

Uso de un geopolímero derivado de bentonita para la remoción de amonio en agua
proveniente de suelos tratados con glufosinato de amonio

Judy Edith Jaimes Balaguera

Trabajo de Grado para Optar al Título de Química

Directora

Ángela Marcela Montaña

Doctora en Química.

Codirectora

Claudia González Cuervo

Doctora en Ciencias-Física.

Universidad Industrial de Santander

Facultad de ciencias

Escuela de Química

Bucaramanga

2019

Dedicatoria

Este logro, lo dedico a Dios,

A mi madre, por su apoyo

A mis hermanos

Y a mi hija Isabella, quien fue mi motor en momentos difíciles.

Judy Jaimes.

Agradecimientos

Agradezco a Dios

A mi madre, a mi hija, a mis hermanos y familia por su apoyo.

A mi directora la Dra. Ángela Montaña.

A mi codirectora la Dra. Claudia Cuervo.

A mis compañeros del Laboratorio de Química Ambiental por su gran apoyo y colaboración, en especial a Giselle.

Tabla de Contenido

Introducción	17
1. Objetivos	20
2.1 Objetivo General	20
2.2 Objetivos Específicos	20
3. Cuerpo del Trabajo	20
3.1 Marco Teórico	20
3.1.1. Silicatos.	21
3.1.2 Bentonita	23
3.1.3 Geopolímero..	24
3.1.4 Geopolimerización.	25
3.2. Metodología	27
3.2.1 Materias primas	27
3.2.1.1 Reactivos para geopolimerización.....	27
3.2.1.2 Reactivos para pruebas de sorción	28
3.2.2 Geopolimerización..	29
3.2.3 Caracterización bentonita y geopolímero	29
3.2.4 Pruebas de sorción.	30
3.2.5 Remoción en prueba piloto.	33
3.2.6 Caracterización posterior a pruebas de sorción.....	33

4. Resultados	34
4.1 Caracterización bentonita y geopolímero	34
4.1.1 Infrarrojo (IR) de la bentonita con el geopolímero sintetizado.....	34
4.1.2 Difracción de Rayos X (DRX) de la bentonita con el geopolimero sistetizado.....	36
4.1.3 Microscopia Electronica de Barrido (SEM)	37
4.1.4 Espectroscopia de Dispersión (EDS).....	39
4.2 Evaluación de variables de sorción.	40
4.2.1 Variación del pH	40
4.2.1.1 Variación de pH usando como adsorbente bentonita y adsorbato cloruro de amonio. 40	
3.3.2.1.2 Variación de pH-usando como adsorbente geopolímero y adsorbato cloruro de amonio	43
3.3.2.1.3 Variación de pH-usando como adsorbente bentonita y adsorbato cloruro de amonio	45
4.2.1.4 Variación de pH-usando como adsorbente geopolímero y adsorbato glufosinato de amonio	47
4.2.2 Variación de la dosis del adsorbente	49
4.2.2.1 Variación de la dosis de bentonita con constantes el cloruro de amonio y el pH	49
4.2.2.2 Variación de la dosis de geopolímero con constantes el cloruro de amonio y el pH ..	51
4.2.3 Variación de la dosis del Adsorbato.....	53
4.2.3.1 Variación de la dosis de cloruro de amonio con concentración constante de bentonita y el pH	53
4.2.3.2 Variación de la dosis de cloruro de amonio con constante el geopolímero y el pH ...	54

4.3 Prueba piloto	57
4.3.1 Planta 1	57
4.3.2 Planta 2	59
4.4 Comparación del material geopolimérico antes y después de la adsorción de amonio	61
4.4.1 Infrarrojo (IR) del geopolímero y el geopolímero impregnado	61
4.4.2 Difracción de rayos X.....	63
4.4.3 Espectroscopia Electrónica de Barrido.....	64
5. Conclusiones	65
6. Recomendaciones	66
7. Divulgación de resultados.....	66
Referencias bibliográficas	67

Lista de Tablas

Tabla 1: Parámetros constantes cloruro de amonio y bentonita	40
Tabla 2: Variación pH con concentración de adsorbente (bentonita) y adsorbato (cloruro de amonio) constante	41
Tabla 3: Parámetros constantes cloruro de amonio y geopolímero	43
Tabla 4: Variación de pH con concentración de adsorbente (geopolímero) y adsorbato (cloruro de amonio) constante.....	43
Tabla 5: Variación de pH con concentración de adsorbente (bentonita) y adsorbato (glufosinato de amonio) constante.....	45
Tabla 6: Variación de pH con concentración de adsorbente (bentonita) 25 g/L y adsorbato (glufosinato de amonio) 238,7 mg/L constante	45
Tabla 7: Variación de pH con concentración de adsorbente (geopolímero) y adsorbato (glufosinato de amonio) constante	47
Tabla 8: Variación de pH, con adsorbente (geopolímero) 25 g/L y adsorbato (glufosinato de amonio) 238,7 mg/L constante.	47
Tabla 9: Variación del adsorbente (Bentonita) manteniendo constantes pH 6 y adsorbato (cloruro de amonio) 60 mg/L.....	49
Tabla 10: Variación del adsorbente (bentonita) manteniendo pH: 6 y adsorbato (cloruro de amonio) 60 mg/L constante.	49
Tabla 11: Variación del adsorbente (geopolímero) manteniendo constantes pH 6 y adsorbato (cloruro de amonio) 60 mg/L.....	51

Tabla 12: Variación del adsorbente (geopolímero) manteniendo pH: 6 y adsorbato (cloruro de amonio) constante	51
Tabla 13: Variación del adsorbato, manteniendo constantes concentración del adsorbente (bentonita) 10 g/L y pH 6	53
Tabla 14: Variación del adsorbato (cloruro de amonio) manteniendo pH: 6 y adsorbente (bentonita) constante	53
Tabla 15: Variación del adsorbato, manteniendo constantes concentración del adsorbente (geopolímero) 10 g/L y pH 6	54
Tabla 16: Variación del adsorbato (cloruro de amonio) manteniendo pH: 6 y adsorbente (geopolímero) constante	55
Tabla 17: Variación del tiempo con concentración inicial de glufosinato: 238,7 mg/L y de geopolímero: 30 g/L	58
Tabla 18: Variación del tiempo con concentración inicial de glufosinato: 238,7 mg/L y de geopolímero: 30 g/L	60

Lista de Figuras

Figura 1. Familia de silicatos tomada de estructura de los silicatos, (Pergher & Fornes, 1999)	21
Figura 2. Capa tetraédrica tomada de propiedades físico-químicas del suelo (Pergher & Fornes, 1999)	22
Figura 3. Capa octaédrica tomada de propiedades físico-químicas del suelo (Pergher & Fornes, 1999)	22
Figura 4. Láminas 1:1 (Urquiza & Rulduà, 2009).....	23
Figura 5. Estructura cristalina de montmorillonita perteneciente a la familia de la bentonita tomada de QuimiNet.com.....	24
Figura 6. Tipos de polisialatos tomado de (RAMOS, 2015)	25
Figura 7. Estructura propuesta del modelo estructural teórico para la geopolimerización tomado de (Barbosa, Mackenzie, & Thaumaturgo, 2000).....	27
Figura 8. Molino de cuerpos moledores cuerpos moledores	28
Figura 9. IR bentonita y geopolímero	34
Figura 10. DRX bentonita y geopolímero	36
Figura 11. SEM Bentonita	37
Figura 12. SEM Geopolímero.....	38
Figura 13. EDS bentonita	39
Figura 14. EDS geopolímero	39
Figura 15. Variación de pH, con bentonita y cloruro de amonio constante.	42
Figura 16. Variación de pH, con geopolímero y cloruro de amonio constante.....	44

Figura 17. Variación de pH, con bentonita y glufosinato de amonio constante.....	46
Figura 18. Variación de pH, con geopolímero y glufosinato de amonio constante.....	48
Figura 19. Variación de la dosis de bentonita con concentración constante de cloruro de amonio y pH 6.....	50
Figura 20. Variación del geopolímero manteniendo pH: 6 y cloruro de amonio constante...	52
Figura 21. Variación del cloruro de amonio manteniendo pH: 6 y bentonita constante.....	54
Figura 22. Variación de cloruro de amonio manteniendo pH: 6 y geopolímero constante.....	56
Figura 23. Variación del tiempo de adición del glufosinato de amonio con concentración constante cada 48 horas.....	57
Figura 24. Remoción de amonio en el tiempo con concentración inicial de glufosinato: 238,7 mg/L y de geopolímero: 30 g/L.....	58
Figura 25. Variación del tiempo de adición del glufosinato de amonio con concentración constante cada 24 horas.....	59
Figura 26. Variación del tiempo con concentración inicial de glufosinato: 238,7 mg/L y de geopolímero: 30 g/L.....	61
Figura 27. IR geopolimero (línea roja) geopolimero impregnado (línea negra)	62
Figura 28. DRX geopolímero y geopolímero impregnado.....	63
Figura 29. SEM geopolímero impregnado	64

Glosario

Absorción: Es el fenómeno a través del cual los átomos, moléculas o iones pasan de una fase, bien sea, líquida o gaseosa a otra líquida o gaseosa.

Adsorción: Es un fenómeno en el que una sustancia A (adsorbato) presente en un líquido o gas, queda adherido en una sustancia B sólida (adsorbente).

Fisorción: fenómeno por el cual un compuesto químico (adsorbato) se adhiere a la superficie de otro compuesto (adsorbente) y en el que la especie química conserva su naturaleza química.

Quimisorción: los compuestos involucrados sufren algún tipo de transformación para dar lugar a una nueva especie química

Aluminosilicatos: Son compuestos de aluminio y silicio que forman estructuras octaédricas y tetraédricas con respecto al oxígeno.

Bentonita: La bentonita, perteneciente a la familia de filosilicatos, es una arcilla absorbente de aluminosilicatos principalmente constituida por montmorillonita, los diferentes tipos de bentonita se han nombrado según su elemento dominante, potásica (K), cálcica (Ca), sódica (Na) y alumínica (Al).

Geopolímero: Los geopolímeros son cadenas o redes de moléculas de minerales unidas por enlaces covalentes.

Geopolimerización: La geopolimerización es la reacción química que da lugar a los polímeros inorgánicos (geopolímeros), para que esta síntesis se lleve a cabo se necesitan dos cosas un material de partida el cual es la fuente de aluminio y de silicio, puede ser un mineral natural

(aluminosilicatos) o residuos industriales tales como cenizas volantes, escoria o vidrio residual y una solución básica preparada con un hidróxido alcalino

Glufosinato de Amonio: El Glufosinato es un herbicida sistémico de amplio espectro, cuya fórmula química es $C_5H_{15}N_2O_4P$.

Lixiviados: En general se denomina lixiviado al líquido resultante de un proceso de percolación de un fluido a través de un sólido

Resumen

Título: Uso de un geopolímero derivado de bentonita para la remoción de amonio en agua proveniente de suelos tratados con glufosinato de amonio *

Autor: Judy Edith Jaimes Balaguera **

Palabras Calve: Geopolímero, bentonita, adsorción, DRX, SEM.

Descripción:

En este trabajo se sintetizó y caracterizó un geopolímero a base de bentonita activado con silicato de sodio comercial, para ser empleado como material adsorbente de cationes de NH_4^+ en aguas lixiviadas provenientes de suelos tratados con glufosinato de amonio; un herbicida usado para erradicar cultivos ilícitos. La materia prima y el material geopolimérico se caracterizaron mediante las técnicas: espectroscopia infrarroja (IR) con transformada de Fourier, difracción de rayos X (DRX) y microscopia electrónica de barrido (SEM), para determinar la diferencia entre las fases cristalinas de la bentonita y su geopolímero. Posteriormente al geopolímero se le variaron diferentes parámetros como dosis de adsorbente, adsorbato y pH en soluciones patrón de cloruro de amonio y de glufosinato de amonio y se realizaron pruebas para determinar la capacidad de sorción de la arcilla y el material geopolimérico observándose que a mayor dosis de adsorbente mayor es la capacidad de sorción. A su vez se determinó que utilizando una solución con pH 6, se presentaban mejoras drásticas en la capacidad de sorción. Luego se realizó una prueba piloto con plantas de marihuana adicionando el herbicida y posterior al riego se colectó el lixiviado en el que se determinó el amonio residual antes y después de estar en contacto con el geopolímero. Finalmente se obtuvo que el material presentó mejor capacidad de sorción con respecto a la bentonita, siendo aproximadamente 16% mayor.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Directora: Ángela Marcela Montaña Angarita, PhD Química. Codirectora: Claudia Paulina González Cuervo, PhD Ciencias-Física

Abstract

Title: Use of a geopolymer derived from bentonite for the removal of ammonium in water from soils treated with ammonium glufosinate*

Author: Judy Edith Jaimes Balaguera**

Keywords: Geopolymer, Bentonite, adsorption, XRD, SEM

Description:

In this work we synthesized and characterized a geopolymer based on bentonite activated with commercial sodium silicate, to be used as adsorbent material of NH_4^+ cations in leached waters from soils treated with ammonium glufosinate; an herbicide used to eradicate illicit crops. The raw material and the geopolymer material were characterized by the following techniques: infrared spectroscopy (IR) with Fourier transform, X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM), to determine the difference between the crystalline phases of bentonite and its geopolymer. When performing the alkaline activation of bentonite, different parameters of adsorbent dose, adsorbate and pH in ammonium chloride and glufosinate ammonium standard solutions were varied and tests were carried out to determine the sorption capacity of the clay and geopolymer material, observing that the higher the adsorbent dose, produces the greater the sorption capacity. It was also determined that using a solution with pH 6, there were drastic improvements in the sorption capacity. Then a pilot test was performed with plants of marijuana adding the herbicide, collecting the final sample to which ammonium was determined before and after adding the geopolymer to determine the amount of ammonium remaining in the water from the plants and after using the material. Finally, it was obtained that the material had a better sorption capacity than bentonite, being approximately 16% higher.

* Bachelor thesis

** Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Directora: Ángela Marcela Montaña Angrita, PhD Química. Codirectora: Claudia Paulina Gonzalez Cuervo, PhD Ciencias-Física

Introducción

Los minerales son estructuras que se forman a través de procesos geológicos cuando la materia inorgánica se organiza en estructuras cristalinas, se clasifican en nueve grupos principales según su clasificación química, siendo el grupo de los silicatos el más representativo pues constituyen el 90% de la corteza terrestre, la organización de los átomos en los minerales les confieren diferentes propiedades físicas y químicas, permitiéndoles tener aplicaciones importantes en construcción, manufactura e industrias energética (Hayler, 2016).

La bentonita es una arcilla de tipo montmorillonita que tiene la capacidad de adsorber varias veces su tamaño, tomando un aspecto de tipo gelatinoso consecuencia del volumen adsorbido (Pinzon Bello & Requena Balmaseda, 1996) lo que le confiere una capacidad de sorción de iones que se ve mejorada al realizar una activación alcalina (I. B. Aranha, 2002).

El uso de minerales como fuente de aluminosilicatos y su activación alcalina da lugar a polímeros inorgánicos llamados geopolímeros, los cuales en comparación con el material de partida han demostrado un mejoramiento de propiedades como resistencia a la corrosión y al fuego, resistencia mecánica, resistencia al ciclo congelación/descongelación y capacidad de sorción. (Davidtovis, Geopolymers: inorganic polymers new material, 2006). Los geopolímeros usados para aplicación de remoción o adsorción tienen una relación Si/Al de 1/3 en masa que la cual mejora esta capacidad significativamente con respecto a las arcillas de las que provienen (Novais RM, 2016).

Pese a que los geopolímeros son mayormente usados en la industria cementera también se ha aumentado su uso como adsorbente debido a la estructura tetraédrica y octaédrica que permite que estos compuestos tengan una alta capacidad de sorción (Ali Maleki*, 2019).de

tintes orgánicos como azul de metileno y de cationes como Cu^{+2} , Pb^{+2} , Cr^{+3} , Cd^{+2} , NH_4^+ (JAVIER, 2014) entre otros.

