



ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO

FACULTAD DE CIENCIAS

CARRERA DE BIOFÍSICA

**“DETERMINACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DEL EFECTO DE
CATIONES (Mg⁺, Na⁺, K⁺) EN LA ADSORCIÓN DE FÓSFORO
CON LA APLICACIÓN DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS
EN AGUAS EUTRÓFICAS”**

Trabajo de titulación

Tipo: Trabajo experimental

Presentado para optar por el grado académico de:

BIOFÍSICO

AUTOR: ALEJANDRO VLADIMIR VELÁSQUEZ QUISHPE

DIRECTORA: Biof. ROSA MARICELA ORMAZA HUGO, MsC.

Riobamba – Ecuador

2020

© 2020, **Alejandro Vladimir Velásquez Quishpe**

Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo la cita bibliográfica del documento, siempre y cuando se reconozca el Derecho de Autor

Yo, Alejandro Vladimir Velásquez Quishpe, declaro que el presente trabajo de titulación es de mi autoría y los resultados del mismo son auténticos. Los textos en el documento que provienen de otras fuentes están debidamente citados y referenciados.

Como autor asumo la responsabilidad legal y académica de los contenidos de este trabajo de titulación; el patrimonio intelectual pertenece a la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo.

Riobamba, 20 de febrero del 2020






Alejandro Vladimir Velásquez Quishpe

080460110-2

ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO
FACULTAD DE CIENCIAS
CARRERA DE BIOFÍSICA

El Tribunal del Trabajo de Titulación certifica que: El trabajo de titulación; tipo experimental denominado: “**DETERMINACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DEL EFECTO DE CATIONES (Mg⁺, Na⁺, K⁺) EN LA ADSORCIÓN DE FÓSFORO CON LA APLICACIÓN DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS EN AGUAS EUTRÓFICAS**”, realizado por el señor Alejandro Vladimir Velásquez Quishpe, ha sido minuciosamente revisado por los Miembros del Trabajo de Titulación, el mismo que; cumple con los requisitos científicos, técnicos y legales. En tal virtud el Tribunal autoriza su presentación.

	FIRMA	FECHA
Dr. Richard Willians Pachacama Choca PRESIDENTE DEL TRIBUNAL		2020-02-20
Biof. Rosa Maricela Ormaza Hugo Msc DIRECTORA DEL TRABAJO DE TITULACIÓN		2020-02-20
Biof. Vilma Nohemí Yanchapanta Bastidas Mgs MIEMBRO DEL TRIBUNAL		2020-02-20

DEDICATORIA

Por haber hecho de mi la persona que soy, y ser la pieza fundamental en la construcción de mi vida profesional, ya que supo afincar en mi la responsabilidad y deseos de superación, impulsándome siempre a alcanzar mis anhelos. Por su apoyo incondicional, infinito y desinteresado, sus consejos y sobre todo paciencia, quiero dedicarle este trabajo de investigación a mi madre, porque ella simboliza el espejo en el cual me quiero reflejar siempre, pues sus virtudes y gran corazón me llevan a quererla y admirarla cada día más.

Alejandro

AGRADECIMIENTO

Son muchas las personas que han contribuido directa o indirectamente al proceso y culminación de este trabajo, por lo que me gustaría empezar agradeciéndole al personal docente de la carrera de Biofísica, de la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, con los que tuve la fortuna de coincidir, ya que sus conocimientos han sido fundamentales y muy oportunos a lo largo de mi formación profesional.

Particularmente, me gustaría dar las gracias a la Dra. Gina Álvarez, por acogerme en el laboratorio que acertadamente dirige, y, por dedicar parte de su tiempo para guiarme en el desarrollo del presente trabajo, así mismo, me gustaría reconocer también el trabajo de mi directora de titulación.

Desde lo personal, estoy especialmente agradecido con Sarita, ya que sin su incondicional apoyo esto no habría sido posible, y por ser una gran amiga en todo el sentido de la palabra. Así mismo, le agradezco a mi madre, a Gary, a mis amigos; especialmente Jessica, Marilú y Francisco, por exigir más de mí y alentarme a lo largo de todo este proceso, los quiero mucho.

Alejandro

TABLA DE CONTENIDO

ÍNDICE DE TABLAS.....	x
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xi
ÍNDICE DE GRÁFICOS.....	xii
ÍNDICE DE ANEXOS.....	xiv
RESUMEN.....	xv
ABSTRACT.....	xvi
INTRODUCCIÓN.....	1

CAPÍTULO I

1. MARCO TEÓRICO.....	9
1.1. Fósforo.....	9
<i>1.1.1. Obtención y tipos de fosfatos.....</i>	<i>11</i>
<i>1.1.2. Ciclo del fósforo.....</i>	<i>12</i>
<i>1.1.3. Abundancia, explotación y desplazamientos antropogénicos.....</i>	<i>13</i>
1.2. Problemas ambientales relacionados: Eutrofia.....	15
<i>1.2.1. Causas y consecuencias de la eutrofización.....</i>	<i>15</i>
<i>1.2.1.1. Estados tróficos.....</i>	<i>17</i>
1.3. Métodos de bioremediación: Adsorción.....	18
<i>1.3.1. Tipos de adsorción.....</i>	<i>18</i>
<i>1.3.2. Equilibrios de adsorción e isothermas.....</i>	<i>19</i>
1.4. Nanotecnología y nanopartículas.....	20
<i>1.4.1. Nanopartículas magnéticas: Propiedades.....</i>	<i>21</i>
1.5. Caracterización de nanomateriales: Técnicas y equipos habituales.....	23
<i>1.5.1. Liofilización.....</i>	<i>23</i>
<i>1.5.2. Espectroscopia de infrarrojo.....</i>	<i>24</i>
<i>1.5.3. Espectroscopia UV-Vis.....</i>	<i>25</i>
<i>1.5.4. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....</i>	<i>25</i>

CAPÍTULO II

2. MARCO METODOLÓGICO.....	27
2.1. Reactivos.....	27
2.2. Equipos y materiales.....	28

2.3.	Metodología estadística	30
2.3.1.	Tipo de investigación	30
2.3.2.	Diseño de la investigación	31
2.3.3.	Modelo estadístico	32
2.3.3.1.	Hipótesis del modelo estadístico	32
2.3.3.2.	Supuestos del modelo estadístico	32
2.4.	Metodología experimental	34
2.4.1.	Etapas 1: Síntesis y caracterización de NPM's	34
2.4.1.1.	Proceso de síntesis	35
2.4.1.2.	Purificación de las NPM's de Hierro en solución	36
2.4.1.3.	Liofilización	37
2.4.1.4.	Caracterización de las NPM's de hierro	37
2.4.2.	Etapas 2: Muestreo y análisis de aguas eutrofizadas	40
2.4.2.1.	Potencial de hidrógeno	41
2.4.2.2.	Conductividad (C)	41
2.4.2.3.	Turbidez	41
2.4.2.4.	Sólidos totales (ST)	42
2.4.2.5.	Sólidos totales disueltos (STD)	42
2.4.2.6.	Determinación de fosfatos	42
2.4.2.7.	Dureza del agua y concentración de calcio	45
2.4.2.8.	Otras concentraciones iónicas	46
2.4.3.	Etapas 3: Determinación de la capacidad adsorbente	47
2.4.3.1.	Capacidad adsorbente de las NPM's de Hierro: Sistema eutrófico idealizado	48
2.4.3.2.	Variación de Q_e de las NPM's de Fe en un sistema eutrófico real	49
2.4.3.3.	Estudio del efecto del pH	49
2.4.3.4.	Estudio cinético	49
2.4.3.5.	Efecto de la influencia iónica	49

CAPÍTULO III

3.	MARCO DE ANÁLISIS DE RESULTADOS	51
3.1.	Etapas 1: Síntesis y caracterización de las nanopartículas Fe_3O_4	51
3.1.1.	Espectrofotometría IR	52
3.1.2.	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	52
3.1.3.	Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	54
3.1.4.	Difracción de Rayos X	56
3.2.	Etapas 2: Análisis de aguas eutróficas recolectadas	56

3.2.1.	<i>Concentración de fosfatos</i>	56
3.2.2.	<i>Análisis aplicados a la muestra de agua eutrófica problema</i>	58
3.3.	Etapa 3: Capacidad adsorbente de las NPM's de Fe	59
3.3.1.	<i>Isotermas de adsorción: Sistema eutrófico idealizado</i>	59
3.3.2.	<i>Variación de la capacidad adsorbente en un sistema eutrófico real</i>	64
3.3.3.	<i>Estudio del efecto del pH</i>	65
3.3.4.	<i>Estudio cinético</i>	66
3.3.5.	<i>Efecto de la influencia iónica: Análisis estadístico</i>	68
3.3.5.1.	<i>Análisis ANOVA del magnesio</i>	68
3.3.5.2.	<i>Análisis ANOVA del sodio</i>	73
3.3.5.3.	<i>Análisis ANOVA del potasio</i>	78
	CONCLUSIONES	85
	RECOMENDACIONES	86
	BIBLIOGRAFÍA	
	GLOSARIO	
	ANEXOS	

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1-1.	Formas alotrópicas del fósforo	9
Tabla 2-1.	Fosfato orgánico e inorgánico: Generalidades.....	11
Tabla 3-1.	Causas y consecuencias de la eutrofización.....	16
Tabla 4-1.	Principales ecosistemas acuáticos afectados por procesos de eutrofización.....	16
Tabla 5-1.	Criterios básicos en la definición del estado trófico de un cuerpo acuático	17
Tabla 6-1.	Descripción de las isothermas teóricas de Freundlich y Langmuir	19
Tabla 7-1.	Técnicas de síntesis de NPM's de Fe: Ventajas y desventajas	21
Tabla 1-2.	Reactivos y sustancias empleadas en los distintos procesos de la investigación..	27
Tabla 2-2.	Materiales y utensilios empleados en los distintos procesos	28
Tabla 3-2.	Equipos utilizados en el desarrollo de la investigación	29
Tabla 4-2.	Esquema de los tratamientos del diseño experimental.....	31
Tabla 5-2.	Hipótesis del modelo estadístico.....	32
Tabla 6-2.	Cantidad de reactivos involucrados en la síntesis de NPM's	35
Tabla 7-2.	Determinación del sistema con mayor presencia de fosfatos: Puntos de interés ..	40
Tabla 8-2.	Análisis físicos y químicos aplicados a la muestra de estudio.....	41
Tabla 9-2.	Reactivo combinado: Proporciones de las disoluciones	43
Tabla 10-2.	Estándares empleados para la construcción de la curva de calibración	44
Tabla 11-2.	Determinación de la dureza del agua y concentración de Ca^{2+} : Reactivos	45
Tabla 12-2.	Parámetros experimentales constantes empleados en el ensayo.....	48
Tabla 13-2.	Concentraciones de fosfato inicial de las muestras consideradas, $C_i=mg/L$	48
Tabla 1-3.	Evaluación del cuerpo con mayor concentración de fosfatos	58
Tabla 2-3.	Resultados de los análisis aplicados a la muestra problema	58
Tabla 3-3.	Datos experimentales obtenidos en función de C_i	60
Tabla 4-3.	Parámetros característicos de los modelos teóricos de Freundlich y Langmuir ...	63
Tabla 5-3.	Tipo de isoterma en función del parámetro R_L	64
Tabla 6-3.	Concentración remanente de fosfatos vs. C_i e influencia iónica	68
Tabla 7-3.	Información del factor: Análisis ANOVA del magnesio.....	69
Tabla 8-3.	Análisis de la varianza constante para el magnesio	69
Tabla 9-3.	Información del factor: Análisis ANOVA del sodio	74
Tabla 10-3.	Análisis de la varianza constante para el sodio.....	74
Tabla 11-3.	Información del factor potasio	78
Tabla 12-3.	Análisis de la varianza constante para el potasio.....	79

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-1.	Variación de los parámetros físicos en la síntesis alotrópica del fósforo.....	10
Figura 2-1.	Estructura del ion (o grupo) fosfato	11
Figura 3-1.	Ciclo del fósforo en la naturaleza.....	12
Figura 4-1.	Eutrofización: Proceso y prototipo.....	15
Figura 5-1.	Mecanismo de adsorción.....	18
Figura 6-1.	Enfoques a seguir en la síntesis de nanoestructuras	21
Figura 7-1.	Coloración característica de los principales óxidos de hierro	22
Figura 8-1.	Liofilizador típico de laboratorio	23
Figura 9-1.	Diagrama de un espectrofotómetro IR por transformada de Fourier.....	24
Figura 10-1.	SEM: Esquema de su funcionamiento.....	25
Figura 1-2.	Cambios generados por la adición de reactivos durante el proceso de síntesis....	36
Figura 2-2.	NPM's suspendidas antes y después del proceso de purificación.....	36
Figura 3-2.	Preparación de la pastilla de analito para el análisis IR	38
Figura 5-2.	Instrumentación para el análisis AFM.....	39
Figura 6-2.	Reacción entre las muestras de fosfato con el reactivo combinado	44
Figura 7-2.	TV para la determinación de la concentración de Ca y la dureza de la muestra..	46
Figura 8-2.	Determinación de la concentración de cloruros por TV.....	46
Figura 1-3.	Campos magnéticos de las NPM's generados en: (a) aire, (b) solución acuosa. .	51

ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 1-1.	Mayores reservas de fosfatos a nivel mundial.....	14
Gráfico 1-2.	Esquema de la metodología del trabajo de investigación.....	34
Gráfico 2-2.	Técnicas instrumentales empleadas en la caracterización de las NPM's de Fe .	37
Gráfico 3-2.	Método del ácido ascórbico: Esquema del proceso de medición	43
Gráfico 4-2.	Esquema de la etapa final del trabajo de investigación	47
Gráfico 1-3.	Espectro IR de las nanopartículas magnéticas de hierro.....	52
Gráfico 2-3.	Tomas SEM con aumentos de: 30X, 100X, 750X y 10000X.....	53
Gráfico 3-3.	Análisis elemental químico (EDS) de la muestra de magnetita.....	53
Gráfico 4-3.	Imágenes de las NPM's de Fe obtenidas con el AFM.....	54
Gráfico 5-3.	Distribución de frecuencias: Tamaño de las NPM's de Fe.....	55
Gráfico 6-3.	Forma y tamaño de una nanopartícula magnética de Fe arbitraria	55
Gráfico 7-3.	Difractograma de la muestra sintetizada de NPM's de Fe.....	56
Gráfico 8-3.	Espectro de absorción de una disolución de 10 mg P/L	57
Gráfico 9-3.	Curva de calibración para la determinación de fosfatos	57
Gráfico 10-3.	Isoterma de adsorción obtenida a partir de los datos experimentales	60
Gráfico 11-3.	Eficiencia de adsorción de fosfatos sobre NPM's de Fe en función de C_i	61
Gráfico 12-3.	Representación $\log(Q_e)$ vs. $\log(C_e)$ y regresión lineal para Freundlich	62
Gráfico 13-3.	Representación C_e/Q_e vs. C_e y regresión lineal para Langmuir	62
Gráfico 14-3.	Isoterma experimental vs. modelos teóricos de Freundlich y Langmuir	63
Gráfico 15-3.	Parámetro RL en función de las concentraciones iniciales.....	64
Gráfico 16-3.	Variación de la capacidad adsorbente de las NPM's de Fe.....	65
Gráfico 17-3.	Eficiencia de la adsorción de fosfatos sobre NPM's de Fe en función del pH...	66
Gráfico 18-3.	Equilibrio de C_e en función del tiempo	67
Gráfico 19-3.	Eficiencia de la adsorción en función del tiempo de contacto.....	67
Gráfico 20-3.	Interacciones de los efectos de los factores magnesio (A) y fosfatos (B).....	69
Gráfico 21-3.	Efectos principales de los factores Mg^{2+} (A) y fosfatos (B) en C_e	70
Gráfico 22-3.	Supuesto de normalidad del factor magnesio	71
Gráfico 23-3.	Supuesto de homogeneidad de la varianza del factor magnesio.....	72
Gráfico 24-3.	Supuesto de independencia del factor magnesio	73
Gráfico 25-3.	Interacciones de los efectos de los factores Na^+ (A) y fosfatos (B).....	74
Gráfico 26-3.	Efectos principales de los factores sodio (A) y fosfatos (B) en C_e	75
Gráfico 27-3.	Supuesto de normalidad del factor sodio.....	76
Gráfico 28-3.	Supuesto de homogeneidad de varianzas del factor sodio.....	77
Gráfico 29-3.	Supuesto de independencia del factor sodio.....	78

Gráfico 30-3.	Interacciones de los efectos de los factores potasio (A) y fosfatos (B)	79
Gráfico 31-3.	Efectos principales de los factores potasio (A) y fosfatos (B) en Ce.....	80
Gráfico 32-3.	Supuesto de normalidad del factor potasio	81
Gráfico 33-3.	Supuesto de la homogeneidad de varianzas del factor potasio	82
Gráfico 34-3.	Supuesto de independencia del factor potasio	83
Gráfico 35-3.	<i>Q_e</i> de las NPM's de Fe en función de la influencia iónica externa.....	83

ÍNDICE DE ANEXOS

ANEXO A: PREPARACIÓN DE AGUA REGIA

ANEXO B: PROCESO DE LIOFILIZACIÓN

ANEXO C: MUESTREO, MANEJO Y CONSERVACIÓN DE LAS MUESTRAS

ANEXO D: REACTIVO COMBINADO: PREPARACIÓN DE LAS DISOLUCIONES

ANEXO E: PREPARACIÓN: ESTÁNDARES, SOLUCIONES MADRE Y PATRÓN DE P

ANEXO F: ANÁLISIS EDS DE LA MUESTRA DE Fe_3O_4

ANEXO G: MEDICIONES DE LAS NPM'S REALIZADAS CON AFM

ANEXO H: ANÁLISIS APLICADOS A LA MUESTRA PROBLEMA: CÁLCULOS

ANEXO I: PARÁMETROS DE LAS ISOTERMAS TEÓRICAS Y EXPERIMENTAL

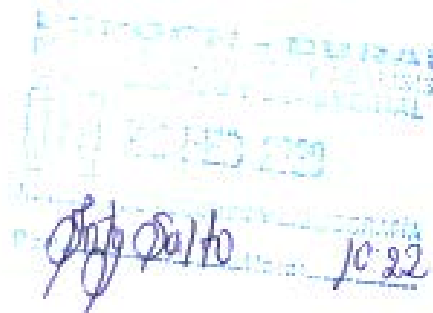
ANEXO J: EFICIENCIA EN LA ADSORCIÓN DE P VS. PH Y TIEMPO

ANEXO K: VARIACIÓN DE C_e DE FOSFATOS VS. CONCENTRACIONES IÓNICAS

RESUMEN

La adsorción de fosfatos presentes en cuerpos acuáticos eutrofizados, sobre nanopartículas magnéticas (NPMs) de hierro sintetizadas mediante el método de co-precipitación química, se investigó por medio de la comparación de su homóloga en un medio eutrófico idealizado, desarrollado en el laboratorio, empleando espectroscopía ultravioleta en el rango del ultravioleta y visible (UV-VIS). En este estudio, inicialmente se varió la concentración de fosfatos para determinar la capacidad adsorbente del nanomaterial. Después, con una concentración inicial de nanopartículas y de fosfatos de 2 y 5 mg/ml, respectivamente, se analizó la influencia del pH, tiempo de contacto e influencia iónica del magnesio, sodio y potasio. Los resultados derivados de las isothermas de adsorción mostraron que la máxima capacidad adsorbente obtenida es aproximadamente 0,483 mg P/ g NPMs en un medio idealizado de 1,7 mg P/L, con una eficiencia de 56,8%, mientras que, en concentraciones inferiores, correspondientes a medios eutróficos reales la eficiencia de adsorción alcanza un valor de hasta 95%. Por otro lado, la eficiencia en función del tiempo alcanza el 80% después de dos horas de contacto, mientras que, cuando se evalúa en función del pH, se obtienen resultados mayores al 90% en medios ácidos, 81% en un medio neutro y 76% en un medio básico. Adicionalmente, se observó que la presencia iónica en bajas concentraciones del magnesio, sodio y potasio influye positivamente en el incremento de la eficiencia de adsorción, hasta el 81,21%; 76,8% y 77,97%, correspondientemente. De forma que, considerando los resultados obtenidos se puede afirmar que las aplicaciones de biorremediación ambiental empleando nanopartículas magnéticas de hierro son factibles.

Palabras clave: <NANOTECNOLOGÍA>, <NANOPARTÍCULAS>, <ADSORCIÓN>, <BIORREMEDIACIÓN>, <FOSFATOS>, <EUTROFIZACIÓN>.



Handwritten signature and date in blue ink. The signature appears to be 'Jorge Salto' and the date is '10/22'.

ABSTRACT

The adsorption of the existent phosphates in eutrophicated water bodies, on iron magnetic nanoparticles (MNPs) synthesized by the chemical co-precipitation method, was investigated by comparing their counterpart in an idealized eutrophic medium, developed in the laboratory, using ultraviolet and visible (UV-VIS) spectroscopy. In this study, the concentration of phosphates was initially varied to determine the adsorbent capacity of the nanomaterial. Then, with an initial concentration of nanoparticles and phosphates of 2 and 5 mg/ml, respectively, the influence of pH, contact time and ionic influence of magnesium, sodium, and potassium were analyzed. The results derived from the adsorption isotherms showed that the maximum adsorbent capacity obtained is approximately 0,483 mg P/g MNPs in an idealized medium of 1,7 mg P/L, with an efficiency of 56.8%, while in lower concentrations, corresponding to real eutrophic media, the efficiency of adsorption reaches a value of up to 95%. On the other hand, the efficiency as a function of time reaches 80% after two hours of contact while, when evaluated as a function of pH, results of over 90% are obtained in acidic media, 81% in a neutral medium and 76% in a basic medium. Additionally, it was observed that the ionic presence in low concentrations of magnesium, sodium, and potassium positively influences the increase in adsorption efficiency, up to 81,21 %; 76,8 % and 77,97 %, respectively. Therefore, considering the results obtained, it can be stated that environmental bioremediation applications using magnetic iron nanoparticles are feasible.

Keywords: <NANOTECHNOLOGY>, <NANOPARTICLES>, <ADSORPTION>
<BIOREMEDIATION>, <PHOSPHATES>, <EUTROPHICATION>.



INTRODUCCIÓN

En un mundo que cada día enfrenta los efectos del impacto generado por el uso desmedido de sus recursos naturales, se requieren nuevas medidas de acción que atenúen dichos efectos. Un ejemplo preciso, es la escasez de los elementos que conforman la secuencia NPK (nitrógeno, fósforo y potasio), que además son el grupo de elementos precursores de actividad biológica más utilizados en la producción vegetal en general, y, por ende, son más escasos, especialmente el fósforo.

Además de su importante rol en el desarrollo de la vida; el fósforo, es irremplazable y no sintetizable, por lo que no resulta sorprendente que sus reservas sean finitas. A pesar de eso, sus yacimientos son sobreexplotados para obtener precursores, generalmente empleados en la síntesis de fertilizantes, los cuales son incorrectamente aplicados sobre los cultivos. Así pues, los nutrientes se filtran por el suelo y son arrastrados hacia cuerpos acuáticos, desequilibrando los ecosistemas como consecuencia de esta sobrefertilización involuntaria.

Dicho desequilibrio, también conocido como eutrofización, se caracteriza por el crecimiento descontrolado de algas que, durante su crecimiento y descomposición, consumen grandes cantidades de oxígeno disuelto y aportan materia orgánica, que tiende a acumularse en el fondo del cuerpo acuático afectado, ocasionando así la pérdida de su calidad y a largo plazo su desaparición, junto a la vida que albergaba.

Por ello, la extracción del fósforo, presente en los cuerpos acuáticos como ion fosfato, supone una reducción considerable del estímulo que su presencia constituye en los procesos de eutrofización. Favorablemente, la nanotecnología representa un área de investigación relativamente nueva con numerosas aplicaciones; de forma que, nanomateriales como las nanopartículas se han aplicado con éxito en el campo de la biorremediación ambiental, debido a su versatilidad, bajo costo y fácil manipulación a través de un campo magnético externo, así como su potencial reutilización.

De este modo, la exploración del presente proyecto se centra en la adsorción de los iones fosfato sobre nanopartículas magnéticas (NPM's) de hierro, como respuesta a la problemática social y ambiental que representa su escasez e inadecuada distribución. Consecuentemente, en el transcurso de la indagación se ejecutaron diversos tratamientos a las muestras de agua recolectadas, además del proceso de síntesis de NPM's, con la finalidad de establecer cuantitativamente la influencia de los factores considerados en el proyecto, estructurándose como se detalla a continuación.

En el Capítulo I, se desarrolla el marco teórico y conceptual, con la finalidad de sustentar teóricamente el objeto de estudio, lo que implica analizar y explicar las teorías, fundamentos y descripción de mecanismos considerados oportunos para comprender a cabalidad el estudio.

En el Capítulo II, se describe la metodología empleada en la investigación; es decir, los procedimientos ejecutados, el diseño y tipo de investigación, así como los instrumentos utilizados para la recolección, validez y confiabilidad de los datos.

El Capítulo III, detalla los resultados obtenidos a lo largo de la investigación con su respectivo análisis, los cuales nos permiten establecer las conclusiones y recomendaciones referentes al presente trabajo de titulación.

Identificación problemática

“El contenido de fósforo de nuestra tierra, después de años de cultivo, ha disminuido considerablemente y necesita reponerse. La necesidad de un mayor uso y la conservación de nuestros suministros para generaciones futuras es, por tanto, un asunto de gran preocupación pública” fueron las palabras empleadas, por el entonces presidente de los Estados Unidos, Franklin D. Roosevelt, en 1938 mientras advertía a los miembros del Congreso sobre el papel crucial del elemento, y sugería el desarrollo de una política para protegerlo (Lougheed, 2011, p. 448-455, p. 449).

En la actualidad, la mayoría de sectores agrícolas alrededor del mundo dependen de fertilizantes derivados de minerales inorgánicos, especialmente fósforo, debido a su potencial para mejorar constantemente los cultivos en suelos carentes de nutrientes, como los tropicales y explotados en exceso. Con la finalidad de abastecer la demanda de fertilizantes fosfatados se explotan grandes cantidades de roca fosfórica, cuya industria abarca cerca del 90% de su extracción. Sin embargo, los yacimientos de buena calidad son escasos y finitos.

En primera instancia, el agotamiento de las reservas de rocas fosfatadas parece ser un problema fácilmente solucionable, con la sustitución del precursor en la síntesis de fertilizantes. Sin embargo, esto no es viable ya que la presencia del elemento en los fertilizantes se justifica por su importancia en el desarrollo de la actividad biológica. En adición, su movilización en las cadenas tróficas depende exclusivamente de los seres vivos, y su uso desmedido ocasiona que su ciclo en la naturaleza no se complete, ya sea por su usufructo o por la forma en que se deposita después, como desecho en cuerpos de agua y vertederos, principalmente (Arasa Gisbert, 2016).

Consecuentemente, dichas contribuciones favorecen la aparición de procesos eutróficos, los cuales se relacionan con la descompensación de la relación nitrógeno-fósforo y el crecimiento desmedido de vegetación en el cuerpo afectado, desencadenando; alteraciones en el ecosistema, reducción de la calidad del agua, así como la eliminación de su capacidad biológica y de su conservación en general.

Desde el contexto político, la situación no es muy alentadora ya que múltiples estudios coinciden en que el 90% de las reservas mundiales de fósforo, se distribuyen entre países con discrepancias gubernamentales constantes (Marruecos, China, Argelia, Siria, Sudáfrica, Jordania y Estados Unidos). Así mismo que, para el año 2050 será ineludible duplicar el uso de fertilizantes, en miras de cubrir la demanda de alimentos de un planeta con una población prevista de 9000 millones de habitantes. No obstante, ya se habrá consumido la mitad de las reservas para ese entonces.

Además, se advierte el agotamiento de las fuentes existentes en un rango no mayor a cien años, de seguir con el ritmo actual de explotación. De este modo, la consecuencia directa de la escasez del fósforo y su creciente demanda, es el aumento de su precio, tal como sucedió entre 2007 y 2008, periodo en el que se triplicó el costo respecto al que mantuvo durante 2005, alcanzando así un valor hasta nueve veces mayor del que tenía en los años setenta (Carpenter y Bennett, 2011 ; Sattari et al., 2016).

Sobre esta base, cada país enfrenta en la actualidad el reto de combatir el dilema expuesto, en miras de garantizar el suministro y disponibilidad de fósforo para generaciones futuras, siendo conscientes de que las diferentes formas de alterar un ecosistema desencadenan problemas ambientales y secuelas irreversibles. Como es el caso de Ecuador, posicionado en el puesto 56 de un ranking aplicado en 122 naciones que midió la calidad del agua, concordando así con datos de instituciones públicas y privadas, que afirman que aproximadamente el 70% de las fuentes hídricas presentan condiciones críticas de eutrofización (Romero Hurtado, 2018).

Antecedentes

A lo largo de todo el mundo, se han desarrollado métodos que buscan recuperar el fósforo depositado en cuerpos acuáticos, atendiendo el propósito de su reutilización, a medida que se reduce el estímulo que su presencia representa para los procesos de eutrofización. Así pues, la mayoría de los autores coinciden en la combinación simultánea de métodos fisicoquímicos y físicomecánicos adecuados, para optimizar resultados (Wang y Wang, 2009, p. 1445-1451 ; Ngatia y Taylor, 2019).

Entre los métodos más empleados para la remoción de iones fosfato de los sistemas acuáticos destacan: la ósmosis inversa, precipitación química, intercambio iónico, tratamientos biológicos y floculación con aluminio, calcio y hierro (Al, Ca y Fe). Efectivamente, en países como Dinamarca, Alemania, Suecia y Canadá se utilizan sales de dichos elementos, para disminuir la carga interna de P en cuerpos contaminados, de los que se desconoce el estado previo a la perturbación (Funes, 2018 ; Villarino Romón, 2015, p. 22).

Sin embargo, los métodos citados también destacan por los inconvenientes que involucra su utilización, tales como: inestabilidad, sofisticados procesos de operación y contaminación secundaria. Por ello, la adsorción se ha abierto camino como una técnica prometedora, gracias a la flexibilidad y relación coste-efectividad que supone su diseño, además de su simplicidad y fácil manipulación (Zhang et al., 2012, p. 160-167).

Los estudios publicados hasta el presente, han reportado que la mayor dificultad es encontrar un adsorbente eficiente; debido a lo cual, residuos o subproductos, así como materiales asequibles y con fácil disponibilidad, tales como zeolitas, cenizas volantes, ciertos tipo de arenas, cáscara de productos orgánicos, óxidos activados de Al, lodos dopados con hidróxidos metálicos, como el hierro, han sido extensa y metódicamente estudiados (Yan et al., 2010, p. 244-250).

Sin embargo, su aplicación demanda largos periodos de tiempo y grandes cantidades de adsorbente, por lo que se continúa explorando el desarrollo de nuevos materiales y mejorando la eficiencia de los ya existentes. Por esta razón, es notable el enfoque que han tomado investigaciones posteriores hacia el área de la nanotecnología, en miras de optimizar los resultados positivos obtenidos con sales y óxidos en los métodos iniciales

Originalmente, los aportes preliminares fueron realizados a través de simulaciones a escala de laboratorio, como ocurrió en Tailandia, en el cual se determinó la adsorción de fósforo sobre NPM's de Fe, utilizando una solución de fosfato simulada, con una eficiencia del 90% después de dos horas como tiempo de contacto (Le y Sreearunothai, 2015, p. 144-148). Más adelante, López (2013, p. 17) desarrolló el procedimiento para remover arsénico en lugar de fosfatos, y utilizó muestras reales, reportando que las NPM's de óxidos de Fe resultaron ser muy eficientes, gracias a la afinidad química existente entre adsorbato y el adsorbente, incluso en ambientes con niveles variantes de pH, sin necesidad de emplear catalizadores.

Mientras tanto, en Francia se realizaron comparaciones de la capacidad adsorbente entre las NPM's de Fe, específicamente magnetita y goethita, obtenidas a partir de precursores distintos. Contrariamente, a los procedimientos anteriores, se utilizó ácido ortofosfórico como fuente de fosfatos. Además, se determinó que la adsorción entre ellas, no tiene diferencias significativas y que la magnetita no sufre alteraciones estructurales ni magnéticas (Daou et al., 2007, p. 4494-4505)

Por otra parte, Merino-Martos y sus colaboradores (2011, p. 2068-2074) realizaron en España un serie de investigaciones relevantes, respecto a la adsorción de fosfatos, después de determinar cuantitativamente la eficacia del uso de NPM's de magnetita frente a las de partículas ferrosas, evidenciando así, las interferencias presentadas cuando la solución contiene más de un soluto, además de su relación con el proceso de adsorción, ya sea disminuyendo o aumentando su eficacia. Posteriormente, identificarían las interferencias ocasionadas por los principales aniones disueltos en las muestras de agua, cuando son analizados individualmente (Merino-Martos et al., 2015, p. 17-28).

Recientemente en Ecuador, Toala Cadena (2018, p. 62) formalizó un estudio sobre la inactivación de fósforo, aplicando diferentes concentraciones de una solución de NPM's. Para ello, consideró dos tiempos de interacción entre el adsorbato y el adsorbente, obteniendo resultados más favorables para el mayor tiempo. Sin embargo, no se expone de manera concluyente la capacidad máxima de adsorción en dichas condiciones, por lo que no se puede determinar si el sistema alcanza el equilibrio en un punto dado de la interacción, o si se produce una saturación del área superficial del adsorbente.

Planteamiento y formulación del problema

Con base en la problemática previamente mencionada, se puede recalcar que su exploración dentro del presente trabajo surge del interés de remover el fósforo, para su potencial reciclaje y reinsertión en el medio ambiente, como medida frente a su no renovabilidad, en miras de preservar las reservas existentes, mientras se evita que su incorrecto depósito eutrofice los principales cuerpos de agua.

La revisión literaria señala que, una condición necesaria para alcanzar dicha finalidad es la utilización de un material que logre separar el fosfato presente en solución, para potenciales tratamientos posteriores. Favorablemente, las investigaciones han demostrado que las NPM's de Fe poseen dichas características, además del efecto independiente que tienen los iones presentes en la solución, sobre la adsorción.

