (1998). *Adsorption Design for Wastewater Treatment*. Lewis Publishers, Washington, D.C., U.S.A.
- Cooney, D. O. (1999). *Adsorption design for wastewater treatment*. 1ª ed., Lewis Publishers, USA.
- Cruz C Javier, (2001). *Activación mecánica de arcillas*. Universidad autónoma de Nuevo León. Facultad de ciencias químicas. Monterrey. México.
- De Pablo-Galán L, (1990). Diagenesis of Oligocene-Miocene vitric tuffs to montmorillonite and K-feldspar deposits, Durango, Mexico: *Clays and Clay Minerals*, 38, 426-436
- Del Castillo H L., Gil A., Grange P, (1997). *Catalysis Letters*. 43: 133- 137.
- Diaz D, (2005). *The Mycotoxin Blue Book*. Nottingham University Press, 349 pp.
- Donoso E, (2014). “Estudio cinético de las reacciones de recocido en las aleaciones de Cu, Ni-Fe”. *Rev. Metal.* 50(3):20
- Dorado C., del Hoyo C., Rodríguez-Cruz M. S y Sánchez Martín M. J, (2006). Adsorción de surfactantes por minerales de la arcilla de diferente estructura. En: «Materiales Arcillosos: De la Geología a las Nuevas Aplicaciones», eds. SEA, Salamanca, 77-86.
- Dvorak D H., Hedin R. S., Edenborn H M., McIntire P. E, (1992). Treatment of metal-Contaminated Water using Bacterial Sulfate Reduction: Results from Pilot- Scale Reactors. *Biotechnol Bioeng*; 40: 609- 16.
- Espinosa J, (2004). *Oxidación biológica de compuestos reducidos de azufre en condiciones alcalinas: enriquecimiento y caracterización de consorcios* (Doctoral

dissertation, M. Sc. Thesis. Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, México D F.

- Freundlich H. Z, (1906). Uber die adsorption in losungen, Z. Phys. Chem. 57: 385- 470.
- García J., Pitalua F., Correcher V., López P, (2004). “Observación de deshidrataciones y contracciones de una arcilla por Difracción de Rayos X y 133 Microscopía Electrónica a temperatura y humedad controladas”. Bol. Soc. Esp. Ceram. V. Vol. 43. 2004. Pp. 27-30.
- Gedik K., Imamoglu I, (2008). Removal of cadmium from aqueous solutions using clinoptilolite: influence of pretreatment and regeneration, J. Hazard. Mater. 155:385-392.
- Gerra-Lopez., José Rodolfo Guida., Jorge Alberto Della Vedova., Carlos Omar y García Roberto Ricardo, (2008). Estudio de cálculos renales por espectroscopía de infrarrojo. *Acta bioquím. clín. latinoam.* Vol.42, n.2, pp. 189-193.
- Gonzáles L y José Manuel, (2000). Las arcillas como minerales industriales: caolines, bentonitas y arcillas especiales. Academia de ciencias exactas, físicas, químicas y naturales de Zaragoza. Zaragoza, España.
- Hao J., Chen, M., Huang, L., y Buglass, L, (1996). Sulfate-reducing bacteria. Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 26: 155-187.
- Harris B.; Morse D.; Head H.; Van Horn H, (1990). Phosphorus nutrition and excretion by dairy animals. Circular 849. University of Florida. Cooperative Extension Service. Institute of Food and Agricultural Sciences. U. S. A. 14 p.
- <http://www.agua.uji.es> Visitado en septiembre 2015.
- Hulshoff Pol, L., Lens, P., Stams, A., Lettinga, G. (1998). Anaerobic treatment of sulphate-rich wastewaters. Biodegradation. Vol. 9, pag. 213-224.
- Huxtable, R. J. (1986). Biochemistry of Sulfur. Plenum Press, New York.
- Inglethorpe S. D. J., Morgan D. J., Highley D. E. and Bloodworth A. J, (1993) “Industrial Mineral Laboratory. Manual: Bentonite”. *Technical Report WG/93/20.* Mineralogy and Petrology Series. British Geological. Survey, London, p. 116.
- Jaynes W. F y Bigham J. M, (1987). Clays Clay Miner. 35, 440–448.
- JCPDS: Joint Committee on Powder Diffraction Standards, 1977, International Centre for Diffraction Data, Pennsylvania, U.S.A.