Un problema de gran impacto ambiental en Colombia, es el de los cultivos ilícitos el cual ha sido un tema latente desde los últimos 60 años. El gobierno para contrarrestar esta problemática ha contemplado diferentes opciones como lo es la erradicación manual, el apoyo económico a la agricultura legal y la aspersión aérea, esta resulta ser la más favorable, debido a su alta efectividad y bajo costo, pero a su vez la de mayor impacto negativo, pues al ser aplicado desde el aire, estos herbicidas no son selectivos afectando todo tipo de plantas, animales y fuentes hídricas cercanas a su aplicación. El glifosato es el componente químico más usado para este tipo de procedimientos pero se ha limitado su uso debido a su alto impacto ambiental negativo; otro compuesto ampliamente utilizado es el glufosinato de amonio que resulta también ser nocivo para los diferentes ecosistemas en especial los acuáticos por su fijación de amonio en las diferentes especies que allí habitan (MinJusticia, 2019).

La contaminación por amonio a fuentes hídricas es un problema de alto impacto ambiental en los ecosistemas acuáticos, debido a que aumenta la eutrofización causando desestabilidad en el medio ambiente (6), además se ha determinado que el valor aceptable es menor que 1,5mg/L (artículo 7 del Decreto 2171 de 2009). Este ion resulta nocivo para los seres vivos provocando no solo la eutrofización sino en ocasiones la muerte de dichas especies (AUTORIDAD NACIONAL DE LICENCIAS, 2011), debido a esto se ha hecho necesario encontrar formas para remover la mayor cantidad de amonio en aguas lixiviadas y reducir el impacto ambiental que este trae consigo. Dentro de los materiales más empleados se encuentran las zeolitas ya que poseen una gran capacidad de intercambio iónico, pero se ha limitado su uso, debido a las demandantes condiciones, como altas temperaturas y presión para su síntesis, por lo que usar geopolímeros para este fin se vuelve una buena alternativa, debido a la composición química, a su fácil síntesis y bajo costo (Luukkonen, Sarkkinen, Kemppainen,

Rämon, & Lassi, 2016), además teniendo en cuenta que los compuestos de silicio y aluminio ocupan cerca de un 55% de la corteza terrestre lo que los hacen más asequibles debido a su abundancia. (Davidovits, 2002)

1. Objetivos

2.1 Objetivo General

Obtener un geopolímero derivado de bentonita, caracterizarlo y evaluar su uso como adsorbente de amonio en agua.

2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar el geopolímero por medio de la activación alcalina de bentonita
- Caracterizar estructuralmente la bentonita y su geopolímero
- Variar parámetros de adsorbato, adsorbente y pH en soluciones patrón de cloruro amonio para determinar las mejores condiciones de remoción del ión amonio
- Evaluar la adsorción de amonio del geopolímeros en plantas tratadas con glufosinato de Amonio

3. Cuerpo del Trabajo

3.1 Marco Teórico

3.1.1. Silicatos. Los silicatos tienen como unidad estructural el tetraedro de sílice, donde un catión Si^{4+} se coordina tetraédricamente con aniones O^{2-} , la manera en la que se disponen los tetraedros da lugar a las diferentes familias de silicatos. Los minerales de arcillas hacen parte de la familia de los filosilicatos, la cual se caracteriza por su organización laminar de los tetraedros de sílice [Figura 1], arcilla hace referencia a un material en el que los filosilicatos pueden existir con otras fases minerales o amorfas (Cornelis Klein, 1997)

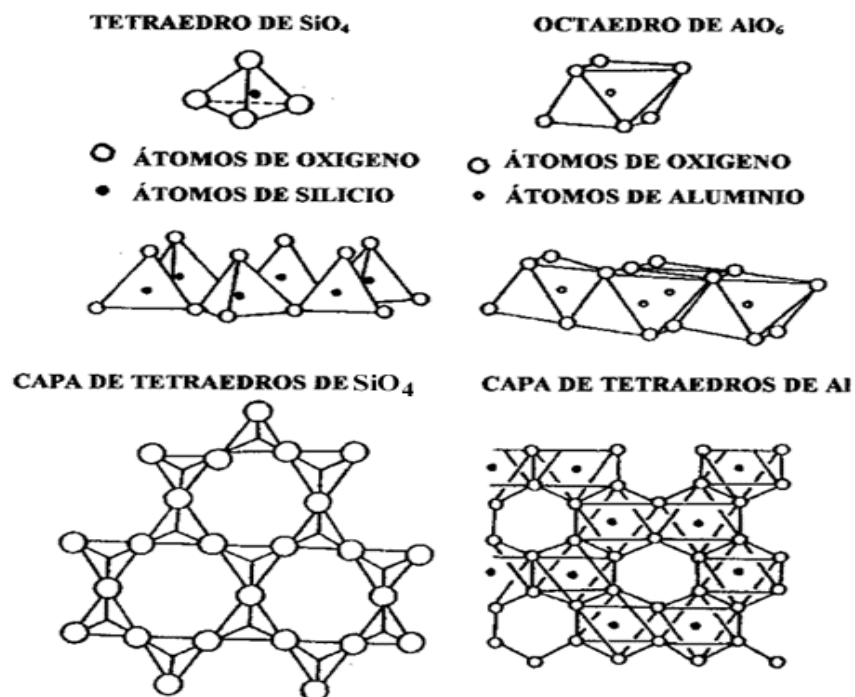


Figura 1. Familia de silicatos tomada de estructura de los silicatos, (Pergher & Fornes, 1999)

Dentro de las estructuras arcillosas se pueden encontrar planos y láminas, los planos se forman a partir de capas tetraédricas [Figura 2] y octaédricas [Figura 3] y estas capas a su vez forman láminas, la unión de una capa tetraédrica con una octaédrica da lugar a una lámina 1:1, la unión de dos capas tetraédricas con una octaédrica da lugar a una lámina 2:1 [Figura 4] (Maria Isabel Carretero, 2008)

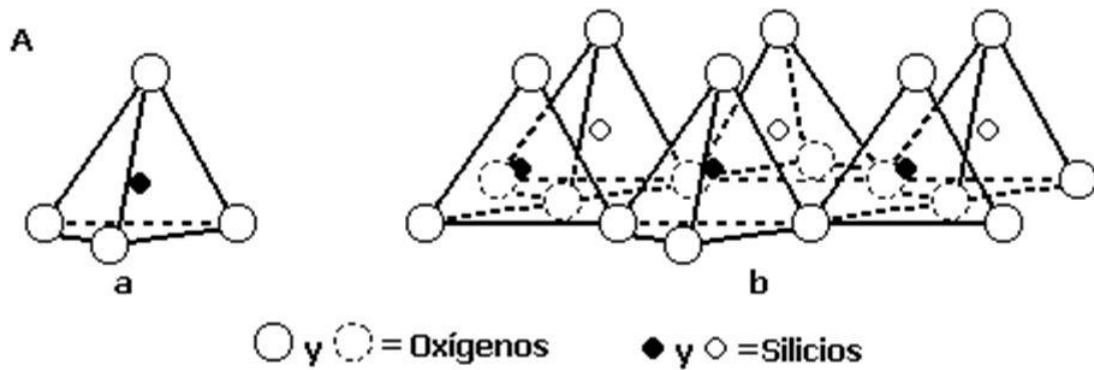


Figura 2. Capa tetraédrica tomada de propiedades físico-químicas del suelo (Pergher & Fornes, 1999)

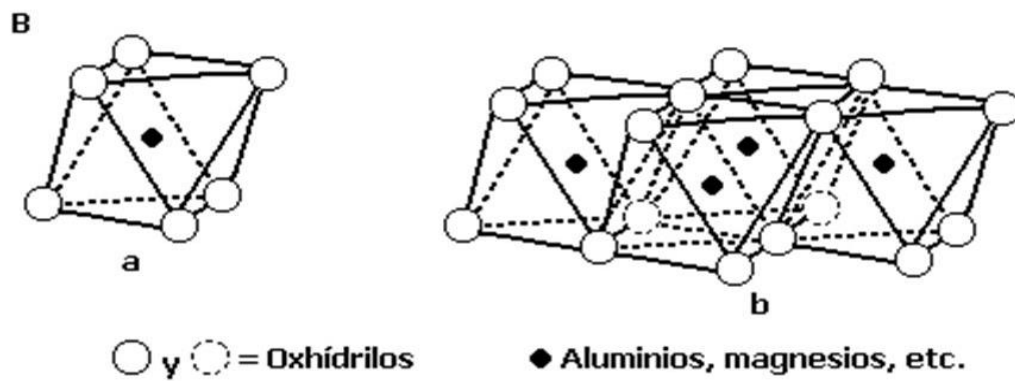


Figura 3. Capa octaédrica tomada de propiedades físico-químicas del suelo (Pergher & Fornes, 1999)

Los filosilicatos 2:1 son más variados que los 1:1, y esto se debe a la presencia de cationes hidratados intercambiables que da lugar a las esmectitas, con sustituciones tanto en la capa tetraédrica como en la octaédrica, lo que hace frecuente el cambio de Fe^{2+} y Mg^{2+} por Al^{3+} en la capa octaédrica y de Al^{3+} por Si^{4+} en la tetraédrica, provocando una carga negativa, la carga laminar se ve compensada por la entrada de cationes como Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} y con menor

frecuencia K^+ , los cuales se disponen en la interlámina de forma hidratada dándole así capacidad de intercambio iónico. (J.M Albella, 1993)

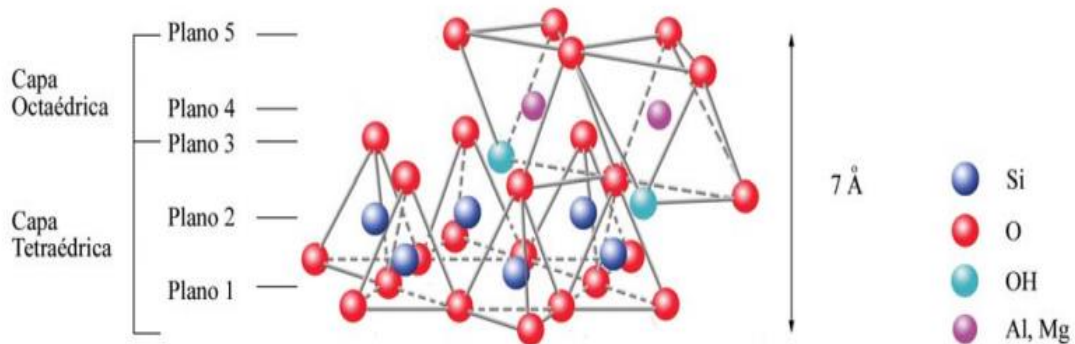


Figura 4. Láminas 1:1 (Urquiza & Rulduà, 2009)

3.1.2 Bentonita. La bentonita es una arcilla jabonosa que adsorbe un gran número de veces su propio volumen de agua, adquiriendo un aspecto gelatinoso. (I. B. Aranha, 2002), (Karnland, Olsson, & Nilsson, 2006). Para propósitos industriales se consideran dos clases principales de bentonita, la cálcica y la sódica (Odom, 1984)

Debido a propiedades como alta superficie específica, capacidad de intercambio iónico, hidratación, hinchamiento y alta plasticidad las bentonitas tienen una gran variedad de aplicaciones industriales, es usada en lodos de perforación evitando desprendimientos en excavaciones, como aglutinante en fundiciones de hierro y acero (Karnland, Olsson, & Nilsson, 2006), como purificador en la industria de alcoholes, adsorbente de olores, barrera de aguas subterráneas, tiene aplicaciones en medicina, construcción y cerámica (Knight, 1989).

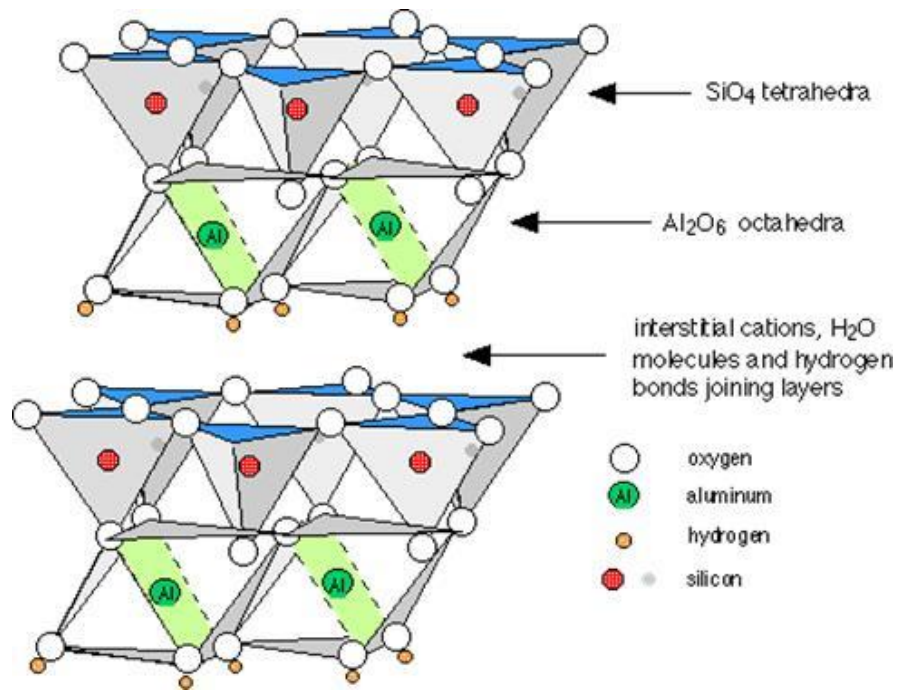


Figura 5. Estructura cristalina de montmorillonita perteneciente a la familia de la bentonita tomada de QuimiNet.com

3.1.3 Geopolímero. Los geopolímeros son cadenas o redes de aluminosilicatos unidas por enlaces covalentes, son amorfos a temperatura ambiente y temperaturas medias, y cristalinos a temperaturas mayores a 500°C (Perera & Trautman, 2005), en su estructura se encuentran redes de silicatos (Si-O-Al) las cuales consisten en tetraedros de SiO_4 y AlO_4 unidos mediante la compartición de átomos de oxígeno, la carga negativa generada por la coordinación del aluminio se ve neutralizada por la presencia de iones como K^+ , Na^+ y Ca^{2+} (Davidtovis, 1994). Se requiere la adición de una base alcalina que contribuye a la disolución de la sílice y alúmina y a la vez actúa como catalizador en la reacción de condensación (González, 2016).

A su vez los geopolímeros pueden clasificarse dependiendo de la relación Si: Al que hay en su estructura como es el caso de los polisilicatos que son compuestos con cadenas y anillos poliméricos con Si^{4+} y Al^{3+} en coordinación tetraédrica con oxígeno y su fórmula empírica es $M_n(-(\text{SiO}_2)_z - \text{AlO}_2)_n \cdot w\text{H}_2\text{O}$ donde z puede tomar valores de 1, 2 o 3, M es un catión

monovalente, w puede tomar valores enteros y n es el grado de polimerización, dependiendo de la relación Si/Al se forman los diferentes polysialatos (Komnistas & Zaharaki, 2007).

