

# Informe final proyecto de investigación 2022

Dirección General de Investigación –DIGI-

## carátula

Investigación en Recursos Naturales y Ambiente

(nombre del programa universitario de investigación de la Digi)

Evaluación de adsorción-desorción de fósforo empleando arcillas modificadas con aminoácidos y desarrollo de modelo matemático que describa su comportamiento

nombre del proyecto de investigación

4.8.63.0.27

Partida presupuestaria

DES2-2022

código del proyecto de investigación

Instituto de Investigaciones Químicas y Biológicas

unidad académica o centro no adscrito a unidad académica avaladora

M.Sc. Erick Giovanni Estrada Palencia

Lic. Werner Omar Chanta Bautista

Br. Renato Rodolfo Rivera Tello

nombre del coordinador del proyecto y equipo de investigación contratado por Digi

15/11/2022

lugar y fecha de presentación del informe final dd/mm/año

## **Contraportada (reverso de la portada)**

### **Autoridades**

Dra. Alice Burgos Paniagua  
Directora General de Investigación

Ing. Agr. MARN Julio Rufino Salazar  
Coordinador General de Programas

MSc. Andrea Eunice Rodas Morán  
Coordinadora Programa Universitario de Investigación  
En Recursos Naturales y Ambiente (PUIRNA)

### **Autores**

M.Sc. Erick Giovanni Estrada Palencia, coordinador

Lic. Werner Omar Chanta Bautista, Investigador

Renato Rodolfo Rivera Tello, Auxiliar de investigación II

### **Colaboradores:**

Claudia de León, jefe de laboratorio del área química, I2QB3, Universidad Mariano Gálvez.

Gabriela Paniagua, coordinadora del área de química analítica, I2QB3, Universidad Mariano Gálvez.

Victoria Casasola, I2QB3, Universidad Mariano Gálvez.

Adran Gil, decano de la Universidad del Valle de Guatemala.

Irma Orellana, directora de la escuela de química, Universidad del Valle de Guatemala.

Christa Contreras, docente de bioquímica, Universidad del Valle de Guatemala.

Byron López, docente de química orgánica, Universidad de San Carlos de Guatemala.

Luis Velásquez, jefe de investigación y desarrollo, Cementos Progreso.

Nancy Ramírez, estudiante, Universidad de San Carlos de Guatemala.

Sebastián Alegría, estudiante, Universidad del Valle de Guatemala.

María Montepeque, estudiante, Universidad del Valle de Guatemala.

Universidad de San Carlos de Guatemala, Dirección General de Investigación (Digi), 2022. El contenido de este informe de investigación es responsabilidad exclusiva de sus autores.

Esta investigación fue cofinanciada con recursos del Fondo de Investigación de la Digi de la Universidad de San Carlos de Guatemala a través de la partida presupuestaria 4.8.63.0.27 con código

DES2-2022 en el Programa Universitario de Investigación: Investigación en Recursos Naturales y Ambiente.

Los autores son responsables del contenido, de las condiciones éticas y legales de la investigación desarrollada.



Universidad de San Carlos de Guatemala  
Dirección General de Investigación



## 1 Índice general (incluir índice de tablas y figuras)

2	Resumen y palabras claves.....	7
3	Introducción .....	8
4	Planteamiento del problema .....	9
5	Delimitación en tiempo y espacio.....	10
6	Marco teórico .....	10
7	Estado del arte.....	17
8	Objetivos (generales y específicos aprobados en la propuesta) .....	18
9	Hipótesis (si aplica) .....	18
10	Materiales y métodos .....	18
11	Resultados y discusión .....	30
12	Referencias .....	42
13	Apéndice .....	47
14	Aspectos éticos y legales (si aplica).....	66
15	Vinculación.....	66
16	Estrategia de difusión, divulgación y protección intelectual .....	66
17	Aporte de la propuesta de investigación a los ODS.....	66
18	Orden de pago final (incluir únicamente al personal con contrato vigente).....	67
19	Declaración del Coordinador(a) del proyecto de investigación .....	67
20	Aval del Director(a) del instituto .....	68
21	Visado de la Dirección General de Investigación .....	68

## Índice de Figuras y Tablas

**Figura 1.** Recta de fases para la ecuación logística con umbral: Tomada de Cancela, A., 2022, 13

**Figura 2.** Ecuación logística: Tomada de Cancela, A. 2022, 14

**Figura 3.** Procedimiento experimental., 20

**Figura 4.** Curvas de calibración espectroscópicas UV/VIS, 30

**Figura 5.** Miligramos de aminoácidos retenidos por cada una de las organoarcillas sintetizadas., 32

**Figura 6.** Ciclos de adsorción/desorción de fosfatos para las dos concentraciones de aminoácidos evaluadas., 33

**Figura 7.** Resultados de modelo matemático para organoarcillas sintetizadas, 34

**Figura 8.** Resultados de modelo matemático para organoarcillas sintetizadas, 35

**Figura 9.** Resultados de modelo matemático para organoarcillas sintetizadas, 36

**Tabla 1.** Miligramos de fósforo adsorbidos y liberados por cada material., 31

**Tabla 2.** Miligramos de aminoácidos retenidos empleando una concentración 2 milimolar., 31

**Tabla 3.** Miligramos de aminoácidos retenidos empleando una concentración 0.1 milimolar., 32

## 2 Resumen y palabras claves

En Guatemala el 90% de las fuentes de agua potable está contaminada, y la problemática del agotamiento de las reservas de fósforo es un tema del que se discute desde los años 30. Recuperar este fósforo reduciría el costo en los procesos de purificación en plantas de tratamiento de agua y contribuiría a mitigación de los procesos de eutrofización de ríos y lagos.

El propósito de este proyecto fue capturar el fósforo en agua empleando arcillas modificadas, trabajando con muestras de agua preparada en laboratorio con cantidades conocidas de fósforo. Se seleccionaron las arcillas caolín y montmorillonita por sus características y disponibilidad en Guatemala, estas fueron activadas mediante un tratamiento ultrasónico y tratadas con soluciones de aminoácidos a dos concentraciones (2 milimolar y 0.1 milimolar) para modificar la superficie de las arcillas con los aminoácidos Glicina, Lisina e Histidina, encontrándose que los 6 nanomateriales funcionalizados a 2 milimolar presentan una mejor captura de aminoácidos (arriba del 98 % para cada material). Después de esta etapa se procedió a cuantificar la cantidad de fósforo que es retenido reversiblemente por las organoarcillas obtenidas, evaluando el comportamiento durante 3 ciclos de adsorción/desorción.

Se encontró que los nanomateriales funcionalizados a baja concentración presentan una menor retención de aminoácidos (59.16 % el mayor y 27.10 % el menor), sin embargo, son capaces de liberar fosfatos de manera eficiente durante al menos 3 ciclos, se determinó que la mejor combinación al finalizar los ciclos de regeneración corresponde al nanomaterial de bentonita con lisina (s-bb3-lys 0.1), poseyendo una captura de 29.132 miligramos de fosforo y una liberación de 27.785 miligramos.

Con los datos generados se realizó un modelo matemático inicial, escrito en Python 2.7, que describe el comportamiento observado en el laboratorio y permitirá encontrar mejores nanomateriales, capaces de capturar fósforo de manera reversible.

Arcilla, aminoácidos, funcionalización, adsorción, contaminantes, fósforo.

### Abstract and keyword

In Guatemala, 90% of drinking water sources are contaminated, and the problem of depletion of phosphorus reserves is a topic that has been discussed since the 1930s. Recovering this phosphorus would reduce the cost of purification processes in treatment plants. water treatment and would contribute to mitigation of the eutrophication processes of rivers and lakes.

The purpose of this project was to capture phosphorus in water using modified clays, working with water samples prepared in the laboratory with known amounts of phosphorus. Kaolin and

montmorillonite clays were selected for their characteristics and availability in Guatemala, these were activated by ultrasonic treatment and treated with amino acid solutions at two concentrations (2 millimolar and 0.1 millimolar) to modify the surface of the clays with the amino acids Glycine, Lysine and Histidine, finding that the 6 nanomaterials functionalized at 2 millimolar present a better capture of amino acids (above 98% for each material). After this stage, the amount of phosphorus that is reversibly retained by the organoclays obtained was quantified, evaluating the behavior during 3 adsorption/desorption cycles.

It was found that the functionalized nanomaterials at low concentration present a lower retention of amino acids (59.16% the highest and 27.10% the lowest), however, they are capable of releasing phosphates efficiently for at least 3 cycles, it was determined that the best combination At the end of the regeneration cycles, it corresponds to the bentonite nanomaterial with lysine (s-bb3-lys 0.1), having a capture of 29,132 milligrams of phosphorus and a release of 27,785 milligrams.

With the data generated, an initial mathematical model was made, written in Python 2.7, which describes the behavior observed in the laboratory and will allow finding better nanomaterials capable of reversibly capturing phosphorus.

Clay, amino acids, functionalization, adsorption, contaminants, phosphorus.

### 3 Introducción

El fósforo es un elemento esencial para la existencia y desarrollo de los organismos, en el cuerpo humano es el sexto elemento más abundante 1.2%, es parte esencial en la formación de ADN y ARN, forma parte de los huesos y dientes, para las plantas es un macro-elemento esencial para su desarrollo (Gilbert, 2009).

Los valores de fósforo en ríos y lagos han aumentado exponencialmente a lo largo de los años, lo que altera cómo funcionan los ecosistemas, dificulta la conservación, reduce la capacidad de crecimiento de los organismos y afecta considerablemente la calidad del agua. Por el vertido continuo de aguas residuales, pesticidas, fertilizantes y detergentes a las cuencas (Yan et al., 2016).

En el caso particular de los ríos y lagos de Guatemala, según el documento técnico del perfil ambiental de Guatemala “Situación del recurso hídrico en Guatemala” preparado por la Universidad Rafael Landívar en el año 2005, se lee que con respecto a la contaminación del recurso hídrico es un tema considerado como muy grave, y resaltan que existe más información cualitativa que cuantitativa al respecto. En este proyecto se planteó una serie de pruebas a nivel micro, para conocer la eficiencia de las arcillas para capturar fósforo, obteniéndose resultados alentadores para su consideración y proyección a un nivel fuera de laboratorio trabajando en la purificación de agua proveniente de ríos y lagos de Guatemala.

La mayoría de los métodos de purificación en plantas de tratamiento de agua tienen problemas diversos como: no son versátiles, utilizan complejos sistemas de alto costo de operación, generación de residuos que no tienen ningún valor agregado, etc., (Pichel, et al., 2019) En el caso de esta propuesta se generaron una serie de arcillas modificadas u organoarcillas que posterior al presente estudio a nivel de laboratorio podría tener la capacidad de remover reversiblemente el fósforo de cuerpos de agua, ya sea plantas de tratamiento o de ríos y lagos, además hay que

considerar la utilización directa de las organoarcillas en la producción de fertilizantes de liberación lenta.

Además del problema de la contaminación de cuerpos de agua tenemos que, estudios realizados sugieren que las reservas del elemento fósforo se agotarán para el año 2050 considerablemente, por lo que es indispensable trabajar desde ya en métodos que garanticen la recuperación y reutilización (Nedelciu, et al., 2020)

Las arcillas por sí solas han demostrado poseer la capacidad de retener infinidad de compuestos a nivel de superficie, en la actualidad se reportan cientos de artículos en los que se evidencia esta característica. En el presente estudio dicha característica fue mejorada al depositar sobre la superficie moléculas orgánicas con mayor afinidad hacia los iones fosfato, lo cual fue evidenciado mediante las pruebas espectroscópicas de UV/VIS, al cuantificar la disminución de las concentraciones de fosfatos en solución, para posteriormente liberar dicho fósforo en un medio distinto, demostrando así la capacidad de transportar nutrientes y liberarlos de manera selectiva.

## 4 Planteamiento del problema

Según informe de la OMS “Procesos en materia de agua potable, saneamiento e higiene: Atención especial a las desigualdades, 200 – 2017”. 1 de cada 3 personas no tiene acceso al agua potable (OMS | Agua, saneamiento e higiene, s. f.). Guatemala cuenta con 90 mil millones de metros cúbicos de agua y solo aprovecha el 10%, sin embargo, el 90% de estas fuentes utilizadas están contaminadas según un estudio realizado por el instituto de investigación y proyección sobre ambiente natural y sociedad LARNA. Guatemala tiene 11 de los 25 ríos más contaminantes del océano Pacífico según un estudio realizado por la organización internacional no gubernamental The Ocean Clean up (ONU), el análisis se hizo en 1,000 ríos a nivel mundial (Slat, 2020). El fósforo (P) proviene principalmente de la explotación de rocas fosfáticas o fosfóricas, el inconveniente es que estos depósitos son escasos y mal repartidos alrededor del mundo, las mayores reservas se encuentran al norte de África, más del 70% en Marruecos (donde se encuentra el yacimiento FosBucraa uno de los más ricos del mundo) (Martinez, J., 2019) y el oeste del Sahara. Su disponibilidad en el suelo es baja ya que buena parte de este se encuentra enlazado a Al y Fe lo que lo hace no disponible para las plantas. El uso excesivo de este recurso por parte de países desarrollados ha logrado disminuir las reservas a nivel mundial (Cordell et al., 2009).

Todos los sistemas agrícolas dependen del consumo de fósforo derivado de roca fosfórica, el cual es un elemento no reemplazable, cuyas reservas podrían agotarse para el 2035 según expertos. El uso excesivo de fertilizantes provoca la eutrofización de los ríos y lagos, cerca del 90% de la producción de fósforo es consumida por la industria de fertilizantes, el resto lo utiliza la industria para la fabricación de jabones, producción de productos químicos y alimentos para animales (Scholz et al., 2013). Por la excesiva demanda del fósforo los precios aumentaron un 800% entre 2006 y 2008 (según el estudio que realizó la Dra. Dana Cordell de la Universidad de Sydney Australia).

Por las razones anteriores se diseñó un método que logró la captura de fósforo de una manera reversible, utilizando las arcillas caolín y montmorillonita, con lo cual es posible transportar

nutrientes y liberarlos de manera selectiva, tanto para la reutilización de fósforo en solución, como para la incorporación directa en fertilizantes para crear una menor dependencia de la importación de fósforo de países conflictivos. Sin embargo, la evaluación de su eficiencia como fertilizante no se realizó en este trabajo por el factor tiempo.

En Guatemala no existe registro de la captura o secuestro reversible de este elemento del agua utilizando arcillas modificadas con aminoácidos y la determinación de un modelo matemático que describa su comportamiento, para su potencial uso como fertilizante reciclado.

## 5 Delimitación en tiempo y espacio

### 5.1 Delimitación en tiempo

**Fecha de inicio:** febrero de 2022

**Fecha de finalización:** diciembre de 2022

### 5.2 Delimitación espacial

Trabajo de laboratorio realizado en el laboratorio de Fisicoquímica de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacia, edificio T-12, Universidad de San Carlos de Guatemala; Laboratorio de Bioquímica del edificio B-Hive, de la Universidad del Valle de Guatemala; Laboratorio de Investigación del Área Química perteneciente al Instituto de Investigaciones Químicas, Biológicas y Biomédicas y Biofísicas, de la Universidad Mariano Gálvez.

## 6 Marco teórico

### 6.1 Fosfatos

El fósforo es un elemento esencial para los campos agrícolas en forma de fosfatos, pero debido a la poca solubilidad de estos, muchas veces no se encuentran en buena cantidad en los suelos, por lo que se hace necesario agregar dicho elemento en la formulación de fertilizantes como hidrogenofosfatos (Haynes, 1984).

Siendo una parte importante el fósforo en los nutrientes del suelo para los cultivos, se ha observado que en las aguas de lavado de los campos se van acumulando especies de este elemento en los cuerpos de agua en sus formas comunes; ortofosfatos, fosfatos condensados, fosfatos unidos a moléculas orgánicas, donde su acumulación presenta una aceleración en el proceso de eutrofización, debido a la alta concentración de nutrientes de origen antropogénico. Otro de los problemas avistados en el futuro a mediano plazo, será la falta de obtención de fósforo disponible de manera ubicada en su forma de mineral, lo cual hará que las regiones que posean el elemento tendrán un recurso de alto valor, ya que repercute en los cultivos de alimentos (Gilbert, 2009).

### 6.2 Arcilla

Las arcillas son materiales compuestos por minerales, generalmente se refieren a los minerales filosilicatos con otros minerales que modifican sus propiedades; estos pueden variar dependiendo del porcentaje que posean de sus elementos (oxígeno, silicio, aluminio, hierro, calcio, sodio, potasio, magnesio), la mayoría de los utilizados son de origen natural, muchas de las arcillas en



Guatemala tienen un origen volcánico (Cameron et al., 2003; Tankersley et al., 2011), por lo que existen en gran cantidad sobre el suelo, generalmente suelen ser utilizadas en granos muy finos (menores de 4  $\mu\text{m}$ ), una de las propiedades por las que son muy útiles, es su plasticidad, la cual se basa en la capacidad de dar forma al material (Guggenheim & Martin, 1995).

Otra de las propiedades por las que son útiles las arcillas, es por la gran área superficial que pueden llegar a presentar los granos, la cual la hace atractiva para adsorción y actividades catalíticas en reacciones químicas, otros factores que pueden influenciar o darle un mayor valor a estos materiales, es su geometría, volumen de los poros en el material, la facilidad de difusión, las cuales hacen de estos, atractivos en el área de carga de un analito en específico mediante su activación o funcionalización para tener selectividad y mayor eficiencia, por ello su importancia en la industria de cemento (Sukmak Patimapon et al., 2015), cerámica (Rice, 1977) y la agricultura (Cann, 2000). Muchas de estas arcillas suelen tener un origen volcánico donde Guatemala ocupa un lugar privilegiado con respecto a la riqueza de este material, las cuales hay de varios tipos, calcita, bentonita, caolín, dolomita, entre otros («Publicaciones Minería», s. f.).

### 6.3 Arcillas modificadas

Las arcillas han sido utilizadas como adsorbentes naturales de contaminantes, debido a su pequeño tamaño de partícula y su estructura laminar, otros factores que suelen gobernar el comportamiento de las arcillas como adsorbentes, son su fuerza iónica, temperatura, pH de las soluciones acuosas que serán tratadas (Tsai et al., 2004). Por la naturaleza química en su superficie, al ser activadas estas pueden permitir ciertas modificaciones para agregar una funcionalidad química para tener selectividad y eficiencia sobre un analito en específico.

En la actualidad existen varias publicaciones relacionadas con arcillas modificadas, algunas ya de uso comercial y otras con potencial para la remoción y/o especiación de contaminantes (Theng et al., 2008). Las arcillas minerales en general poseen una estructura de láminas donde hay silicatos y óxidos de aluminio con diferente disposición geométrica y diferente relación de concentración que depende del tipo de arcilla, en el interior de estas láminas se encuentran cationes metálicos unidos por interacciones con grupos hidroxilos (Lee & Tiwari, 2012), con el adecuado tratamiento químico y físico se pueden agregar compuestos orgánicos sobre la superficie de las arcillas, su amplia utilización se ha llevado a cabo para la remoción de metales pesados como iones de plomo (Sölener et al., 2008), mercurio, cadmio, cinc (Stathi et al., 2007), cromatos (Warchoř et al., 2006), molibdato (Atia, 2008), nitratos (Xi et al., 2010), arsénico (Li & Bowman, 2001) y también para la remoción de contaminantes emergentes de tipo orgánico como distintos tipos de fenoles (Richards & Bouazza, 2007), antibióticos (Polubesova et al., 2006), colorantes de uso industrial (Jović-Jovičić et al., 2010; Koswojo et al., 2010), disolventes orgánicos (Zhu et al., 2005).