Por ello, se plantea cooperar teóricamente al conocimiento de la influencia iónica independiente en la adsorción de fosfatos, a través del análisis de los iones que le otorgan dureza al agua (Mg^{2+} y Na^+) además del ion K^+ , un elemento precursor de actividad biológica utilizado en la industria de los fertilizantes, similar al P. De forma que, la pregunta clave en este estudio es de qué manera dicha presencia en solución afectará la adsorción de fosfatos sobre NPM's de Fe.

Justificación del problema

Desde el contexto científico global, se ha venido trabajando arduamente en el desarrollo y mejoramiento de procedimientos de depuración y recolección de contaminantes, cada vez más eficaces y menos agresivos con el medio ambiente, que además permiten la aplicación de conocimientos, métodos y técnicas multidisciplinarias, como es el caso de la nanotecnología y de los nanomateriales, específicamente.

Al mismo tiempo, en Ecuador se han realizado varios estudios referentes a la síntesis de nanomateriales y su aplicación en la remoción de colorantes en agua, recuperación de hidrocarburos, remoción de hemoglobina por adsorción e inactivación de fósforo en cuerpos acuáticos, entre otras finalidades. Por lo que es oportuno extender su utilidad, en cuanto a bioremediación ambiental se refiere, en miras de recuperar las concentraciones de fósforo almacenadas en ecosistemas acuáticos.

Así pues, el estudio de la influencia iónica (Mg^{2+} , Na^+ , K^+) en la adsorción de fosfatos sobre NPM's de Fe, nos permitirá establecer en qué sentido la presencia de dichos iones, relacionados directamente con la dureza del agua, modifican la capacidad máxima de adsorción de las NPM's, fortaleciendo así el conocimiento teórico con el que se cuenta en la actualidad, más aún, cuando la provincia de Chimborazo presenta una dureza promedio del agua de 336,86 mg/L, mientras que el valor superior del rango de dureza es 300 mg/L (Logroño, Bautista y Prato, 2019).

Adicionalmente, los datos presentados durante la última rendición de cuentas del Plan de Desarrollo y Ordenamiento Territorial de la provincia, mencionó planes de bioremediación que involucraron procesos mecánicos de depuración, sin profundizar en los problemas de fondo, que también necesitan vigilancia, y en efecto, son el eje principal de contaminación y detrimento de la calidad ambiental, así como el de la vida de los habitantes de zonas aledañas afectadas (2015).

Desde la perspectiva legal, el presente trabajo de investigación se respalda sobre la base de los instrumentos jurídicos concertados en la Legislación Ambiental vigente en el país, específicamente, el Objetivo III, del Eje 1: Derechos para todos durante toda la vida, del Plan Nacional "Toda una Vida" (2014, p. 1-148, p. 64-69), que propone "garantizar los derechos de la naturaleza para las actuales y futuras generaciones", tal como lo expone la Sección Segunda y Tercera, del Capítulo II, referente al respeto de la existencia, mantenimiento y restauración en casos de degradación y contaminación de la biodiversidad y recursos naturales, incorporado en el Título VII de la Constitución de la República del Ecuador (2008, p. 177-182).

En virtud de las premisas mencionadas, además del enfoque técnico que involucra talento humano idóneo, recursos económicos solventados por el autor, además de laboratorios y equipos con los que cuenta la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, y el precedente que constituye para futuros proyectos relacionados con la protección y recuperación de recursos, específicamente fosfatos, se puede consumir la factibilidad del presente trabajo de investigación.

OBJETIVOS

Objetivo general

- Determinar el efecto de cationes (Mg^+ , Na^+ , K^+) y cuantificar su eficiencia en la adsorción de fósforo con la aplicación de nanopartículas magnéticas en aguas eutróficas.

Objetivos específicos

- Sintetizar y caracterizar nanopartículas magnéticas de hierro.
- Caracterizar físico y químicamente las distintas muestras de agua.
- Determinar la incidencia de los cationes Mg^+ , Na^+ , K^+ , en la remoción de fósforo con la aplicación de nanopartículas magnéticas.

CAPÍTULO I

1. MARCO TEÓRICO


1.1. Fósforo

El fósforo (P) es un elemento no metálico con número atómico 15 y peso molecular 30,97g/mol, cuyo papel en el desarrollo de la vida, es esencial. Se caracteriza por su participación en innumerables reacciones químicas, las cuales van desde la composición de células biológicas hasta la de algunos minerales adheridos a rocas, denominadas fosfatadas o fosfáticas debido a la presencia de este elemento en su estructura (Villarino Romón, 2015).

Por otro lado, la alotropía es una peculiaridad distintiva de muchos elementos, como el P, la cual les permite presentarse con estructuras químicas y propiedades físicas diferentes, mientras se encuentran en el mismo estado de agregación (generalmente sólido). Como caso típico tenemos al oxígeno molecular (O_2) y ozono (O_3), así como el grafito y diamante, los cuales a pesar de estar conformados por átomos de oxígeno y carbono, difieren en sus estructuras y propiedades mientras comparten el mismo estado (gaseoso y sólido, respectivamente) (Zhu y Tománek, 2014).

Así pues, definir las propiedades del fósforo sólido resulta complicado; ya que se han reportado la existencia de hasta once formas alotrópicas diferentes, de las cuales en la Tabla 1-1 se exponen las más renombradas y mejor caracterizadas.

Tabla 1-1. Formas alotrópicas del fósforo

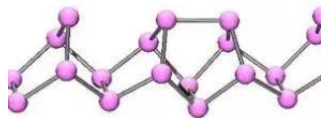
ALÓTROPO	PROPIEDADES
 <p>Fósforo blanco</p>	<ul style="list-style-type: none">• De aspecto ceroso, conocido también como P amarillo por su cambio de coloración frente a la exposición a la luz. En adición, emite una luz verde mientras se oxida en la oscuridad.• Reactivo, pirofórico (puede inflamarse espontáneamente en el aire) y tóxico; causando daños severos por ingestión o inhalación.• Debido a su volatilidad en aire y su insolubilidad en agua, se almacena en este solvente.• Por sus peligrosas propiedades ha sido ampliamente empleado en la• creación de bombas de P, pantallas de humo y ataques bélicos.

Fósforo rojo



- Es el resultado final de la exposición gradual del P blanco a altas temperaturas (280°C) y luz, logrando así su cristalización.
- De menor reactividad y mayor estabilidad-solubilidad que el P blanco, y contrariamente a éste no es tóxico. Se incendia a 300°C.
- Es empleado como agente reductor en reacciones químicas y precursor de compuestos fosfatados como: tricloruros de fósforo, pentacloruro de fósforo y fosfina (gas tóxico).
- Considerado el alótropo intermedio entre el P blanco y violeta.

Fósforo violeta



- Se genera cuando se calienta P rojo a 530°C, en un tubo completamente sellado.
- Se cristaliza en presencia de un congelamiento lento. Se sublima cuando se calienta en presencia de un gas inerte (N, CO₂) y el vapor se condensa como P blanco, pero si es calentado al vacío se condensa cristales de P violeta con estructura romboedral.

Fósforo negro



- Termodinámicamente hablando es la forma menos reactiva del P (temperatura, ambiente y presión).
- Se obtiene por calentamiento de P blanco a presiones altas (12000atm) y en condiciones ambientales: con una sal metálica como catalizador.
- Sus propiedades y estructura son similares a las del grafito incluyendo la capacidad de deslaminarse, dando lugar al fosforeno: un material con estructura y propiedades parecidas a las del grafeno.

Fuente: (Zhu y Tománek, 2014),

Realizado por: (Velásquez Alejandro, 2020)

A partir de la Tabla 1-1 se puede deducir que los alótropos superiores derivan del fósforo blanco, el cual no se encuentra como tal en la naturaleza, y debido a su reactividad se sintetiza por diversos métodos, industriales mayoritariamente, empleando sales de fosfato como precursores. Luego, con la variación de parámetros físicos, puede ser empleado en la síntesis de sus demás versiones alotrópicas, como se resume en la Figura 1-1 (European Chemicals Agency, 2019).

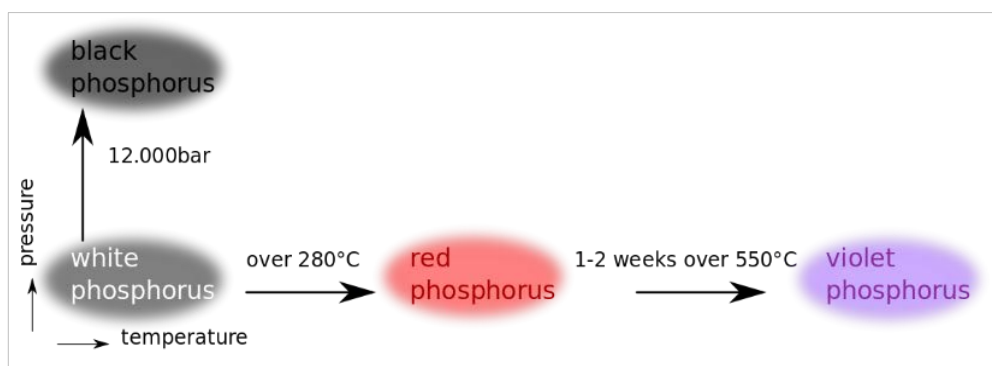


Figura 1-1. Variación de los parámetros físicos en la síntesis alotrópica del fósforo

Realizado por: (Zhu y Tománek, 2014)

1.1.1. Obtención y tipos de fosfatos

Las sales de fosfato son la forma más común de encontrar P en la naturaleza, debido a su escasez y baja solubilidad. Se denominan así porque comparten la presencia del anión fosfato (PO_4)³⁻ en su estructura, expuesta en la Figura 2-1. Se concentran en rocas fosfáticas (guano, magnetita, apatita, fosforita, etc.) y su disponibilidad varía en función de la intensidad de los procesos erosivos o hidrogeológicos. Es decir, la descomposición gradual de estas rocas libera los iones al suelo y a corrientes hídricas superficiales e internas, mientras que en zonas de actividad volcánica son depositados por las cenizas (Villarino Romón, 2015).

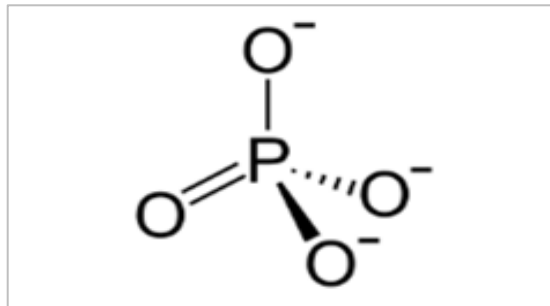


Figura 2-1. Estructura del ion (o grupo) fosfato

Realizado por: (Velásquez Alejandro, 2020)

De forma alterna, dichas sales pueden obtenerse a través de procesos químicos, partiendo del tratamiento de las rocas fosfatadas, generalmente apatito, con ácido sulfúrico; para obtener ácido fosfórico (H_3PO_4), el cual es posteriormente neutralizado con la ayuda de una base, como: hidróxido de sodio (KOH) o hidróxido de potasio (NaOH) (Dionisio et al., 2018, p. 180125). Por esta razón, los fosfatos también son denominados como sales o ésteres del ácido fosfórico.

Además, es intrínsecamente fundamental en la agricultura y la vida en general, debido a su rol en las cadenas alimenticias, trasladándose de un organismo a otro. Sobre la superficie terrestre, factores como: el tipo de suelo, pH, tipo de vegetación, actividad microbiana y flujo de fertilizantes, influyen directamente en la distribución de los tipos de P existentes, cuyas transformaciones se encuentran estrechamente relacionadas, como se indica en la Tabla 2-1 (Beltrán Pineda, 2015a, p. 101, p. 2).

Tabla 2-1. Fosfato orgánico e inorgánico: Generalidades

Fosfato inorgánico	Fosfato orgánico
<ul style="list-style-type: none">Mineral fosfatado de varios elementos: Ca, Fe, Al, etc. Además, se encuentra en forma iónica libre en solución, con baja solubilidad.	<ul style="list-style-type: none">Se denomina fósforo reactivo, ya que reacciona directamente con las sustancias empleadas para su detección por métodos colorimétricos.

<ul style="list-style-type: none"> • Consiste en la mezcla de iones primarios y secundarios de fosfatos. • Cumple un rol esencial en la industria, en procesos como la panificación, procesamiento de carnes, así como en la fabricación de detergentes y fertilizantes. • Por lo general, sus moléculas son de gran tamaño, ya que se forman a partir de una cadena larga de ácido fosfórico, por lo que todos no son absorbidos por las plantas, quedando como residuo en las aguas superficiales. 	<ul style="list-style-type: none"> • Se encuentra presente en la materia orgánica, como consecuencia de la degradación microbiana de restos animales y vegetales. • Los organismos heterótrofos, ingieren las cantidades necesarias a través de la dieta diaria, ya que; muchas de estas sustancias son imprescindibles para el desarrollo de la vida, debido a su participación en procesos y reacciones biológicas
---	--

Fuente: (Beltrán Pineda, 2015b, p. 101 ; Tomassi, 2002, p. 1-3 ; Williams, 2002)

Realizado por: (Velásquez Alejandro, 2020)

1.1.2. Ciclo del fósforo

La movilización del fósforo dentro de los ecosistemas corresponden a un ciclo biogeoquímico sedimentario, lo cual hace referencia al movimiento del elemento a través del suelo, agua y los organismos (litosfera, hidrosfera y biosfera, respectivamente) una y otra vez, mediados por un cambio químico, como se expone en la Figura 3-1. A diferencia de otros ciclos, como el del agua o del nitrógeno, no involucra una fase gaseosa que facilite su distribución en el ambiente, por lo que depende exclusivamente de los seres vivos para su transporte (Maza, 2016).

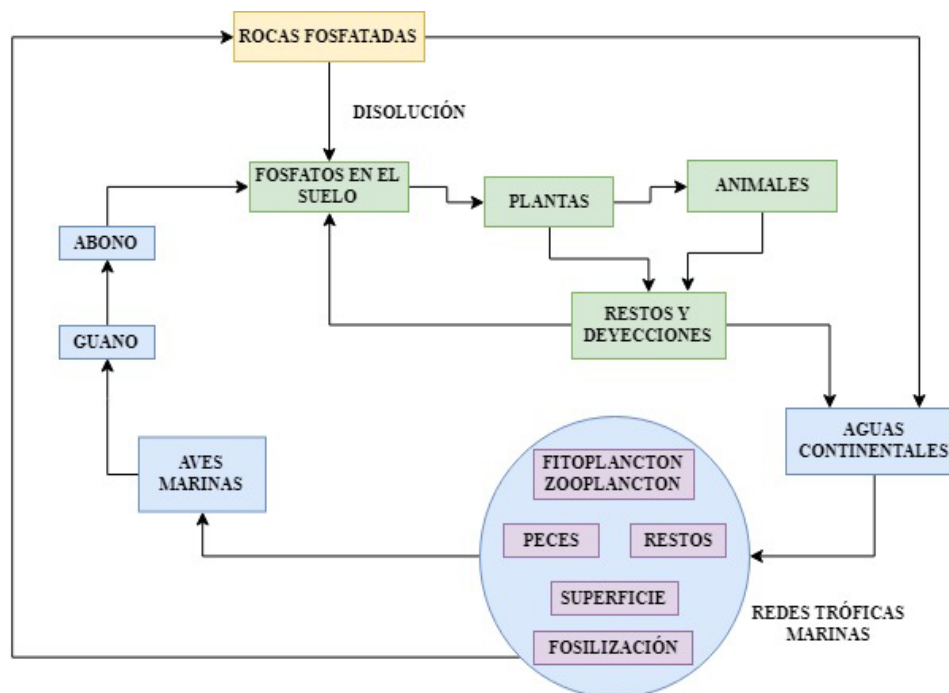


Figura 3-1. Ciclo del fósforo en la naturaleza

Realizado por: (Velásquez Alejandro, 2020)

Por decirlo de cierta forma, el ciclo del P comienza con el movimiento de las placas tectónicas, actividad volcánica y desastres naturales (terremotos) que ocasionan el surgimiento de sedimentos y piedras enterradas a la superficie terrestre. Luego, la exposición al agua o viento generan la erosión de estas rocas, liberando así fosfatos al ambiente, los cuales se distribuyen en el suelo y agua, para su posterior asimilación (Rogers y Mosk, 2006, p. 239).

Cuando las sales no son aprovechadas en el medio que fueron depositadas, las corrientes hídricas las arrastran hacia el mar o lagos, donde fertilizarán el agua y permitirán el crecimiento de algas que alimenten al resto de la cadena alimenticia. Por otro lado, después de pasar a través de varios sistemas biológicos (seres humanos, animales, plantas) vía cadena alimenticia, y ser incorporado a sus moléculas biológicas, promoviendo su crecimiento y desarrollo, son eventualmente reincorporadas al suelo o medios acuáticos, en el caso de la cadena trófica marina, donde se sedimentan, regresando así a la parte geológica del ciclo (Rogers y Mosk, 2006, p. 239 ; Maza, 2016).

1.1.3. Abundancia, explotación y desplazamientos antropogénicos

Inicialmente, cuando el P fue aislado sus principales usos correspondían a debatibles aplicaciones médicas. Después, cuando sus métodos de producción se ampliaron, así como la síntesis de las formas elementales de P, sus aplicaciones incluían: la fabricación en masa de cerillas de fósforo, o de bombas de fósforo, como las arrojadas sobre Hamburgo durante la Segunda Guerra Mundial, convirtiéndose en un elemento habitual de guerra (Ashley, Cordell y Mavinic, 2011, p. 737-746).

Sin embargo, no fue hasta que los fosfatos fueron declarados por Liebig como nutriente limitante en el desarrollo de las plantas, que el uso del P dio un cambio radical. Como consecuencia, junto al N y el K, se convirtió en uno de los principales componentes de los fertilizantes, por lo que su extracción aumentó hasta seis veces durante la segunda mitad del siglo XX (Cordell, 2010). En adición, la disponibilidad de rocas fosfóricas (ígneas o superficiales) precursoras es cada vez más limitada debido a la creciente insuficiencia de sus fuentes naturales, elevada retención de fosfatos por parte del suelo, la falta de reposición natural y su baja movilidad comparada con la de otros nutrientes, lo que empeora el panorama a futuro de la disponibilidad de este elemento (Rubio, 2002).

Así pues, la escasez de las reservas de P y su concentración geográfica derivan en el control del mercado sobre unos cuantos países, como ocurre con el petróleo, siendo Marruecos el primer exportador mundial, seguido por China, Argelia, Siria y Sudáfrica, los cuales representan el 90% de las reservas mundiales estimadas, como se puede apreciar en el Gráfico 1-1. Sin embargo para el crudo existen sustitutos, mientras que para el fósforo no (Fernández, 2014, p. 3).

Como se mencionó previamente, el P es un elemento químico esencial en la Tierra cuyo rol es fundamental en el desarrollo de todos los seres vivos, sin embargo es escaso y no es sintetizable, por lo que su conservación es imperante, ya que de acuerdo a algunas estimaciones dentro de 16 años la demanda superará su oferta y en circunstancias extremas podría acabarse este siglo; como resultado de la dependencia a los fertilizantes fosfatados que presentan la mayoría de las explotaciones agrícolas en el mundo (Fernández, 2014, p. 3).

Con la finalidad de abastecer la demanda de fertilizantes; grandes cantidades de minerales fosfóricos son extraídos, procesados, y usados indiscriminadamente a lo largo y ancho del planeta, incluso en suelos con extensas reservas de P, intensificando así su flujo en la biósfera. Debido a la naturaleza del elemento y al depender exclusivamente de los seres vivos para su transporte, su acumulación como desecho y la imposibilidad de que el ciclo del fósforo sea cerrado, solo incrementan (Smil, 2002, p. 536-542 ; Smith, Tilman y Nekola, 1998, p. 179-196).

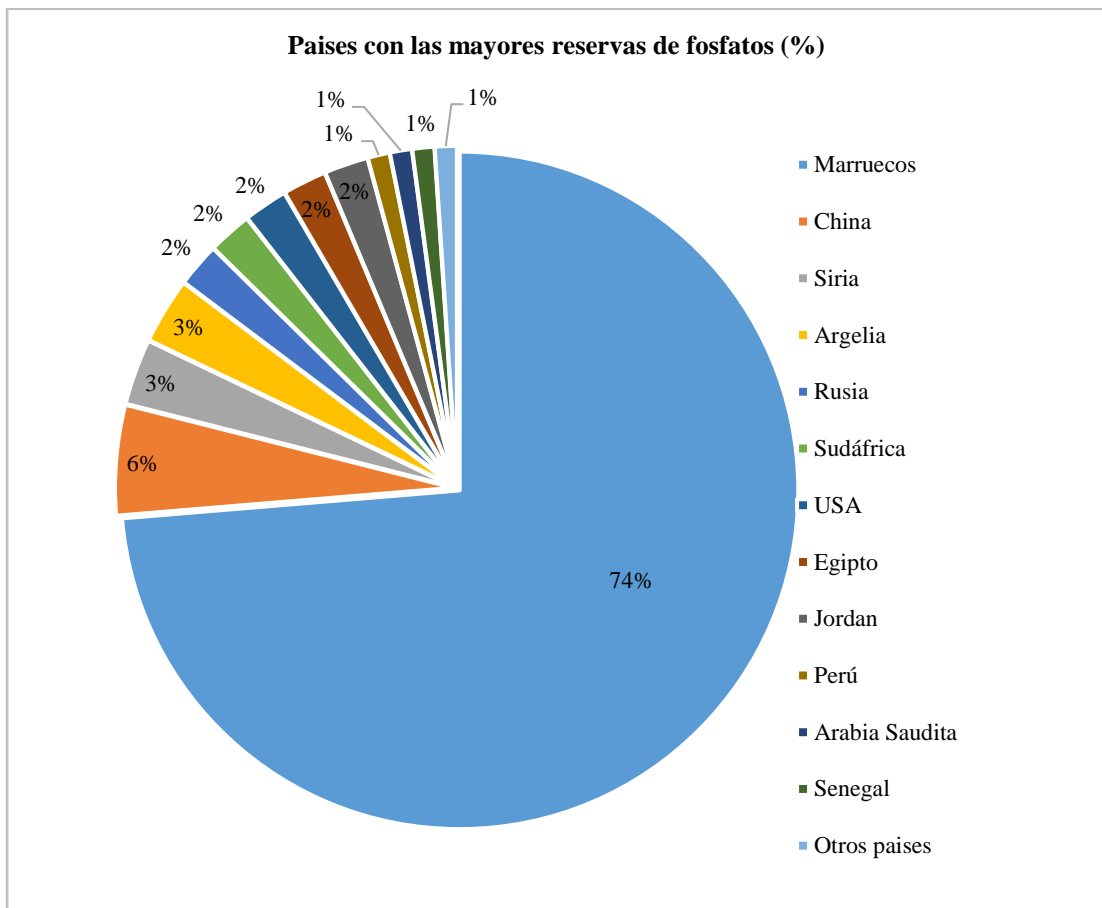


Gráfico 1-1. Mayores reservas de fosfatos a nivel mundial

Fuente: (Fundación Hogar del Empleado (Madrid y ICARIA (Organization), 1995)

Realizado por: (Velásquez Alejandro, 2020)

Como dato curioso, la progresiva escasez, la monopolización y demanda de este recurso causaron un incremento del 800% en su precio, solamente entre 2006 y 2008. Los resultados inmediatos a esta realidad serían el alza de los precios de fertilizantes basados en fosfatos lo que comprometería el costo y producción de la producción alimentaria para una población que aumenta vertiginosamente, entre otros problemas de dimensiones mundiales (Cordell, 2010).

En resumen, los principales efectos negativos del uso del fósforo, están asociados a la redistribución de dicho elemento en los ecosistemas, cuyo exceso puede producir efectos en el ambiente, como; alteraciones en los ciclos del carbono, nitrógeno y azufre, además de limitar la bioproduktividad en general (Smith, Tilman y Nekola, 1998, p. 179-196).

1.2. Problemas ambientales relacionados: Eutrofia

La incorporación de nutrientes a los cuerpos de agua genera significativas consecuencias en su control, tratamiento y gestión, ya que favorece al proceso de eutrofización; definido como la proliferación desmedida de algas en la superficie de un cuerpo acuático, a raíz del aporte excesivo de elementos precursores en el desarrollo de la vegetación, como fósforo o nitrógeno. Así, se obstruye el paso de la luz, de manera que las algas ubicadas en las profundidades no puedan realizar la fotosíntesis, y con ello el agua acaba perdiendo su disponibilidad de oxígeno y por ende, el desarrollo de la vida en ella como se observa en la Figura 4-1 (Yan et al., 2016, p. 1237-1246).

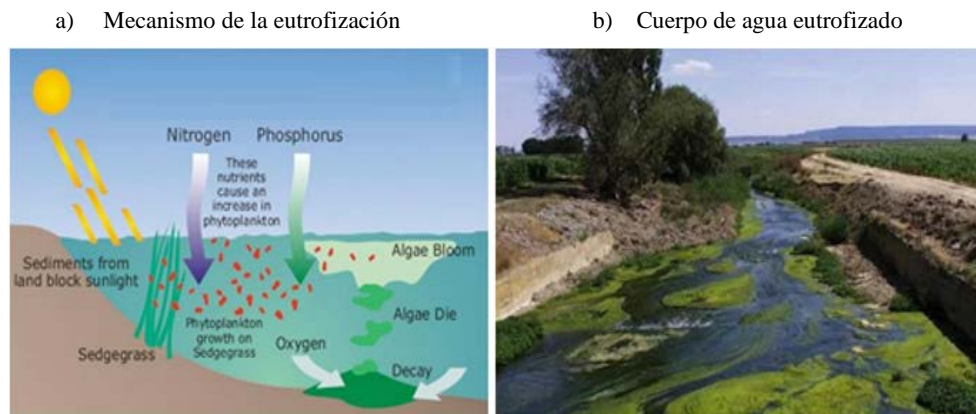


Figura 4-1. Eutrofización: Proceso y prototipo

Realizado por: (Velásquez Alejandro, 2020)

1.2.1. Causas y consecuencias de la eutrofización

La eutrofización ocurre de forma natural, ocupando para ello; grandes periodos de tiempo en efectuarse. Sin embargo, debido a las consecuencias descritas en la Tabla 3-1, las causas de la eutrofización de carácter antropológico, son aquellas que deben ser foco de interés.

Tabla 3-1. Causas y consecuencias de la eutrofización

CAUSAS	CONSECUENCIAS
<ul style="list-style-type: none"> • Fertilizantes (fosfatados y nitrogenados) empleados en la agricultura que terminan filtrándose y contaminando: ríos, lagos, lagunas y aguas subterráneas. • Deyecciones humanas y animales ricas en nutrientes, las cuales de no ser gestionadas adecuadamente pueden contaminar aguas cercanas. • Residuos urbanos ricos en fosfatos, como detergentes, que terminan en los desagües de aguas servidas que generalmente contaminan ríos. • Contaminación atmosférica y los residuos de la actividad forestal que se depositan en los cuerpos de agua. Así como, los productos residuales derivados de la actividad industrial 	<ul style="list-style-type: none"> • Crecimiento desmedido de plantas, que crecen y se pudren consumiendo gran cantidad de oxígeno disuelto, aportando materia orgánica (fangos) en su lugar. • Disminución de la calidad del agua, las cuales adquieren un olor desagradable, lo que puede generar pérdidas económicas (turismo), problemas respiratorios y sanitarios a las personas en sus alrededores. • Disminución de la producción piscícola de una región, o en condiciones extremas que el cauce deje de ser navegable. • Las condiciones del lugar contaminado dan lugar al crecimiento de bacterias que generan toxinas para especies (pájaros y mamíferos) que no se ven afectadas directamente por la falta de oxígeno de las aguas.

Fuente: (Sewervac Ibérica, 2018 ; Borrás, 2018)

Realizado por: (Velásquez Alejandro, 2020)

Los ecosistemas acuáticos se componen por una amplia gama de hábitats. Por un lado, tenemos al medio marino; caracterizado por su estabilidad y albergar un gran número de especies, a pesar de sus variaciones lumínicas, térmicas y salínicas. Por otro lado, el medio dulceacuícola, clasificado en la Tabla 4-1 y que, de forma general, se ve más afectado por los procesos de eutrofización (Rodiles, González y González, 2013, p. 2-7).

Tabla 4-1. Principales ecosistemas acuáticos afectados por procesos de eutrofización

Sistemas lóticos	Sistemas lénticos
<ul style="list-style-type: none"> • Corresponden a ríos, arroyos, manantiales o cuencas hidrográficas similares que comparten la característica de fluir en una sola dirección. • En casos de contaminación excesiva, pese a sus características la autodepuración no tiene lugar, como es el caso de efluentes de aguas residuales urbanas. • Presentan un estado de cambio físico continuo como consecuencia de factores inherentes a su naturaleza (pendiente, caudal, profundidad, arrastre de agua, entre otros) que les permiten autodepurarse. 	<ul style="list-style-type: none"> • Son cuerpos de agua “cerrados” que se encuentran representados por: lagos, lagunas, pantanos, ciénagas, charcos y pozos. • Se caracterizan por permanecer en un solo lugar, sin fluir, por lo presentan muy poca velocidad de arrastre del agua. • A causa de su naturaleza, son los cuerpos más afectados ya que no pueden autodepurarse, y con el paso del tiempo, su profundidad disminuye a medida que la vegetación aumenta hasta que desaparecen.

Fuente: (Moacyr, 2012, p. 148, p. 13-19 ; Garcia et al., 2016, p. 2-8)

Realizado por: (Velásquez Alejandro, 2020)

1.2.1.1. Estados tróficos

Los estados tróficos de los cuerpos acuáticos son colectivamente clasificados en función de sus niveles de productividad biológica: desde el nivel más bajo hasta el más alto. Así, Salas y Martino (2001, p. 1829–1841, p. 16-33) sugieren tres estados: oligotrófico, mesotrófico y eutrófico, mientras que, Quintero, Moreno & López (2010, p. 25-33, p. 27) aluden la incorporación del estado hipertrófico, el cual se reforzó en el programa LakeWatch para el tratamiento de aguas en Florida. (Harris y Hoyer, 2019). De modo que, los cuatro estados tróficos se detallan a continuación, mientras que los criterios cuantitativos en base a los parámetros más empleados, se indican en la Tabla 5-1.

- **Oligotrófico:** Se caracteriza por presentar fondo arenoso y agua de aspecto claro; con bajo nivel de producción biológica (unas cuantas plantas acuáticas, sin mucha flora y fauna), lo cual se debe a la poca presencia de nutrientes que presenta, por lo que además tiene buena penetración de la luz (Oña y Tonato, 2017).
- **Mesotrófico:** Considerado el nivel trófico propio de ecosistemas acuáticos con cantidades moderadas de nutrientes, por lo que sus niveles de productividad, claridad del agua y vegetación también son moderadas (Moreno, Quintero y López, 2010, p. 25-33).
- **Eutrófico:** Presenta alto nivel de productividad biológica (buena claridad de agua y cantidad de plantas o en su defecto, poca claridad del agua y poca vida acuática) Sin embargo, tiene suficiente potencial para albergar la vida silvestre (Oña y Tonato, 2017).
- **Hipertrófico:** Se caracteriza por presentar muy altos niveles de producción biológica (abundancia de plantas y peces), con poca claridad del agua.

Tabla 5-1. Criterios básicos en la definición del estado trófico de un cuerpo acuático

ESTADOS TRÓFICOS	Clorofila-a (Clf. a)	Fósforo Total (P _t)	Nitrógeno total (N _t)	Turbidez (NTU)
Oligotrófico	< 0,003 mg/L	< 0,015 mg/L	<0,4 mg/L	4
Mesotrófico	0,003~0,007 mg/L	0,015~0,025 mg/L	0,4~0,6 mg/L	2.5~4
Eutrófico	0,007~0,04 mg/L	0,025~0,1 mg/L	0,6~1,5 mg/L	0.9~2.5
Hipertrófico	>0,04 mg/L	>0,1 mg/L	>1,5 mg/L	<0.9

Fuente: (Moreno, Quintero y López, 2010, p. 25-33)

Realizado por: (Velásquez Alejandro, 2020)

1.3. Métodos de bioremediación: Adsorción

Los métodos disponibles en la actualidad, utilizados para remover la excesiva cantidad de fosfatos presente en algunos ecosistemas acuáticos, son muy variados y sus aplicaciones han sido optimizadas a través del tiempo. De acuerdo con Fluence Corporation (2019), la presencia de otros contaminantes, la finalidad del tratamiento de agua, la disposición del efluente, son entre otros factores, definitivos para determinar la aplicabilidad del método más óptimo. Entre ellos, tenemos la eliminación biológica del P, ósmosis inversa y la adsorción sobre medios específicos.

La adsorción puede definirse como un fenómeno en el cual una sustancia tiende a concentrarse, en la superficie de determinado componente. Por ello, puede ocurrir en cualquier tipo de interfase (líquido-gas, sólido-gas, líquido-sólido). Cabe recalcar que, la sustancia adsorbida (la que se adhiere) se denomina *adsorbato*, mientras que el material sobre el cual lo hace, recibe el nombre de *adsorbato* o *sustrato*, como se aprecia en la Figura 5-1. En la adsorción a diferencia de la *absorción*, no existe penetración física (Viades Trejo, 2013, p. 1-17).

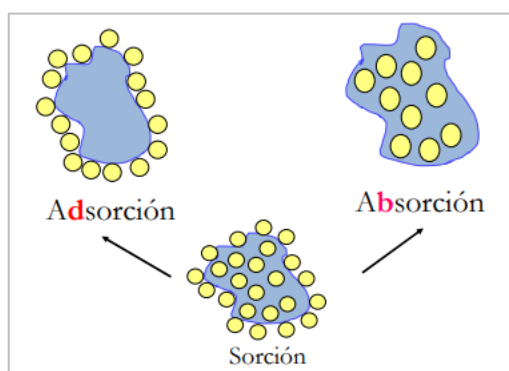


Figura 5-1. Mecanismo de adsorción

Realizado por: (Velásquez Alejandro, 2020)

1.3.1. Tipos de adsorción

La adsorción involucra distintos tipos de fuerza, por lo que su clasificación se da en función de ellas, como se detalla a continuación:

- 1) **Fisorción:** Las interacciones entre el adsorbente y el adsorbato son de tipo Van Der Waals. Se caracteriza por ser de largo alcance, débil y que la energía desprendida cuando se adsorbe una partícula es del mismo orden de magnitud que la entalpia de condensación (5-20 kJ/mol). La entalpia del proceso al ser débil es insuficiente para producir la rotura del enlace, por lo

que una molécula adsorbida mantendrá su identidad, aunque podría distorsionarse ligeramente debido a la presencia de la superficie (Rouquerol, 2016).