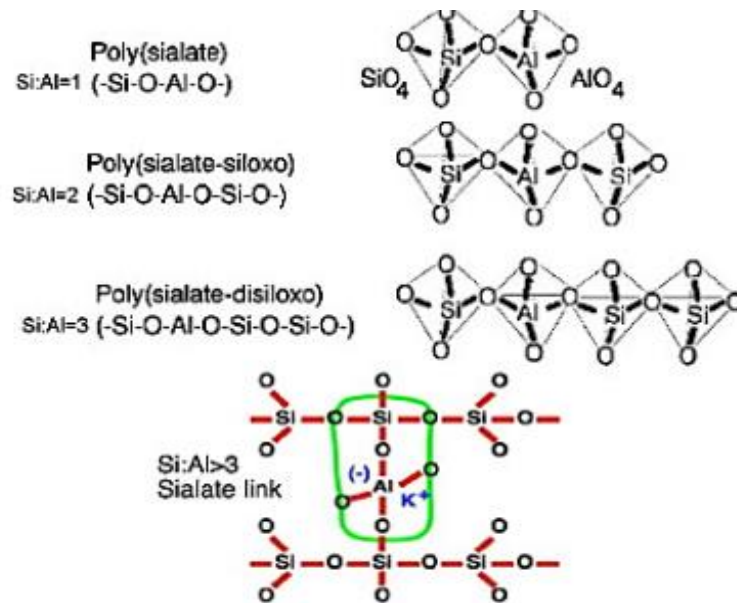
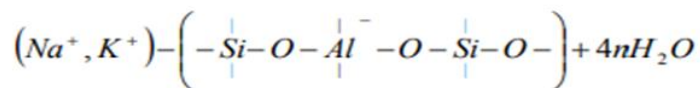
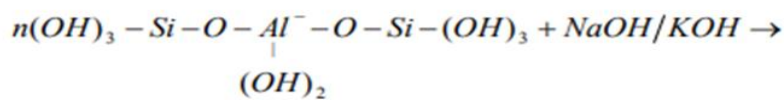
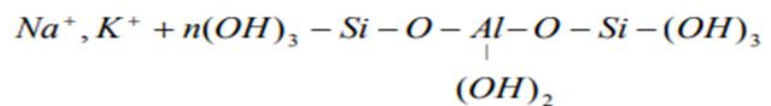
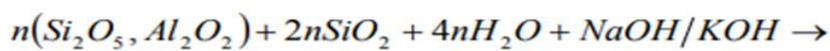


Figura 6. Tipos de polysialatos tomado de (RAMOS, 2015)

3.1.4 Geopolimerización. La geopolimerización es la reacción química que da lugar a los polímeros inorgánicos (geopolímeros), para llevar a cabo esta síntesis son necesarias dos productos de partida (Ikeda, 1998), un material inicial el cual es la fuente de aluminio y de silicio, que puede ser un mineral natural (aluminosilicato) o residuos industriales tales como cenizas volantes, escoria o vidrio residual, y una solución básica preparada con un base alcalino requerido para la disolución del material de partida y un silicato de sodio o potasio que actúa como un enlazante, activador y dispersante (Phair, 2001).

El mecanismo propuesto para la geopolimerización (Davidtovich, Geopolymers: inorganic polymers new material, 2006) se ha supuesto que se da en tres etapas, las cuales pueden ocurrir simultáneamente y son reversibles en cierta medida, las cinéticas de estas etapas dependen de la selección del material de partida, concentración del silicato de sodio y contenido de agua; las tres etapas son:

- 1) Hidrólisis/Disolución: La geopolimerización comienza con la hidrólisis de H⁺ con cationes alcalinos (Na⁺, K⁺) en la superficie sólida del aluminosilicato lo que lleva a la disolución continua de este, el producto son monómeros de silicato (Si(OH)₄) y aluminato (Al(OH)₄)⁻.
- 2) Reestructuración: Los precursores de aluminio en la solución se orientan parcialmente a un estado termodinámicamente más estable.
- 3) Policondensación: Los monómeros tetraédricos se unen formando una estructura tridimensional amorfa de aluminosilicato correspondiente al geopolímero, obteniéndose agua como producto secundario. (Görhan & Kürkli, 2014)



Reacción 1. Mecanismo de geopolimerización

Teniendo en cuenta este mecanismo de geopolimerización se propuso una posible estructura del geopolímero o material geopolimérico obtenido

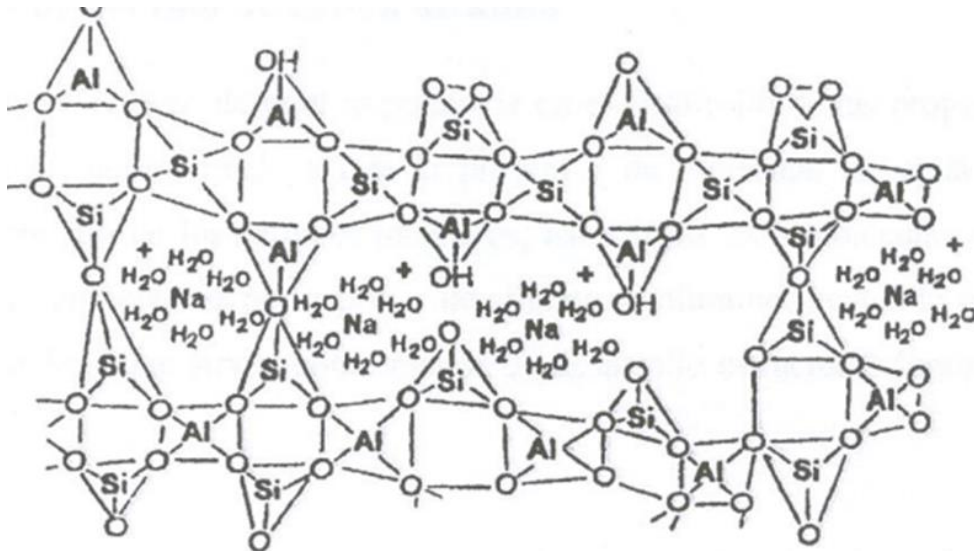


Figura 7. Estructura propuesta del modelo estructural teórico para la geopolimerización tomado de (Barbosa, Mackenzie, & Thaumaturgo, 2000)

3.2. Metodología

3.2.1 Materias primas

3.2.1.1 Reactivos para geopolimerización: La bentonita usada como fuente de aluminosilicatos se adquirió en productos Campota cuya composición es sódica, a su vez se utilizó arena como fuente de SiO_2 proveniente de río frío ubicado entre el municipio de Piedecuesta y Girón, dentro del casco urbano y se molturó en un molino de cuerpos moledores ubicado en el laboratorio de tecnología química, de la escuela de ingeniería química (Figura 8a) con tres tamaños diferentes de diámetro que correspondían a 3,2 y 1 cm (Figura 8b) respectivamente, durante tres horas. Posteriormente se pasó por un juego de tamices con el fin de separar los diferentes tamaños de partícula para usar los correspondientes a $120\mu\text{m}$. Se usó el silicato de sodio comercial como activador alcalino de concentración 1,8M, y alúmina u

óxido de aluminio como fuente de aluminio, marca Merck con una pureza del 90% identificado con número CAS 1344-28-1



Figura 8. Molino de cuerpos molidores cuerpos molidores

3.2.1.2 Reactivos para pruebas de sorción: Se usó cloruro de amonio como fuente de iones amonio, compuesto analítico marca Merck identificado con número CAS 12125-02-9; glufosinato de amonio: herbicida agrícola de nombre comercial finale de productos Bayer, el cual es un derivado fosfínico, inhibidor de la glutamina sintetasa de composición Ammonium (2RS)-2-amino-4-(methylphosphinato)butyric acid de lote No. LB00008982 usado como fuente de iones amonio para una segunda experiencia de sorción. Se usó ácido sulfúrico analítico al 95% de pureza-marca Merck identificado con número CAS 7664-93-9e hidróxido de sodio analítico marca Merck con número CAS-No: 1310-73-2.

3.2.2 Geopolimerización. Se procedió a realizar el proceso de geopolimerización del mineral bentonita para mejorar su capacidad sorción, para ello se mezclaron 70g de bentonita, 70g de arena, 202,1 mL de silicato de sodio comercial y 0,61g alúmina en un molde cúbico de aluminio agitando hasta obtener uniformidad. Posteriormente se colocaron los cubos en una estufa marca Memmert a 100° C durante 31 horas manteniendo agitación constante las primeras 5 horas, hasta que se observó compactación completa, transcurrido este tiempo se sacaron los cubos de la estufa y se dejaron a temperatura ambiente por 24 horas.

Al culminar la geopolimerización se desmoldó y se puso el material obtenido en la prensa, luego se molió en el molino de bolas durante tres horas y al final se pasó por el juego de tamices para obtener geopolímero de tamaño de partícula por debajo de los 120 μm .

3.2.3 Caracterización bentonita y geopolímero. Luego de sintetizar el geopolímero se caracterizó este y su arcilla precursora para corroborar el proceso de geopolimerización y diferenciar los cambios presentados para ello se hicieron análisis por:

Espectroscopia infrarroja (FTIR), la cual es una técnica usada para identificar las especies químicas presentes en los diferentes compuestos midiendo las vibraciones y rotaciones de las moléculas en las distintas longitudes de onda (PALACIOS, SIERRA, & PUERTAS, 2003) se midieron los compuestos en transmitancia versus número de onda (cm^{-1}) en el equipo Bruker Tensor 2 que se encuentra en el laboratorio de instrumentación química ubicado en la escuela de química, de la Universidad Industrial de Santander.

Difracción de rayos x (DRX), es una técnica ampliamente usada en la que se hace incidir un haz de rayos X sobre un sólido cristalino que hace que la luz se disperse por la materia incidida, lo que permite identificar las fases cristalinas que posean los compuestos incididos con la radiación (John, 1979). Las muestras fueron medidas en el difractor de polvo marca

Bruker modelo D8 ADVANCE con geometría DaVinci, usando un portamuestras de polimetilmetacrilato (PMMA), una radiación de cobre ($\text{Cu K}\alpha \lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) y un detector lineal LynxEye; los datos se registraron con un paso de $0,02035^\circ$ (2θ) entre $3,5^\circ - 70,0^\circ$ (2θ), operando con un voltaje de 40 kV y una corriente de 40 mA. Este equipo se encuentra en el laboratorio de rayos X de la Universidad Industrial de Santander ubicado en el Parque Tecnológico Guatiguará (PTG).

Microscopia electrónica de barrido (SEM): mediante esta técnica se pueden obtener imágenes de la superficie de un material haciendo incidir un haz de electrones de alta energía que construye las imágenes, además de eso también la muestra es irradiada con rayos x lo que permite también saber la composición del material (Albañil & Mora, 2002) las imágenes fueron tomadas en alto vacío con un voltaje de 25 kV. Ubicado en el parque tecnológico Guatiguará en el laboratorio de microscopia de la Universidad Industrial de Santander.

Dispersión de energía: usada para el análisis elemental en el geopolímero y la bentonita en dos regiones puntuales de la muestra (Rivas, Iznaga, & Petranovskii, 2014) utilizando un microscopio FEI QUANTA FEIG 650 colocando las muestras en el soporte del equipo usando las siguientes condiciones: HV: 20.5 kV, Tilt 0,00 Take.Off: 35,88, Amplitud 14,88, Detector TYPE APOLLO X SDD, Resolución 127,2.

3.2.4 Pruebas de sorción. Posterior a la síntesis y caracterización del geopolímero, se determinó la capacidad de sorción de este y el de la bentonita precursora, en soluciones patrón de cloruro de amonio y en soluciones de glufosinato de amonio, bajo diferentes parámetros, determinando las condiciones óptimas para la remoción del ion amonio.

Variación del pH: Para determinar el pH al cual se presenta un mayor porcentaje de remoción, se prepararon cuatro soluciones patrón de cloruro de amonio de 60 mg/L ajustándose el pH con NaOH y H₂SO₄ hasta obtener pH de 2, 6, 8 y 10, seguido a ello se adicionaron 6 g/L bentonita para las primera cuatro muestras y posteriormente 6 g/L de geopolímero para las siguientes cuatro muestras y se pusieron en agitación por 24 horas a 1070 rpm para conseguir un mayor contacto y uniformidad. Se filtraron las muestras para continuar con el análisis de los dos subproductos obtenidos el sólido y el líquido. La solución líquida fue sometida a determinación de nitrógeno amoniacal por el método de *nessler* (Jeong, Park, Kim, & Kim, 2013) para lo cual se le debió bajar el pH a 2 y mantener la muestra a 4°C para establecer la cantidad de nitrógeno residual que había en la solución y, por tanto, la cantidad de iones que pudo adsorber el geopolímero bajo estas condiciones. El material sólido obtenido luego del filtrado fue caracterizado mediante: FTIR para determinar los enlaces presentes del geopolímero, SEM para determinar la morfología y DRX para observar su cristalinidad y las fases presentes. Posteriormente se prepararon las siguientes cuatro soluciones, esta vez usando como adsorbato glufosinato de amonio adicionando 238,7 mg/L, adsorbente bentonita 25g/L y ajustando nuevamente el pH después se hizo lo mismo con otras cuatro muestras usando como adsorbente 25g/L de geopolímero, llevando las soluciones a las mismas condiciones y análisis posteriores, anteriormente descritas.

Variación de la dosis de adsorbente: Para determinar la dosis optima de material adsorbente se prepararon cuatro soluciones de cloruro de amonio a pH 6 (pH optimo determinado anteriormente) y de concentración inicial 100 mg/L variando la cantidad bentonita de 3,7,10 y 15 g/L, seguido se prepararon cuatro soluciones más con las mismas condiciones pero esta vez agregando las mismas cantidades pero de

geopolímero sintetizado, disponiéndose en agitación por 24 horas a 1070 rpm para conseguir un mayor contacto y uniformidad., Luego del filtrado, se analizaron los dos subproductos obtenidos uno sólido y el otro líquido; al líquido se le realizó el procedimiento antes descrito (ver pruebas de variación de pH) Para las ocho soluciones se realizó el mismo tratamiento anterior de los subproductos obtenidos.

Posteriormente se prepararon otras cuatro soluciones usando esta vez como adsorbato el glufosinato de amonio, con concentración inicial 132 mg/L adicionando las diferentes cantidades del geopolímero sintetizado de 3,7,10 y 15 g/L a cada solución, se hizo Para las ocho soluciones se realizó el mismo tratamiento anterior de los subproductos obtenidos.

Variación de la concentración inicial del adsorbato: Una vez determinados el pH y la concentración optima de material adsorbente, se procedió a evaluar el efecto del cambio en la concentración del adsorbato, para ello se prepararon cinco soluciones de cloruro de amonio de diferente concentración inicial 20, 40, 60, 80 y 100 mg/L, pH 6 y se le adición a todas 10 g/L de bentonita y cinco muestras más bajo los mismos parámetros pero esta vez adicionando 10 g/L de geopolímero, se pusieron en agitación por 24 horas a 1070 rpm para conseguir un mayor contacto y uniformidad, luego se filtraron las muestras de las cuales se analizaron los dos subproductos obtenidos uno sólido y el otro líquido, realizando el mismo tratamiento mencionado anteriormente, luego se prepararon otras cinco soluciones pero esta vez usando 20,40,60,80, y 100 mg/L de glufosinato de amonio con 10 g/L de bentonita y otras cinco donde se adicionaron 10 g/L geopolímero y pH 6 repitiendo el procedimiento anterior.

3.2.5 Remoción en prueba piloto. Después de variar parámetros de sorción se realizó una prueba en tiempo real en dos plantas de marihuana, a las cuales se les adicionó glufosinato de amonio. Para la primera planta se añadió el herbicida 238,7 mg/L cada 12 horas, la primera a las siete de la mañana y la segunda el mismo día a las siete de la noche recogiendo el lixiviado de ambas aplicaciones 24 horas después durante seis días. Cada muestra de lixiviado colectado se dividió en dos recipientes, a la mitad de las muestras se les realizó la prueba de sorción con el material, mientras que las otras se usaron como blancos. A las muestras se les adicionó 6 g de geopolímero, posteriormente se pusieron en agitación constante durante 24 horas a 1070 rpm para conseguir un mayor contacto y uniformidad y se filtró y se determinó el nitrógeno amoniacal. A la segunda planta se le adicionó el glufosinato durante tres días consecutivos, cada día se le agregó una dosis igual a 238,7 mg/L dos veces al día cada 12 horas recogiendo el lixiviado a la mañana siguiente a cada aplicación, antes de agregar la siguiente dosis, recolectando tres muestras a las cuales se les realizó el tratamiento anteriormente descrito. Simultáneamente todos los residuos sólidos obtenidos fueron caracterizados mediante las técnicas IR, DRX y SEM.

3.2.6 Caracterización posterior a pruebas de sorción. Para los ensayos de sorción para las muestras controladas en el laboratorio como para las muestras reales, se realizaron caracterizaciones tanto al líquido como al sólido obtenido, por Espectroscopia infrarrojo (IR), Difracción de rayos x (DRX)- Microscopia electrónica de barrido SEM, Dispersión de energía y Nitrógeno amoniacal

4. Resultados

Al realizar la síntesis y posterior caracterización por medio de las diferentes técnicas instrumentales se obtuvieron los siguientes resultados.

