

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**PRODUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS
MATERIALES A BASE DE FÓSFORO, DE BAJO COSTO Y
ALTA ACTIVIDAD INTERFACIAL, CON POTENCIAL
APLICACIÓN EN PROCESOS DE BIORRESTAURACIÓN
VEGETAL DE SUELOS**

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por los Brs. Cusati G. Valedith,
Useche M. David A.
Para optar al Título
de Ingeniero Químico

Caracas, 2009

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

PRODUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS MATERIALES A BASE DE FÓSFORO, DE BAJO COSTO Y ALTA ACTIVIDAD INTERFACIAL, CON POTENCIAL APLICACIÓN EN PROCESOS DE BIORRESTAURACIÓN VEGETAL DE SUELOS

TUTORES ACADÉMICOS: Prof. José Córdova.

Prof. Trino Romero.

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por los Brs. Cusati G. Valedith,
Useche M. David A.
Para optar al Título
de Ingeniero Químico


Caracas, 2009


Caracas, Mayo de 2009


Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por los Bachilleres Valedith Cusati G. y David A. Useche M., titulado:


“Producción y caracterización de nuevos materiales a base de fósforo, de bajo costo y alta actividad interfacial, con potencial aplicación en procesos de biorrestauración vegetal de suelos”

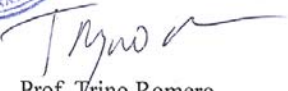
Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios conducente al Título de Ingeniero de Químico, y sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por los autores, lo declaran APROBADO.


Prof. Luis García
Jurado


Prof. Carmelo Bolívar
Jurado




Prof. José Córdova
Tutor Académico


Prof. Trino Romero
Tutor Académico



UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

SOLICITUD DE MENCIÓN HONORÍFICA

Quienes suscriben, Miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de la Escuela Ingeniería Química de la Universidad Central de Venezuela, para examinar el Trabajo de Grado, presentado por los Bachilleres Valedith Cusati González., portadora de la Cédula de Identidad 15.519.018 y David Alfredo Useche Meza portador de la Cédula de Identidad 16.368.039, bajo el título “Producción y caracterización de nuevos materiales a base de fósforo, de bajo costo y alta actividad interfacial, con potencial aplicación en procesos de biorrestauración vegetal de suelos”, a los fines de cumplir el requisito legal para optar al título de Ingeniero Químico, acuerdan por unanimidad otorgar **Mención Honorífica**.

Para dar este veredicto, el Jurado le otorgó la máxima calificación de 20 puntos y estimó que la obra examinada representa un aporte importante de nuevos conocimientos en el área de los fertilizantes y producción de compuestos de fósforo porosos a partir de desechos óseos de animales, específicamente huesos de aves y de ganado bovino, con aplicación en procesos de biorrestauración vegetal de suelos.

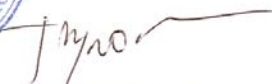
En fe de lo cual se levanta la presente Acta, a los ocho días del mes de Mayo de dos mil nueve.


Prof. Luis García
Jurado


Prof. Carmelo Bolívar
Jurado


Prof. José Córdova
Tutor Académico




Prof. Trino Romero
Tutor Académico

AGRADECIMIENTOS

Ante todo le agradecemos a nuestra querida casa de estudio, la Universidad Central de Venezuela por habernos brindado la oportunidad de estudiar la carrera de Ingeniería Química. Agradecemos especialmente a nuestro Tutor Académico el Profesor José Córdova, por habernos guiado, por todo el apoyo técnico y colaboración que nos brindó durante todo el desarrollo de la investigación, sin sus consejos, dedicación y perseverancia no hubiera sido posible alcanzar nuestros objetivos ni culminar con éxito nuestro Trabajo de Grado. Agradecemos a nuestro Tutor Académico el profesor Trino Romero, por su apoyo y colaboración. Al Profesor Carmelo Bolívar, del Centro de Catálisis Petróleo y Petroquímica (CCPP) de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela, por habernos permitido trabajar en el laboratorio (CCPP) donde realizamos todos los experimentos, por su colaboración, consejos y todo el apoyo que nos brindó siempre. A Amaya Sagarzazu y a Gema González, del Centro de Ciencias e Ingeniería de Materiales (CCIM) del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), por su colaboración y apoyo en los estudios de DRX y Propiedades Texturales. A Lola de Lima, de la Facultad de Ciencias (UCV) por su apoyo y colaboración en los análisis IRFT y Mirtha Romano del Centro de Microbiología (IVIC) por su apoyo y colaboración en los análisis de Microscopía Electrónica de Transmisión (MET). A Diana Hidalgo del Laboratorio de Separaciones Mecánicas de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Central de Venezuela. A la Profesora Olgioly Domínguez del Departamento de Química Aplicada de la Facultad de Ingeniería. A nuestros amigos, Gisel García, Maicol Pontes y Aura Portmann, por toda su ayuda y colaboración.

Valedith Cusati González: Quiero agradecer en primer lugar a Dios porque gracias a él he logrado todo en mi vida. A mi mamá Edith González, por darme la vida y quererme tanto, por haber sido mi apoyo incondicional siempre en todos los sentidos, sin importar la situación, porque ha sido mi madre y mi padre. Por luchar

tanto en la vida por mí y por mis hermanas para que nunca nos faltara nada, porque ha sido un ejemplo de ética y honestidad para nosotras. Gracias a ella, a su amor, a sus cuidados y a su ejemplo es que soy lo que soy. A mis hermanas, Eloisa Lara González y Elizabeth Lara González por soportarme, apoyarme y quererme tanto, por hacerme café con leche y pancito mientras estudiaba. A mi querido esposo, Salvatore De Vincenzo, por su amor, por todos los años que ha estado a mi lado, por su apoyo en los momentos difíciles de la carrera, por toda su comprensión y paciencia porque ha sido mi soporte, mi compañero y mi amor de siempre. A mi compañero de tesis y amigo David Useche Meza por haber compartido conmigo toda la carrera y por todo lo que pasamos juntos durante la realización de este Trabajo de Grado que ha tenido sus momentos difíciles y por supuesto sus momentos agradables. A mis amigos, El Enano, Kikín, Marianita, Gisel, Maicol, Danielita, Blanca, Taslim, Keino, Karlha, Jesús, Ricardo, Luis Z., Luis M., Omaira y todos aquellos que de una u otra manera me han brindado su apoyo y me han brindado su amistad.

David Alfredo Useche Meza: Primero quiero agradecer a mi mamá Rosa Meza, por su apoyo, amor y dedicación incondicional en todos los aspectos importantes de mi vida, gracias a ti soy lo que soy, y me inspiras a ser un mejor hombre profesional y personalmente todos los días. A mi abuela Rosario, que a pesar de no estar más con nosotros físicamente, fuiste una segunda madre para mí, tu colaboración y cuidados serán recordados y siempre estarás en mi corazón. A mis tías Irma, Elvira, Beatriz, Rosario, Marina que me dieron palabras de aliento y ofrecieron su ayuda en lo que necesitara. A mi hermano Daniel, una persona con la cual siempre puedo contar.

A mi compañera de tesis y amiga Valedith Cusati, por haberme apoyado en la buenas y sobre todo en las malas cuando comenzamos este trabajo, siempre recordare con afecto todas las vivencias y situaciones no solo durante este trabajo, sino durante toda la carrera. A mis compañeros de estudios y amigos, Maicol, Gisel, Aura, Taslim, Alberto, José, Luis, Keino, Jesús, Karlha, Mayrita, Omaira, Dulce, Sinai y todas aquellas personas que a pesar de no nombrar aquí, me siento afortunado de tener el privilegio de conocerlos y compartir su amistad.

Cusati G., Valedith

Useche M., David A.

PRODUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS MATERIALES A BASE
DE FÓSFORO, DE BAJO COSTO Y ALTA ACTIVIDAD INTERFACIAL, CON
POTENCIAL APLICACIÓN EN PROCESOS DE BIORRESTAURACIÓN
VEGETAL DE SUELOS

Tutores Académicos: Prof. José Córdova, Prof. Trino Romero.

Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química.

Año 2009, 127 p.

Palabras Claves: Hidroxiapatita, Biorrestauración, Micorrizas, Porosidad.

Resumen. En la búsqueda de nuevos materiales a base de fósforo que puedan ser utilizados para fertilizar suelos en donde se realicen procesos de biorrestauración, en este trabajo utilizamos los desechos óseos de aves y ganado bovino para obtener nuevos compuestos de fósforo porosos. Los desechos óseos fueron sometidos a procesos termoquímicos en presencia de un aditivo novedoso y los productos de reacción fueron caracterizados por: Difracción de Rayos X (DRX), Infrarrojo de Transformada de Fourier (IRFT), Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) y Área Superficial (As). Los nuevos compuestos de fósforo obtenidos presentaron áreas superficiales mayores que los compuestos de fósforo de partida (desechos óseos sin tratar) mientras que sus estructuras cristalinas (DRX) y grupos funcionales (IRFT) se mantuvieron sin cambio durante los procesos termoquímicos aplicados. Además, los nuevos compuestos de fósforo obtenidos presentaron tamaños de poros (MET) de potencial utilidad en Procesos de Biorrestauración Vegetal de Suelos.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE GENERAL	i
ÍNDICE DE FIGURAS.....	v
ÍNDICE DE TABLAS	viii
ÍNDICE DE GRÁFICOS	ix
CAPÍTULO I.....	1
1.1 INTRODUCCIÓN	1
1.2 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	4
1.3 OBJETIVOS	7
Objetivo General	7
Objetivos Específicos.....	7
1.4 ANTECEDENTES.....	8
CAPÍTULO II	13
MARCO TEORICO.....	13
2.1 El Fósforo	13
2.2 Fosfatos	13
2.3 Fertilizantes Fosfatados.....	14
2.4 Superfosfato.....	15
2.5 Superfosfato Simple (SFS).....	16
2.6 Superfosfato Triple (SFT)	17
2.7 Huesos	17
2.8 Reseña Histórica. Huesos como Abono	18
2.9 Apatita	20
2.1 Diferentes Métodos de Síntesis de las Apatitas.....	21
Reacciones en Fase Acuosa.....	21
Reacciones en Fase Sólida.....	21

Reacciones Sol-Gel.....	22
Reacción Líquido/Sólido - la Vía de los Cementos -.....	22
2.11 Hidroxiapatita (HAp).....	22
2.12 Fósforo en el Suelo.....	24
2.13 Mecanismo de Absorción del Fósforo.....	24
2.14 Suelos Tropicales.....	25
2.15 Problemática de los Suelos Tropicales.....	26
2.16 Ecosistemas de Sabanas	27
2.17 Mineralización del Fósforo Orgánico en Suelos de Sabana.....	27
2.18 Micorrizas Arbusculares (MA).....	28
2.19 Biorremediación y Biorrestauración.....	29
Biorremediación	29
Biorrestauración.....	30
2.20 Técnicas de Caracterización.....	32
Difracción de Rayos X.....	32
Ley de Bragg.....	32
Espectroscopía Infrarroja.....	34
Método BET para Área Superficial	35
Microscopía Electrónica de Transmisión	38
2.20 Área Superficial.....	39
2.21 Porosidad	40
CAPÍTULO III.....	41
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	41
3.1 Metodología Experimental General	41
3.2 Procedimiento Experimental para la Síntesis de Materiales a Base de Fósforo.....	42
1. Preparación Previa de la Materia Prima	42
Limpieza.....	42
Calcinación.....	42

Molienda	42
Tamizado.....	43
2. Tratamiento Termoquímico.....	43
Impregnación	43
Filtración al Vacío.....	43
Secado	43
Activación	43
3. Lavado del Producto Final.....	43
Lavado.....	43
3.3 Procedimiento Experimental para Establecer las Condiciones Óptimas para la Producción de Materiales a Base de Fósforo.....	44
1. Temperatura Óptima de Calcinación.....	44
2. Tiempo Óptimo de Calcinación.....	48
3. Tiempo Óptimo de Impregnación.....	52
4. Comparación entre el Aditivo Novedoso y el Agua Destilada.....	56
3.4 Procedimiento Experimental para la Caracterización de los Nuevos Compuestos de Fósforo	56
3.5 Procedimiento Experimental para Comparar a nivel Físico-Químico los Compuestos de Fósforo Obtenidos a partir del Tratamiento Termoquímico de los Huesos de Aves y los Huesos de Ganado Bovino	58
3.6 Procedimiento Experimental para Desarrollar el Diagrama de Flujo de Proceso (DFP), de una Planta Piloto para la Producción de Materiales a Base de Fósforo.....	58
3.7 Materiales y Equipos Utilizados.....	59
CAPÍTULO IV.....	61
ANÁLISIS DE RESULTADOS	61
4.1 Síntesis y Caracterización de Nuevos Materiales a Base de Fósforo.....	65
Análisis de Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier (IRFT).....	65
Análisis de Difracción de Rayos X (DRX).....	70
4.2 Condiciones Apropriadas para la Producción de Nuevos Materiales a Base de Fósforo.....	80

Área Superficial	80
4.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) de la Muestra de los Huesos de Aves luego del Tratamiento Termoquímico (Muestra Final)	85
4.4 Comparación a nivel Físico-Químico de los Compuestos de Fósforo Obtenidos a partir del Tratamiento Termoquímico de los Huesos de Aves y los Huesos de Ganado Bovino.	87
Comparación de los IRFT de los huesos de aves con los de ganado bovino.....	87
Comparación de los DRX de los huesos de aves con los de ganado bovino.....	87
4.5 Diagrama de Flujo de Procesos de una Planta Piloto para la Producción de Nuevos Materiales a Base de Fósforo	94
CAPÍTULO V	96
5.1 CONCLUSIONES	96
5.2 RECOMENDACIONES	97
BIBLIOGRAFÍA	98
APÉNDICES.....	103
ANEXOS	123

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Molécula de Hidroxiapatita 24

Figura 1. Esquema de una raíz micorrizada indicando su mayor capacidad exploratoria del suelo 29

Figura 2. Recuperación de Suelo y Vegetación 31

Figura 3. Diagrama ilustrativo de la radiación X incidente sobre los átomos de la muestra 33

Figura 5. Representación Gráfica BET 36

Figura 6. Espectro de IRFT de huesos de ganado bovino calcinados a 600 °C durante 3 horas (Muestra F1) 65

Figura 7. Espectro de IRFT de huesos de ganado bovino calcinados a 600 °C durante 3 horas e impregnados durante 1 hora con el aditivo novedoso. Activado a 700 °C durante 3 horas. Lavado. (Muestra F4) 66

Figura 8. Espectro de IRFT de huesos de ganado bovino calcinados a 500 °C durante 3 horas e impregnados durante 1 hora con el aditivo novedoso. Activado a 700 °C durante 3 horas. Lavado. (Muestra F7) 66

Figura 9. Espectro de IRFT de huesos de aves calcinados a 600 °C durante 3 horas (Muestra F14) 67

Figura 10. DRX de huesos de ganado bovino calcinados a 600 °C durante 3 horas (Muestra F1) 70

Figura 11. DRX de huesos de ganado bovino calcinados a 600 °C durante 3 horas e impregnados durante 1 hora con el aditivo novedoso. Activado a 700 °C durante 3 horas. Lavado (Muestra F4) 72

Figura 12. DRX de huesos de ganado bovino calcinados a 500 °C durante 3 horas e impregnado durante 1 hora con aditivo novedoso. Activado a 700 °C durante 3 horas. Lavado. (Muestra F7) 72

Figura 13. DRX de huesos de ganado bovino calcinados a 700 °C durante 3 horas e impregnados durante 1 hora con el aditivo novedoso. Activado a 700 °C durante 3 horas. Lavado. (Muestra F10).....	73
Figura 14. DRX de huesos de aves calcinados a 600 °C durante 3 horas (Muestra F14).....	75
Figura 15. DRX de huesos de aves calcinados a 500 °C durante 3 horas e impregnados durante 1 hora con el aditivo novedoso. Activado a 700 °C durante 3 horas. Lavado. (Muestra F13).....	77
Figura 16 DRX de huesos de aves calcinados a 600 °C durante 3 horas e impregnados durante 1 hora con el aditivo novedoso. Activado a 700 °C durante 3 horas. Lavado (Muestra F16).....	77
Figura 17. DRX de huesos de aves calcinados a 700 °C durante 3 horas e impregnados durante 1 hora con el aditivo novedoso. Activado a 700 °C durante 3 horas. Lavado (Muestra F19).....	78
Figura 18. Micrografía electrónica de trasmisión de huesos de aves calcinada a 700 °C por 2 horas e impregnado con el aditivo novedoso por 1 hora. (Aumento 28.500 X).....	85
Figura 19. Micrografía electrónica de trasmisión de muestra de huesos de aves calcinada a 700 °C por 2 horas e impregnada con el aditivo novedoso por 1 hora (Aumento 73.000 X).....	86
Figura 20. Muestras de huesos de aves calcinados a 600 °C y 700 °C durante 3 horas.....	88
Figura 21. Filtración al vacío de la muestra de los huesos de aves calcinada a 700 °C, durante 2 horas e impregnada durante 1 hora. Sin activación.....	90
Figura 22. Filtración al vacío de la muestra de los huesos de aves calcinada a 700 °C, durante 2 horas e impregnada durante 1 hora. Sin activación.....	91

Figura 23. Filtración al vacío de la muestra de los huesos de aves calcinada a 700 °C, durante 4 horas e impregnada durante 1 hora. Sin activación.....	91
Figura 24. Filtración al vacío de la muestra de los huesos de ganado bovino calcinada a 500 °C, durante 2 horas e impregnada durante 1 hora. Sin activación	92
Figura 25. Muestras de los huesos de ganado bovino calcinadas a 500 °C, 600 °C y 700°C, durante 3 horas e impregnados durante 1 hora. Sin activación	92
Figura 26. Muestras de los huesos de ganado bovino calcinadas a 500 °C, 600 °C y 700°C, durante 3 horas e impregnadas durante 1 hora. Con activación	93

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Tratamiento para huesos de aves, efecto de la temperatura de calcinación.. 45

Tabla 2. Tratamiento de huesos de ganado bovino, efecto de la temperatura de calcinación 47

Tabla 3. Tratamiento de huesos de aves, efecto del tiempo de calcinación..... 49

Tabla 4. Tratamiento de huesos de ganado bovino, efecto del tiempo de calcinación. 51

Tabla 5. Tratamiento de huesos de aves, efecto del tiempo de impregnación 53

Tabla 6. Tratamiento de huesos de ganado bovino, efecto del tiempo de impregnación..... 55

Tabla 7. Materiales y equipos utilizados en el trabajo de investigación..... 59

Tabla 8. Nombre resumido y descripción de las muestras de los huesos de aves y ganado bovino luego del tratamiento termoquímico..... 62

Tabla 9. Tabla Comparativa entre las frecuencias de IRFT de las Muestras Tratadas y el patrón..... 68

Tabla 10. Tabla Comparativa entre los patrones de hidroxiapatita y whitlockita y la muestra calcinada F1 71

Tabla 11. Tabla Comparativa entre los patrones de hidroxiapatita y whitlockita y las muestras terminadas F4, F7 y F10 74

Tabla 12. Tabla Comparativa entre los patrones de hidroxiapatita y whitlockita y la muestra F14..... 76

Tabla 13. Tabla Comparativa entre los patrones hidroxiapatita y whitlockita y las muestras terminadas F13, F16 y F19 79

Tabla 14. Comparación de la áreas superficiales obtenidas de las mejores muestras (F35 y F25) con las muestras patrón..... 84

ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 1. Efecto de la temperatura de calcinación sobre el área superficial 81

Gráfico 2. Efecto del tiempo de calcinación sobre el área superficial 82

Gráfico 3. Efecto del tiempo de impregnación sobre el área superficial 83

CAPÍTULO I

ASPECTOS GENERALES

1.1 INTRODUCCIÓN

El objetivo de este trabajo de investigación es sintetizar y caracterizar nuevos materiales a base de fósforo partiendo de residuos óseos aves y de ganado bovino, con potencial aplicación en procesos de biorrestauración vegetal. La biorrestauración vegetal es la etapa final de la biorremediación, esta técnica consiste en la recuperación de la vegetación en la zona tratada, fase en la que es importante contar con un suelo rico en nutrientes, tales como el fósforo, que facilite el desarrollo exitoso de las diferentes especies vegetales (Infante, 2001). La biorremediación de áreas impactadas por derrames de crudo es una técnica que está siendo utilizada de manera progresiva en la actualidad ya que se perfila como la más ventajosa. Esto se debe a que es económica y puesto que consiste en la aplicación del proceso de biodegradación para disminuir las fracciones tóxicas, no degrada el medio ambiente (lo cual logra mediante la estimulación de los microorganismos autóctonos presentes en el sitio de la contaminación) (Infante, 2001).

En el proceso de biorrestauración vegetal juegan un papel muy importante los organismos micorrizógenos del suelo; que son hongos que establecen una relación mutualista con las plantas y captan el fósforo como elemento escaso y muy poco móvil en el suelo, además, son un enlace clave entre el suelo y la planta interviniendo en el ciclaje de nutrientes (Ramos, Guadarrama, 2004).

La sabana venezolana es considerada un “ambiente oligotrófico”, es decir, escaso en nutrientes, especialmente de fósforo. En este tipo de ecosistemas se practica continuamente la técnica de biorrestauración, las plantas dependen de la asociación con hongos micorrizógenos para su establecimiento. Sin embargo, a pesar de las ventajas presentadas por la micorriza, estos suelos deben ser continuamente suplidos de fósforo mediante la utilización de fertilizantes fosfatados derivados de la roca

fosfórica. Este tipo de fertilizantes presenta muchos inconvenientes, que van desde el aspecto económico, ya que son sumamente costosos, hasta problemas ambientales originados porque la roca fosfórica generalmente contiene metales tales como cadmio, plomo, cobre, arsénico, níquel, cromo y zinc (Toro, 2003). El uso por muchos años de fertilizantes derivados de roca fosfórica puede resultar en la acumulación de metales (especialmente de cadmio) en los suelos agrícolas y en la contaminación de los cultivos (García, Rosentrater, 2008). Por todo lo antes expuesto, se mantiene la búsqueda de nuevas fuentes económicas ricas en fósforo y que puedan cumplir los requerimientos de los suelos agrícolas (esta roca fosfórica es además un recurso natural no renovable). En función de la necesidad antes planteada, este trabajo se enfoca en la producción y caracterización de nuevos materiales a base de fósforo partiendo de residuos óseos de aves y ganado bovino.

La hidroxiapatita es un fosfato de calcio presente en los huesos de la mayoría de los vertebrados. Pertenece a la familia cristalográfica de las apatitas, compuestas por isomorfos que poseen una misma estructura hexagonal, la hidroxiapatita no es tóxica, es biocompatible y posee gran estabilidad química (Soto, 2008). Además constituye una fuente cuantiosa de fósforo con potencial aplicación en los programas de biorrestauración vegetal.

Una de las características de las sabanas venezolanas es que en los períodos de lluvia éstas se inundan. Al utilizar materiales de fósforo porosos, estos se impregnarán de agua y nutrientes en el período de inundación y podrían liberarlos durante los períodos de sequía. Además el fósforo se disolverá de manera dosificada dado que el material es una fuente de fósforo con una solubilidad deseada, que se disuelve en un período de tiempo razonable y no lo suficientemente rápido para liberar grandes cantidades de fósforo en los cuerpos de agua.