La captura de fosfatos, es un tópico de gran importancia y se han realizado algunos estudios al respecto utilizando materiales sintéticos como hidrotalcitas (Kuzawa et al., 2006) o funcionalizaciones de arcilla caolinita con aminas alifáticas para la captación de fosfatos (Unuabonah et al., 2017).

### 6.4 Aminoácidos

Los aminoácidos son moléculas que componen todas las proteínas, estas unidades básicas de biomoléculas tienen la particularidad que poseen al menos un grupo ácido carboxílico y un grupo

amino, lo que permite tener distintas propiedades ácido-base, dependiendo del medio y los grupos funcionales R que posean.

Una de varias modificaciones que se han hecho en arcillas, ha sido con aminoácidos por medio de un tratamiento ácido, para el entendimiento de reacciones sobre este tipo de sustratos para la mejor comprensión de reacciones de biomoléculas precursoras de la vida (Benetoli et al., 2007; Rangel-Rivera et al., 2014).

También se ha reportado su uso para potenciales biomateriales con aminoácidos, realizando el estudio básico, incorporando películas delgadas de quitosano, ácido poligalactourónico e hidroxipatita, obteniendo resultados preliminares prometedores (Katti et al., 2010).

## 6.5 Modelo Matemático

Consiste en aplicar formalismo matemático, para expresar algún fenómeno observable y medible, este tipo de fenómeno puede ser, físico, químico o biológico, el fenómeno se describe a través de variables, existen dos tipos de variables, sean dependientes e independientes, los valores de las variables independientes, son definidos por el observador al realizar algún tipo de experimento, y las variables dependientes describen, los resultados que se obtiene al realizar el experimento, la aplicación del formalismo matemático, permite poder crear una expresión matemática, como una ecuación que permite no solo describir el fenómeno con las variables independientes definidas, si no a la vez, poder describir otras situaciones que no se han considerado durante el desarrollo del experimento. Para que la ecuación o sistema de ecuaciones sea robusto y abarque un amplio espectro de posibilidades, es necesario que el experimentador, realice varias pruebas y con ello consiga una base de datos lo suficientemente grande, que permita la aplicación del lenguaje matemático al experimento (Huang et al., 2015).

La creación de un modelo matemático que se ajuste a las condiciones de un experimento, parte de ideas matemáticas que se usan como base, conceptos básicos que son capaces de describir interacciones físicas, químicas, biológicas, sociales, del entorno en el que vivimos. Se da una pequeña introducción de los conceptos matemáticos usados para la creación del modelo, se inicia con el modelo exponencial, y luego la ecuación logística, se sigue con la teoría de la estabilidad, debido a que el modelo propuesto es un sistema autónomo, al que se le puede hacer un análisis de estabilidad, se termina mostrando el método de Runge-Kutta de cuarto orden para la solución de sistemas de ecuaciones diferenciales, debido a que el modelo que se propone no tiene solución analítica.

### El modelo exponencial

Si  $P(t)$  denota el tamaño de una población en el tiempo  $t$ , el modelo para el crecimiento exponencial comienza con la suposición de que:

$$\frac{dP}{dt} = kP$$

Donde  $k$  es una constante de proporcionalidad  $k \neq 0$  y  $P$  es el tamaño de la población en el instante  $t$ . Esta ecuación puede resultar adecuada cuando el tamaño de la población es pequeño en relación a las dimensiones del ecosistema, y en ese caso  $k$  es la tasa de aumento de la población que iguala a la tasa de natalidad menos la tasa de mortalidad.

Si el tamaño de la población en un instante  $t$  es  $P_0$ , el modelo exponencial predice que en cualquier otro instante futuro  $t > t_0$  la población viene dada, por la solución de la ecuación diferencial. (Zill et al, 2005)

$$P(t) = P_0 e^{kt}$$

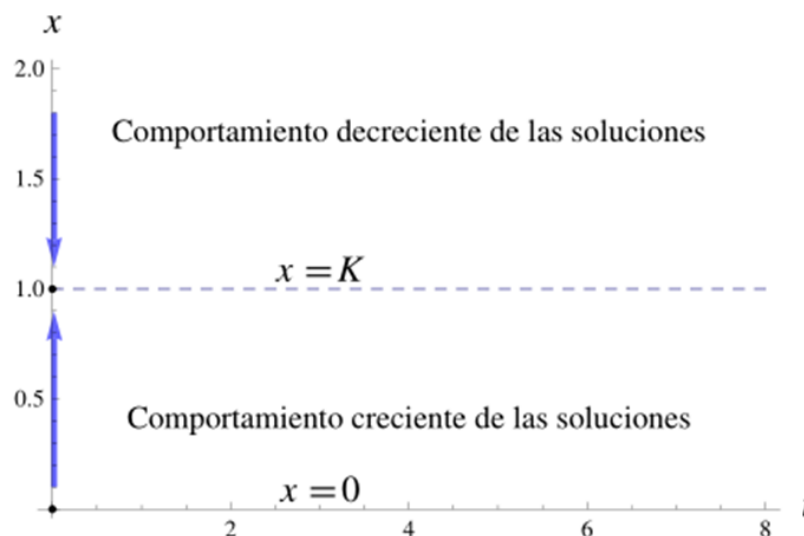
### La ecuación logística

Puesto que el crecimiento exponencial no puede continuar de forma ilimitada, resulta necesario introducir modificaciones en el modelo exponencial. Estas modificaciones consisten en sustituir la constante de proporcionalidad  $k$  por una función  $f(x)$  que decrece al aumentar  $x$ , de forma que un aumento de población penaliza los aumentos de población sucesivos, y así  $x(t)$  no crece de forma ilimitada de la forma  $f(x) \bullet x$ , uno de los modelos más sencillos es el de la ecuación logística. (Gomez, M., sf)

$$\frac{dP}{dt} = r \left(1 - \frac{x}{K}\right) x$$

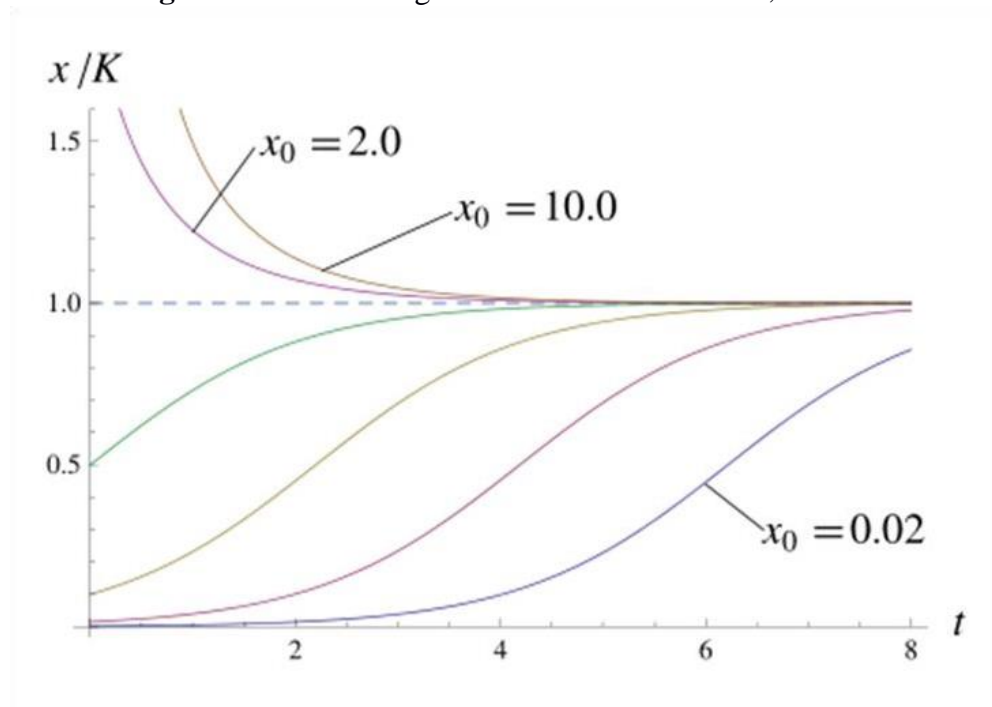
Siendo  $r > 0$  una constante que recibe el nombre de tasa de crecimiento intrínseca, es decir, la tasa de crecimiento en ausencia de factores limitantes, y  $K > 0$  la capacidad límite o de soporte, también llamado nivel de saturación, que es la máxima población  $x(t)$  que se puede sostener o soportar a medida que avanza el tiempo. La ecuación es autónoma, podemos representar su recta de fase, es decir, el comportamiento cualitativo de  $x(t)$  en el eje vertical. Es claro que las soluciones de equilibrio, también llamadas puntos críticos, para esta ecuación se tienen en  $x = 0$  y  $x = K$ , como se puede ver en la figura 1.

**Figura 1.** Recta de fases para la ecuación logística con umbral: Tomada de Cancela, A., 2022



De aquí se deduce que  $x(t) = 0$  es una solución de equilibrio inestable, y que la solución  $x(t) = K$  (dibujada con línea de trazos) es una solución asintóticamente estable, lo cual queda evidenciado al representar la solución  $x(t)$  para distintas condiciones iniciales figura 2.

**Figura 2.** Ecuación logística: Tomada de Cancela, A. 2022



Se comprueba que para valores pequeños de  $x$ , el crecimiento de la especie sigue una pauta de tipo exponencial, pero cuanto más grande es la población  $x(t)$  en un instante dado, más difícil se hace que  $x$  pueda seguir creciendo, de forma que al cabo de un tiempo, la población tiende asintóticamente hacia el valor de saturación. Es importante tener presente que aunque muchas poblaciones siguen aproximadamente un modelo logístico, éste no es consecuencia de ninguna

ley fundamental, sino que es un modelo asumido *a priori*, partiendo de una tasa de cambio intrínseca que es lineal y decreciente. En general se buscan modelos más sofisticados y robustos, que sean válidos para conjuntos de poblaciones en las condiciones más generales posibles. (Cancela, A., 2022; Brauer, F. y Castillo, C., 2001)

## Teoría de la estabilidad

La teoría de estabilidad estudia la estabilidad de las soluciones de ecuaciones diferenciales y sistemas dinámicos, es decir, examina cómo difieren las soluciones bajo pequeñas modificaciones de las condiciones iniciales. Cuando la diferencia entre dos soluciones con valores iniciales cercanos puede acotarse mediante la diferencia de valores iniciales se dice que la evolución temporal del sistema presenta estabilidad. (Zill et al, 2005)

De la teoría de las ecuaciones diferenciales ordinarias, sabemos que siempre que una función vectorial  $f(x, \vec{Y})$  se comporta suficientemente bien en una región  $\Omega$  de  $R^{n+1}$  el problema de valores iniciales:

$$\begin{aligned} \dot{\vec{X}} &= f(t, \vec{X}) \\ \vec{X}(t_0) &= \vec{X}_0 \end{aligned}$$

En donde  $\dot{\vec{X}}$  denota la derivada respecto al tiempo de la función vectorial  $\vec{X} = (x_1(t), \dots, x_n(t))$ , un sistema de esta clase define un campo vectorial dependiente del tiempo en una región del espacio de dimensión  $n$ , tal como el campo de velocidades asociado con el flujo de un fluido, y una solución como

$\vec{X}(t_0) = \vec{X}_0$  describe el camino o trayectoria de una partícula que se mueve en el  $n$ -espacio bajo la influencia de este campo dado que la partícula está en  $\vec{X}_0$  cuando  $t = t_0$

Aquellos campos que son estacionarios, o independientes del tiempo, en cuyo caso el sistema asume la forma:

$$\dot{\vec{x}} = F(\vec{X}),$$

y se dice que es autónoma. Los puntos del  $n$ -espacio en que  $F$  se anula son de importancia especial ya que son los puntos en los que cualquier proceso físico descrito por el sistema está en equilibrio.

**Definición 1** un vector  $\vec{X}_0$  en  $R^n$  se llama punto crítico o de equilibrio para el sistema autónomo  $\dot{\vec{X}} = F(\vec{X})$  si  $F(\vec{X}_0) = 0$ . En estos términos, el primer problema de la teoría de la estabilidad es determinar las condiciones bajo las cuales aquellas soluciones para  $\dot{\vec{X}} = F(\vec{X})$ , que se originan cerca de un punto de equilibrio de ese sistema permanecen cerca de ese punto, en cuyo caso decimos que el punto de equilibrio es *estable*, y las condiciones bajo las cuales eso no ocurre, en cuyo caso decimos que el punto de equilibrio es *inestable*. (Kreider et al, 1968)

## Estabilidad para sistemas lineales con coeficientes constantes

Los sistemas de ecuaciones diferenciales de coeficientes constantes, es decir, sistemas del tipo:

$$\dot{\vec{X}} = A\vec{X}$$

Donde  $A$  es una matriz real de la forma.

$$A = \begin{pmatrix} a_{11} & \cdots & a_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & \cdots & a_{nn} \end{pmatrix}$$

El tipo de estabilidad para el sistema autónomo de la forma  $\dot{X} = AX$  se resume en el siguiente teorema:

**Teorema 1.** Si  $\dot{X} = AX$  es un sistema autónomo de  $n \times n$  cuya matriz de coeficientes es no singular, entonces el origen en  $\mathbb{R}^n$  es: (Kreider et al, 1968)

1. Asintóticamente estable si las partes reales de todos los valores propios de  $A$  son negativas.
2. Estable pero no Asintóticamente, si  $A$  tiene al menos un par de valores propios imaginarios puros de multiplicidad uno o bien ningún par de valores propios imaginarios de multiplicidad mayor que uno y ningún valor propio con partes reales positivas. }
3. Inestable, en cualquier otro caso.

Para poder hacer el análisis de estabilidad del que habla el teorema 1, en el caso de un sistema no lineal de ecuaciones diferenciales la linealización se puede hacer por medio de la matriz jacobiana. La matriz jacobiana es una matriz formada por las derivadas parciales de primer orden de una función. Una de las aplicaciones más interesantes de esta matriz es la posibilidad de aproximar linealmente a la función en un punto. En este sentido, el jacobiano representa la derivada de una función multivariable.

$$J = \begin{pmatrix} \frac{\partial y_1}{\partial x_1} & \cdots & \frac{\partial y_1}{\partial x_n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial y_m}{\partial x_1} & \cdots & \frac{\partial y_m}{\partial x_n} \end{pmatrix}$$

Una vez conocida la matriz jacobina del sistema de ecuaciones se puede aplicar el teorema 1, y determinar el tipo de estabilidad del sistema.

### Solución numérica de sistemas de ecuaciones diferenciales por el método de Runge-Kutta

El método de Runge-Kutta es la generalización de la fórmula básica de Euler, en que la función pendiente  $f$  se reemplaza por un promedio ponderado de pendientes en el intervalo  $x_n \leq x \leq x_{n+1}$ . Es decir,

$$y_{n+1} = u_n = h(w_1k_1 + w_2k_2 + \cdots + w_mk_m)$$

El procedimiento consiste en hallar parámetros de la ecuación anterior de modo que:

$$k_1 = f(x_n, y_n)$$

$$\begin{aligned}
 k_2 &= f(x_n + \alpha_1 h, y_n + \beta_1 h k_1) \\
 k_3 &= f(x_n + \alpha_2 h, y_n + \beta_2 h k_1 + \beta_3 h k_2) \\
 k_4 &= f(x_n + \alpha_3 h, y_n + \beta_4 h k_1 + \beta_5 h k_2 + \beta_6 h k_3)
 \end{aligned}$$

Concuerda con un polinomio de Taylor de grado cuatro. Esto da como resultado un sistema de 11 ecuaciones con 13 incógnitas. El conjunto de valores usando con más frecuencia para los parámetros produce el siguiente resultado:

$$\begin{aligned}
 y_{n+1} &= y_n + \frac{h}{6} (k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4) \\
 k_1 &= f_1(x_n, y_n) \\
 k_2 &= f_1(x_n + \frac{1}{2}h, y_n + \frac{1}{2}hk_1) \\
 k_3 &= f_1(x_n + \frac{1}{2}h, y_n + \frac{1}{2}hk_2) \\
 k_4 &= f_1(x_n + \frac{1}{2}h, y_n + \frac{1}{2}hk_3)
 \end{aligned}$$

Se debe considerar con cuidado lo anterior; obsérvese que  $k_2$  depende de  $k_1$ ,  $k_3$  depende de  $k_2$  y  $k_4$  depende de  $k_3$ . También,  $k_2$  y  $k_3$  tienen que ver con aproximación a la pendiente en el punto medio  $x_n + \frac{1}{2}h$  en el intervalo  $x_n \leq x \leq x_{n+1}$  (Zill et al, 2005)

## 7 Estado del arte

Dentro de los antecedentes más relevantes para este estudio, presentamos una selección de estudios que evalúan la captura o retención de fosforo en disolución, empleando diversas matrices, orgánicas e inorgánicas, así como los resultados que guardan relación con la presente investigación.

La mayor similitud dentro de los últimos 5 años la presenta el material compuesto con caolinita y semillas de *Carica papaya* con cáscara de *Musa paradisiaca* utilizando una amina derivada de un compuesto organosilano, donde se concluye que se puede utilizar el material como adsorbente de fosfatos con una recuperación promedio de 35% con evaluación de 5 ciclos de adsorción-desorción, utilizando un modelo cinético de desorción de pseudo primer orden para dos sitios (Unuabonah et al., 2017).

Para materiales netamente inorgánicos de mayor relevancia al estudio se encuentra el material de óxido de circonio entrecruzados con otros cationes metálicos en forma de material mesoporoso encapsulado en gel de alginato para la recuperación de fosfatos logrando hasta 52.5 mg P/g de material (Huang et al., 2019).

Material híbrido de hidróxido de lantano con magnetita, logrando hasta 52.7mg/g de recuperación de fosfatos, obteniendo una recuperación entre 34-45% en agua, con capacidad de reúso (Fang et al., 2018).

Zeolita con un tratamiento de hidróxido de calcio, donde posteriormente recuperan fosfatos de orina humana en forma de fosfatos de calcio 11.1mg/g, donde concluyen que además recuperan amoníaco (Mitrogiannis et al., 2018).

Zeolita con potasio fabricado a partir de cenizas por medio de una conversión hidrotérmica, para la recuperación de fosfatos de agua contaminada y utilizar el material como parte de fertilizante (Hermassi et al., 2020).

Dentro de técnicas de química verde o energías y fuentes alternas podemos mencionar los siguientes estudios, por el método sol gel se obtiene un silicato de calcio hidratado por ultrasonido a temperatura ambiente para la recuperación de fósforo, y aducen que la captura de este analito es endotérmica y espontánea (Zhang et al., 2018).

Nanotubos hexagonales fabricados de aluminio por medio de una anodización electroquímica para evaluar la remoción de fosfato en aguas contaminadas, caracterizando todo el material que además cumple con la liberación de fosfato en medio alcalino (Afridi et al., 2019).