4.1 Caracterización bentonita y geopolímero

4.1.1 Infrarrojo (IR) de la bentonita con el geopolímero sintetizado.

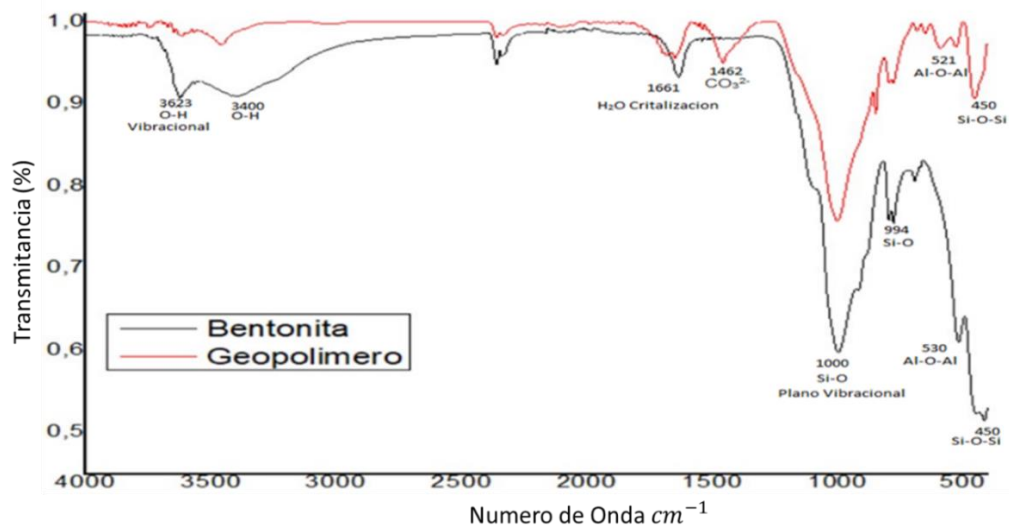


Figura 9. IR bentonita y geopolímero

En la Figura 9 se puede hacer una comparación entre la bentonita (línea negra) y el material geopolimérico (línea roja). Se obtuvo como resultado que la mayoría de bandas entre ambos compuestos coinciden y esto se debe a que no hubo ningún cambio en las vibraciones y

flexiones, de la bentonita y su geopolímero, deduciendo esto por los picos presentes en ambos compuestos.

Para la bentonita se obtuvieron las siguientes bandas 450 cm^{-1} correspondiente a las interacciones vibracionales Si-O-Si, en 530 cm^{-1} vibraciones Al-O-Al, a 994 cm^{-1} plano vibracional Si-O, a 1000 cm^{-1} plano vibracional Si-O, en 1661 cm^{-1} H₂O cristalizada, 3400 cm^{-1} O-H, a 3623 cm^{-1} O-H vibracional. Para el geopolímero se obtuvieron las siguientes señales: 450 cm^{-1} interacciones vibracionales-O-Si, 521 cm^{-1} vibraciones Al-O-Al, 1000 cm^{-1} plano vibracional Si-O, 1462 cm^{-1} CO₃²⁻ grupos carbonatos y $1661\text{ H}_2\text{O}$ cristalizada.

Luego de analizar los espectros obtenidos se observó que la única diferencia entre ambos compuestos son las bandas a 3400 cm^{-1} y 3623 cm^{-1} correspondientes al grupo OH el cual aparece en el espectro de la bentonita, siendo este un pico característico de dicha arcilla, que el geopolímero no posee debido a las temperaturas usadas en su síntesis, a su vez el geopolímero posee grupos carbonatos a 1462 cm^{-1} de los que la bentonita carece, y esto se da cuando en la reacción de geopolimerización hay formación de grupos carbonatos lo cual se observa cuando durante la síntesis hay formación de burbujas.

4.1.2 Difracción de Rayos X (DRX) de la bentonita con el geopolímero sistetizado.

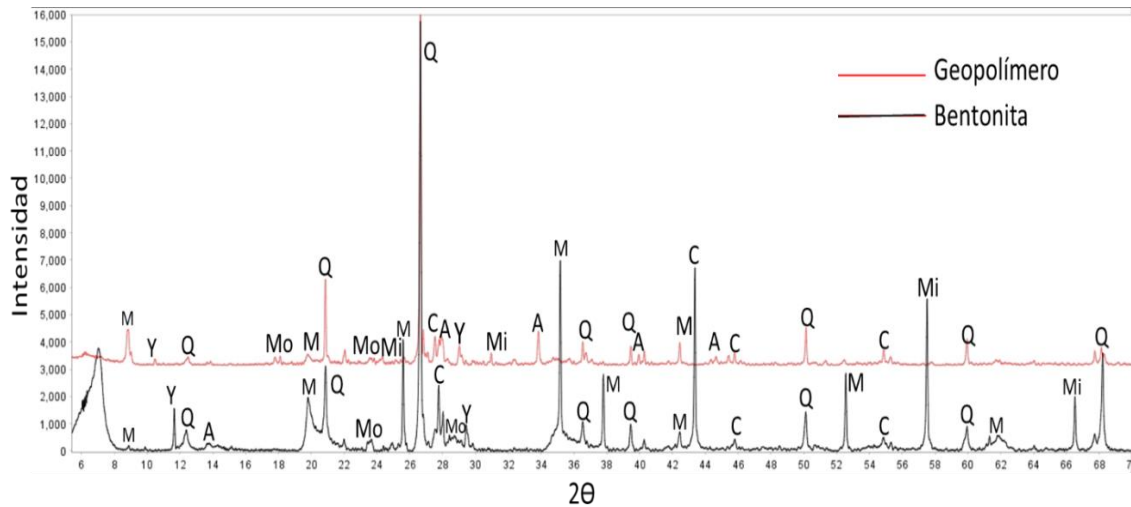


Figura 10. DRX bentonita y geopolímero

Al realizar la activación alcalina de la bentonita con silicato de sodio *Figura 10* se observó que en general la mayoría de las fases se mantienen constantes, albita (A), cuarzo (Q), yeso (Y), caolinita (c), la moscovita (M), microlina (Mi) y montmorillonita (Mo). Se reconoce así mismo, un aumento en la intensidad de la fase de cuarzo a valores de 2θ igual a 68 lo cual puede atribuirse a la presencia de las fases cristalinas de SiO_2 de la arena en el geopolímero. También se pueden ver en la bentonita, fases a valores de 2θ igual a 9, 20, 38, 52 y 62 pertenecientes a la moscovita (M) que no se hallan en el geopolímero, y a su vez una aparición de las fases albita (A) a valores de 2θ de 29, 34, 40,44 y microlina (Mi) a 2θ igual a 31 que solo están en el geopolímero, lo que indica que al hacerse la geopolimerización hubo cambio en las fases cristalinas del material, pero no en su composición química, cambiando la fase moscovita a albita y microlina. Lo anterior se puede dar debido a que hay un aumento de sílice y aluminio en presencia de un activador alcalino, que hace que se puedan llegar a transformar las fases presentes en la arcilla precursora, por la formación de grupos polisialatos, a causa de

la hidrólisis de algunos átomos de silicio y aluminio que se combinan tetraédrica y octaédricamente hasta formar sialatos y posteriormente condensados de dichos sialatos que a su vez ocasionan un incremento en la intensidad.

4.1.3 Microscopia Electronica de Barrido (SEM)

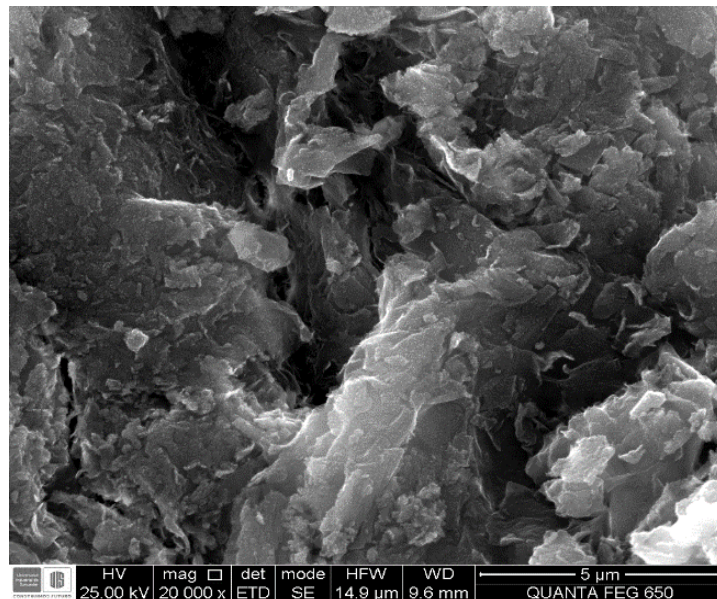


Figura 11. SEM Bentonita

En la *Figura 11* se presenta la micrografía a 20000X de magnificación donde se observa la morfología de la bentonita, se evidencian cristales amorfos, también cristales alargados y en menor cantidad, cristales de tipo polígonos, en algunos sitios hay unos pequeños aglomerados y en otros no se ven partículas de la arcilla lo que indica que no hay una uniformidad en la superficie de la bentonita.

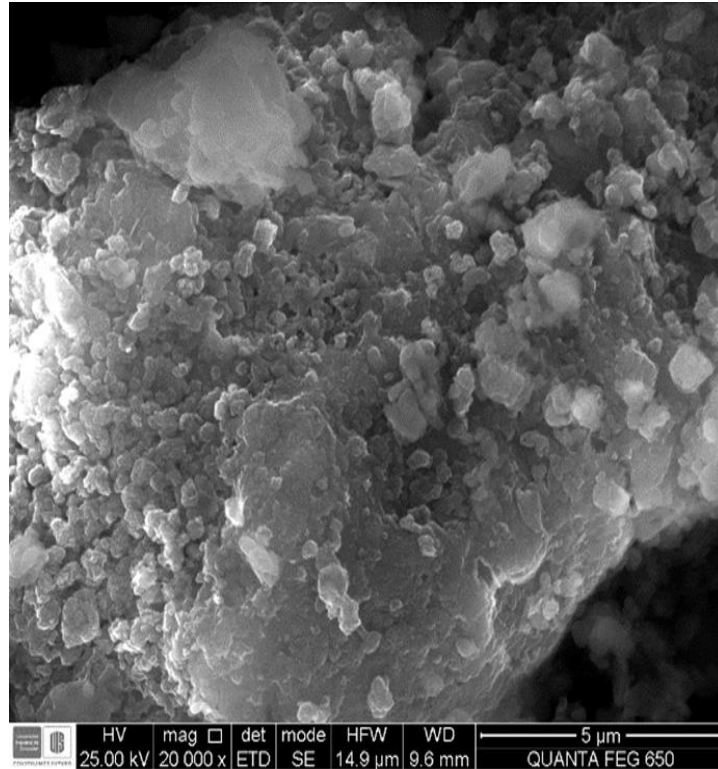


Figura 12. SEM Geopolímero

En la *Figura 12* se observa la micrografía a 20000X obtenida para el geopolímero, el cual posee una morfología que resulta más uniforme comparado con la bentonita, se observa en gran parte de su superficie una especie de aglomerados compuestos en su mayoría de cristales en forma de polígonos.

Al comparar las dos imágenes *Figura 11* y *Figura 12* se puede ver que el geopolímero presenta una mayor amorficidad por lo tanto, presumiblemente permite mayor disponibilidad de espacios intersticiales en medio de las estructuras y a su vez mayor cantidad de huecos tetraédricos y octaédricos, lo cual conlleva a que se dé una mejor interacción para la remoción de iones, en este caso el amonio, que es el ion de interés.

4.1.4 Espectroscopia de Dispersión (EDS)

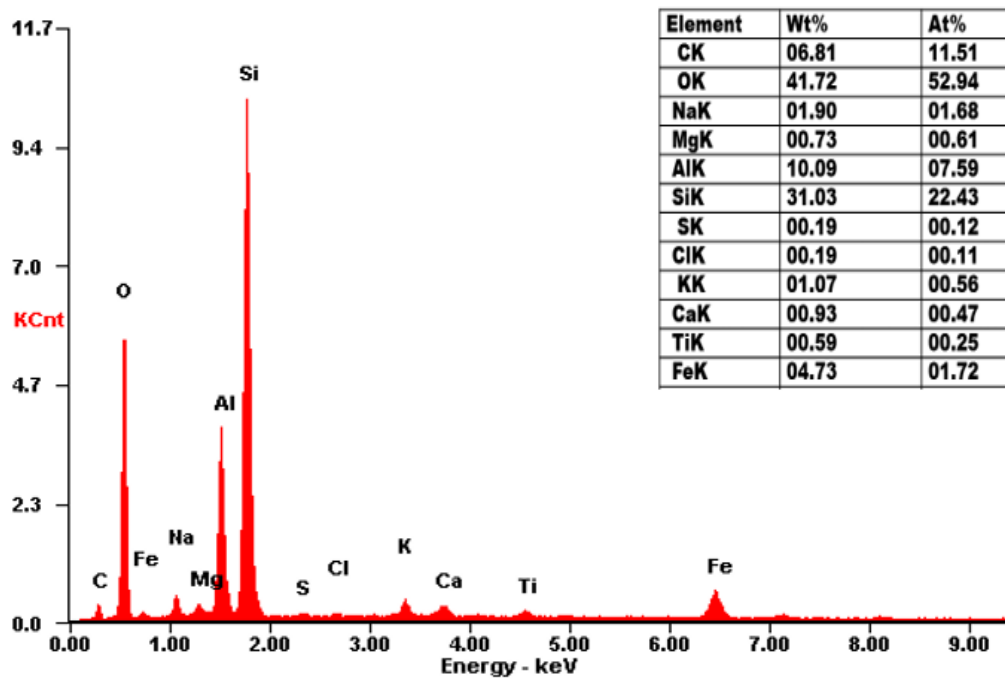


Figura 13. EDS bentonita

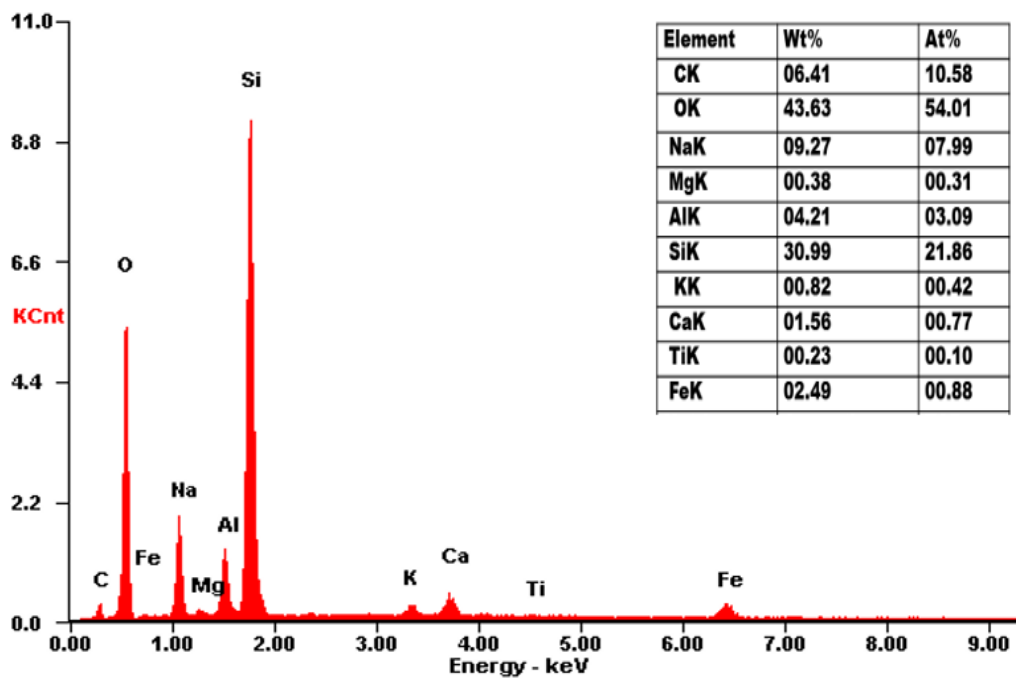


Figura 14. EDS geopolímero

Mediante EDS se pudo determinar el porcentaje elemental de la bentonita y el geopolímero en dos puntos de cada material como se muestra en las *Figura 13* y *Figura 14*.

Con la activación alcalina de la bentonita con silicato de sodio se observó variación en diferentes elementos, en el caso del oxígeno se observa un pequeño cambio de 52.94 % en la bentonita a 54.01 % del geopolímero, debido a la formación de carbonato en el material obtenido; para el aluminio se observó una disminución de 7.59 % a 3.09 %. La concentración de silicio no sufrió una modificación apreciable. Un cambio importante para la posterior aplicación del material, se observó en la concentración de los cationes de sodio que para la bentonita fue de 1.68 % y aumentó en el proceso de geopolimerización a 7.99 %, haciendo que el geopolímero posea mayor carácter iónico permitiendo la interacción con iones amonio y su correspondiente contra ion según sea el caso (cloruro de amonio o de glufosinato de amonio), mejorando notablemente la capacidad de sorción del geopolímero.