Para lograr nuestros objetivos se calcinaron muestras de huesos de aves y ganado bovino cada una con un peso aproximado de 600 a 1000 g. El proceso de calcinación se realizó en una mufla variándose la temperatura y el tiempo de calcinación. Luego de calcinadas las muestras, se procedió a molerlas y se pasaron a través de un tamiz vibratorio con la finalidad de separar las distintas fracciones. Se escogieron aquellas

que estaban comprendidas en un rango de tamaño de partícula que va desde 75 μm a 90 μm . Al polvo fino obtenido se le aplicó un tratamiento termoquímico que consistió en su impregnación con un aditivo novedoso variándose los tiempos de impregnación y activación durante 3 horas y 700°C.

Las muestras fueron caracterizadas por medio de los siguientes análisis:

- ✓ Difracción de Rayos X (DRX): Caracterización de las fases cristalinas.
- ✓ Espectroscopía de Infrarrojo de Transformada de Fourier (IRFT): Análisis cualitativo: detección de grupos funcionales en el material.
- ✓ Método BET para Área Superficial: Caracterización textural (área superficial).
- ✓ Microscopía Electrónica de Transmisión (MET): Para determinar la morfología, tamaño de partícula, estructura porosa, etc.

El objetivo fundamental de la caracterización de las muestras (DRX y IRFT) fue comprobar que efectivamente se sintetizó hidroxiapatita por medio de la comparación con patrones. A partir de los resultados obtenidos del área superficial para cada una de las muestras obtenidas variando el tiempo de calcinación, la temperatura de calcinación y el tiempo de impregnación, se escogieron las que mostraron mayor área superficial y esas correspondieron a la mejor temperatura de calcinación, el mejor tiempo de calcinación y el mejor tiempo de impregnación. La finalidad de realizar la MET a las mejores muestras obtenidas fue observar sus estructuras internas y la red de poros generada luego de haber sido sometida al tratamiento termoquímico con el aditivo novedoso.

1.2 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La explotación petrolera tiene como consecuencia la generación de sustancias contaminantes que se depositan en el aire, agua y suelos. En el caso específico de la producción y manejo de crudos, actualmente, a nivel mundial y local, se están implementando estrategias que conduzcan al desarrollo y aplicación de procesos amigables con el ambiente. Por ello, según Infante (2001), la Industria Petrolera Venezolana ha dedicado importantes esfuerzos en la investigación de suelos afectados por derrames de crudos, así como en la evaluación del grado de recuperación ecológica de diversos ecosistemas, particularmente en esas grandes extensiones de terreno, como son las sabanas venezolanas, donde además existe una alta actividad petrolera.

Dentro del abanico de técnicas y tecnologías empleadas para la recuperación de suelos, la Biorremediación se perfila como la más ventajosa, ya que es una técnica económica y no daña el ambiente. Infante (2001) define la biorremediación de áreas impactadas por derrames de crudo u otros desechos orgánicos, como la aplicación del proceso de biodegradación para disminuir o suprimir las fracciones tóxicas, mediante la estimulación de los microorganismos autóctonos presentes en el sitio de la contaminación. Una vez que se ha llevado a cabo la biorremediación de una zona, se procede a la restauración de la vegetación en la misma, proceso éste que es conocido como Biorrestauración, en el cual juegan un papel importante los organismos micorrizógenos del suelo, los cuales son hongos que establecen una relación mutualista con las plantas, registrándose dicha asociación en un 90% de las plantas terrestres conocidas (Ramos, Guadarrama, 2004).

Uno de los ecosistemas en los que se practica continuamente la técnica de biorrestauración es la sabana venezolana, la cual es considerada un “ambiente oligotrófico”, es decir, escaso en nutrientes, tal como se reporta en los estudios realizados por Toro (2003) donde se señala que sólo un 4% del fósforo total

contenido en estos suelos se encuentra disponible para las plantas. En este tipo de ecosistema las plantas dependen de la asociación con hongos micorrizógenos para su establecimiento; sin embargo, a pesar de las ventajas presentadas por la micorriza, que juega un papel muy importante en la captación de fósforo como elemento escaso y poco móvil en el suelo y además sirve como enlace entre el suelo y la planta, interviniendo así en el ciclaje de nutrientes, estos suelos deben ser continuamente suplidos de fósforo.

De acuerdo a Casanova (2004), actualmente existen en Venezuela reservas cuantiosas de fósforo en forma de roca fosfórica, la cual se emplea fundamentalmente para la producción de ácido fosfórico como materia prima para la manufactura de fertilizantes, tales como el fosfato granulado especial y la roca fosfórica parcialmente acidulada; no obstante, dichos fertilizantes son costosos. La roca fosfórica, además, es un recurso no renovable, no es un recurso infinito, donde su producción mundial es posible que haya llegado al máximo (García, Rosentrater, 2008). Adicionalmente, la roca fosfórica y sus derivados ocasionan problemas ambientales ya que usualmente contienen metales como cadmio, plomo, cobre, arsénico, níquel, cromo y zinc. El uso por muchos años de fertilizantes derivados de roca fosfórica puede conducir a la acumulación de metales (especialmente de cadmio) en los suelos agrícolas y a la contaminación de los cultivos (García, Rosentrater, 2008). Otro autor (Solórzano, 1991), investigó la opción de emplear roca fosfórica molida, de manera directa en los suelos como fuente económica de fósforo. Sin embargo, se demostró que su efectividad respecto a las otras fuentes utilizadas era muy baja, situación que la descartó para su utilización como única fuente de fertilizante fosfatado en los cultivos. Por todas estas razones es que se ha mantenido la búsqueda de nuevas fuentes económicas de fósforo para los microorganismos rizosféricos del suelo, de gran importancia en los programas de restauración vegetal que ha venido desarrollando la industria petrolera nacional e internacional.

En función de la necesidad antes planteada, la hidroxiapatita que es un compuesto a base de fósforo que se halla presente en los huesos de la mayoría de los

vertebrados constituye una fuente cuantiosa de este elemento con potencial aplicación en los programas de biorremediación y restauración vegetal llevados a cabo por la industria petrolera.

Según Coutand (2007), el uso de las cenizas de huesos de animales como materia prima en la industria de los fosfatos es factible ya que la composición, y especialmente su contenido de fósforo, es similar a la encontrada en las rocas fosfóricas. Además, el contenido de metales pesados (plomo y cadmio) es usualmente más bajo, por lo tanto, las cenizas de huesos pueden ser probablemente usadas para industria como fuente de fósforo (producción de ácidos fosfórico, manufactura de fertilizantes, entre otros).

Por todo lo aquí expuesto, se propone la realización del presente Trabajo Especial de Grado, cuya finalidad fundamental es sintetizar y caracterizar nuevos materiales a base de fósforo partiendo de residuos óseos de aves y de ganado bovino. Adicionalmente, a partir de la información recolectada a nivel de laboratorio, se realizará el Diagrama de Flujo de Proceso (DFP) de una planta piloto para la producción de dichos materiales.

1.3 OBJETIVOS

Objetivo General

Sintetizar y caracterizar nuevos materiales a base de fósforo, con potencial aplicación en procesos de biorrestauración vegetal, a partir de desechos óseos de animales.

Objetivos Específicos

- ✓ Establecer las condiciones apropiadas para la producción de materiales a base de fósforo a partir de los desechos óseos de aves y de ganado bovino.
- ✓ Sintetizar materiales a base de fósforo a partir del tratamiento termoquímico con aditivo novedoso tanto de huesos de aves como de ganado bovino.
- ✓ Caracterizar los nuevos compuestos de fósforo obtenidos mediante la aplicación de técnicas de: Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopía Infrarroja (IRFT), Técnicas de Caracterización Textural (BET) y Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).
- ✓ Comparar a nivel físico-químico los compuestos de fósforo obtenidos a partir del tratamiento termoquímico con aditivo novedoso de los huesos de aves con los producidos a partir de huesos de ganado bovino.
- ✓ Desarrollar el Diagrama de Flujo de Proceso (DFP), de una planta piloto para la producción de materiales a base de fósforo a partir de la aplicación de procesos termoquímicos con aditivo novedoso a huesos de aves y de ganado bovino.

1.4 ANTECEDENTES

Según Hodson, *et al.* (2000), los suelos contaminados con metales pueden remediarse *in situ* por medio de la formación de fosfatos metálicos altamente insolubles siempre y cuando se pueda disponer de una fuente apropiada de fósforo. Justamente Hodson, *et al.* (2000), realizaron experimentos en columnas de lixiviación para estudiar la posibilidad que la harina de huesos de animales fuese esa fuente. La adición de tal harina de huesos redujo la cantidad de metal liberado del suelo contaminado, incrementó el pH del suelo, del exudado, y disminuyó la toxicidad de dicho exudado. Sin embargo, no se observó la formación de fosfatos metálicos cuando se realizó la caracterización por medio de difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido; esto puede deberse a sus bajas concentraciones. La utilización de cantidades relativamente pequeñas (1:50 harina de hueso: suelo) de partículas finas de harina de hueso (90 – 500 μm) parece ser un tratamiento efectivo para suelos contaminados con metales.

Hodson, *et al.* (2000) concluyeron que la harina de hueso es una fuente de fósforo con una buena solubilidad puesto que se disuelve en un período de tiempo razonable, además resultó efectiva en la inmovilización de los metales en el suelo. La harina de hueso se disuelve de manera dosificada evitando que se liberen grandes cantidades de fósforo que al no ser adsorbidas totalmente por el suelo son arrastradas por el agua proveniente de las lluvias a los cuerpos de agua, tales como ríos, mares y lagunas, lo que resulta sumamente conveniente ya que impide que se lleve a cabo el proceso de eutricación, el cual consiste en el crecimiento excesivo de algas y plantas sobre los cuerpos de agua.

Deydier, *et al.* (2005) desarrollaron un estudio que tuvo como finalidad la caracterización física y química del residuo de combustión de la harina de hueso cruda. Esta investigación fue motivada por la reciente crisis de Encefalitis Espongiforme Bovina (EEB), debido a ello el uso de subproductos animales está

ahora severamente restringido, ya que el agente patógeno de la EEB, es el responsable de enfermedades neurodegenerativas fatales en animales y humanos (Deydier, *et al.*, 2005). Por esta razón, el cerebro y la medula espinal de cadáveres de animales enfermos son considerados desperdicios de alto riesgo y deben ser incinerados. En el caso de animales no enfermos los desperdicios (carne y huesos) generados en los mataderos, son mezclados, triturados y cocinados juntos, luego del proceso de cocción, el sebo es extraído y el residuo resultante, conocido como “harina de hueso”, es esterilizado antes de ser desechado de manera segura (Deydier, *et al.*, 2005). Éste producto esterilizado es llamado “harina de hueso de bajo riesgo” y desde noviembre del año 2000 ya no puede ser usada como alimento de ganado, aunque si puede ser incorporado en la comida para cerdos, aves, peces y mascotas. Su importación y exportación a la Comunidad Europea está prohibida (Deydier, *et al.*, 2005).

En Francia, por ejemplo, se producen 850.000 toneladas de harina de hueso al año, pero actualmente sólo el 45% de esa cantidad puede ser quemada por las plantas cementeras (Deydier, *et al.*, 2005). El 55% restante es almacenado, ya sea para ser destruido o valorización. Las cenizas producidas por la combustión de la harina de hueso representan hasta el 30 % del peso original. El tratamiento térmico de la producción entera de la harina de hueso conduciría a una alta cantidad de cenizas (cerca de 250.000 toneladas por año). Por lo tanto, el destino de estos residuos es una preocupación ambiental. Los altos costos de almacenaje para los desperdicios considerados peligrosos son también una preocupación económica.

El residuo (cenizas) de harina de hueso, se produce principalmente de la combustión de la harina de hueso. Estas cenizas contienen altas cantidades de fosfato y calcio, que son dos de los principales componentes de los huesos. Deydier, *et al.* (2005), en la búsqueda de nuevas formas de valorización de estas cenizas, también sugieren su utilización en la producción de ácido fosfórico, fuente de fosfato para la industria, enriquecimiento de suelos agrícolas e inmovilización de metales pesados en suelos o cuerpos de agua, entre otros.

Los resultados de esta investigación, además mostraron que los residuos de la combustión de la harina de hueso son principalmente una mezcla de hidroxiapatita y β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Con una composición de 30% de calcio y 56,3% de fosfato (p/p). Finalmente en este trabajo se destacó la posibilidad de usar este material natural como una fuente para la manufactura de fosfato puro de bajo costo que no contiene metales (níquel, cromo o cadmio), a diferencia de la mayoría de los minerales de fosfatos naturales.

Haberko, *et al.* (2005) extrajeron la hidroxiapatita de origen natural de huesos de animales (específicamente de cerdo) por medio de un tratamiento con una solución de NaOH. Sometieron la hidroxiapatita extraída a un tratamiento químico y estudiaron su comportamiento. Se observó que la fracción de grupos carbonatos disminuyó con la temperatura y el CaO apareció a temperaturas más altas, pero la estructura de la hidroxiapatita se mantuvo preservada hasta los 1000 °C, que fue la temperatura más alta aplicada en esta investigación. A temperaturas mayores a 700 °C el crecimiento de cristales se volvió intenso, el área superficial del polvo disminuyó y los aglomerados de dicho polvo empezaron a disminuir. Como se desprende del trabajo (Haberko, *et al.* 2005), los materiales de hidroxiapatita manufacturados a partir de huesos de animales tienen la ventaja que poseen algunas propiedades de la materia prima, tales como la composición química y la estructura, esto es de suma importancia en el caso que se utilice para implantes óseos.

Coutand, *et al.* (2007) caracterizaron las cenizas provenientes de la harina de hueso y estudiaron sus potenciales aplicaciones. Reportaron resultados de la caracterización de cuatro muestras de cenizas de Harina de Hueso (HH) obtenidas a partir de incineración específica a escala de laboratorio y por coincineración (proceso industrial). Concluyeron que tres de las cuatro cenizas de HH están compuestas principalmente de fosfato de calcio (Hidroxiapatita y whitlockita). Además, sus composiciones estaban en el rango de las rocas fosfóricas naturales. Observaron que las cenizas industriales contenían muchos más metales que las cenizas del laboratorio. Los contenidos de elementos lixiviados que se encontraron eran bajos, (Arsénico,

Bario, Cadmio, Cromo, Cobre, Níquel, Plomo, Estaño y Zinc) especialmente para las cenizas de las muestras incineradas en el laboratorio. De acuerdo a la clasificación europea de desperdicios a ser desechados, la ceniza del laboratorio puede ser clasificada como desperdicio inerte. Dos de las cenizas industriales estudiadas eran en su mayoría inertes y sólo una ceniza era fácilmente lixiviable, por lo cual necesita un tratamiento de estabilización para ser clasificada al menos en la categoría de desperdicios peligrosos. De los resultados del estudio de este trabajo (Coutand, *et al.*, 2007) se concluyó que pueden considerarse otras posibilidades económicamente más atractivas para estas cenizas que desecharlas. Finalmente, de acuerdo a las características principales encontradas en este estudio, se pudo evaluar de manera preliminar la reutilización de la ceniza de HH. Algunos ejemplos de los posibles usos de estas cenizas son:

- *Como materia prima en la industria de los fosfatos:* Ya que la composición, y especialmente la cantidad de fósforo es similar a la encontrada en las rocas fosfóricas, y el contenido de metales (plomo y cadmio) es usualmente más bajo, las cenizas de HH pueden ser probablemente usadas en la industria como fuente de fósforo (producción de ácido fosfórico, manufactura de fertilizantes, entre otros). La reutilización de las cenizas en la industria de los fertilizantes puede también ser posible ya que el 90% de la producción de ácido fosfórico es utilizado en la manufactura de fertilizantes. Por último, la acción fertilizante del suelo, provisto con cenizas sin tratar, ha sido observada en la elongación del tabaco probablemente inducido por el alto contenido de fosfato (Deydier, Guilet, Cren, Pereas, Mouchet, Gauthier, 2007).
- *Para estabilizar desperdicios por medio de procesos de fosfatación.* Estos procesos de fosfatación son utilizados para estabilizar químicamente metales pesados que están contenidos en ciertos materiales, tales como suelos contaminados y desperdicios (Zupancic, Bukovec, Milacic, Scanvar, 2004). Estos

metales pesados usualmente precipitan en nuevas formas minerales las cuales son menos solubles.

García y Rosentrater (2008) estudiaron la concentración de los elementos en la harina de hueso de muestras recolectadas en diferentes plantas de Canadá y USA. Como se sabe, la harina de hueso, o la ceniza de harina de hueso, pueden ser importantes como una futura fuente de fósforo agrícola. La roca fosfórica es la única fuente económica significativa de fósforo en la agricultura comercial. Es un recurso no renovable donde su producción mundial es posible que haya llegado a su máximo. Adicionalmente, la roca fosfórica y sus derivados tienen inconvenientes ambientales, usualmente contienen metales pesados como cadmio, plomo, cobre, arsénico, níquel, cromo y zinc. El uso por muchos años de fertilizantes derivados de roca fosfática puede resultar en la acumulación de metales, especialmente de cadmio en los suelos agrícolas, lo cual contamina los cultivos alimenticios (García, Rosentrater, 2008).

CAPÍTULO II

MARCO TEORICO

2.1 El Fósforo

El fósforo es un elemento no metálico, no es reactivo y se halla ampliamente distribuido en la naturaleza. En las plantas se encuentra en las formas orgánica e inorgánica y es un componente esencial de sus células. Es fundamental para ciertas reacciones constituyentes del proceso de respiración y también el de fotosíntesis. No se da en estado puro, sino que se le encuentra con frecuencia combinado en forma de fosfato cálcico. Cuando este fosfato se presenta en cristales grandes se llama apatita, y si los cristales son muy pequeños se les llama fosforita (Duffy, 1976).

2.2 Fosfatos

Los fosfatos orgánicos constituyen una parte importante del fósforo aprovechable y representan una porción variable del fósforo total del suelo. Entre los compuestos que se han identificado se encuentran principalmente los fosfatos de inositol, los fosfolípidos y los ácidos nucleicos. Estos compuestos no pueden ser directamente utilizados por las plantas por lo que deben ser mineralizados para generar iones inorgánicos que puedan ser absorbidos por las raíces de las plantas (Toro, 1992).

En caso de los fosfatos inorgánicos se establecen tres grandes categorías de estos compuestos en los suelos (López-Hernández, Rodríguez, Siegert, Flores, 1977):

1. Formas fácilmente aprovechables por las plantas.
2. Partículas discretas de fosfatos ligeramente aprovechables.
3. Fosfatos ocluidos muy poco aprovechables.

El flúor es un componente importante de los compuestos fosfatados complejos que se encuentran en todos los tipos de roca fosfórica de los Estados Unidos y en casi todos los tipos de roca del mundo (Sauchelli, 1966). Los procesos para convertir fosfato natural dependen de su éxito para separar el flúor.

El flúor encierra al fósforo en una forma que hace difícil utilizarlo fácilmente en la mayoría de los cultivos comerciales. Para solubilizarlo, la molécula de fluorofosfato debe ser desintegrada por medios químicos o térmicos. Estos son los medios generalmente empleados por los fabricantes de superfosfato (Sauchelli, 1966).

Los fosfatos de calcio han sido clasificados en tres grandes tipos de grupos estructurales:

(i) Tipo apatita $M_{10}^{2+}(XO_4)_6^{3-}Z_2^-$, el cual incluye la hidroxiapatita, así como aquellos relacionados a las estructuras tipo apatita como el fosfato octocálcico (OCP), $Ca_8(HPO_4)_2(PO_4).5H_2O$ y el fosfato tetracálcico (TTCP), $Ca_4(PO_4)_2$.

(ii) Tipo glaserita, que incluye todos los poliformos del fosfato tricálcico (TCP), $Ca_3(PO_4)_2$.

(iii) El grupo de compuestos que poseen $CaPO_4$ tales como el fosfato dicálcico dihidratado (DCPD), $CaHPO_4.2H_2O$, el fosfato de dicálcico anhidro (DCPA), $CaHPO_4$, y fosfatos monocálcicos $Ca(H_2PO_4)_2.H_2O$ y $Ca(H_2PO_4)_2$.

2.3 Fertilizantes Fosfatados

El empleo continuo de grandes cantidades de fertilizantes fosfatados es una clara demostración de la importancia y necesidad de fosfatos para obtener buenas cosechas. Aun cuando los suelos son relativamente bajos en fósforo total, es todavía más importante el hecho que sólo una pequeña porción del fósforo del suelo es susceptible a ser utilizado por las plantas. Los abonos fosfatados no sólo aumentan el rendimiento de las cosechas en muchos suelos, sino que además hacen posible una variedad más

amplia de productos, con mejores cosechas y mayor valor total. Los abonos fosfatados mejoran indirectamente el nivel de la materia orgánica y del nitrógeno del suelo, lo que a su vez produce una mejora en la estructura del terreno y una mejor contención de la erosión de la tierra. Por esta y otras razones suele decirse del fosfato que es la llave de la agricultura permanente. Con frecuencia se ha comprobado que la aplicación de abonos fosfatados a suelos deficientes de fósforo produce madurez más temprana de los cereales y otros productos. La aplicación de abonos fosfatados puede también producir algún cambio en la naturaleza de la planta cultivada. Se ha comprobado que el contenido de fósforo de las verduras, el forraje y los cereales aumenta en un 50%, o más, como resultado de la aplicación de abonos fosfatados (Frear, 1956).

2.4 Superfosfato

Es un tipo de fertilizante fosfatado, es el material que resulta cuando el ácido sulfúrico o fosfórico, o una mezcla de ambos se hace reaccionar con roca fosfatada. Al producto que contiene de 16 a 21% de anhídrido fosfórico (P_2O_5) se conoce como superfosfato “normal”, y al producto que contiene de 43 a 48% de P_2O_5 como superfosfato “triple”.

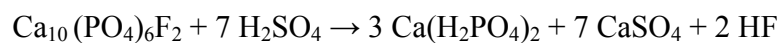
Desde el año 1842 hasta aproximadamente 1920, el superfosfato 14 a 18% en peso de P_2O_5 , era el único fosfato soluble en agua que podía ser usado económicamente en las haciendas. El grado normal forma aún la base de la mayoría de los fertilizantes mezclados o compuestos del mundo, y sigue siendo generalmente la forma más económica en que puede ser producida una unidad disponible de P_2O_5 .

El 23 de Mayo de 1842 constituye una fecha memorable en la historia del superfosfato, debido a que en ese día en la Gran Bretaña se expidieron patentes a dos personas para la fabricación de superfosfatos; estos fueron, John Bennet Lawes y James Murray. Lawes alegaba que sintetizó el producto “descomponiendo huesos,

ceniza de hueso, polvo de hueso y otras sustancias fosfóricas, mezclando una cantidad de ácido sulfúrico exactamente suficiente para liberar tanto ácido fosfórico como para mantener en solución el fosfato de cal sin descomponer” (Frear, 1956). Justus von Liebig, fundador de la química agrícola y de la industria de los fertilizantes, tenía prioridad en la publicación sobre el uso de los hueso como abono, ya que; en septiembre de 1840, publicó un informe en el cual además de referirse a los huesos como abono, insistía en la importancia de un pulverizado fino, e indicaba que derramando una cantidad de ácido sulfúrico sobre los huesos, igual a la mitad del peso de la harina de hueso, era un método práctico de pulverizarlos más. Liebig no patentó su idea, Lawes corrigió su investigación y la concretó a la apatita, fosforita y otras sustancias que contenían ácido fosfórico. Lawes reconoció los derechos de Murray y compró su patente. Lawes importó el primer fosfato de Noruega en 1856, pero poco tiempo después desechó el material de Noruega cambiándolo por fosfato de los depósitos del Somme en Francia. (Sauchelli, 1966).