Material adsorbente a base de quitosano desacetilado con calcita para la remoción de fosfatos (capacidad de 21.36 mg/g de efluentes de agua, con una alta superficie, amigable con el ambiente donde se pueden aprovechar todos los materiales como nutrientes para el suelo (Pap et al., 2020).

## 8 Objetivos (generales y específicos aprobados en la propuesta)

Determinar la combinación ideal de aminoácido y arcilla funcionalizada que absorban o capturen la mayor cantidad de fósforo como actividad prioritaria y evaluar cuales presentan mayor grado de reversibilidad.

### Objetivos específicos

- 1) Determinar la estabilidad de la arcilla-aminoácido y arcilla-aminoácido-fósforo.
- 2) Caracterizar arcillas modificadas, para conocer su grado de modificación.
- 3) Evaluar la capacidad de adsorción de fósforo en disolución acuosa de arcillas modificadas y determinar su reversibilidad.
- 4) Generar un modelo matemático capaz de describir la absorción/desorción de fósforo en disolución acuosa de arcillas modificadas y diseñar un algoritmo de computación que pueda simular los datos del modelo matemático propuesto.

## 9 Hipótesis (si aplica)

Hi: Al menos existe una combinación de arcilla modificada con aminoácido capaz de capturar y liberar fósforo de manera significativa al estar en agitación con muestras de agua experimentales.

Ho: No existe ninguna combinación de arcilla modificada con aminoácido capaz de capturar y liberar fósforo de manera significativa al estar en agitación con muestras de agua experimentales.

## 10 Materiales y métodos (enfoque, métodos, recolección de información, técnicas e instrumentos, procesamiento y análisis de la información)

### Enfoque de la investigación

El enfoque de la presente investigación se enmarca en un enfoque cuantitativo, pues el comportamiento de adsorción evaluado se expresa en términos numéricos, además del



tratamiento estadístico para determinar la significancia de dicho comportamiento, datos que sustentaron el desarrollo del modelo matemático propuesto

## **Método**

El proceso inicial constó de la selección de las arcillas de amplia distribución en el país, en particular caolinita y montmorillonita, las cuales presentan características estructurales adecuadas para la funcionalización con grupos funcionales cargados eléctricamente y la activación mediante un tratamiento ácido y un lavado con agua destilada, para obtener una superficie adecuada para la posterior funcionalización.

La funcionalización de las superficies se llevó a cabo sometiendo las arcillas a distintas soluciones de aminoácidos (Lisina, Histidina y Glicina) de concentración definida, y manteniendo estas en agitación constante a temperatura ambiente.

La adsorción de los aminoácidos se determinó inicialmente con un método indirecto, cuantificando la disminución de la concentración de aminoácidos mediante el método de ninhidrina haciendo uso de un espectrofotómetro UV/Vis, en primera instancia, esto permitió conocer cuánto del aminoácido ha sido retenido en la superficie de la arcilla, al comparar las concentraciones finales e iniciales, haciendo uso de una curva de calibración validada para el intervalo de concentraciones utilizado.

Las arcillas modificadas con mayor estabilidad y/o potencial, fueron sometidas al proceso de adsorción de fósforo en forma de fosfatos, se evaluó cada arcilla en un medio neutro (pH 7), la adsorción se realizó mediante la agitación de las arcillas en un medio de concentración definida de fosfatos

Finalmente, se evaluó la reversibilidad de la captura de fósforo transfiriendo la arcilla modificada cargada con fósforo a un medio básico (pH 9), y se cuantificó cuánto fósforo es liberado en esas condiciones.

La adsorción de fósforo se contrastó contra un blanco de arcillas sin funcionalizar para establecer la influencia que cada aminoácido ejerce sobre la actividad de adsorción evaluada.

Dada la naturaleza cinética inherente a los procesos de adsorción, la caracterización de dicho comportamiento cobra relevancia, este se evaluó mediante isotermas de adsorción, las cuales permitieron establecer de manera apropiada el tipo de interacción entre adsorbato y adsorbente, así como establecer las concentraciones apropiadas donde la arcilla funcionalizada se comporta de manera ideal

Recolección de información: las características importantes del universo de estudio engloban la disponibilidad de arcillas en Guatemala, las cuales fueron seleccionadas en función de las características estructurales generalizadas para este tipo de compuestos (estructura laminar, interlaminar y abundancia relativa de elementos), las particularidades estructurales a nivel microscópico hacen que estos materiales presenten variaciones relacionadas con el lugar de extracción, y la abundancia relativa de los elementos constituyentes, por lo cual la caracterización de los materiales y las modificaciones otorga información de alto impacto para el estudio de los suelos de Guatemala, en particular para las dos arcillas seleccionadas, caolín y montmorillonita.

Por otro lado, la selección de aminoácidos delimita el estudio hacia aquellos que presenten grupos funcionales de interés, los cuales puedan presentar cargas eléctricas en un rango corto de pH, compatible con diversos sistemas acuáticos.

La recolección de información respecto a la adsorción-desorción, proviene de los ensayos de laboratorio, el primer criterio de aceptación se obtuvo de la funcionalización de aminoácidos, evidenciándose en la disminución en las concentraciones del medio de reacción. El segundo criterio que se evaluó fue el grado de afinidad de la arcilla funcionalizada por los iones fosfato el cual será cuantificado mediante la capacidad de adsorción, como tercer criterio de evaluación se utilizó la capacidad de desorción de fosfatos en un medio básico

Los criterios evaluados, además de reportar las características químicas de la arcilla y de la arcilla funcionalizada, alimentaron un modelo matemático cuyo objetivo es describir el proceso de adsorción-desorción en términos numéricos y extrapolar el comportamiento a simulaciones computacionales para obtener un modelo de referencia que pueda ser replicado a futuro.

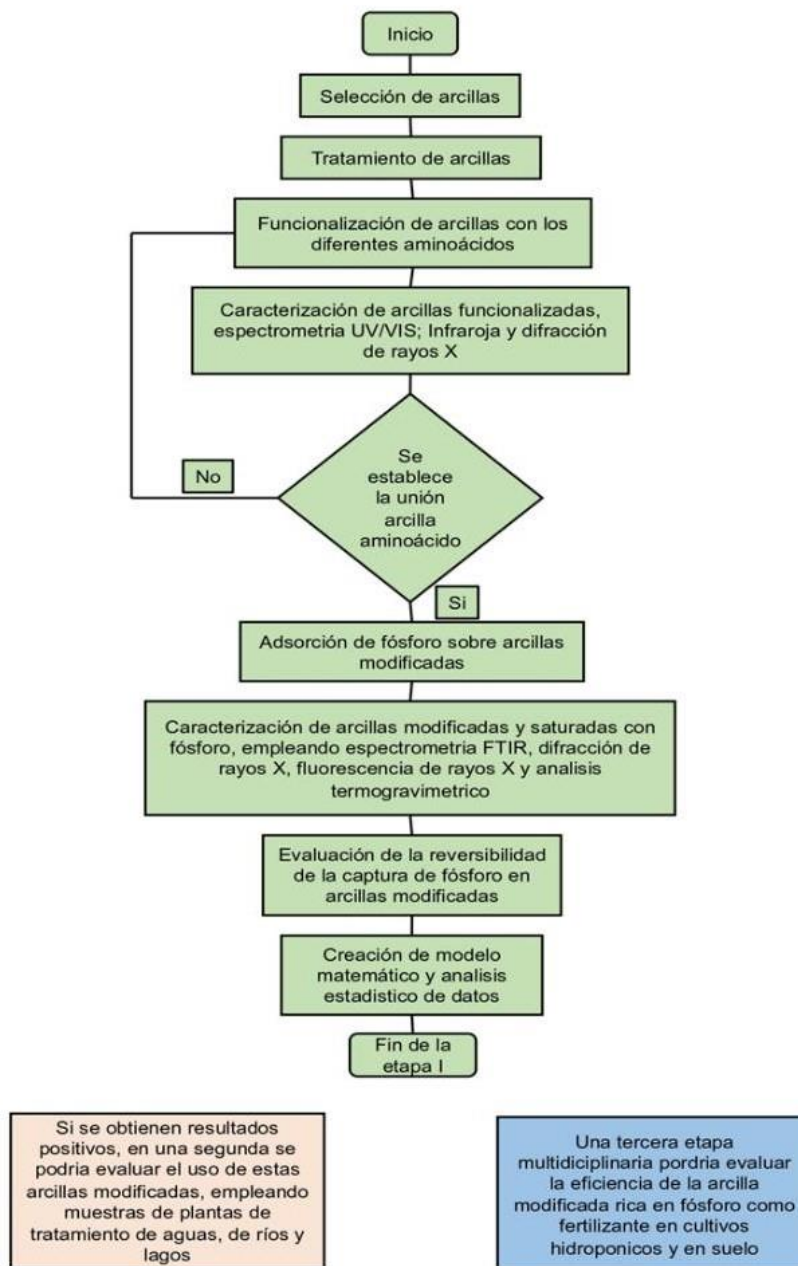
Los ensayos se realizaron en los laboratorios del edificio T-12, y en el Laboratorio de Química Computacional de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacia, de la Universidad de San Carlos de Guatemala; Laboratorio de Bioquímica del edificio B-Hive, de la Universidad del Valle de Guatemala; Laboratorio de Investigación del Instituto de Investigaciones Químicas, Biológicas y Biomédicas y Biofísicas, de la Universidad Mariano Gálvez.

Creación del modelo matemático: este se construyó a través de los resultados experimentales, para ello fue necesario proponer un sistema de ecuaciones diferenciales que mejor describió los resultados obtenidos en el experimento, para validar el modelo se utilizó análisis estadístico de la prueba de chi cuadrado de Pearson, que indica si el modelo propuesto es capaz de ajustarse a los datos experimentales, se utilizó ANOVA (nivel de significancia del 5%) para saber cuál de las variables tiene mayor peso o repercusión en los resultados, una vez obtenido el modelo, este a través de una simulación por computadora, capaz de presentar resultados para los cuales no se tienen datos experimentales, para que logre esto el algoritmo, es necesario que el experimento proporcione una base de datos robusta.

**Figura 3.** Procedimiento experimental.

*Diagrama de flujo del procedimiento experimental.*

## Diagrama de Flujo Procedimiento experimental



## 1.9 Recolección de información

Universo: No aplica por la naturaleza de la investigación

Sujeto de estudio:

Arcillas caolín y montmorillonita que son arcillas nativas de Guatemala ampliamente extendidas, y cuyas características estructurales, composición elemental general, estructura interlamina y grupo químicos expuestos a la superficie, las convierten en un material adecuado para modificar y evaluar la captura reversible de fósforo.

Aminoácidos seleccionados a conveniencia, tomando como criterios los grupos funcionales que posee en función de los equilibrios ácido/base que posea, los cuales son dependientes del pH del medio evaluado.

Ya que el objeto de la investigación fue determinar si ciertas combinaciones de arcillas con aminoácidos pueden funcionar en la adsorción/desorción de especie de fósforo en agua, se emplearon muestras de agua de concentración definida de fósforo en forma de iones fosfato, sobre la cual se analizaron los procesos de adsorción y desorción

El tipo de investigación cuantitativo requiere la estructuración de un diseño experimental dividido en niveles, empleando como primera variable el tipo de arcilla evaluada (caolinita o montmorillonita), el siguiente nivel contempla el empleo de los aminoácidos Glicina, Histidina y Lisina en solución para la funcionalización, cuantificando el grado de funcionalización en función de la disminución de la concentración molar de aminoácidos en la solución inicial; las arcillas modificadas resultantes serán evaluadas en un medio de concentración definida de fosfatos, cuantificando la retención de este elemento por cada arcilla evaluada. Cada fase metodológica contemplo la utilización de blancos y curvas espectrofotométricas validadas, según aplique, la aceptación de los datos se realizó de manera estadística, realizando no menos de 5 repeticiones por experimento considerando un valor de confiabilidad de 95%.

Diseño de muestreo: No aplica.

## 1.10 Técnicas e instrumentos

### Activación y tratamiento inicial

#### Materiales

- Arcillas
- Ácido clorhídrico concentrado (HCl)
- Agua destilada
- Papel filtro
- Vasos de precipitado de 250 ml
- Probeta de 25 ml
- Probeta de 100 ml
- Kitasatos
- Embudos Buchner
- Balanza analítica
- Baño ultrasónico

*Método de activación. Basado en Rangel-Rivera et al., (2014)*

Una muestra de cada arcilla evaluada fue suspendida en una solución de ácido clorhídrico (6M), la suspensión se mantuvo en agitación constante por 24 horas a temperatura ambiente. El sólido se recuperó mediante filtración al vacío realizando lavados con agua destilada, finalmente la arcilla tratada con ácido es secada a 60°C por 24 horas.

*Método de tratamiento. Basado en Unuabonah et al., (2017)*

Una muestra de cada arcilla fue tratada con un lavado de 200 ml agua desmineralizada, y sonicada durante 2 horas para luego ser secada a 60°C por 24 horas

### Preparación de aminoácidos

#### Materiales

- Aminoácidos
- Agua destilada
- Balones aforados
- Balanza analítica

*Método. Basado en Benetoli et al., (2007)*

Los aminoácidos evaluados fueron disueltos en agua destilada, para obtener una solución stock de aminoácidos con una concentración de 240 µg/ml, a partir de la cual se prepararon 2 concentraciones de aminoácidos 2 milimolar y 0.1 milimolar

## Funcionalización

### Materiales

- Arcilla
- Solución de aminoácidos
- Ninhidrina
- Etanol absoluto
- Cloruro de estaño ( $\text{SnCl}_2$ )
- Ácido cítrico
- Citrato de sodio
- Agua destilada
- Balones aforados de 25 ml
- Tubos de ensayo
- Beakers de 250 ml
- Erlenmeyers
- Agitadores magnéticos
- Planchas de agitación
- Balanza analítica
- Espectrofotómetro UV/Vis
- Termómetro
- Sonda de sonicación

*Método Basado en Benetoli et al., (2007)*

Cada arcilla evaluada fue colocada en Erlenmeyers de 250 ml, a los cuales se le agregó la solución de aminoácidos, con una relación de 100 mg arcilla/1 ml aminoácido, los cuales se mantuvieron en agitación durante 24 horas tras lo cual se dejaron en reposo 2 horas más, transcurrido este tiempo se tomó una alícuota para determinar la cantidad de aminoácidos residuales y la arcilla se aisló mediante filtración al vacío, realizando lavados con agua destilada.

*Aminoácidos residuales Basado en Pandey, (2005) y Sun et al., (2006)*

Se determinó mediante espectrofotometría UV/Vis, empleando el método de ninhidrina. Una muestra del sobrenadante de la funcionalización de la arcilla fue mezclada con el reactivo de ninhidrina, para determinar su absorbancia en la región visible, la concentración se determinó empleando una curva de calibración haciendo uso de una serie de muestras de aminoácidos y ninhidrina validada para el rango de concentraciones utilizado en el experimento para determinar la efectividad del proceso de funcionalización.

Se tomó 1 ml de las muestras y de un blanco carente de aminoácidos, a cada uno se añadieron 2 ml del reactivo de ninhidrina, esto se calentó en un baño maría (en ebullición) por 15 minutos, luego fueron enfriados en un baño de hielo para posteriormente adicionar 2 ml de etanol al 50%, al desarrollarse la coloración violeta, se cuantificará la absorbancia a 575nm.

Ninhidrina: 1.0 g de ninhidrina en 20 ml de etanol absoluto y 0.04 g de cloruro de estaño en 25 ml de una solución buffer de citrato (pH 5) o buffer de acetato (pH 6).

Buffer de citrato: se preparó añadiendo 20 ml de ácido cítrico (0.05 g de ácido cítrico en 50 ml de agua destilada) y 29.5 ml de citrato de sodio (2.94 g de citrato de sodio en 100 ml de agua destilada)

## Adsorción de Fósforo

### Materiales

- Arcilla funcionalizada
- Fosfato mono ácido de potasio ( $K_2HPO_4$ )
- Molibdato de amonio tetrahidratado ( $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ )
- Metavanadato de amonio ( $NH_4VO_3$ )
- Ácido clorhídrico concentrado (HCl)
- NaOH
- Beakers de 250 mL
- Erlenmeyer de 500 mL
- Tubos de ensayo
- Balones aforados de 25 mL
- Balón aforado de 100 mL
- Celda de vidrio
- Balanza analítica
- Espectrofotómetro UV/Vis

*Método Basado en Unuabonah et al., (2017) y Estándar methods 4500-P Phosphorus, (2018)*

**Reactivo de color** (preparación de 1 litro), solución A: se disolvieron 25 g de molibdato de amonio en 300 ml de agua destilada. Solución B: se disolvieron 1.25 g de metavanadato de amonio en 300 ml de agua destilada en ebullición, al enfriar se añadieron 330 ml de HCl (conc.), cuando la solución alcanzó temperatura ambiente la solución A se vertió sobre la solución B y se diluyó hasta 1 L.

**Adsorción:** el estudio se realizó manteniendo en agitación 250 ml de una solución de fosfatos de concentración conocida (100 ppm) durante 2 horas, en presencia de 2 gramos de la arcilla funcionalizada. Transcurrido este tiempo se tomó 0.5 ml de la solución de fosfatos, este se diluyó con 4.5 ml de agua destilada y fueron filtrados.

A 3.5 ml de este filtrado se le añadió 1 ml de reactivo de color y 1 ml de agua destilada, la absorbancia fue determinada en un espectrofotómetro UV/Vis a 420 nm y las concentraciones fueron calculadas mediante una curva de calibración de fosfatos

La capacidad de adsorción ( $\frac{mg}{g}$ ) entre cada compuesto elaborado fue comparado empleando la siguiente ecuación:

$$A_c = \frac{(C_i - C_f)V}{W}$$

Donde  $A_c$  ( $\frac{mg}{g}$ ) es la capacidad de adsorción;  $C_i$  y  $C_f$  ( $\frac{mg}{L}$ ) la concentración inicial y final de fósforo en el medio;  $V(L)$  el volumen de la solución;  $W(g)$  el peso de composito en seco añadido

**Desorción de fosforo:** las pruebas de desorción se realizaron en un medio básico (pH 9) tomando 2 gramos de arcilla funcionalizada, la cual previamente ha sido sometida al proceso de adsorción, esta se dispersó en 100 ml de agua destilada, donde se ajustará el pH mediante la adición de hidróxido de sodio, se mantuvo en agitación durante 2 horas, con la finalidad de cuantificar la liberación de fósforo, en función del tiempo, en un medio alcalino que promueva la disociación de las especies cargadas. Finalmente se cuantificó el fósforo liberado mediante el método de vanadato/molibdato

**Ciclos de regeneración (adsorción/desorción):** una cantidad determinada de composito cargado con fósforo fue agitado en una solución acuosa a pH 9, durante 2 horas a 30°C, para liberar el fósforo capturado. Posteriormente se realizó un filtrado y lavado con agua destilada, para luego desecar el composito y reactivarlo, manteniéndolo en agitación con una solución de ácido clorhídrico a 0.01 molar.

### **Curvas de calibración:**

Se realizaron curvas de calibración en el espectrofotómetro UV-VIS con las arcillas funcionalizadas y el fosforo adsorbido a diferentes concentraciones contrastando concentración con absorbancia para poder emplearlas posteriormente y determinar la concentración de fosforo libre y por diferencia poder calcular cuanto fosforo quedo atrapado en la arcilla funcionalizada.