- 2) **Quimisorción:** Se caracteriza debido a que el enlace que mantiene unidos al adsorbente y adsorbato es covalente. Su grado de entalpia es mucho mayor que el de la fisiosorción, esto ocasiona que la disociación de una molécula adsorbida químicamente se realice a través de la demanda de las valencias no saturadas de los átomos superficiales (Rouquerol, 2016).
- 3) **Tipo eléctrico:** Denominada también adsorción por intercambio. Consiste en la concentración de los iones de una sustancia en la superficie

La zeolita, el gel de sílice, carbón activo, alúmina y ciertos óxidos de hierro corresponden a los principales adsorbentes empleados debido a su estructura porosa y alta capacidad selectiva, por lo cual facilitan el proceso de adsorción y retención del adsorbato. En adición, son de fácil reciclado, bajo costo de producción y peligrosidad.

1.3.2. Equilibrios de adsorción e isothermas

La adsorción es un fenómeno que se representa a través de isothermas, los cuales corresponden a la relación gráfica, en equilibrio y a temperatura constante, de la concentración del adsorbato y la cantidad adsorbida. En estos procesos, se consideran dos aspectos fundamentales: el efecto del fenómeno de superficie sobre la energía interfacial del sistema en equilibrio (termodinámica) y la rapidez del proceso (cinética). En la Tabla 6-1, se exponen los modelos teóricos de isothermas más comunes y, empleados para comparar el rendimiento de la adsorción.

Tabla 6-1. Descripción de las isothermas teóricas de Freundlich y Langmuir

	Isoterma de Langmuir	Isoterma de Freundlich
Descripción	El fenómeno se completa cuando se satura el sustrato, además, considera equivalencia y uniformidad de los sitios de adsorción. Asimismo, adsorción y desorción, no son cooperativos.	Esta isoterma representa la relación entre la cantidad de material adsorbido y la concentración que resta en disolución, usando los datos obtenidos experimentalmente.
Ecuación	$Q_e = Q_{max} \frac{b * C_e}{1 + b * C_e} \quad (1.1)$ <p>Donde, Q_e es la cantidad adsorbida en equilibrio, C_e es la concentración del adsorbato en equilibrio, también conocida como; concentración remanente, b es la constante referida a la afinidad de adsorción entre adsorbato-adsorbente, y, Q_{max} es la constante referida a la cantidad máxima de adsorción del adsorbente.</p>	$Q_e = K(C_e)^{1/n} \quad (2.1)$ <p>Donde, Q_e es la cantidad adsorbida en equilibrio, C_e es la concentración del adsorbato en equilibrio, también conocida como; concentración remanente, K es la constante de equilibrio de Freundlich, y, n es la constante referida a la afinidad de adsorción entre adsorbente y adsorbato.</p>

Ecuación linealizada	$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{bQ_{max}} + \frac{1}{Q_{max}} C_e \quad (3.1)$	$\log(Q_e) = \log(K) + \frac{1}{n} \log(C_e) \quad (4.1)$
Aproximación		

Fuente: (Bhatnagar, Minocha y Sillanpää, 2010, p. 181-186 ; Martínez et al., 2006, p. 203-211)

Realizado por: (Velásquez Alejandro, 2020)

1.4. Nanotecnología y nanopartículas

La nanociencia y la nanotecnología, representan indudablemente una nueva área de investigación, donde cada vez convergen más ramas del conocimiento, permitiendo así el estudio de varios fenómenos que tienen dimensiones atómicas y moleculares. Su importancia radica en el hecho de que en escala nanométrica, los materiales adquieren o realzan propiedades diferentes a las que poseen cuando se encuentran en escala macroscópica (Briones, 2016 ; Chávez Lizárraga, 2018, p. 2-4).

La nanociencia engloba el estudio de ciertos fenómenos y la manipulación de materiales dentro de escala nanométrica, mientras que la nanotecnología se encarga del diseño, producción, caracterización y aplicación de estos materiales, inferiores a 100 nanómetros (100 millonésimas de milímetro), además del control de su tamaño, forma y propiedades. Mendoza & Rodríguez (2007, p. 161-186, p. 162) señalan que se necesitan gran cantidad de herramientas y técnicas multidisciplinarias, entre las que se encuentran la química, física, biología, medicina y la ingeniería, entre otras.

Alrededor del mundo existen muchas investigaciones que apuntan a perfeccionar las técnicas experimentales para sintetizar nanopartículas, las cuales se resumen en dos enfoques o alternativas, descritas a continuación y representadas en la Figura 6-1.

1) **Top-down:** También denominado enfoque descendente, ya que los métodos de síntesis comparten la característica de producir estructuras muy pequeñas a partir de un material de tamaño considerable. Un ejemplo típico es la creación de circuitos en la superficie de un microchip de silicio mediante grabado. Por lo general involucran molienda mecánica y elevados costos de producción (Mendoza y Rodríguez, 2007, p. 161-186, p. 168).

2) **Bottom-up**: Conocido también como enfoque ascendente, ya que la principal característica de los procesos que siguen este enfoque de síntesis es el “autoensamblaje”, con lo que se refiere al hecho de que los átomos o moléculas se organizan estructuralmente, debido a sus propiedades naturales, alcanzando así mayor tamaño. Por lo general se utilizan sales precursoras que contienen el elemento del cual se desea sintetizar nanoestructuras, siendo el método más empleado en investigación por el acceso a instalaciones y coste de reactivos (Chávez Lizárraga, 2018, p. 2-4).

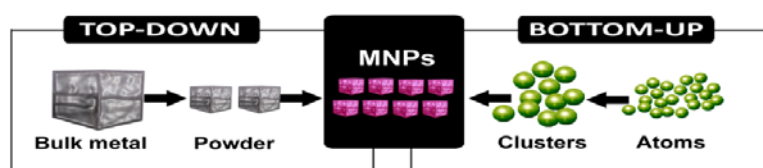


Figura 6-1. Enfoques a seguir en la síntesis de nanoestructuras

Realizado por:(Duong, 2019)

1.4.1. Nanopartículas magnéticas: Propiedades

Entre todas las nanoestructuras sintetizables, las NPM's han captado la atención de la comunidad científica debido a sus potenciales aplicaciones electrónicas, así como la liberación controlada de fármacos. Su nombre deriva del hecho que pueden ser manipuladas al aplicar un campo magnético externo (CME) y existen varios métodos de síntesis, siendo los más empleados aquellos que siguen el enfoque ascendente, como se puede apreciar en la Tabla 7-1.

Tabla 7-1. Técnicas de síntesis de NPM's de Fe: Ventajas y desventajas

TÉCNICA	FUNDAMENTO	VENTAJAS	DESVENTAJAS
Coprecipitación (8-100 nm)	Hidrólisis de iones de Fe en atmósfera inerte disuelto previamente en agua.	<ul style="list-style-type: none"> • Reactivos baratos • Condiciones suaves • Síntesis directa en medio acuoso • Facilidad para la modificación de la superficie de las NPM's 	<ul style="list-style-type: none"> • Gran cantidad de parámetros a controlar. • Produce poblaciones polidispersas de NPM's
Microemulsión (2-80 nm)	Mezcla de dos micro emulsiones: <ul style="list-style-type: none"> • Micelas reservas conteniendo sales de hierro. • Micelas conteniendo bases de Bronsted 	<ul style="list-style-type: none"> • Poblaciones monodispersas • Las bases orgánicas sirven como recubrimiento posterior 	<ul style="list-style-type: none"> • Complejidad del manejo de micelas reservas. • El crecimiento de Ostwald no puede evitarse una vez formadas las NPM's.

	Resultado: Hidróxidos de hierro → calentamiento suave → magnetita y maghemita.	<ul style="list-style-type: none"> • Método barato y reproducible 	
Solidificación de soluciones	Soluciones de tetraetilenglicol (TEG) + acetato férrico → TEG actúa como solvente, reductor a Fe ²⁺ y controla el tamaño de la partícula	<ul style="list-style-type: none"> • Recubrimiento de alcohol hidrofílico → dispersión en agua. • Estructura cristalina ordenada que favorece las propiedades magnéticas 	<ul style="list-style-type: none"> • Temperaturas elevadas
Sistemas mediados por aerosoles (5-60 nm)	Sales de hierro disueltas que se nebulizan por distintos métodos sobre un reactor que evapora el solvente, precipitando sólidos secos.	<ul style="list-style-type: none"> • Distribución de tamaños estrecha • Proceso continuo. 	<ul style="list-style-type: none"> • Dificultad para optimizar el proceso y obtener las características adecuadas.

Fuente: (Briones, 2016, p. 5)

Realizado por: (Velásquez Alejandro, 2020)

Las NPM's generalmente inician con la reducción de iones metálicos a átomos metálicos, y aquellas basadas en óxidos obtienen una coloración característica del óxido precursor, como se aprecia en la Figura 7-1.

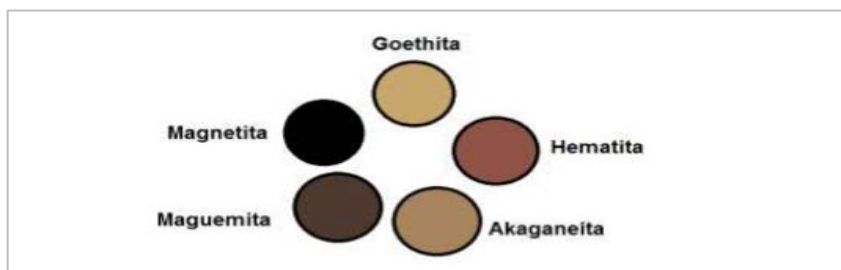


Figura 7-1. Coloración característica de los principales óxidos de hierro

Realizado por: (Gregorio-Jáuregui et al., 2010)

Del mismo modo, sus aplicaciones y propiedades vienen dadas en función de su tamaño, por lo que, aquellas que tienen diámetros menores a 30 nm (nanómetros) exhiben un comportamiento superparamagnético, lo cual quiere decir que; en ausencia de un campo magnético externo, tienen magnetización nula y menor tendencia a la aglomeración, contrario a aquellas que presentan un tamaño mayor (Huber, 2005, p. 482-501 ; Gregorio-Jáuregui et al., 2010).

Además, su biocompatibilidad y funcionalización dependen de la naturaleza del recubrimiento empleado, siendo los polisacáridos uno de los más recurrentes debido a su nula toxicidad y carácter hidrófilo, lo que las hace ideales para aplicaciones en biotecnología, remediación

ambiental y medicina, entre otras (Pankhurst et al., 2003, p. 167-181). Adicionalmente, su dimensión les permite interactuar con entidades biológicas, tales como: proteínas (5-50nm), virus (20-450nm), y células (10-100 μ m).

1.5. Caracterización de nanomateriales: Técnicas y equipos habituales

1.5.1. Liofilización

La liofilización, llamada anteriormente criodesecación, es un método de secado ampliamente usado en la industria alimentaria para la conservación de productos, y, ha tomado relevancia en el ámbito científico, debido a la conservación y facilidades que brinda para la caracterización de: nanomateriales, productos biotecnológicos, farmacéuticos complejos, dispositivos médicos, productos químicos, enzimas, polvos cerámicos, entre otros (Universidad de Granada, 2018, p. 1-3).

Dicho secado se basa en la sublimación del medio acuoso de una muestra, la cual se ubica congelada en el interior del liofilizador, ver Figura 8-1, y posteriormente, mientras el equipo se encuentra al vacío; la muestra es sometida a calor circundante y bajas presiones, efectuando el paso del medio acuoso del estado sólido al gaseoso, de forma directa.



Figura 8-1. Liofilizador típico de laboratorio

Realizado por: (GIDOLQUIM, 2014, p. 261)

Su aplicación favorece la obtención de productos con un contenido de humedad muy bajo, y rápida regeneración, sin perder la forma y características de su estado original, por lo que resulta idóneo para secar sustancias termolábiles. En contraste, los equipos y su mantenimiento son costosos, además del alto consumo energético debido a la larga duración de operación (GIDOLQUIM, 2014, p. 261).

1.5.2. Espectroscopia de infrarrojo

La espectroscopía de infrarrojo (IR), al igual que muchas técnicas espectroscópicas se basan en la interacción de la materia con la radiación electromagnética, y, permite identificar los grupos funcionales presentes en un compuesto, a través de la emisión de señales características, producidas por la excitación de los enlaces vibracionales y rotacionales presentes en el analito, como consecuencia de la adsorción de la radiación infrarroja (Aquino Granados, 2016, p. 29).

La vibración mencionada, se produce debido a la energía de vibración característica de cada molécula, que solamente puede variar absorbiéndose fotones de la región del infrarrojo. Cuando esto ocurre, se dice que la molécula pasa a un estado de vibración superior en el que los modos de vibración no varían, ni sus frecuencias, pero sí la amplitud de la vibración.

El funcionamiento de un espectrómetro IR, expuesto en la Figura 9-1, inicia cuando la radiación infrarroja procedente de la fuente, es fraccionada por el divisor, para ser redirigida parcialmente al espejo móvil y al espejo fijo, respectivamente. Después, el formato de la señal adquirida, denominado interferograma, por medio de un algoritmo conocido como transformada de Fourier; se transmuta al espectro de infrarrojo, menos complejo que la señal del primero.

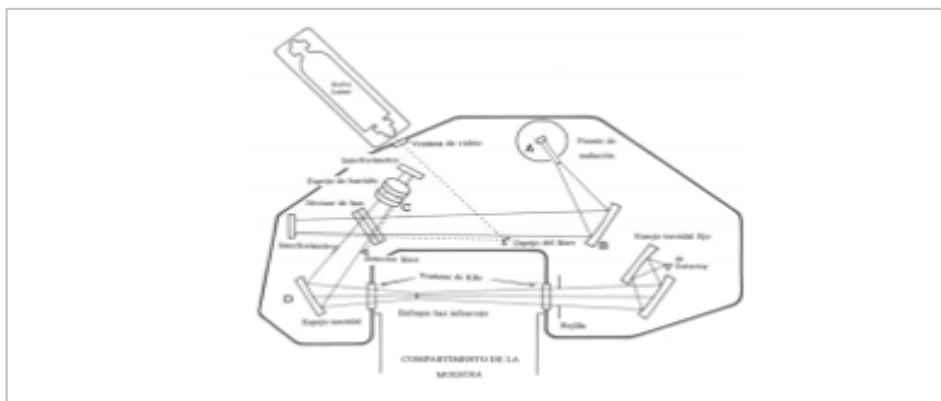


Figura 9-1. Diagrama de un espectrofotómetro IR por transformada de Fourier

Realizado por: (Velásquez Alejandro, 2020)

En función de las distintas aplicaciones de la espectroscopia, esta se ha clasificado en: IR cercano, medio y lejano, cuya única singularidad es la longitud de onda utilizada. En el espectrograma, se interpreta el resultado de la interacción entre la radiación infrarroja y la muestra analizada a través de bandas o picos, en el cual; los valores del intervalo de longitud de onda se representan en el eje de las abscisas, mientras que, los valores de la intensidad de absorción o transmisión figuran en el eje de las ordenadas (Universidad Nacional de la Plata, 2002, p. 60-79, p. 64).

Como se mencionó, cada compuesto tiene una absorbancia característica en la región IR, así, cada pico del espectrograma representa un tipo de vibración específico; único para cada enlace. En el caso de las NPM's, las vibraciones y rotaciones nos ayudan a comprender, controlar e identificar los cambios en una síntesis, así como; las variaciones procedentes de su interacción con otros agentes, para lo cual; se emplea radiación infrarroja (Universidad Nacional de la Plata, 2002, p. 60-79).

1.5.3. Espectroscopia UV-Vis

La espectroscopia UV-visible, es una técnica muy empleada en el análisis químico de una muestra colorida, y, permite determinar que absorbe ciertas frecuencias o longitudes de onda del espectro visible, a medida que transmite otras. La base de su principio, se fundamenta en la medición de la intensidad del color, también expresada como radiación absorbida en UV, a una longitud de onda específica, para posteriormente ser comparada con otras soluciones de espectros conocidos, denominadas concentraciones estándar (Skoog, Holler y Stanley R. Crocuh, 2008, p. 353-367).

De forma análoga a la espectroscopia IR, es necesario que la longitud de onda, de la radiación electromagnética incidente que interacciona con la materia, sea del mismo tamaño o menor a las dimensiones del cuerpo irradiado, pero, en el rango de longitud de onda del UV-Visible.

1.5.4. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

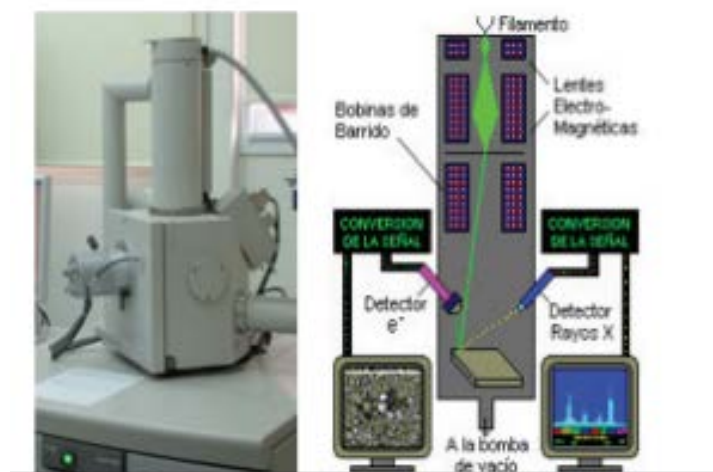


Figura 10-1. SEM: Esquema de su funcionamiento

Realizado por:(Mundo Microscopio, 2019 ; Ipohorski y Bozzano, 2013, p. 43-53)

El Microscopio Electrónica de Barrido (SEM; por sus siglas en inglés *Scanning Electron Microscopy*), representado en la Figura 10-1, es una herramienta de gran utilidad para la

visualización y el análisis cualitativo de muestras, cuya aplicación es cada vez mayor, en campos como el de la nanotecnología, debido a la precisión de aspectos dimensionales que ofrece.

Su funcionamiento se basa en un haz de electrones acelerados por un alto voltaje, y focalizados por medio de lentes magnéticas. Debido al tamaño de la longitud de onda del electrón (aproximadamente 100000 veces más pequeño a la de la luz visible), el SEM posee un límite de resolución más pequeño, y, un poder de resolución mayor, ya que en este microscopio; la distancia que separa dos puntos para que puedan ser observados como diferentes; es más pequeña que su equivalente en el microscopio óptico (Mínguez Hernández, 2017, p. 16-17).

Adicionalmente, el haz de electrones debe impactar en forma de escáner a lo largo de la muestra, proceso a través del cual pierden parte de su energía debido a las interacciones. De modo que, la energía inicial se convierte en calor (o emisiones de rayos X), y, simultáneamente se produce la emisión de electrones desde la superficie de la muestra, conocidos como electrones secundarios. La medición de los fenómenos producidos, principalmente la cantidad de electrones secundarios emitidos, constituyen el principio de funcionamiento del SEM (Ipohorski y Bozzano, 2013, p. 43-53).

CAPÍTULO II

2. MARCO METODOLÓGICO

Dentro del presente trabajo de investigación, se realizó exclusivamente un solo proceso de síntesis, el cual corresponde a la obtención de NPM's de Fe, mientras que los demás procesos desarrollados corresponden al tratamiento de aguas en diferentes condiciones. Los reactivos, compuestos, materiales y equipos utilizados, así como la metodología empleada en cada uno de dichos procesos y de la investigación en general, son descritos a continuación.

2.1. Reactivos

Tabla 1-2. Reactivos y sustancias empleadas en los distintos procesos de la investigación

NOMBRE Y CARACTERÍSTICAS	PRESENTACIÓN
1. Cloruro Férrico Fórmula: FeCl_3 Masa Molar: 270.19 g/mol Casa Comercial: PROLABOR	
2. Sulfito de Sodio Fórmula: Na_2SO_3 Masa Molar: 126.04 g/mol Casa Comercial: MERCK	
3. Hidróxido de Sodio Fórmula: $\text{Na}(\text{OH})$ Masa Molar: 39.98 g/mol Casa Comercial: J.T.BAKER	
4. Ácido oleico Fórmula: $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ Masa Molar: 283.47 g/mol Casa Comercial: MERCK	
5. Ácido nítrico Fórmula: HNO_3 Masa Molar: 63.01 g/mol Casa Comercial: MERCK	

6. Ácido clorhídrico

Fórmula: HCl

Masa Molar: 36.46 g/mol

Casa Comercial: FERM*NT



7. Agua destilada

Fórmula: H₂O

Masa Molar: 18.02 g/mol

Casa Comercial: LAB Ecuador



8. Etanol

Fórmula: C₂H₆O

Masa Molar: 46.07 g/mol







Casa Comercial: PURIQUIM REAGEN



Realizado por: (Velásquez Alejandro, 2020)

2.2. Equipos y materiales

Tabla 2-2. Materiales y utensilios empleados en los distintos procesos

Vasos de precipitación y varilla de agitación	Matraz Erlenmeyer	Imanes de neodimio (Ø=3cm)	Pisetas
			
Espátula	Frascos ámbar	Pipeta automática	Vidrios reloj
			

Realizado por: (Velásquez Alejandro, 2020)

Tabla 3-2. Equipos utilizados en el desarrollo de la investigación

NOMBRE Y CARACTERÍSTICAS	EQUIPO
<p>1. Balanza electrónica</p> <ul style="list-style-type: none"> • Marca: OHAUS • Modelo: Explorer EX623 • Precisión: ± 0.1 mg • Capacidad: 620g * 0.001g • Software de análisis: Ingeniously Practical 	
<p>2. Sorbona</p> <ul style="list-style-type: none"> • Marca: BIOBASE • Modelo: FH1000(X) • Soplador: Ventilador centrífugo incorporado con velocidad ajustable • Tablero: Resistente a químicos sólidos 	
<p>3. Estufa con circulación de aire forzada</p> <ul style="list-style-type: none"> • Marca: MEMMERT • Modelo: FC-L. INV-015 • Temperatura máxima: 300°C • Temporizador: Digital, ajustable desde 1 minuto hasta 99 días • Parámetros ajustables: Temperatura, velocidad del motor de aire circulación, posición de la trampilla de extracción de aire. • Turbina de aire: Regulación electrónica con incrementos de 10%. 	
<p>4. Microscopio electrónico de barrido</p> <ul style="list-style-type: none"> • Marca: JEOL • Modelo: JSM-IT500HR • Software de análisis: Deben Chamberscope • Sensibilidad: Alta, con análisis de alta resolución espacial 	
<p>5. Espectrofotómetro FT-IR</p> <ul style="list-style-type: none"> • Marca: Jasco • Modelo: FT/IR-4100 • Resolución máxima: 0.9 cm^{-1} • Software de análisis: Spectra Manager • Escaneo: 10 exploraciones por segundo 	

6. Espectrofotómetro UV-Vis

- **Marca:** Thermo Scientific
- **Resolución máxima:**
- **Software de análisis:** Thermo Scientific
- **Escaneo:** 10 exploraciones por segundo



7. Difractómetro de Rayos X

- **Marca:** Bruker AXS
- **Modelo:** D8 Advance
- **Software:** Diffrac Plus
- **Ángulo:** 3-90
- **Avance:** 0,02
- **Rango de detección:** 1%



8. Agitador-Calentador magnético

- **Marca:** Fisher Scientific
- **Modelo:** C1928150310708H
- **Temperatura:** 0 -300°C
- **Velocidad:** 250 - 2500rpm



9. Sonicador

- **Capacidad del tanque:** 2,5 galones
- **Tamaño:** (11,5 x 9,5 x 6) pulgadas
- **Potencia ultrasónica:** 185 W
- **Potencia del calentador:** 284 W
- **Frecuencia de operación:** 40 Hz
- **Requerimientos eléctricos:** 120 V, 50/60 Hz



Realizado por: (Velásquez Alejandro, 2020)

2.3. Metodología estadística

2.3.1. Tipo de investigación

El presente trabajo de investigación, se describe como experimental, ya que consiste en una exploración cuya finalidad es demostrar una influencia afirmativa o contraria, basada en la recolección y análisis de datos derivados de la adsorción de fosfatos sobre NPM's de Fe cuando el proceso se encuentra condicionado por la presencia iónica del magnesio, sodio y potasio.

2.3.2. Diseño de la investigación

La finalidad de un diseño factorial es estudiar el efecto de varios factores sobre alguna respuesta dentro de la investigación, es decir; su objetivo es establecer la combinación de los niveles, correspondientes a los factores considerados, que mejoran el proceso, además de; estudiar el efecto individual y de interacción de los distintos factores.

Así pues, el *efecto de un factor* es como el cambio observado en la variable de respuesta debido a un cambio de nivel de tal factor. En particular, los efectos principales son los cambios en la media de la variable de respuesta que se deben a la acción individual de cada factor. En términos matemáticos, el *efecto principal* de un factor con dos niveles es la diferencia entre la respuesta media observada cuando tal factor estuvo en su primer nivel, y la respuesta media observada cuando el factor estuvo en su segundo nivel (Gutiérrez Pulido y De la Vara Salazar, 2008, p. 2-14)

Por otra parte, se dice que dos factores interactúan entre sí o tienen un *efecto de interacción* sobre la variable de respuesta, cuando el efecto de un factor depende del nivel en que se encuentra el otro. En atención a lo cual, en este trabajo se contempla un diseño factorial axb con n réplicas, donde los factores a y b , corresponden a la concentración de fosfatos y las distintas concentraciones iónicas presentes en solución, respectivamente. Asimismo, se consideran tres niveles de interacción, con tres réplicas cada uno, resultando así un total de 54 tratamientos, tal como se indica en la Tabla 4-2.

Tabla 4-2. Esquema de los tratamientos del diseño experimental

		Concentración de fosfatos						
		1,1 mg/L			1,8 mg/L			
Concentración iónica	Mg ²⁺	20 ppm	M1	M2	M3	M1	M2	M3
		40 ppm	M1	M2	M3	M1	M2	M3
		60 ppm	M1	M2	M3	M1	M2	M3
	Na ⁺	20 ppm	M1	M2	M3	M1	M2	M3
		40 ppm	M1	M2	M3	M1	M2	M3
		60 ppm	M1	M2	M3	M1	M2	M3
	K ⁺	20 ppm	M1	M2	M3	M1	M2	M3
		40 ppm	M1	M2	M3	M1	M2	M3
		60 ppm	M1	M2	M3	M1	M2	M3

Realizado por: (Velásquez Alejandro, 2020)

2.3.3. Modelo estadístico

El modelo estadístico planteado para este diseño factorial, se encuentra puntualizado en el libro “Análisis y diseño de experimentos” (Gutiérrez Pulido y De la Vara Salazar, 2008), y, es descrito por la ecuación (1.2), donde Y_{ijk} es la observación obtenida en j -ésimo nivel del factor B con el i -ésimo nivel del factor A, μ es la media global del experimento, α_i es el efecto debido al i -ésimo nivel del factor A, con restricción $\sum_{i=1}^k \alpha_i = 0$, mientras que, β es el efecto debido al j -ésimo nivel del factor B, con restricción $\sum_{j=1}^k \beta_j = 0$, y el efecto de interacción en la combinación ij corresponde a $(\alpha\beta)_{ij}$, con restricciones de $\sum_{i=1}^a (\alpha\beta)_{ij} = 0$, y $\sum_{j=1}^b (\alpha\beta)_{ij} = 0$. Por último, ε_{ij} es el error aleatorio que se supone sigue una distribución normal con media cero y varianza constante, donde $\varepsilon_{ijk} \sim N(0, \delta^2)$ y son independientes.

$$Y_{ijk} = \mu + \alpha_i + \beta_j + (\alpha\beta)_{ij} + \varepsilon_{ijk} \quad (1.2)$$

2.3.3.1. Hipótesis del modelo estadístico

En la Tabla 5-2, se exponen las hipótesis de interés para los efectos del modelo estadístico consideradas dentro del presente trabajo de investigación.

Tabla 5-2. Hipótesis del modelo estadístico

$H_0: \alpha_1 = \alpha_2 = \dots = \alpha_a = 0$	(2.2)
$H_A: \alpha_i \neq 0$ para algún i	
$H_0: \beta_1 = \beta_2 = \dots = \beta_b = 0$	(3.2)
$H_A: \beta_j \neq 0$ para algún i	
$H_0: (\alpha\beta)_{ij} = 0$ para todo ij	(4.2)
$H_A: (\alpha\beta)_{ij} \neq 0$ para todo ij	

Realizado por: (Velásquez Alejandro, 2020)

2.3.3.2. Supuestos del modelo estadístico

Un diseño de experimentos confiable debe cumplir con los supuestos de normalidad, varianza constante e independencia. Con esta finalidad, en el presente trabajo se trabajó con el test de Shapiro-Wilk, la prueba de Barlett y el contraste de Durbin-Watson, respectivamente, los cuales se detallan a continuación.

- Método Analítico para normalidad: Test de Shapiro–Wilk

En estadística, el Test de Shapiro–Wilk se usa para contrastar la normalidad de un conjunto de datos, en el cual se plantea como hipótesis nula que una muestra x_1, \dots, x_n proviene de una población normalmente distribuida, de lo contrario, se considera una hipótesis alternativa. Fue publicado en 1965 por Samuel Shapiro y Martin Wilk, y se considera uno de los test más potentes para el contraste de normalidad, sobre todo para muestras pequeñas ($n < 30$).

H₀: Los datos siguen una distribución normal

H₁: Los datos no siguen una distribución normal

El estadístico de prueba (W), servirá para rechazar la hipótesis nula de normalidad si su valor es menor que; el valor crítico proporcionado por la tabla elaborada por los autores, para el tamaño muestral y el nivel de significación dado.

- Método analítico para varianza constante: Prueba de Bartlett

El supuesto de la homogeneidad de varianzas, considera que la varianza no varía en los diferentes niveles de un factor, en otras palabras, entre diferentes grupos. Todos los tests que evalúan la distribución de la varianza, consideran como hipótesis nula que la varianza es igual entre los grupos y como hipótesis alternativa que no lo es, tal como se indica en la ecuación (5.2). Así pues, el test de Bartlett es la técnica más usada, ya que es más sensible a la falta de normalidad que otros tests, como el de Levene, y adicionalmente, permite contrastar la igualdad de varianza en dos o más poblaciones sin necesidad de que el tamaño de los grupos sea el mismo.

$$\begin{aligned} H_0: \sigma_1^2 &= \sigma_2^2 = \dots = \sigma_k^2 \\ H_1: \sigma_i^2 &\neq \sigma_j^2 \quad i \neq j \end{aligned} \quad (5.2)$$

- Método analítico para la independencia: Contraste de Durbin-Watson

En estadística, el contraste de Durbin-Watson, es una estadística de prueba que se emplea para detectar la presencia de autocorrelación en los residuos (errores de predicción) de un análisis de la regresión. Este contraste permite verificar la hipótesis de no autocorrelación frente a la alternativa de autocorrelación, en el cual ρ es el parámetro que representa la correlación entre residuos consecutivos

$$\begin{aligned}
 H_0: \rho &= 0 \\
 H_1: \rho &> 0
 \end{aligned}
 \tag{6.2}$$

2.4. Metodología experimental

En el Gráfico 1-2, se pueden apreciar de forma esquematizada los aspectos más relevantes que definen la presente investigación, los cuales se definieron en función de los objetivos inicialmente planteados, siendo detallados a continuación.

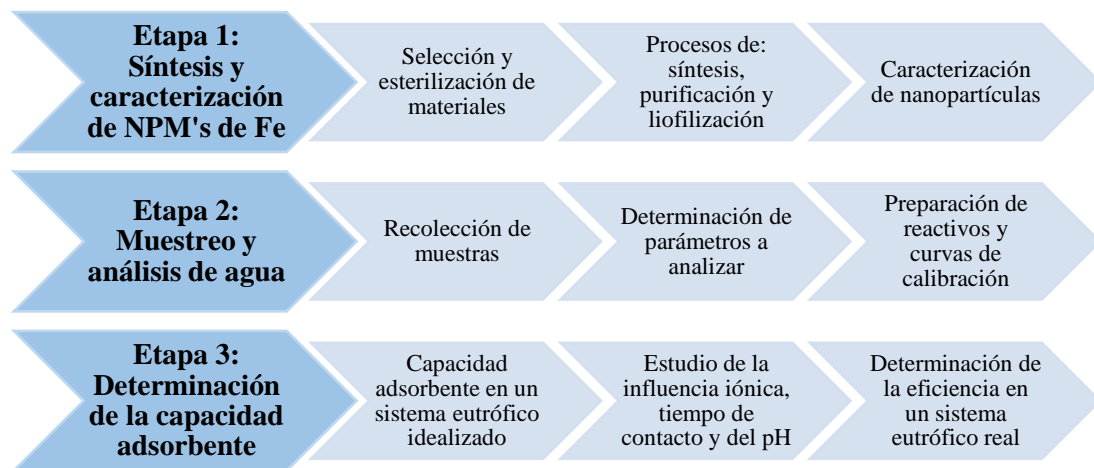


Gráfico 1-2. Esquema de la metodología del trabajo de investigación

Realizado por: (Velásquez Alejandro,2020)

2.4.1. Etapa 1: Síntesis y caracterización de NPM's

Los trabajos de investigación en laboratorio, requieren que los materiales y utensilios empleados, así como la mesa de trabajo, se encuentren limpios, secos y esterilizados. Por ello, la asepsia de los materiales se realizó después de su asignación, debido al desconocimiento de los residuos químicos, derivados de prácticas anteriores, que podrían contener, además, debido al tiempo de ejecución del proyecto, se almacenaron por separado, logrando así exclusividad en su uso.