2.5 Superfosfato Simple (SFS)

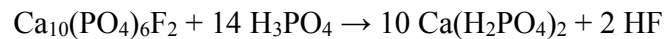
El superfosfato simple (SFS), también denominado superfosfato normal u ordinario, es la fuente más antigua de fósforo para la fabricación de fertilizantes, y contiene entre un 16% y un 22% de P_2O_5 asimilable. La reacción general de la roca fosfórica con el ácido sulfúrico puede representarse de la manera siguiente:



Debido a la sencillez del proceso, el SFS puede producirse en instalaciones pequeñas y económicas. Su fabricación comprende las tres etapas siguientes: (a) mezcla de la fosforita con el ácido; (b) secado de la mezcla, para obtener un producto sólido, en un reactor; y (c) curado, que consiste en apilar el producto y dejar que se complete la reacción de acidulación. (Organización de las Naciones Unidas, 1980).

2.6 Superfosfato Triple (SFT)

El superfosfato triple (SFT) es una excelente fuente de fósforo nutriente, y casi todo su contenido (44% - 48%) de P_2O_5 está en forma hidrosoluble. El SFT se fabrica haciendo reaccionar ácido fosfórico (47%-54% de P_2O_5) con fosforita:



Puede utilizarse ácido fosfórico térmico o de vía húmeda, pero normalmente se opta por este último. La masa resultante de la mezcla de fosforita con ácido fosfórico se solidifica mucho más rápidamente que la obtenida en el caso del SFS, siendo ésta la principal diferencia entre ambos procesos (Organización de las Naciones Unidas, 1980).

2.7 Huesos

Es un material compuesto, formado por tres constituyentes fundamentales: fibras de colágeno (34% en volumen), cristales de un fosfato de calcio (42% en volumen) y agua (24% en volumen). Se trata de un material biológico, organizado jerárquicamente en una arquitectura compleja en la cual se pueden distinguir distintos niveles.

La formación de hueso resulta de un proceso complejo que incluye proliferación de células, maduración a osteoblastos, formación de matriz orgánica y finalmente la mineralización de la matriz caracterizada por depósitos de cristales de hidroxapatita, $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$, la cual es un material cristalino que da dureza y rigidez a los huesos de los vertebrados y a las conchas de los moluscos (Eckert, 1990).

La matriz ósea se transforma rápidamente en una sustancia opaca y dura que contiene fosfatos y carbonatos de calcio. Las células óseas y los espacios en los cuales se encuentran, que se llaman lagunas, son irregulares, de forma estrellada; sus

ramificaciones se introducen en pequeños conductos hasta alcanzar las células vecinas. A diferencia de los cartílagos, los huesos poseen vasos sanguíneos.

La estructura microscópica del hueso es compleja. Muchas zonas (en particular las superficiales) son de hueso compacto. Pero en el interior de los huesos existe a menudo un tipo de hueso que se llama esponjoso. Se piensa que el hueso es inactivo y estático; pero no es así. No solamente es objeto de remodelado continuo, sino que representa una vital reserva de calcio y fósforo (Sherwood, 1973).

2.8 Reseña Histórica. Huesos como Abono

El conocimiento que los huesos aplicados a las tierras de cultivo aumentan su productividad era familiar en la antigüedad. Escritores griegos y romanos así lo hacen constar. Sin embargo, la importancia de este hecho no fue establecida definitivamente hasta el siglo XIX, aun cuando había sido supuesta por Palissy en Francia en el siglo XVI. Palissy escribió en 1563, refiriéndose al uso del estiércol, huesos y otras materias orgánicas para tratar la tierra: “Ustedes admitirán que cuando ponen estiércol en el campo, es para devolver a la tierra algo que le ha sido quitado”.

Una mención muy antigua respecto al uso de huesos para mejorar la tierra apareció en la *Crónica* de Londres, con fecha 2 de Agosto de 1786. Decía en parte como sigue: “Un caballero en Herndon quien tiene importantes cultivos, ha construido un molino movido por el arroyo Brent, para moler huesos y obtener un polvo grueso para abonar la tierra. Según experimentos hechos en algunas partes del reino, la tierra fertilizada con esta clase de abono se ha vuelto sorprendentemente prolifera, y se cree que la calidad enriquecedora no se agotará en menos de 20 años”.

En 1839 se aclara más el estado del conocimiento sobre los fertilizantes y la alimentación de las plantas. En ese año, un folleto editado como anuncio de los molinos de hueso de un molinero llamado Joseph Graham, en Whitechapel, Londres, contenía los siguientes datos y observaciones: “Los que trabajan en investigación

analítica están de acuerdo en que cada sustancia que constituye el alimento de las plantas debe ser primero reducida a un estado de solución antes de que pueda ser absorbida en cualquier forma por sus raíces”, y después Graham que era el autor, citando a Humphrey Davy, famoso químico de esa época decía: “Un abono deberá ser hecho para proporcionar tanta materia soluble como sea posible a las raíces de las plantas, y eso en una forma lenta y gradual, de modo que sea completamente consumida al formar su savia y partes organizadas... Aun cuando el fosfato de cal (como existe en los huesos) es totalmente insoluble en agua, es bien sabido por todos los químicos que esta sal cuando está privada de una parte de la cal que constituye su base, quedando reducida al estado de súper (o ácido) fosfato, se torna soluble en la proporción exacta de la cal extraída”. Graham también daba detalles de algunos experimentos en los que “fosfato de cal puro se preparaba disolviendo algunos huesos en ácido muriático (previamente calcinados hasta volverse blancos), precipitando después el fosfato de cal de la solución por medio de amoníaco”.

Un gran misterio había rodeado al descubrimiento, así como al que originó la idea y método de producir superfosfato, hasta que en 1933 la Asociación Internacional de Fabricantes de Superfosfato (AIFS) comisionó a Max Speter para investigar los archivos y obtener una respuesta definitiva. Speter hizo una investigación minuciosa en Austria, Alemania e Inglaterra. Sus descubrimientos fueron publicados en la revista de la AIFS, Superfosfato, en los números de diciembre de 1933 y Abril, Julio, Agosto, Noviembre y Diciembre de 1934. Con esta investigación se establecieron dos hechos históricos importantes, a saber:

- ✓ Un compuesto fertilizante genuino fue fabricado en Mies, cerca de Pilsen, Checoslovaquia, en 1831, y fue vendido hasta 1843.
- ✓ Gottfried, Escher, director de una escuela protestante en Brunn, publicó en un diario local, *Mitteilunger der Brunner Ackerbaugesellschaft*, una serie de preguntas y respuestas, en las que explicaba por qué los huesos actúan como fertilizantes, por qué eran molidos y cómo obraban con la influencia del sol y del aire. Entre otras cosas mencionaba: “es probable que la harina de hueso

pudiera tener una acción fertilizante más rápida y satisfactoria si se pudiera descomponer en un tiempo más corto que el que toma por los factores antes mencionados. De este modo, un ligero intento para humedecer la harina de hueso antes de su aplicación inmediata en los campos con un ácido barato y no muy fuerte, puede resultar provechoso” (Sauchelli, 1966).

2.9 Apatita.

Es la fuente mineral más importante del fósforo en el suelo. Las apatitas son sólidos cristalinos, generalmente descritos por simetría hexagonal y su fórmula química se expresa comúnmente como $M_{10}^{2+}(XO_4)_6^{3-}Z_2^-$, donde M^{2+} puede ser alguno de los cationes Ca^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Ba^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , entre otros; mientras que el grupo XO_4^{3-} es un anión como PO_4^{3-} , VO_4^{3-} , SO_4^{2-} , CO_4^{2-} , y el anión monovalente Z^- puede ser F^- , OH^- o Cl^- . Estas apatitas pueden adaptarse fácilmente a una gran variedad de sustituciones catiónicas y aniónicas. Además tienen una amplia gama de colores, según los cationes que contenga, variando del amarillo claro, el más común, al verde, azul o violeta.

En la naturaleza existen numerosos minerales del grupo de los fosfatos, pero la mayoría de ellos no tienen ninguna importancia económica. Sin embargo, estos son geológica y técnicamente importantes por ser los principales portadores del ácido fosfórico en el reino mineral, por su importancia como elemento constitutivo de las rocas eruptivas de toda especie y acompañante de los minerales metálicos.

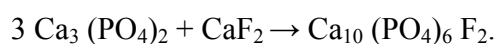
Existen tres tipos de apatita dependiendo del anión presente: fluorapatita, cloroapatita e hidroxiapatita $[Ca_{10}(PO_4)_6(F,Cl,OH)_2]$, respectivamente. Con frecuencia la apatita se encuentra concentrada en depósitos denominados fosforita o roca fosfórica. La fertilidad potencial natural de los suelos respecto al fósforo, depende de la cantidad de apatita que éste posea.

2.1 Diferentes Métodos de Síntesis de las Apatitas.

Se utilizan varias vías para la preparación de las apatitas sintéticas: la precipitación en vía acuosa, la reacción sólido-sólido (vía seca), la reacción en sales fundidas, el procedimiento sol-gel y la vía de los cementos.

Reacciones en Fase Acuosa: Las síntesis en fase acuosa se realizan mediante dos procedimientos diferentes: el método por doble descomposición y el método por neutralización. Estos procedimientos se utilizan actualmente para la producción industrial de apatita (Soto, 2008). El primero consiste en agregar, de manera controlada, una solución de sal de catión Me en una solución de sal del anión XO_4 . Posteriormente, se lava y seca el precipitado. Esta técnica también permite obtener apatitas mixtas (que contienen dos cationes diferentes) con control de la relación Me_1/Me_2 . Los cationes se introducen simultáneamente en el reactor con la relación Me_1/Me_2 deseada. Lo anterior permite evitar la segregación durante la precipitación. Además, deben controlarse el pH, la temperatura de reacción, el tiempo de reacción, la atmósfera de tratamiento y la relación Ca/P de los reactivos para impedir la aparición de otras fases como los ortofosfatos. Con este método se obtienen cantidades apreciables del material de forma económica y fácilmente reproducible. El método por neutralización consiste en neutralizar una solución de hidróxido de calcio agregándole una solución de ácido fosfórico. Esta reacción permite obtener rápidamente grandes cantidades de hidroxiapatita con la utilización de poco equipo. También es posible sintetizar fluorapatitas.

Reacciones en Fase Sólida: La síntesis por reacción sólido-sólido consiste en calentar una mezcla reactiva, que consta de diversas sales de cationes y de aniones, en una relación Me/XO_4 igual a 1.67. Esta mezcla debe ser perfectamente homogénea para permitir una reacción total. Un ejemplo sería la síntesis de fluorapatita fosfocálcica a partir de fosfato tricálcico y de fluoruro de calcio, según la siguiente reacción (Soto, 2008):



Esta reacción se efectúa a 900 °C durante varias horas. En este método es necesario sintetizar primero los reactivos, es muy prolongado, costoso, y se requiere mucha mano de obra.

Reacciones Sol-Gel: El procedimiento sol-gel se basa en la polimerización de precursores organometálicos de tipo alcóxidos $M(OR)_n$. Después de una hidrólisis controlada de este alcóxido en solución, la condensación de los monómeros conduce a puentes oxo y después a un óxido orgánico. La polimerización progresiva de estos precursores forma oligómeros y después polímeros que aumentan así la viscosidad. Estas soluciones poliméricas conducen a geles que permiten elaborar materiales con facilidad (películas densas y transparentes, polvos ultra finos, cerámicas) con múltiples aplicaciones tecnológicas (Soto, 2008). Este método es muy lento y costoso, adicionalmente solo se pueden sintetizar pequeñas cantidades del material.

Reacción Líquido/Sólido - la Vía de los Cementos -: Los cementos fosfocálcicos son cementos hidráulicos minerales que fraguan gracias a reacciones ácido-base entre fosfatos de calcio de tipo ácido y fosfatos de calcio tipo básico para dar una hidroxiapatita fosfocálcica en fase única. Estas reacciones presentan problemas de superficie que afectan la velocidad, los costos, la estequiometría y la pureza de los productos (Soto, 2008).

2.11 Hidroxiapatita (HAp)

La HAp, es el principal constituyente inorgánico de los tejidos óseo y dental. Por este motivo, ella ha sido empleada como biomaterial o como uno de los componentes de biomateriales compuestos destinados a reparaciones o sustituciones óseas. La hidroxiapatita puede obtenerse a partir de huesos humanos o de otra especie animal; por transformación de materiales naturales como los esqueletos minerales de los corales y equinodermos; o puede ser sintetizada artificialmente (Martins, *et al.*, 1992). Pertenece a la familia cristalográfica de las apatitas, compuestas por isomorfos que

poseen una misma estructura hexagonal. Este compuesto, que se puede obtener de forma sintética, es el fosfato de calcio más utilizado como biomaterial. Principalmente la HAp es usada en el sector médico para revestimientos de prótesis y para la elaboración de sustitutos óseos (del tipo cerámicas fosfocálcicas). Su interés reside en su perfecta biocompatibilidad, no toxicidad, estabilidad química, osteoconducción y bioactividad. La HAp es comúnmente utilizada como adsorbente para cromatografía líquida, tiene propiedades termocatalíticas y fotocatalíticas. El carácter iónico de la hidroxiapatita la hace una cerámica dura, refractaria, con punto de fusión mayor de 1500 °C. Otro de los usos que se le da a la HAp es el de catalizador en varias reacciones como deshidratación y descomposición de alcoholes y oxidación de metano. Además es usada como adsorbente para la separación de proteínas y como intercambiador iónico para muchos metales divalentes.

Recientemente se ha reconocido la importancia de la propiedad de intercambio de iones de las apatitas, muestran que la HAp $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ inmoviliza efectivamente el plomo acuoso en presencia de concentraciones elevadas de aniones (NO_3^- , Cl^- , F^- , SO_4^{2-}) o cationes (Al^{3+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , ó Zn^{2+}). La HAp intercambiada con níquel también se ha usado como catalizador en la reacción de reformación de metano vía seca (Soto, 2008).

Se ha empleado la HAp como soporte para diversos ácidos Lewis que son luego utilizados como nuevos catalizadores en reacciones de alquilación Friedel – Crafts de benceno, tolueno y p-xileno con cloruro de bencilo, encontrando que la reacción ocurre selectivamente al compuesto monoalquilado y en corto tiempo; por otra parte, haciendo uso de las propiedades básicas de la HAp, los mismos autores estudiaron el comportamiento del material como soporte sólido en la reacción de Knoevenagel en medio heterogéneo sin solvente. Los resultados de la investigación indicaron que la HAp es un excelente soporte para emplearlo en la condensación de Knoevenagel ya que se obtienen grandes cantidades de producto en pocos minutos, sumado a las consideraciones económicas y ambientales del material, así como a las ventajas de su fácil separación y recuperación de la mezcla de reacción. La HAp también ha sido

utilizada como catalizador en la reacción de adición de Michael, de mercaptanos a derivados de carbono, con grandes producciones en pocos minutos, y como dato importante, la no observación de la formación de los usuales subproductos de adición no deseados tales como adición -1,2, bis-adición y polimerización.

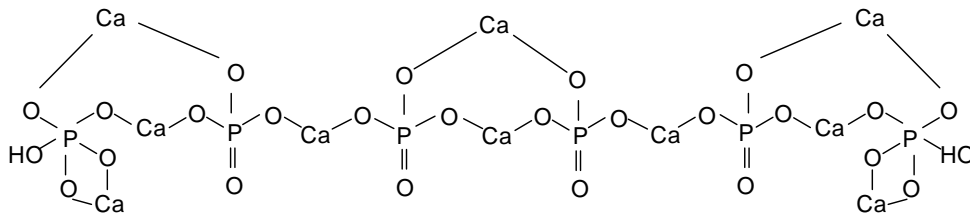


Figura 1. Molécula de Hidroxiapatita.

2.12 Fósforo en el Suelo

El fósforo (P) presente en el suelo, puede clasificarse en tres grandes grupos: P en solución, P lábil (intercambiable) y P no lábil o resistente (no fácilmente intercambiable). Las plantas se nutren directamente del fósforo inorgánico (Pi) en solución y éste se encuentra en equilibrio con la fracción lábil, por lo que ambas fracciones son las que están finalmente disponibles para la nutrición de las plantas. Sin embargo, el fósforo orgánico (Po) contribuye e interactúa con casi todas las fracciones de Pi. El Pi en forma de aniones inorgánicos de ortofosfato es absorbido directamente por las plantas, pero el Po en forma de ésteres de fosfato es absorbido sólo después de ser hidrolizado a Pi (López, 2003).

2.13 Mecanismo de Absorción del Fósforo

El fósforo es absorbido (en forma activa) por las raíces de las plantas como las especies iónicas: H_2PO_4^- y HPO_4^{2-} , ambos iones se encuentran comúnmente presentes en la solución del suelo, dependiendo su abundancia relativa básicamente del pH del medio (López, 2003). Es de hacer notar que en la solución del suelo la concentración

total de fósforo disuelto es extraordinariamente baja; valores por debajo de 1 ppm son comunes de encontrar, lo cual no es sino una consecuencia directa de la capacidad que tienen los suelos de casi todas las regiones del mundo para retener en forma insoluble (adsorbido o precipitado) las formas iónicas del fosfato, se realizó una revisión exhaustiva de este proceso en trabajos previos (López-Hernández, Rodríguez, Siegert, Flores, 1977).

2.14 Suelos Tropicales

Sánchez y Salinas (1981), afirman que la América Tropical está dominada en un 70% por suelos ácidos, infértiles del tipo Oxisol y Ultisol, que se encuentran principalmente en sabanas y bosques. El 30% restante está dominado por suelos con un mayor estatus de bases.

Dado que con frecuencia los suelos tropicales además de ser pobres en nutrientes poseen bajas reservas energéticas de carbono, no parece favorecerse en ellos una actividad microbiana ni una adecuada nutrición mineral para las plantas. Las altas temperaturas durante todo el año en la zona tropical además de la alta evapotranspiración influyen la actividad biológica y fisicoquímica en estos sistemas. La descomposición es aproximadamente cinco veces más rápida en los bosques tropicales que en la zona templada y además, la pérdida de nutrientes por lavado es considerable (Sánchez, Buol, 1975). El fósforo es uno de los principales nutrientes que se perdería por lavado, particularmente las formas inorgánicas H_2PO_4^- y $\text{HPO}_4^{=}$, además de otros elementos de importancia como el macronutriente nitrógeno (principalmente NO_3^-), sales solubles, formas minerales poco estables y bases (Na, K, Ca y Mg).

En los suelos tropicales existe un predominio de fósforo inorgánico del tipo de partículas discretas de fosfatos ligeramente aprovechables y de fosfatos ocluidos muy poco aprovechables, además del fósforo orgánico como los fosfatos de inositol, los

fosfolípidos, los ácidos nucleicos, etc. En muchos casos, los suelos tropicales pueden poseer alto contenido de materia orgánica, por lo cual, son también caracterizados como suelos ácidos, de bajo contenido de fósforo disponible, fijadores del escaso fósforo mineral en formas insolubles y en ocasiones con alto contenido de materia orgánica. En Venezuela, a pesar de existir variabilidad en los suelos, los que predominan son ácidos, muy lavados y pobres en nutrientes. En suelos de este tipo se recomienda el uso de fertilizantes de lenta solubilización, como el fosfato de calcio.

2.15 Problemática de los Suelos Tropicales

En general, se puede afirmar que los suelos tropicales presentan como principal problema la baja disponibilidad del fósforo, por estar presente principalmente en formas no disponibles ó fijados en los coloides del suelo. Cualquier mecanismo que favorezca el incremento del fósforo disponible en el suelo, y su incorporación a la planta, será utilizado al máximo para mejor provecho de estos suelos. Muchos trabajos se han realizado en relación a esta área con la finalidad de proponer un manejo apropiado de los cultivos que se desarrollen en suelos ácidos tropicales. Sin embargo, una aproximación bastante adecuada, desde el punto de vista microbiológico, lo constituye el manejo de los microorganismos del suelo.

El interés en el papel de los microorganismos del suelo se ha centrado en el hecho que muchos de ellos pueden liberar fósforo inorgánico a partir de formas insolubles presentes en el suelo, lo que ha sido especialmente estudiado en el caso de roca fosfórica. Esto ocurre gracias a la capacidad, que muchos de estos microorganismos poseen, de producir ciertos ácidos orgánicos con efecto solubilizador de formas insolubles del fósforo. Estos ácidos, al actuar sobre la fracción insoluble del fósforo en el suelo, pueden incrementar en la solución del suelo la cantidad de fósforo disponible para la planta (Hayman, 1975). Este proceso sería particularmente importante en el caso de los suelos con gran capacidad de fijación de fósforo. Pero el factor limitante del movimiento del fósforo en el suelo es su lenta

difusión, ya que sus iones inorgánicos son poco móviles, y por lo general la raíz los capta más rápidamente de lo que dichos iones pueden desplazarse. Esto provoca la formación de una zona de deficiencia alrededor de la raíz, por lo que la presencia de las micorrizas favorecen el aporte del fósforo a la planta, gracias a los micelios que permiten explorar zonas del suelo mucho más allá de la zona de deficiencia. Si a este efecto se suma el de solubilización de fosfato, que ocurre gracias a los microorganismos del suelo, el funcionamiento de la raíz sería más eficiente para la nutrición del fósforo.

2.16 Ecosistemas de Sabanas

En Venezuela los ecosistemas de sabana ocupan aproximadamente un tercio del territorio nacional y están caracterizados por poseer suelos con bajo contenido de nutrientes, una cobertura vegetal donde predominan las especies herbáceas con la presencia o no de especies leñosas (árboles, arbustos y palmas) y una marcada estacionalidad, (lluvia-sequía) por lo que existe un gran interés en conocer los mecanismos que permiten la adaptación de las especies vegetales a estos ecosistemas (López, 2003).

2.17 Mineralización del Fósforo Orgánico en Suelos de Sabana

El fósforo disponible es muy bajo en los ecosistemas de sabana por lo que algunos autores sostienen que la mineralización del fósforo orgánico constituye un proceso esencial para cubrir la demanda biótica (Hernández, López 1999). En estudios de fraccionamiento del fósforo realizados en sabanas venezolanas Hernández y López (1999) encontraron que solo un 4% del fósforo total del suelo está presente en formas disponibles o como fósforo inorgánico lábil. Al mismo tiempo, el fósforo microbiano puede representar hasta un 6% del fósforo total de estos ecosistemas, lo que indica la importancia de los microorganismos como catalizadores de las fuentes

de fósforo. Por otra parte, se encontró que 24% del fósforo del suelo se encuentra en formas de fósforo orgánico lábil y moderadamente lábil, las cuales son potencialmente disponibles para las plantas. Aunque el fósforo orgánico no puede ser directamente incorporado por la planta, puede hacerse disponible luego de ser mineralizado a formas inorgánicas.