## Isotermas de adsorción

### Materiales

- Arcilla
- Fosfato mono acido de potasio ( $K_2HPO_4$ )
- Molibdato de amonio tetrahidratado ( $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$ )
- Metavanadato de amonio ( $NH_4VO_3$ )
- Ácido clorhídrico concentrado (HCl)
- NaOH
- Vasos de precipitado de 250 ml
- Tubos de ensayo
- Balones aforados de 25 ml
- Balón aforado de 100 ml
- Celda de vidrio
- Balanza analítica
- Espectrofotómetro UV/Vis
- Equipo de fluorescencia de rayos X

*Método Basado en Unuabonah et al., (2017) y Standardmethods 4500-P Phosphorus, (2018)*

La cinética de adsorción se realizó ajustando los datos a diversos modelos cinéticos de isotermas de adsorción.

Se realizó mediante la adición de 0.02 g sin funcionalizar (blanco), la cual será dispersada en 50 ml de una solución de fosfatos a distintas concentraciones, entre 50 y 200 ppm, esto se mantuvo en agitación durante 2 horas, tras lo cual se determinó la concentración de fosfatos residuales mediante el método de vanadato/molibdato, de donde se encontró la capacidad de adsorción en función de las concentraciones del medio.

### Caracterización de arcillas

Las arcillas funcionalizadas y no funcionalizadas fueron caracterizadas mediante técnicas de: infrarrojo FTIR.

## Procedimiento uso del espectrofotómetro IR

Encender la computadora

Ingresar al software spectrum

Ingresar usuario y contraseña

Asegurarse que el brazo no esté sobre el cristal y verificar que el cristal esté limpio

Ingresar ID de muestra y descripción

Colocar la muestra en ATR una gota si es líquido o unos granos si es sólido

Ajustar el brazo del ATR en caso de que la muestra sea sólida (mantener una presión del 70%) en sentido de las agujas del reloj

Realizar el barrido de la muestra

Destornillar el brazo de presión del ATR si se ajustó, en sentido contrario a las agujas del reloj.

Limpia el ATR y la punta de la válvula con etanol y un paño para tareas delicadas

Procesar la muestra de acuerdo a los requerimientos: tabla de picos, comparación

Verificar que estén seleccionadas las bibliotecas de interés

### 1.11 Procesamiento y análisis de la información

*Activación de arcillas:* las arcillas seleccionadas fueron tratadas con ácido clorhídrico y/o agua destilada, el proceso de activación mediante ácido y agua destilada, permite obtener superficies libres de especies químicas interferentes, como pueden ser residuos iónicos o impurezas ajenas a la estructura laminar de la arcilla.

*Funcionalización:* cada arcilla evaluada fue suspendida en una solución de aminoácidos de concentración conocida, y mantenida en agitación constante durante un tiempo máximo de 24 horas, este proceso, al igual que el análisis de aminoácidos residuales en solución, se realizó por quintuplicado, utilizando el promedio para los cálculos subsiguientes en las curvas de calibración, así como para reportar la desviación estándar de cada lectura, con la finalidad de tener suficientes datos que permitan cuantificar de manera precisa el grado de la interacción arcilla-aminoácido, al conocer cuánto de este es adsorbido sobre la superficie. Esto se cuantificó de manera indirecta por la diferencia en la concentración final de aminoácidos  $\Delta C_{aa} = a_i - a_f$ , donde  $\Delta C_{aa}$  es la concentración final de aminoácidos,  $a_i$  y  $a_f$  las concentraciones iniciales y finales de aminoácidos en el medio de funcionalización.

Empleando curvas de calibración espectrofotométricas para cada aminoácido, fue posible cuantificar la disminución de aminoácidos en las soluciones, en forma de absorbancia, para luego traducir esos datos a concentraciones y finalmente a peso, expresado en miligramos, de aminoácidos retenidos por cada gramo de arcilla

*Adsorción de fósforo:* una vez funcionalizadas las superficies, una cantidad determinada de cada una de las arcillas fue dispersada sobre una solución de fosfatos con una concentración de 100 ppm, y mantenida en agitación por un tiempo no menor a 2 horas ni mayor a 6 horas, se tomaron alícuotas cada 30 minutos para monitorear las variaciones en la concentración de fosfatos mediante un método

espectrofotométrico y cuantificar de manera indirecta la retención sobre el material, al realizar el tratamiento estadístico con un nivel de significancia del 5%, se podrá comprobar si al menos una combinación de arcilla-aminoácido posee cierto grado de adsorción de aniones de fosfato.

El parámetro de adsorción se cuantificará mediante la relación de balance de masa:

$$A_c = \frac{(C_i - C_f)V}{W}$$

Donde  $A_c$  ( $\frac{mg}{g}$ ) es la capacidad de adsorción;  $C_i$  y  $C_f$  ( $\frac{mg}{L}$ ) la concentración inicial y final de fosforo en el medio;  $V(L)$  el volumen de la solución;  $W(g)$  el peso de composito en seco añadido

Esto permitió corroborar la hipótesis planteada al determinar de manera estadística si al menos una de las combinaciones arcilla-aminoácido posee actividad significativa en la captura de iones fosfato.

*Ciclos de regeneración:* Aquellos compositos capaces de retener y liberar el fosforo de manera efectiva se sometieron a un ciclo de regeneración que permitió cuantificar la eficacia del material antes de perder su utilidad como transportador de fosforo, para ello se determinó la capacidad de desorción  $D_c$

$$D_c = \frac{C_{pf}V}{W}$$

Donde  $D_c$  ( $\frac{mg}{g}$ ) es la capacidad de desorción;  $C_{pf}$  ( $\frac{mg}{L}$ ) la concentración de final de fosforo en el medio;  $V(L)$  el volumen de la solución;  $W(g)$  el peso de composito cargado añadido. Dichos valores representados de manera gráfica permiten observar el comportamiento del material a través del tiempo.

*Caracterización:* se realizó una serie de análisis con el objetivo de caracterizar las arcillas durante cada proceso: activación, funcionalización, adsorción y desorción, Haciendo uso de un equipo de infrarrojo FTIR, el cual provee información respecto a la modificación en los patrones vibracionales de los enlaces en las estructuras químicas.

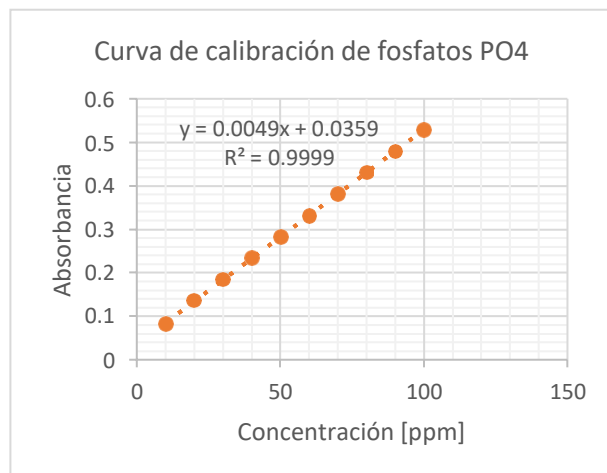
Los procesos mencionados para la obtención de valores de adsorción-desorción de fósforo por las arcillas modificadas con aminoácidos, fueron descritos mediante un modelo matemático, modelo que es dependiente del tiempo por la naturaleza de los experimentos, dada esta condición, el modelo matemático se construyó con expresiones diferenciales para cada variable, dando como resultado un modelo de ecuaciones diferenciales, que al describir un fenómeno en diferentes pasos, no es posible que tenga solución algebraica, por lo tanto es necesario la utilización de un método numérico, el método a utilizar fue el de Runge-Kutta de cuarto orden (RK4), el método consiste en la iteración hasta conseguir los coeficientes que mejor describan la curva de valores obtenidos experimentalmente, por tanto es necesario la utilización de un software capaz de realizar dicha tarea, el software consiste en un algoritmo genérico escrito en lenguaje de programación Python, La validez del modelo se dio a través de la prueba de chi cuadrado, que indicó si el modelo propuesto es capaz de describir, los datos recolectados en el laboratorio.

## 11 Resultados y discusión

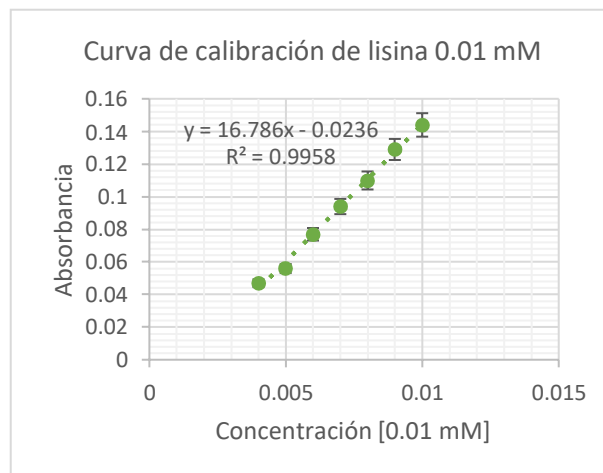
### 11.1 Resultados

**Figura 4.** Curvas de calibración espectroscópicas UV/VIS

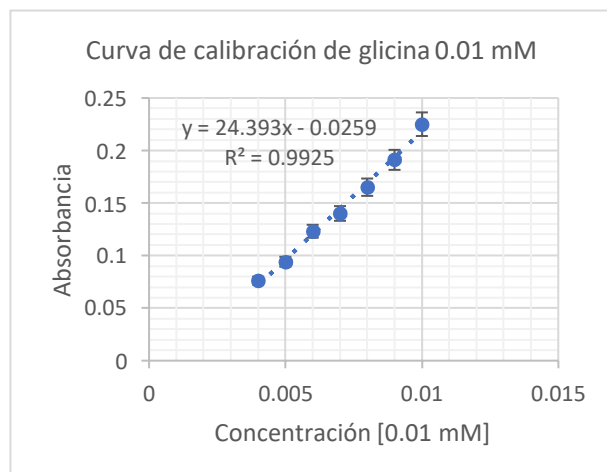
4a



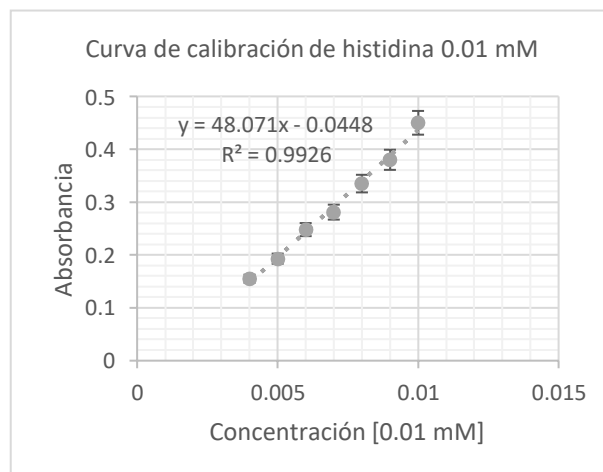
4b



4c



4d



4a) presenta la curva de calibración espectrofotométrica de fosfatos, utilizada para la cuantificación de fosfatos en solución, empleando el método de vanadato/molibdato y  $K_2HPO_4$ , como fuente de fósforo, para el intervalo de 10 a 100 partes por millón, la cual fue utilizada para determinar la disminución de fósforo y el grado de adsorción de fosfatos en los diferentes materiales sintetizados, se presenta el coeficiente de correlación para la curva así como la ecuación de la recta utilizada para el tratamiento de los datos de cada muestra

4b-4d) presenta las curvas espectroscópicas de los aminoácidos funcionalizados, utilizadas para cuantificar el grado de adsorción de cada aminoácido en los diferentes nanomateriales, utilizando el método de ninhidrina, se utilizó la curva en un intervalo de 0.01 a 0.004 milimolar, debido a la mayor sensibilidad y linealidad en dicho intervalo, se presenta además, el cuadrado del coeficiente de correlación obtenido y las ecuaciones de cada recta utilizada al analizar las muestras, las lecturas de concentraciones mayores se realizaron mediante diluciones apropiadas según corresponda

**Tabla 1.** Miligramos de fósforo adsorbidos y liberados por cada material.

	Ciclo 1				Ciclo 2				Ciclo 3			
	mg adsorbidos	s	mg liberados	s	mg adsorbidos	s	mg liberados	s	mg adsorbidos	s	mg liberados	s
s-bb3-lys-2m	33.561	0.085	2.969	0.062	35.193	0.068	-0.377	0.058	32.336	0.138	-0.520	0.106
s-bb3-his-2m	33.959	0.058	2.918	0.081	35.122	0.067	0.510	0.122	32.887	0.093	0.122	0.043
s-bb3-gly-2m	35.041	0.117	3.561	0.093	35.387	0.117	1.428	0.043	33.887	0.125	0.163	0.051
s-kt5-lys-2m	34.867	0.076	-1.030	0.112	35.387	0.077	-1.061	0.095	33.867	0.077	-1.336	0.077
s-kt5-his-2m	34.408	0.098	-0.755	0.095	35.387	0.106	-1.112	0.120	33.418	0.111	-1.357	0.084
s-kt5-gly-2m	34.653	0.095	2.755	0.076	35.336	0.058	0.714	0.116	32.989	0.058	-1.020	0.023
s-bb3-lys-0.1m	31.296	0.076	29.183	0.067	30.316	0.120	26.255	0.058	29.132	0.091	27.785	0.128
s-bb3-his-0.1m	30.510	0.067	23.663	0.077	29.857	0.062	18.622	0.137	28.795	0.111	17.061	0.076
s-bb3-gly-0.1m	34.898	0.111	31.295	0.091	34.428	0.106	28.704	0.077	33.387	0.116	24.755	0.067
s-kt5-lys-0.1m	34.612	0.116	25.071	0.091	33.510	0.085	19.653	0.095	31.683	0.116	17.602	0.098
s-kt5-his-0.1m	34.918	0.116	8.897	0.116	33.887	0.120	5.846	0.077	32.102	0.095	5.020	0.084
s-kt5-gly-0.1m	34.204	0.076	31.336	0.095	33.591	0.076	23.908	0.093	32.581	0.077	22.602	0.091

La Tabla 1 presenta los miligramos de fósforo en forma de fosfatos ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) adsorbidos y liberados por cada material durante 3 ciclos de adsorción/desorción que fueron evaluados, expresados en miligramos de fósforo (adsorbido y liberado) por cada gramo del nanomaterial; la columna mg adsorbidos reporta el total de miligramos de fosfatos retenidos, seguida de la desviación estándar del resultado; la columna de mg liberados, presenta el total de fosfatos liberados en un medio acuoso a condiciones básicas (pH 9), se observa durante los 3 ciclos que la recuperación de fosfatos es mayor en bajas concentraciones de aminoácidos.

S: Desviación estándar

\*Los valores negativos corresponden a concentraciones por debajo del límite de detección de la curva de calibración utilizada.

**Tabla 2.** Miligramos de aminoácidos retenidos empleando una concentración 2 milimolar.

Muestra	Miligramos de aminoácido retenidos (mg)	Porcentaje de retención (%)
O-Lys	292.38	-
O-His	310.30	-
O-Gly	300.20	-
B-lys	291.15	99.58
B-his	308.93	99.56
B-gly	295.50	98.43
K-lys	290.63	99.40
K-his	308.70	99.48
K-gly	294.36	98.05

La Tabla 2 presenta la cantidad de aminoácidos retenidos por cada arcilla expresado en miligramos, utilizando una concentración de 2 milimolar para cada aminoácido, O-Lys, O-His, O-Gly, corresponden a los miligramos presentes antes de la funcionalización, se presentan los nanomateriales basados en bentonita (B) y caolín (K), se observa que la retención de aminoácidos es casi total en las 6 arcillas funcionalizadas.

Lys: lisina, His: histidina, Gly: glicina

**Tabla 3.** Miligramos de aminoácidos retenidos empleando una concentración 0.1 milimolar.

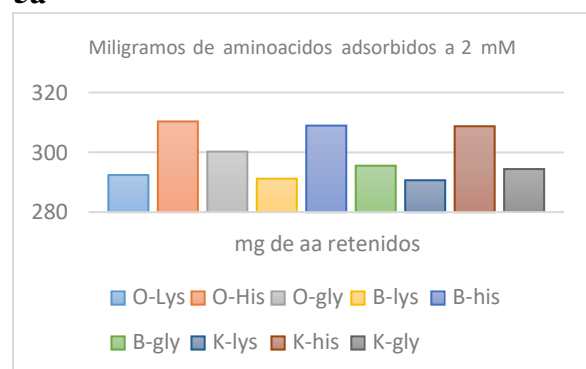
Muestra	Miligramos de aminoácido retenidos (mg)	Porcentaje de retención (%)
O-Lys	1.46	-
O-His	1.55	-
O-Gly	1.60	-
B-lys	0.82	56.16
B-his	0.50	32.26
B-gly	0.63	39.38
K-lys	0.59	40.41
K-his	0.42	27.10
K-gly	0.49	30.63

La Tabla 3 presenta la cantidad de aminoácidos retenidos por cada arcilla expresado en miligramos, utilizando una concentración de 0.1 milimolar para cada aminoácido, O-Lys, O-His, O-Gly, corresponden a los miligramos presentes antes de la funcionalización, se presentan los nanomateriales basados en bentonita (B) y caolín (K), se observa que la retención de aminoácidos no supera en 5 casos el 50 por ciento de retención.