Inicialmente, se estableció una mezcla de agua y detergente neutro libre de fosfatos en una relación 3:1, respectivamente. Luego, con una escobilla se realizó suficiente espuma y se lavó minuciosamente toda la cristalería. Después, fue enjuagada con 100ml de agua destilada, y se dejó escurrir por unos minutos, sobre una franela en la mesa de trabajo. Posteriormente, para secar la cristalería, se insertó por diez minutos en la estufa, misma que fue precalentada a 70°C.

Previamente, se obtuvo agua regia siguiendo el proceso descrito en el Anexo A, y, cuando la cristalería se secó, fue humedecida cuidadosamente por toda su superficie con 10ml de esta mezcla. Luego, fue enjuagada un par de veces con agua destilada. Finalmente, para secarla fue insertada nuevamente en la estufa por 20 minutos, después de lo cual estaría lista para su utilización. Por otro lado, los utensilios de laboratorio fueron añadidos en agua hirviendo durante 10 minutos, y secados al ambiente, puesto que por las características inherentes del material que los constituye; no podían ser insertados en la estufa, ni se les podía aplicar agua regia.

2.4.1.1. *Proceso de síntesis*

La síntesis de NPM's de Fe del presente trabajo de investigación, se efectuó siguiendo el método de coprecipitación química en medio acuoso, empleado por Aguilar Luis (2014, p. 7-8), e incorporando las sugerencias realizadas por Vera Moreno (2018, p. 77). Con base en las molaridades requeridas para llevar a cabo la reacción, la síntesis consistió en repetir cinco veces el proceso descrito a continuación, utilizando la cantidad de reactivos indicados en la Tabla 6-2.

Tabla 6-2. Cantidad de reactivos involucrados en la síntesis de NPM's

REACTIVO	CANTIDAD	UNIDAD
Sulfito de Sodio (Na_2SO_3)	1.5	g
Cloruro Férrico (FeCl_3)	3	g
Hidróxido de Sodio (NaOH)	32	g
Ácido oleico ($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$)	6	ml
Agua destilada	1120	ml

Realizado por: (Velásquez Alejandro, 2020)

Inicialmente, se fijaron en el matraz de Erlenmeyer 120ml de agua destilada y, las cantidades establecidas de FeCl_3 y Na_2SO_3 . Luego, el matraz se colocó en el agitador-calentador magnético por aproximadamente diez minutos, formando una mezcla homogénea de color rojizo, como se aprecia en la Figura 1-2a. Posteriormente, se llevó el sistema a 60°C y manteniendo la agitación magnética, se adicionó lentamente el ácido oleico, mismo que se dejó reaccionar con la solución previa por diez minutos, opacando así la coloración de la solución, mientras se generaba una especie de agregados, como se indica en la Figura 1-2b.

Por otro lado, en un vaso de precipitación se preparó una solución con el NaOH y 1000ml de agua destilada, la cual fue incorporada una vez que transcurrieron los diez minutos posteriores a la adición del ácido oleico. La solución adquirió una coloración negruzca, con especies de coágulos blanquecinos en su interior, como se expone en la Figura 1-2c. Después de ello, se mantuvo la

operación del equipo en las condiciones previamente mencionadas durante una hora, logrando así la formación de las nanopartículas. Finalmente, se retiró el matraz del agitador-calentador magnético y se dejó enfriar a temperatura ambiente.

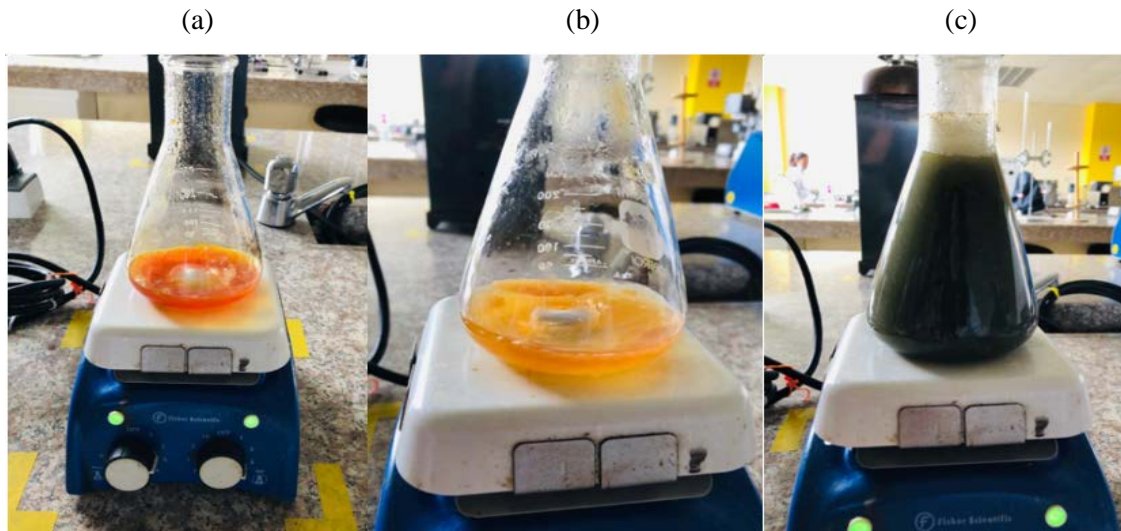


Figura 1-2. Cambios generados por la adición de reactivos durante el proceso de síntesis

Realizado por: (Velásquez Alejandro, 2020)

2.4.1.2. Purificación de las NPM's de Hierro en solución

El proceso de purificación consistió en cambiar la fase acuosa de la solución, debido a que contenía residuos químicos propios de la reacción, por un medio de suspensión diferente; que garantice la estabilidad y el manejo adecuado de las NPM's de Fe, en procesos posteriores. Sobre esta base, se ejecutaron dos tipos de purificación. La primera corresponde a la purificación física, realizada con un campo magnético de 4.68 Tesla, el cual se logró ubicando en la base del vaso; un arreglo formado con los imanes de neodimio, como se indica en la Figura 2-2a.

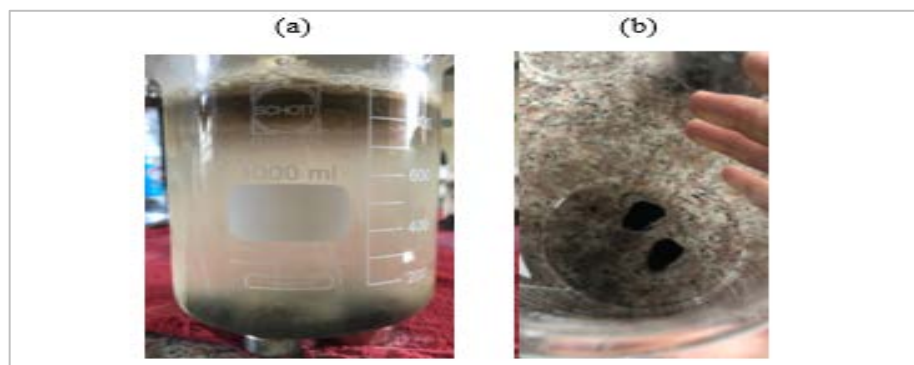


Figura 2-2. NPM's suspendidas antes y después del proceso de purificación

Realizado por: (Velásquez Alejandro, 2020)

Después de una hora, se podía apreciar como la fase sólida (correspondiente a las NPM's de Fe) se separaba de la fase acuosa, atraída al fondo del recipiente como consecuencia de la acción del campo magnético. Luego, se descartó la mayor cantidad posible de medio acuoso, manteniendo los imanes adheridos al vaso para procurar no desechar nanopartículas.

La purificación química consistió en mejorar el grado de pureza del medio en el que se suspenden las nanopartículas. Con esta finalidad, después de la eliminación del medio acuoso a través de la purificación física, se añadieron 250ml de agua destilada, y con la ayuda del agitador orbital se separaron las NPM's adheridas al vaso de precipitación, de forma que no haya aglomeraciones y todas puedan formar parte de la mezcla.

Una vez realizada la purificación química con agua destilada, el proceso se repitió alternándolo con la purificación física, principalmente para no perder NPM's y obtener la suficiente pureza del medio acuoso, como se observa en la Figura 2-2b. Luego de ello, se almacenaron en dos suspensiones por separado, para efectuar técnicas de caracterización que necesiten una muestra líquida y someter las NPM's de Fe al proceso de liofilización, respectivamente.

2.4.1.3. Liofilización

Con el objetivo de manipular a las NPM's de Fe de forma eficaz y mantener su estabilidad, fueron sometidas al proceso de liofilización. Para ello, se procedió a reducir considerablemente el volumen del medio acuoso en el que se contenían. Después, la muestra se congeló y una vez solidificada se insertó en el liofilizador. Luego, se operó el equipo con las unidades operacionales adecuadas y se completó el proceso, tal como se indica en el Anexo B.

2.4.1.4. Caracterización de las NPM's de hierro

Con la finalidad de realizar un análisis morfológico de las NPM's de Fe, así como la determinación de su tamaño, propiedades y respectivas variaciones, se emplearon las técnicas enlistadas en el Gráfico 2-2, cuya metodología se explica a continuación.



Gráfico 2-2. Técnicas instrumentales empleadas en la caracterización de las NPM's de Fe

Realizado por: (Velásquez Alejandro, 2020)

- Espectrometría IR

El espectro de absorción en la región infrarroja, se obtiene con la finalidad de determinar las especies químicas o grupos funcionales presentes en un analito, en este caso, las NPM's sintetizadas. Para la preparación del analito, con una espátula se tomó una pequeña cantidad de NPM's liofilizadas, y se mezcló con una cantidad similar de bromuro de potasio, debido a su alta pureza y translucidez.

Luego, la mezcla se trituro en un mortero hasta obtener un polvo muy delgado, se insertó en el respectivo molde y se prensó mecánicamente para obtener una pastilla del analito, como se aprecia en la Figura 3-2a. Después, se retiró el molde que contiene la pastilla de analito en su centro, y se ubicó en el espectrómetro IR, detallado en la Tabla 3-2 para el respectivo análisis, tal como se observa en la Figura 3-2b.

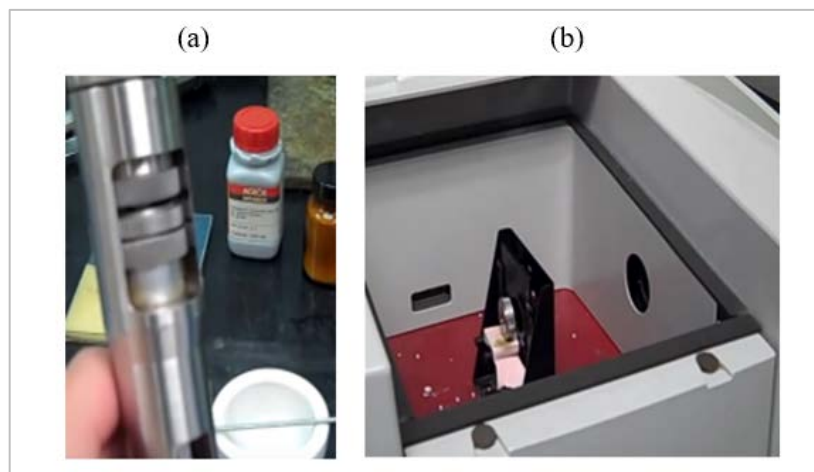


Figura 3-2. Preparación de la pastilla de analito para el análisis IR

Realizado por: (Velásquez Alejandro, 2020)

- Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

A diferencia de las técnicas de caracterización empleadas hasta ahora, el microscopio electrónico de barrido (MEB) construye imágenes a partir de la emisión de electrones de la muestra, cuando sobre esta incide un haz de electrones de alta energía. Además, proporciona información cuantitativa sobre la composición y distribución de especies químicas en la muestra, gracias a la espectroscopia de energía dispersiva de rayos X.

En cuanto a la preparación de la muestra, se colocó una pequeña cantidad de nanopartículas liofilizadas sobre el portamuestras del equipo, sobre cuya superficie se ubicó una cinta adhesiva

de carbono. Las imágenes obtenidas, así como el análisis elemental de las nanopartículas se obtuvieron empleando un Microscopio de Barrido Electrónico MEMMERT (ver Tabla 3-2), y el software ProSuite para el análisis de los datos.

- Microscopio de Fuerza Atómica (AFM)

Con la finalidad de obtener imágenes claras de las NPM's, y poder realizar una estadística precisa que nos permita determinar el tamaño promedio de las mismas, se realizó una solución con 5 ml de citrato de sodio al 10% y una pequeña cantidad de nanopartículas liofilizadas, la cual fue sometida a sonicación durante 15 minutos, con los parámetros indicados en la Figura 5-2a.

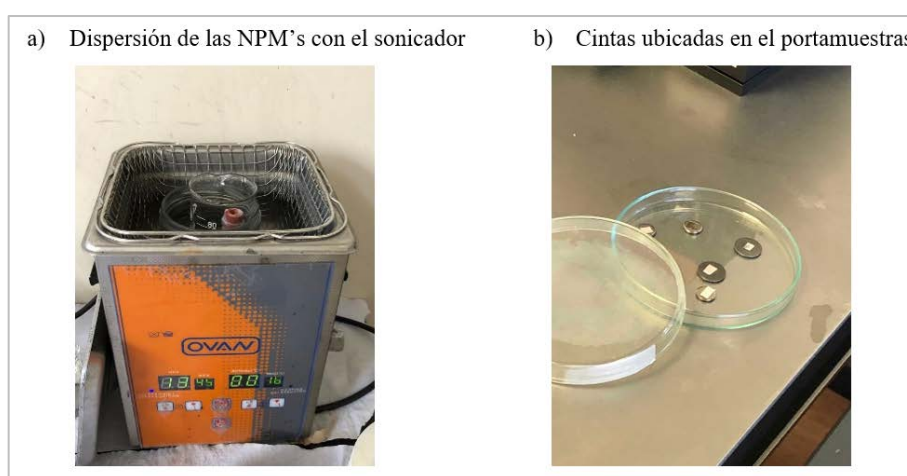


Figura 4-2. Instrumentación para el análisis AFM

Realizado por: (Velásquez Alejandro, 2020)

Después, con la finalidad de eliminar excesos de citrato presentes en la solución, que podrían entorpecer la obtención de imágenes de calidad, se tomó una alícuota de 300 μ l y se diluyeron en 3ml de etanol. Luego, la muestra fue tomada con una micropipeta y se depositó la cantidad necesaria sobre la cinta doble faz, previamente exfoliada, como se observa en la Figura 5-2b.

Finalmente, las NPM's depositadas sobre la cinta fueron secadas a 80°C durante 3 minutos y, enseguida se colocaron en el portamuestras en el interior del AFM para la realización del análisis. Para el análisis, se empleó el microscopio de Fuerza Atómica ubicado en el Laboratorio de Materia Condensada de la Escuela Politécnica Nacional, en modo dinámico y con un cantiléver Tap190AI-G (190kHz de frecuencia y 48Nm⁻¹ de constante de fuerza). Adicionalmente, las imágenes fueron registradas y procesadas con ayuda del software NanoSurf Naio.

- Difracción de Rayos X (DRX)

Para preparar la muestra de la difracción, se pulverizaron 10g de la NPM's de Fe, durante un minuto. Luego, se tomó 2g de la muestra liofilizada y se trituró durante 5min más. Después, se colocó en el porta muestras y se analizó en el difractómetro indicado en la Tabla 3-2.

2.4.2. Etapa 2: Muestreo y análisis de aguas eutrofizadas

Con el propósito de evaluar el efecto adsorbente de las NPM's de Hierro, se planteó remover las sales de fosfato presentes en sistemas acuáticos eutrofizados. Por esta razón, se tomó muestras de los puntos de interés detallados en la Tabla 7-2, ya que han sido reportados previamente como eutrofizados. Después, se estableció el cuerpo con mayor concentración de dicha sal, teniendo como factor discriminante a los criterios estipulados en la Tabla 5-1.

Consecutivamente, la muestra de dicho punto se utilizó en etapas posteriores de la investigación. En cuanto a la recolección de las muestras se refiere, se siguió la Norma Técnica del Instituto Ecuatoriano de Normalización (INEN)-2169 para la recolección y transporte de muestras de agua, adjunta en el Anexo C, mientras que, para la determinación de la concentración de fosfatos, se empleó el método de detección cerrado, detallado en el apartado 2.4.2.6.

Tabla 7-2. Determinación del sistema con mayor presencia de fosfatos: Puntos de interés

CUERPO	NOMBRE	UBICACIÓN	UNIDAD
1	Laguna San Antonio de Padua	1°39'04.1"S 78°38'21.0"W	mg/L
2	Laguna de Langos o Valle Hermoso	1°37'06.1"S 78°38'01.8"W	mg/L
3	Gruta de Lourdes: efluente	1°39'35.4"S 78°40'05.1"W	mg/L
4	Parque Lineal Chibunga: efluente	1°41'18.5"S 78°39'04.7"W	mg/L

Realizado por: (Velásquez Alejandro, 2020)

A continuación, se establecieron los análisis, enlistados en la Tabla 8-2, que se le aplicaron a la muestra madre del punto de interés con mayor concentración de fosfatos, referida en adelante como muestra de estudio. Cabe recalcar que, la muestra se filtró para la realización de los análisis (exceptuando las cantidades destinadas para determinación de: pH, conductividad, turbidez y sólidos totales), ya que la materia orgánica presente podría interferir en la obtención de resultados.

Tabla 8-2. Análisis físicos y químicos aplicados a la muestra de estudio

ANÁLISIS	MÉTODO	UNIDAD
pH	Método electrométrico	-
Conductividad	Conductímetro	S/cm
Turbidez	Método nefelométrico	NTU
Sólidos totales	Secado	mg/L
Concentración de sales	Teórico a partir de los sólidos totales	mg/L
Fosfatos	Método del ácido ascórbico	mg/L
Dureza del agua	Método titulométrico del EDTA	mg/L
Ca ⁺²	Método titulométrico del EDTA	mg/L
Mg ⁺²	Método titulométrico del EDTA	mg/L
Cloruros	Método argentométrico	mg/L
Carbonatos	Conductímetro	mg/L
Sulfatos	Método nefelométrico del cloruro de Bario	mg/L
Nitratos	Método estándar de salicilato	mg/L

Realizado por: (Velásquez Alejandro, 2020)

2.4.2.1. *Potencial de hidrógeno*

La medición del potencial de hidrógeno se efectuó con un pH-metro marca HANNA Instruments, modelo pH 211, dotado de un electrodo con un diámetro de 10mm. Para ello, se colocaron 50 ml de la muestra sin filtrar en un vaso de precipitación de 100ml. Después, se situó el electrodo en su interior y se esperó unos segundos hasta que la lectura del equipo se estabilice.

2.4.2.2. *Conductividad (C)*

Para la determinación de la conductividad se empleó un conductímetro marca JENWAY, modelo 4510, dotado de un electrodo con un diámetro de 10mm. Utilizando la muestra empleada en el literal anterior, se situó el electrodo del conductímetro en el interior del vaso y se esperó unos segundos hasta que la lectura del equipo se estabilice. La medida obtenida indica la pureza de la muestra, y se mide en μS (microsiemens).

2.4.2.3. *Turbidez*

La determinación de la turbidez se realizó con un turbidímetro marca HACH, modelo RATIO/RX.

Para ello, se llenó el portamuestras con el agua recolectada, y, se comparó la tonalidad de la muestra con la coloración de los estándares del equipo, para establecer el rango de medición. Después, se insertó el portamuestras en el equipo y se registró la lectura.

2.4.2.4. *Sólidos totales (ST)*

Inicialmente, se determinó el peso de una caja Petri previamente tarada, y en ella se colocaron 25ml de la muestra de agua eutrofizada, agitada con anterioridad. Luego, la caja se sometió a baño María hasta la sequedad. Después, se introdujo en la estufa y se colocó en el desecador por 15 minutos, aproximadamente.

Una vez que la caja se enfrió, se pesó nuevamente y se determinó la concentración de sólidos totales (*ST*), siguiendo la ecuación (7.2), donde P_f es el peso de la caja Petri después de la evaporación de la muestra; P_0 el peso de la caja y M la cantidad de muestra utilizada.

$$TS = \frac{P_f - P_0}{M} \quad (7.2)$$

2.4.2.5. *Sólidos totales disueltos (STD)*

La determinación de la concentración de sólidos totales disueltos, medida en mg/L, se calculó empleando la ecuación (8.2), donde C es el valor correspondiente a la conductividad eléctrica, y, K_e representa un factor de correlación característico de cada muestra, que, además varía en función de condiciones ambientales y atmosféricas. Así pues, el K_e correspondiente para aguas eutróficas es de 0,60 (Aznar Jiménez, 2000).

$$STD = K_e C \quad (8.2)$$

2.4.2.6. *Determinación de fosfatos*

La detección de fosfatos involucró la aplicación de dos métodos, clasificados en función de las necesidades suscitadas dentro la investigación, ambos se detallan a continuación.

- Método de detección cerrado: HACH

El método de detección cerrado para la determinación de fósforo, se realizó con un fotómetro marca HACH, modelo DR-2800 y el reactivo PHOSVER3. Básicamente, consistió en disolver un

sobre del reactivo previamente mencionado en 10ml de la muestra a analizar, y, se dejó reposar durante dos minutos. Mientras tanto, se empleó agua destilada para realizar la lectura del blanco. Luego, se insertó el portamuestras en el equipo y se registró la lectura.

- Método del ácido ascórbico

El fósforo depositado en aguas naturales o residuales, puede ser encontrado como: ortofosfato, fosfatos condensados y orgánicos, tal como se mencionó en el apartado 1.1.1. Por ello, el método del ácido ascórbico involucra la preparación de un reactivo combinado que “convierta” las diferentes formas de fósforo, presentes en la muestra de interés, a ortofosfatos, ya que reacciona directamente con las sustancias empleadas para su detección, por métodos colorimétricos. Consiguientemente, las etapas más importantes correspondientes al proceso de la determinación de fosfatos, empleando el método del ácido ascórbico, se enlistan en el Gráfico 3-2.

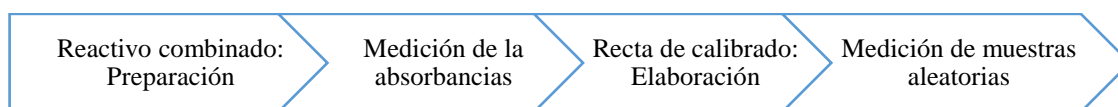


Gráfico 3-2. Método del ácido ascórbico: Esquema del proceso de medición

Realizado por: (Velásquez Alejandro, 2020)

Para preparar 100ml del reactivo combinado, se utilizaron cuatro disoluciones en las proporciones definidas en la Tabla 9-2, y, se mezclaron paulatinamente en un matraz aforado, incorporando las soluciones siguiendo el orden de enumeración, agitando suavemente y esperando que el sistema alcance el equilibrio térmico antes de añadir la siguiente solución. Las especificaciones correspondientes a la preparación de las soluciones se detallan en el Anexo D.

Tabla 9-2. Reactivo combinado: Proporciones de las disoluciones

CANTIDAD	UNIDAD	REACTIVO (SOLUCIONES)
50	ml	Ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄)
5	ml	Tartrato antimonil-potásico (TAP)
15	ml	Molibdato amónico
30	ml	Ácido ascórbico

Realizado por: (Velásquez Alejandro, 2020)

A continuación, se utilizó fosfato de sodio dibásico heptahidratado (Na₂HPO₄·7H₂O), como precursor de fosfatos para preparar una solución madre, y después, se preparó una disolución patrón con concentración de 10 ppm en un volumen de 500 ml. Finalmente, se prepararon los

estándares enlistados en la Tabla 10-2. Los cálculos respectivos para la preparación de las soluciones madre y patrón, así como de los estándares se detallan en el Anexo E.

Tabla 10-2. Estándares empleados para la construcción de la curva de calibración

ESTÁNDAR	CONCENTRACIÓN	CANTIDAD
Estándar 1	0,1 ppm	10 ml
Estándar 2	0,3 ppm	10 ml
Estándar 3	0,6 ppm	10 ml
Estándar 4	0,9 ppm	10 ml
Estándar 5	1,2 ppm	10 ml
Estándar 6	1,5 ppm	10 ml
Estándar 7	1,8 ppm	10 ml

Realizado por: (Velásquez Alejandro, 2020)

Posteriormente, los estándares se aforaron y se les colocó una gota de indicador de fenolftaleína, para corroborar una variación en el pH. Luego, se añadieron 1,6 ml de reactivo combinado, se mezcló y se dejó desarrollar la coloración correspondiente, como se aprecia en la Figura 6-2, por aproximadamente diez minutos.

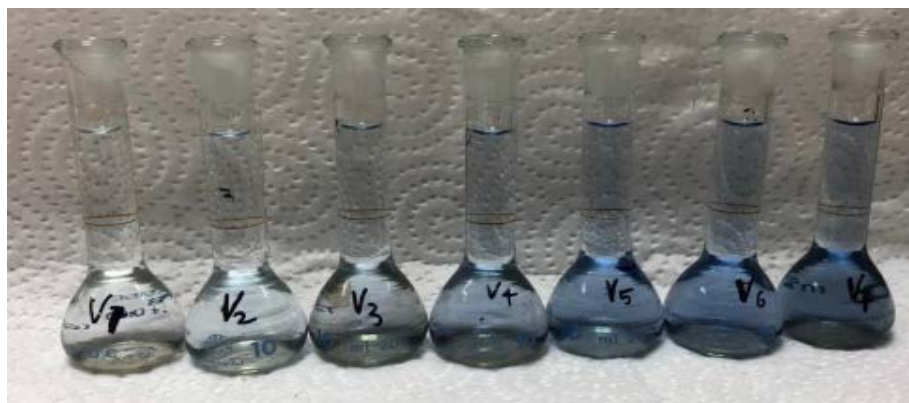


Figura 5-2. Reacción entre las muestras de fosfato con el reactivo combinado

Realizado por: (Velásquez Alejandro, 2020)

Acto seguido, y antes de que transcurran treinta minutos, tal como sugiere Ann Franson (1992, p. 1816) debido a la pérdida de estabilidad del reactivo combinado, se empleó un espectrofotómetro marca Thermo Scientific, modelo Evolution 220, para medir la absorbancia de cada muestra a 880nm, usando agua destilada como blanco.

Después, se realizó la curva de calibración en función de las concentraciones utilizadas y las absorbancias resultantes, estableciendo así; una base de referencia para determinar la

concentración de fosfatos de una muestra arbitraria, a través del sistema incorporado en el equipo, que convierte la absorbancia en concentración, al emplear la Ley de Lambert-Beer

2.4.2.7. Dureza del agua y concentración de calcio

En la Tabla 11-2, se presentan los reactivos involucrados en el cálculo de la dureza del agua, la cual se determinó con la finalidad de calcular la concentración de Mg^{2+} presente en la muestra de estudio, ya que, generalmente la dureza corresponde a la suma de los iones magnesio y calcio. Por lo que, adicionalmente se determinó la concentración del segundo ion. Ambos análisis se realizaron por titulación volumétrica (TV).

Tabla 11-2. Determinación de la dureza del agua y concentración de Ca^{2+} : Reactivos

SOLUCIONES/REACTIVOS	CANTIDAD	UNIDAD
Muestra de agua eutrofizada	25	ml
Cianuro de potasio (KCN)	1	ml
Hidróxido de sodio (NaOH: 1N)	1	ml
Buffer pH 10	2	ml
Indicador negro de Ericromo T	½	cd* ¹
Indicador de murexida	½	cd
EDTA (0,02M)	Requerida hasta completar la titulación	ml

Realizado por: (Velásquez Alejandro, 2020)

Para la determinación de la dureza del agua, se llevaron 25ml de la muestra problema a un matraz Erlenmeyer, después, se añadió 1 ml de KCN, 2ml de buffer pH 10 y una pizca de indicador negro de Ericromo T y se agitó hasta que la muestra se tornó roja. Luego, se tituló gota a gota con EDTA 0,02M hasta que la muestra se tornó azul, como se indica en la Figura 7-2, la titulación se alcanzó con aproximadamente 2,8ml del reactivo EDTA.

Para la determinación de la concentración de calcio, se llevaron 25ml de la muestra problema a un matraz Erlenmeyer. Después, se añadió 1 ml de KCN, 1ml de NaOH:1N y una pizca de indicador murexida y se agitó hasta que la muestra se tornó rosada. Luego, se tituló gota a gota con EDTA 0,02M hasta que la muestra se tornó lila, como se indica en la Figura 7-2, la titulación se alcanzó con aproximadamente 1,5ml del reactivo EDTA.

¹ cd*=cuchara dosificadora



Figura 6-2. TV para la determinación de la concentración de Ca y la dureza de la muestra

Realizado por: (Velásquez Alejandro, 2020)

2.4.2.8. Otras concentraciones iónicas

- Cloruros

Se colocó 25ml de la muestra de estudio en un matraz Erlenmeyer, y se le añadió 4 gotas de K_2CrO_4 , por lo que la muestra se tornó de color amarillenta. Después, se tituló con gota a gota con $AgNO_3$ hasta que la muestra adquirió un color ladrillo, tal como se indica en la Figura 8-2. La titulación se alcanzó con aproximadamente 1,8ml del nitrato de plata.



Figura 7-2. Determinación de la concentración de cloruros por TV

Realizado por: (Velásquez Alejandro, 2020)

- Carbonatos

Para la titulación volumétrica, se tomaron 25 ml de la muestra y se agregaron unas 10 gotas de fenolftaleína, si no se desarrolla color, la muestra no tiene carbonatos; si se produce una

coloración rosada, se titula con ácido sulfúrico hasta la desaparición del color, determinando así la concentración de carbonatos presente en la muestra. La titulación se alcanzó con aproximadamente 2,4 ml de ácido.

- Sulfatos

La determinación de sulfatos se realizó con un fotómetro marca HACH, modelo DR-2800 y el reactivo SULPHAVER. Básicamente, consistió en disolver un sobre del reactivo previamente mencionado en 10ml de la muestra a analizar, y, se dejó reposar durante dos minutos. Mientras tanto, se empleó agua destilada para realizar la lectura del blanco. Luego, se insertó el portamuestras en el equipo y se registró la lectura.

- Nitratos

La determinación de nitratos se realizó con un fotómetro marca HACH, modelo DR-2800 y el reactivo NITRAVER. Básicamente, consistió en disolver un sobre del reactivo previamente mencionado en 10ml de la muestra a analizar, y, se dejó reposar durante dos minutos. Mientras tanto, se empleó agua destilada para realizar la lectura del blanco. Luego, se insertó el portamuestras en el equipo y se registró la lectura.

2.4.3. *Etapa 3: Determinación de la capacidad adsorbente*

En esta sección se describe el arreglo experimental empleado para la determinación de la capacidad adsorbente de las NPM's de Fe, así como la variación de su eficiencia en presencia de un sistema eutrófico real, considerando: tiempo de contacto e influencia del pH, además de la influencia de sustancias iónicas introducidas. El Gráfico 4-2 expone de forma detallada las etapas más relevantes de la tercera etapa de la investigación, las cuales se explican a continuación.

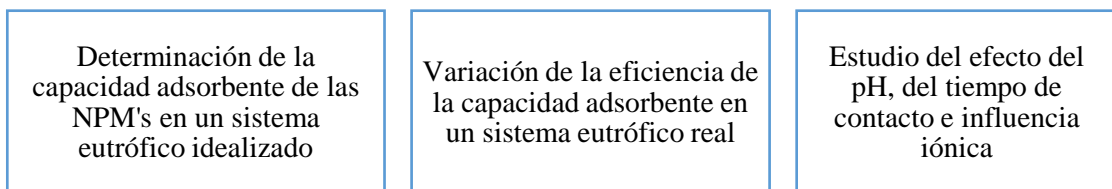


Gráfico 4-2. Esquema de la etapa final del trabajo de investigación

Realizado por: (Velásquez Alejandro, 2020)

2.4.3.1. Capacidad adsorbente de las NPM's de Hierro: Sistema eutrófico idealizado

Inicialmente, se emplearon diez matraces aforados de volumen V , en los cuales se depositó la cantidad W de NPM's de Fe. Luego, cada matraz se aforó con las concentraciones enlistadas en la Tabla 13-2, de manera que la relación en el interior del envase era 2,0 mg de adsorbente/ml de solución, independientemente de la concentración de fosfatos de cada disolución.

Tabla 12-2. Parámetros experimentales constantes empleados en el ensayo

W	V	pH
0,02 g	0,01 L	6

Realizado por: (Velásquez Alejandro, 2020)

Tabla 13-2. Concentraciones de fosfato inicial de las muestras consideradas, C_i =mg/L

C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	C_7	C_8	C_9	C_{10}
0,1	0,3	0,5	0,7	0,9	1,1	1,3	1,5	1,7	1,8

Realizado por: (Velásquez Alejandro, 2020)

Después, con la finalidad de dispersar las NPM's de Fe homogéneamente; las muestras se sometieron a baño maría ultrasónico durante media hora. Acto seguido, con un agitador orbital marca BOECO, modelo PSU-10i, se sometieron 24 horas a 180 rpm, y, una vez transcurrido dicho tiempo, se dejó sedimentar el complejo fosfatos-NPM's; el cual se removió con la ayuda de campo magnético externo, procurando no descartar el medio acuoso.

A continuación, se determinaron las concentraciones de fosfatos remanentes en solución (C_e), siguiendo el procedimiento previamente descrito para la determinación de fosfatos, y, se utilizaron los datos experimentales incluidos en la ecuación (9.2) para establecer la capacidad de adsorción (Q_e) de las NPM's de Fe, en función de la concentraciones iniciales y finales de cada muestra, donde; V y W representan parámetros constantes. Una vez calculados los valores de Q_e se procedió a graficar la isoterma de adsorción en función de C_e .

$$Q_e = \frac{V(C_i - C_e)}{W} \quad (9.2)$$

Posteriormente, con el afán de determinar la precisión del modelo experimental, la isoterma de adsorción obtenida se comparó con los modelos teóricos de Freundlich y Langmuir. Para ello, se emplearon las ecuaciones linealizadas (3.1 y 4.1, respectivamente) de dichos modelos, expuestas en la Tabla 6-1, y, se obtuvieron los parámetros necesarios, a través de regresiones lineales.