- Jozefaciuk G., Bowanko G, (2002). Effect of acid and alkali treatments on surface areas and adsorption energies of selected minerals: *Clays Clay Minerals*, 50, 771–779.
- Jungermann E, (1970). Editor, “Cationic Surfants”, Dekker, New York.
- Kahr G y Madsen F.T, (1995). Determination of the cation exchange capacity and the surface area of bentonite, illite and kaolinite by methylene blue adsorption. *Applied Clay Science* 9., 327-336
- Kalyuzhnyi, S., Fedorovich, V., Lens, P. Hulshoff Pol, L. & Lettinga, G. (1998) Mathematical modelling as a tool to study population dynamics between sulfate reducing and methanogenic bacteria. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 24: 145-157.
- Kim S. O., Moon S-H., and Kim K-W, (2001). Removal of heavy metals from soils using enhanced electrokinetic soil processing. *Water, Air, and Soil Pollution*, 125: 259–272.
- Lebedynets M., Sprynsky M.; Ligor T., Buszewski B, (2009). Kinetic and equilibrium studies of phenol adsorption by natural and modified forms of the clinoptilolite. *J. Hazard. Mater.* V169, p. 847-854.
- Lee S Y, Cho W J, Hahn P S, (2005). Microstructural Changes of Reference Montmorillonites by Cationic Surfactants [J]. *App. Clay Sci.* 30: 174-180.
- Lehninger A. L, (1980). *Bioquímica* 2ed. Barcelona: editorial Omega. 750
- Lens P N L, Visser A, Janssen A J H, Hulshoff Pol L W, Lettinga G (1998). Biotechnological treatment of sulfate-rich wastewaters. *Crit Rev Environ Sci Technol*; 28:41–88.
- Leofanti G., Padovan M., Tozzola G., Venturelli B, (1998). Surface area and pore texture of catalysts: *Catalysis Today*, 41, 207–219.
- Loizidou y Townsend, (1987). Ion-exchange properties of natural clinoptilolite, ferrierite and mordenite part 2. Lead-sodium and lead- ammonium equilibria. *Aeolite* 7, 153-159.
- López M. A, (2004). Organobentonita como sustituto de negro de carbono en formulaciones de caucho. *Bol. Soc. Esp. de Cer. y Vidrio*, 43-2,514-517.
- Madejova J. y Komadel P, (2001). Baseline studies of the Clay Minerals Society source clays: Infrared methods. *Clay and Clay Minerals* 49, 410-432.

- Maes A., Peigneur P., Cremers A, (1978). Stability of metal uncharged ligand complexes in ion exchangers. Part 2. The copper + ethylene diamine complex in montmorillonite and sulphonic acid resin. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 74, 182-189.
- Mantin I, (1969). Mesure des capacités d'échange par l'éthylène diamine et les ions complexes de l'éthylènediamine. *C. R. Acad. Sci. Paris* 269, 815-818.
- Martínez Londoño E. A, (2010). Remoción de sulfatos de drenajes ácidos de minería de carbón para la producción de yeso sintético mediante el uso de un subproducto industrial. Universidad Nacional de Colombia. Tesis de maestría.
- Mello R, (2011). Ciclo biogeoquímico. Pg 36.
- Michael G. Simic and Slobodan V. Jovanovic, (1989). Antioxidation Mechanisms of Uric Acid. *J. Am. Chem. Soc.* 111 , 5718-5182
- Monsisade P., Siriphannon P, (2008). Chitosan intercalated montmorillonite: Preparation, characterization and cationic dye adsorption, *Applied Clay Science*, Vol. 42, Issues 3-4, 427-431.
- Moore R. C. Reynolds, (1997). "J. X-Ray Diffraction and Identification. Analysis of Clay Minerals". Oxford University Press.
- Panayotova M y Panayotov V, (2004). An electrochemical method for decreasing the concentration of sulfate and molybdenum ions in industrial wastewater. *J Environ Sci Health A: Tox Hazard Subst Environ Eng*; 39:173–83.
- Park S. J., Seo D. I. and Lee J. R, (2002). Surface Modification of Montmorillonite on Surface Acid-Base Characteristics of Clay and Thermal Stability of Epoxy/Clay Nanocomposites. *Journal of Colloid and Interface Science*, 251, 160-165. <http://dx.doi.org/10.1006/jcis.2002.8379>
- Petersen, R. J. (1993). Composite reverse osmosis and nanofiltration membranes, *Journal of Membrane Science*, 83, 81-150.
- Próspero Acevedo-Peña., Agni Y., Carreño-Contreras José F., Macías-Chacón Julio E., Pedraza-Rosas, (2009). Preparación de suspensiones acuosas coloidales dispersas de arcillas montmorilloníticas. Suplemento de la *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales S1 (2): 859-868 0255-6952*. Universidad Simón Bolívar (Venezuela)