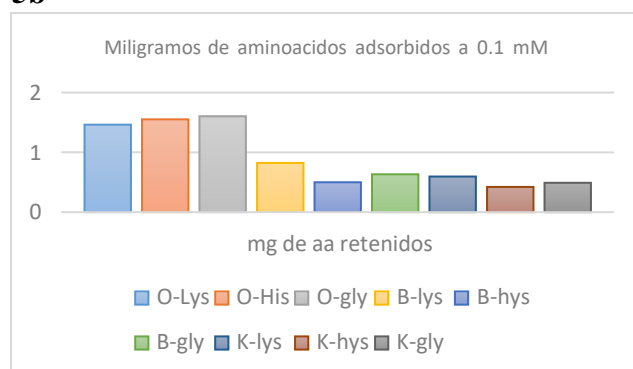
Lys: lisina, His: histidina, Gly: glicina

**Figura 5.** Miligramos de aminoácidos retenidos por cada una de las organoarcillas sintetizadas.

**5a**



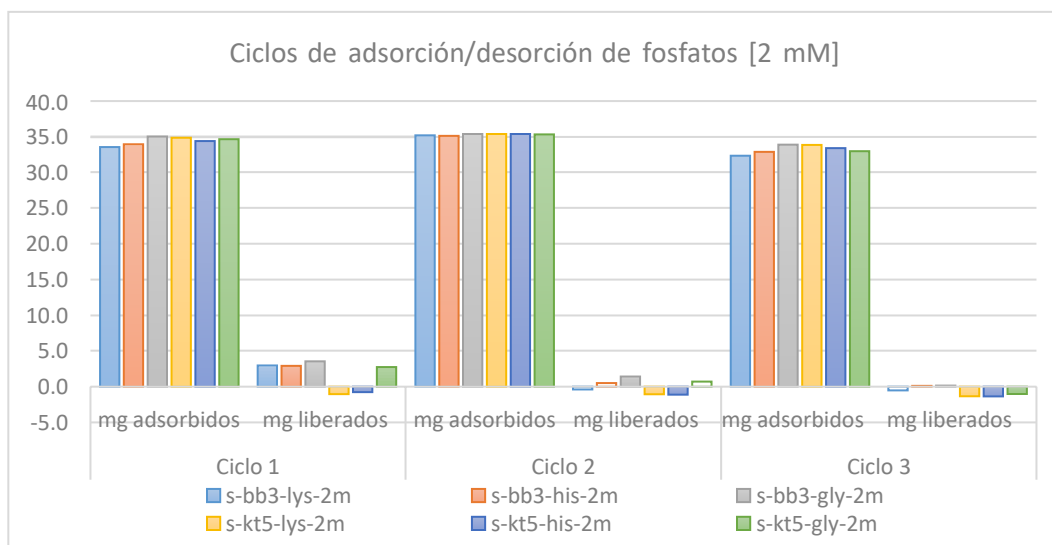
**5b**



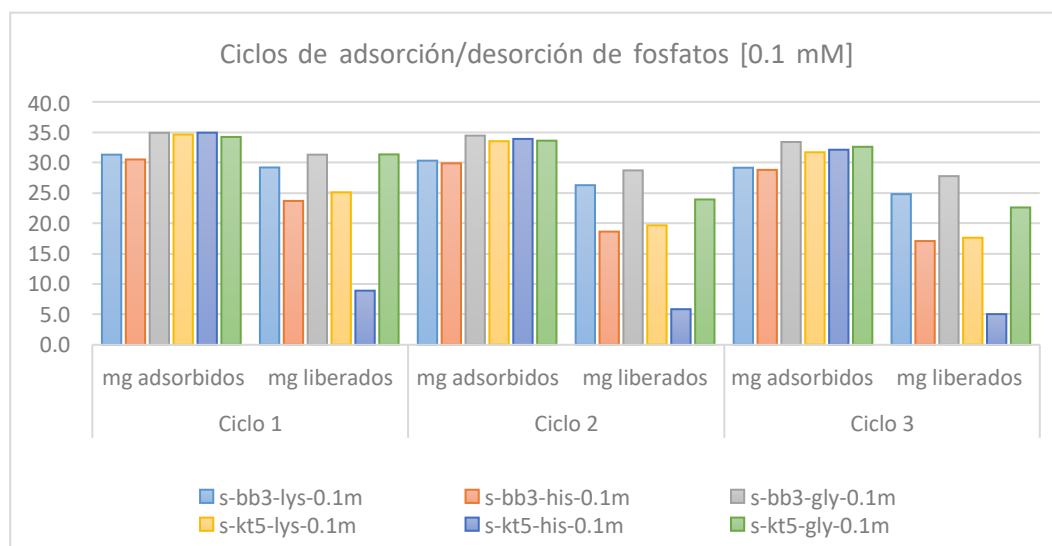
La Figura 5 presenta la cantidad de aminoácidos retenidos por cada arcilla en las 2 concentraciones evaluadas, respecto a los miligramos originales presentes en las soluciones (O-Lys, O-His, O-Gly), para bentonita (B) y caolín (K), se observa que la adsorción de aminoácidos es más eficiente al utilizar concentraciones saturantes (Figura 5a), que en concentraciones bajas (Figura 5b).

**Figura 6.** Ciclos de adsorción/desorción de fosfatos para las dos concentraciones de aminoácidos evaluadas.

**6a**



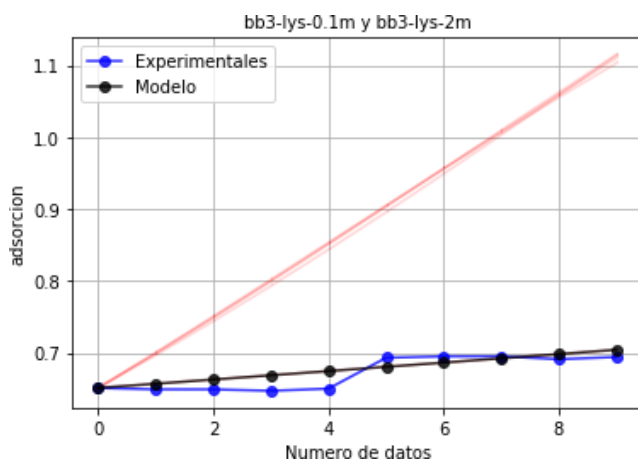
**6b**



Se presentan de manera gráfica los resultados obtenidos respecto a la capacidad de adsorción/desorción de las organoarcillas, funcionalizadas con una concentración 2 mM (fig. 4a) y 0.1 mM (fig. 4b) de cada aminoácido evaluado.  
 \*s-bb3: bentonita sonicada; s-kt5: caolín sonicado  
 \*lys: lisina, his: histidina, gly: glicina

**Figura 7.** Resultados de modelo matemático para organoarcillas sintetizadas

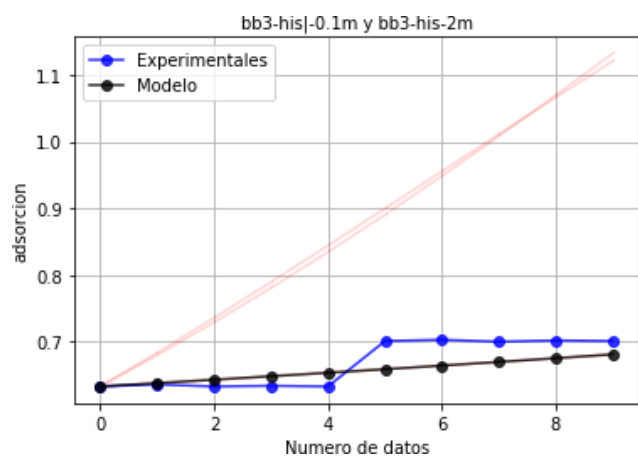
**7a**



**7b**

Experimento bb3-lys-0.1m y bb3-lys-2m	
Condiciones iniciales	
P(0)	0.651
Coeficiente	Valor
a	0.093 +/- 0.032
b	0.059 +/- 0.012
c	0.052 +/- 0.022
k	0.037 +/- 0.023

**7c**



**7d**

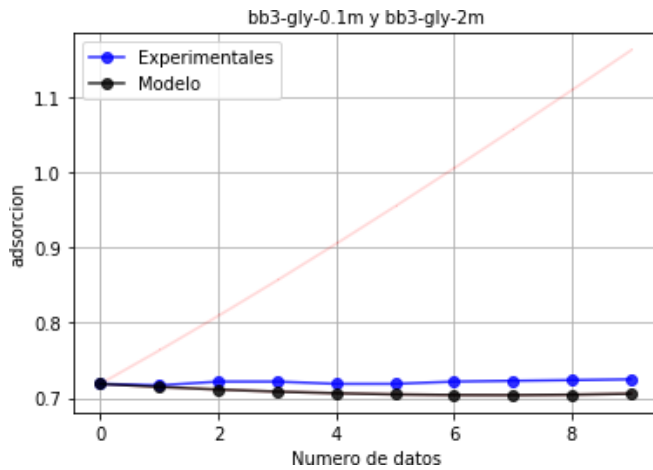
Experimento bb3-his-0.1m y bb3-his-2m	
Condiciones iniciales	
P(0)	0.633
Coeficiente	Valor
a	0.076 +/- 0.039
b	0.043 +/- 0.014
c	0.039 +/- 0.020
k	0.032 +/- 0.016

Se presentan los datos experimentales y los obtenidos mediante el modelo matemático para bentonita, lisina e histidina, en ambas concentraciones.



**Figura 8.** Resultados de modelo matemático para organoarcillas sintetizadas

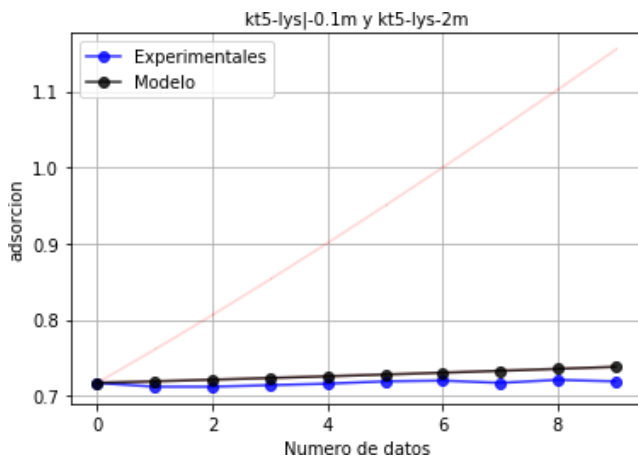
**8a**



**8b**

Experimento bb3-gly-0.1m y bb3-gly-2m	
Condiciones iniciales	
P(0)	0.719
Coeficiente	Valor
a	0.103 +/- 0.037
b	0.081 +/- 0.010
c	0.055 +/- 0.014
k	0.040 +/- 0.013

**8c**



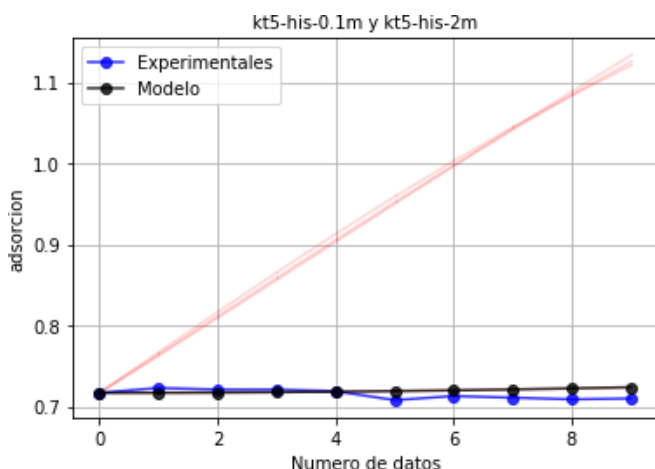
**8d**

Experimento kt5-lys-0.1m y kt5-lys-2m	
Condiciones iniciales	
P(0)	0.717
Coeficiente	Valor
a	0.053 +/- 0.030
b	0.033 +/- 0.002
c	0.025 +/- 0.004
k	0.043 +/- 0.015

Se presentan los datos experimentales y los obtenidos mediante el modelo matemático para bentonita con glicina y caolinita con lisina, en ambas concentraciones.

**Figura 9.** Resultados de modelo matemático para organoarcillas sintetizadas

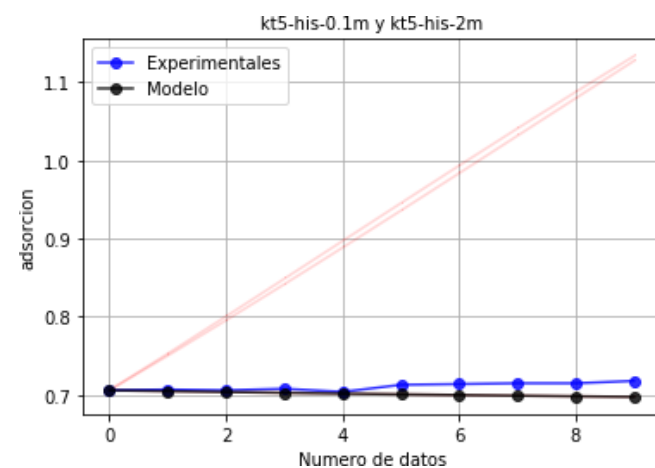
**9a**



**9b**

Experimento kt5-lys-0.1m y kt5-lys-2m	
Condiciones iniciales	
P(0)	0.717
Coeficiente	Valor
a	0.103 +/- 0.029
b	0.080 +/- 0.010
c	0.039 +/- 0.029
k	0.031 +/- 0.015

**9c**



**9d**

Experimento kt5-lys-0.1m y kt5-lys-2m	
Condiciones iniciales	
P(0)	0.706
Coeficiente	Valor
a	0.075 +/- 0.037
b	0.056 +/- 0.013
c	0.067 +/- 0.020
k	0.037 +/- 0.021

Se presentan los datos experimentales y los obtenidos mediante el modelo matemático para caolinita, lisina y glicina, en ambas concentraciones.

## 11.2 Discusión de resultados

Los estudios cinéticos respecto a la captura de contaminantes han cobrado relevancia en los últimos años, debido a la influencia antropogénica sobre el ambiente, lo cual ha conducido a ciertos desequilibrios. Desde el punto de vista químico, estos se perciben como la presencia anómala o excesiva de ciertos elementos en ambientes no adecuados para soportarlos. Dado que en Guatemala se presentan diversos afluentes hídricos con altos niveles de contaminación, la investigación a escala laboratorio es una fase crítica en la búsqueda de soluciones que permitan reducir y reutilizar estos elementos de desecho.

Partiendo de dos tipos de arcillas de amplia presencia en Guatemala (Montmorillonita y caolinita), así como 3 aminoácidos (lisina, histidina y glicina) y 2 concentraciones diferentes, fue posible sintetizar 12 nanomateriales capaces de capturar iones fosfato en solución, presentando cada combinación diferentes capacidades de adsorción y desorción.

El proceso para la obtención de cada organoarcilla, consto de una activación ultrasónica empleando un baño de ultrasonidos, pues dicho proceso incrementa la capacidad adsorptiva de materiales arcillosos (Thanh, T. et al., 2022), seguida de una funcionalización con aminoácidos a concentraciones de 2 milimolar y 0.1 milimolar, esto con el objetivo de evaluar condiciones saturantes y condiciones de baja concentración respecto a dichas moléculas, desde hace décadas se sugiere que la interacción entre aminoácidos y minerales arcillosos ha tenido gran impacto en el desarrollo de moléculas complejas como péptidos y/o proteínas (Bernal, D. 1951), esto ha conducido a diversos estudios de adsorción sobre minerales, arcillas y sedimentos, de manera generalizada los reportes indican que los aminoácidos son capaces de adsorberse sobre la superficie de materiales arcillosos (Benetoli et al., 2007), para cuantificar este fenómeno de adsorción se diseñó una metodología, cuantificando la concentración original y la concentración luego de ser mantenida en contacto con la arcilla.

Se utilizaron curvas espectrofotométricas a 575 nanómetros (Figuras 2b, 2c y 2d) para cuantificar cuantos miligramos de aminoácido fueron capturados en las dos concentraciones evaluadas, la Tabla 2 presenta los miligramos de aminoácidos retenidos a altas concentraciones (2 milimolar) para cada arcilla, las muestras O-lys, O-his y O-gly, representan la cantidad de aminoácidos presentes antes de la funcionalización, de igual forma se presenta el porcentaje de captura en el medio, encontrándose que las organoarcillas a esta concentración capturan de forma eficiente los aminoácidos del medio, la muestra codificada como B-lys (bentonita y lisina) posee la mayor captura (99.58 %), mientras que la combinación K-gly (caolinita y glicina), posee el menor porcentaje de captura (98.05 %).

La Tabla 3 reporta los miligramos de aminoácidos adsorbidos a baja concentración (0.1 milimolar), además de las concentraciones originales en cada solución (O-lys, O-his y O-gly) y de un porcentaje de retención, en este caso se observa nuevamente que la combinación bentonita y lisina (B-lys) posee un mayor grado de interacción que el resto de nanomateriales (56.16 %), mientras que la organoarcilla de caolinita y glicina (K-gly) demuestra un menor grado de funcionalización (30.63 %).

El comportamiento de funcionalización puede observarse de manera grafica en la Figura 5, donde la figura 5a corresponde a la funcionalización a concentraciones altas, mientras que la figura 5b recaba el comportamiento a bajas concentraciones (0.1 milimolar).

Los datos y graficas descritas anteriormente permiten concluir que al existir menos aminoácidos en el medio, la eficiencia de la adsorción disminuye, reteniendo menos miligramos, en comparación con la concentración original de aminoácidos, en ambos casos se mantiene una relación de 1 miligramo de arcilla por 1 mililitro de solución de aminoácido, ambos comportamientos coinciden con lo reportado por Rangel-Rivera, al evidenciar la influencia que las concentraciones tienen respecto a la adsorción de los aminoácidos sobre la arcilla, atribuyendo esto a una mayor o menor cobertura de la superficie de las superficies por los aminoácidos debido a la forma de retención y la orientación que estos toman, pudiendo ser monocapa o múltiples orientaciones, además la utilización de un aminoácido sin grupos de cadena lateral (glicina), demuestra el efecto que esta tiene sobre la funcionalización sobre materiales arcillosos.

Los 12 nanomateriales obtenidos luego de la funcionalización, fueron sometidos a una fase de adsorción de fosfatos a pH 7, la cuantificación se llevó a cabo utilizando la curva de calibración presente en la Figura 3a, se analizó la cantidad de fosfatos remanentes en la solución de contacto y por diferencia se determinó el total de miligramos de fósforo en forma de fosfatos ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) adsorbidos sobre la superficie de cada nanomaterial.

La Tabla 1, engloba los resultados de 3 los ciclos de adsorción/desorción evaluados para cada organoarcilla, así como la desviación estándar (S) considerando 5 repeticiones de cada valor, los valores registrados, hacen referencia a cuantos miligramos son retenidos por cada gramo del material, es importante mencionar que aquellos valores negativos, se encuentran por debajo del límite de detección del método espectrofotométrico utilizado.

Se aprecia que la funcionalización a 2 milimolar de cada aminoácido permite capturar una mayor cantidad de fosfatos, sin embargo, estos son retenidos con mayor fuerza por el material, inmovilizándolos y haciendo que su liberación sea menor y/o más lenta, la Figura 4a, presenta de forma gráfica los valores para los materiales anteriormente mencionados, se presentan altos valores de captura y bajos para la liberación, empleando 2 horas de agitación en medio básico (pH 9), además de una menor variabilidad en cada uno de los 3 ciclos, haciéndolo más estable, por lo que su uso potencial aún debe ser estudiado y las condiciones optimizadas para modular los ratios de adsorción/desorción.

Este fenómeno de liberación lenta podría tener usos potenciales como un fertilizante de liberación lenta (Watanabe, et al., 2013; Hermassi et al., 2017), pues los valores observados en el laboratorio concuerdan con diferentes estudios respecto a fertilizantes basados en zeolitas y materiales arcillosos (Watanabe, et al., 2013; Hermassi et al., 2017; Guaya et al., 2018).

Por otro lado, las organoarcillas funcionalizadas a 0.1 milimolar, presentan valores ligeramente menores respecto a la adsorción (Tabla 1), este comportamiento se mantiene en cada uno de los ciclos, además de observarse una mayor variación entre cada uno de los ciclos de reutilización, Figura 4b, se logra apreciar que la liberación de fosfatos por estos materiales, fue mayor a pesar que cada ciclo demuestra una pérdida en la eficiencia del material, las organoarcillas con mejores resultados corresponden a los basados en montmorillonita (bentonita), en particular al combinarse con Lisina e Histidina, este efecto puede atribuirse a los intercambios catiónicos ocurridos en el material (Mallakpour, S., y Dinari, M., 2012; Lee, S. y Tiwari, D., 2012; Rangel-Rivera et al., 2014), lo que las vuelve mejores organoarcillas, para la captura de iones fosfato en solución de forma reversible.