2.18 Micorrizas Arbusculares (MA)

Las micorrizas arbusculares (MA) son asociaciones simbióticas entre las raíces de las plantas y ciertos hongos del suelo pertenecientes a la familia *Glomaceae* y pueden caracterizarse, a grandes rasgos, en ectomicorrizas y endomicorrizas. Las ectomicorrizas forman un manto alrededor de las raíces de las plantas y las hifas del hongo penetran las células de corteza radical. Están asociadas a bosques de zonas templadas y/o en particular a algunas familias que también pueden hallarse en el trópico. En las endomicorrizas cuyo grupo más representativo es el de las MA, el hongo establece una red que se ubica en los espacios inter e intracelulares de la raíz, formando unas estructuras llamadas arbusculos y vesículas. Las hifas del hongo se extienden hacia el exterior sin formar un manto alrededor de las raíces de las plantas, pero explorando un amplio volumen de suelo (Toro, 2003). El principal efecto de las micorrizas consiste en aportar una mayor cantidad de fósforo a la planta, gracias a la capacidad exploratoria de la red de micelio externo a la raíz de alcanzar sitios del suelo que una raíz no micorrizada no alcanzaría, como se puede observar en la Figura 1, la zona de agotamiento de fósforo es mayor cuando la raíz está micorrizada.

Las asociaciones planta-micorriza repercuten positivamente en el crecimiento de las plantas y en una mayor absorción de nutrientes, especialmente fósforo. Las MA son de gran importancia por su conocido papel en la captación de fósforo como elemento escaso y muy poco móvil en el suelo, en las sabanas tropicales, específicamente, al ser el enlace clave entre el suelo y la planta interviniendo en el ciclaje de nutrientes y como agente de agregación de los suelos (Toro, 2003).

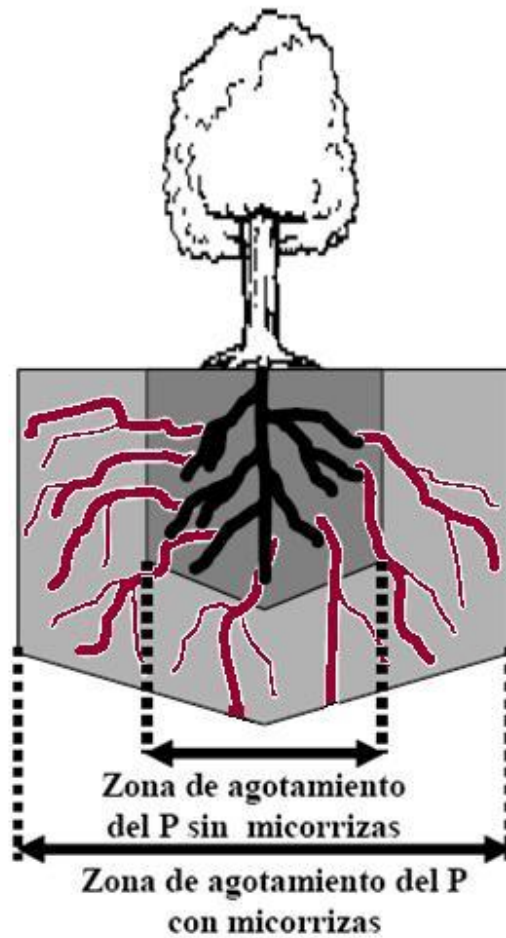


Figura 1. Esquema de una raíz micorrizada indicando su mayor capacidad exploratoria del suelo.

2.19 Biorremediación y Biorrestauración

Biorremediación

La biorremediación de áreas impactadas por derrames de crudo u otros desechos orgánicos consiste en la aplicación del proceso de biodegradación para disminuir o suprimir las fracciones tóxicas, mediante la estimulación de los microorganismos autóctonos presentes en el sitio de la contaminación.

La contaminación del suelo y agua ha venido en aumento como resultado de la explotación, refinación, distribución y almacenamiento de petróleo crudo y sus derivados. Por ejemplo, hasta el año 2004, el volumen de derrames accidentales de petróleo y sus derivados en México fue calculado en 1.5 millones de toneladas por año, afectando suelos, agua y atmósfera (SEMARNAT, 2004).

El uso de procesos biológicos ha sido propuesto en la destoxificación de residuos y remediación de sitios afectados, debido a que han demostrado ser más prácticos y económicamente factibles para el manejo y tratamiento de diferentes tipos de residuos en las actividades de exploración y producción de petróleo. Los métodos de tratamiento biológico dependen de la capacidad de los microorganismos para degradar residuos aceitosos a productos inocuos (dióxido de carbono, agua y biomasa) a través de reacciones bioquímicas (Ferrera, 2006).

Como parte de los esfuerzos que se han realizado para mejorar o acelerar la remediación de suelos, se han aplicado acondicionadores o mejoradores orgánicos (excretas, residuos agroindustriales, de jardín y del procesamiento de alimentos), cuyo objetivo principal es adicionar nutrientes y material de fácil degradación al suelo. Estos materiales además disminuyen la densidad de los suelos, incrementan la porosidad y la difusión de oxígeno, y permiten la formación de agregados estables. Tales cambios en un suelo incrementan la aireación y la disponibilidad de agua, favoreciendo la actividad microbiana aerobia (Ferrera, 2006).

Biorrestauración

Un alto porcentaje de las áreas de explotación del petróleo en el territorio venezolano comprende ecosistemas de sabanas. En éstos, eventuales derrames de crudo pueden destruir la cobertura vegetal y alterar las propiedades fisicoquímicas del suelo. Para recuperar estos suelos y restablecer la cobertura vegetal, se evalúan tratamientos con diferentes fertilizantes y prácticas agroecológicas, esto con la finalidad de actuar como un mejorador orgánico, restaurando el equilibrio ecológico del suelo al favorecer el desarrollo de la cobertura vegetal. Entre estas técnicas que se

aplican para recuperar y restablecer la vegetación en suelos afectados por derrames de crudo se encuentra la biorrestauración vegetal, que es la etapa final de la técnica de biorremediación y consiste en la recuperación de la vegetación en la zona tratada, fase en la que es importante contar con un suelo rico en nutrientes, específicamente fósforo, que facilite el desarrollo exitoso de las diferentes especies vegetales. Esto se puede observar en la Figura 2, en donde se muestra un suelo contaminado antes y después de aplicarle la técnica de biorremediación.



Figura 2. Recuperación de Suelo y Vegetación.

La clave para la restauración de suelos de sabana impactados por crudo está en la bioestimulación de los microorganismos autóctonos para acelerar el proceso de biodegradación de los hidrocarburos, lo cual a su vez permite el desarrollo del banco de semillas propio del hábitat en cuestión. Es importante que una vez destoxificado el suelo, se determine el grado de recuperación ecológica (Infante, 2001). Una ventaja de la biorrestauración vegetal es que se pueden tratar grandes cantidades de terreno a la vez.

Por ser un biotratamiento *in-situ* se aplica en el mismo lugar donde se encuentre el contaminante o desecho, sin necesidad de extraerlo y transportarlo. Con esta modalidad, como en el caso de las fosas (sitio de almacenamiento temporal de

desechos en tierra), se reducen costos al eliminar aquellos que están asociados a la remoción y transporte del contaminante, lo que además evita los riesgos ambientales por el traslado y manipulación del desecho. Esto también puede ser una desventaja, ya que los tratamientos *in-situ* son más lentos que los procesos *ex-situ* y pueden durar varios años.

2.20 Técnicas de Caracterización

Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X o cristalografía de rayos X es una técnica que consiste en hacer pasar un haz de rayos X a través de un cristal de la sustancia sujeta al estudio. El haz se separa en varias direcciones debido a la simetría de la agrupación de átomos y por difracción, da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal según la ley de Bragg. Para aplicar esta técnica se utiliza radiación X, que definida por su banda de frecuencias, está comprendida entre la radiación UV y rayos γ . Este tipo de radiación se produce cuando una partícula de masa pequeña pero con una elevada energía cinética incide en un elemento material. La colisión produce una perturbación en la materia y parte de la energía se transforma en radiación X. Para generar este tipo de radiación se suelen utilizar electrones como partículas para producir el impacto de la materia, ya que son muy eficaces y resultan sencillos de controlar y de generar. (Cullity, 1978).

Ley de Bragg

Permite estudiar las direcciones en las que la difracción de rayos X sobre la superficie de un cristal produce interferencias constructivas, dado que permite predecir los ángulos en que los rayos X son difractados por un material con estructura atómica periódica (materiales cristalinos). Cuando los rayos X alcanzan un átomo interactúan con sus electrones exteriores, estos reemiten la radiación electromagnética incidente en diferentes direcciones, y con pequeños cambios en su

frecuencia. Este fenómeno se conoce como dispersión de Rayleigh. Los rayos X reemitidos desde átomos cercanos interfieren entre sí constructiva o destructivamente. Este es el fenómeno de la difracción. (Cullity, 1978).

En el siguiente diagrama se esquematizan rayos X que inciden sobre un cristal. Los átomos superiores reemiten la radiación tras ser alcanzados por ella. Los puntos en los que la radiación se superpone constructivamente se muestran como la zona de intersección de los anillos. Se puede apreciar que existen ángulos privilegiados en los cuales la interferencia es constructiva, en este caso hacia la derecha, con un ángulo en torno a 45°.

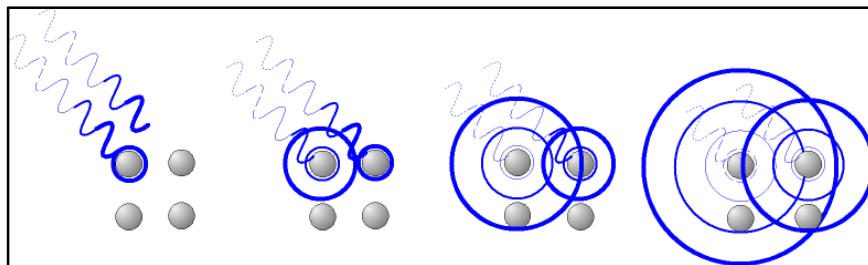


Figura 3. Diagrama ilustrativo de la radiación X incidente sobre los átomos de la muestra.

La interferencia es constructiva cuando la diferencia de fase entre la radiación emitida por diferentes átomos es proporcional a $2d\sin(\theta)$. Esta condición se expresa en la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

Donde:

- n es un número entero,
- λ es la longitud de onda de los rayos X,
- d es la distancia entre los planos de la red cristalina,
- θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

Espectroscopía Infrarroja

Mediante la espectroscopía infrarroja se investiga la estructura de los compuestos químicos que contienen grupos funcionales tales como hidroxilos, carbonilos y otros grupos con frecuencias de vibración y rotación en la zona de los infrarrojos. Los espectros infrarrojos permiten la identificación de compuestos químicos tanto en el quehacer industrial como en los procesos de síntesis. Con este fin se compara el espectro de la sustancia problema con los espectros de sustancias de referencia hasta encontrar uno que coincida con el del compuesto bajo escrutinio. En la investigación de los fenómenos de superficie, mediante la aplicación de la espectroscopía infrarroja, se obtiene información sobre la estructura de la capa de adsorbato que se forma en el proceso de adsorción y las interacciones que se registran entre el adsorbente y el adsorbato (Romo, Criollo, 1989). Esta espectroscopía se fundamenta en la absorción de la radiación infrarroja por las moléculas en vibración. Una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que se dé una transición vibracional de la molécula. Es decir, la molécula comienza a vibrar de una determinada manera gracias a la energía que se le suministra mediante luz infrarroja. Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones; de tensión y de flexión. Las vibraciones de tensión son cambios en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión están originadas por cambios en el ángulo que forman dos enlaces. En principio, cada molécula presenta un espectro infrarrojo característico (huella dactilar), debido a que todas las moléculas (excepto las especies diatómicas homonucleares como O_2 y Br_2) tienen algunas vibraciones que, al activarse, provocan la absorción de una determinada longitud de onda en la zona del espectro electromagnético correspondiente al infrarrojo. De esta forma, analizando cuales son las longitudes de onda que absorbe una sustancia en la zona del infrarrojo, es posible obtener información acerca de las moléculas que componen dicha sustancia. La espectroscopia infrarroja tiene su aplicación más inmediata en el análisis cualitativo: detección de moléculas en el material.

La porción infrarroja del espectro electromagnético se divide en tres regiones; el infrarrojo cercano, medio y lejano, así nombrados por su relación con el espectro visible. El infrarrojo lejano (aproximadamente entre 1300 y 400 cm^{-1}) se encuentra adyacente a la región de microondas, posee una baja energía y puede ser usado en espectroscopia rotacional. El infrarrojo medio (aproximadamente entre 4000 y 1300 cm^{-1}) puede ser usado para estudiar vibraciones fundamentales y la estructura rotacional vibracional, mientras que el infrarrojo cercano (14000 y 4000 cm^{-1}) puede excitar sobretonos o vibraciones armónicas (Rubinson K.A., Rubinson, J.F., 2000).

Método BET para Área Superficial

La teoría de BET es una regla para la absorción física de moléculas de gas en una superficie sólida, que es la base para una técnica importante de análisis para la medición del área superficial específica de un material. En 1938, Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett, y Edward Teller publicaron un artículo sobre de la teoría BET en el “Journal American Chemical Society” (“BET” son las iniciales de los apellidos de cada autor). El concepto de la teoría BET es una extensión de la teoría de Langmuir, que es una teoría para adsorción molecular en monocapa para la adsorción con múltiples capas, con las siguientes hipótesis: (a) las moléculas de gas se adsorben en el sólido en capas infinitesimales; (b) no hay interacción entre cada capa de adsorción; y (c) la teoría de Langmuir puede ser aplicada a cada capa. La ecuación BET resultante queda expresada de la siguiente forma:

$$\frac{1}{v[(P_0/P)-1]} = \frac{c-1}{v_m c} \left(\frac{P}{P_0} \right) + \frac{1}{v_m c} \quad (1)$$

P y P_0 son las presiones de equilibrio y de saturación de los adsorbatos a la temperatura de adsorción, v es la cantidad de gas adsorbido (por ejemplo, en unidades de volumen), v_m es la cantidad de gas adsorbido por la monocapa y c es la constante de BET, la cual se expresa como:

$$c = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \quad (2)$$

E_1 es el calor de adsorción para la primera capa, y E_L es para la segunda y más altas capas y es igual al calor de licuefacción.

La primera ecuación es una isoterma de adsorción y puede ser graficada como una línea recta con $1/v[(P_0/P)-1]$ en el eje de las y , y $\varphi = P/P_0$ en el eje de las x de acuerdo a los resultados experimentales.

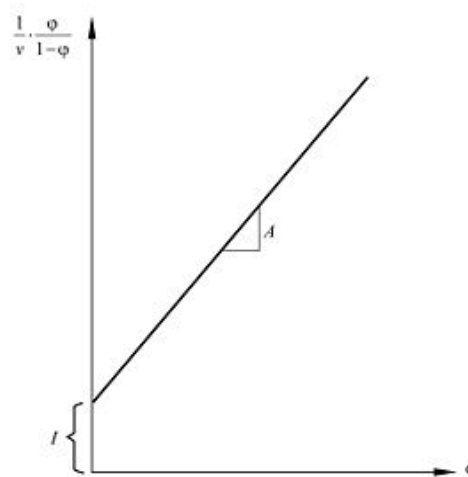


Figura 4. Representación Gráfica BET.

Esta gráfica es llamada la gráfica BET. La relación lineal de esta ecuación se mantiene solo en el rango de $0.05 < P/P_0 < 0.35$. El valor de la pendiente A y la intersección de la línea con el eje y , (I), son usadas para calcular la cantidad de gas adsorbido por la monocapa v_m y la constante BET, c . Las siguientes ecuaciones pueden ser usadas:

$$v_m = \frac{1}{A + I} \quad (3)$$

$$c = 1 + \frac{A}{I} \quad (4)$$

El método BET es ampliamente utilizado en la ciencia de superficie para calcular el área superficial de sólidos por adsorción física de moléculas de gas. El área superficial total S_{total} y el área superficial específica S son evaluadas por las siguientes ecuaciones:

$$S_{BET, total} = \frac{(v_m N s)}{V} \quad (5)$$

$$S_{BET} = \frac{S_{total}}{a} \quad (6)$$

Donde:

N : número de avogrado.

s : adsorción de la sección transversal.

V : volumen molar del gas adsorbente.

a : peso molecular de las especies adsorbidas.

(Brunauer, Emmett, Teller, 1938).

Las mediciones necesarias son llevadas a cabo utilizando una muestra evacuada encerrada en una cámara y enfriada en un baño de nitrógeno líquido al cual se admite la entrada de cantidades conocidas de nitrógeno gaseoso. La medición de la presión de gas y de los cambios de presión permite determinar el punto en el cual se forma la monocapa. Estos datos establecen también el volumen de gas que compone la monocapa, y en consecuencia el número de moléculas. Un cálculo directo da posteriormente el área superficial de la muestra. Un aspecto deseable de esta técnica es que solo incluye mediciones fundamentales de fuerza y longitud (volumen). No hace falta calibración con la ayuda de patrones de referencia.

Microscopia Electrónica de Transmisión

Mediante el microscopio electrónico de transmisión podemos estudiar la ultra estructura de un material orgánico o inorgánico. En el microscopio óptico la luz que emite una fuente se enfoca como un haz de pequeña sección transversal que ilumina la muestra y aumenta la imagen por un sistema de objetivos y lentes oculares que puede ser observada visualmente o fijada sobre una lámina fotográfica. Mediante el uso del microscopio electrónico de transmisión se logra una resolución óptica que es tres órdenes de magnitud más alta que la del microscopio óptico.

Fundamentos:

El haz de electrones se origina de un filamento que actúa como cátodo que emite electrones de un ánodo que los acelera y un cilindro que controla la apertura de paso del haz de electrones.

El poder resolutivo de un microscopio electrónico depende de la longitud de onda del haz de electrones. De acuerdo a la ecuación de Abbé.

$$\delta = \frac{\lambda}{2n \text{ sen } \phi} \quad (7)$$

Donde λ es la longitud de onda de la radiación, ϕ es el ángulo de apertura y n es el índice de refracción. La longitud de onda λ de los electrones se calcula mediante la ecuación de De Broglie:

$$\lambda = \frac{h}{m v} \quad (8)$$

Donde, h es la constante de Planck y m es la masa del electrón que se desplaza con la velocidad v .

La energía cinética está relacionada con el potencial de aceleración E mediante la siguiente expresión:

$$\frac{1}{2} m v^2 = e E \quad (9)$$

Donde e es la carga del electrón y E es el potencial eléctrico expresado en voltios.

Omitiendo efectos relativísticos de la combinación de las ecuaciones (8) y (9), resulta:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2em}} \times \frac{1}{\sqrt{E}} \quad (10)$$

Con el fin de que λ se exprese en unidades angstroms, esta expresión tiene la siguiente forma:

$$\lambda = \frac{12,27}{\sqrt{E}} \text{ \AA}$$

Donde E se expresa en unidades voltios.

El microscopio electrónico opera con potenciales de aceleración sumamente bajos (5-20 KV) o potenciales altos que alcanzan hasta 100 KV.

No obstante de que es fácil obtener un haz de electrones con longitudes de onda ínfimos, el hecho es de que la apertura numérica del microscopio electrónico es baja, razón por la que el poder de resolución teórica es alrededor de 1,8 Å.

2.20 Área Superficial

Una característica estructural de gran importancia científica y tecnológica es el área de superficie que presenta el adsorbente que es factible de ser ocupada por el adsorbato. El área específica de superficie se expresa en m²/gramo. Se distinguen los sólidos porosos y no porosos. Los primeros se caracterizan por poseer una estructura interna de naturaleza capilar que les permite comportarse como sólidos de alta capacidad adsortiva a diferencia de los segundos, que presentan una estructura interior compacta que limita la adsorción exclusivamente a la superficie externa. La medida del área específica de un sólido y el estudio de su estructura porosa se

realizan generalmente mediante la impregnación del sólido con una sustancia líquida o gaseosa que no reaccione con el sólido. La metodología más empleada para cuantificar esta variable sigue el método de Brunauer, Emmett y Teller (BET) según la cual se calcula a partir de la isoterma de adsorción de nitrógeno el área superficial. (Romo, Criollo, 1989).

2.21 Porosidad

Es una propiedad de los sólidos que se relaciona a la superficie interna de los mismos. Se denomina porosidad volumétrica a la relación entre el espacio vacío interno de una partícula sólida y el volumen externo total de la misma. La porosidad determina el grado de difusión de las moléculas tanto de los reactivos como de los productos formados, siendo una reacción más factible en la medida que el diámetro de los poros haga asequible el paso de dichas moléculas. Además, la porosidad determina la forma de adsorción física de los gases y en consecuencia tiene influencia sobre la adsorción química de los mismos. En función del tamaño del diámetro, los poros se clasifican en micro poros cuando $d < 15 \text{ \AA}$ y macroporos cuando $d > 100 \text{ \AA}$. Los poros con diámetros intermedios entre 15 \AA y 100 \AA se denominan mesoporos.

Distribución de los tamaños de los poros: La contribución del área de los poros al área específica total del adsorbente es en muchos casos muy importante debido a que es ahí donde se lleva a cabo un alto porcentaje del proceso adsortivo. Por esto es necesario tener la información si los poros son de un tamaño tal que permitan a las moléculas de adsorbato penetrar en el interior de ellas. Tal información de tipo estructural, se obtiene a través del cálculo de la distribución de diámetros de los poros para un adsorbente dado (Romo, Criollo, 1989).

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1 Metodología Experimental General.

Se recolectaron muestras de huesos de aves y ganado bovino. Luego se procedió a la limpieza de todo material extraño presente en los mismos, así como de excesos de carne, pellejos y tendones. Se realizaron varios experimentos, variando temperaturas y tiempos de calcinación. Las muestras de huesos se calcinaron en una mufla en un rango de temperatura entre 500 °C y 700 °C por un tiempo comprendido entre 2 y 4 horas. Las muestras calcinadas se trituraron y se tamizaron para obtener la fracción de partículas entre 75µm y 90µm. Estos materiales fueron llevados a un proceso de impregnación con un aditivo novedoso en ebullición variando el tiempo entre 1 a 3 horas. Luego de la impregnación, se eliminó el aditivo en exceso mediante filtración al vacío y se secó por medio de una lámpara infrarroja. Una vez secadas las muestras, se procedió a la activación del material en la mufla a una temperatura de 700 °C, durante un tiempo de 3 horas en atmósfera de aire. Se realizó un proceso de lavado de las muestras; para ello se le agregó agua destilada y se sometió a ebullición durante un tiempo de 1 hora. Se repitieron los procesos de filtración y secado (Ver Apéndice C.1). Los distintos sólidos obtenidos fueron sometidos a un proceso de caracterización. La caracterización de los compuestos obtenidos a base de fósforo, se llevó a cabo mediante el empleo de diversos métodos de análisis: (a) Espectroscopía de Infrarrojo de Transformada de Fourier (IRFT) (esto para la detección de grupos funcionales), (b) Difracción de Rayos X (caracterización de fases cristalinas), (c) el Método de BET, (caracterización textural) y (d) Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) (estudio de la morfología de las muestras).