4.2 Evaluación de variables de sorción.

4.2.1 Variación del pH

4.2.1.1 Variación de pH usando como adsorbente bentonita y adsorbato cloruro de amonio.

Tabla 1.

Parámetros constantes cloruro de amonio y bentonita

Constantes	Cantidad
Concentración de cloruro de amonio	60 mg/L
Cantidad de adsorbente (Bentonita)	6 g/L

Para determinar el porcentaje de amonio adsorbido se usó la siguiente ecuación (1)

$$\% \text{ amonio adsorbido} = \frac{[\text{concentracion inicial}] - [\text{concentracion residual}]}{[\text{concentracion inicial}]} * 100 \quad (1)$$

$$- \quad \% \text{ amonio adsorbido} = \frac{[60 \text{ mg} - 23,1 \text{ mg}]}{[60 \text{ mg}]} * 100 = 61,5\%$$

Tabla 2.

Variación pH con concentración de adsorbente (bentonita) y adsorbato (cloruro de amonio) constante

pH	% Amonio adsorbido
2	61,5
6	81,67
8	60,61
10	71,83

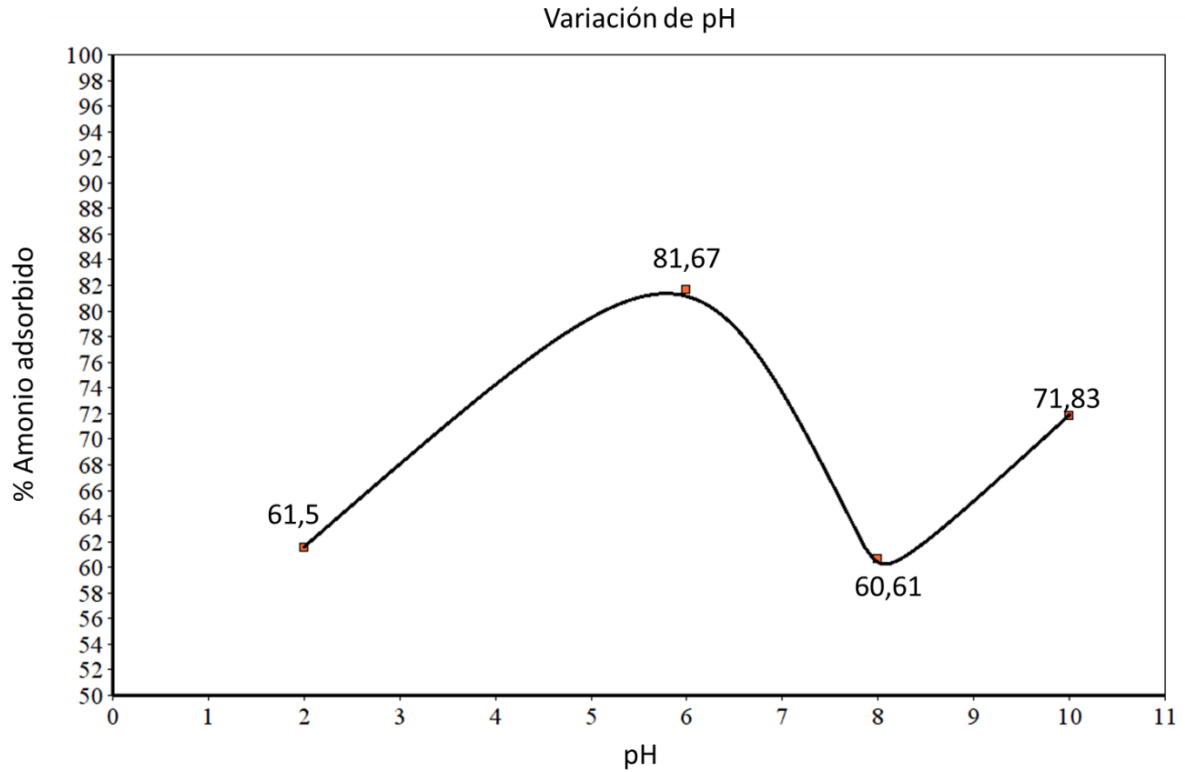


Figura 15. Variación de pH, con bentonita y cloruro de amonio constante.

Se hizo una variación pH de 2, 4, 6, 8,10 manteniendo la dosis del adsorbente en este caso bentonita igual a 6 g/L y la dosis del adsorbato cloruro de amonio a 60 mg/L; se obtuvo que el pH al que mejor remueve la bentonita es seis siendo este de un 81,67 %, seguido de pH 10 el cual removió 71,83 % de amonio.

Esta operación se hizo mediante la ecuación 1 que se usó para calcular todos los datos obtenidos en el método de nessler columna 2 de la *Tabla 2*, hasta obtener los % anteriormente mencionados para construir la *Figura 15*

3.3.2.1.2 Variación de pH-usando como adsorbente geopolímero y adsorbato cloruro de amonio

Tabla 3.
Parámetros constantes cloruro de amonio y geopolímero

Constantes	Cantidad
Concentración de cloruro de amonio	60 mg/L
Cantidad de adsorbente (Geopolímero)	6 g/L

Para determinar el porcentaje de amonio adsorbido se usó la ecuación (1)

$$- \quad \% \text{ amonio adsorbido} = \frac{[60 \text{ mg} - 13,2 \text{ mg}]}{[60 \text{ mg}]} * 100 = 78\%$$

Tabla 4.
Variación de pH con concentración de adsorbente (geopolímero) y adsorbato (cloruro de amonio) constante

pH	% Amonio Adsorbido
2	78
6	97,17
8	94,5
10	96,67

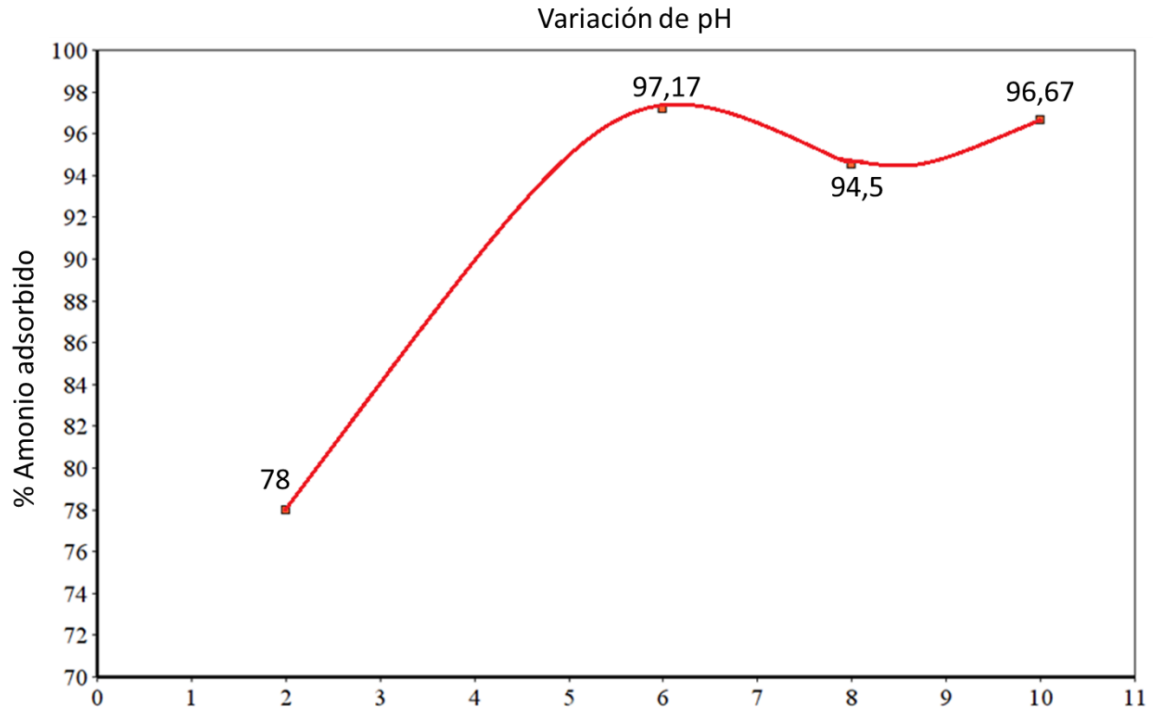


Figura 16. Variación de pH, con geopolímero y cloruro de amonio constante.

Se hizo una variación de pH de 2, 4, 6, 8, 10 Figura 16 manteniendo la dosis del adsorbente que esta vez es el geopolímero sintetizado, igual a 6 g/L y la dosis del adsorbato cloruro de amonio a 6 mg/L se obtuvo que el pH a que mejor removió fue 6, y esto se puede atribuir a que sería el mejor medio en el que se halla, para no afectar su carga iónica interna. Teniendo un porcentaje de remoción igual al 97,17 % seguido por uno igualmente bueno pH 10 donde su remoción fue de un 96,67 % para realizar estos cálculos se usó la misma ecuación debido a que el método usado da la cantidad de amonio residual presente en las diferentes muestras.

En general se puede ver que manteniendo la concentración de adsorbente y adsorbato constante, el pH en el que más se favorece la remoción resulta ser a pH 6 para ambos compuestos, para la bentonita de 81,67 % y para su correspondiente geopolímero el porcentaje fue de un 96,17 %, lo que nos indica que el geopolímero adsorbió un 15,5 % más iones amonio

bajo las mismas condiciones, lo que efectivamente se esperaba debido a la mayor cantidad de huecos intersticiales disponibles, para llenar.

En el siguiente ensayo se varió el pH con concentraciones constantes de adsorbato y adsorbente, pero en este caso con el herbicida comercial, usado para erradicación de cultivos ilícitos, para observar cual pH sería más óptimo en este caso.

3.3.2.1.3 Variación de pH-usando como adsorbente bentonita y adsorbato cloruro de amonio

Tabla 5.

Variación de pH con concentración de adsorbente (bentonita) y adsorbato (glufosinato de amonio) constante

Constantes	Cantidad
Concentración de glufosinato de amonio	238,7 mg/L
Cantidad de adsorbente (Bentonita)	25 g/L

Para determinar el porcentaje de amonio adsorbido se usó la ecuación (1)

$$\% \text{amonio adsorbido} = \frac{[238,7 \text{ mg} - 120,5 \text{ mg}]}{[60 \text{ mg}]} * 100 = 49,52\%$$

Tabla 6.

Variación de pH con concentración de adsorbente (bentonita) 25 g/L y adsorbato (glufosinato de amonio) 238,7 mg/L constante

pH	% Amonio Adsorbido
2	49,52

4	51,57
6	58,65
8	50,82
10	53,75

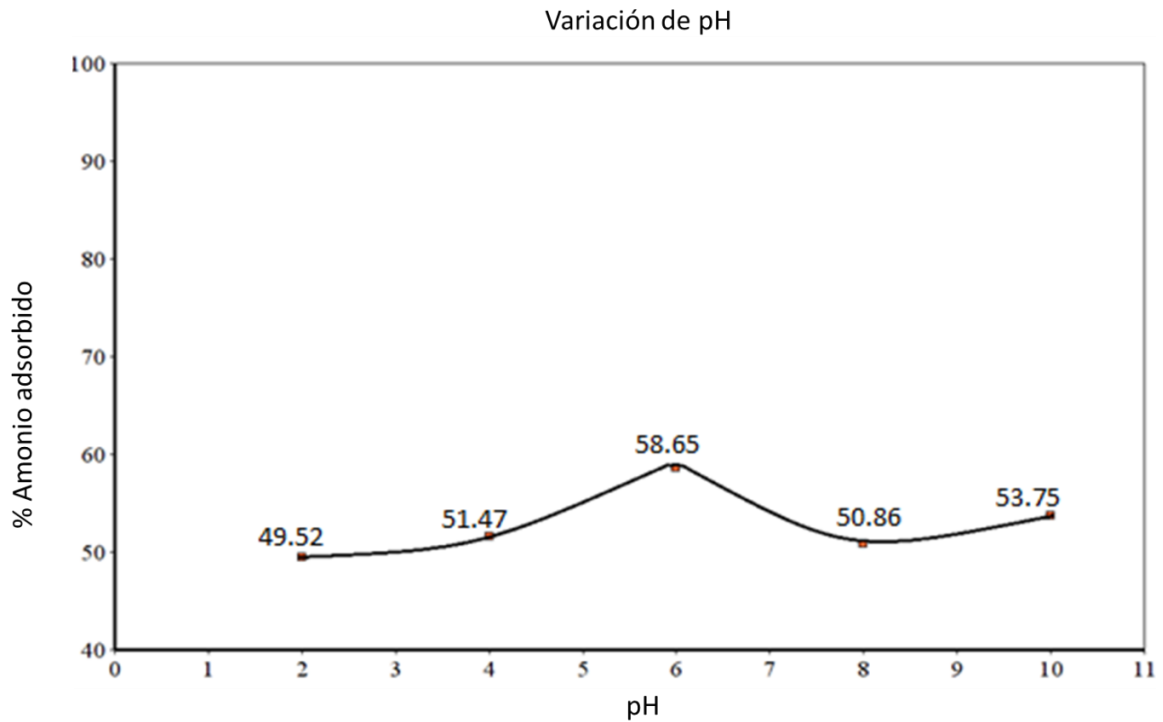


Figura 17. Variación de pH, con bentonita y glufosinato de amonio constante.

Se varió el pH en 2, 4, 6, 8,10 manteniendo la dosis del adsorbente (bentonita) igual a 25 g/L y la dosis del adsorbato (glufosinato de amonio) a 238,7 mg/L se obtuvo que el pH al que mejor remueve la bentonita es seis siendo este de un 58,65 %, seguido de pH 10 en el cual removió 53,75 %, luego de realizar los cálculos necesarios.

Al comparar la bentonita a diferentes pH, pero variando el adsorbato pese a que el mejor pH fue 6 como en el caso anterior, se nota una disminución en el porcentaje de remoción en

los diferentes pH, por ejemplo, para el caso de pH 6 con cloruro de amonio se removió 81,67 % y con glufosinato de amonio la remoción fue de 58,65 % por lo que hubo una disminución del 23,02 %, pese a que se realizó bajo las mismas condiciones y se hizo el mismo proceso esta disminución puede que se deba a que el glufosinato de amonio es una molécula de más tamaño, lo que hace que su contra ion le sea difícil llegar a introducirse entre los planos en comparación con el ion cloruro.