- Ramírez G. E, (1979). Retención de sulfatos y relación de fosfatos y sulfatos en suelos de Costa Rica. Tesis de maestría, instituto interamericano de ciencias agrícola de la OEA. Costa rica. Pg 48.
- Reyes J, (2007). Adsorción de Ni<sup>2+</sup> presente en efluentes de la industria de electro recubrimientos mediante arcillas naturales modificadas. [Proyecto de Grado]. Bucaramanga, Universidad Industrial de Santander.
- Rhodes C. N., Brown D. R, (1992). Structural characterization and optimization of acid-treated montmorillonite and high-porosity silica alkylation. *Catalyst: Journal of the Chemical supports for ZnCl<sub>2</sub> Society, Faraday Transactions.* 88, 2269-2274.
- Robert Angelici J, (1979). Editorial Reverté. Separación de iones complejos iónicos por intercambio iónico. En: Técnica y [síntesis](#) en química inorgánica. ISBN: 8429170189, 9788429170184. Pág. 73
- Rodríguez V J. G. y Leal O. A. E, (2009). Evaluación estacional de la calidad y toxicidad del efluente de la planta de tratamiento de agua residual “Rosarito Norte” y determinación de alternativas para el reuso potable indirecto. Proyecto de la investigación CESPT-UABC.
- Rodríguez-Cruz M., Sánchez-Martin M., Dorado M., del Hoyo C, (2008). Influence of clay mineral structure and surfactant nature on the adsorption capacity of surfactants by clays. *J. Hazard Mater.* 150, 115–123
- Rosenfeld A; Sweeting A y Clark P, (2000). Lightening the lode. a guide to responsible large-scale mining. conservation international. Pp 117
- Roulia M, (2005). Synthesis and characterization of novel chromium pillared clays. *Materials Chemistry and Physics*, 91, 281-288.
- Ruano J. L. G., y Pere-Ossorio R, (1973). Mutarrotación e isomerización de iminas. Universidad Complutense, Facultad de Ciencias.
- Rytwo G., Nir G., Margulies L., Casal B., Merino J., Ruiz-Hitzky E. and Serratosa J. M, (1998). *Clays Clay Miner.* **46**, 340.
- Salmón M., Pérez-Luna N., López-Franco C., Hernández E., Álvarez- Ramírez R. A., López-Ortega A., Domínguez J. M, (1997). Catalytic conversion of propylene oxide on a super acid sulfonic clay (SASC) system: *Journal of Molecular Catalysis A*, 122, 169-174.