3.2 Procedimiento Experimental para la Síntesis de Materiales a Base de Fósforo.

A continuación se explica el procedimiento experimental general para la síntesis de los materiales a base de fósforo partiendo de desechos óseos de aves y ganado bovino. Este procedimiento se llevó a cabo a diferentes temperaturas de calcinación en un rango comprendido entre 500 °C y 700°C, a diferentes tiempos de calcinación, que se encuentran en un rango de 2 a 4 horas, y a diferentes tiempos de impregnación que van desde 1 a 3 horas. La activación se llevó a cabo a la temperatura de 700 °C y un tiempo de exposición de 3 horas. En todos los experimentos se procedió a evaluar el comportamiento de cada una de las muestras tanto de aves como de ganado bovino, al variar una de las variables mientras las otras variables permanecieron fijas.

El procedimiento experimental general consta de tres etapas, estas son:

1. Preparación Previa de la Materia Prima:

Limpieza: Una vez que se tienen los huesos de aves y ganado bovino, se procedió a la limpieza de cualquier material extraño (sucio, plástico, resto de carne y pellejos en exceso, tendones, entre otros). Luego de la limpieza, se procedió al pesado de las muestras a ser calcinadas.

Calcinación: Los huesos de aves y ganado bovino se colocaron, cada uno, en una cápsula de porcelana, para ser introducidos posteriormente dentro de una mufla durante el tiempo y la temperatura establecidos para cada experimento. (Ver Anexo 7 y 8).

Molienda: En este proceso se tomaron las muestras de cada tipo de hueso calcinado y se pasaron por un molino, hasta obtener un polvo fino. Este procedimiento se llevó a cabo durante un minuto por cada carga contenida en el envase del molino.

Tamizado: El polvo obtenido del proceso de molienda se pasó por un tamiz vibratorio el cual contenía tres bandejas para obtener tres tamaños distintos de partículas. Se obtuvieron: partículas menores a 75 μm , partículas entre 75 y 90 μm y partículas mayores a los 90 μm . El tamaño de las partículas que es más adecuado en nuestro estudio está comprendido entre 75 y 90 μm . Esto se debe a la utilización que se le quiere dar al producto final a base de fósforo, que es ser degradado por los microorganismos del suelo durante el proceso de biorrestauración vegetal. (Ver Anexos 2 y 9).

2. Tratamiento Termoquímico:

Impregnación: Después de tamizar el polvo molido de hueso y obtener las partículas con un tamaño comprendido entre 75 y 90 μm , se procedió a la impregnación del sólido con una solución de un aditivo a base de iones sodio Na^+ , calcio Ca^{+2} y magnesio Mg^{+2} . La mezcla se somete a ebullición durante un tiempo determinado para cada experimento. (Ver Anexo 3).

Filtración al Vacío: El material sólido impregnado de la solución se separo del aditivo por filtración al vacío. (Ver Anexo 4).

Secado: El sólido húmedo resultante de la filtración al vacío se secó por medio de una lámpara infrarroja. (Ver Anexo 5).

Activación: Se procedió a la activación del material por medio de un tratamiento térmico en la mufla a una temperatura y un tiempo fijos a lo largo de todos los experimentos de 700 $^{\circ}\text{C}$ y 3 horas.

3. Lavado del Producto Final:

Lavado: Una vez activada la muestra fue necesario realizar un proceso de lavado. Para ello se le agregó a cada muestra agua destilada y se colocó en ebullición durante un tiempo de 1 hora. Se repitieron los procesos de filtración al

vacío y secado explicados anteriormente. Una vez obtenidos los distintos sólidos secos, fueron sometidos al proceso de caracterización (Ver Anexo 3).

3.3 Procedimiento Experimental para Establecer las Condiciones Óptimas para la Producción de Materiales a Base de Fósforo.

Todos los experimentos realizados tanto para las muestra de los huesos de aves como para las muestras de los huesos de ganado bovino siguieron el procedimiento descrito en el ítem 3.2 explicado anteriormente, para sintetizar los materiales a base de fósforo. Para poder establecer las condiciones apropiadas de producción de estos materiales los experimentos se realizaron variando solo una de las variables (temperatura de calcinación, tiempo de calcinación y tiempo de impregnación), es decir, la que fue objeto de estudio y manteniendo fijas todas las demás variables. De esta manera se escogió la variable óptima por medio de los resultados obtenidos del método de caracterización BET para área superficial, el criterio utilizado fue que la muestra que arrojara mayor área superficial sería la correspondiente a la variable óptima. Este procedimiento experimental se llevó a cabo en tres etapas:

1. Temperatura Óptima de Calcinación.

En la tabla que se muestra a continuación se observan los experimentos realizados con las distintas muestras de los huesos de aves que fueron sometidas al procedimiento descrito en el ítem 3.2 explicado anteriormente, para sintetizar los materiales a base de fósforo.

Tabla 1. Tratamiento para huesos de aves, efecto de la temperatura de calcinación

Muestra	Temperatura de Calcinación	Tiempo de Calcinación	Tiempo de Impregnación	Descripción
F11	500 °C	3 horas	-	Muestra luego de la Preparación Previa
F12	500 °C	3 horas	1 hora	Muestra luego del Tratamiento Termoquímico
F13	500 °C	3 horas	1 hora	Muestra luego del Lavado
F14	600 °C	3 horas	-	Muestra luego de la Preparación Previa
F15	600 °C	3 horas	1 hora	Muestra luego del Tratamiento Termoquímico
F16	600 °C	3 horas	1 hora	Muestra luego del Lavado
F17	700 °C	3 horas	-	Muestra luego de la Preparación Previa
F18	700 °C	3 horas	1 hora	Muestra luego del Tratamiento Termoquímico
F19	700 °C	3 horas	1 hora	Muestra luego del Lavado

Como se puede observar en la tabla anterior, se realizaron experimentos a tres temperaturas diferentes, 500 °C, 600 °C y 700 °C manteniendo fijos el tiempo de calcinación y el tiempo de impregnación. Hay variables que se mantuvieron fijas durante la realización de todos los experimentos, como es el caso de la temperatura y el tiempo de activación que fue 700 °C y 3 horas respectivamente y el tiempo de ebullición en la etapa de lavado que fue de 1 hora. Se procedió a la caracterización de las muestras de los huesos de aves. Con los resultados obtenidos del método de BET se compararon las áreas superficiales de las muestras terminadas, F13, F16 y F19. De esta manera se procedió a comparar los resultados escogiendo la muestra que presentó mayor área superficial, ésta correspondió a la temperatura óptima de calcinación para el caso de los huesos de aves.

A continuación se muestra una tabla con los experimentos realizados a las distintas muestras de los huesos de ganado bovino que fueron sometidas al procedimiento descrito en el ítem 3.2 explicado anteriormente, para sintetizar los materiales a base de fósforo.

Tabla 2. Tratamiento de huesos de ganado bovino, efecto de la temperatura de calcinación.

Muestra	Temperatura de Calcinación	Tiempo de Calcinación	Tiempo de Impregnación	Descripción
F1	600 °C	3 horas	-	Muestra luego de la Preparación Previa
F3	600 °C	3 horas	1 hora	Muestra luego del Tratamiento Termoquímico
F4	600 °C	3 horas	1 hora	Muestra luego del Lavado
F5	500 °C	3 horas	-	Muestra luego de la Preparación Previa
F6	500 °C	3 horas	1 hora	Muestra luego del Tratamiento Termoquímico
F7	500 °C	3 horas	1 hora	Muestra luego del Lavado
F8	700 °C	3 horas	-	Muestra luego de la Preparación Previa
F9	700 °C	3 horas	1 hora	Muestra luego del Tratamiento Termoquímico
F10	700 °C	3 horas	1 hora	Muestra luego del Lavado

Siguiendo el mismo procedimiento anterior, se realizaron experimentos a tres temperaturas diferentes, 600 °C, 500 °C y 700 °C sin variar el tiempo de calcinación y el tiempo de impregnación. Se procedió a la caracterización de las muestras de los huesos de ganado bovino. Se compararon las áreas superficiales de las muestras terminadas, F4, F7 y F10. De esta manera se procedió a comparar los resultados escogiendo la muestra que presentó mayor área superficial, ésta correspondió a la temperatura óptima de calcinación para el caso de los huesos de ganado bovino.

2. Tiempo Óptimo de Calcinación.

Con el resultado obtenido de la mejor temperatura de calcinación para la muestra de huesos de aves se procedió a variar el tiempo de calcinación. A continuación se muestra una tabla con los experimentos realizados a las distintas muestras de los huesos de aves que fueron sometidas al procedimiento descrito en el ítem 3.2 explicado anteriormente, para sintetizar los materiales a base de fósforo.

Tabla 3. Tratamiento de huesos de aves, efecto del tiempo de calcinación.

Muestra	Temperatura de Calcinación	Tiempo de Calcinación	Tiempo de Impregnación	Descripción
F30	Temperatura Óptima	4 horas	-	Muestra luego de la Preparación Previa
F31	Temperatura Óptima	4 horas	1 hora	Muestra luego del Tratamiento Termoquímico
F32	Temperatura Óptima	4 horas	1 hora	Muestra luego del Lavado
F33	Temperatura Óptima	2 horas	-	Muestra luego de la Preparación Previa
F34	Temperatura Óptima	2 horas	1 hora	Muestra luego del Tratamiento Termoquímico
F35	Temperatura Óptima	2 horas	1 hora	Muestra luego del Lavado

La Tabla 3 muestra que se realizaron dos calcinaciones, una durante un tiempo de 4 horas y la otra durante 2 horas, manteniendo fijos la temperatura de calcinación, que correspondió a la temperatura óptima obtenida en el procedimiento anterior y el tiempo de impregnación. Se procedió a la caracterización de las muestras de los huesos de aves, con los resultados obtenidos del método de BET, se compararon las áreas superficiales de las muestras terminadas, F32 (calcinada durante 4 horas), F35 (calcinada durante 2 horas) y la muestra terminada correspondiente a la temperatura óptima de

calcinación la cual fue calcinada durante 3 horas. De esta manera se compararon los resultados escogiendo la muestra que presentó mayor área superficial, ésta correspondió al tiempo óptimo de calcinación para el caso de los huesos de aves.

De la misma forma, se realizaron dos experimentos con muestras de huesos de ganado bovino. Con el resultado obtenido de la mejor temperatura de calcinación para la muestra de huesos de ganado bovino se procedió a variar el tiempo de calcinación. En la tabla que se muestra a continuación se observan las muestras de ganado bovino que fueron sometidas al procedimiento descrito en el ítem **3.2** explicado anteriormente, para sintetizar los materiales a base de fósforo.

Tabla 4. Tratamiento de huesos de ganado bovino, efecto del tiempo de calcinación.

Muestra	Temperatura de Calcinación	Tiempo de Calcinación	Tiempo de Impregnación	Descripción
F20	Temperatura Óptima	4 horas	-	Muestra luego de la Preparación Previa
F21	Temperatura Óptima	4 horas	1 hora	Muestra luego del Tratamiento Termoquímico
F22	Temperatura Óptima	4 horas	1 hora	Muestra luego del Lavado
F23	Temperatura Óptima	2 horas	-	Muestra luego de la Preparación Previa
F24	Temperatura Óptima	2 horas	1 hora	Muestra luego del Tratamiento Termoquímico
F25	Temperatura Óptima	2 horas	1 hora	Muestra luego del Lavado

Con las muestras de huesos de ganado bovino se realizaron dos calcinaciones durante un tiempo de 4 horas y la otra durante 2 horas, manteniendo fijos la temperatura de calcinación, que correspondió a la temperatura óptima obtenida en el procedimiento anterior y el tiempo de impregnación. Al caracterizar las muestras de los huesos de aves y con los resultados obtenidos del método de BET, se compararon las áreas superficiales de las muestras terminadas, F22 (calcinada durante 4 horas), F25 (calcinada durante 2 horas) y la muestra terminada correspondiente a la temperatura óptima

de calcinación la cual fue calcinada durante 3 horas. De esta manera se compararon los resultados escogiendo la muestra que presentó mayor área superficial, ésta correspondió al tiempo óptimo de calcinación para el caso de los huesos de ganado bovino.

3. Tiempo Óptimo de Impregnación.

Se tomó la muestra de huesos de aves luego de la preparación previa que correspondió a los mejores resultados de la temperatura de calcinación y tiempo de calcinación. Esta muestra, que en adelante será denominada “mejor muestra”, fue sometida al tratamiento termoquímico y al proceso de lavado variándose el tiempo de impregnación. A continuación se muestra una tabla con los experimentos realizados a la “mejor muestra” de huesos de aves.

Tabla 5. Tratamiento de huesos de aves, efecto del tiempo de impregnación.

Muestra	Temperatura de Calcinación	Tiempo de Calcinación	Tiempo de Impregnación	Descripción
Mejor Muestra	Temperatura Óptima	Tiempo Óptimo	-	Muestra luego de la Preparación Previa
F36	Temperatura Óptima	Tiempo Óptimo	3 horas	Muestra luego del Tratamiento Termoquímico
F37	Temperatura Óptima	Tiempo Óptimo	3 horas	Muestra luego del Lavado
Mejor Muestra	Temperatura Óptima	Tiempo Óptimo	-	Muestra luego de la Preparación Previa
F38	Temperatura Óptima	Tiempo Óptimo	2 horas	Muestra luego del Tratamiento Termoquímico
F39	Temperatura Óptima	Tiempo Óptimo	2 horas	Muestra luego del Lavado

Como se puede observar en la Tabla 5 se realizaron dos impregnaciones a la mejor muestra, una durante un tiempo de 3 horas y la otra durante 2 horas, manteniendo fijos la temperatura de calcinación, que correspondió a la temperatura óptima, y el tiempo óptimo de calcinación obtenido en el procedimiento anterior. Se compararon las áreas superficiales de las muestras terminadas, F37 (impregnada durante 3 horas), F39 (impregnada durante 2 horas) y la muestra terminada correspondiente a la temperatura y tiempo óptimos de calcinación la cual fue impregnada durante 1 hora. De esta manera se procedió a

comparar los resultados escogiendo la muestra que presentó mayor área superficial, ésta corresponde al tiempo óptimo de impregnación para el caso de los huesos de aves.

En el caso de la muestras de huesos de ganado bovino también se realizaron dos experimentos. Se tomó la muestra de huesos de ganado bovino luego de la preparación previa que presentó los mejores resultados de la temperatura de calcinación y tiempo de calcinación. Esta muestra, que en adelante será denominada “mejor muestra”, fue sometida al tratamiento termoquímico variando el tiempo de impregnación y al proceso de lavado. A continuación se muestra una tabla con los experimentos realizados a la “mejor muestra” de huesos de ganado bovino.

Tabla 6. Tratamiento de huesos de ganado bovino, efecto del tiempo de impregnación.

Muestra	Temperatura de Calcinación	Tiempo de Calcinación	Tiempo de Impregnación	Descripción
Mejor Muestra	Temperatura Óptima	Tiempo Óptimo	-	Muestra luego de la Preparación Previa
F26	Temperatura Óptima	Tiempo Óptimo	3 horas	Muestra luego del Tratamiento Termoquímico
F27	Temperatura Óptima	Tiempo Óptimo	3 horas	Muestra luego del Lavado
Mejor Muestra	Temperatura Óptima	Tiempo Óptimo	-	Muestra luego de la Preparación Previa
F28	Temperatura Óptima	Tiempo Óptimo	2 horas	Muestra luego del Tratamiento Termoquímico
F29	Temperatura Óptima	Tiempo Óptimo	2 horas	Muestra luego del Lavado

En la Tabla 6 se observa que se realizaron dos impregnaciones a la mejor muestra, una durante un tiempo de 3 horas y la otra durante 2 horas, manteniendo fijos la temperatura de calcinación, que correspondió a la temperatura óptima, y el tiempo óptimo de calcinación obtenido en el procedimiento anterior. No se varió ni la temperatura ni el tiempo de activación que fue 700 °C y 3 horas respectivamente y el tiempo de ebullición en la etapa de lavado que fue de 1 hora. Al caracterizar las muestras obtenidas, se compararon las áreas superficiales de las muestras terminadas, F27 (impregnada durante 3 horas), F29

(impregnada durante 2 horas) y la muestra terminada correspondiente a la temperatura y tiempo óptimos de calcinación la cual fue impregnada durante 1 hora. Se procedió a comparar los resultados escogiendo la muestra que presentó mayor área superficial, ésta correspondió al tiempo óptimo de impregnación para el caso de los huesos de ganado bovino.

4. Comparación entre el Aditivo Novedoso y el Agua Destilada.

Con la finalidad de obtener un patrón de referencia que pueda ser comparado con las impregnaciones de las muestras realizadas con el aditivo novedoso se procedió a realizar dos impregnaciones adicionales de las mejores muestras de huesos tanto de aves como de bovino sustituyendo el aditivo por agua destilada, es decir, las muestras luego de la preparación previa que correspondieron a las mejores temperaturas de calcinación y mejores tiempos de calcinación. El objetivo fundamental de este procedimiento fue verificar el efecto que tenía el aditivo novedoso sobre las muestras de los huesos de aves y de ganado bovino. Este efecto se comprobó por medio de la comparación entre las áreas superficiales de las muestras patrón (impregnadas con agua destilada) y las muestras impregnadas con el aditivo novedoso.

3.4 Procedimiento Experimental para la Caracterización de los Nuevos Compuestos de Fósforo.

La caracterización de los nuevos compuestos obtenidos a base de fósforo se llevó a cabo mediante el empleo de diversos métodos de análisis:

(a) Espectroscopía de Infrarrojo de Transformada de Fourier (IRFT), esto para la detección de grupos funcionales. Se le realizó este análisis a las siguientes muestras: F1, F4, F7 y F14.

(b) Difracción de Rayos X, para la caracterización de fases cristalinas. Se le realizó este análisis a las siguientes muestras: F1, F4, F7, F10, F13, F14, F16 y F19

El objetivo fundamental de la caracterización de las muestras (DRX y IRFT) fue comprobar al utilizar dos técnicas de caracterización diferentes, por medio de la comparación con patrones, que efectivamente sintetizamos hidroxiapatita. Además se procedió a la comparación de los DRX y IRFT correspondientes a las muestras de huesos de aves con los DRX y IRFT obtenidos de las muestras de huesos de ganado bovino.

(c) Método de BET, para la caracterización textural. Se le realizó este análisis a las siguientes muestras: F1, F4, F5, F7, F8, F10, F11, F13, F14, F16, F17, F19, F20, F22, F23, F24, F25, F27, F29, F30, F32, F33, F34, F35, F37, F39, F40 y F41.

A partir de los resultados obtenidos por el método BET para el área superficial de cada una de las muestras al variar tiempo y temperatura, se escogieron las muestras que arrojaron mayor área superficial y esas correspondieron a la mejor temperatura de calcinación, al mejor tiempo de calcinación y al mejor tiempo de impregnación.

(d) Microscopía Electrónica de Transmisión (MET). Se le realizó este análisis a la mejor muestra de huesos de aves, es decir, la que dio temperatura y tiempo de calcinación óptimos y mejor tiempo de impregnación. La finalidad de realizar la MET a la muestra fue poder observar su estructura interna y la red de poros.

3.5 Procedimiento Experimental para Comparar a nivel Físico-Químico los Compuestos de Fósforo Obtenidos a partir del Tratamiento Termoquímico de los Huesos de Aves y los Huesos de Ganado Bovino.

Se compararon los DRX y los IRFT de las muestras de los huesos de aves con las muestras de los huesos de ganado bovino.

Se hicieron comparaciones visuales producto de la observación de algunas de las muestras de los huesos de aves y de ganado bovino obtenidas en el laboratorio.

3.6 Procedimiento Experimental para Desarrollar el Diagrama de Flujo de Proceso (DFP), de una Planta Piloto para la Producción de Materiales a Base de Fósforo.

Se fijó la capacidad de la planta piloto en 20 Kg por día, esto se basó en los cálculos obtenidos a partir de la data de los experimentos realizados. Además por tratarse de una planta piloto, su capacidad se ve limitada. Se escogió que fuera un proceso por cargas, esto debido a que se depende de la disponibilidad de la materia prima (desechos óseos de animales). Por otro lado, varios de los equipos son utilizados en distintas etapas del proceso, por ello es importante contar con cierta flexibilidad y un proceso por cargas es lo más conveniente.

3.7 Materiales y Equipos Utilizados.

Los materiales y equipos que se utilizaron en la síntesis y caracterización de los materiales a base de fósforo se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 7. Materiales y equipos utilizados en el trabajo de investigación.

Materiales	Equipos
Residuos Óseos de Aves y Ganado Bovino.	Balanza Analítica.
Cápsulas de Porcelana.	Mufla marca Vulcan.
Perlas de ebullición.	Molino.
Aditivo Novedoso para impregnación.	Equipo de Vibración para Tamices.
Termómetro.	Juego de Tamices.
Embudo Büchner.	Equipo de Reflujo, que consta de: <ul style="list-style-type: none"> • Un condensador. • Un balón. • Una manta eléctrica.
Kitasato.	Bomba de Vacío.
Crisoles de Porcelana.	Lámpara Infrarroja.
Agua Destilada.	Equipo de Adsorción de Nitrógeno ó Sortómetro marca Micrometrics, modelo Flowsorb II 2300.

Nitrógeno Líquido.	Microscopio Electrónico de Transmisión, marca Philips, modelo CM-10. Microtomía de resina con cuchilla de diamante.
Nitrógeno Gaseoso.	Espectrómetro IRFT, marca Thermo, modelo Nicolet 380
Helio Gaseoso.	
Jeringa para Gases.	
Dewars para Nitrógeno Líquido.	

CAPÍTULO IV
ANÁLISIS DE RESULTADOS

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos durante el desarrollo de los experimentos, así como el análisis físico-químico correspondiente de los mismos. Los resultados obtenidos se reportan en forma de tablas, figuras y gráficos. Se presentan los Difractogramas de Rayos X, los Espectros de Absorción Infrarroja y los resultados del Área Superficial de las distintas muestras de los huesos de aves y de ganado bovino tratadas termoquímicamente con aditivo novedoso.

Antes de presentar los resultados de la síntesis y caracterización de los nuevos materiales a base de fósforo, se muestra una tabla resumen del número de muestras realizadas en el laboratorio, así como las condiciones de producción de las mismas. En los resultados analizados posteriormente se hará referencia a dichas muestras con su nombre resumido. Esta tabla servirá de guía para entender a cual muestra se está haciendo referencia.

Tabla 8. Nombre resumido y descripción de las muestras de los huesos de aves y ganado bovino luego del tratamiento termoquímico.

Nombre Resumido de la Muestra	Descripción de la Muestra
F1	Huesos de Ganado Bovino calcinados a 600 °C durante 3 horas.
F3	Huesos de Ganado Bovino calcinados a 600 °C durante 3 horas e impregnados durante 1 hora con el aditivo novedoso. Activado a 700 °C durante 3 horas.
F4	Huesos de Ganado Bovino calcinados a 600 °C durante 3 horas e impregnados durante 1 hora con el aditivo novedoso. Activado a 700 °C durante 3 horas. Lavado.
F5	Huesos de Ganado Bovino calcinados a 500 °C durante 3 horas.
F6	Huesos de Ganado Bovino calcinados a 500 °C durante 3 horas e impregnados durante 1 hora con el aditivo novedoso. Activado a 700 °C durante 3 horas.
F7	Huesos de Ganado Bovino calcinados a 500 °C durante 3 horas e impregnados durante 1 hora con el aditivo novedoso. Activado a 700 °C durante 3 horas. Lavado.
F8	Huesos de Ganado Bovino calcinados a 700 °C durante 3 horas.
F9	Huesos de Ganado Bovino calcinados a 700 °C durante 3 horas e impregnados durante 1 hora con el aditivo novedoso. Activado a 700 °C durante 3 horas.
F10	Huesos de Ganado Bovino calcinados a 700 °C durante 3 horas e impregnados durante 1 hora con el aditivo novedoso. Activado a 700 °C durante 3 horas. Lavado.
F11	Huesos de Aves calcinados a 500 °C durante 3 horas.
F12	Huesos de Aves calcinados a 500 °C durante 3 horas e impregnados durante 1 hora con el aditivo novedoso. Activado a 700 °C durante 3 horas.
F13	Huesos de Aves calcinados a 500 °C durante 3 horas e impregnados durante 1 hora con el aditivo novedoso. Activado a 700 °C durante 3 horas. Lavado.