4.2.1.4 Variación de pH-usando como adsorbente geopolímero y adsorbato glufosinato de amonio

Tabla 7.
Variación de pH con concentración de adsorbente (geopolímero) y adsorbato (glufosinato de amonio) constante

Constantes	Cantidad
Concentración de glufosinato de amonio	238,7 mg/L
Cantidad de adsorbente (geopolímero)	25 g/L

Para determinar el porcentaje de amonio adsorbido se usó la ecuación (1)

$$\% \text{amonio adsorbido} = \frac{[238,7 \text{ mg} - 94,5 \text{ mg}]}{[238,7 \text{ mg}]} * 100 = 60,41\%$$

Tabla 8.
Variación de pH, con adsorbente (geopolímero) 25 g/L y adsorbato (glufosinato de amonio) 238,7 mg/L constante.

pH	% Amonio adsorbido
2	60,41

4	56,01
6	73,00
8	62,17
10	64,56

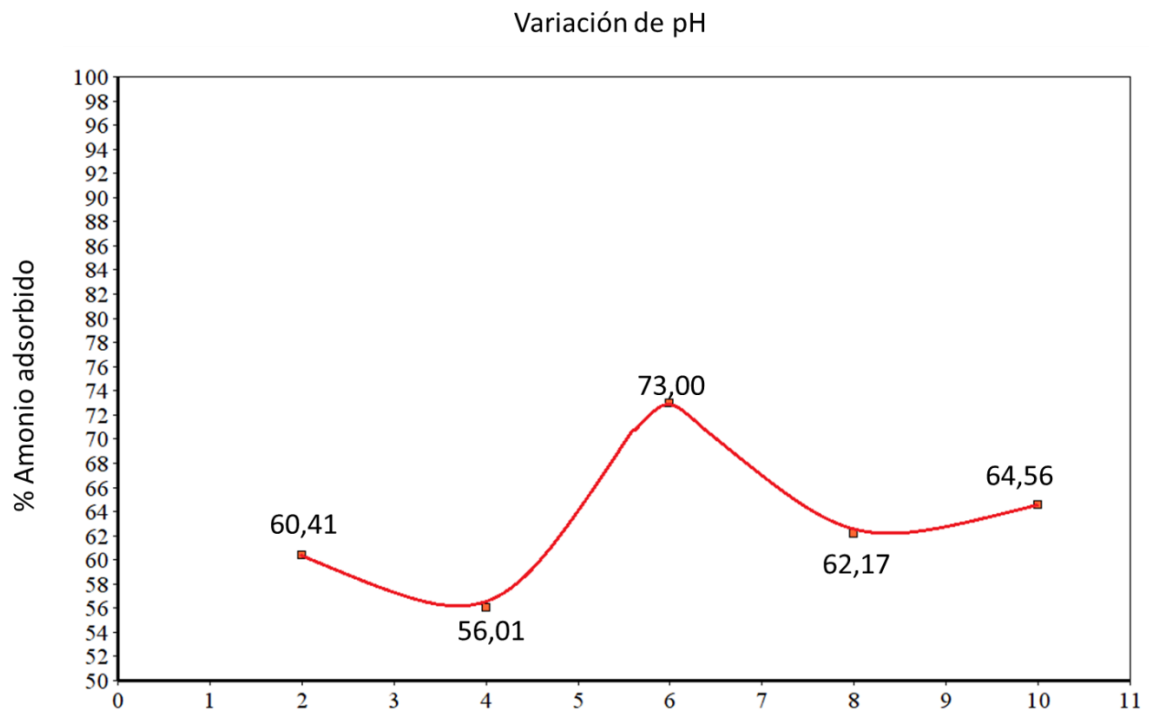


Figura 18. Variación de pH, con geopolímero y glufosinato de amonio constante.

Variando el pH usando como adsorbente geopolímero y adsorbato el glufosinato de amonio Figura 18 se determinó que a pH 6 da la mejor remoción, aunque con una notable disminución en la cantidad de iones amonio removidos siendo para el cloruro de amonio del 97,17 % y para el glufosinato de amonio del 73 %, con una diferencia del 24,17 % lo cual como ya se había mencionado, se puede deber al tamaño de la molécula de glufosinato de amonio, a su vez corroborando que tiene una mejor remoción el geopolímero que la bentonita precursora.

4.2.2 Variación de la dosis del adsorbente

4.2.2.1 Variación de la dosis de bentonita con constantes el cloruro de amonio y el pH

Tabla 9.

Variación del adsorbente (Bentonita) manteniendo constantes pH 6 y adsorbato (cloruro de amonio) 60 mg/L

Constantes	Cantidad
Concentración de cloruro de amonio	60 mg/L
pH	6

Para determinar el porcentaje de amonio adsorbido se usó la ecuación (1)

$$\% \text{amonio adsorbido} = * \frac{[60 \text{ mg} - 40,5 \text{ mg}]}{[60 \text{ mg}]} * 100 = 32,5\%$$

Tabla 10.

Variación del adsorbente (bentonita) manteniendo pH: 6 y adsorbato (cloruro de amonio) 60 mg/L constante.

Bentonita (g)	% Amonio adsorbido
3,0	32,5
7,0	78,3
10,0	81,67

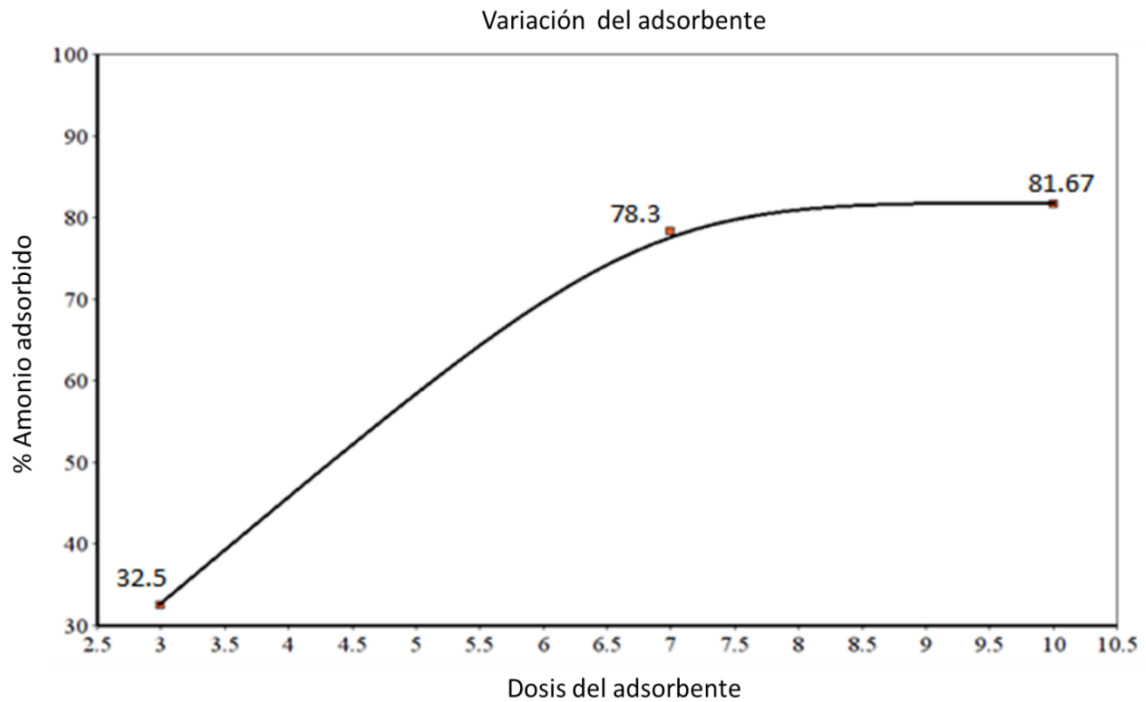


Figura 19. Variación de la dosis de bentonita con concentración constante de cloruro de amonio y pH 6

Luego de determinar el mejor pH de sorción tanto en el material precursor como el material geopolimérico, se varió un segundo parámetro en el que se mantenía constante el pH 6 y la dosis del adsorbato cloruro de amonio 60 mg/L, variando la dosis del adsorbente 3, 7 y 10 g/L, encontrando que la mayor remoción se da a mayor cantidad de adsorbente, dándose la mejor remoción en 10 g/L de bentonita el cual fue de 81,67 % y esto resulta lógico ya que a mayor cantidad de adsorbente mayor es la cantidad de espacios para ser ocupados por los iones amonio.

4.2.2.2 Variación de la dosis de geopolímero con constantes el cloruro de amonio y el pH

Tabla 11.
Variación del adsorbente (geopolímero) manteniendo constantes pH 6 y adsorbato (cloruro de amonio) 60 mg/L

Constantes	Cantidad
Concentración de cloruro de amonio	60 mg/L
pH	6

Para determinar el porcentaje de amonio adsorbido se usó la ecuación (1)

$$\% \text{amonio adsorbido} = \frac{[60 \text{ mg} - 13 \text{ mg}]}{[60 \text{ mg}]} * 100 = 78,3\%$$

Tabla 12:
Variación del adsorbente (geopolímero) manteniendo pH: 6 y adsorbato (cloruro de amonio) constante

Geopolímero (g)	% Amonio adsorbido
3,0	78,3
7,0	93,2
10,0	97,2

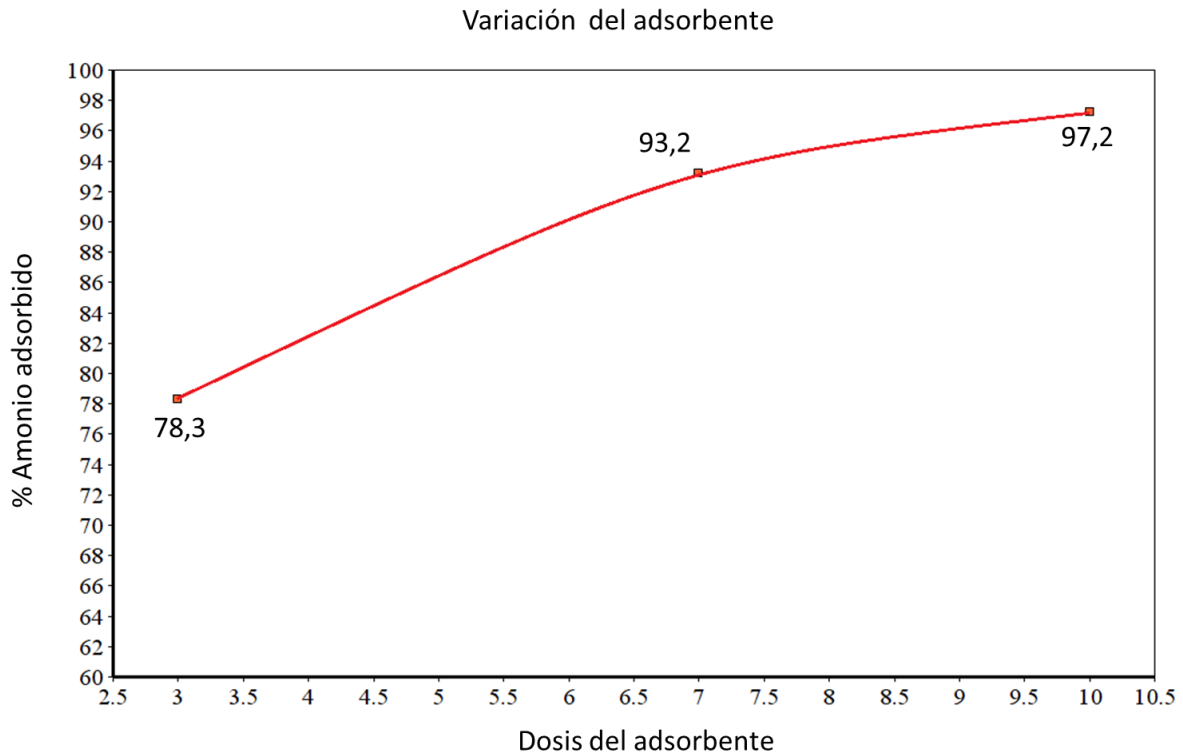


Figura 20. Variación del geopolímero manteniendo pH: 6 y cloruro de amonio constante.

Seguido al experimento anterior se varió el mismo parámetro en el que se mantenía constante el pH 6 y la dosis del adsorbato cloruro de amonio 60 mg/L, variando la dosis del adsorbente Figura 20 pero usando esta vez el geopolímero sintetizado 3, 7 y 10 g/L, encontrando que la mayor remoción se da a mayor cantidad de adsorbente, dándose la mejor remoción en 10 g/L del material geopolimérico el cual fue de 97,2 % lo que se dio por el aumento de la relación iones versus huecos intersticiales, tetraédricos y octaédricos a ocupar

Se notó que al variar el adsorbente manteniendo constante la concentración del adsorbato y pH 6 a mayor cantidad de adsorbente se da un máximo de remoción el cual fue para el caso de la bentonita de un 81,67 % y para el caso del geopolímero un 97,2 % de amonio removido lo que indica que a mayor cantidad de adsorbente mayor cantidad de amonio adsorbido y que el geopolímero de bentonita aumento la capacidad de adsorción en un 15,53 %.

4.2.3 Variación de la dosis del Adsorbato

4.2.3.1: Variación de la dosis de cloruro de amonio con concentración constante de bentonita y el pH

Tabla 13.
Variación del adsorbato, manteniendo constantes concentración del adsorbente (bentonita) 10 g/L y pH 6

Constantes	Cantidad
Concentración adsorbente (Bentonita)	10 g/L
pH	6

Para determinar el porcentaje de amonio adsorbido se usó la ecuación (1)

$$\% \text{amonio adsorbido} = \frac{[20 \text{ mg} - 13,72 \text{ mg}]}{[20 \text{ mg}]} * 100 = 68,6\%$$

Tabla 14.
Variación del adsorbato (cloruro de amonio) manteniendo pH: 6 y adsorbente (bentonita) constante

Concentración de Cloruro de Amonio mg/L	% Amonio adsorbido
20	68,6
40	72,7
60	78,2
80	80,2
100	81,8

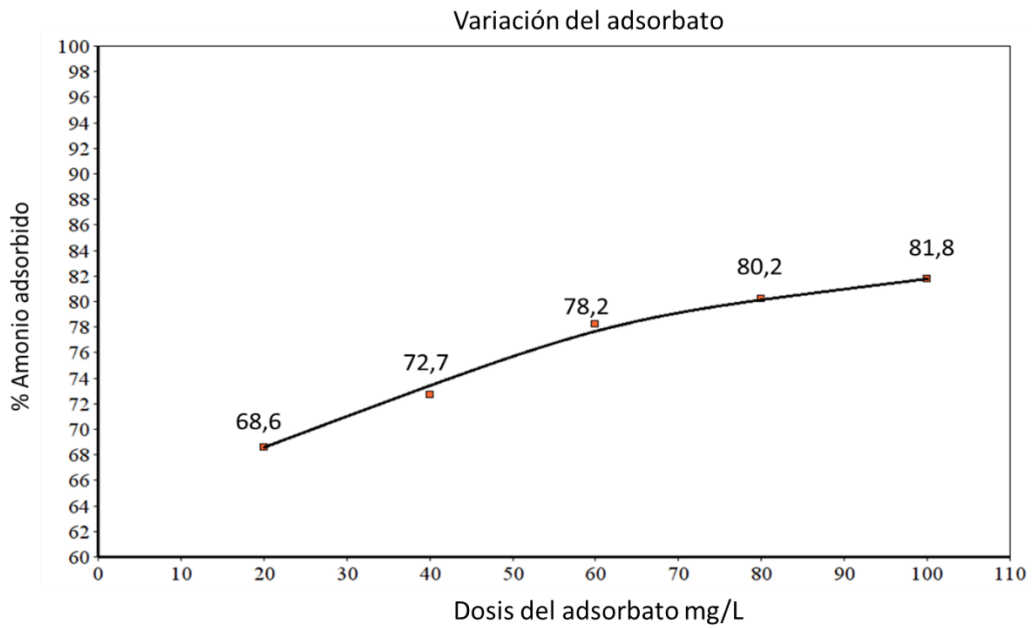


Figura 21. Variación del cloruro de amonio manteniendo pH: 6 y bentonita constante

Variando la cantidad de adsorbato inicial (cloruro de amonio) y manteniendo el pH 6 y adsorbente (bentonita) en 10 g/L, dio como resultado que, a mayor de cantidad de cloruro de amonio, mayor fue la cantidad de remoción, siendo ésta de 81,8 %. Lo anterior se debe a que hay mayor cantidad de iones para remover, de otra parte, como se determinó anteriormente, las relaciones a las que se da la mejor remoción resultan ser pH 6, concentración adsorbente de 10 g/L y concentración de adsorbato de 100 mg/L.

4.2.3.2 Variación de la dosis de cloruro de amonio con constante el geopolímero y el pH

Tabla 15.

Variación del adsorbato, manteniendo constantes concentración del adsorbente (geopolímero) 10 g/L y pH 6

Constantes	Cantidad
Concentración adsorbente (geopolímero)	10g/L

pH 6

Para determinar el porcentaje de amonio adsorbido se usó la ecuación (1)

$$\% \text{amonio adsorbido} = \frac{[20 \text{ mg} - 3,3 \text{ mg}]}{[20 \text{ mg}]} * 100 = 83,5\%$$

Tabla 16.