2.4.3.2. Variación de Q_e de las NPM's de Fe en un sistema eutrófico real

Una vez establecida la capacidad adsorbente de las NPM's de Fe, se procedió a evaluar su eficiencia en un medio eutrificado real, teniendo como referencia; los datos derivados del estudio de la adsorción en un medio idealizado. Sobre esta base, se repitió el proceso para la determinación de Q_e , planteado en el apartado 2.4.3, pero esta vez se emplearon 10 ml de muestra del cuerpo resultante con mayor concentración de fosfatos, de dicha sección.

2.4.3.3. Estudio del efecto del pH

Para estudiar el efecto del pH en la adsorción de fosfatos, se empleó un procedimiento análogo al utilizado en el apartado anterior. Se pesó 20 mg de nanopartículas y se añadió 10 ml de una disolución de 5 mg P/L, manteniendo la relación 2,0 mg adsorbente/ml de solución. Se realizó el procedimiento ocho veces, para poder ajustar cada arreglo a los valores de pH: 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 y 12 respectivamente, añadiendo NaOH en la medida de lo necesario.

Una vez establecidos los valores de pH, las muestras se dejaron 24 horas con agitación orbital, a 180 rpm. En los casos que fue necesario, se corrigió el pH para mantener los valores deseados. Transcurrido ese tiempo, se aplicó el procedimiento para la determinación de fosfatos.

2.4.3.4. Estudio cinético

Para evaluar la cinética del proceso de adsorción, se manejó un volumen mayor para reducir los efectos generados por la toma de alícuotas, y, se usó agitación magnética para asegurar que toda el área específica del adsorbente entre en contacto con la disolución. Así pues, se empleó una disolución de 50 ml, cuya concentración era 5 mg P/L, manteniendo la relación 2,0 mg adsorbente/ml de solución.

En diferentes tiempos t , comprendidos entre los primeros quince minutos de interacción, hasta seis horas posterior a ello; se tomaron alícuotas de 1,5 ml. Luego, se removió el complejo generado por fosfatos-NPM's de Fe, y, se procedió a realizar la medición de las absorbancias siguiendo el método de la determinación de fosfatos, previamente explicado.

2.4.3.5. Efecto de la influencia iónica

Debido a la presencia iónica en concentraciones considerables, dentro de aguas residuales como las de los cuerpos eutrificados analizados en el presente trabajo, se realizó un análisis del efecto

de los iones Mg^{+2} , Na^{+} y K^{+} , en la adsorción de fosfatos sobre NPM's de Fe en un medio idealizado, con la finalidad de evaluar su influencia en la variación de la eficiencia de la capacidad adsorbente en medios no ideales, como se realizó en el apartado 2.4.3.2.

Para ello, se empleó un arreglo experimental con muestras de 10 ml, cuya concentración inicial de fosfatos era 5 mg/L, mientras que las concentraciones iónicas variaban en un rango de 10 a 50 ppm. Por otro lado, las concentraciones establecidas de Mg^{+2} , Na^{+} y K^{+} se prepararon de forma análoga a la utilizada en la obtención de la solución patrón de fosfatos, considerando como precursores a las sales: NaCl, $MgCl_2$ y KCl.

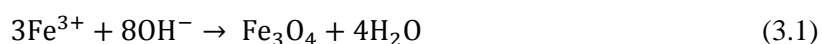
Cabe recalcar que, para cada concentración iónica se realizó el mismo procedimiento cuatro veces distintas, adicionalmente, se mantuvo la relación inicial de 2,0 mg adsorbente/ml de solución, el pH empleado fue 6, y que, las muestras se agitaron continuamente por el periodo establecido en el estudio cinético, después de lo cual, se midió la concentración remanente de fosfatos en solución, empleando el método del ácido ascórbico, previamente expuesto.

CAPÍTULO III

3. MARCO DE ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1. Etapa 1: Síntesis y caracterización de las nanopartículas Fe₃O₄

La co-precipitación química fue el método escogido para la síntesis, debido a la fácil implementación, simplicidad y producción de considerables volúmenes que ofrece. La tonalidad resultante de las NPM's sintetizadas corresponde al color negro, con pequeños pigmentos color café. El procedimiento utilizado implica la co-precipitación de la sal acuosa de Fe³⁺ por la adición de una base, lo cual puede describirse del siguiente modo:



La síntesis de NPM's de Fe, alcanzó un peso promedio de 1,50 g por reacción, y, una vez que culminó el proceso de liofilización, se apreció más claramente su característica coloración negra. A consecuencia de su reducido tamaño, convergen con gran facilidad cuando se les aplica campos magnéticos externos. Dicho efecto desaparece cuando se encuentran suspendidas en una solución acuosa, ya que la polaridad del agua afecta a las líneas de campo, lo cual se aprecia cualitativamente en la Figura 1-3.



Figura 1-3. Campos magnéticos de las NPM's generados en: (a) aire, (b) solución acuosa.

Realizado por: (Velásquez Alejandro, 2020)

3.1.1. Espectrofotometría IR

Los grupos funcionales presentes en la muestra analizada, se aprecian en el Gráfico 1-3, a través de sus bandas de absorción características, representando conjuntamente un espectro de absorción correspondiente a la formación de nanopartículas magnéticas. Dicho espectro relaciona transmitancia en función del respectivo número de onda; en un rango de 400 a 4000 cm^{-1} .

Los resultados de este análisis destacan los picos de absorción correspondientes a los valores: 3440,39; 2922,59 y 2855,10 distintivos de la vibración de los grupos funcionales OH y C-H, cuyas vibraciones se ubican en los rangos: 3400-2400 cm^{-1} , y, 2924,52 - 2363,34 cm^{-1} , respectivamente. En adición, se observa la presencia de los picos en los valores 1649,80 y 1451,17 cm^{-1} , los cuales se asocian con la ausencia de un acoplamiento fuerte de hidrocarburos alquilo y la presencia de enlaces isopropilo, individualmente.

Por otro lado, las bandas correspondientes a los valores 571,79 y 400,16 cm^{-1} , se atribuyen a la vibración procedente por el estiramiento de la magnetita (enlace: Fe-O), proporcionando así, un soporte concluyente y consistente, sobre la presencia de NPM's, coincidiendo con los valores asociados a las vibraciones correspondientes a los grupos funcionales, previamente mencionados, establecidos por Shurvell y Longyu Li, en sus respectivas investigaciones sobre la determinación de grupos funcionales en la síntesis de nanomateriales (Shurvell, 2006 ; Li et al., 2010, p. 289-295)

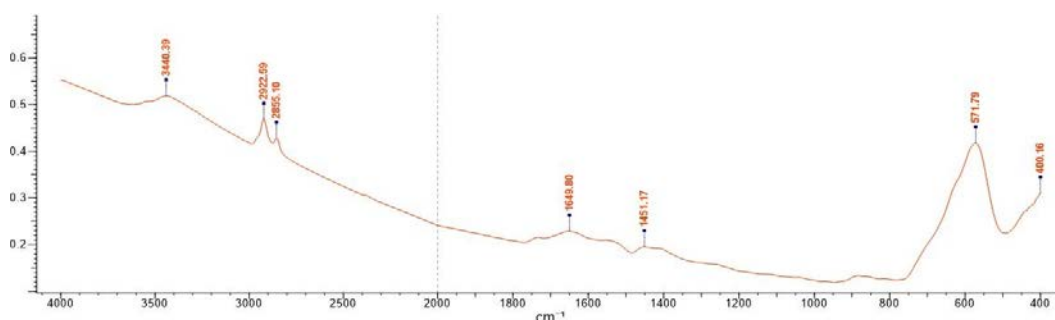


Gráfico 1-3. Espectro IR de las nanopartículas magnéticas de hierro

Realizado por: (Velásquez Alejandro, 2020)

3.1.2. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Los resultados morfológicos y topográficos de las muestras más representativas de las NPM's, se exhiben en el Gráfico 2-3. Para ello, se realizaron exploraciones de 30, 100, 750 y 10000 aumentos, con un voltaje de 10,0 kV. La resolución alcanzada evidencia la concentración uniforme de la muestra, así como, la homogeneidad en el tamaño de las NPM's observadas y su morfología irregular característica, a pesar de la aglomeración asociada a su naturaleza magnética.

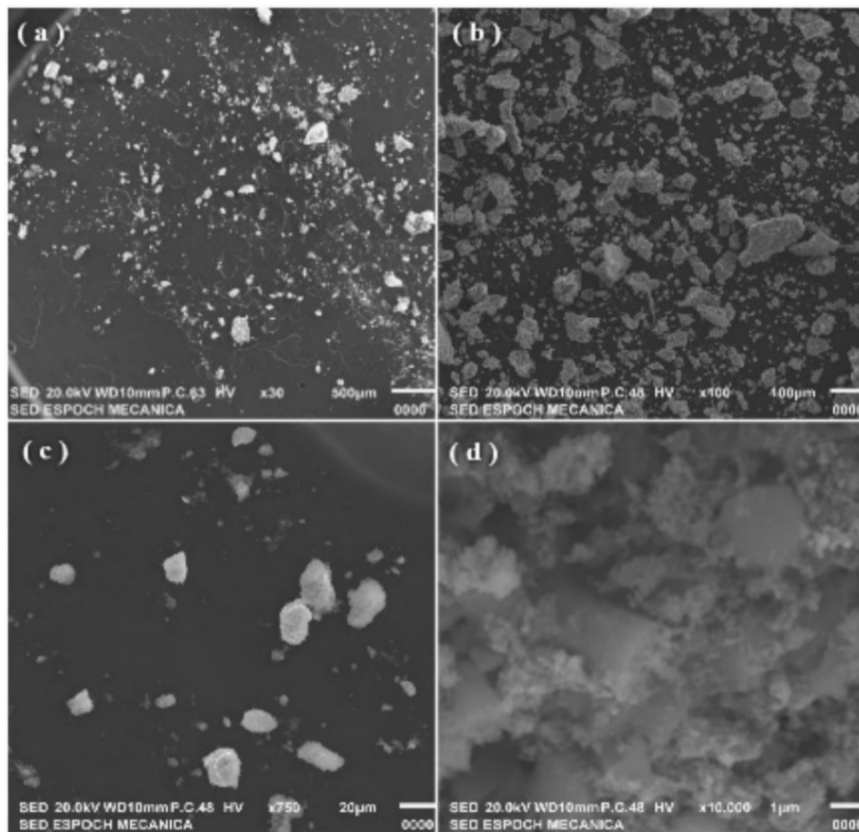


Gráfico 2-3. Tomas SEM con aumentos de: 30X, 100X, 750X y 10000X
 Realizado por: (Velásquez Alejandro, 2020)

Debido a la pérdida de estabilidad y resolución, por parte del equipo, en la obtención de imágenes en escala nanométrica, en su defecto se realizó un análisis químico, empleando un detector para espectroscopía de energía dispersa, incorporado en el microscopio, para evaluar la composición elemental de un punto arbitrario de la muestra, y su respectiva relación. El Gráfico 3-3 presenta el espectro obtenido a través de dicho análisis.

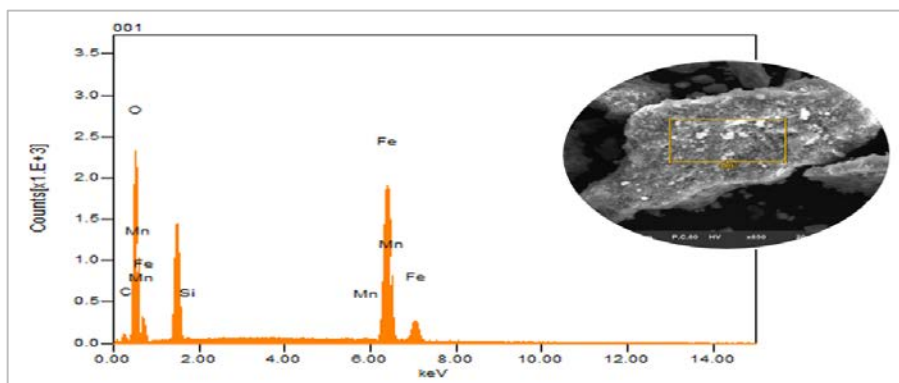


Gráfico 3-3. Análisis elemental químico (EDS) de la muestra de magnetita
 Realizado por: (Velásquez Alejandro, 2020)

A partir del Gráfico 3-3, se evidencia que el área seleccionada es de apariencia uniforme, destacando las fuertes señales alrededor de los 1,0 y 6,4 eV; correspondientes al O y Fe. En efecto, su porcentaje en masa corresponde a 14,75 y 39,22% con presencia de Fe y O, en una relación de 1:3 aproximadamente, corroborando así la presencia de los elementos que constituyen el enlace propio de las NPM's de magnetita. Los datos menos notables se adjuntan en el Anexo F.

3.1.3. *Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)*

El Gráfico 4-3, proporciona una visión general de las tomas realizadas con el Microscopio de Fuerza Atómica, las cuales sirvieron de base para realizar la determinación del tamaño de las NPM's de Fe. Para ello, se efectuaron 120 mediciones, cuyos datos se enlistan en el Anexo G, dichos resultados indican que; el menor y mayor tamaño corresponden a 60 nm y 100 nm, respectivamente. Más adelante, se agrupó el conjunto de medidas obtenidas empleando la distribución de frecuencias indicada en el Gráfico 5-3.

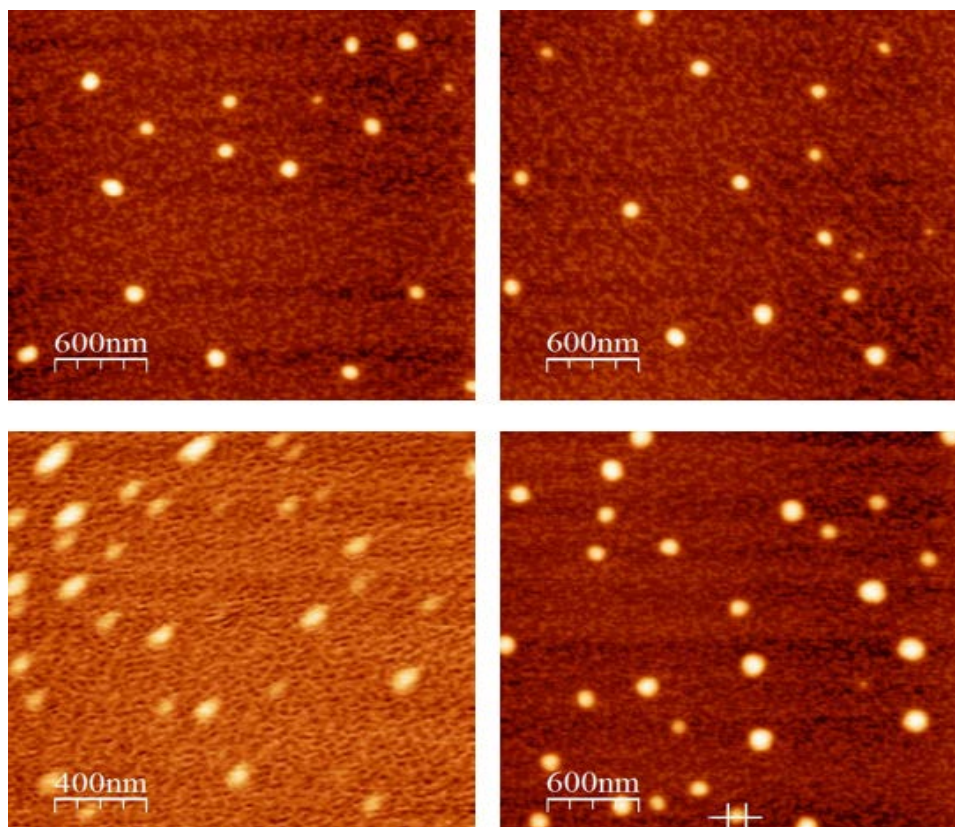


Gráfico 4-3. Imágenes de las NPM's de Fe obtenidas con el AFM

Realizado por: (Velásquez Alejandro, 2020)

Los valores detallados en el Gráfico 5-3, representan las mediciones aplicadas a las NPM's de Fe, de los cuales 120 representa el 100%. Considerando que los valores obtenidos se ubican en un

rango de 60 nm a 100nm. A partir de estos datos, se puede observar que el 5,8% de la población tiene un tamaño entre 60-70 nm, mientras que un 19,16% se ubica entre los 80-95 nm. Basándonos en estos resultados, un 75% de las NPM's de Fe observadas y medidas; alcanzó un tamaño que va desde los 95 hasta los 100 nm.

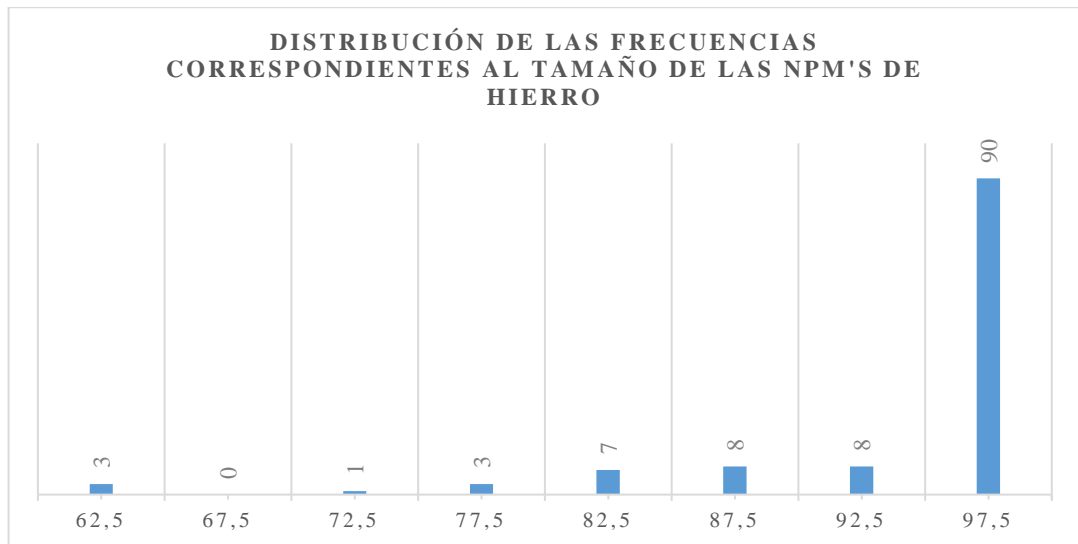


Gráfico 5-3. Distribución de frecuencias: Tamaño de las NPM's de Fe

Realizado por: (Velásquez Alejandro, 2020)

Adicionalmente, se tomó un valor arbitrario de la clase con mayor porcentaje de NPM's de Fe, con la finalidad de determinar detalladamente su estructura morfológica. Como se puede observar en el Gráfico 6-3, las NPM's denotan una estructura irregular semiesférica, y, en este caso particular un tamaño correspondiente a 95,23 nm, cuyo valor es consistente con los rangos establecidos, por autores previos como Soto-Chilaca & López Malo (2011, p. 11-21), para que sean consideradas nanopartículas como tal.

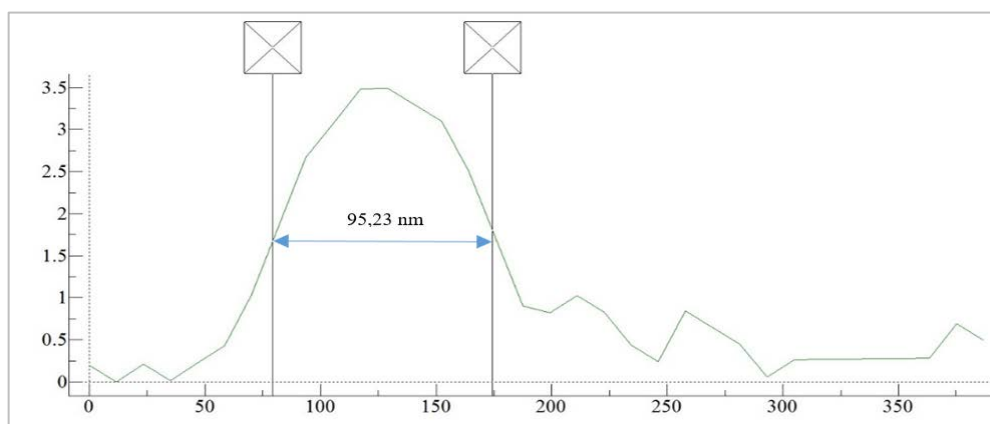


Gráfico 6-3. Forma y tamaño de una nanopartícula magnética de Fe arbitraria

Realizado por: (Velásquez Alejandro, 2020)

3.1.4. Difracción de Rayos X

El Gráfico 7-3, expone el patrón de difracción de rayos X para la muestra de NPM's de Fe. Para efectuar este estudio, se utilizó una longitud de onda correspondiente a 0,15418 nm (Bragg-Brentano). A partir de dicho gráfico, se pueden deducir los ángulos de difracción 2θ obtenidos, los cuales corresponden a: $30,01^\circ$; $35,47^\circ$; $43,04^\circ$; $53,28^\circ$; $57,02^\circ$; $62,48^\circ$, los que pertenecen a los planos: 220, 311, 400, 422, 511 y 440, respectivamente.

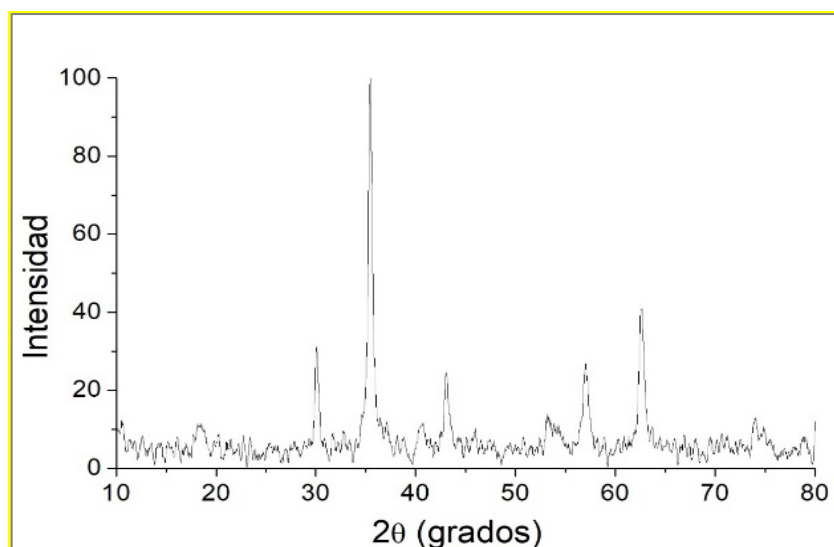


Gráfico 7-3. Diffractograma de la muestra sintetizada de NPM's de Fe

Realizado por: (Velásquez Alejandro, 2020)

Los resultados de este estudio, confirman lo expuesto en la literatura previa por Raspolti, Bertolucci, Marracci, Tellini & Visone (2014, p. 464-467), en el que se asocia la fuerte relación existente entre la presencia de las fases previamente mencionadas y la tonalidad bicolor de la muestra, es decir: el color negro de la magnetita y las pequeñas pigmentaciones de color café rojizo, correspondientes a la formación secundaria de maghemita.

3.2. Etapa 2: Análisis de aguas eutróficas recolectadas

Esta sección ofrece una visión general sobre la obtención de resultados de los distintos análisis aplicados a la muestra problema, enfatizando en la determinación de la concentración de fosfatos, ya que constituye el procedimiento más utilizado en la presente investigación, desde la determinación de la muestra, hasta la variación de fosfatos considerando diferentes parámetros.

3.2.1. Concentración de fosfatos

Inicialmente, se corroboró el espectro de absorción del reactivo combinado, que se preparó para la determinación de la concentración de fosfatos por el método del ácido ascórbico. De esta forma, en el Gráfico 8-3 se aprecia que el azul de molibdeno; formado por la reacción del molibdato amónico y el TAP con los fosfatos, así como; su reducción con el ácido ascórbico, efectivamente absorbe la longitud de onda en la unidad de 880nm, con un valor de absorbancia de 0,651 aproximadamente, corroborando así la idoneidad de su preparación.

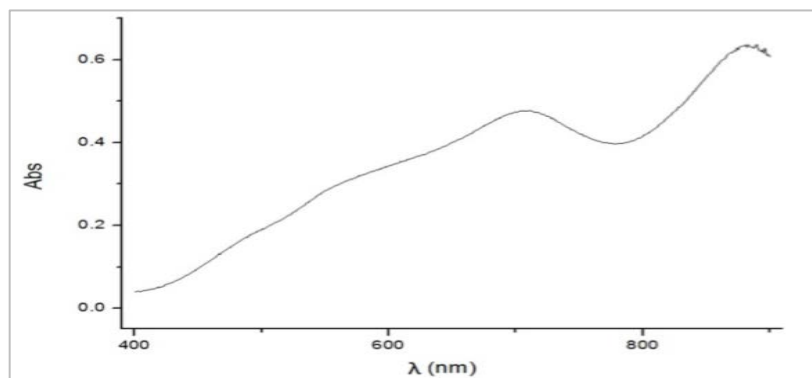


Gráfico 8-3. Espectro de absorción de una disolución de 10 mg P/L

Realizado por: (Velásquez Alejandro, 2020)

Después de la obtención del espectro de absorción del azul de molibdeno, se obtuvo la curva de calibración para la determinación de la concentración de fosfatos. En el Gráfico 9-3, se expone dicha curva, empleada para la cuantificación de las muestras, la cual expresa un comportamiento lineal bastante típico, cuyo rango de linealidad de la medición funciona entre 0,1 y 1,8 mg P/L con un factor de correlación de 0,9991.

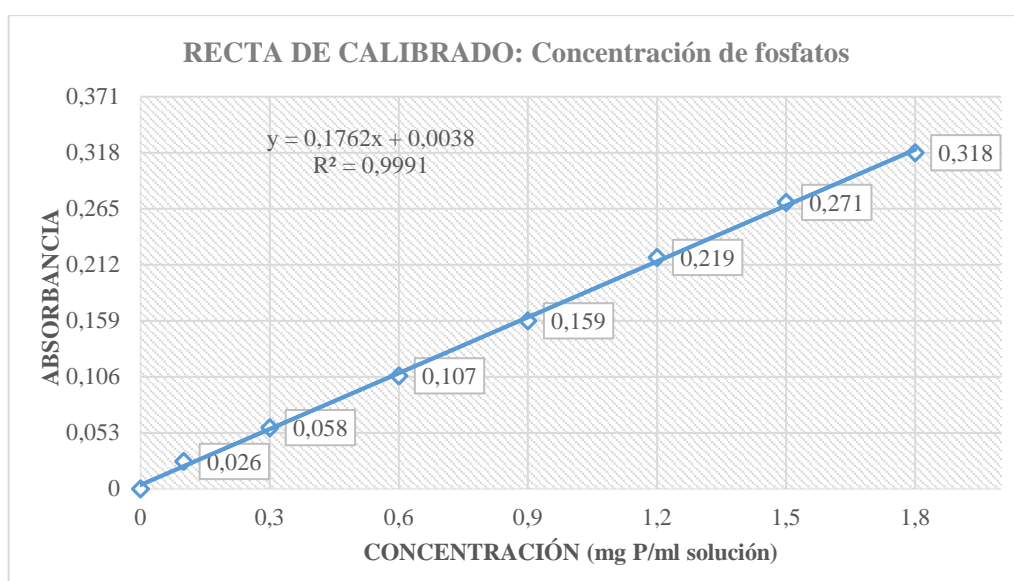


Gráfico 9-3. Curva de calibración para la determinación de fosfatos

Realizado por: (Velásquez Alejandro, 2020)

Por otro lado, en la Tabla 1-3, se exponen los resultados obtenidos en la determinación de la concentración de fosfatos de cuatro puntos de interés. Así pues, en función de los parámetros establecidos en la Tabla 5-1, el punto de interés 1 y 2 se encuentran dentro del rango de cuerpos eutróficos, mientras que la concentración de fosfatos del punto 3 y 4 los ubica dentro del nivel hipertrófico.

A partir de dichos valores, cualquiera de los puntos analizados resultan idóneos para evaluar la adsorción de fosfatos sobre NPM's de Fe, sin embargo, los puntos 1, 2 y 3 se descartaron debido a que el valor obtenido es muy bajo en comparación al punto 4, y, además de que estas magnitudes se encuentran próximas al límite inferior de la curva de calibración para la determinación de fosfatos, por lo que su utilización en el ensayo dificultaría la precisión en el pesaje del adsorbente y la medición de la concentración de fosfatos postratamiento. Por ello, se seleccionó la muestra correspondiente al cuarto punto de interés para ejecutar los objetivos, planteados inicialmente.

Tabla 1-3. Evaluación del cuerpo con mayor concentración de fosfatos

CUERPO	NOMBRE	CONCENTRACIÓN mg (PO₄)³⁻/L
1	Laguna San Antonio de Padua	0,10
2	Laguna de Langos o Valle Hermoso	0,11
3	Gruta de Lourdes: efluente	0,23
4	Parque Lineal Chibunga: efluente	1,44

Realizado por: (Velásquez Alejandro, 2020)

3.2.2. *Análisis aplicados a la muestra de agua eutrófica problema*

Los resultados derivados de los análisis aplicados a la muestra problema, cuya metodología se detalló en el apartado 2.4.2, incluyendo la determinación de fosfatos, se enlistan en la Tabla 2-3. Los cálculos correspondientes se adjuntan en el Anexo H.

Tabla 2-3. Resultados de los análisis aplicados a la muestra problema

ANÁLISIS	CANTIDAD	UNIDAD
pH	8,82	-
Conductividad	496,00	μS/cm
Turbidez	421,34	NTU
Sólidos totales	388,00	mg/L
Sólidos totales disueltos	297,60	mg/L

Dureza del agua	224,00	mg/L
Magnesio	25,270	mg/L
Calcio	48,00	mg/L
Fosfatos	1,44	mg/L
Cloruros	25,524	mg/L
Carbonatos	351,36	mg/L
Sulfatos	36,00	mg/L
Nitratos	3,80	mg/L

Realizado por: (Velásquez Alejandro, 2020)

A partir de datos estipulados en la tabla anterior, cabe destacar las magnitudes correspondientes a los análisis de pH y concentración de fosfatos, cuyos valores son 8,82 y 1,44 mg/L, respectivamente. Dichos valores son importantes debido a que se corrobora la información publicada por el Manual de Interpretación de Hábitats, en el que se dice que el pH de cuerpos acuáticos eutrofizados, siempre es superior a siete unidades (REDIAM, 2013).

Del mismo modo, la concentración de fosfatos en la muestra de estudio, corresponde a 1,44 mg/L, y, siguiendo los parámetros establecidos en la Tabla 5-1, el cuerpo del cual proviene la muestra presenta un nivel hipertrófico. Por otro lado, los valores correspondientes a cuerpos iónicos se equilibran con el valor obtenido para los sólidos totales, por lo que se justifica la magnitud determinada para el segundo.

3.3. Etapa 3: Capacidad adsorbente de las NPM's de Fe

En esta sección se evaluó la capacidad adsorbente de las NPM's de Fe. Inicialmente, se trabajó en un sistema idealizado, es decir; un sistema propiciado dentro del laboratorio, de forma tal, que no existan interferencias iónicas o de otra naturaleza en el proceso de adsorción. Luego, se incorporaron paulatinamente especies iónicas diferentes y se valoró la variación generada.

3.3.1. Isotermas de adsorción: Sistema eutrófico idealizado

En el apartado 2.4.3.1 se detalló el arreglo experimental aplicado, y, se establecieron los parámetros operacionales involucrados en la determinación de la capacidad adsorbente de las NPM's de Fe sintetizadas. Los datos obtenidos se exponen en la Tabla 3-3.

Tabla 3-3. Datos experimentales obtenidos en función de C_i

C_i	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9	1,1	1,3	1,5	1,7	1,8
C_e	0,005	0,029	0,069	0,122	0,221	0,324	0,453	0,571	0,735	0,863
Q_e	0,047	0,136	0,216	0,289	0,340	0,388	0,424	0,465	0,483	0,468

Realizado por: (Velásquez Alejandro, 2020)

Para determinar la capacidad adsorbente de fosfatos sobre las NPM's de Fe, se prepararon diez prototipos en un rango de concentración comprendida entre 0,1 – 1,8 mg/L, los cuales se asociaron con una cantidad de NPM's de Fe, correspondiente a 2 mg/ml por cada muestra. La cantidad de fosfatos adsorbidos sobre las NPM's (Q_e), se graficó en función del equilibrio de la concentración de fosfatos en solución (C_e), también denominado concentración remanente de fosfatos, tal como se indica en el Gráfico 10-3.

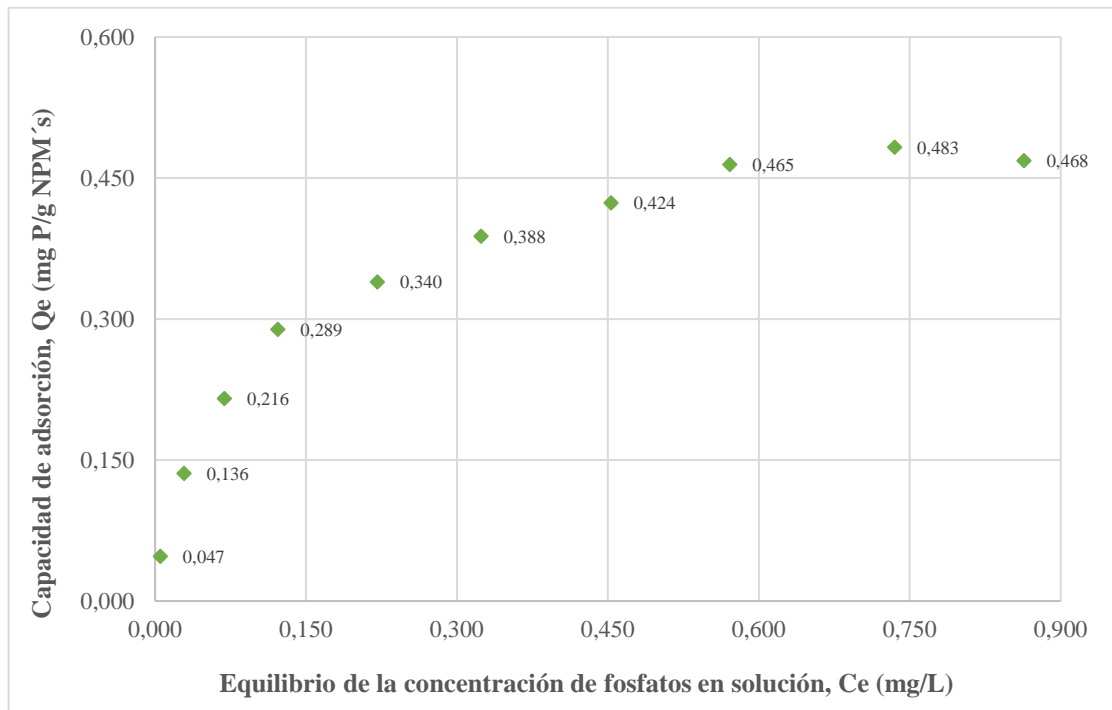


Gráfico 10-3. Isoterma de adsorción obtenida a partir de los datos experimentales

Realizado por: (Velásquez Alejandro, 2020)

A partir de la gráfica anterior, se deduce que la capacidad adsorbente de las NPM's de Fe tiene un crecimiento exponencial, y, proporcional a la concentración inicial y remanente de fosfatos de las muestras, hasta llegar a la novena, en la cual Q_e alcanza su valor máximo correspondiente a 0,483 mg P/ g NPM's, y después decae.