F14	Huesos de Aves calcinados a 600 °C durante 3 horas.
F15	Huesos de Aves calcinados a 600 °C durante 3 horas e impregnados durante 1 hora con el aditivo novedoso. Activado a 700 °C durante 3 horas.
F16	Huesos de Aves calcinados a 600 °C durante 3 horas e impregnados durante 1 hora con el aditivo novedoso. Activado a 700 °C durante 3 horas. Lavado.
F17	Huesos de Aves calcinados a 700 °C durante 3 horas.
F18	Huesos de Aves calcinados a 700 °C durante 3 horas e impregnados durante 1 hora con el aditivo novedoso. Activado a 700 °C durante 3 horas.
F19	Huesos de Aves calcinados a 700 °C durante 3 horas e impregnados durante 1 hora con el aditivo novedoso. Activado a 700 °C durante 3 horas. Lavado.
F20	Huesos de Ganado Bovino calcinados a 500 °C durante 4 horas.
F21	Huesos de Ganado Bovino calcinados a 500 °C durante 4 horas e impregnados durante 1 hora con el aditivo novedoso. Activado a 700 °C durante 3 horas.
F22	Huesos de Ganado Bovino calcinados a 500 °C durante 4 horas e impregnados durante 1 hora con el aditivo novedoso. Activado a 700 °C durante 3 horas. Lavado.
F23	Huesos de Ganado Bovino calcinados a 500 °C durante 2 horas.
F24	Huesos de Ganado Bovino calcinados a 500 °C durante 2 horas e impregnados durante 1 hora con el aditivo novedoso. Activado a 700 °C durante 3 horas.
F25	Huesos de Ganado Bovino calcinados a 500 °C durante 2 horas e impregnados durante 1 hora con el aditivo novedoso. Activado a 700 °C durante 3 horas. Lavado.
F26	Huesos de Ganado Bovino calcinados a 500 °C durante 2 horas e impregnados durante 3 horas con el aditivo novedoso. Activado a 700 °C durante 3 horas.
F27	Huesos de Ganado Bovino calcinados a 500 °C durante 2 horas e impregnados durante 3 horas con el aditivo novedoso. Activado a 700 °C durante 3 horas. Lavado.

F28	Huesos de Ganado Bovino calcinados a 500 °C durante 2 horas e impregnado durante 2 horas con el aditivo novedoso. Activado a 700 °C durante 3 horas.
F29	Huesos de Ganado Bovino calcinados a 500 °C durante 2 horas e impregnado durante 2 horas con el aditivo novedoso. Activado a 700 °C durante 3 horas. Lavado.
F30	Huesos de Aves calcinados a 700 °C durante 4 horas.
F31	Huesos de Aves calcinados a 700 °C durante 4 horas e impregnado durante 1 hora con el aditivo novedoso. Activado a 700 °C durante 3 horas.
F32	Huesos de Aves calcinados a 700 °C durante 4 horas e impregnado durante 1 hora con el aditivo novedoso. Activado a 700 °C durante 3 horas. Lavado.
F33	Huesos de Aves calcinados a 700 °C durante 2 horas.
F34	Huesos de Aves calcinados a 700 °C durante 2 horas e impregnado durante 1 hora con el aditivo novedoso. Activado a 700 °C durante 3 horas.
F35	Huesos de Aves calcinados a 700 °C durante 2 horas e impregnado durante 1 hora con el aditivo novedoso. Activado a 700 °C durante 3 horas. Lavado.
F36	Huesos de Aves calcinados a 700 °C durante 2 horas e impregnado durante 3 horas con el aditivo novedoso. Activado a 700 °C durante 3 horas.
F37	Huesos de Aves calcinados a 700 °C durante 2 horas e impregnado durante 3 horas con el aditivo novedoso. Activado a 700 °C durante 3 horas. Lavado.
F38	Huesos de Aves calcinados a 700 °C durante 2 horas e impregnado durante 2 horas con el aditivo novedoso. Activado a 700 °C durante 3 horas.
F39	Huesos de Aves calcinados a 700 °C durante 2 horas e impregnado durante 2 horas con el aditivo novedoso. Activado a 700 °C durante 3 horas. Lavado.
Patrón Ganado Bovino	Huesos de Ganado Bovino calcinados a 500 °C durante 2 horas e impregnado con agua destilada durante 1 hora. Activado a 700 °C durante 3 horas. MUESTRA CONTROL.
Patrón Aves	Huesos de Aves calcinados a 700 °C durante 2 horas e impregnado con agua destilada durante 1 hora. Activado a 700 °C durante 3 horas. MUESTRA CONTROL

4.1 Síntesis y Caracterización de Nuevos Materiales a Base de Fósforo.

Análisis de Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier (IRFT):

A continuación se muestran los resultados de los espectros de IRFT de las distintas muestras tratadas termoquímicamente con aditivo novedoso (F1, F4, F7 y F14).

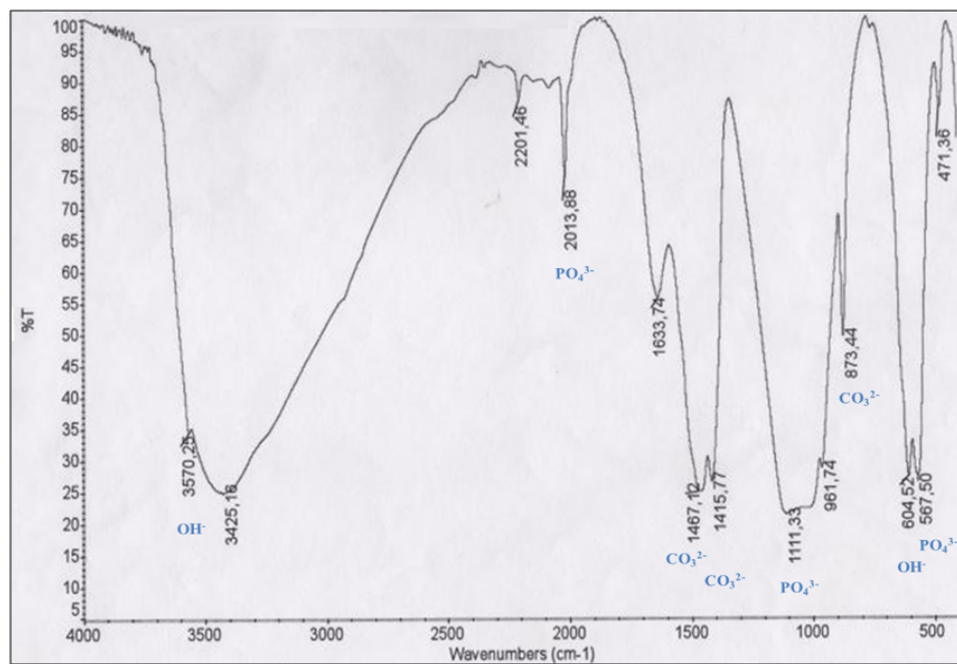


Figura 6. Espectro de IRFT de huesos de ganado bovino calcinados a 600 °C durante 3 horas (Muestra F1).

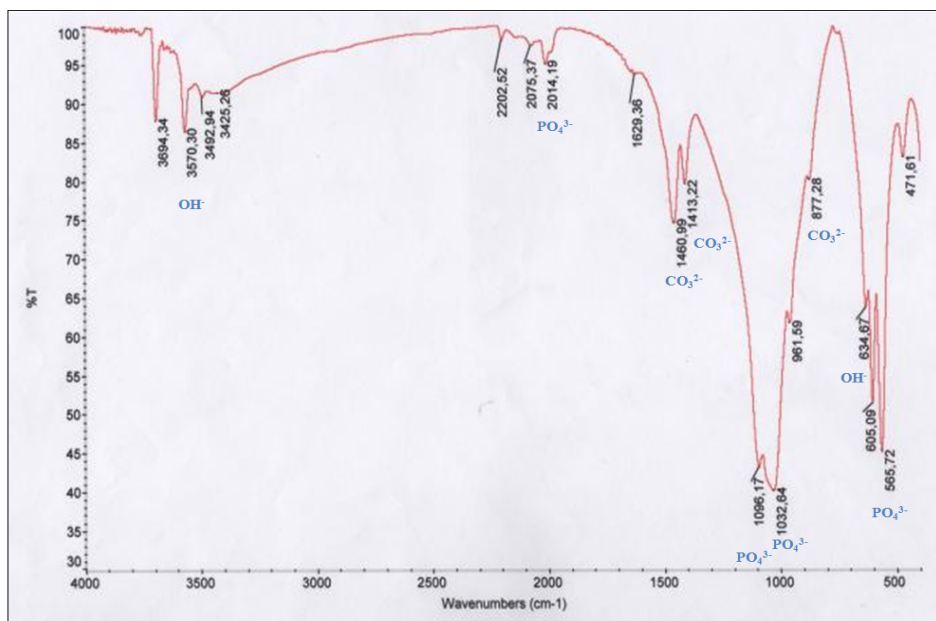


Figura 7. Espectro de IRFT de huesos de ganado bovino calcinados a 600 °C durante 3 horas e impregnados durante 1 hora con el aditivo novedoso. Activado a 700 °C durante 3 horas. Lavado. (Muestra F4).

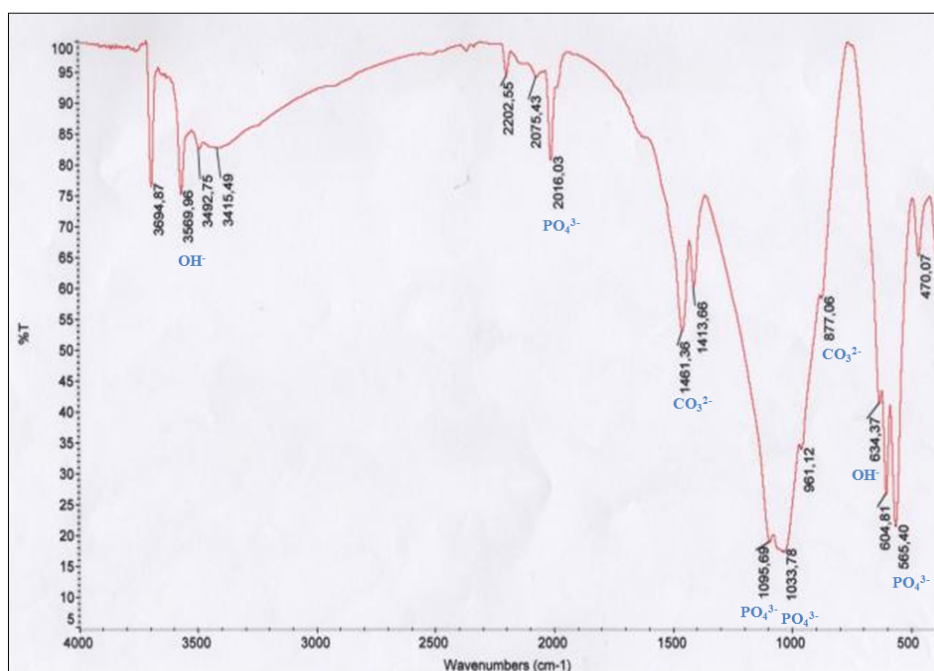


Figura 8. Espectro de IRFT de huesos de ganado bovino calcinados a 500 °C durante 3 horas e impregnados durante 1 hora con el aditivo novedoso. Activado a 700 °C durante 3 horas. Lavado. (Muestra F7).

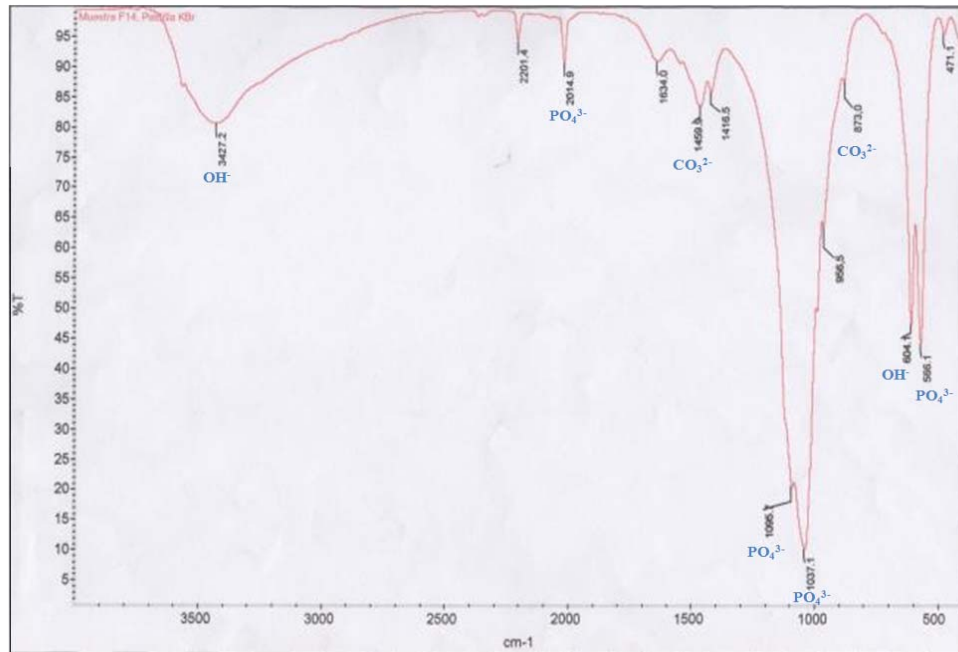


Figura 9. Espectro de IRFT de huesos de aves calcinados a 600 °C durante 3 horas (Muestra F14).

En la Tabla 9 se muestran las frecuencias de las bandas de IRFT observadas en las muestras: F1, F4, F7, F14 comparadas con las frecuencias de las bandas de IRFT del patrón de hidroxiapatita. (Herliansyah, Pujianto, Shukor, Ide-Ektessabi, Wildan, Tontowi, 2006). Así mismo se indican los grupos funcionales a los cuales corresponden dichas frecuencias.

Tabla 9. Tabla Comparativa entre las frecuencias de IRFT de las Muestras Tratadas y el Patrón.

Grupos	Frecuencias de Absorción IRFT (cm ⁻¹)				
	Patrón	F1	F4	F7	F14
OH ⁻	3570	3570	3570	3569	3427
OH ⁻	630	604	634	634	604
v ₂ CO ₃ ²⁻	1350 y 1450	1415 y 1467	1460 y 1413	1461 y 1413	1459 y 1416
v ₃ CO ₃ ²⁻	875	873	877	877	873
PO ₄ ³⁻	1800 y 2000	2013	2014	2016	2014
PO ₄ ³⁻	1000 y 1100	1111 y 961	1032 y 1096	1033 y 1095	1037 y 1095
PO ₄ ³⁻	500 y 600	567	565	565	566

v₂ Frecuencia de Estiramiento Paralelo.

v₃ Frecuencia de Estiramiento Perpendicular.

Al comparar los resultados de los Espectros de Infrarrojo de Transformada de Fourier de las muestras F1, F4, F7 y F14 con el patrón de hidroxiapatita (Herliansyah, *et al.*, 2006) se observa que las muestras estudiadas presentaron bandas características de la hidroxiapatita.

Se observa la presencia de grupos OH⁻, grupos PO₄³⁻, y grupos CO₃²⁻. Los picos alrededor de 3570 cm⁻¹ y 630 cm⁻¹ corresponden a grupos OH⁻ que se encuentran presentes en la hidroxiapatita, los picos entre 1450 cm⁻¹ y 1350 cm⁻¹ podrían ser la frecuencia de estiramiento paralelo (v₂) del ión CO₃²⁻, así como la frecuencia de estiramiento perpendicular (v₃) del ión CO₃²⁻ alrededor 875 cm⁻¹ (Gallignani, Valero,

Brunetto *et al.*, 2005). Los picos observados a 1800 cm^{-1} y 2000 cm^{-1} ; 1000 cm^{-1} y 1100 cm^{-1} ; 500 cm^{-1} y 600 cm^{-1} pueden ser asignados a la presencia de los grupos fosfatos PO_4^{3-} en la hidroxiapatita.

Si se compara el espectro de IRFT de la muestra calcinada F1 (Figura 6) y el espectro de IRFT de las muestras terminadas luego del tratamiento termoquímico con aditivo noveodoso F4 (Figura 7) se observa la disminución significativa de las bandas de humedad después del tratamiento termoquímico así como de las bandas de carbonato a 1461 cm^{-1} y 1413 cm^{-1} . En la Figura 7 se presenta el espectro de IRFT de la muestra F4 calcinada a $600\text{ }^\circ\text{C}$, que al compararlo con el espectro de IRFT de la muestra F7 calcinada a $500\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 8), se observa una disminución de las bandas de carbonato a 1461 cm^{-1} y 1413 cm^{-1} a medida que se aumentó la temperatura de calcinación de las muestras.

Análisis de Difracción de Rayos X (DRX):

La Figura 10 muestra el difractograma de rayos x de la muestra F1.

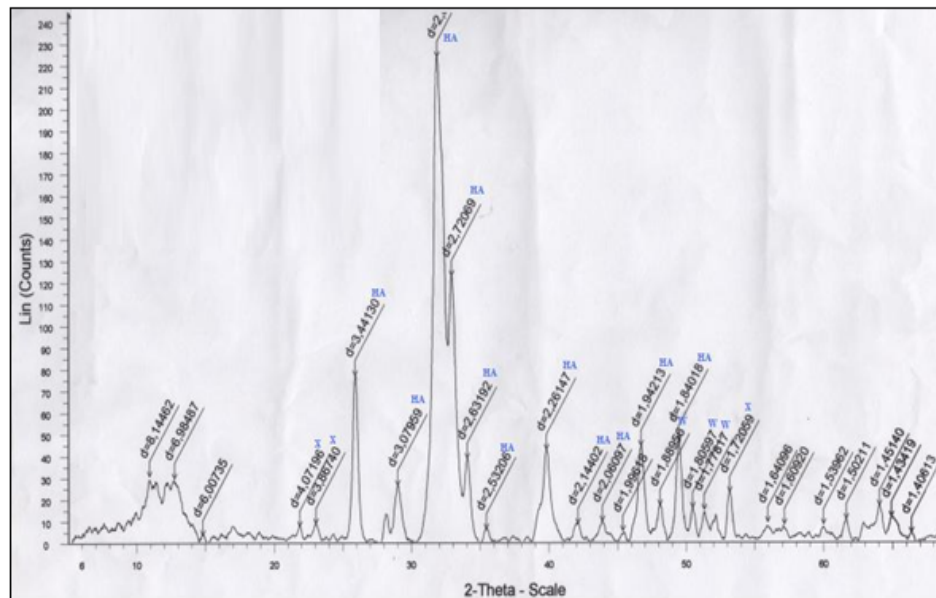


Figura 10. DRX de huesos de ganado bovino calcinados a 600 °C durante 3 horas (Muestra F1).

En la siguiente tabla se comparan las fases cristalinas de las tarjetas de la base de datos de JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) correspondientes a los patrones de hidroxiapatita JCPDS #09-0432 y de whitlockita JCPDS #09-0169 con la muestra calcinada F1.

Tabla 10. Tabla Comparativa entre los patrones de hidroxiapatita y whitlockita y la muestra calcinada F1.

Muestra	d (Å)				
Patrón Hidroxiapatita JCPDS #09-0432	3,44	2,81	2,72	2,26	1,94
F1	3,44	2,80	2,72	2,26	1,94
Muestra	d (Å)				
Patrón Whitlockita JCPDS #09-0169	1,89	1,81	1,77		
F1	1,88	1,80	1,77		

Las reflexiones observadas en el DRX coinciden con las registradas en los patrones de hidroxiapatita JCPDS #09-0432 y de la whitlockita JCPDS #09-0169. En el DRX de F1 (Figura 10) se observa que las reflexiones de mayor intensidad son representativas de la hidroxiapatita. Las reflexiones de menor intensidad concuerdan con el patrón de la whitlockita. Existen reflexiones de baja intensidad que no concuerdan con ninguno de los patrones antes descritos en la fase cristalina. Se aprecia que la mayoría de las reflexiones no están bien definidas, poseen bases anchas lo que es indicativo de que la fase cristalina no está definida totalmente y que existe la presencia de grupos amorfos en la muestra.

En la Tabla 10 de fases cristalinas de compuestos de fósforo se especifica que las reflexiones observadas a 3,44 Å, 2,80 Å, 2,72 Å, 2,26 Å y 1,94 Å, son características de la estructura de la hidroxiapatita, mientras que las reflexiones a 1,88 Å, 1,80 Å, 1,77 Å corresponden a la estructura de la whitlockita.

Los difractogramas de rayos X que se muestran a continuación corresponden a las muestras terminadas luego del tratamiento termoquímico con aditivo novedoso F4, F7 y F10.

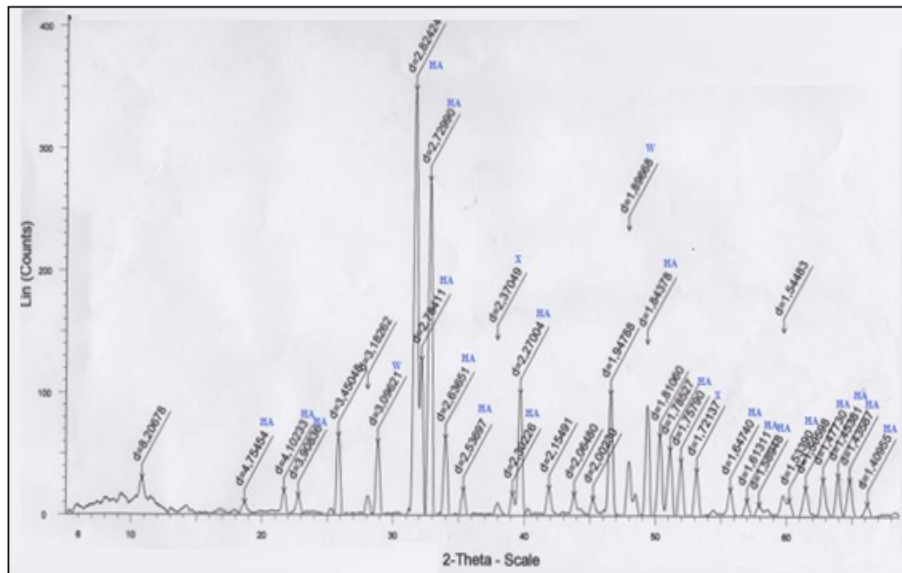


Figura 11. DRX de huesos de ganado bovino calcinados a 600 °C durante 3 horas e impregnados durante 1 hora con el aditivo novedoso. Activado a 700 °C durante 3 horas. Lavado (Muestra F4).