Variación del adsorbato (cloruro de amonio) manteniendo pH: 6 y adsorbente (geopolímero) constante

Concentración de Cloruro de Amonio mg/L	% Amonio Adsorbido
20	83,5
40	90,7
60	95,4
80	96,2
100	97,3

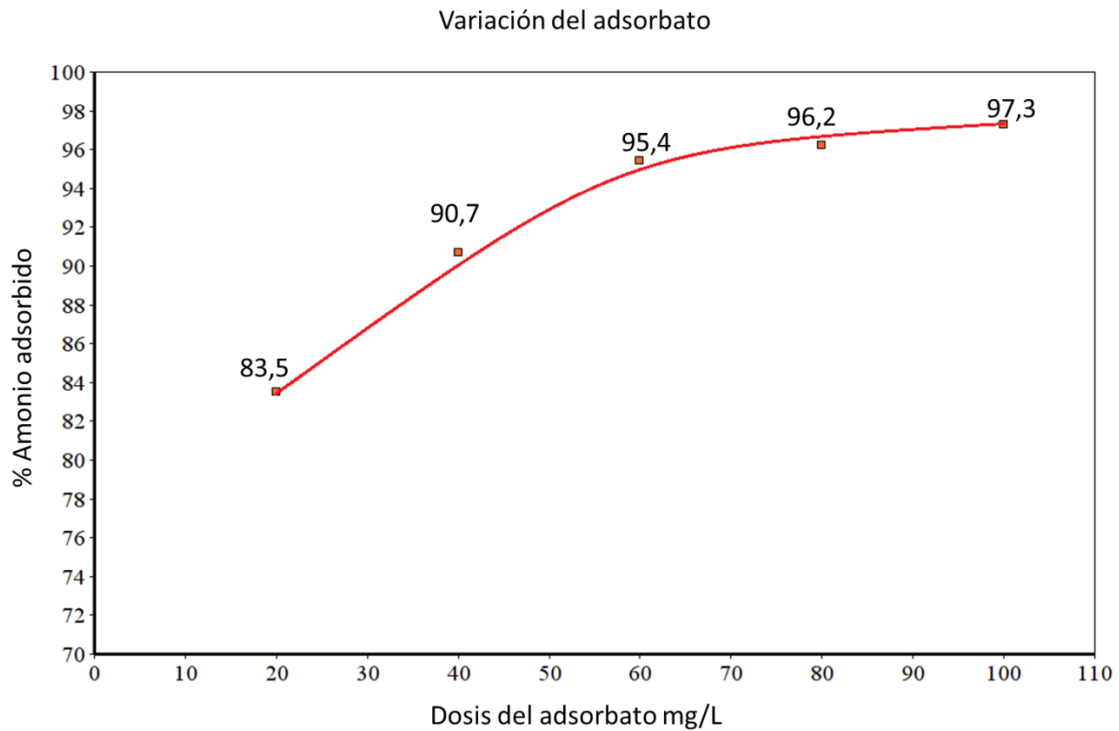


Figura 22. Variación de cloruro de amonio manteniendo pH: 6 y geopolímero constante

Variando la cantidad de adsorbato Figura 22 inicial (cloruro de amonio) y manteniendo el pH 6 y adsorbente (geopolímero) 10 g/L, se encontró que a mayor de cantidad de cloruro de amonio mayor fue la cantidad de remoción siendo este 97,3 %, y esto se atribuye también a lo ya mencionado en la sección inmediatamente anterior.

Comparando el material geopolímero obtenido con la bentonita, se tiene que para bentonita el mayor porcentaje de remoción alcanzado fue de 81,8 % y para el geopolímero su máximo fue de 97,3 % lo que muestra que el geopolímero tuvo un porcentaje de remoción del 15,5 % más respecto al precursor lo que ratifica que en efecto el material sintetizado tiene una mejor capacidad de sorción.

4.3 Prueba piloto

Para la tercera etapa se realizó una prueba piloto con dos plantas de marihuana, para la primera planta se adiciono el herbicida cada 48 horas, recolectando el agua residual que provenía de la planta durante las 48 horas posteriores al riego. Para la segunda planta el herbicida fue adicionado cada 24 horas y se recolecto el agua en las 24 horas subsecuentes al riego.

4.3.1 Planta 1

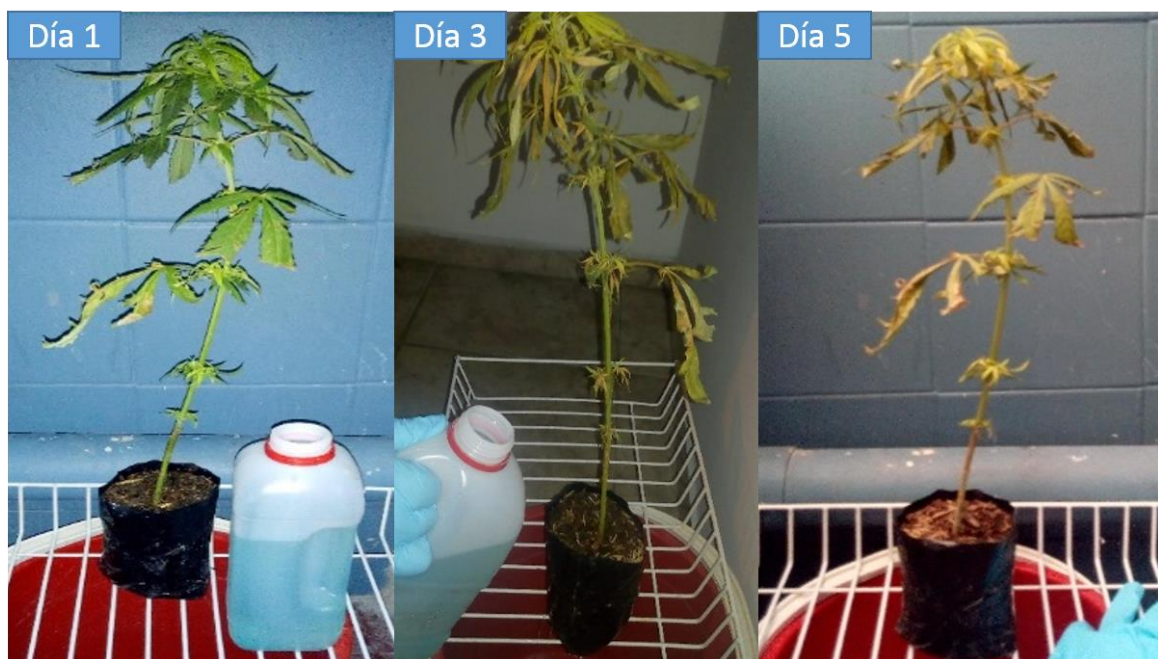


Figura 23. Variación del tiempo de adición del glufosinato de amonio con concentración constante cada 48 horas.

Para determinar el porcentaje de amonio adsorbido se usó la ecuación (1)

$$- \text{\%amonio adsorbido} = \frac{(103,3 \text{ mg} - 66,9 \text{ mg})}{20 \text{ mg}} * 100 = 35,24\%$$

Tabla 17.
 Variación del tiempo con concentración inicial de glufosinato: 238,7 mg/L y de geopolímero: 30 g/L

Tiempo días	Amonio antes de adicionar en geopolímero mg/L	Amonio después de adicionar geopolímero mg/L	Amonio adsorbido mg/L	% Amonio removido
2	103,3	66,9	36,4	35,24
3	106	81,7	24,3	22,92
5	126,2	99,1	27,1	21,47

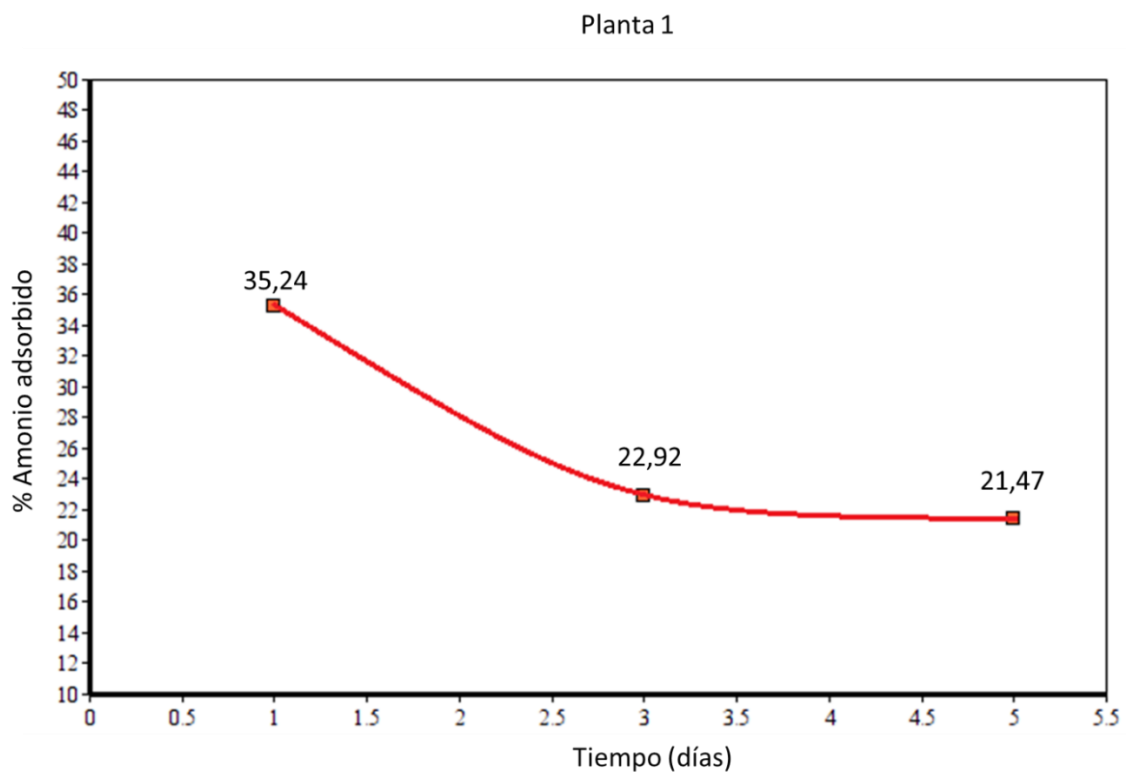


Figura 24. Remoción de amonio en el tiempo con concentración inicial de glufosinato: 238,7 mg/L y de geopolímero: 30 g/L

Al encontrar las condiciones óptimas de remoción se realizó una prueba piloto con dos plantas para la primera planta Figura 24 se observó que al pasar los días esta presentaba una menor capacidad de retención de amonio (ver columna 2 de la Tabla 17). Posterior a la aplicación del geopolímero se removió un máximo de 32,54 % en el primer día y este porcentaje se disminuyó con los días. Hasta llegar a la mínima remoción que fue del 21,47 % en el día 5. Lo anterior se atribuye a algún tipo de interacción del material adsorbente con la tierra donde estaban sembradas las plantas; interacción que de alguna manera disminuyó la efectividad del geopolímero, puesto que pese a que se alcanzan porcentajes de remoción de hasta el 97 % en pruebas de laboratorio bajo condiciones controladas. No obstante, se considera un hallazgo satisfactorio pues hubo remoción de amonio en muestras reales.

4.3.2 Planta 2



Figura 25. Variación del tiempo de adición del glufosinato de amonio con concentración constante cada 24 horas

Para determinar el porcentaje de amonio adsorbido se usó la ecuación (1)

$$\% \text{ amonio adsorbido} = \frac{(68,3 \text{ mg} - 29,7 \text{ mg})}{68,3 \text{ mg}} * 100 = 30,31\%$$

Tabla 18.

Variación del tiempo con concentración inicial de glufosinato: 238,7 mg/L y de geopolímero: 30 g/L

Días	Amonio antes del adicionar geopolímero mg/L	Amonio después de adicionar geopolímero mg/L	Amonio adsorbido mg/L	% amonio removido
1	98	68,3	29,7	30,31
2	104,3	78,7	25,6	24,54
3	150,7	129,7	21,0	13,93

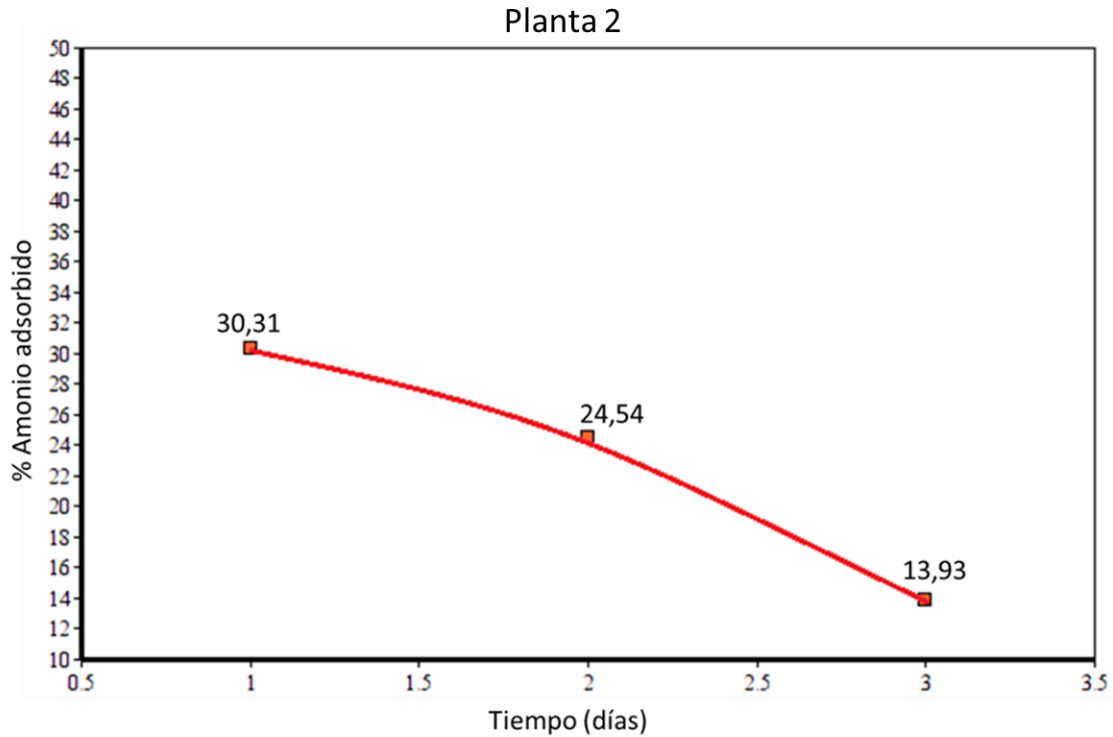


Figura 26. Variación del tiempo con concentración inicial de glufosinato: 238,7 mg/L y de geopolímero: 30 g/L

Al realizar la prueba para la segunda planta se observó el mismo comportamiento con respecto a la planta anterior: posterior a la aplicación del geopolímero se removió un máximo de 30,31 % en el primer día y este porcentaje se disminuyó con los días cuya menor remoción fue del 13,93 %, estos porcentajes disminuyeron con respecto a la primera planta y esto se le puede atribuir al menor tiempo que hubo entre cada adición del herbicida.

4.4 Comparación del material geopolimérico antes y después de la adsorción de amonio

4.4.1 Infrarrojo (IR) del geopolímero y el geopolímero impregnado

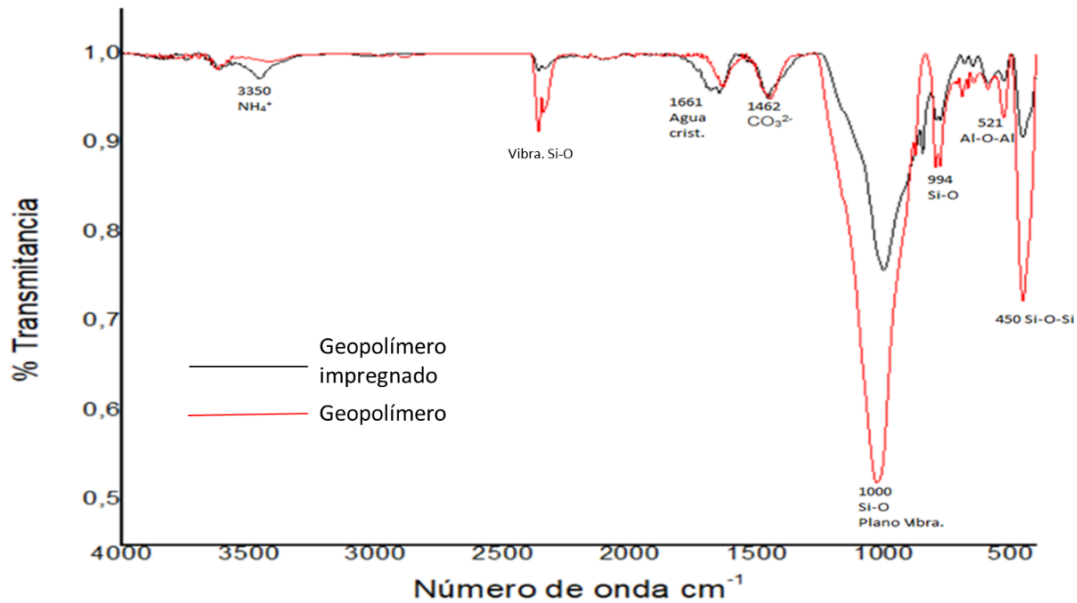


Figura 27. IR geopolímero (línea roja) geopolímero impregnado (línea negra)

En la Figura 27 comparando geopolímero (línea roja) y el geopolímero impregnado (línea negra) se obtuvo como resultado que la mayoría de bandas en el geopolímero y al realizar la impregnación del mismo se mantienen constantes.