Lo interesante de estos datos, es que reflejan la saturación del área superficial de las NPM's, a través de los distintos valores que toma Q_e , por lo que se sugiere que el crecimiento en sus

magnitudes se debe a la no saturación del área superficial, como consecuencia de la baja relación entre adsorbente y adsorbato, en las primeras ocho muestras.

Adicionalmente, debido a la proporcionalidad inversa entre las concentraciones remanentes de fosfatos en solución C_e , y la cantidad de fosfato adsorbido, se procedió a determinar la eficiencia de adsorción; expresada en porcentajes, tal como se indica en el Gráfico 11-3.

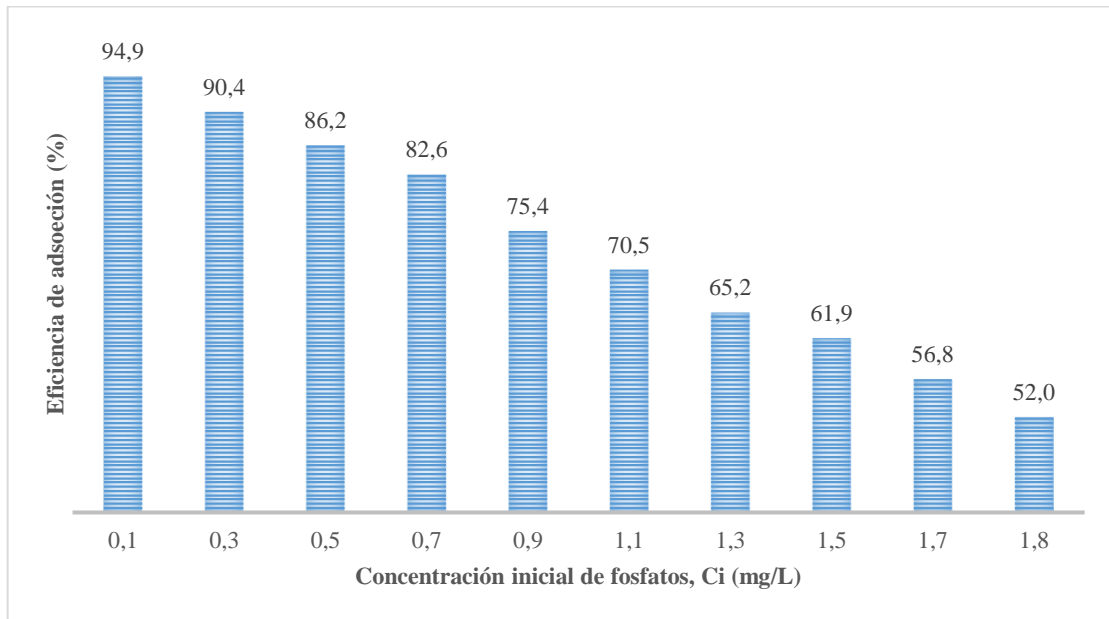


Gráfico 11-3. Eficiencia de adsorción de fosfatos sobre NPM's de Fe en función de C_i

Realizado por: (Velásquez Alejandro, 2020)

A partir del gráfico anterior, se interpreta que las NPM's de Fe presentan mayor capacidad adsorbente, cuando el adsorbato se encuentra a bajas concentraciones en solución, mientras que, cuando la concentración del adsorbato en solución aumenta, Q_e disminuye. Como muestra de aquello; se obtuvo un 94,9% de material adsorbido para 0,1 mg P/L, valor cuya presencia en un cuerpo acuático, hace que se considere como hipertrófico (ver Tabla 5-1), y, la novena muestra considerada, en la que se determinó Q_e máximo, la eficiencia de adsorción alcanzó aproximadamente un 53%.

Posteriormente, con la finalidad de describir más detalladamente la relación entre la concentración del adsorbato en equilibrio y la cantidad adsorbida, así como; el fenómeno de superficie involucrado y la cinética del proceso, se realizaron las correspondientes regresiones lineales a las ecuaciones linealizadas de las isothermas de Freundlich y Langmuir, descritas en el apartado 1.3.2, para comparar y determinar el modelo teórico que describe mejor los datos experimentales presentados en el Gráfico 10-3.

Los parámetros característicos n y k de la ecuación linealizada de Freundlich, alcanzaron los valores de 2,261 y 0,608; respectivamente. Además, se calcularon a partir de la recta de tendencia obtenida de la regresión lineal del $\log(Q_e)$ en función del $\log(C_e)$, exhibida en el Gráfico 12-3. Los cálculos correspondientes a la obtención de los parámetros, así como la recta de tendencia se detallan en el Anexo I.

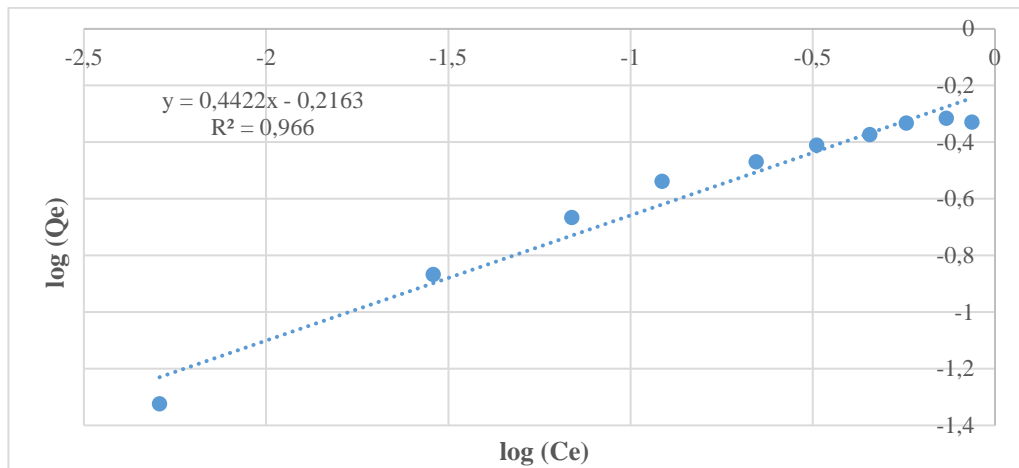


Gráfico 12-3. Representación $\log(Q_e)$ vs. $\log(C_e)$ y regresión lineal para Freundlich

Realizado por: (Velásquez Alejandro, 2020)

Los parámetros característicos b y Q_{max} de la ecuación linealizada de Langmuir, alcanzaron los valores de 0,523 y 11,407; respectivamente. Igualmente, se calcularon a partir de la recta de tendencia derivada de la regresión lineal del cociente $\frac{C_e}{Q_e}$, en función del C_e , presentada en el Gráfico 13-3. Los cálculos correspondientes a la obtención de los parámetros, así como la recta de tendencia se detallan en el Anexo I.

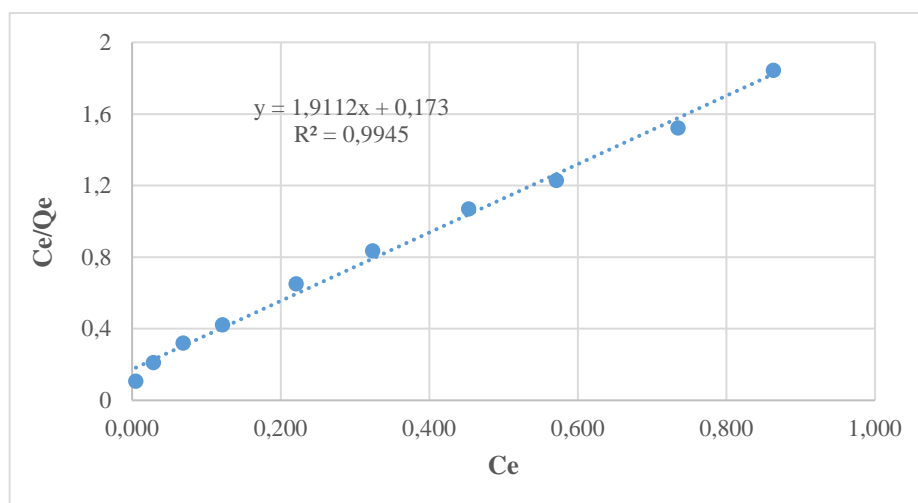


Gráfico 13-3. Representación C_e/Q_e vs. C_e y regresión lineal para Langmuir

Realizado por: (Velásquez Alejandro, 2020)

Existe una tendencia lineal, porque a medida que el nivel C_e aumenta, el nivel del $\log(C_e/Q_e)$ también lo hace. De este modo, teniendo en consideración las ecuaciones de las isothermas de Freundlich y Langmuir, así como de los parámetros característicos obtenidos previamente, expuestos en la Tabla 4-3, se procedió a determinar los parámetros teóricos Q_t correspondientes a cada isoterma y, posteriormente se realizaron las ilustraciones respectivas, tal como se aprecia en el Gráfico 14-3.

Tabla 4-3. Parámetros característicos de los modelos teóricos de Freundlich y Langmuir

FREUNDLICH			LANGMUIR		
$Q_t = K(C_e)^{1/n}$			$Q_t = Q_{max} \frac{bC_e}{1 + bC_e}$		
K	R ²	N	Q _{max}	R ²	B
0,608	0,966	2,261	0,523	0,9945	11,047

Realizado por: (Velásquez Alejandro, 2020)

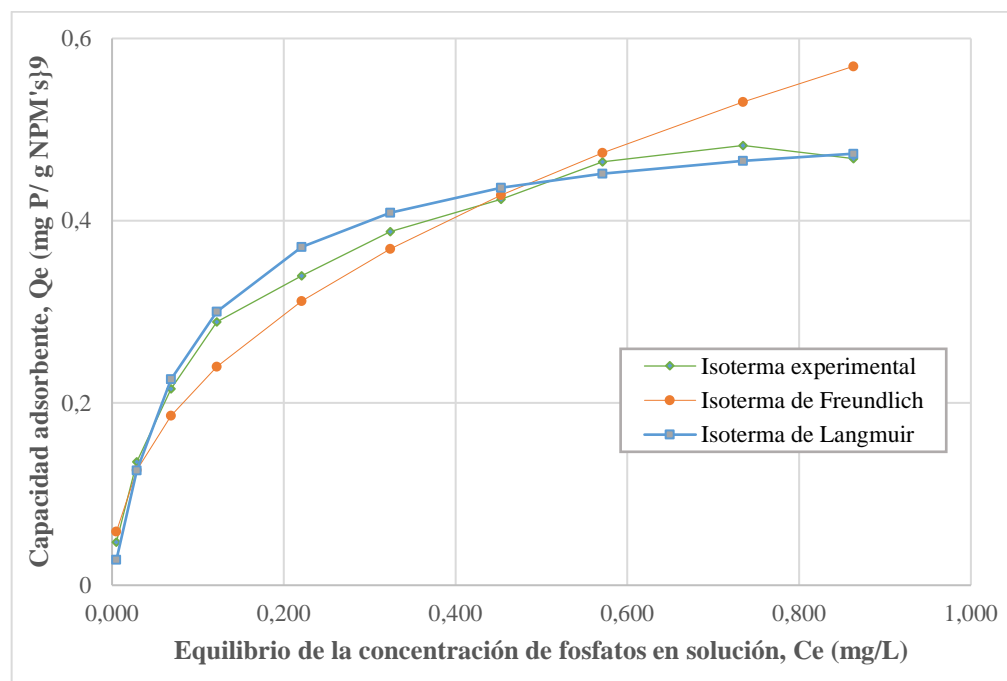


Gráfico 14-3. Isoterma experimental vs. modelos teóricos de Freundlich y Langmuir

Realizado por: (Velásquez Alejandro, 2020)

A partir del Gráfico 14-3, en el que se compara la isoterma obtenida a partir de datos experimentales, con los modelos teóricos considerados en el presente trabajo de investigación, podemos establecer que la primera se ajusta de forma más precisa al modelo de Langmuir, resaltando que; los coeficientes de adsorción experimentales son inferiores a los teóricos, a lo largo de la cinética del proceso de adsorción.

Sin embargo, el parámetro adimensional R_L , descrito en la Tabla 5-3, nos permitió determinar la favorabilidad del ajuste al modelo teórico de Langmuir, y, definir el tipo de isoterma obtenido, utilizando el parámetro b , y las concentraciones iniciales de las muestras, tal como se indica en el Gráfico 15-3.

Tabla 5-3. Tipo de isoterma en función del parámetro R_L .

$R_L = \frac{1}{1 + bC_i}$	
R_L	Tipo de isoterma
$R_L > 1$	Isoterma no favorable
$R_L = 1$	Isoterma lineal
$0 < R_L < 1$	Isoterma favorable
$R_L = 0$	Isoterma irreversible

Realizado por: (Velásquez Alejandro, 2020)

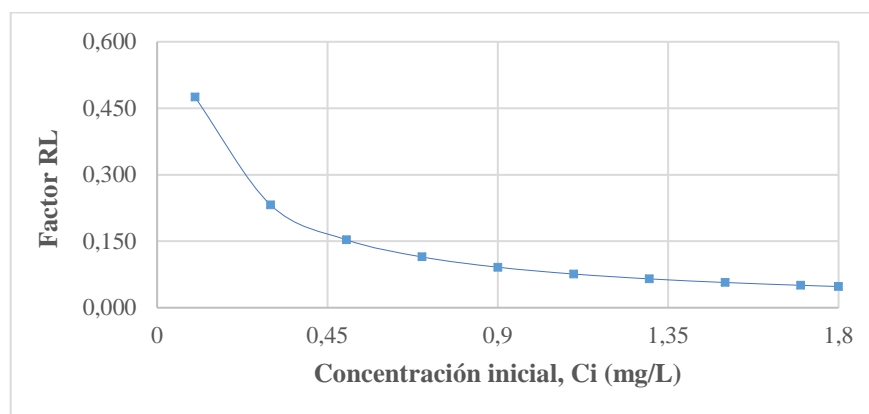


Gráfico 15-3. Parámetro R_L en función de las concentraciones iniciales

Realizado por: (Velásquez Alejandro, 2020)

En el gráfico anterior, se observa que todos los valores de R_L se encuentran comprendidos entre; 0,048 y 0,475, por esta razón, la isoterma obtenida es favorable ya que los valores se ubican en el rango del 0 al 1. Así mismo, se puede interpretar que el valor de R_L es inversamente proporcional a la concentración inicial de las muestras, por lo que se puede expresar que la adsorción es más propicia cuando las concentraciones iniciales son bajas.

3.3.2. Variación de la capacidad adsorbente en un sistema eutrófico real

Previamente, se determinó que la Q_e de las NPM's de Fe tiene un valor aproximado de 0,483 mg P/g NPM's, punto en el cual su área superficial alcanza la saturación, adsorbiendo un 57% del adsorbato. Así pues, en el Gráfico 16-3, se expone la variación de dicha capacidad adsorbente en

dos medios distintos; un sistema eutrófico idealizado y un sistema eutrófico real, respectivamente. Cabe recalcar que, el pH correspondiente al medio eutrófico real es 8,86.

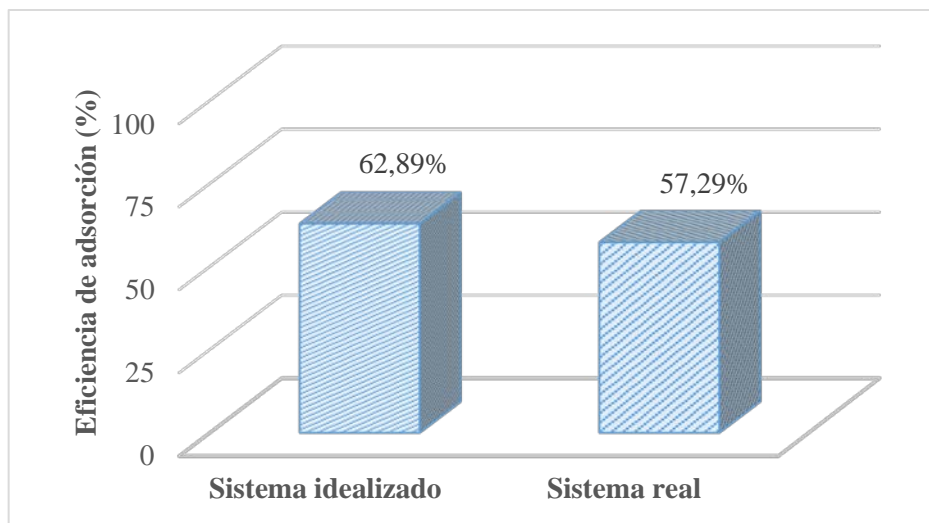


Gráfico 16-3. Variación de la capacidad adsorbente de las NPM's de Fe

Realizado por: (Velásquez Alejandro, 2020)

La concentración inicial de ambos medios, corresponde a la concentración del cuerpo 4, previamente determinado como la muestra de interés con mayor concentración de fosfatos, es decir; 1,44 mg/L. Sin embargo, como se puede apreciar en el gráfico superior, la eficiencia presenta valores de 62,89% y 57,29% para el sistema eutrófico idealizado y real, por lo que sus concentraciones remanentes en solución también son distintas; 0,5344 y 0,615, respectivamente.

Dicha variación, es atribuida a la influencia de la materia orgánica, muy común en cuerpos acuáticos eutrofizados, así como a las sustancias iónicas presentes en la muestra de estudio, mismas que se detallan en la Tabla 2-3. Por ello, en adelante se pretende determinar dicha influencia iónica, así como el efecto del pH y el tiempo de contacto, utilizando el sistema idealizado previamente detallado.

3.3.3. Estudio del efecto del pH

El Gráfico 17-3, muestra el cambio producido en la eficiencia de Q_e , mientras el pH varía de 2 a 12 unidades, es decir; de un medio ácido hasta un medio básico. Previamente, se trabajó con una concentración inicial de 5 mg P/L en las muestras correspondientes, de forma que; los datos correspondientes a las concentraciones remanentes de fosfatos en solución, así como la variación de la capacidad adsorbente de las NPM's de Fe, se detallan en el Anexo J.

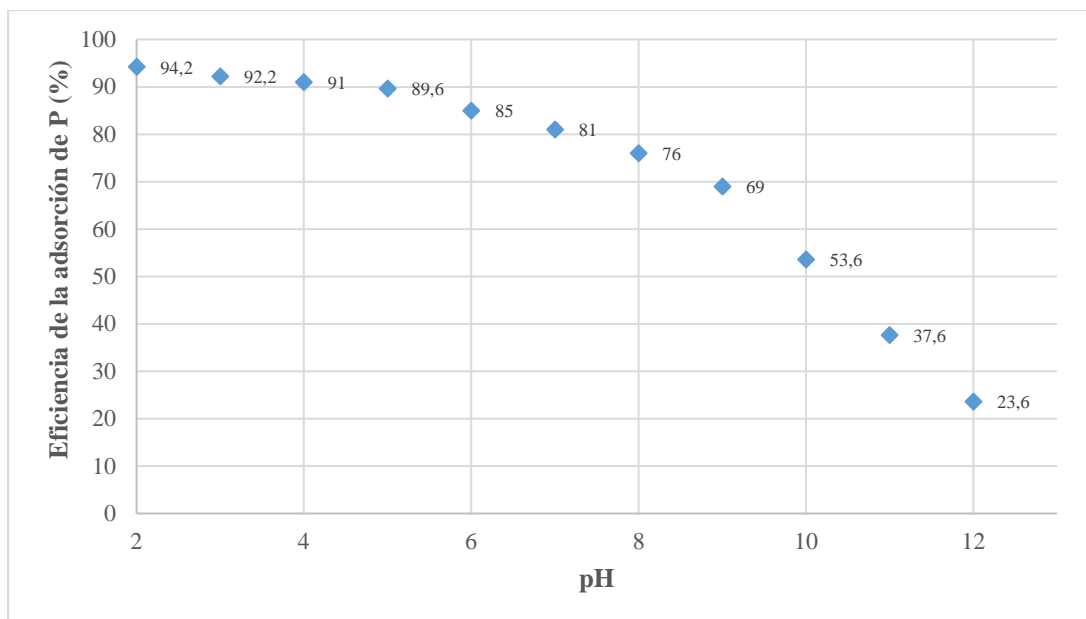


Gráfico 17-3. Eficiencia de la adsorción de fosfatos sobre NPM's de Fe en función del pH

Realizado por: (Velásquez Alejandro, 2020)

A partir del gráfico anterior, se puede decir que Q_e presenta un incremento significativo cuando la adsorción se efectúa en un medio ácido, un ejemplo oportuno de ello, es el 89,6% obtenido a un pH de 5, en el cual mueren los huevos de ranas y renacuajos de medios acuáticos, así como el 91% obtenido a un pH de 4, valor en el cual todos los peces de un medio acuático mueren; como consecuencia de la acidificación del pH, por lo que se deduce que; pese al incremento de la eficiencia en medio ácido, su aplicación en un sistema eutrófico real no es viable, ya que la mayoría de cuerpos eutróficos presentan valores de pH mayores a 7, concordando así con los parámetros establecidos en el Manual de Interpretaciones de Hábitats de la Unión Europea (2013).

Entonces, las mejores magnitudes de Q_e corresponden a aquellas con valores básicos de pH, así pues, para un valor entre 8 y 9, se tiene una eficiencia de entre 76 y 69%, respectivamente, lo cual es un valor bastante aceptable, debido a que; los cuerpos acuáticos eutróficos normalmente presentan valores comprendidos en este rango de pH.

3.3.4. Estudio cinético

El Gráfico 18-3, indica como varía la concentración de varias muestras, cuya concentración inicial C_i de fosfatos es 5 mg/, expresando así la concentración remanente de fosfatos en solución, en función el tiempo. Dichos datos correspondientes, así como la variación de la capacidad adsorbente de las NPM's de Fe, se adjuntan en el Anexo J.

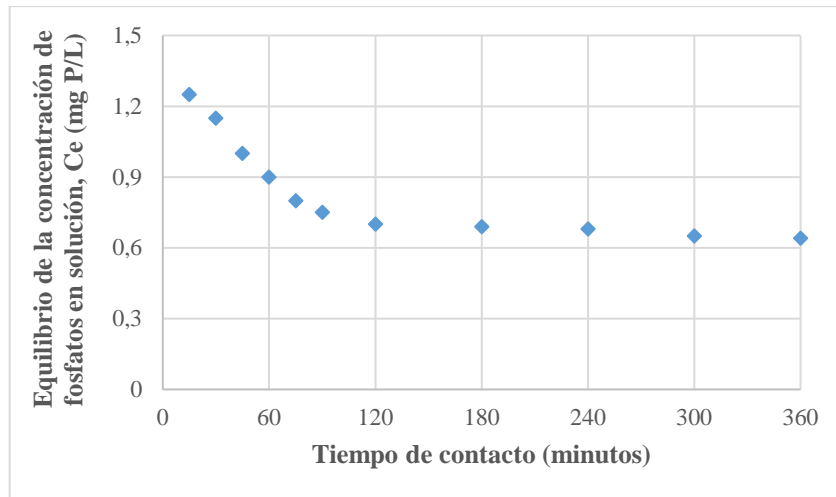


Gráfico 18-3. Equilibrio de C_e en función del tiempo

Realizado por: (Velásquez Alejandro, 2020)

A partir del gráfico anterior, se puede establecer que el proceso de adsorción tiene una cinética bastante rápida durante la primera hora de interacción entre el adsorbato y el adsorbente, tiempo a partir del cual, la cinética decae aproximadamente un 75% en rapidez durante la segunda hora de interacción. Curiosamente, el proceso se torna lento a partir de ese punto, adsorbiendo un remanente inferior al 25% durante las cuatro horas posteriores.

El Gráfico 19-3, corrobora lo mencionado previamente, ya que expone la concentración remanente de fosfatos en solución, expresada en términos de la eficiencia en función del tiempo de contacto. De forma que se aprecia, además de la rápida cinética del proceso durante las primeras horas, que el punto máximo de adsorción corresponde a cuatro horas, y después de ello, decae paulatinamente.

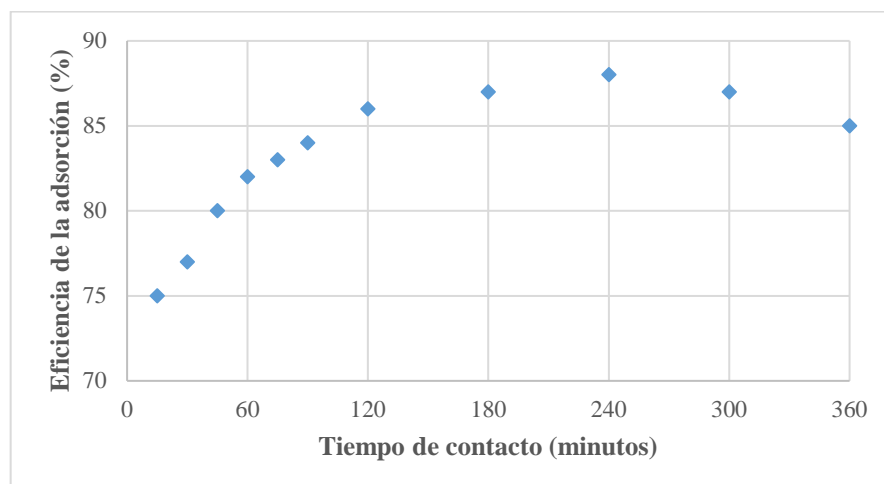


Gráfico 19-3. Eficiencia de la adsorción en función del tiempo de contacto

Realizado por: (Velásquez Alejandro, 2020)

3.3.5. Efecto de la influencia iónica: Análisis estadístico

Los datos presentados en la Tabla 6-3, representan la concentración remanente de fosfatos de cada muestra considerada, una vez que se realizó el proceso de adsorción sobre las NPM's de Fe y la posterior remoción del complejo generado, en función de la concentración inicial y los distintos niveles de las concentraciones iónicas consideradas como influyentes en el proceso, A continuación, se detalla individualmente el análisis estadístico de cada ion, utilizando el análisis del diseño factorial *axb* con *n* réplicas, utilizando dichos datos.

Tabla 6-3. Concentración remanente de fosfatos vs. C_i e influencia iónica

		Fosfatos					
		1,1 mg/L			1,8 mg/L		
		M1	M2	M3	M1	M2	M3
Mg²⁺	20 ppm	0,259	0,246	0,257	0,496	0,492	0,494
	40 ppm	0,288	0,286	0,291	0,504	0,506	0,503
	60 ppm	0,316	0,318	0,314	0,516	0,52	0,518
Na⁺	20 ppm	0,246	0,244	0,245	0,479	0,481	0,483
	40 ppm	0,261	0,267	0,264	0,485	0,487	0,488
	60 ppm	0,305	0,308	0,306	0,502	0,504	0,506
K⁺	20 ppm	0,237	0,236	0,234	0,465	0,467	0,469
	40 ppm	0,253	0,252	0,249	0,471	0,475	0,472
	60 ppm	0,296	0,294	0,298	0,498	0,492	0,494

Realizado por: (Velásquez Alejandro, 2020)

3.3.5.1. Análisis ANOVA del magnesio

Variable respuesta: Concentración remanente de fosfatos

Efecto A: Magnesio (20 ppm, 40 ppm, 60 ppm)

Efecto B: Fosfato (1,1mg/L; 1,8 mg/L)

Hipótesis:

$$H_0 = \text{Efecto de A} = 0$$

$$H_0 = \text{Efecto de B} = 0$$

$$H_0 = \text{Efecto de A} * \text{B} = 0$$

$$H_1 = \text{Efecto de A} \neq 0$$

$$H_1 = \text{Efecto de B} \neq 0$$

$$H_1 = \text{Efecto de A} * \text{B} \neq 0$$

Tabla 7-3. Información del factor: Análisis ANOVA del magnesio

Factor	Tipo	Niveles	Valores
Magnesio(A)	Fijo	3	20 ppm; 40 ppm; 60 ppm
Fosfato(B)	Fijo	2	1,1 mg/L; 1,8 mg/L

Realizado por: (Velásquez Alejandro, 2020)

Tabla 8-3. Análisis de la varianza constante para el magnesio

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Mg	2	0,005550	0,002775	238,99	2.16e-10 ***
Fosfato	1	0,216482	0,216482	18644,38	< 2e-16 ***
Mg·Fosfato	2	0,001108	0,000554	47,71	1.94e-06 ***
Error	12	0,000139	0,000012		
Total	17	0,223279			

Realizado por: (Velásquez Alejandro, 2020)

Signi f. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Debido a que los valores de p son menores que el nivel de significancia de 0,05; rechazamos las hipótesis H_0 , a favor de H_1 y decimos que los factores Mg (A) y fosfato (B), así como la interacción AB si tienen una influencia sobre la concentración remanente de fosfatos en solución. Consecutivamente, procedemos a corroborar a través de las representaciones gráficas de cada uno de los efectos y la interacción de los factores, como se indica en el Gráfico 20-3.

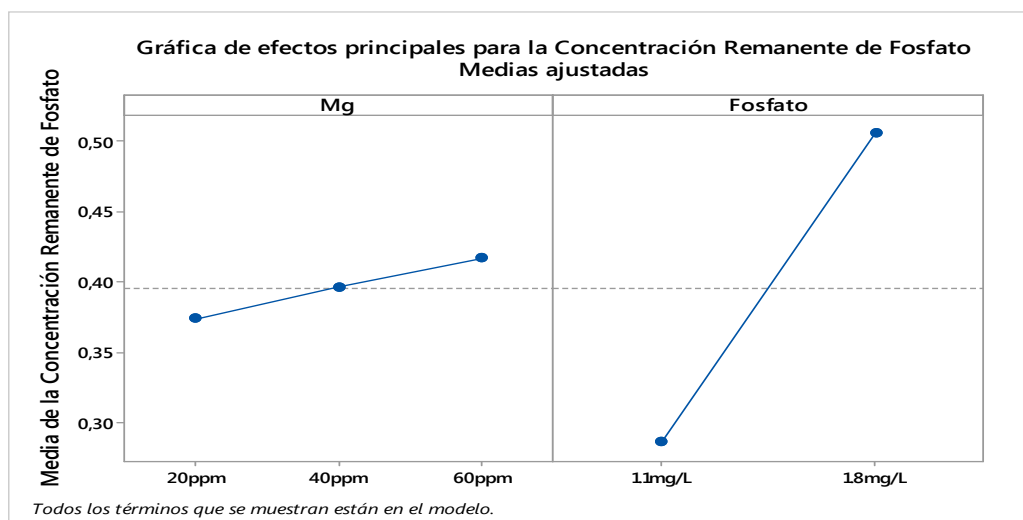


Gráfico 20-3. Interacciones de los efectos de los factores magnesio (A) y fosfatos (B)

Realizado por: (Velásquez Alejandro, 2020)

A partir del gráfico anterior, se puede decir que el factor A, correspondiente al Mg^{2+} al estar en el nivel 20 ppm y al cambiar al nivel 60 ppm, presenta una diferencia moderadamente significativa esto nos dice que existe un efecto principal de la concentración remanente de fosfato en solución. Además, podemos notar que, si presenta efecto principal de los fosfatos, ya que cuando el fosfato cambia en sus niveles la pendiente crece de manera considerable.

En el Gráfico 21-3; se observa que, cuando el factor fosfato cambia del nivel 1,1 mg/L al nivel 1,8 mg/L, y, el factor Mg^{2+} se encuentra en su nivel 20 ppm; la concentración remanente de fosfatos en solución, en promedio aumenta de forma moderada.