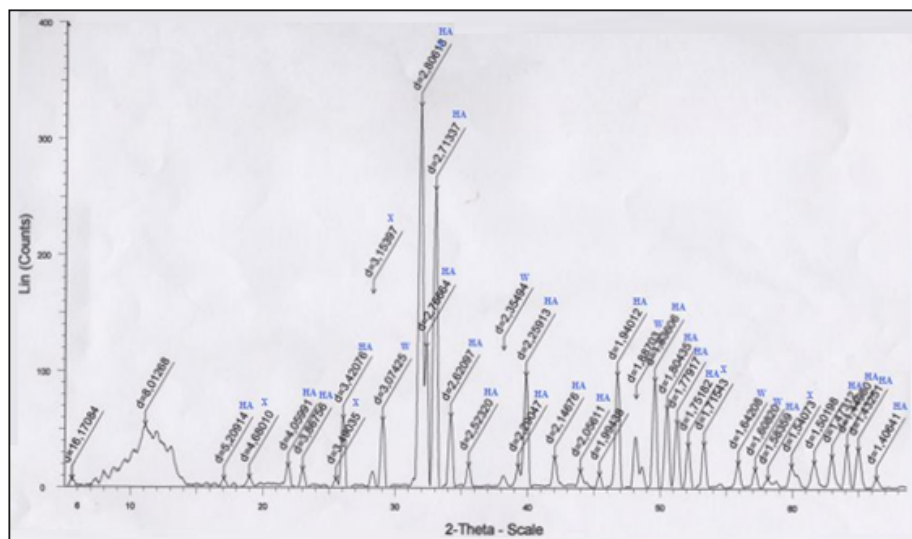


Figura 12. DRX de huesos de ganado bovino calcinados a 500 °C durante 3 horas e impregnado durante 1 hora con aditivo novedoso. Activado a 700 °C durante 3 horas. Lavado. (Muestra F7).

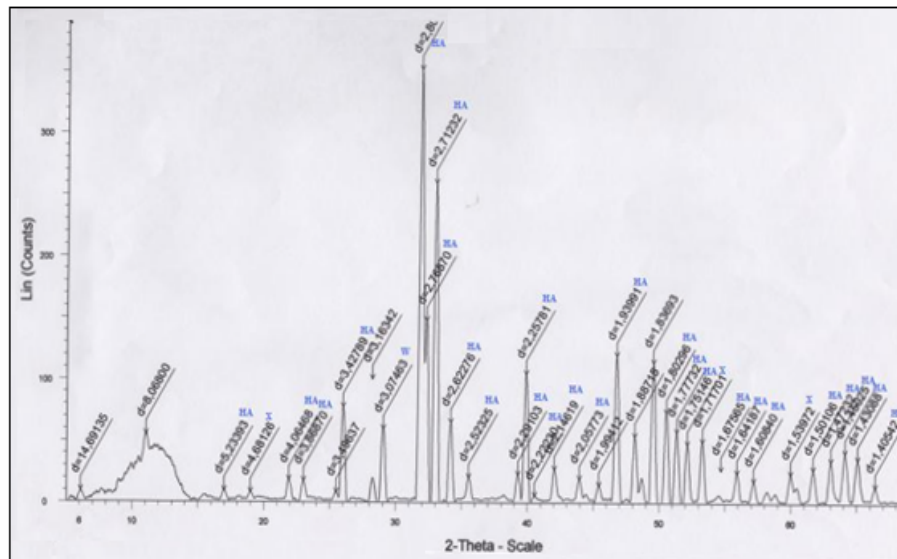


Figura 13. DRX de huesos de ganado bovino calcinados a 700 °C durante 3 horas e impregnados durante 1 hora con el aditivo novedoso. Activado a 700 °C durante 3 horas. Lavado. (Muestra F10).

La Tabla 11 presenta una comparación de las fases cristalinas de las tarjetas de la base de datos de JCPDS correspondientes a los patrones de hidroxiapatita JCPDS #09-0432 y whitlockita JCPDS #09-0169 con las muestras terminadas luego del tratamiento termoquímico con aditivo novedoso F4, F7 y F10.

Tabla 11. Tabla Comparativa entre los patrones de hidroxiapatita y whitlockita y las muestras terminadas F4, F7 y F10.

Muestra	d (Å)				
Patrón Hidroxiapatita JCPDS #09-0432	2,81	2,77	2,72	1,94	1,84
F4	2,82	2,78	2,72	1,94	1,84
F7	2,80	2,76	2,71	1,94	1,83
F10	2,80	2,76	2,71	1,93	1,83
Muestra	d (Å)				
Patrón Whitlockita JCPDS #09-0169	3,01	2,37	1,89	1,63	1,60
F4	3,09	-	1,89	-	-
F7	3,07	2,35	1,88	1,64	1,60
F10	3,07	-	1,88-	-	-

Los análisis de Rayos X indicaron que en todos los sólidos de fósforo producidos están presentes compuestos de hidroxiapatita. Las reflexiones que se observan en las Figuras 11, 12 y 13 coinciden en su mayoría con las registradas en el patrón de hidroxiapatita JCPDS #09-0432, lo que indica que la fase cristalina está compuesta por hidroxiapatita. Estas reflexiones están bien definidas para la escala representada (hasta 400 conteos). En los DRX de las muestras F4, F7 y F10, aparecen unas pocas reflexiones de menor intensidad que representan a la whitlockita en la fase cristalina. Existen reflexiones de baja intensidad que no concuerdan con ninguno de los patrones antes descritos en la fase cristalina. Al comparar entre sí los tres DRX de las muestras terminadas F4, F7 y F10, se puede observar que son muy similares, las tres

reflexiones principales poseen el mismo patrón de solapamiento y las intensidades de las señales son casi idénticas.

En la Tabla 11 de fases cristalinas de compuestos de fósforo se especifican cuales de las reflexiones observadas en los DRX de las distintas muestras (F4, F7, F10) corresponden a la hidroxiapatita y cuales a la whitlockita.

En la Figura 14 se muestra el difractograma de rayos X de la muestra F14.

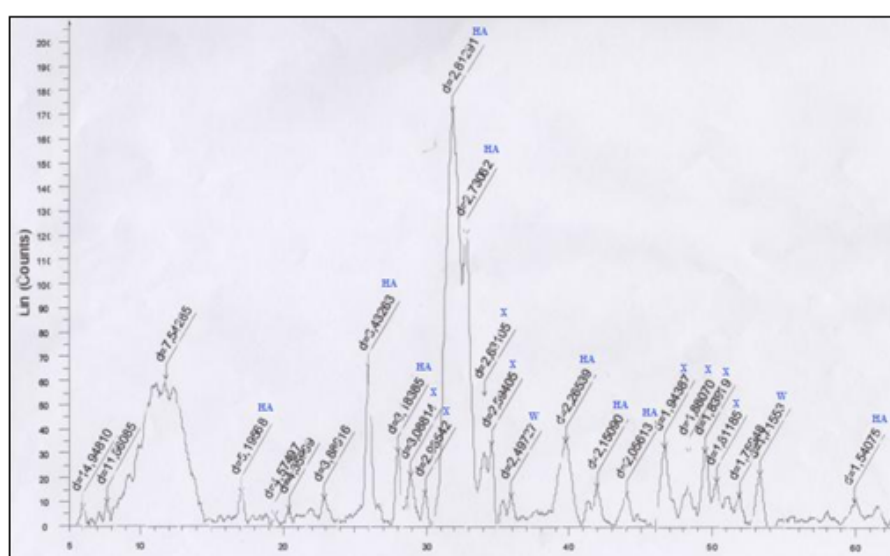


Figura 14. DRX de huesos de aves calcinados a 600 °C durante 3 horas (Muestra F14).

En la Tabla 12 se muestra la comparación entre las fases cristalinas de las tarjetas de la base de datos de JCPDS del patrón de la hidroxiapatita JCPDS #09-0432 y la whitlockita JCPDS #09-0169 con la muestra calcinada F14.

Tabla 12. Tabla Comparativa entre los patrones de hidroxiapatita y whitlockita y la muestra F14.

Muestra	d (Å)		
Patrón Hidroxiapatita JCDPS #09-0432	2,81	2,72	3,44
F14	2,81	2,73	3,43
Muestra	d (Å)		
Patrón Whitlockita JCPDS #09-0169	2,49	2,06	1,71
F14	2,49	2,05	1,71

Las reflexiones observadas en el DRX coinciden con las registradas en los patrones de hidroxiapatita JCPDS #09-0432 y de la whitlockita JCPDS #09-0169. El DRX de la muestra F14 (Figura 14) presenta algunas reflexiones que son representativas de la hidroxiapatita, las que poseen mayor intensidad. Se observan otras reflexiones de menor intensidad que concuerdan con el patrón de la whitlockita. Por otra parte, se observan reflexiones de baja intensidad que no concuerdan con ninguno de los dos patrones antes mencionados en la fase cristalina. La mayoría de las reflexiones no están bien definidas, poseen bases anchas lo que es indicativo que la fase cristalina no está definida totalmente y que existe la presencia de grupos amorfos en la muestra.

En la Tabla 12 de fases cristalinas de compuestos de fósforo se especifica que las reflexiones observadas a 2,81 Å, 2,73 Å y 3,43 Å son características de la hidroxiapatita, mientras que las reflexiones a 2,49 Å, 2,05 Å y 1,71 Å corresponden a la whitlockita.

A continuación se muestran los DRX que corresponden a las muestras terminadas luego del tratamiento termoquímico con aditivo novedoso F13, F16 y F19.

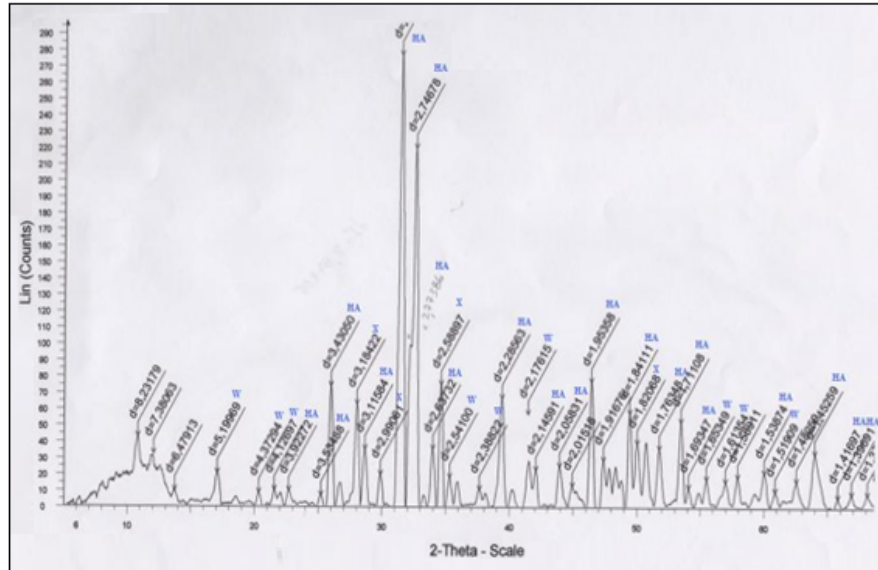


Figura 15. DRX de huesos de aves calcinados a 500 °C durante 3 horas e impregnados durante 1 hora con el aditivo novedoso. Activado a 700 °C durante 3 horas. Lavado. (Muestra F13).

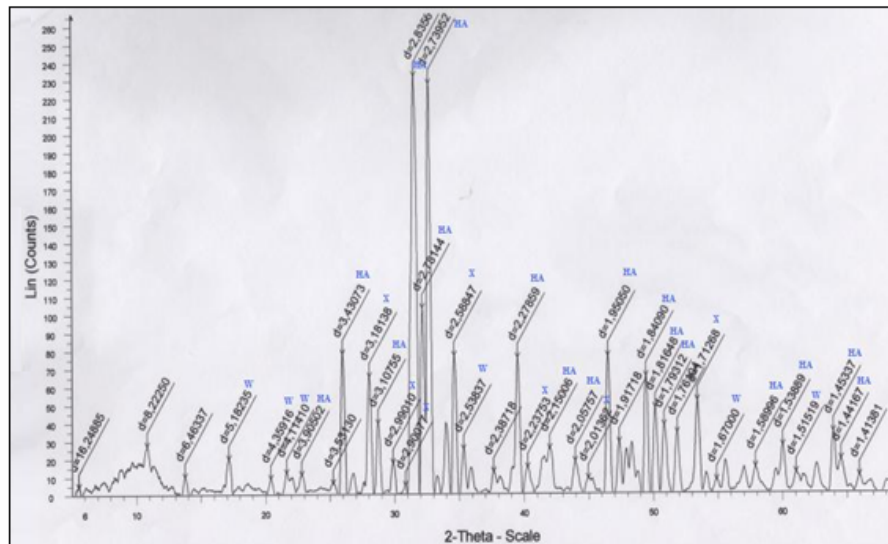


Figura 16 DRX de huesos de aves calcinados a 600 °C durante 3 horas e impregnados durante 1 hora con el aditivo novedoso. Activado a 700 °C durante 3 horas. Lavado. (Muestra F16).

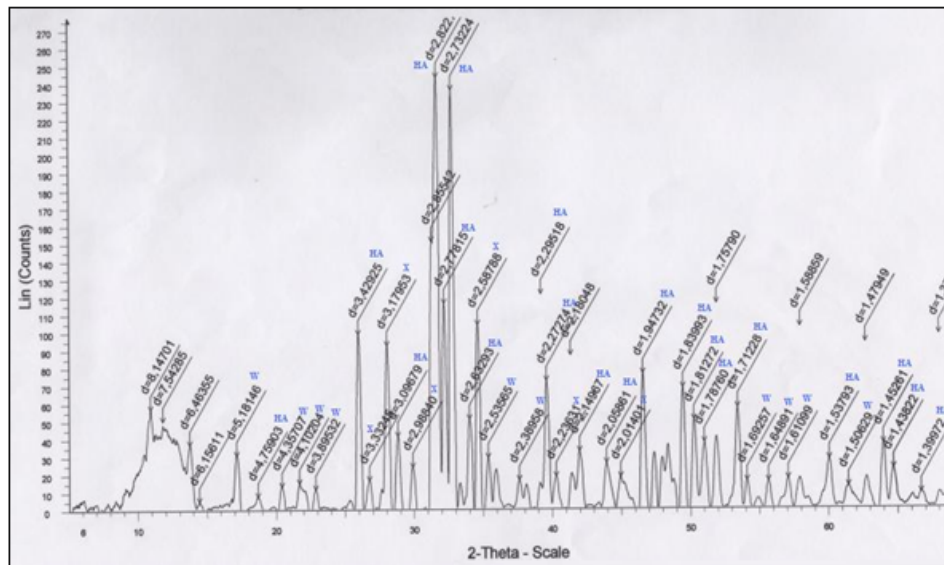


Figura 17. DRX de huesos de aves calcinados a 700 °C durante 3 horas e impregnados durante 1 hora con el aditivo novedoso. Activado a 700 °C durante 3 horas. Lavado (Muestra F19).

Se presenta una tabla comparativa de las fases cristalinas entre las tarjetas de la base de datos de JCPDS correspondientes a los patrones de hidroxiapatita JCPDS # 09-0432 y whitlockita JCPDS #09-0169 con las muestras terminadas luego del tratamiento termoquímico con aditivo novedoso F13, F16 y F19.

Tabla 13. Tabla Comparativa entre los patrones hidroxiapatita y whitlockita y las muestras terminadas F13, F16 y F19.

Muestra	d (Å)				
Patrón Hidroxiapatita JCPDS #09-0432	3,44	2,81	2,77	2,26	1,94
F13	3,43	2,81	2,77	2,28	1,95
F16	3,43	2,83	2,78	2,27	1,95
F19	3,42	2,82	2,77	2,27	1,94
Muestra	d (Å)				
Patrón Whitlockita JCPDS #09-0169	5,21	4,39	2,52	1,63	1,50
F13	5,19	4,37	2,54	1,65	1,51
F16	5,18	4,35	2,53	1,67	1,51
F19	5,18	4,10	2,53	1,64	1,50

Los análisis de los DRX indicaron que en todos los sólidos de fósforo producidos están presentes compuestos de hidroxiapatita. Las reflexiones que se observan en las figuras 15, 16 y 17 coinciden con los registrados en los patrones de la hidroxiapatita JCPDS #09-0432 y de la whitlockita JCPDS #09-0169.

Los resultados de los DRX de las muestras de huesos de aves terminadas luego del tratamiento termoquímico con aditivo novedoso F13, F16 y F19 (ver figuras 15, 16 y 17) presentan algunas reflexiones representativas de las hidroxiapatita y otras que corresponden a la whitlockita, de la misma forma que para el caso de las

muestras de huesos de ganado bovino terminadas luego del tratamiento termoquímico con aditivo novedoso F4, F7 y F10 (ver figuras 11, 12 y 13). La diferencia principal es que aparecen nuevas reflexiones representativas de la whitlockita que no se encontraban presentes en las muestras F4, F7 y F10. Las reflexiones en los DRX que corresponden a las muestras F13, F16 y F19 están bien definidas. Sin embargo, al comparar los tres DRX entre si se observa que difieren en cuanto al solapamiento de las reflexiones principales, es importante notar que la fase cristalina que se encuentra mejor definida es la de la muestra F13. Se observa que a medida que la temperatura de calcinación de las muestras de huesos de aves aumenta, la cristalinidad de los sólidos de fósforo producidos disminuye ligeramente.

En la Tabla 13 de fases cristalinas de compuestos de fósforo, se especifican cuales de las reflexiones observadas en los DRX de las distintas muestras (F13, F16 y F19), corresponden a la hidroxiapatita y cuales a la whitlockita.

4.2 Condiciones Apropriadas para la Producción de Nuevos Materiales a Base de Fósforo.

Área Superficial:

El gráfico que se muestra a continuación señala el comportamiento del área superficial de las muestras tanto de aves como de ganado bovino terminadas luego del tratamiento termoquímico a diferentes temperaturas de calcinación (500°C, 600°C y 700°C). Dando como resultado que en los huesos de aves el área superficial aumentó si se aumentaba la temperatura, mientras que los huesos de ganado bovino disminuyeron su área superficial a medida que se aumentaba la temperatura de calcinación.

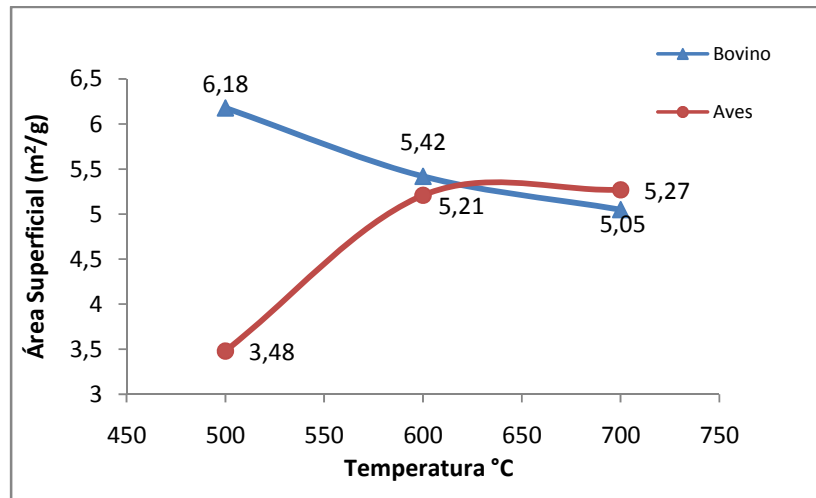


Gráfico 1. Efecto de la temperatura de calcinación sobre el área superficial.

Con los resultados obtenidos del área superficial se procedió a escoger la temperatura óptima de calcinación a utilizar, estas fueron: 700 °C para la muestra de los huesos de aves (F19) y 500 °C para la muestra de los huesos de ganado bovino (F4), como se puede observar en el Gráfico 1. Tomando éstas temperaturas óptimas de calcinación se procedió a variar el tiempo de calcinación de las muestras, se realizaron experimentos a 2, 3 y 4 horas como lo muestra el Gráfico 2.

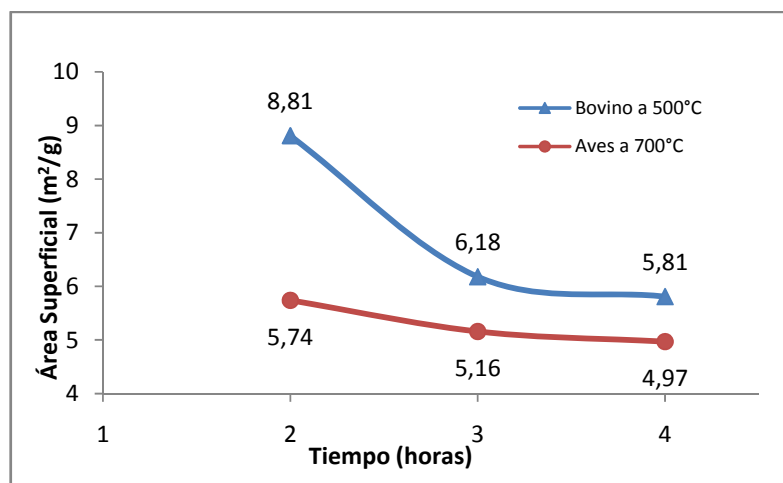


Gráfico 2. Efecto del tiempo de calcinación sobre el área superficial.

En el gráfico anterior se puede observar que el área superficial tanto en los huesos de aves como en los de ganado bovino, disminuyó a medida que aumentó el tiempo de calcinación, por lo tanto, la mayor área superficial dio para ambos tipos de huesos a las 2 horas de calcinación, el tiempo mínimo utilizado en los experimentos. Estas muestras fueron: F35 para el caso de los huesos de aves y F25 para el caso de los huesos de ganado bovino.

Se tomaron las muestras de huesos de aves y de huesos de ganado bovino calcinados que correspondieron a los mejores resultados de la temperatura de calcinación y el tiempo de calcinación. Estas mejores muestras fueron F33 para el caso de los huesos de aves y F23 en el caso de los huesos de ganado bovino. Las muestras F33 y F23 fueron sometidas al tratamiento termoquímico variándose el tiempo de impregnación (1, 2 y 3 horas) para obtener los efectos del mismo sobre el área superficial de las muestras de huesos tanto de aves como de ganado bovino, dichos resultados se pueden observar en el Gráfico 3.