Para el geopolímero se obtuvieron las siguientes bandas: 450 cm⁻¹ interacciones vibracionales-O-Si, 521 cm⁻¹ vibraciones Al-O-Al, 1000 cm⁻¹ plano vibracional Si-O, 1462 cm⁻¹ y a 2450 cm⁻¹ CO₃²⁻ grupos carbonatos, 1661 H₂O cristalizada. Para el geopolímero luego de la absorción de amonio ó geopolímero impregnado, se obtuvieron las siguientes señales: 450 cm⁻¹ interacciones vibracionales-O-Si, 521 cm⁻¹ vibraciones Al-O-Al, 1000 cm⁻¹ plano vibracional Si-O, 1462 cm⁻¹ CO₃²⁻ grupos carbonatos, 1661 H₂O cristalizada. Cabe resaltar la aparición de la banda a 3350 cm⁻¹ correspondiente a la vibración del grupo NH₄⁺ dentro del material geopolimérico que pudo haberse dado por el intercambio iónico de dicho catión en los grupos sialatos, lo que permite establecer que el geopolímero adsorbió los cationes amonio.

4.4.2 Difracción de rayos X

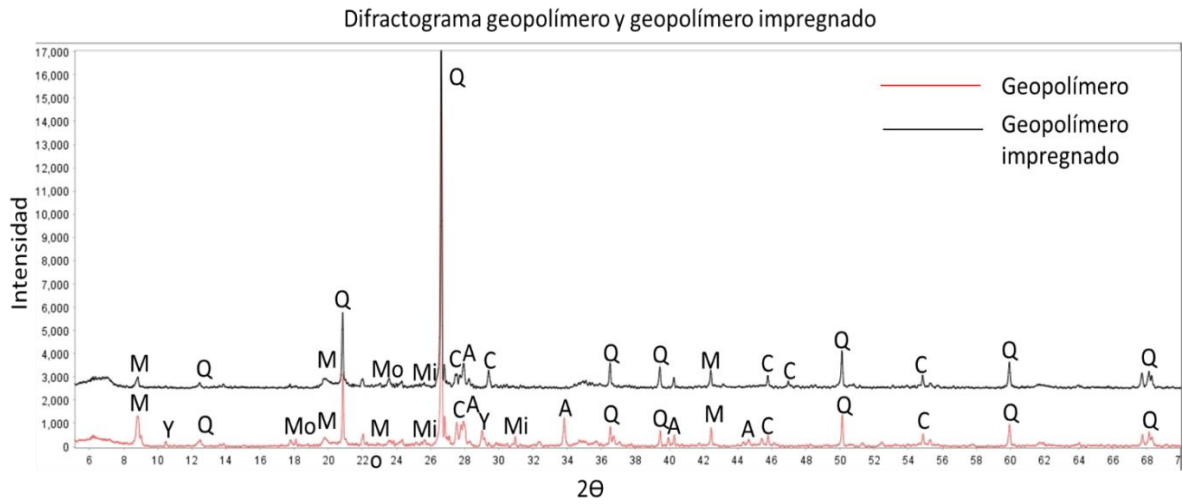


Figura 28. DRX geopolímero y geopolímero impregnado

En la Figura 28 se hace una comparación entre el geopolímero y el geopolímero impregnado donde se puede evidenciar que en general las fases se mantienen constantes desde la arcilla precursora pasando por el geopolímero hasta el geopolímero impregnado, donde en este último se muestra que carece de la fase yeso (Y) además cambios para la fase albita (A) en valores de 2θ igual a 34, 40, 44 y de la fase motmorillonita (Mo) en valores de 18 y 24 además la aparición de fase caolinita (C) a valores de 30, 47, lo que indica que al realizar la impregnación con el ion de interés ocurre un cambio de fase cristalina de la albita y yeso a la fase cristalina de calcita lo que muestra un rearrreglo de las fases cristalinas al realizar la impregnación del material con el catión.

4.4.3 Espectroscopia Electrónica de Barrido

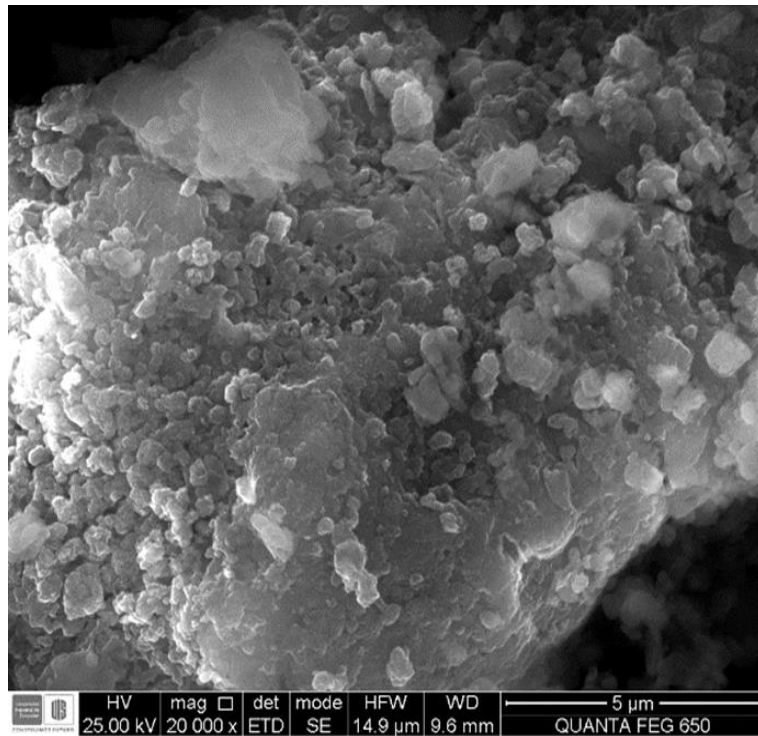


Figura 12. SEM Geopolímero

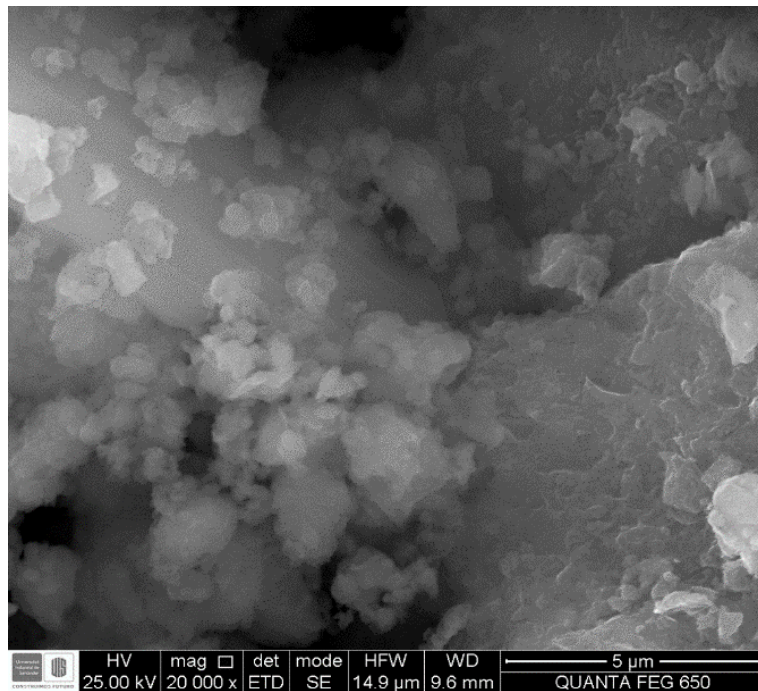


Figura 29. SEM geopolímero impregnado

Se tomó micrografías del geopolímero impregnado con amonio Figura 29 y se comparó con el geopolímero antes de la remoción, observando que al impregnar el material con el catión amonio, este pierde amorficidad que poseía, lo que también se observa por DRX y esto se debe al cambio de fases que hay cuando sucede la impregnación pasando de las fases de albita a caolinita lo que hace pensar que los grupos hidroxilo presentes en la caolinita que se hallaban en el geopolímero fueron fijados por el ion amonio, mostrando que el geopolímero no solo realiza una adsorción del catión llenando los huecos intersticiales sino que hace un intercambio iónico en las estructuras octaédricas y tetraédricas *Figura 12*.

5. Conclusiones

El geopolímero sintetizado a partir de bentonita, tiene una mayor amorficidad favoreciendo la formación de los diferentes tipos de huecos para la remoción del ion amonio por lo que resulta ser más efectivo.

El material geopolimérico a base de bentonita presenta una capacidad de remoción de iones amonio máxima del 98% siendo esta hasta un 16% mayor que para la arcilla precursora.

Mediante la variación de los diferentes parámetros que afectan el proceso de adsorción, se determinó que las condiciones óptimas están dadas por pH 6, concentración de adsorbente 10g/L y concentración de adsorbato 100mg/L, presentando también una buena remoción a pH 10 lo que hace más amplio su uso ya que puede ser usado en aguas residuales alcalinas.

El geopolímero formado por su fácil síntesis, bajo costo y buena efectividad, resulta ser una buena alternativa para mitigar el impacto ambiental en los cuerpos hídricos generado por el lixiviado de glufosinato.

6. Recomendaciones

Se sugiere incluir un diseño experimental con control de variables para hacer las pruebas de remoción de amonio en muestras reales.

La capacidad de adsorción del geopolímero puede variar entre tipos diferentes de plantas incluso en las mismas plantas con condiciones de suelo diferentes.

7. Divulgación de resultados

XII Convención Internacional sobre Medio Ambiente por la integración y cooperación para la sostenibilidad. Ciudad de la Habana Cuba.

Referencias bibliográficas

- Albañil, H. H., & Mora, E. E. (2002). *MECÁNICA DE FRACTURA Y ANÁLISIS DE FALLA*. Bogota: El Malpensante.
- Ali Maleki*, Z. H. (2019). A green, porous and eco-friendly magnetic geopolymer adsorbent for heavy. *Journal of Cleaner Production*.
- Atkins, P. (1998). *Química Física* (Sexta ed.). Barcelona: Ediciones Omega S.A.
- Barbosa, V., Mackenzie, K., & Thaumaturgo, C. (2000). Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymer. *International Journal of Inorganic Materials*, 309-317.
- Cornelis Klein, C. S. (1997). *Manual de mineralogía* (Cuarta ed.). Barcelona: Reverté S.A.
- Davidovits, J. (2002). 30 Years of Successes and Failures in Geopolymer Applications. Market Trends and Potential Breakthroughs. *Geopolymer 2002 Conference*. Melbourne, Australia: www.geopolymer.org.
- Davidovits, J. (1994). *First international conference alkaline cements and concretes*, (págs. 131-149).
- Davidovits, J. (2006). Geopolymers: inorganic polymers new material. *Journal of thermal analysis*.
- DESARROLLO, M. D. (2011). AUTORIDAD NACIONAL DE LICENCIAS. *RESOLUCIÓN NÚMERO 25*. Bogota .

- Ferrari, L., Kaufmann, J., Winnefeld, F., & Plank, J. (2010). Interaction of cement model systems with superplasticizers investigated by atomic force microscopy, zeta potential, and adsorption measurements. *Journal of Colloid and Interface Science*, 15-24.
- Foo, K. Y., & Hammed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 2-10.
- González, A. K. (2016). *Síntesis y caracterización de polímeros inorgánicos a partir de la activación alcalina de un aluminosilicato*. Bucaramanga: Universidad industrial de santander.
- Görhan, G., & Kürklü, G. (2014). The influence of the NaOH solution on the properties of the fly ash-based polymer mortar cured at different temperatures. 371-377.
- Hayler, G. (2016). *Encyclopedia of science*. Salem Press.
- I. B. Aranha, C. H. (2002). CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DE BENTONITAS BRASILEIRAS . *XIX ENTMME*, 554-561.
- Ikeda, K. (1998). Consolidation of mineral powders by the geopolymer binding technique for materials use. *Journal of the mining and processing institute of Japan*, 114, 497-500.
- J.M Albella, A. C. (1993). *Introducción a la ciencia de materiales*. Madrid: CSIC.
- Javadian, H., Ghorbani, F., & Tayebi, H. (2013). Study of adsorption of Cd(II) from aqueous solution using zeolite-based geopolymer, synthesized from coal fly ash; Kinetics, isotherm and thermodynamic studies. *Arabic Journal of Chemistry*.

- JAVIER, L. G. (2014). *Study of Geopolymer Adsorbents Prepared from Metakaolin and Rice Husk Silica for Targeting to Heavy Metal Capture*. Nagaoka, Japan: Energy and Environment Science.
- Jeong, H., Park, J., Kim, H., & Kim, H. (2013). Determination of NH₄⁺ in Environmental Water with Interfering Substances Using the Modified Nessler Method. *Hindawi Publishing Corporation Journal of Chemistry*, 9.
- John, W. (1979). *Métodos de Difracción*. España: Editorial Reverté.
- Karnland, Olsson, & Nilsson. (2006). Mineralogy and sealing properties of various bentonites and smectite-rich clay materials. *SKB Technical report*, 6-30.
- Knight, W. (1989). Bentonite. *Engineering and mining journal*, 491.
- Komnistas, K., & Zaharaki, D. (2007). Geopolymerisation: A review and prospects for the mineral industry. *Minerals engineering*, 1261-1277.
- Luukkonen, T., Sarkkinen, M., Kemppainen, K., Rämön, J., & Lassi, U. (2016). Metakaolin geopolymer characterization and application for ammonium removal from model solutions and landfill leachate. *Applied Clay Science*, 266-276.
- Maria Isabel Carretero, M. P. (2008). *Mineralogía aplicada, salud y medio ambiente*. Madrid: Thomson.
- MinJusticia. (2019). Cultivos ilícitos. *Observatorio de Drogas en Colombia*.
- Novais RM, B. L. (2016). Novel porous fly-ash containing geopolymer monoliths for lead adsorption from wastewaters. *Journal of hazardous Materials*.
- Odom, I. (1984). Smectite clay minerals: Properties and uses. *Philosophical transactions of the royal society*, 311, 1517.

- PALACIOS, M., SIERRA, C., & PUERTAS, F. (2003). Métodos y técnicas de caracterización de aditivos para el homigon. *Matter Construcc.*
- Perera, D., & Trautman, R. (2005). Geopolymers with the potential for use as refractory castables. *Advances in technology of materials and materials processing*, 187-190.
- Phair, J. W. (2001). Compositional effects and microestructure of fly ash-based geopolymers. *Ph D Thesis, Department of chemical engineering, University of Melbourne.*
Melbourne, Victoria, Australia.
- Pinzon Bello, J. A., & Requena Balmaseda, J. (1996). Caracterización y estudio reológico de una Bentonita colombiana. *Boletin de la sociedad española de ceramica y vidrio*, 337-344.
- RAMOS, M. I. (2015). *DURABILIDAD DE CEMENTOS ACTIVADOS ALCALINAMENTE.*:
Valencia.
- Rivas, F. C., Iznaga, I. R., & Petranovskii, V. (2014). Caracterizacion por SEM, EDS y micro-Raman de la influencia de la relación molar SiO₂/Al₂O₃ y temperatura de reduccion sobre el sistema CuZSM5. *Revista Mexicana de Física*, 340-349.
- Tóth, J. (2002). *Adsorption theory, modeling and analysis*. New York: Marcell Dekker.
- Urquiza, E. A., & Rulduà, M. M. (2009). Estructura general de las arcillas utilizadas en la preparacion de nanocompuestos poliméricos. *Ingenierías Vol XII*, 35-41.