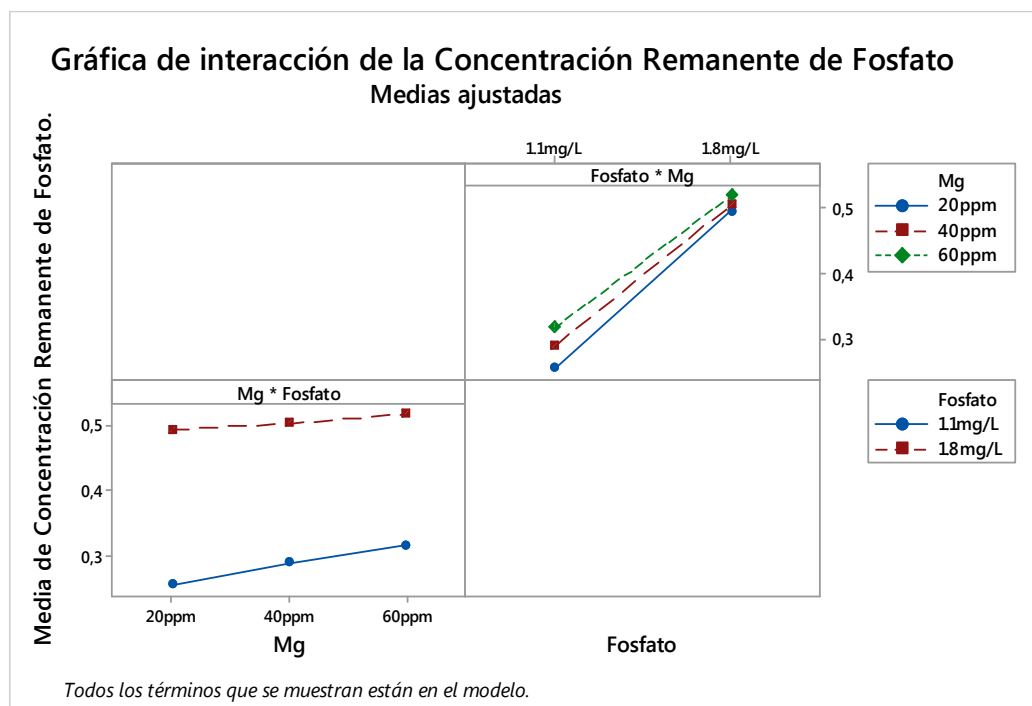


Gráfico 21-3. Efectos principales de los factores Mg^{2+} (A) y fosfatos (B) en C_e

Realizado por: (Velásquez Alejandro, 2020)

Por otro lado, cuando el factor Mg^{2+} pasa a través de todos sus niveles y manteniendo el nivel de 1,1 mg/L de fosfato la concentración remanente de fosfatos en solución presenta un crecimiento moderado. Por lo tanto, el tratamiento con el cual se obtiene menor cantidad de concentración remanente, lo que se traduce en mayor capacidad adsorbente, es magnesio al 20 ppm y el fosfato de 1,1 mg/L. Consecuentemente, se recomendaría utilizar el tratamiento (Mg^{2+} al 20 ppm y el fosfato de 1,1 mg/L). ya que se desea minimizar la concentración remanente de fosfatos.

- **SUPUESTOS DEL MODELO**

Los supuestos con los que debe cumplir el modelo estadístico, para que se pueda aplicar el análisis de varianza son los siguientes:

- 1) k poblaciones normales con media μ_1, \dots, μ_k .
- 2) Las k poblaciones tienen varianza constante.
- 3) Las k poblaciones son independientes.

➤ Supuesto de Normalidad

- Método analítico: Test de Shapiro–Wilk

Hipótesis a probar:

H_0 : Los datos provienen de una distribución normal

H_1 : Los datos no provienen de una distribución normal

Shapiro-Wilk normality test

data: rstandard(modelo)

W = 0.91737, p-value = 0.1161

El valor del estadístico W es igual a 0,91737 con una probabilidad asociada de 0,1161. Tenemos que $p\text{-value} > 0,05$; por lo tanto, no se rechaza H_0 y se concluye que a un nivel de confianza del 95%; la variable respuesta concentración remanente de fosfatos se distribuye normalmente.

- Método gráfico:

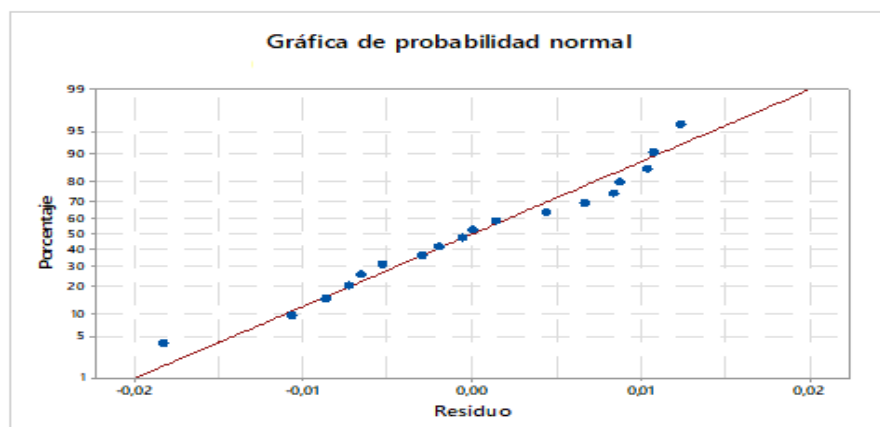


Gráfico 22-3. Supuesto de normalidad del factor magnesio

Realizado por: (Velásquez Alejandro, 2020)

A partir del Gráfico 22-3, en el cual se observa que los puntos yacen aproximadamente sobre una línea recta por lo que sugiere que los residuos provienen de una distribución normal, por lo tanto, se cumple el supuesto de normalidad.

➤ Supuesto de homogeneidad de varianzas

- Método analítico: Prueba de Bartlett

Hipótesis a probar:

$$H_0: \sigma_1^2 = \sigma_2^2 = \dots = \sigma_k^2 \qquad H_1: \sigma_i^2 \neq \sigma_j^2 \quad i \neq j$$

Bartlett test of homogeneity of variances

data: rstandard(modelo) and FactorA_Mg

Bartlett's K-squared = 5.6301, df = 2, p-value = 0.0799

Con un valor p value $0,0799 > 0,05$ se concluye que todas las varianzas son iguales.

- Método gráfico:

A partir del Gráfico 23-3, en el que se observa que los puntos están dispuestos en forma aleatoria dentro de una banda horizontal alrededor del cero, se puede decir que la gráfica nos sugiere que los residuos tienen varianza constante.

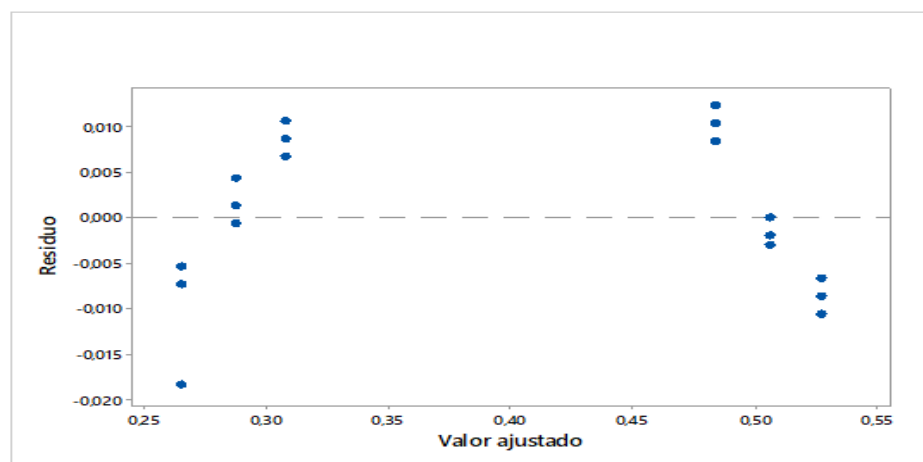


Gráfico 23-3. Supuesto de homogeneidad de la varianza del factor magnesio

Realizado por: (Velásquez Alejandro, 2020)

➤ Supuesto de independencia

- Método analítico: Prueba de Durbin-Watson.

Durbin-Watson test

data: modelo

DW = 2.8987, p-value = 0.8122

alternative hypothesis: true autocorrelation is greater than 0

Debido a que, el valor p es mayor que el nivel de significación (5%), la hipótesis nula no puede ser rechazada.

- Método gráfico:

En el Gráfico 24-3, se observa que los puntos están dispuestos de forma aleatoria dentro de una banda horizontal alrededor de cero, por lo que es oportuno sugerir que los datos presentan independencia.

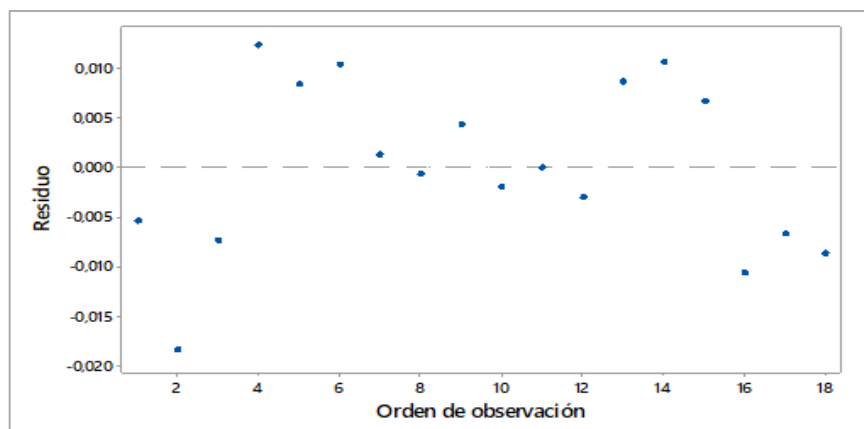


Gráfico 24-3. Supuesto de independencia del factor magnesio

Realizado por: (Velásquez Alejandro, 2020)

3.3.5.2. Análisis ANOVA del sodio

Variable respuesta: Concentración remanente de fosfatos

Efecto A: Sodio (20 ppm, 40 ppm, 60 ppm)

Efecto B: Fosfato (1,1mg/L, 1,8 mg/L)

Hipótesis:

$$H_0 = \text{Efecto de A} = 0$$

$$H_1 = \text{Efecto de A} \neq 0$$

$$H_0 = \text{Efecto de B} = 0$$

$$H_1 = \text{Efecto de B} \neq 0$$

$$H_0 = \text{Efecto de A} * \text{B} = 0$$

$$H_1 = \text{Efecto de A} * \text{B} \neq 0$$

Tabla 9-3. Información del factor: Análisis ANOVA del sodio

Factor	Tipo	Niveles	Valores
Sodio(A)	Fijo	3	20 ppm; 40 ppm; 60 ppm
Fosfato(B)	Fijo	2	1,1 mg/L; 1,8 mg/L

Realizado por: (Velásquez Alejandro, 2020)

Tabla 10-3. Análisis de la varianza constante para el sodio

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Sodio	2	0,005640	0,002820	746,51	2.57e-13 ***
Fosfato	1	0,215387	0,215387	57014,13	< 2e-16 ***
Na-Fosfato	2	0,001136	0,000568	150,37	3.19e-09 ***
Error	12	0,000045	0,000004		
Total	17	0,222208			

Realizado por: (Velásquez Alejandro, 2020)

Si gni f. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Debido a que los valores de p son menores que el nivel de significancia de 0,05; rechazamos las hipótesis H_0 a favor de H_1 y, decimos que los factores Na^+ (A) y fosfato (B), así como la interacción AB si tienen una influencia sobre la concentración remanente de fosfatos en solución. Acto seguido, procedemos a corroborar con las representaciones graficas de cada uno de los efectos y la interacción de los factores, como se aprecia en el Gráfico 25-3.

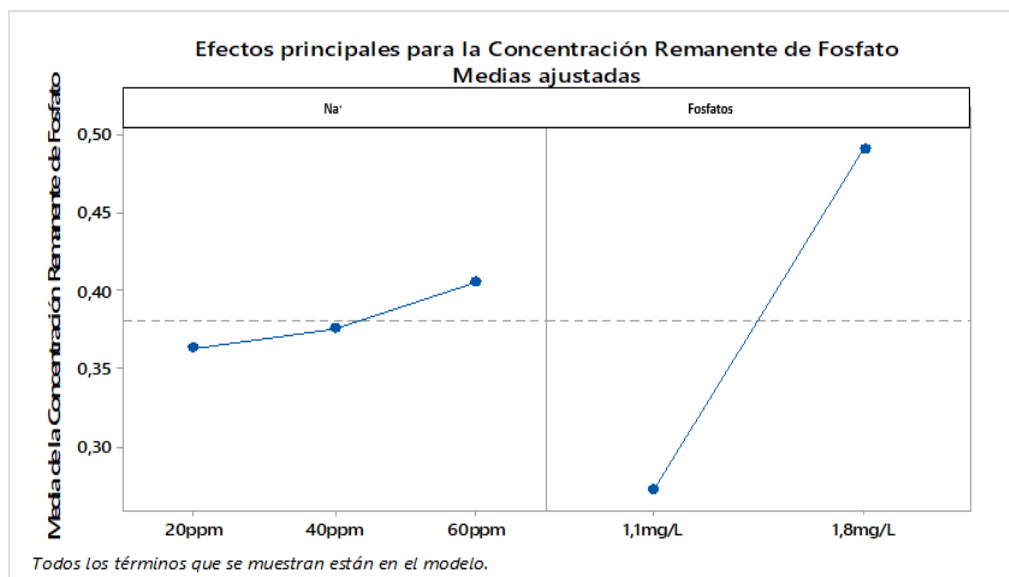


Gráfico 25-3. Interacciones de los efectos de los factores Na^+ (A) y fosfatos (B)

Realizado por: (Velásquez Alejandro, 2020)

En el gráfico anterior, se observa que cuando el factor Na^+ está en el nivel 20 ppm y cambia al nivel 60 ppm presenta una diferencia significativa, lo que se traduce en la existencia de un efecto principal de la concentración remanente de fosfatos en solución. Además, se sugiere la existencia de un efecto principal ya que, cuando el factor fosfato varía del nivel 1,1 mg/L al nivel 1,8 mg/L se observa que la pendiente crece considerablemente.

La significancia de la interacción detectada por el ANOVA, observada en el Gráfico 26-3, cuando el factor fosfato cambia del nivel 1,1 mg/L al nivel 1,8 mg/L, mientras el factor Na^+ se encuentra en su nivel 20 ppm, se observa que la concentración remanente de fosfato en solución, en promedio aumenta de forma moderada. En cambio, cuando el factor sodio pasa a través de todos sus niveles y se mantiene fijo el nivel de 1,1 mg/L correspondiente al factor fosfato; la concentración remanente de fosfatos en solución presenta un crecimiento moderado.

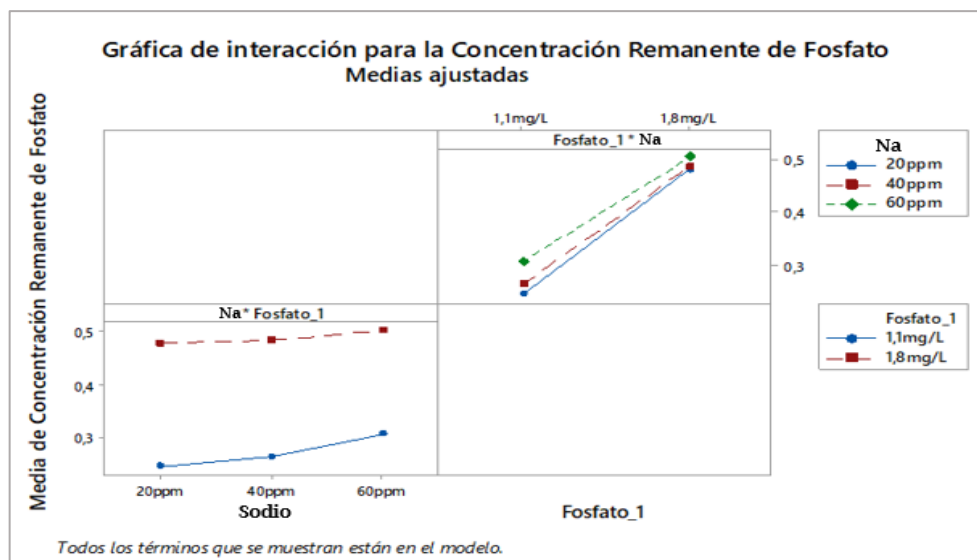


Gráfico 26-3. Efectos principales de los factores sodio (A) y fosfatos (B) en C_e

Realizado por: (Velásquez Alejandro, 2020)

Por ende, el tratamiento con el cual se obtiene menor cantidad de la concentración remanente de fosfatos en solución corresponde al factor Na^+ a 20 ppm y el factor fosfato de 1,1 mg/L, por lo que, se recomendaría utilizar dicho tratamiento para minimizar la concentración remanente de fosfatos en solución, y con ello incrementar la capacidad adsorbente.

- **SUPUESTOS DEL MODELO**

- Supuesto de normalidad

- Método analítico: Test de Shapiro–Wilk

Hipótesis a probar:

H_0 : Los datos provienen de una distribución normal

H_1 : Los datos no provienen de una distribución normal

Shapiro-Wilk normality test

data: rstandard(model o1)

W = 0.9746, p-value = 0.8783

El valor del estadístico W tiene un valor de a 0,9746 con una probabilidad asociada de 0,87831. Asimismo, tenemos que $p\text{-value} > 0,05$; por lo tanto, no se rechaza H_0 , y se concluye que a un nivel de confianza del 95% la variable respuesta, es decir, la concentración remanente de fosfatos en solución; se distribuye normalmente.

- Método gráfico:

En el Gráfico 27-3, de probabilidad normal se observa que los puntos yacen aproximadamente sobre una línea recta, por lo que es oportuno sugerir que los residuos provienen de una distribución normal, por lo tanto, se cumple la normalidad.

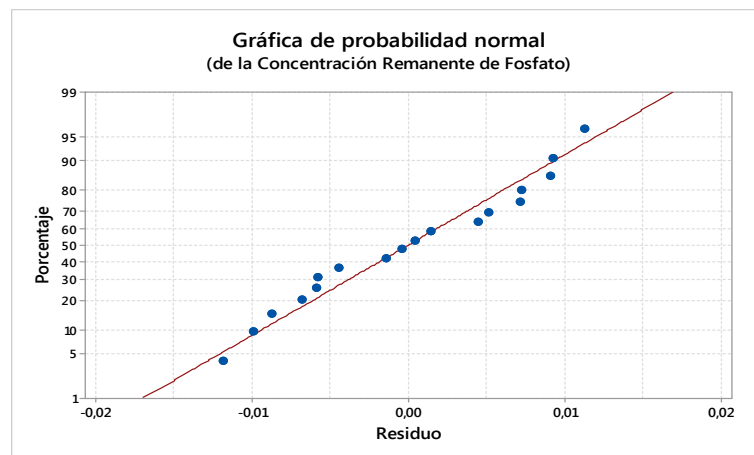


Gráfico 27-3. Supuesto de normalidad del factor sodio

Realizado por: (Velásquez Alejandro, 2020)

- Supuesto de homogeneidad de varianzas

- Método analítico: Prueba de Bartlett

Hipótesis a probar:

$$H_0: \sigma_1^2 = \sigma_2^2 = \dots = \sigma_k^2 \qquad H_1: \sigma_i^2 \neq \sigma_j^2 \quad i \neq j$$

Bartlett test of homogeneity of variances

```
data: rstandard(model o1) and FactorA_Mg
Bartlett's K-squared = 0.84415, df = 2, p-value = 0.6557
```

Con un p value $0,6557 > 0,05$ se concluye que todas las varianzas son iguales, cumpliéndose así el supuesto de homogeneidad.

- Método gráfico

En el Gráfico 28-3, los puntos están dispuestos en forma aleatoria dentro de una banda horizontal alrededor de cero por lo tanto la gráfica nos sugiere que cumple con varianza constante.

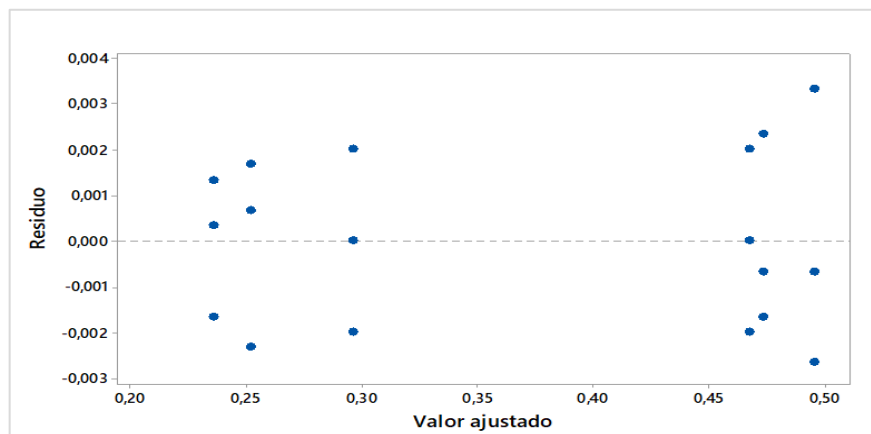


Gráfico 28-3. Supuesto de homogeneidad de varianzas del factor sodio

Realizado por: (Velásquez Alejandro, 2020)

- Supuesto de independencia

- Método analítico: Prueba de Durbin-Watson.

Durbin-Watson test

```
data: model o1
DW = 2.7721, p-value = 0.6991
alternative hypothesis: true autocorrelation is greater than 0
```

En virtud de los valores obtenidos, se puede decir que como el valor p es mayor que el nivel de significación (5%), la hipótesis nula no puede ser rechazada.

- Método gráfico:

En base al Gráfico 29-3, en la que se aprecia que los puntos están distribuidos de forma aleatoria dentro de una banda horizontal alrededor de cero, es oportuno sugerir la independencia de los datos.

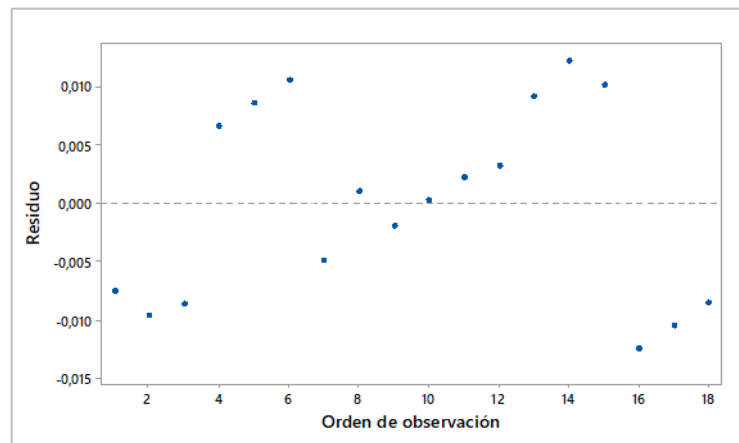


Gráfico 29-3. Supuesto de independencia del factor sodio

Realizado por: (Velásquez Alejandro, 2020)

3.3.5.3. Análisis ANOVA del potasio

Variable respuesta: Concentración remanente de fosfatos en solución

Efecto A: Potasio (20 ppm, 40 ppm, 60 ppm)

Efecto B: Fosfato (1,1 mg/L; 1,8 mg/L)

Hipótesis:

$$H_0 = \text{Efecto de A} = 0 \quad H_0 = \text{Efecto de B} = 0 \quad H_0 = \text{Efecto de A} * \text{B} = 0$$

$$H_1 = \text{Efecto de A} \neq 0 \quad H_1 = \text{Efecto de B} \neq 0 \quad H_1 = \text{Efecto de A} * \text{B} \neq 0$$

Tabla 11-3. Información del factor potasio

Factor	Tipo	Niveles	Valores
Potasio(A)	Fijo	3	20 ppm; 40 ppm; 60 ppm
Fosfato(B)	Fijo	2	1,1 mg/L; 1,8 mg/L

Realizado por: (Velásquez Alejandro, 2020)

Tabla 12-3. Análisis de la varianza constante para el potasio

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Potasio(A)	2	0,006322	0,003161	669,36	4.92e-13 ***
Fosfato(B)	1	0,212118	0,212118	44919,01	< 2e-16 ***
K·Fosfato	2	0,000840	0,000420	88,99	6.35e-08 ***
Error	12	0,000057	0,000005		
Total	17	0,219336			

Realizado por: (Velásquez Alejandro, 2020)

Si gni f. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Debido a que los valores de p son menores que el nivel de significancia de 0,05; rechazamos las hipótesis H_0 a favor de H_1 y decimos que los factores K^+ (A) y fosfato (B), así como la interacción AB si tienen una influencia sobre la concentración remanente de fosfatos en solución. Por ello, procedemos a corroborar con las representaciones gráficas de cada uno de los efectos y la interacción de los factores.

En el Gráfico 30-3, se observa que cuando el factor K^+ varía del nivel 20 ppm al nivel 60 ppm presenta una diferencia moderadamente significativa, lo que se traduce en la existencia de un efecto principal en la concentración remanente de fosfatos. Además, podemos notar que efectivamente se presenta un efecto principal del factor fosfato, puesto que a medida que dicho factor cambia en sus niveles la pendiente crece de manera considerable.

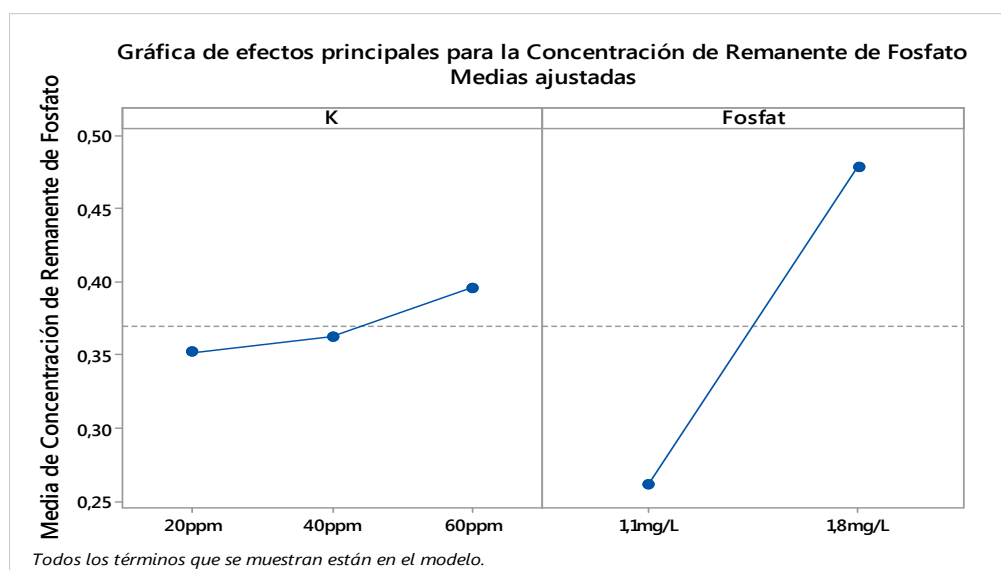


Gráfico 30-3. Interacciones de los efectos de los factores potasio (A) y fosfatos (B)

Realizado por: (Velásquez Alejandro, 2020)

La significancia de la interacción detectada por el ANOVA se observa en el Gráfico 31-3, ya que, cuando el factor fosfato cambia del nivel 1,1 mg/L al nivel 1,8 mg/L y el factor K^+ se encuentra en el nivel 20 ppm; se observa que la concentración remanente de fosfatos en solución en promedio aumenta de forma moderada.

Por otro lado, cuando el factor K^+ pasa a través de todos sus niveles y se mantiene fijo el nivel del factor fosfato en la magnitud correspondiente a 1,1 mg/L; la concentración remanente de fosfatos presenta un crecimiento moderado. Determinando así, que el tratamiento con el cual se obtiene menor cantidad de concentración remanente de fosfatos es; K^+ a 20 ppm y fosfato a 1,1 mg/L, por lo que se recomendaría utilizar dicho tratamiento para incrementar la capacidad adsorbente de las NPM's de Fe.

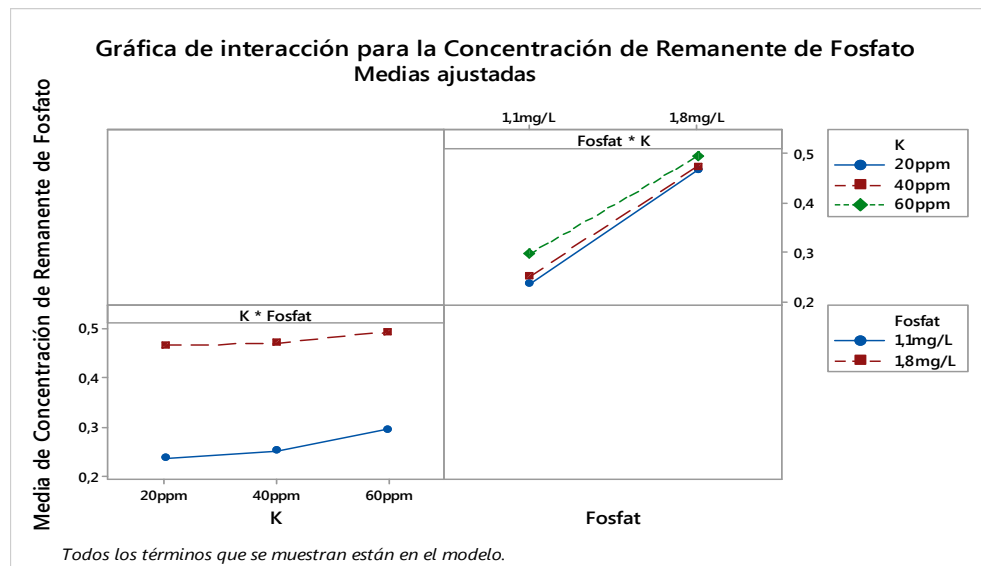


Gráfico 31-3. Efectos principales de los factores potasio (A) y fosfatos (B) en C_e

Realizado por: (Velásquez Alejandro, 2020)

- **SUPUESTOS DEL MODELO**

- Supuesto de normalidad

- Método analítico: Test de Shapiro–Wilk

Hipótesis a probar:

H_0 : Los datos provienen de una distribución normal

H_1 : Los datos no provienen de una distribución normal

Shapiro-Wilk normality test
 data: rstandard(model o2)
 W = 0.94831, p-value = 0.3991

El valor del estadístico W es igual a 0,94831 con una probabilidad asociada de 0,3991. Tenemos que p-value > 0,05. Por lo tanto, no se rechaza H_0 , y, se concluye que a un nivel de confianza del 95% la variable respuesta correspondiente a la concentración remanente de fosfatos en solución, se distribuye normalmente.

- Método gráfico:

El Gráfico 32-2, correspondiente a probabilidad normal se observa que los puntos yacen aproximadamente sobre una línea recta por lo que sugiere que los residuos provienen de una distribución normal, por lo tanto, se cumple la normalidad.

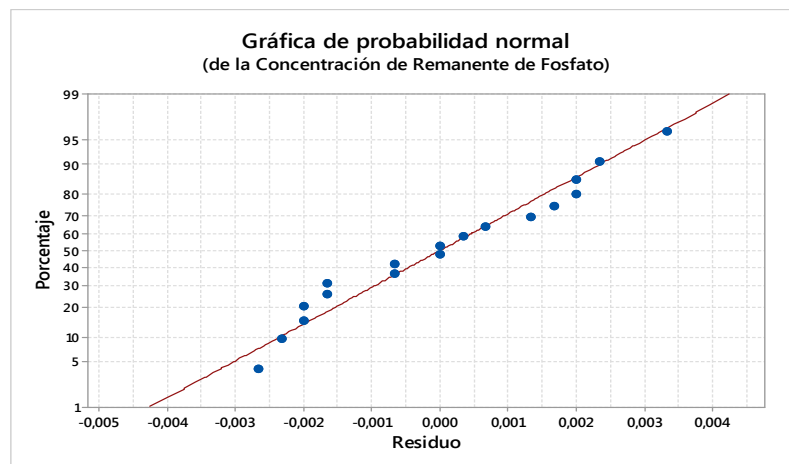


Gráfico 32-3. Supuesto de normalidad del factor potasio

Realizado por: (Velásquez Alejandro, 2020)

➤ Supuesto de Homogeneidad de varianzas

- Método Analítico: Prueba de Bartlett

Hipótesis a probar:

$$H_0: \sigma_1^2 = \sigma_2^2 = \dots = \sigma_k^2 \qquad H_1: \sigma_i^2 \neq \sigma_j^2 \quad i \neq j$$

Bartlett test of homogeneity of variances

data: rstandard(model o2) and factorA_k

Bartlett's K-squared = 0.64608, df = 2, p-value=0.7239

Con un p value $0,7239 > 0,05$ se concluye que todas las varianzas son iguales.

- Método gráfico:

Para corroborar la existencia de varianza constante, se dice que los puntos presentes deben estar dispuestos en forma aleatoria dentro de una banda horizontal alrededor de cero, tal como se indican en el Gráfico 33-3, por lo que es oportuno decir que el factor cumple con el supuesto de la varianza constante.

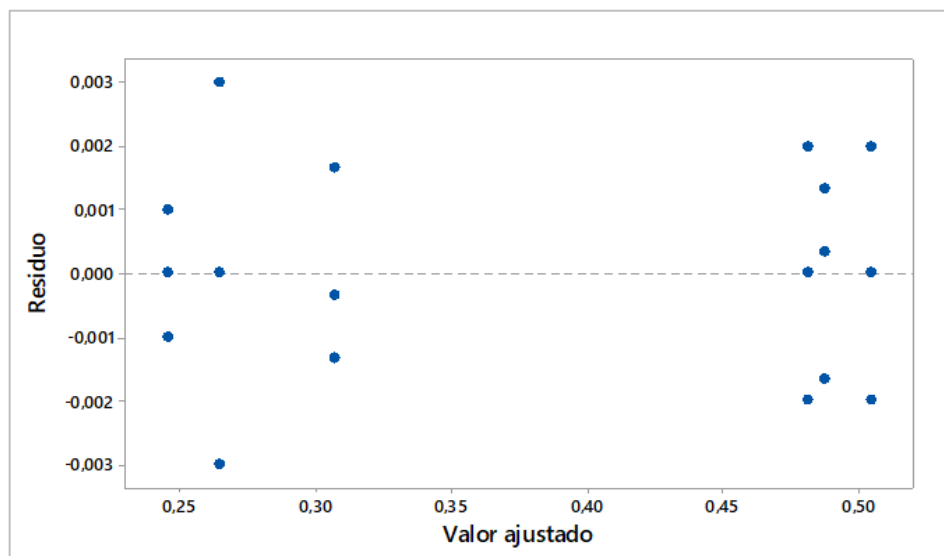


Gráfico 33-3. Supuesto de la homogeneidad de varianzas del factor potasio

Realizado por: (Velásquez Alejandro, 2020)

➤ Supuesto de independencia

- Método analítico: Prueba de Durbin-Watson

Durbin-Watson test

data: model o2

DW = 1.9569, p-value = 0.06219

alternative hypothesis: true autocorrelation is greater than 0

Debido a que, el valor p es mayor que el nivel de significación (5%), la hipótesis nula no puede ser rechazada.

- Método gráfico

Debido a que los puntos dispersos en el Gráfico 34-3, se encuentran dispuestos de forma aleatoria dentro de una banda horizontal alrededor de cero, es oportuno decir que los datos presentan independencia.