Del modelo matemático que se ha presentado tiene constantes  $a$ ,  $b$ ,  $c$  y  $k$  que son valores no conocidos, para este fenómeno de adsorción, pero que al tomar los datos experimentales junto al método de Runge-Kutta de cuarto orden para ecuaciones diferenciales fue posible encontrar los factores que se producen por cada experimento, para resolver el sistema y encontrar valores numéricos se utiliza un programa de computadora escrito en python 2.7 para este problema en particular.

En las figuras 7 a 9 se presentan los resultados de la aplicación del modelo matemático para adsorción-desorción de fosforo en una arcilla modificada.

Si se considera la adsorción como la acumulación de partículas de fosforo en la arcilla, la ecuación logística puede describir el aumento de partículas en su forma diferencial, sea está:

$$\frac{dx}{dt} = r \left(1 - \frac{x}{K}\right) x$$

Si se reemplaza  $\theta = x$ ,  $r = a$  y  $b = \frac{r}{K}$  la ecuación toma la forma:

$$\frac{d\theta}{dt} = \theta(a - b\theta)$$

Donde  $\theta$  es la adsorción de la arcilla modificada,  $a$  define la tasa de acumulación de fosforo, y  $b$  es la razón entre la tasa de acumulación y la capacidad de adsorción de la arcilla, sin embargo no describe el comportamiento cuando la concentración de aminoácidos cambia, por lo anterior, se introduce en la ecuación el termino  $c\alpha$ , donde  $\alpha$  es la concentración de aminoácido en la arcilla, la expresión vuelve a modificarse y toma la forma:

$$\frac{d\theta}{dt} = (a - b\theta + c\alpha)$$

Al ser la concentración variable, esta se describe en términos de una ecuación diferencial.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k\alpha$$

Donde  $k$  es una constante de proporcionalidad, por tanto el modelo que describe el experimento de adsorción y desorción en una arcilla modificada, es un sistema de ecuaciones diferenciales con una adsorción  $\theta_0$  conocida sea el modelo:

$$\begin{aligned}\frac{d\theta}{dt} &= \theta(a - b\theta + c\alpha) \\ \frac{d\alpha}{dt} &= k\alpha \\ \theta(0) &= \theta_0\end{aligned}$$

Siendo  $a$ ,  $b$ ,  $c$  y  $k$  constantes, a este modelo se le aplica teoría de la estabilidad para saber el comportamiento del sistema a pequeñas variaciones de adsorción-desorción y concentración de aminoácidos.

Para aplicar teoría de la estabilidad es necesario encontrar los puntos críticos, para ello se iguala a cero el sistema de ecuaciones.

$$\begin{aligned}a\theta - b\theta^2 + c\alpha\theta &= 0 \\ k\alpha &= 0\end{aligned}$$

Al resolver el sistema de ecuaciones los puntos críticos son  $P_1 = (0,0)$  y  $P_2 = (\frac{a}{b}, 0)$  con  $b \neq 0$

Se aplica el Jacobiano al sistema de ecuaciones diferenciales:

$$J = \begin{pmatrix} a - 2b\theta + c\alpha & d\theta \\ 0 & k \end{pmatrix}$$

Se evalúa los puntos críticos, se inicia con  $P_1 = (0,0)$  y el jacobiano toma la forma

$$J = \begin{pmatrix} a & 0 \\ 0 & k \end{pmatrix}$$

Para encontrar los valores propios se multiplica el jacobiano por la matriz identidad,  $\gamma I - J$

$$\gamma I - J = \begin{pmatrix} \gamma - a & 0 \\ 0 & \gamma - k \end{pmatrix}$$

Los valores propios resultantes son:

$$\gamma_1 = a$$

$$\gamma_2 = k$$

Se repite el mismo procedimiento para  $P_2 = (\frac{a}{b}, 0)$  con  $b \neq 0$ , los valores propios resultantes son:

$$\gamma_3 = a$$

$$\gamma_4 = k$$

Se aplica el teorema 1, con ello se concluye que el sistema de ecuaciones es inestable, resultado que concuerda con los datos experimentales dado que solo se han usado dos diferentes concentraciones de aminoácidos y eso hace que el cambio en la adsorción-desorción sea abrupta.

El modelo matemático que se utiliza para describir la adsorción-desorción en función de la concentración de aminoácidos, es un modelo que se ajusta muy bien a los datos experimentales, sin embargo, es necesario tomar más datos para poder realizar un modelo que sea de mayor solides para predecir la adsorción-desorción de fosforo.

La recuperación de fosforo de las arcillas modificadas es descrita de mejor manera para la arcilla kt5 en cualquiera de los aminoácidos utilizados, esto se debe a que la diferencia entre lo que la arcilla puede adsorber y desorber de fósforo es menor, sin embargo en la arcilla bb3 la adsorción/desorción es mejor, aunque produce un gradiente más pronunciado que al ver los datos graficados el modelo no ajusta tan bien como lo hace con kt5, esto se debe a la necesidad de poseer un número mayor de concentraciones en estudio, mas allá de las planteadas en la presente investigación.

## 12 Referencias

- Afridi, M. N., Lee, J., & Kim, J. O. (2019). Recovery of phosphate from wastewater using alumina nanotubes. *Desalination and Water Treatment*, 144, 355-369. doi.org/10.5004/dwt.2019.23584
- Atia, A. A. (2008). Adsorption of chromate and molybdate by cetylpyridinium bentonite. *Applied Clay Science*, 41(1), 73-84. doi.org/10.1016/j.clay.2007.09.011
- Benetoli, L. O. B., de Souza, C. M. D., da Silva, K. L., de Souza, I. G., de Santana, H., Paesano, A., da Costa, A. C. S., Zaia, C. T. B. V., & Zaia, D. A. M. (2007). Amino Acid Interaction with and Adsorption on Clays: FT-IR and Mössbauer Spectroscopy and X-ray Diffractometry Investigations. *Origins of Life and Evolution of Biospheres*, 37(6), 479-493. doi.org/10.1007/s11084-007-9072-7
- Bernal, J. D. (1951). *The physical basis of life*. Routledge and Kegan Paul, London.
- Brauer, F., Castillo Chávez, C. *Mathematical Models in Population Biology and Epidemiology* Springer, 2001
- Cancela Cano, Alfredo. *Sistemas de Lotka-Volterra en dinámica poblacional*. Consultado en Noviembre de 2022, <http://e-spacio.uned.es/fez/eserv/bibliuned:masterMatavanz-Acano/Documento.pdf>
- Cameron, B. I., Walker, J. A., Carr, M. J., Patino, L. C., Matias, O., & Feigenson, M. D. (2003). Flux versus decompression melting at stratovolcanoes in southeastern Guatemala. *Journal of*



*Volcanology and Geothermal Research*, 119(1), 21-50. doi.org/10.1016/S0377-0273(02)00304-9

Cann, M. A. (2000). Clay spreading on water repellent sands in the south east of South Australia—Promoting sustainable agriculture. *Journal of Hydrology*, 231-232, 333-341. doi.org/10.1016/S0022-1694(00)00205-5

Cordell, D., Drangert, J.-O., & White, S. (2009). The story of phosphorus: Global food security and food for thought. *Global Environmental Change* (Vol. 19, Issue 2, pp. 292–305). Elsevier BV. https://doi.org/10.1016/j.gloenvcha.2008.10.009

Fang, L., Liu, R., Li, J., Xu, C., Huang, L.-Z., & Wang, D. (2018). Magnetite/Lanthanum hydroxide for phosphate sequestration and recovery from lake and the attenuation effects of sediment particles. *Water Research*, 130, 243-254. doi.org/10.1016/j.watres.2017.12.008

Gilbert, N. (2009). The disappearing nutrient: Phosphate-based fertilizers have helped spur agricultural gains in the past century, but the world may soon run out of them. Natasha Gilbert investigates the potential phosphate crisis. *Nature*, 461(7265), 716-719.

Gomez Marmol, M. Métodos matemáticos para las ciencias de la salud. (2015). Consultado en noviembre de 2022, <http://www.mat.ucm.es/imi/documents/ActasMatematicasCienciasDeLaSalud.pdf>

Guaya, D., Valderrama, C., Farran, A., Sauras, T., & Cortina, J. L. (2018). Valorisation of N and P from waste water by using natural reactive hybrid sorbents: Nutrients (N,P,K) release evaluation in amended soils by dynamic experiments. *Science of The Total Environment* (Vol. 612, pp. 728–738). Elsevier BV. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.248

Guggenheim, S., & Martin, R. T. (1995). Definition of Clay and Clay Mineral: Joint Report of the Aipea Nomenclature and CMS Nomenclature Committees. *Clays and Clay Minerals*, 43(2), 255-256. doi.org/10.1346/CCMN.1995.0430213

Haynes, R. J. (1984). Lime and Phosphate in the Soil-Plant System. En N. C. Brady (Ed.), *Advances in Agronomy* (Vol. 37, pp. 249-315). Academic Press. doi.org/10.1016/S0065-2113(08)60456-3

Hermassi, M., Valderrama, C., Moreno, N., Font, O., Querol, X., Batis, N. H., & Cortina, J. L. (2017). Fly ash as reactive sorbent for phosphate removal from treated waste water as a potential slow release fertilizer. *Journal of Environmental Chemical Engineering* (Vol. 5, Issue 1, pp. 160–169). Elsevier BV. https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.11.027

Hermassi, M., Valderrama, C., Font, O., Moreno, N., Querol, X., Batis, N. H., & Cortina, J. L. (2020). Phosphate recovery from aqueous solution by K-zeolite synthesized from fly ash for subsequent valorisation as slow release fertilizer. *Science of The Total Environment*, 731, 139002. doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139002

Huang, L., Fang, H., & Reible, D. (2015). Mathematical model for interactions and transport of phosphorus and sediment in the Three Gorges Reservoir. *Water Research*, 85, 393–403. doi:10.1016/j.watres.2015.08.049

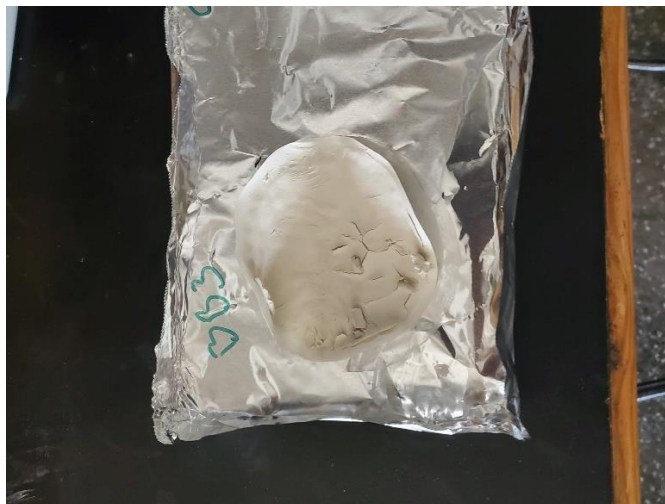
- Huang, X., Wu, W., Xia, Y., Li, W., Gong, Y., & Li, Z. (2019). Alkali resistant nanocomposite gel beads as renewable adsorbents for water phosphate recovery. *Science of The Total Environment*, 685, 10-18. doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.05.296
- Jović-Jovičić, N., Milutinović-Nikolić, A., Banković, P., Mojović, Z., Žunić, M., Gržetić, I., & Jovanović, D. (2010). Organo-inorganic bentonite for simultaneous adsorption of Acid Orange 10 and lead ions. *Applied Clay Science*, 47(3), 452-456. doi.org/10.1016/j.clay.2009.11.005
- Katti, K. S., Ambre, A. H., Peterka, N., & Katti, D. R. (2010). Use of unnatural amino acids for design of novel organomodified clays as components of nanocomposite biomaterials. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 368(1917), 1963-1980. doi.org/10.1098/rsta.2010.0008
- Koswojo, R., Utomo, R. P., Ju, Y.-H., Ayucitra, A., Soetaredjo, F. E., Sunarso, J., & Ismadji, S. (2010). Acid Green 25 removal from wastewater by organo-bentonite from Pacitan. *Applied Clay Science*, 48(1), 81-86. doi.org/10.1016/j.clay.2009.11.023
- Kreider, D., Kuller, R., Ostberg, M., Ecuaciones Diferenciales Addison-Wesley 1968, Mass., EE.UU
- Kuzawa, K., Jung, Y.-J., Kiso, Y., Yamada, T., Nagai, M., & Lee, T.-G. (2006). Phosphate removal and recovery with a synthetic hydrotalcite as an adsorbent. *Chemosphere*, 62(1), 45-52. doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.04.015
- Lee, S. M., & Tiwari, D. (2012). Organo and inorgano-organo-modified clays in the remediation of aqueous solutions: An overview. *Applied Clay Science*, 59-60, 84-102. doi.org/10.1016/j.clay.2012.02.006
- Li, Z., & Bowman, R. S. (2001). Retention of inorganic oxyanions by organo-kaolinite. *Water Research*, 35(16), 3771-3776. doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00120-8
- Mallakpour, S., & Dinari, M. (2012). Preparation, characterization, and thermal properties of organoclay hybrids based on trifunctional natural amino acids. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* (Vol. 111, Issue 1, pp. 611–618). Springer Science and Business Media LLC. https://doi.org/10.1007/s10973-012-2375-6
- Martínez Milán, J. M. (2019). Los fosfatos del Sahara Occidental y los principales productores mundiales de roca fosfática: política versus estrategia empresarial, 1969-1975. *Estudios de Asia y África* (Vol. 54, Issue 2, p. 303). El Colegio de Mexico, A.C. https://doi.org/10.24201/ea.v54i2.2396
- Mitrogiannis, D., Psychoyou, M., Koukouzas, N., Tsoukalas, N., Palles, D., Kamitsos, E., Pantazidis, A., Oikonomou, G., & Baziotis, I. (2018). Phosphate recovery from real fresh urine by Ca(OH)<sub>2</sub> treated natural zeolite. *Chemical Engineering Journal*, 347, 618-630. doi.org/10.1016/j.cej.2018.04.102
- Nedelciu, C. E., Ragnarsdottir, K. V., Schlyter, P., & Stjernquist, I. (2020). Global phosphorus supply chain dynamics: Assessing regional impact to 2050. *Global Food Security*, 26, 100426. https://doi.org/10.1016/j.gfs.2020.100426

- OMS | Agua, saneamiento e higiene. (s. f.). WHO; World Health Organization. Recuperado 24 de junio de 2020, de [http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/es/](http://www.who.int/water_sanitation_health/es/)
- Pap, S., Kirk, C., Bremner, B., Turk Sekulic, M., Shearer, L., Gibb, S. W., & Taggart, M. A. (2020). Low-cost chitosan-calcite adsorbent development for potential phosphate removal and recovery from wastewater effluent. *Water Research*, 173, 115573. doi.org/10.1016/j.watres.2020.115573
- Pichel, N., Vivar, M., & Fuentes, M. (2019). The problem of drinking water access: A review of disinfection technologies with an emphasis on solar treatment methods. *Chemosphere* (Vol. 218, pp. 1014–1030). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.11.205>
- Polubesova, T., Zadaka, D., Groisman, L., & Nir, S. (2006). Water remediation by micelle–clay system: Case study for tetracycline and sulfonamide antibiotics. *Water Research*, 40(12), 2369-2374. doi.org/10.1016/j.watres.2006.04.008
- PublicacionesMinería. (s. f.). MEM. Recuperado 16 de junio de 2020, de <https://www.mem.gob.gt/mineria/publicaciones-mineria/>
- Rangel-Rivera, P., Rangel-Porras, G., Pfeiffer-Perea, H., & Lima-Muñoz, E. (2014). Thermoanalytical study of acid-treated clay containing amino acid immobilized on its surface. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 115(2), 1359-1369. doi.org/10.1007/s10973-013-3464-x
- Rice, P. M. (1977). Whiteware Pottery Production in the Valley of Guatemala: Specialization and Resource Utilization. *Journal of Field Archaeology*, 4(2), 221-233. doi.org/10.1179/jfa.1977.4.2.221
- Richards, S., & Bouazza, A. (2007). Phenol adsorption in organo-modified basaltic clay and bentonite. *Applied Clay Science*, 37(1), 133-142. doi.org/10.1016/j.clay.2006.11.006
- Scholz, R. W., Ulrich, A. E., Eilittä, M., & Roy, A. (2013). Sustainable use of phosphorus: A finite resource. *Science of The Total Environment*, 461-462, 799-803. doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.05.043
- Şölener, M., Tunali, S., Özcan, A. S., Özcan, A., & Gedikbey, T. (2008). Adsorption characteristics of lead(II) ions onto the clay/poly(methoxyethyl)acrylamide (PMEA) composite from aqueous solutions. *Desalination*, 223(1), 308-322. doi.org/10.1016/j.desal.2007.01.221
- Slat, B. (2020) Rivers, the interceptor, the ocean cleanup, The Ocean Cleanup. Disponible en: <https://theoceancleanup.com/rivers> (Accesado: November 20, 2020).
- Stathi, P., Litina, K., Gournis, D., Giannopoulos, T. S., & Deligiannakis, Y. (2007). Physicochemical study of novel organoclays as heavy metal ion adsorbents for environmental remediation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 316(2), 298-309. doi.org/10.1016/j.jcis.2007.07.078
- SukmakPatimapon, De Silva Pre, HorpibulsukSuksun, & ChindaprasirtPrinya. (2015). Sulfate Resistance of Clay-Portland Cement and Clay High-Calcium Fly Ash Geopolymer. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 27(5), 04014158. doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001112

- Tankersley, K. B., Scarborough, V. L., Dunning, N., Huff, W., Maynard, B., & Gerke, T. L. (2011). Evidence for volcanic ash fall in the Maya Lowlands from a reservoir at Tikal, Guatemala. *Journal of Archaeological Science*, 38(11), 2925-2938. doi.org/10.1016/j.jas.2011.05.025
- Thanh, T. N., Thi, O. P., Thanh, H. N., Duc, T. N., Phuong, L. T., Phuong, A. T., Thi, T. N., Van, T. D., Nhat, H. N. & Xuan, L. H. (2022) Fabrication of bentonite nanosheets from natural bentonite using ultrasonic-assisted liquid phase exfoliation method and its application for adsorptive removal of Methylene Blue from water. *Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption*, 11(3).cl
- Theng, B. K. G., Churchman, G. J., Gates, W. P., & Yuan, G. (2008). Organically Modified Clays for Pollutant Uptake and Environmental Protection. En Q. Huang, P. M. Huang, & A. Violante (Eds.), *Soil Mineral Microbe-Organic Interactions: Theories and Applications* (pp. 145-174). Springer. doi.org/10.1007/978-3-540-77686-4\_6
- Tsai, W. T., Lai, C. W., & Hsien, K. J. (2004). Adsorption kinetics of herbicide paraquat from aqueous solution onto activated bleaching earth. *Chemosphere*, 55(6), 829-837. doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.11.043
- Universidad Rafael Landivar. (2005). *Situación del Recurso Hídrico en Guatemala*. https://desastres.medicina.usac.edu.gt/documentos/docgt/pdf/spa/doc0135/doc0135.pdf
- Unuabonah, E. I., Agunbiade, F. O., Alfred, M. O., Adewumi, T. A., Okoli, C. P., Omorogie, M. O., Akanbi, M. O., Ofomaja, A. E., & Taubert, A. (2017). Facile synthesis of new amino-functionalized agrogenic hybrid composite clay adsorbents for phosphate capture and recovery from water. *Journal of Cleaner Production*, 164, 652-663. doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.06.160
- Watanabe, Y., Yamada, H., Ikoma, T., Tanaka, J., Stevens, G. W., & Komatsu, Y. (2013). Preparation of a zeolite NaP1/hydroxyapatite nanocomposite and study of its behavior as inorganic fertilizer. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* (Vol. 89, Issue 7, pp. 963–968). Wiley. https://doi.org/10.1002/jctb.4185
- Warchoń, J., Misaelides, P., Petrus, R., & Zamboulis, D. (2006). Preparation and application of organo-modified zeolitic material in the removal of chromates and iodides. *Journal of Hazardous Materials*, 137(3), 1410-1416. doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.04.028
- Xi, Y., Mallavarapu, M., & Naidu, R. (2010). Preparation, characterization of surfactants modified clay minerals and nitrate adsorption. *Applied Clay Science*, 48(1), 92-96. doi.org/10.1016/j.clay.2009.11.047
- Zhang, Z., Wang, X., & Zhao, J. (2018). Phosphate recovery from wastewater using calcium silicate hydrate (C-S-H): Sonochemical synthesis and properties. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 5(1), 131-139. doi.org/10.1039/C8EW00643A
- Zhu, L., Tian, S., & Shi, Y. (2005). Adsorption of volatile organic compounds onto porous clay heterostructures based on spent organobentonites. *Clays and Clay Minerals*, 53(2), 123-136. doi.org/10.1346/CCMN.2005.0530202
- Zill, Dennis G., Cullen, Michael R., (6th Edition). *Differential Equations with Boundary-Value Problems* Boole Cole, 2005.