- Sarti A., Pozzi E., Chinalia F A., Ono A., Foresti E, (2010). Microbial processes and bacterial populations associated to anaerobic treatment of sulfate-rich wastewater. *Process Biochem*; 45:164–70
- Sawyer, C. N. y P. L. McCarty, (1978) “Chemistry for Environmental Engineering”, McGraw-Hill Tokyo.
- Sedlak D. L., Gray J. L., y Pinkston K. E, (2000). Understanding microcontaminants in recycled water. *Environmental Science and Technology*, 34(23): 509A-5515A.
- Seno M, Tsuchiya S. J, (1976). *Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 8, 165.
- Shang J. Q, (1997). Zeta potential and electroosmotic permeability of clay soils. *Canadian Geotechnical Journal*, **34**: 627–631.
- Sharpley A. N., Tiessen H., Cole C. V, (1987). Soil phosphorus forms extracted by soil tests as function of pedogenesis. *Soil Science Society of America Journal* 51: 362-36.
- Silva A., Varesche M., Foresti E., Zaiat M, (2002). Sulphate removal from industrial wastewater using a packed-bed anaerobic reactor. *Process Biochem*; 37:927–35.
- Sing K. S. W., Everett D. H., Haul R. A. W., Moscow L., Pierotti R. A., Rouquérol J., Siemieniowska T, (1985). Reporting physisorption data for gas/solid system: Pure y Applied Chemistry, 57, 603–619.
- Soares J. H, (1995). Calcium bioavailability. Ammerman C. B. Baker D. H. Lewis A. J. eds. *Bioavailability of nutrients for animls. Amino Acid, minerals, and vitamins.* 95-118 Academic Press. San Diego, C.A.
- Sparks D. L, (1986). *Soil physical chemistry.* C R C Press, Boca Raton, Fla. D. M.
- Stadler M., Schindler P. W, (1994). The effect of dissolved ligands on the sorption of Cu (II) by Ca-montmorillonite. *Clays. Clay Miner.* 42, 148-160.
- Steudel R, (1996). The yellow element and Its astounding complexity. *Anorganische chemie.* 5, 226-234.
- Tambo N., Hashmoto K., Hasegawa T., Goto K, (1991). Inorganic polymer coagulants of metal-polysilicate complex. *Wat. Sup.*, 9, 565-570, Jönköping.
- Tichit D., Fajula F., Rgueras P., Gueguen C. y Bosquet J, (1988). *Fluid Catalytic Cracking.* Edit. American Chemical Society. London. 237-252.
- Tuesta E. G., Vivas M., Sun R., y Gutarra A, (2005). Modificación química de arcillas y su aplicación en la retención de colorantes. *Rev. Soc. Quím. Perú*, 71(1), 26-36.

- Urabe K., Sakurai H., Izumi Y, (1987). On efficiency determining factors in pillared clay catalyzt. *Skokubai (Catalysts)* 29, 422-425.
- Valenzuela F y De Souza P, (2001) *Química Nova*, 24 (3): 345-353.
- Van Horn H.; Newton G. R., Nordstedt E., French G., Kidder D., Graetz and Chambliss C, (1991). Dairy manure management: Strategies for recycling nutrients to recover fertilizer value and avoid environmental pollution. Circular 1016. University of Florida, Cooperative Extension Service. Institute of Food and Agricultural Sciences. U.S.A.
- Vargas-Rodríguez Y. M., Beltrán H. I., Vázquez-Labastida E., Linares-López C., Salmón M, (2007). Synthesis and characterization of montmorillonite clays with modulable porosity induced with acids and superacids: *Journal of Materials Research*, 22 (3), 788-800.
- Vengris T., Binkiene R., Sveikauskaite A, (2001). Nickel, copper and zinc removal from wastewater by a modified clay sorbent. *Appl. Clay Sci.* 18 183–190
- Walker F, (2000). Best management practices for phosphorus in the environment. Publication No. 1645. Agricultural Extension Service. The University of Tennessee
- Wenk Hans-Rudolf y Bulakh A, (2004). Mineral their constitution and origin University press Cambridge U. K
- Whitehead D. C, (1964). Soli and plant nutrition aspects of the sulphur cycles. *Sil and fertilizers* 27:1-8.
- World Health Organization (2008). Edition, first Addendum to third. Guidelines for Drinking-water Quality.
- Wu Tzong-Ming and Wu Cheng-Yang, (2006). Biodegradable poly(lactic acid)/chitosan-modified montmorillonite nanocomposites: Preparation and characterization. *Polymer Degradation and Stability* 91, 2198-2204.
- Yamanaka S y Brindley G. W, (1979). High Surface area solids obtained by reaction of montmorillonite with zirconyl chloride. *Clays and Clay Miner.* 27 2, 119-124.
- Ziółkowska D., Shyichuk A., Karwasz I. and Witkowska M, (2009). *Adsorpt. Sci. Technol.* 27, 205.