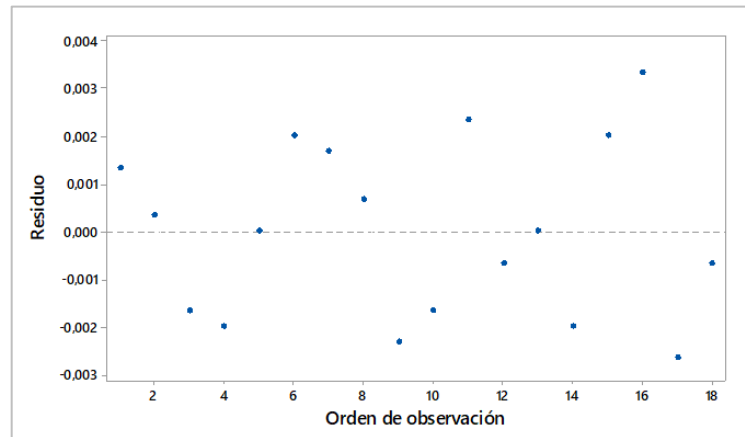


Gráfico 34-3. Supuesto de independencia del factor potasio

Realizado por: (Velásquez Alejandro, 2020)

Una vez realizado el análisis estadístico individual de los iones Mg^{2+} , Ca^{+} , y K^{+} ; y obtenido su influencia en la magnitud de la concentración remanente de fosfatos en solución, se realizó la determinación de la capacidad adsorbente de las NPM's de Fe en función de la presencia de dichos iones, ya que son inversamente proporcionales, así pues, dichos resultados se expresan en el Gráfico 35-3.

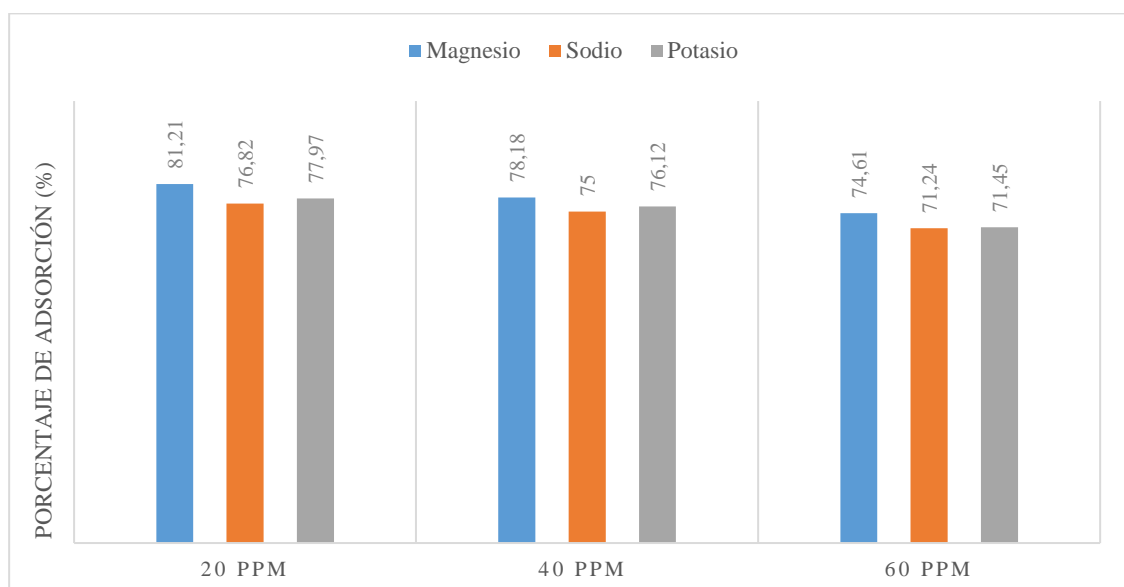


Gráfico 35-3. Q_e de las NPM's de Fe en función de la influencia iónica externa

Realizado por: (Velásquez Alejandro, 2020)

A partir de los resultados mostrados en el gráfico superior, se obtiene que el ion magnesio es aquel que presenta la mayor influencia favorable en la eficiencia del proceso de adsorción, aumentándolo en un 20% hasta un 35% cuando va de mayor a menor concentración en solución. Cabe recalcar que los porcentajes aquí utilizados, toman como referencia el 56,8% expresado en el Gráfico 11-3, correspondiente al Q_e máximo.

Por otro lado, el ion potasio y sodio presentan una influencia menos favorable, ya que, a pesar de beneficiar el proceso, lo hace en concentraciones inferiores a las del magnesio, cuando sus concentraciones en solución van de menor a mayor, la eficiencia varía de 21,17% a 14,65% y de 20,2% a 14,44%, respectivamente. Destacando que, todos los iones considerados favorecen el proceso de adsorción, aunque el que lo hace en menor proporción es el sodio.

CONCLUSIONES

- El proceso de síntesis empleado permitió obtener muestras de NPM's de Fe estables, de apariencia uniforme, y coloración negra con pequeñas máculas color marrón oscuro, con apariencia casi esférica, ubicándose en el rango de los 90 nanómetros. Adicionalmente, los difractogramas señalan la coexistencia de maghemita en la muestra analizada, lo cual explica la tonalidad bicolor observada, debido a que la maghemita presenta una tonalidad marrón y la magnetita negra, lo cual coincide con lo reportado por Rodríguez López (2012, p. 166, p. 145)
- Al analizar el espectro infrarrojo, se presenciaron picos en los valores; 1649,80 y 1451,17 cm^{-1} , formados por el grupo carboxilo del ácido oleico, debido a su interacción con el hierro, permitiendo así mantener la estabilidad de la fase magnética, así como sus propiedades magnéticas. Por ello, se puede decir que las NPM's sintetizadas pueden ser empleadas en la remoción de contaminantes en el agua.
- La caracterización de las muestras de agua recolectadas, indicaron bajos y altos niveles de eutrofización, y, además sirve de precedente para evaluar el contraste de la adsorción, cuando se compara con un sistema idealizado de equivalente nivel trófico, cuya diferencia se estima en un 5,6% debido la presencia de sustancias iónicas externas, así como a la materia orgánica.
- La evidencia surgida de este estudio sugiere que la máxima capacidad adsorbente máxima de las NPM's es 0,483 mg P/ g NPM's, con un 56,8% de eficiencia cuando la concentración inicial de fosfatos es 1,7mg/L, correspondiente a un nivel hipertrófico, mientras que para cantidades menores; la capacidad adsorbente incrementa notablemente hasta valores cercanos al 100%, lo cual se atribuye a la insaturación del área superficial de las NPM's.
- Los mejores tratamientos para determinar la incidencia de los cationes Mg^{+2} , Na^+ , K^+ , corresponde a aquellos en los que dichos iones se encuentran en menor concentración ya que, estimulan el proceso hasta un 24,41%; 20,02% y 21,17%, respectivamente. Mientras que, cuando se encuentran en altas concentraciones potencian el proceso en un 17,81%; 14,44% y 14,65%.
- De esta forma, se puede concluir que la adsorción de fosfatos sobre NPM's de Fe es viable, ya sea en cuerpos acuáticos eutrofizados o con alta dureza, debido a que; estos cuerpos presentan los iones analizados dentro de este estudio, en proporciones considerables.

RECOMENDACIONES

- Se sugiere, hacer uso del proceso de liofilización, cuando se trabaja con nanomateriales durante largos periodos de tiempo, ya que dicha técnica favorece enormemente su conservación y estabilidad, debido a; la escasa interacción que el material liofilizado presenta con otras sustancias, ya sea en solución o medio líquido.
- A la luz de estos resultados, se podría sugerir la implementación de un nanocompuesto, cuya finalidad sería la biorremediación de cuerpos acuáticos, a través de la adsorción de fosfatos sobre las NPM's, de forma que se obtendrían los resultados aquí expuestos, con la ventaja de que el manejo de las nanopartículas no supondría inconveniente alguno, debido a su recolección con un campo magnético externo, ya que en ese caso; no sería necesario.
- Adicionalmente, si estos resultados fuesen reproducidos en otros estudios o contextos, en virtud de las posibilidades, sería muy oportuno efectuar la determinación de la concentración de aniones y cationes, presentes en la muestra de interés, mediante cromatografía iónica, ya que esta técnica permite determinar cualitativa y cuantitativamente la naturaleza de los iones presentes en solución, de manera rápida y eficaz, optimizando así; tiempo y reactivos.

BIBLIOGRAFÍA

ASAMBLEA NACIONAL CONSTITUYENTE DE LA REPÚBLICA DEL ECUADOR, CONSTITUCIÓN DE LA REPÚBLICA DEL ECUADOR. , 2008.

(CNP), C.N. de P.R.D.E. y MORENO, L., Plan Nacional de Desarrollo 2017-2021-Toda una Vida 4. *PrConsejo Nacional de Planificación* [en línea], 2014. p. 1-148. [Consulta: 5 octubre 2019]. ISSN 07431546. DOI 10.1109/CDC.2014.7039974. Disponible en: www.planificacion.gob.ec.

GOBIERNO AUTÓNOMO DESCENTRALIZADO DEL MUNICIPIO DEL CANTÓN RIOBAMBA, Plan de Desarrollo y Ordenamiento Territorial del cantón Riobamba: 2015-2030. , 2015.

AQUINO GRANADOS, P., *Síntesis y caracterización de nanopartículas de óxido de zinc obtenidas por el método de precipitación para su aplicación en pintura esmalte comercial* [en línea]. S.l.: s.n. 2016. [Consulta: 15 julio 2019]. Disponible en: http://cybertesis.unmsm.edu.pe/bitstream/handle/cybertesis/5656/Aquino_gp.pdf?sequence=1&isAllowed=y.

ARASA GISBERT, R., LA FALTA DE FÓSFORO PONE EN RIESGO LA SEGURIDAD ALIMENTARIA MUNDIAL. . 2016.

ASHLEY, K., CORDELL, D. y MAVINIC, D., A brief history of phosphorus: From the philosopher's stone to nutrient recovery and reuse. *Chemosphere* [en línea], 2011. p. 737-746. [Consulta: 13 julio 2019]. ISSN 00456535. DOI 10.1016/j.chemosphere.2011.03.001. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653511002499?via%3Dihub>.

AZNAR JIMÉNEZ, A., Determinación de los parámetros físico-químicos de calidad de las aguas. *Aparecido en Gestión Ambiental* [en línea]. S.l.: 2000. [Consulta: 14 julio 2019]. Disponible en: <http://ocw.uc3m.es/ingenieria-quimica/ingenieria-ambiental/otros-recursos-1/OR-F-001.pdf>.

BELTRÁN PINEDA, M.E., La solubilización de fosfatos como estrategia microbiana para promover el crecimiento vegetal. *Corpoica Ciencia y Tecnología Agropecuaria* [en línea], 2015a. p. 101. [Consulta: 25 junio 2019]. ISSN 0122-8706. DOI 10.21930/rcta.vol15_num1_art:401. Disponible en: <http://www.scielo.org.co/pdf/ccta/v15n1/v15n1a09.pdf>.

BELTRÁN PINEDA, M.E., La solubilización de fosfatos como estrategia microbiana para promover el crecimiento vegetal. *Corpoica Ciencia y Tecnología Agropecuaria* [en línea], 2015b. p. 101. [Consulta: 9 julio 2019]. ISSN 0122-8706. DOI 10.21930/rcta.vol15_num1_art:401. Disponible en: <http://www.scielo.org.co/pdf/ccta/v15n1/v15n1a09.pdf>.

BHATNAGAR, A., MINOCHA, A.K. y SILLANPÄÄ, M., Adsorptive removal of cobalt from aqueous solution by utilizing lemon peel as biosorbent. *Biochemical Engineering Journal*, 2010. p. 181-186. ISSN 1369703X. DOI 10.1016/j.bej.2009.10.005.

BORRÁS, C., ¿Qué es la eutrofización? [en línea]. 2018. [Consulta: 14 julio 2019]. Disponible en: <https://www.ecologiaverde.com/que-es-la-eutrofizacion-34.html>.

BRIONES, P.R., Nanopartículas Magnéticas para Tratamiento y Diagnóstico de Cáncer. [en línea]. S.l.: 2016. [Consulta: 15 julio 2019]. Disponible en: http://147.96.70.122/Web/TFG/TFG/Memoria/PAULA_RUIZ_BRIONES.pdf.

CARPENTER, S.R. y BENNETT, E.M., Reconsideration of the planetary boundary for phosphorus. *Environmental Research Letters*, 2011. ISSN 17489326. DOI 10.1088/1748-9326/6/1/014009.

CHÁVEZ LIZÁRRAGA, G.A., Nanotechnology an alternative for wastewater treatment: Advances, Advantages and Disadvantages. *Journal of the Selva Andina Research Society (JSARS)* [en línea], 2018. p. 2-4. [Consulta: 1 junio 2019]. Disponible en: http://www.scielo.org.bo/pdf/jsars/v9n1/v9n1_a05.pdf.

CORDELL, D., *The Story of Phosphorus Sustainability implications of global phosphorus scarcity for food security* [en línea]. S.l.: s.n. 2010. ISBN 9789173934404. Disponible en: <http://swepub.kb.se/bib/swepub:oai:DiVA.org:liu-53430?tab2=abs&language=en>.

DAOU, T.J., BEGIN-COLIN, S., GRENÈCHE, J.M., THOMAS, F., DERORY, A., BERNHARDT, P., LEGARÉ, P. y POURROY, G., Phosphate adsorption properties of magnetite-based nanoparticles. *Chemistry of Materials*, 2007. p. 4494-4505. ISSN 08974756. DOI 10.1021/cm071046v.

DIONISIO, K.L., PHILLIPS, K., PRICE, P.S., GRULKE, C.M., WILLIAMS, A., BIRYOL, D., HONG, T. y ISAACS, K.K., The Chemical and Products Database, a resource for exposure-relevant data on chemicals in consumer products. *Scientific Data* [en línea], 2018. p. 180125.

[Consulta: 26 junio 2019]. ISSN 2052-4463. DOI 10.1038/sdata.2018.125. Disponible en: <http://www.nature.com/articles/sdata2018125>.

DUONG, J., Nanotechnology. [en línea]. 2019. [Consulta: 15 julio 2019]. Disponible en: <https://nanotechnologyjd.weebly.com/>.

EUROPEAN CHEMICALS AGENCY, Phosphorus - Substance Information - ECHA. [en línea]. 2019. [Consulta: 21 junio 2019]. Disponible en: <https://echa.europa.eu/substance-information/-/substanceinfo/100.028.881>.

FERNÁNDEZ, C., El Fósforo se acaba. [en línea]. 2014. [Consulta: 13 julio 2019]. Disponible en: https://www.ecoavant.com/en-profundidad/el-fosforo-se-acaba_1910_102.html.

FLUENCE CORPORATION, Remoción de Fosfatos. [en línea]. 2019. [Consulta: 14 julio 2019]. Disponible en: <https://www.fluencecorp.com/es/remocion-de-fosfatos/>.

FRANSON, M.A., MÉTODOS NORMALIZADOS PARA EL ANÁLISIS DE AGUAS POTABLES Y RESIDUALES. En: J.B. DIAZ DE SANTOS (ed.), *Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales* [en línea]. S.l.: s.n., 1992. pp. 1816. [Consulta: 6 febrero 2020]. ISBN 9788479780319. Disponible en: <https://es.scribd.com/doc/34123421/Metodos-Normalizados-Analisis-Agua>.

FUNDACIÓN HOGAR DEL EMPLEADO (MADRID, S. y ICARIA (ORGANIZATION)), *Ecología política : cuadernos de debate internacional*. [en línea]. S.l.: FUHEM. 1995. [Consulta: 11 julio 2019]. Disponible en: <https://www.ecologiapolitica.info/?p=3757>.

FUNES, A., Técnicas de restauración ecosistemas acuáticos eutrofizados. ¿Casos reales en España? | iAgua. *IAGUA* [en línea]. 2018. [Consulta: 2 octubre 2019]. Disponible en: <https://www.iagua.es/blogs/ana-funes/tecnicas-restauracion-ecosistemas-acuaticos-eutrofizados-casos-reales-espana>.

GARCIA, M., VERA, A., BENETTI, C. y BLANCO, L., Identificación y clasificación de los microhábitats de agua dulce. [en línea], 2016. [Consulta: 14 julio 2019]. Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=57544858003>.

GIDOLQUIM, TÉCNICAS Y OPERACIONES AVANZADAS EN EL LABORATORIO QUÍMICO (TALQ). *Universitat de Barcelona* [en línea]. 2014. [Consulta: 15 julio 2019].

Disponible en: <http://www.ub.edu/talq/es/node/286>.

GREGORIO-JÁUREGUI, K.M., RIVERA-SALINAS, J.E., SAADE-CABALLERO, H., LÓPEZ-CAMPOS, R.G., MARTÍNEZ-HERNÁNDEZ, J.L. y ILINA, A., C.4 Las nanopartículas magnéticas y sus múltiples aplicaciones. [en línea]. S.l.: 2010. [Consulta: 15 julio 2019]. Disponible en: [https://ciqa.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1025/494/1/Las nanopartículas magnéticas y sus múltiples aplicaciones.pdf](https://ciqa.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1025/494/1/Las%20nanopartículas%20magnéticas%20y%20sus%20múltiples%20aplicaciones.pdf).

GUTIÉRREZ PULIDO, H. y DE LA VARA SALAZAR, R., *Análisis y diseño de experimentos*. Segunda. Guanajuato, México: McGraw-Hill Higher Education. 2008. ISBN 9789701065266.

HARRIS, B. y HOYER, M., Aquatic Plant Management in Florida. [en línea]. S.l.: 2019. [Consulta: 14 julio 2019]. Disponible en: <http://lakewatch.ifas.ufl.edu/pubs/newsletters/Vol84Spring2019.pdf>.

HUBER, D.L., Synthesis, properties, and applications of iron nanoparticles. *Small*, 2005. p. 482-501. ISSN 16136810. DOI 10.1002/sml.200500006.

IPOHORSKI, M. y BOZZANO, P.B., *Microscopía Electrónica de Barrido (SEM): en la Caracterización de Materiales* [en línea]. 2013. S.l.: s.n. [Consulta: 16 julio 2019]. 2013. Disponible en: <http://aargentnapiencias.org/wp-content/uploads/2018/01/RevistasCeI/tomo63-3/5-MICROSCOPIA-ELECTRONICA-DE-BARRIDO-EN-LA-CARACTERIZACION-DE-MATERIALES-cei63-3-2013-5.pdf>.

LARA, G.A., Compilación de recetas químicas.pdf. . S.l.: 2013.

LE, G. y SREEARUNOTHAI, P., Magnetic Particles for Phosphorus Adsorption in Simulated Phosphate Solution. *2015 4th International Conference on Informatics, Environment, Energy and Applications*, 2015. p. 144-148. DOI 10.7763/IPCBE.

LI, L., QIN, D., YANG, X. y LIU, G., Synthesis of ellipsoidal hematite/polymer/titania hybrid materials and the corresponding hollow ellipsoidal particles. *Polymer Chemistry*, 2010. p. 289-295. ISSN 17599954. DOI 10.1039/b9py00230h.

LOGROÑO, J.V., BAUTISTA, A.M. y PRATO, J.G., Lechos activados de rocas volcánicas de Chimborazo y Tungurahua para la retención de la dureza del agua. , 2019.

LÓPEZ, M., "ADSORCIÓN DE ARSÉNICO Y FLUORUROS EN NANOPARTÍCULAS Y SU POSTERIOR SEPARACIÓN DEL AGUA TRATADA. . S.l.: 2013.

LOUGHEED, T., *La paradoja del fósforo: Escasez y sobreabundancia de un nutriente clave*. 2011. S.l.: s.n. 2011.

LUIS LÓPEZ AGUILAR, J., HIGINO, J., FILHO, D., PANIAGO, R., PFANNES, H.D. y BALZUWEIT, K., Progresos en la preparación de nanopartículas magnéticas multifuncionales para aplicación en la medicina Progress in the preparation of magnetic nanoparticles for applications in medicine. , 2014. ISSN 1813-0194.

MARTÍNEZ, M., MIRALLES, N., HIDALGO, S., FIOL, N., VILLAESCUSA, I. y POCH, J., Removal of lead(II) and cadmium(II) from aqueous solutions using grape stalk waste. *Journal of Hazardous Materials*, 2006. p. 203-211. ISSN 03043894. DOI 10.1016/j.jhazmat.2005.10.030.

MAZA, L., ¡Nos quedamos sin fósforo! - El Verdecillo. [en línea]. 2016. [Consulta: 14 julio 2019]. Disponible en: <https://elverdecillo.com/fosforo/>.

MENDOZA, G. y RODRIGUEZ, J.L., La nanociencia y la nanotecnología: una revolución en curso. *Facultad Latinoamericana de Ciencias Sociales* [en línea], 2007. p. 161-186. [Consulta: 15 julio 2019]. Disponible en: <http://www.scielo.org.mx/pdf/perlat/v14n29/v14n29a6.pdf>.

MERINO-MARTOS, A., DE VICENTE, J., CRUZ-PIZARRO, L. y DE VICENTE, I., Setting up High Gradient Magnetic Separation for combating eutrophication of inland waters. *Journal of Hazardous Materials* [en línea], 2011. p. 2068-2074. [Consulta: 23 abril 2019]. DOI 10.1016/j.jhazmat.2010.12.118. Disponible en: [http://ecologia.ugr.es/pages/publicaciones/publicaciones-pdfs/2011/settinguphighgradientmagneticseparationfor2011/!](http://ecologia.ugr.es/pages/publicaciones/publicaciones-pdfs/2011/settinguphighgradientmagneticseparationfor2011/)

MERINO-MARTOS, A., DE VICENTE, J., CRUZ-PIZARRO, L. y DE VICENTE, I., Single-ion interferences when using magnetic microparticles for phosphorus removal in aquatic ecosystems. *Limnetica*, 2015. p. 17-28. ISSN 19891806.

MÍNGUEZ HERNÁNDEZ, M.T., *OBTENCIÓN DE MODELOS 3D A PARTIR DE IMÁGENES SEM (SCANNING ELECTRON MICROSCOPY)* [en línea]. S.l.: Universitat Politècnica de València. 2017. [Consulta: 16 julio 2019]. Disponible en:

<https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/86248/MÍNGUEZ - Generación de modelos 3D a partir de imágenes SEM %28Scanning Electron Microscopy%29.pdf?sequence=1>.

MOACYR, UNIDAD 2: CALIDAD DE AGUA EN EMBALSES. *Calidad de Agua en Embalses* [en línea]. S.l.: s.n., 2012. pp. 148. [Consulta: 14 julio 2019]. Disponible en: https://capacitacao.ead.unesp.br/dspace/bitstream/ana/75/4/Unidade_2.pdf.

MORENO, D., QUINTERO, J. y LÓPEZ, A., Metodos para identificar , diagnosticar y evaluar el grado de eutrofia. *ContactoS* 78 [en línea], 2010. p. 25-33. [Consulta: 14 julio 2019]. Disponible en: <http://www2.izt.uam.mx/newpage/contactos/anterior/n78ne/eutrofia2.pdf>.

MORENO, F.S., «SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE HIERRO (MAGNETITA)». . S.l.: 2018.

MUNDO MICROSCOPIO, Microscopio electrónico de barrido. [en línea]. 2019. [Consulta: 16 julio 2019]. Disponible en: <https://www.mundomicroscopio.com/microscopio-electronico/>.

NGATIA, L. y TAYLOR, R., Phosphorus Eutrophication and Mitigation Strategies. *Phosphorus - Recovery and Recycling*. S.l.: IntechOpen, 2019.

OÑA, J. y TONATO, C.A., *DETERMINACIÓN DEL ESTADO TRÓFICO DE LAS LAGUNAS DE MOJANDA A TRAVÉS DE LA CUANTIFICACIÓN DE CLOROFILA “A”* [en línea]. S.l.: UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR. 2017. [Consulta: 14 julio 2019]. Disponible en: <http://www.dspace.uce.edu.ec/bitstream/25000/13140/1/T-UCE-0012-38.pdf>.

PANKHURST, Q.A., CONNOLLY, J., JONES, S.K. y DOBSON, J., Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. *J. Phys. D: Appl. Phys* [en línea], 2003. p. 167-181. [Consulta: 15 julio 2019]. Disponible en: <https://pdfs.semanticscholar.org/f3de/54595410a4c8445befd6ca7ae55b712ea380.pdf>.

PAULISTA, U.E., EM, P.D.E.P. y BIOLÓGICAS, C., *NORMA TÉCNICA ECUATORIANA INEN: AGUA, CALIDAD DEL AGUA. MUESTREO, MANEJO Y CONSERVACIÓN DE MUESTRAS* [en línea]. S.l.: s.n. 2013. [Consulta: 5 febrero 2020]. ISBN 9789896540821. Disponible en: <http://www.trabajo.gob.ec/wp-content/uploads/2012/10/NTE-INEN-2169-AGUA.-CALIDAD-DEL-AGUA.-MUESTREO.-MANEJO-Y-CONSERVACIÓN-DE-MUESTRAS.pdf>.

Preparación de agua regia. [en línea], [sin fecha]. [Consulta: 4 febrero 2020]. Disponible en: <https://100cia.site/index.php/quimica/item/8012-como-hacer-agua-regia>.

RASPOLLI GALLETTI, A.M., BERTOLUCCI, E., MARRACCI, M., TELLINI, B. y VISIONE, C., Characterization of magnetite nanoparticles. *Conference Record - IEEE Instrumentation and Measurement Technology Conference*. S.l.: Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc., 2014. pp. 464-467. ISBN 9781467363853. DOI 10.1109/I2MTC.2014.6860788.

REDIAM, INTERPRETATION MANUAL OF EUROPEAN UNION HABITATS. [en línea]. S.l.: 2013. [Consulta: 10 febrero 2020]. Disponible en: <http://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/site/rediam/menuitem.04dc44281e5d53cf8ca78ca731525ea0/?vgnnextoid=f811388237360510VgnVCM1000001325e50aRCRD&vgnnextchann>.

RODRÍGUEZ-LÓPEZ, A., Estudio de la síntesis y caracterización de nanopartículas de magnetita por métodos electroquímicos. [en línea], 2012. p. 166. [Consulta: 10 febrero 2020]. Disponible en: [https://cideteq.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1021/91/1/Estudio de la síntesis y caracterización de nanopartículas de magnetita por métodos electroquímicos.pdf](https://cideteq.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1021/91/1/Estudio%20de%20la%20síntesis%20y%20caracterización%20de%20nanopartículas%20de%20magnetita%20por%20métodos%20electroquímicos.pdf).

ROGERS, J. y MOSK, C., Patriarchy and Fertility: Japan and Sweden, 1880-1960. *Contemporary Sociology* [en línea], 2006. p. 239. [Consulta: 14 julio 2019]. ISSN 00943061. DOI 10.2307/2071690. Disponible en: <https://www.visionlearning.com/es/library/Ciencias-de-la-Tierra/6/El-Ciclo-Fosfórico/197>.

ROMERO HURTADO, M.V., Procesos de eutrofización en Ecuador. [en línea]. 2018. [Consulta: 5 octubre 2019]. Disponible en: <https://es.scribd.com/document/382072277/Riesgos-en-El-Ecuador-Eutrofizacion>.

ROUQUEROL, F., *Adsorption by Powders and Porous Solids*. S.l.: s.n. 2016. ISBN 9780080970363.

RUBIO, G., Conectando el fósforo del suelo con la planta. *Simposio: «Enfoque sistémico de la fertilización fosfórica»* [en línea]. S.l.: 2002. [Consulta: 13 julio 2019]. Disponible en: http://exa.unne.edu.ar/biologia/fisiologia.vegetal/Conectando_el_fosforo.pdf.

SALAS, H.J. y MARTINO, P., Metodologías simplificadas para la evaluación de eutrofización en lagos cálidos tropicales. *Chemistry & biodiversity* [en línea], 2001. p. 1829–1841. [Consulta:

14 julio 2019]. Disponible en: <http://www.bvsde.paho.org/bvsaca/e/fulltext/eutrof/eutrof.pdf>.

SATTARI, S.Z., BOUWMAN, A.F., MARTINEZ, R., BEUSEN, A.H.W. y VAN, M.K., Negative global phosphorus budgets challenge sustainable intensification of grasslands. *Nature Communications*, 2016. ISSN 20411723. DOI 10.1038/ncomms10696.

SEWERVAC IBÉRICA, Eutrofización: Causas, consecuencias y soluciones | iAgua. [en línea]. 2018. [Consulta: 14 mayo 2019]. Disponible en: <https://www.iagua.es/noticias/sewervac-iberica/eutrofizacion-causas-consecuencias-y-soluciones>.

SHURVELL, H.F., Spectra- Structure Correlations in the Mid- and Far-Infrared. *Handbook of Vibrational Spectroscopy*. S.l.: John Wiley & Sons, Ltd, 2006.

SKOOG, D., HOLLER, F.J. y STANLEY R. CROCUH, *Principios de análisis instrumental* [en línea]. S.l.: s.n. 2008. [Consulta: 16 julio 2019]. ISBN 9788578110796. Disponible en: <https://hdquimicaeiqttotalh.files.wordpress.com/2018/10/principios-de-analisis-instrumental-skoog-6a-ed.pdf>.

SMIL, V., Phosphorus: Global Transfers. *Causes and Consequences of Global Environmental Change* [en línea], 2002. p. 536-542. [Consulta: 14 julio 2019]. Disponible en: http://home.cc.umanitoba.ca/~vsmil/pdf_pubs/EGEC-1.pdf.

SMITH, V.H., TILMAN, G.D. y NEKOLA, J.C., Eutrophication: Impacts of excess nutrient inputs on freshwater, marine, and terrestrial ecosystems. *Environmental Pollution* [en línea]. S.l.: Elsevier, 1998. pp. 179-196. [Consulta: 14 julio 2019]. DOI 10.1016/S0269-7491(99)00091-3. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749199000913>.

SOTO-CHILACA, G. y LÓPEZ-MALO, A., Nanotecnología en alimentos. . 2011. 2011. pp. 11-21.

TOALA, P., «SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE HIERRO (MAGNETITA)». . S.l.: 2018.

TOMASSI, G., Fosforo: un nutriente esencial en la dieta humana. *Informaciones Agronomicas* [en línea], 2002. p. 1-3. [Consulta: 11 julio 2019]. Disponible en: [http://www.ipni.net/publication/ia-lahp.nsf/0/289032DF947647DA852579A300788EC9/\\$FILE/Fósforo-Un nutriente esencial en la](http://www.ipni.net/publication/ia-lahp.nsf/0/289032DF947647DA852579A300788EC9/$FILE/Fósforo-Un%20nutriente%20esencial%20en%20la)

dieta humana.pdf.

UNIVERSIDAD DE GRANADA, Secado por Liofilización. *Prácticas Docentes en la Facultad de Ciencias* [en línea]. Granada: s.n., 2018. pp. 1-3. [Consulta: 8 junio 2019]. Disponible en: <http://fciencias.ugr.es/practicasdcentes/wpcontent/uploads/guiones/SecadoPorLiofilizacion.pdf>

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA, Técnicas de Caracterización. *Técnicas de Caracterización. Conceptos Generales* [en línea]. S.l.: s.n., 2002. pp. 60-79. [Consulta: 15 julio 2019]. Disponible en: http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/2681/IV_-_Técnicas_de_caracterización._Conceptos_generales.pdf?sequence=8&isAllowed=y.

VIADÉS TREJO, M.J., Fenómenos de superficie: Adsorción y Absorción. *Fenómenos de Superficie Adsorción* [en línea], 2013. p. 1-17. [Consulta: 14 julio 2019]. Disponible en: http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Unidad3.Fenomenossuperficiales.Adsorcion_23226.pdf.

VILLARINO ROMÓN, A., Remediación de la contaminación por fosfatos mediante métodos de adsorción. [en línea], 2015. [Consulta: 20 junio 2019]. Disponible en: https://ruc.udc.es/dspace/bitstream/handle/2183/15230/VillarinoRomon_Antia_TFG_2015.pdf?sequence=2&isAllowed=y.

WANG, Haijun y WANG, Hongzhu, Mitigation of lake eutrophication: Loosen nitrogen control and focus on phosphorus abatement. *Progress in Natural Science* [en línea], 2009. p. 1445-1451. [Consulta: 2 octubre 2019]. ISSN 10020071. DOI 10.1016/j.pnsc.2009.03.009. Disponible en: www.elsevier.com/locate/pnsc.

WILLIAMS, M.H., *Nutrición para la condición física y el deporte*. S.l.: Editorial Paidotribo. 2002. ISBN 9788480195959.

YAN, L.G., XU, Y.Y., YU, H.Q., XIN, X.D., WEI, Q. y DU, B., Adsorption of phosphate from aqueous solution by hydroxy-aluminum, hydroxy-iron and hydroxy-iron-aluminum pillared bentonites. *Journal of Hazardous Materials* [en línea], 2010. p. 244-250. [Consulta: 2 octubre 2019]. ISSN 03043894. DOI 10.1016/j.jhazmat.2010.02.086. Disponible en: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20334967>.

YAN, Z., HAN, W., PEÑUELAS, J., SARDANS, J., ELSER, J.J., DU, E., REICH, P.B. y FANG, J., *Phosphorus accumulates faster than nitrogen globally in freshwater ecosystems under*

anthropogenic impacts [en línea]. octubre 2016. S.l.: s.n. [Consulta: 14 julio 2019]. 2016. Disponible en: <http://doi.wiley.com/10.1111/ele.12658>.

ZHANG, L., ZHOU, Q., LIU, J., CHANG, N., WAN, L. y CHEN, J., Phosphate adsorption on lanthanum hydroxide-doped activated carbon fiber. *CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL-LAUSANNE-* [en línea], 2012. p. 160-167. Disponible en: <https://www.tib.eu/en/search/id/BLSE%3ARN307733625/Phosphate-adsorption-on-lanthanum-hydroxide-doped/>.

ZHU, Z. y TOMÁNEK, D., Semiconducting layered blue phosphorus: A computational study. *Physical Review Letters* [en línea], 2014. [Consulta: 20 junio 2019]. ISSN 10797114. DOI 10.1103/PhysRevLett.112.176802. Disponible en: <https://arxiv.org/pdf/1403.1300.pdf>.