## 13 Apéndice

**Fotografía 1.** Secado de Arcillas luego de lavados para eliminar impurezas



Fotografía tomada por Renato Rivera, 10-02-2022 Laboratorio de Físicoquímica, de la escuela de química, edificio T-12  
En la fotografía se observa una muestra de arcilla tipo bentonita de codificación BB3, preparada para ser secada en el horno luego del lavado para eliminación de impurezas

**Fotografía 2.** Suspensión de arcilla luego de ser tratadas en agitación.



Fotografía tomada por Renato Rivera, 10-02-2022 Laboratorio de Físicoquímica, de la escuela de química, edificio T-12  
En la fotografía se observan cuatro dispersiones de arcillas tratadas con agitación, correspondientes cuatro blancos para funcionalizar con aminoácidos.

**Fotografía 3.** Separación de arcillas de solución acuosa.



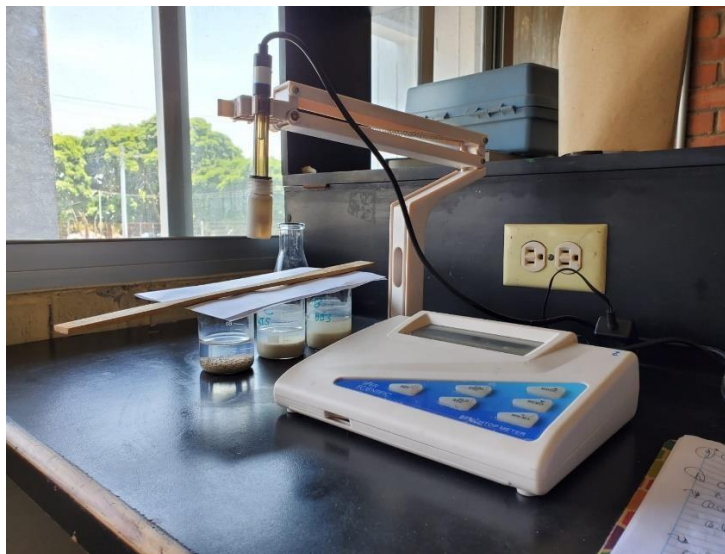
Fotografía tomada por Renato Rivera, 11-03-2022 Laboratorio de Físicoquímica, de la escuela de química, edificio T-12 En la fotografía se observan 4 muestras de arcillas luego de ser centrifugadas para tomar una muestra del sobrenadante y analizarlo.

**Fotografía 4.** Preparación de curva



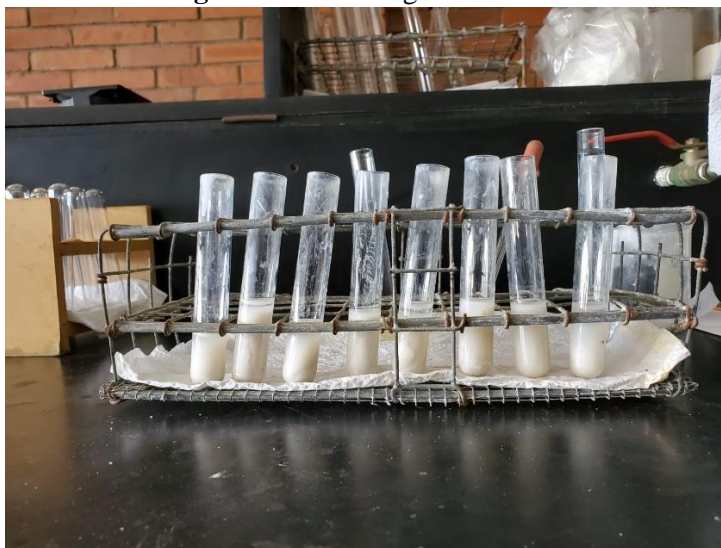
Fotografía tomada por Renato Rivera, 11-03-2022 Laboratorio de Físicoquímica, de la escuela de química, edificio T-12 En la fotografía se observa la preparación de una curva de calibración tomando una serie de alícuotas para generar puntos de distinta concentración.

**Fotografía 5.** Determinación de conductividad en arcillas.



Fotografía tomada por Renato Rivera, 06-05-2022 Laboratorio de Fisicoquímica, de la escuela de química, edificio T-12  
En la fotografía se observa el equipo utilizado para cuantificar la conductividad en las arcillas.

## Fotografía 6. Centrifugación de arcillas



Fotografía tomada por Renato Rivera, 09-05-2022 Laboratorio de Fisicoquímica, de la escuela de química, edificio T-12  
En la fotografía se observa la arcilla bentonita luego de ser centrifugada para separarla de la dispersión acuosa.

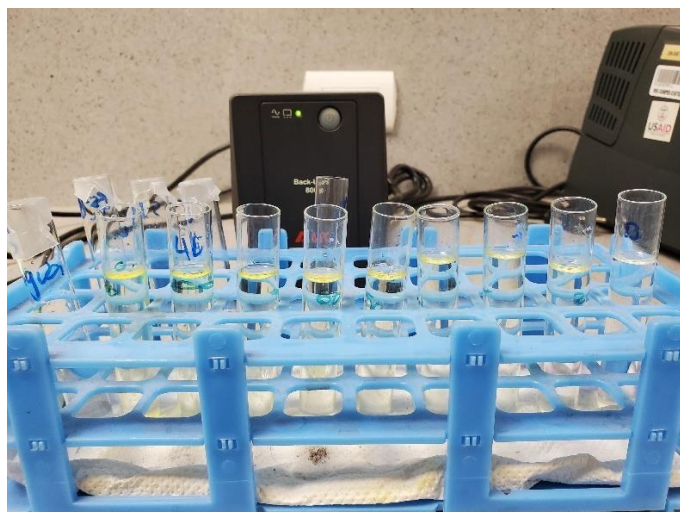
## Fotografía 7. Equipo de trabajo preparando curva de calibración de fosfatos.





Fotografía tomada por Erick Estrada 15-06-2022 Laboratorio de Bioquímica, edificio B-hive, Universidad del Valle de Guatemala  
En la fotografía se observa a parte del equipo de trabajo realizando una curva de calibración necesaria para la cuantificación de fosfatos en solución así como el grado de adsorción por parte de las arcillas.

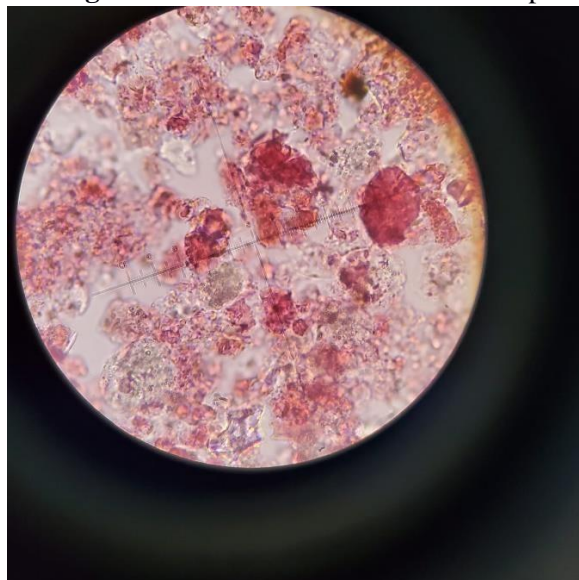
**Fotografía 8.** Curva de fosfatos mediante método de vanadato/molibdato.



Fotografía tomada por Renato Rivera, 08-06-2022 Laboratorio de Bioquímica, edificio B-hive, Universidad del Valle de Guatemala

En la fotografía se observan los puntos de la curva de calibración de fosfatos, empleando una solución patrón de 95 ppm (partes por millón).

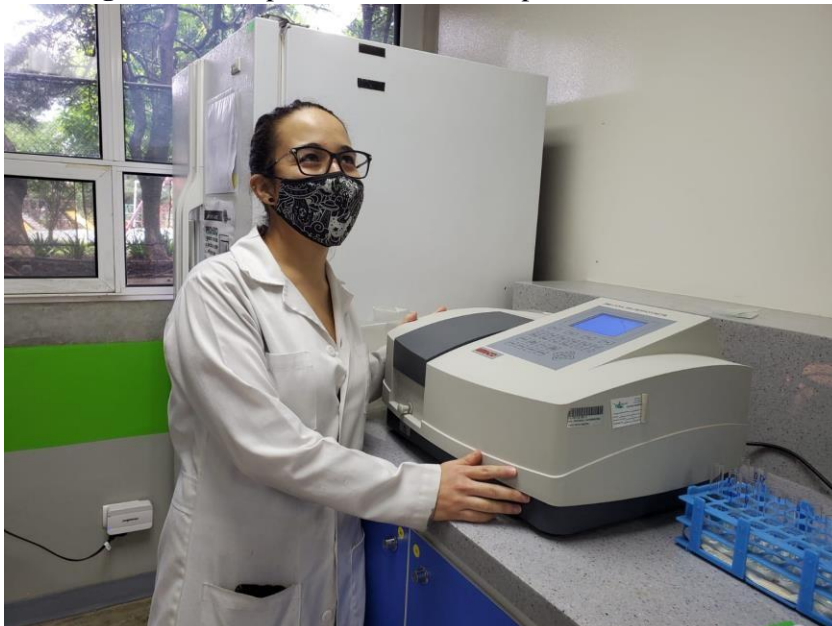
**Fotografía 9.** Caracterización en microscopio.



Fotografía tomada por Erick Estrada, 11-07-2022

En la fotografía se observa una prueba positiva de ninhidrina sobre arcilla funcionalizada con histidina

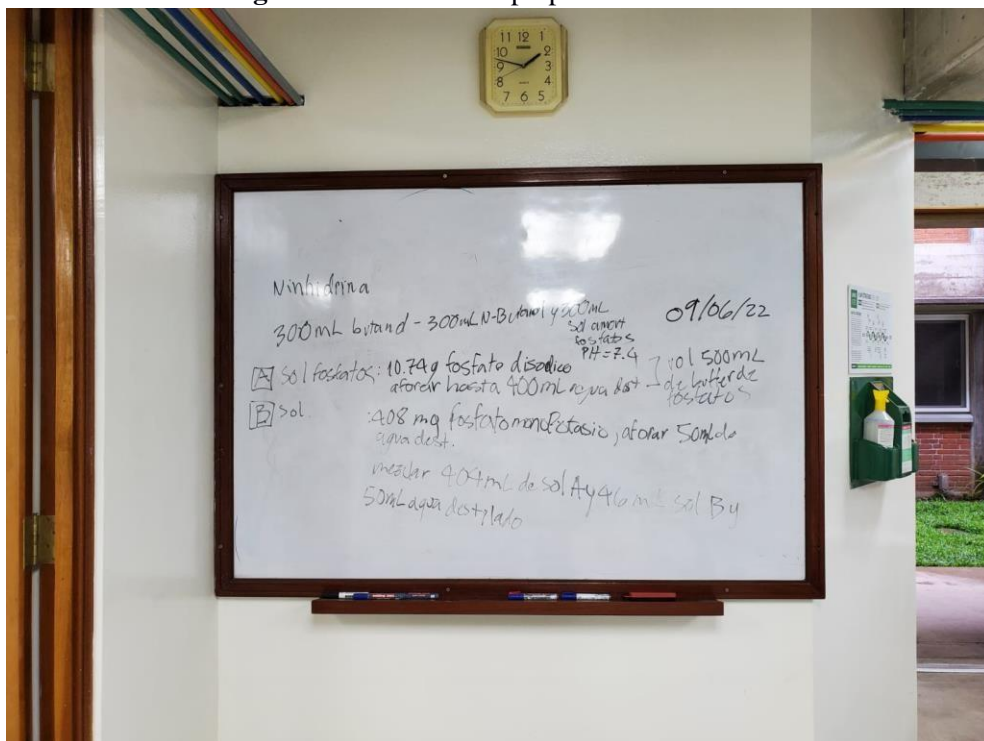
**Fotografía 10.** Preparación de reactivos para análisis de fosfatos



Fotografía tomada por Renato Rivera, 11-07-2022 Laboratorio de Bioquímica, edificio B-hive, Universidad del Valle de Guatemala

En la fotografía se observa a una integrante del equipo de investigación haciendo uso del espectrofotómetro.

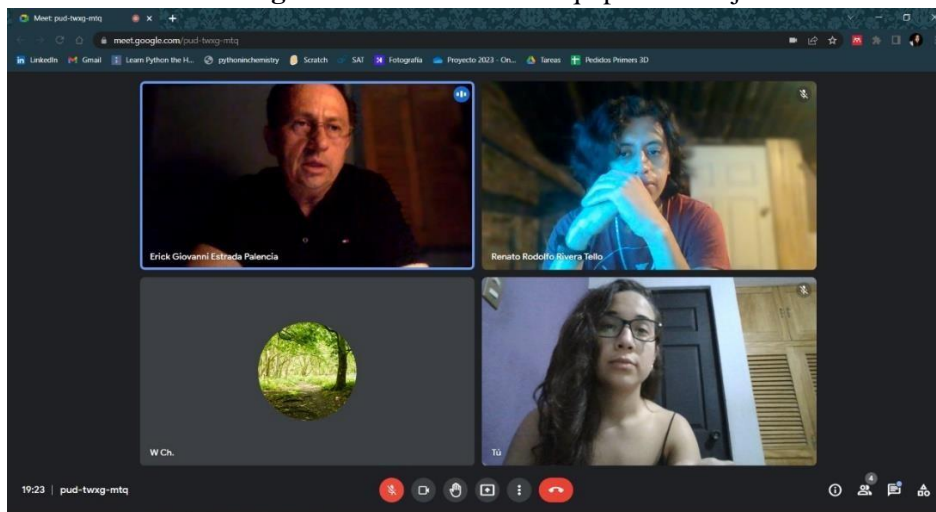
**Fotografía 11.** Cálculo de preparación de reactivos.



Fotografía tomada por Renato Rivera, 11-07-2022 Laboratorio de Bioquímica, edificio B-hive, Universidad del Valle de Guatemala

En la fotografía se observan cálculos de ajuste realizados durante la ejecución de pruebas de laboratorio.

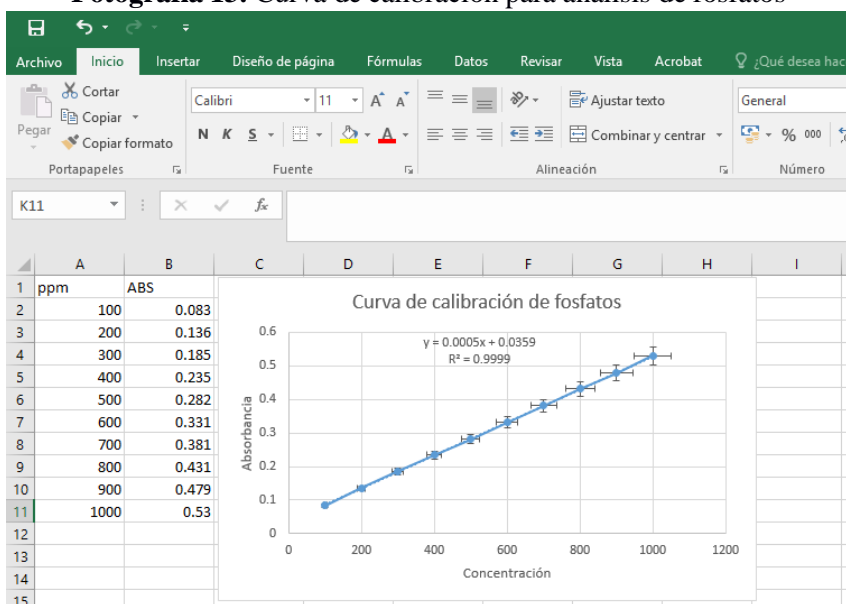
**Fotografía 12.** Reunión con equipo de trabajo



Fotografía tomada por Renato Rivera, 03-08-2022

En la fotografía se observa al equipo de investigación discutiendo los datos obtenidos y analizando el avance del proyecto.

**Fotografía 13.** Curva de calibración para análisis de fosfatos



Fotografía tomada por Renato Rivera, 17-08-2022

En la fotografía se observa la última curva de calibración obtenida, encontrándose una correlación adecuada entre los puntos y un bajo porcentaje de error.

**Fotografía 14.** Reunión con equipo de trabajo y personal de UMG.



Fotografía tomada por Renato Rivera, 02-09-2022

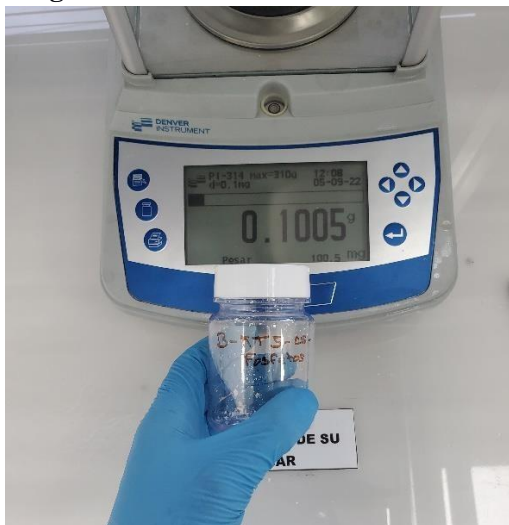
En la fotografía se observa al equipo de investigación discutiendo las actividades y horarios de trabajo.

**Fotografía 15.** Preparación de muestras para análisis de fosfatos.



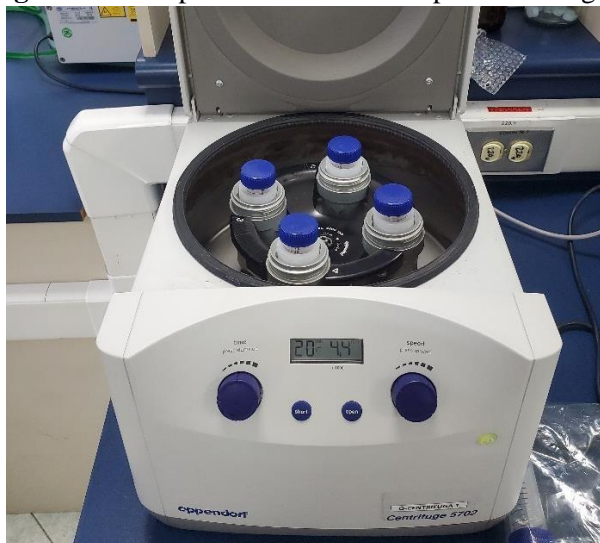
Fotografía tomada por Renato Rivera, 06-09-2022, Laboratorio del área química I2QB3, Universidad Mariano Gálvez. En la fotografía se observa la preparación de las muestras para analizar el sobrenadante mediante el método de vanadato/molibdato, para determinar la concentración de fosfatos.

**Fotografía 16.** Pesado de muestras de arcillas.



Fotografía tomada por Renato Rivera, 12-09-2022, Laboratorio del área química I2QB3, Universidad Mariano Gálvez. En la fotografía se observa el peso de una muestra de arcilla funcionalizada.

**Fotografía 17.** Preparación de muestras para centrifugación.



Fotografía tomada por Renato Rivera, 06-09-2022, Laboratorio del área química I2QB3, Universidad Mariano Gálvez. En la fotografía se observa la preparación de las muestras para el proceso de centrifugación, con el cual es posible obtener cantidades mayores de arcilla, funcionalizada y saturada de fosfatos.

**Fotografía 18.** Arcillas funcionalizadas.



Fotografía tomada por Renato Rivera, 19-09-2022, Laboratorio del área química I2QB3, Universidad Mariano Gálvez. En la fotografía se observan 3 arcillas funcionalizadas, en proceso de aislamiento para adsorber fosfatos.

**Fotografía 19.** Muestras de arcilla en proceso de adsorción.



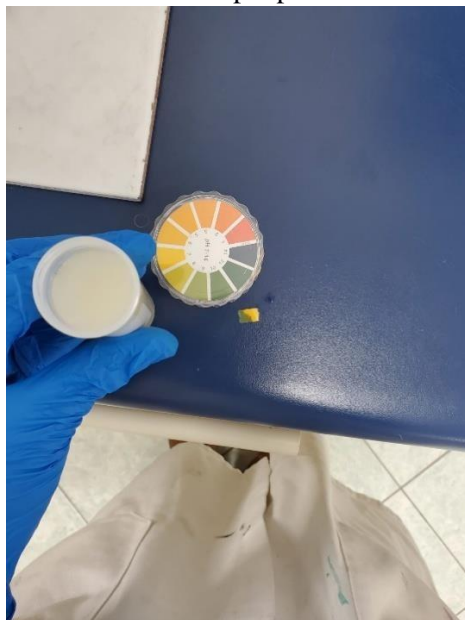
Fotografía tomada por Renato Rivera, 20-09-2022, Laboratorio del área química I2QB3, Universidad Mariano Gálvez. En la fotografía se observan dos muestras de arcilla en una dispersión de fosfatos a concentración alta, este proceso permite la captura de fosfatos sobre la superficie del material.

**Fotografía 20.** Muestras de arcillas en proceso de centrifugación a 2500 rpm.



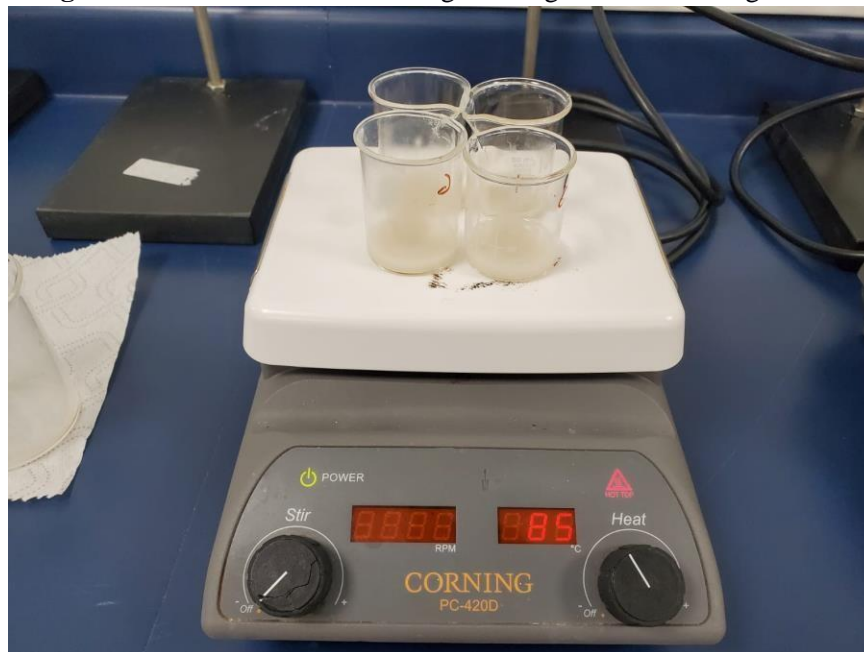
Fotografía tomada por Renato Rivera, 03-10-2022, Laboratorio del área química I2QB3, Universidad Mariano Gálvez. En la fotografía se observan cuatro muestras de arcillas aisladas del sobrenadante mediante centrifugación a alta temperatura.

**Fotografía 21.** Análisis de pH para muestras de arcillas.



Fotografía tomada por Renato Rivera, 10-10-2022, Laboratorio del área química I2QB3, Universidad Mariano Gálvez. En la fotografía se observa la prueba de pH de la arcilla luego de haber añadido NaOH, hasta un pH básico.

**Fotografía 22.** Secado de arcillas luego del segundo ciclo de regeneración.



Fotografía tomada por Renato Rivera, 17-09-2022, Laboratorio del área química I2QB3, Universidad Mariano Gálvez. En la fotografía se observan cuatro muestras de arcilla en proceso de secado luego del segundo ciclo de regeneración de fosfatos.



## Script de simulación de organoarcillas.

```
1. #!/usr/bin/env python
2. # -*- coding: utf-8 -*-
3. #####
4.
5. #####
6. import matplotlib.pyplot as plt
7. import numpy as np
8. import os as os
9. import copy as copy
10.     from scipy import optimize, array, stats, signal
11.
12.     mask = np.nan
13.     invalid = '#N/A'
14.     np.random.seed()
15.
16.     #####
17.     #                                     cargar los datos
18.     al script de python
19.     #####
20.     def loadFile(FILE= "0x-0ymil.csv"):
21.         try:
22.             f = open(FILE, 'r') # open file to read
23.             print ("     Base de datos cargada... ")
24.         except:
25.             print ("     No hay base de datos." )
26.             raise SystemExit()
27.
28.     data = []
29.     for line in f:         # iterate over the lines in
30.         the file
31.             columns = line.split(',')         # split the
32.             line into a list of column values
33.             columns = [value.strip() for value in col-
34.             umns] # clean any whitespace off the items
35.             dum line = []
36.             for value in columns:
```

```

34.         if value!= invalid: dum_line.ap-
pend(value)
35.         else: dum_line.append(mask)
36.         data.append(array(dum_line))
37.
38.         f.close()
39.         data = array(data)
40.         data = [[float(data[j][i]) for j in range(len(d
ata))] for i in range(len(data[0]))]
41.         print ("      Base de datos lista para usar\n")
42.         return(data)
43.
44.         # Solo para comprobar que todo esté correcto
45.         #plt.plot(data[0],data[2],color='blue',mar-
ker='o',linestyle='None',alpha=0.8)
46.         #plt.show()
47.         #print data
48.
49.
50.         #####
#####
51.         #              Corre un modelo inicial con
el método de euler de un paso
52.         #####
#####
53.         def runMo-
del(coef,p=0.651,x=0.1,it_max=14,dt=0.1): # Aquí se in-
troducen las condiciones iniciales
54.
55.         Ti, Pi, Xi = [0], [p], [x]
56.
57.         for t in range(1,int((it_max+1)/dt)):
58.             dp = p*(coef[0]-p*coef[1]-x*coef[2])
59.             dx = -coef[3]*x
60.             #dy = -coef[5]*y
61.
62.             p = p+dt*dp
63.             x = x+dt*dx
64.             #y = y+dt*dy
65.
66.             if t%int(1/dt) == 0:
67.                 Ti.append(dt*t)

```

```

68.         Pi.append(p)
69.         Xi.append(x)
70.         #Yi.append(y)
71.
72.         return Ti,Pi,Xi
73.
74.
75.         #####
76.         #                                     para la integral
77.         #####
78.         def integral(T1,X1):
79.             INT = 0
80.             for i in range(len(T1)-1):
81.                 INT = INT + 0.5*(X1[i]+X1[i+1])*(T1[i+1]-
T1[i])
82.             return INT
83.
84.         #####
85.         #                                     para la suma de
residuales al cuadrado
86.         #####
87.         def squaredResidualSum(T1,X1,T2,X2):
88.             SR = 0
89.             for t1 in range(len(T1)):
90.                 for t2 in range(len(T2)):
91.                     if T1[t1]==T2[t2]:
92.                         SR = SR + (X1[t1]-X2[t2])*(X1[t1]-
X2[t2])
93.             return SR/integral(T1,X1)
94.
95.         #####
96.         #                                     para la suma de re-
siduales con signo
97.         #####
98.         def signedResidualSum(T1,X1,T2,X2):
99.             SR = 0

```

```

100.         for t1 in range(len(T1)):
101.             for t2 in range(len(T2)):
102.                 if T1[t1]==T2[t2]:
103.                     SR = SR + 10*abs(X1[t1]-
104.                         X2[t2])*X1[t1]/max(X1)
105.             return SR/integral(T1,X1)
106.     #####
107.     #                                     esto selecciona un
108.     #                                     vecino desde un punto
109.     #####
110.     def selectVec(actual,limInf,limSup,step=0.001):
111.         dim = len(actual)
112.         selected = np.random.choice(range(dim))
113.         new = copy.copy(actual)
114.         new[selected] = new[selected]+step*np.random.choice([-1,1])
115.         if new[selected] < limInf[selected] or new[selected] > limSup[selected]: return actual
116.         else: return new
117.     #####
118.     #                                     tabuRoutine
119.     #####
120.     def tabuRoutine(expData,tabuList,limSR = 0.05,**pars):
121.         limInf = [0,0,0,0] #limites inferiores
122.         limSup = [0.2,.1,.1,.1] #limites superiores
123.         coef = [0,0,0,0]
124.         for c in range(len(coef)):
125.             coef[c] = round(np.random.uniform(limInf[c],limSup[c]),3)
126.             tabuList.append(coef)
127.             simData = runModel(coef)
128.             bestSR = squaredResidualSum(expData[0],expData[1],simData[0],simData[1])

```

```
130.         i = 0
131.         i max = 1000
132.         GOOD = coef
133.
134.         while True:
135.             i = i+1
136.             if i>i max: break
137.             newCoef = selectVec(coef, limInf, limSup)
138.             if newCoef == coef: tabuList.append(coef)
139.             if newCoef in tabuList: next
140.             simData = runModel(newCoef)
141.             newSR = squaredResidualSum(expData[0], expData[1], simData[0], simData[1]) # si solo se tienen datos de p
142.             #newSR = signedResidualSum(expData[0], expData[1], simData[0], simData[1]) # para usar los residuales con signo
143.             #newSR = squaredResidualSum(expData[0], expData[1], simData[0], simData[1]) + squaredResidualSum(expData[0], expData[2], simData[0], simData[2]) + squaredResidualSum(expData[0], expData[3], simData[0], simData[3]) # si se tiene datos para p, x, y
144.             if newSR < bestSR:
145.                 bestSR = newSR
146.                 coef = newCoef
147.                 if bestSR < limSR: break
148.             else: tabuList.append(newCoef)
149.
150.         print (" | Min SRN: ", bestSR)
151.
152.         #s = file("simData.dat", "w") # archivo de los datos
153.         #for i in range(len(simData[0])):      print >>
154.             s, simData[0][i], ',', simData[1][i]
155.         #s.close()
156.         #plt.plot(expData[0], expData[1], color='blue', marker='o', linestyle='None', alpha=0.8)
157.         #plt.plot(simData[0], simData[1], color='red', marker='x', linestyle='None', alpha=0.8)
```

```

158.         #plt.show()
159.
160.         return newCoef, bestSR, simData, tabuList
161.
162.
163.         #####
164.         #                                                                 MAIN
165.         #####
166.         if name == " main ":
167.
168.             print ("*****\n")
169.             print ("    Inicializando...\n")
170.             GOOD, bestSR, simData = 0, 1, 0
171.             expData = loadFile()
172.             tabuList = []
173.             coefList = []
174.
175.             globalMinSR = 0.05
176.
177.             for i in range(25):
178.                 print (i, ": Tamaño de Tabu: "), len(tabu-
179.                     List),
180.                     nGOOD, nbestSR, nsimData, tabu-
181.                     List = tabuRoutine(expData, tabuList, limSR=0.1)
182.                     if nbestSR < 0.25:
183.                         plt.plot(nsimData[0], nsim-
184.                             Data[1], color='red', marker=',', linestyle='-', alpha=0.25-
185.                             nbestSR)
186.                             coefList.append(nGOOD)
187.                             if nbestSR < bestSR:
188.                                 GOOD, bestSR, sim-
189.                                 Data = nGOOD, nbestSR, nsimData
190.                                 if bestSR < globalMinSR: break
191.
192.                         plt.plot(expData[0], expData[1], label = "Experi-
193.                             mentales", color='blue', marker='o', linestyle='-', al-
194.                             pha=0.8)

```

```
188.     plt.plot(simData[0],simData[1],la-
        bel = "Modelo",color='black',marker='o',linestyle='-
        ',alpha=0.8)
189.     plt.legend()
190.     plt.title("1/2X-Y a 1000 Lx", fontsize = 10)
191.     plt.xlabel("Tiempo (dias)", fontsize = 10)
192.     plt.ylabel("Numero de algas", fontsize = 10)
193.     plt.grid(True)
194.
195.     plt.show()
196.
197.
198.
199.     print ("\nIntegral: "), inte-
        gral(expData[0],expData[1])
200.     print ("Dif %:"), 100*(integral(expData[0],ex-
        pData[1])-integral(simData[0],simData[1])) /integral(ex-
        pData[0],expData[1])
201.     print ("SRN: "), squaredResidu-
        alSum(expData[0],expData[1],simData[0],simData[1])
202.     print ("\n\nMejor respuesta: ")
203.     for i in GOOD: print ("    :"), i
204.
205.     coefList = array([[float(co-
        efList[j][i]) for j in range(len(co-
        efList))] for i in range(len(coefList[0]))])
206.     print ("\n\nAnálisis estadístico de las res-
        puestas")
207.     for i in coefList:
208.         print ("    :"), np.average(i), "+/-
        ",np.std(i)
```

## **14 Aspectos éticos y legales (si aplica)**

Este apartado no aplica para la presente investigación.

## **15 Vinculación**

Laboratorio de Bioquímica del edificio B-Hive, de la Universidad del Valle de Guatemala

Laboratorio de Investigación del Área de Química perteneciente al Instituto de Investigaciones Químicas, Biológicas y Biomédicas y Biofísicas, de la Universidad Mariano Gálvez.

Anotar los vínculos con otras instituciones u organizaciones externas a la Usac, académicas, científicas, gubernamentales, de cooperación o empresariales.

## **16 Estrategia de difusión, divulgación y protección intelectual**

Presentación de poster con resultados preliminares en actividad de intercambio de conocimiento, organizada por la Escuela de Química, de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacia, USAC, durante el Congreso Nacional de Química.

## **17 Aporte de la propuesta de investigación a los ODS:**

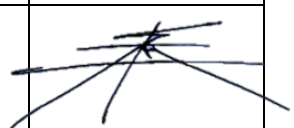
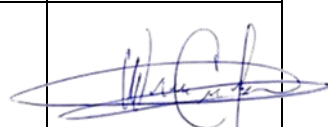

La presente investigación tuvo como objetivo principal la remoción del fósforo de agua sintética empleando arcillas modificadas funcionalizadas con aminoácidos, los resultados favorables respecto a los nanomateriales sintetizados, permite el planteo de fases más avanzadas con la finalidad de emplear estas arcillas en la remoción de grandes cantidades de fósforo en ríos y lagos lo cual se relaciona íntimamente con el objetivo -ODS- 6 Agua limpia y saneamiento y de manera indirecta con el objetivo -ODS- 2 Hambre cero ya que como subproducto de operación se obtuvieron una serie de arcillas saturadas en fósforo que se podrían emplear como fertilizante de liberación lenta en agricultura



# Informe final proyecto de investigación 2022


Dirección General de Investigación –DIGI-

## 18 Orden de pago final (incluir únicamente al personal con contrato vigente)

Nombres y apellidos	Categoría (investigador /auxiliar)	Registro de personal	Procede pago de mes (Sí / No)	Firma
Erick Giovanni Estrada Palencia	Coordinador	19990245	No	
Werner Omar Chanta Bautista	Investigador	20120145	No	
Renato Rodolfo Rivera Tello	Auxiliar de Investigación II	20211233	Si	

## 19 Declaración del Coordinador(a) del proyecto de investigación

El Coordinador de proyecto de investigación con base en el *Reglamento para el desarrollo de los proyectos de investigación financiados por medio del Fondo de Investigación*, artículos 13 y 20, deja constancia que el personal contratado para el proyecto de investigación que coordina ha cumplido a satisfacción con la entrega de informes individuales por lo que es procedente hacer efectivo el pago correspondiente.



<b>Erick Giovanni Estrada Palencia</b>	 <b>Firma</b>
Fecha: 15/11/2022	

# Informe final proyecto de investigación 2022

Dirección General de Investigación –DIGI-

## 20 Aval del Director(a) del instituto, centro o departamento de investigación o Coordinador de investigación del centro regional universitario

De conformidad con el artículo 13 y 19 del *Reglamento para el desarrollo de los proyectos de investigación financiados por medio del Fondo de Investigación* otorgo el aval al presente informe mensual de las actividades realizadas en el proyecto (escriba el nombre del proyecto de investigación) en mi calidad de (indique: Director del instituto, centro o departamento de investigación o Coordinador de investigación del centro regional universitario), mismo que ha sido revisado y cumple su ejecución de acuerdo a lo planificado.

<b>Vo.Bo. Dra. María Eunice Enríquez Cotton</b>	  <b>Firma</b>
Fecha: 15/11/2022	

## 21 Visado de la Dirección General de Investigación

<b>Vo.Bo. MSc. Andrea Eunice Rodas Morán</b>	<b>Firma</b>
Fecha: dd/mm/año	

<b>Vo.Bo. Ing. Agr. MARN Julio Rufino Salazar</b>	<b>Firma</b>
Fecha: dd/mm/año	