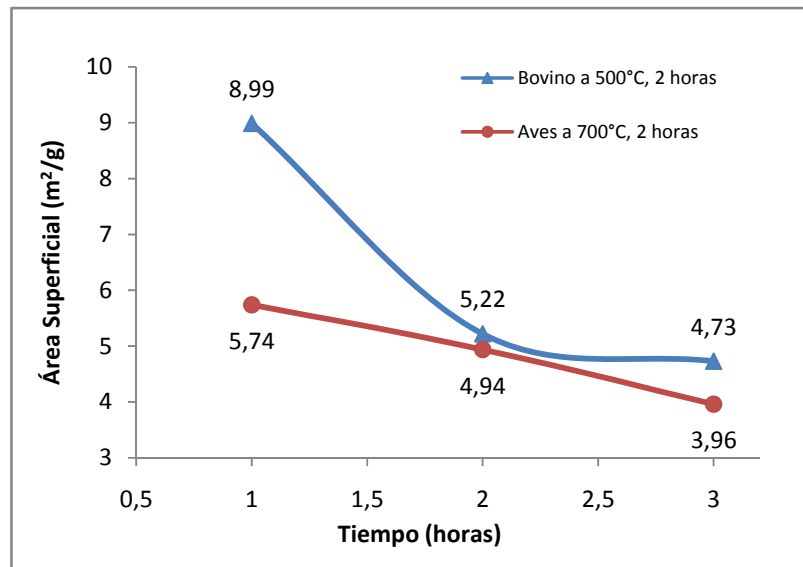


Gráfico 3. Efecto del tiempo de impregnación sobre el área superficial.

Como se observa en el Gráfico anterior, a medida que se aumentó el tiempo de impregnación, el área superficial de ambas muestras tanto de huesos de aves como de ganado bovino fue disminuyendo, por lo tanto, la mayor área superficial correspondió para ambos tipos de huesos a un tiempo de impregnación de 1 hora, tiempo mínimo utilizado en los experimentos. Estas muestras fueron: F35 para el caso de los huesos de aves y F25 para el caso del los huesos de ganado bovino.

Las muestras de huesos de aves y de huesos de ganado bovino calcinados que correspondieron a los mejores resultados de la temperatura de calcinación y el tiempo de calcinación, (F33 y F23), se impregnaron durante 1 hora con agua destilada. Se compararon las mejores muestras obtenidas de los huesos de aves y de ganado bovino (F35 y F25) las cuales fueron impregnadas con el aditivo novedoso con sus muestras patrón, es decir, muestras impregnadas con agua destilada. A todas estas muestras se le realizó un estudio de área superficial lo que nos dio como resultado lo siguiente:

Tabla 14. Comparación de la áreas superficiales obtenidas de las mejores muestras (F35 y F25) con las muestras patrón.

Muestras	Área Superficial (m²/g)
Patrón Ganado Bovino	1,11
F25	8,99
Patrón Aves	13,74
F35	5,74

Se observa que en los huesos de ganado bovino, el uso del aditivo ayuda a la generación de una mayor área superficial de la muestra terminada, pero en el caso de los huesos de aves sucede lo contrario, el área superficial se ve disminuida al utilizar el aditivo novedoso durante el proceso de impregnación.

4.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) de la Muestra de los Huesos de Aves luego del Tratamiento Termoquímico (Muestra Final).

Se analizó la muestra de los huesos de aves calcinada a 700 °C durante 2 horas y 1 hora de impregnación con el aditivo novedoso. En las micrografías que se muestra a continuación se puede observar la morfología del material.



Figura 18. Micrografía electrónica de transmisión de huesos de aves calcinada a 700 °C por 2 horas e impregnado con el aditivo novedoso por 1 hora, (Aumento 28.500 X).

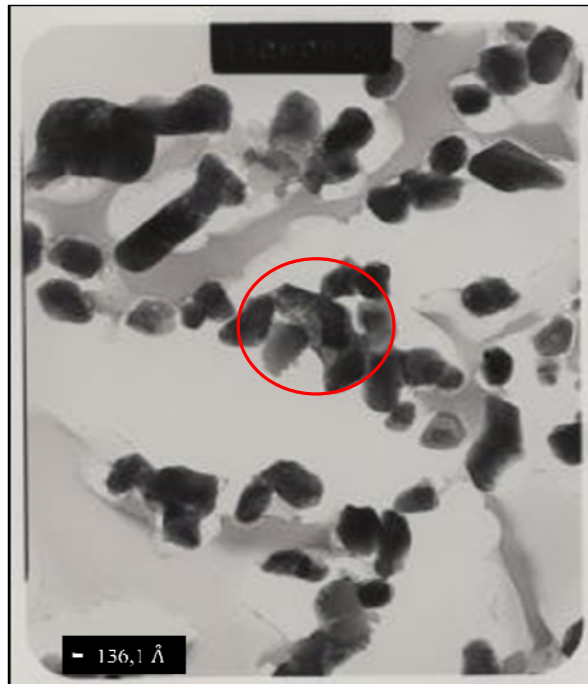


Figura 19. Micrografía electrónica de transmisión de muestra de huesos de aves calcinada a 700 °C por 2 horas e impregnada con el aditivo novedoso por 1 hora (Aumento 73.000 X).

Al observar la micrografía electrónica de transmisión mostrada anteriormente, se pueden notar poros en el material con diámetro promedio de 100 Å.

Como ya se ha comentado anteriormente, una de las potenciales aplicaciones de nuestro material a base de fósforo es la biorrestauración vegetal aplicada específicamente a las sabanas venezolanas, que son ambientes oligotróficos, escasos en nutrientes. Por esto, es de vital importancia que los nuevos, materiales de fósforo posean un gran número de poros que podrían ser los responsables de desarrollar la capacidad adsorptiva del mismo. Al aumentar la cantidad y el tamaño de los poros del material a ser utilizado en el proceso de biorrestauración vegetal, los organismos micorrizógenos del suelo podrán “atacar” y finalmente descomponer con mayor facilidad los compuestos de fósforo del material a formas de fósforo fácilmente asimilables por las plantas.

Una de las características de las sabanas venezolanas es que en los períodos de lluvia éstas se inundan. Al utilizar un material altamente poroso se supone que el agua en el período de inundación lo penetrará llenando los poros. Este adsorberá el agua como una especie de “esponja” dado que “el material es una fuente de fósforo, con una solubilidad deseada, que se disuelve en un período de tiempo razonable y no lo suficientemente rápido para liberar grandes cantidades de fósforo en los cuerpos de agua del suelo” (Hodson, *et al.*, 2000). De esta manera, el fósforo se irá desorbiendo muy lentamente, ofreciéndole de esta forma al suelo los nutrientes necesarios de manera dosificada y evitando así la eutroficación de las aguas.

4.4 Comparación a nivel Físico-Químico de los Compuestos de Fósforo Obtenidos a partir del Tratamiento Termoquímico de los Huesos de Aves y los Huesos de Ganado Bovino.

Comparación de los IRFT de los huesos de aves con los de ganado bovino.

Comparando las muestras de huesos de aves con las muestras de huesos de ganado bovino se observó que los IRFT son muy parecidos entre sí, pero poseen ciertas diferencias.

En las muestras calcinadas F14 (aves) y F1 (ganado bovino) existen unas bandas de humedad entre 3500 cm^{-1} y 2500 cm^{-1} que sugieren que las muestras poseían exceso de agua. En cuanto a las bandas de carbonatos entre 1461 cm^{-1} y 1413 cm^{-1} se observó que en la muestra F14 estas bandas son de menor intensidad que las bandas presentes en F1.

Comparación de los DRX de los huesos de aves con los de ganado bovino.

Los DRX de las muestras F13, F16 y F19 que corresponden a los huesos de aves difieren entre ellos en el solapamiento de las reflexiones principales donde la fase cristalina que está mejor definida es la correspondiente a la muestra F13. Se observó

que a medida que la temperatura de calcinación aumentaba, la cristalinidad de los sólidos de fósforo producidos disminuyó ligeramente.

Los DRX de las muestras F4, F7 y F10 que corresponden a los huesos de ganado bovino, a diferencia de los DRX de las muestras de aves, son muy similares entre sí. La diferencia entre los DRX de las muestras F4, F7 y F10 es mínima, se presenta un pequeño desplazamiento de las señales pero, con respecto a las tres reflexiones principales se observa el mismo patrón de solapamiento y las intensidades de las reflexiones son casi idénticas.

Se hicieron comparaciones visuales producto de la observación de algunas de las muestras de los huesos de aves y de ganado bovino obtenidas en el laboratorio.

En el caso de los huesos de aves, a continuación se presenta una figura en donde se comparan a nivel físico dos muestras de los huesos de aves calcinadas a diferentes temperaturas y durante el mismo tiempo de calcinación.



Figura 20. Muestras de huesos de aves calcinados a 600 °C y 700 °C durante 3 horas.

Como se puede observar en la Figura 20 a menor temperatura existen una mayor cantidad de materiales carbonizados y el color de los huesos es gris. A medida que

aumenta la temperatura la presencia de materiales carbonizados fue prácticamente nula, solo se observan los huesos y su color es gris claro.

En la figura que se presenta a continuación se observa una muestra de los huesos de aves al filtrar la mezcla resultante luego del tratamiento termoquímico. El color del líquido proveniente de la impregnación que contenía el aditivo novedoso era blanquecino-transparente. En cuanto a la apariencia de la pasta luego del filtrado al vacío, se pudo observar que en el caso de la muestra de los huesos de aves, ésta pasta era de color gris claro y el material era arenoso. Lo que se observó a medida que se realizaban los experimentos fue que, al aumentar temperatura de calcinación, el color de las muestras se hacía menos intenso, es decir, la pasta obtenida luego del filtrado de las muestras de los huesos de aves calcinadas a 500 °C y 600 °C tenían un color gris más oscuro que el color observado en la Figura 21. Esto es debido a que al aumentar la temperatura se eliminan los compuestos de carbono como consecuencia de la combustión de dichos compuestos.



Figura 21. Filtración al vacío de la muestra de los huesos de aves calcinada a 700 °C, durante 2 horas e impregnada durante 1 hora. Sin activación.

A continuación se presentan dos figuras que corresponden a las muestras de los huesos de aves calcinadas a la misma temperatura pero con distinto tiempo de calcinación, luego del tratamiento termoquímico con aditivo novedoso. En cuanto a el tiempo de calcinación de las muestras, se pudo observar que a medida que aumentaba el tiempo de calcinación, el color de la pasta obtenida luego del filtrado al vacío era más clara.



Figura 22. Filtración al vacío de la muestra de los huesos de aves calcinada a 700 °C, durante 2 horas e impregnada durante 1 hora. Sin activación.



Figura 23. Filtración al vacío de la muestra de los huesos de aves calcinada a 700 °C, durante 4 horas e impregnada durante 1 hora. Sin activación.

La Figura 24 presenta el filtrado al vacío de una muestra de huesos de ganado bovino luego del tratamiento termoquímico. El color del líquido proveniente de la impregnación que contenía el aditivo novedoso era amarillento. En cuanto a la apariencia de la pasta resultante luego del filtrado al vacío, se pudo observar que en el caso de la muestra de los huesos de ganado bovino, ésta pasta era de color gris oscuro y el material era pastoso. Lo que se observó a medida que se realizaban los experimentos fue que a medida que la temperatura de calcinación aumentaba, el color de las muestras se hacía menos intenso, es decir, la pasta obtenida luego del filtrado de las muestras de los huesos de ganado bovino calcinadas a 600 °C y 700 °C tenían un color gris más claro que el color observado en la Figura 24. Esto es debido a que al

aumentar la temperatura se eliminan los compuestos de carbono como consecuencia de la combustión de los mismos.



Figura 24. Filtración al vacío de la muestra de los huesos de ganado bovino calcinada a 500 °C, durante 2 horas e impregnada durante 1 hora. Sin activación.

En la siguiente figura se pueden observar los efectos de diferentes temperaturas de calcinación de las muestras de los huesos de ganado bovino antes y después del proceso de activación, que se realizó a 700 °C y durante 3 horas.

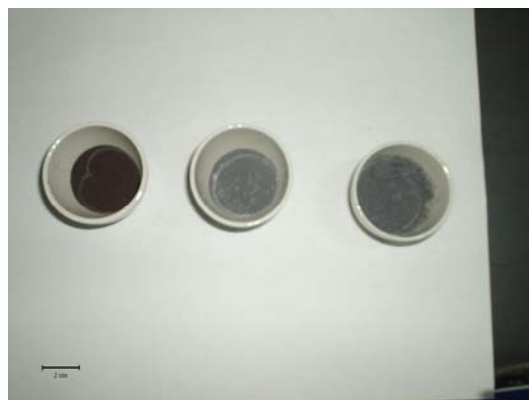


Figura 25. Muestras de los huesos de ganado bovino calcinadas a 500 °C, 600 °C y 700°C, durante 3 horas e impregnadas durante 1 hora. Sin activación.

Se puede observar cómo cambió el color de la muestra de los huesos de ganado bovino a medida que aumentó la temperatura, y esto es debido a lo explicado anteriormente, a medida que aumenta la temperatura disminuye la presencia de compuestos de carbono como consecuencia de la combustión de los mismos. En la Figura 26 se puede observar el mismo efecto de la temperatura explicado en la Figura 14. Luego de la activación de las muestras, éstas tomaron un color blanquecino, y esto es debido a que el material final obtenido, (hidroxiapatita) no contiene casi ninguna cantidad de carbono ya que luego del proceso de activación al que fue sometido, cualquier resto de material carbonado que pudiera permanecer en la muestra fue eliminado por medio de la combustión. Es importante destacar que con las muestras de los huesos de aves ocurrió lo mismo.



Figura 26. Muestras de los huesos de ganado bovino calcinadas a 500 °C, 600 °C y 700°C, durante 3 horas e impregnadas durante 1 hora. Con activación.

4.5 Diagrama de Flujo de Procesos de una Planta Piloto para la Producción de Nuevos Materiales a Base de Fósforo.

El Diagrama de Flujo de Proceso (DFP) de la planta piloto se dividió en las tres etapas necesarias para sintetizar los nuevos materiales a base de fósforo, explicadas con detalle en la metodología.

La primera lámina del DFP se refiere a la etapa de la preparación previa de la materia prima (Ver Apéndice C.2), que incluye los siguientes equipos:

- Una depósito para los huesos de animales que serán la materia prima del proceso.
- Un incinerador que cuenta con un sistema de control de temperatura, donde se realizará la calcinación de los huesos de animales a las distintas temperaturas deseadas.
- Un molino de bolas donde se triturarán los huesos calcinados de animales.
- Un separador por gravedad con tres bandejas para separar las distintas fracciones del polvo obtenido luego de moler los huesos calcinados de animales.

La segunda lámina del DFP se refiere a la etapa del tratamiento termoquímico (Ver Apéndice C.3), que incluye los siguientes equipos:

- Un tanque con serpentín de calentamiento para la impregnación de la fracción obtenida con el aditivo novedoso en el proceso de tamizado.
- Filtro de prensa para llevar a cabo el proceso de filtrado y lograr la eliminación del líquido que contiene el aditivo novedoso utilizado en la impregnación.
- Una correa transportadora con un sistema de lámparas infrarrojas para el secado de las tortas del material impregnado provenientes del filtrado.

- El mismo incinerador usado en la etapa de la preparación previa de la materia prima será utilizado para activar el polvo seco.

La tercera lámina del DFP se refiere a la etapa del lavado (Ver Apéndice C.4), que incluye los siguientes equipos:

- El mismo tanque con serpentín de calentamiento usado en la etapa del tratamiento termoquímico será utilizado para el lavado del polvo activado.
- El mismo filtro de prensa será utilizado en esta etapa para el proceso de filtrado con la finalidad de eliminar el líquido luego del lavado.
- La misma correa transportadora con el sistema de lámparas infrarrojas usada en la etapa del tratamiento termoquímico será utilizada para secar el material lavado y así obtener un polvo seco listo para ser ensacado.

CAPÍTULO V

5.1 CONCLUSIONES

- Se lograron producir nuevos compuestos a base de fósforo porosos, a partir de desechos óseos tratados con un aditivo novedoso, y sometidos a procesos termoquímicos.
- La hidroxiapatita presente en los materiales a base de fósforo obtenidos en un rango de temperatura entre 500°C y 700 °C, presentan estructuras porosas con potenciales aplicaciones en procesos de biorrestauración de suelos.
- El tratamiento termoquímico aplicado a las muestras aumentó la definición de la fase cristalina de la hidroxiapatita.
- El aumento de la temperatura de calcinación en el caso de las muestras de los huesos de ganado bovino, no afectó la cristalinidad de los sólidos de fósforo producidos.
- El aumento de la temperatura de calcinación de las muestras de los huesos de aves, disminuyó la cristalinidad de los sólidos de fósforo producidos.
- El tratamiento termoquímico con el aditivo novedoso aumentó el área superficial de las muestras de los huesos de ganado bovino con respecto a la muestra patrón.
- El tratamiento termoquímico con el aditivo novedoso disminuyó el área superficial de las muestras de los huesos de aves con respecto a la muestra patrón.
- Al aumentar la temperatura de calcinación en el caso de las muestras de los huesos de ganado bovino disminuyó el área superficial y en el caso de las muestras de los huesos de aves aumentó el área superficial.
- Al aumentar el tiempo de impregnación con el aditivo novedoso, disminuyó el área superficial.

5.2 **RECOMENDACIONES**

- Realizar el proceso de impregnación a condiciones más severas de temperatura y presión.
- En el proceso de impregnación agregar KOH al aditivo novedoso y observar su efecto sobre el área superficial.
- Realizar pruebas biológicas para estudiar el efecto de los nuevos materiales a base de fósforo producidos en el crecimiento y recuperación de la vegetación en los procesos de biorrestauración.

BIBLIOGRAFÍA

Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., (1938), Journal American Chemical Society (60):309.

Casanova, E. (2004). Problemática de los fertilizantes en Venezuela. Revista Venesuelos, (12): 5-16.

Coutand, M., et al. (2007). Characteristics of industrial and laboratory meat and bone meal ashes and their potencial applications. Journal of Hazardous Materials (150): 522–532.

Cullity, B.D. (1978). Elements of X-Ray Diffraction (2nd ed.). Reading, Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company.

Deydier, E., et al. (2005). Physical and chemical characterisation of crude meat and bone meal combustion residue: “waste or raw material?”. Journal of Hazardous Materials (121): 141–148.

Deydier, E., Guilet, R., Cren, S., Pereas, V., Mouchet, F., Gauthier, L. (2007). Evaluation of meat and bone meal combustion residue as lead immobilizing material for in situ remediation of polluted aqueous solutions and soils: “chemical and ecotoxicological studies”. J. Hazard. Mater. (146): 227–236.

Deydier, E., Guilet, R., Damia, C., Durand, B. (2005). Les cendres issues de l’incinération de farines animales: déchets ou produits valorisables?. Déchets Sci. Tech. (39): 4–8.

Duffy, J.A. (1976). Química Inorgánica General. México. Compañía Editorial Continental S.A.

Eckert, R. (1990). Fisiología animal. Mecanismos y Adaptaciones. 3era edición. España. Interamericana-McGraw-Hill.

Ferrera, et al, (2006). Procesos de biorremediación de suelo y agua contaminados por hidrocarburos del petróleo. *Revista Latinoamericana Microbiología* 48 (2): 179-187.

Frear, D. (1956). Tratado de Química Agrícola, Aplicaciones Prácticas de la Química Agrícola. Tomo II. Barcelona, España. Salvat Editores S.A.

Gallignani, M, Valero, M., Brunetto, M. *et al.* (2005). La generación de fases gaseosas en línea con detección por espectrometría infrarroja de transformada de Fourier (IR-IF): Una nueva y poderosa técnica analítica. *Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia*, (28): 3-27.

García, R.A., Rosentrater, K.A. (2008). Concentration of key elements in North America meat & bone meal. *Biomass and Bioenergy* (32): 887 – 891.

Goldstein, J., Newbury, D., Echlin, P., Joy, D., Fiory, C., Lifshin, E. (1981). *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Plenum Press, Nueva York.

Haberko, K., et al. (2005). Natural hydroxyapatite – its behaviour during heat treatment. *Journal of the European Ceramic Society* (26): 537–542.

Hayman, D. (1975) Phosphorus cycling by soil microorganisms and plant roots. In Walker, N. (ed.) Soil Microbiology. 67–92.

Herliansyah, M.K., Pujianto, E., Shukor, M., Ide-Ektessabi, A., Wildan, M., Tontowi, A. (2006). Preparation and Characterization of Natural Hydroxyapatite: study of X-Ray Diffraction result from bovine bone hydroxyapatite and natural gypsum hydroxyapatite. University of Malaya, Kuala Lumpur. Malasia.

Hernández, I. y López, D. (1999). Allocation of phosphorus in a tropical savanna. Chemosphere. (39): 199-207.

Hodson, M.E., et al. (2000). Effect of bone meal (calcium phosphate) amendments on metal release from contaminated soils – a leaching column study. Environmental Pollution (112): 233-243.

Infante, C. (2001). Biorrestauración de áreas impactadas por crudo por medio de INTEBIOS® y BIORIZE®. INCI, (26): 504-507.

López, J. (2003). Rol de las micorrizas arbusculares y los microorganismos en la mineralización del fósforo orgánico en suelos ácidos de sabana. Tesis Doctoral. Universidad Central de Venezuela, Caracas.

López-Hernández, D., Rodríguez, J.V., Siegert G. y Flores D. (1977). La desorción del fosfato retenido en suelos ácidos mediante de diferentes formas iónicas de los aniones: Oxalato, Malato y Citrato. Acta Científica. Venezolana. (28): 138-141.

Martins, M., et al. (1992) Técnicas de Obtención de Hidroxiapatita y otros Fosfatos de Calcio. IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas, Divisao de Quimica, Predio 36, Cidade Universitaria "Armando deSalles Oliveira", 05508-901, São Paulo, SP, Brasil.

Organización de las Naciones Unidas. (1980). Tecnologías de procesos para la fabricación de fertilizantes fosfatados. Serie “Desarrollo y transferencia de tecnología” (8): 21-24.

Ramos, J. y Guadarrama P. (2004). Los Hongos Micorrizógenos Arbusculares en la restauración de comunidades tropicales. Universidad y Ciencia. (I): 60-61.

Romo, L.A., Criollo, R. (1989). Catálisis Heterogénea. Quito. Universidad Central del Ecuador. Pág. 399,400. Rubinson, K.A., Rubinson, J.F. (2000). Análisis Instrumental, Ed. Pearson Educación, España.

Sanchez, P. y Buol, S.W. (1975). Soils of the tropics and the world food crisis. Science. (188): 598 – 603.

Sanchez, P. y Salinas, J. (1981). Low- input technology for managing oxisols an ultisols in tropical America. Advances in Agronomy, (34): 279- 406.

Sauchelli, V. (1966). Química y Tecnología de los fertilizantes. México, Compañía editorial continental S.A.

SEMARNAT. (2004). SEMARNAT: Aumento la descarga de contaminantes por PEMEX. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. México. Disponible: <http://portal.semarnat.gob.mx/comunicacionsocial/s2004-31-12.shtml>.

Sherwood, A. (1973). Anatomía Comparada. 4ta edición. México. Interamericana editores.

Solórzano, P. (1991). Evaluación de Roca Fosfórica Natural y Compactada en Diversos Sistemas Suelo-planta en Venezuela. *Revista Venesuelos*, (1): 31-36.

Soto, D., (2008). Síntesis de nuevos materiales basados en estructuras de apatitas. Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ciencias, UCV. Caracas.

Toro, M. (1992). Interacción entre las micorrizas vesículo-arbusculares y microorganismos solubilizadores de fosfatos en la rizósfera de suelos ácidos sobre el desarrollo de PUERARIA PHASEOLOIDES. Trabajo de Grado para optar al título Magister Scientiarum. Instituto venezolano de Investigaciones Científicas. Centro de estudios avanzados. Altos de Pipe.

Toro, M. (2003). Micorrizas arbusculares en ecosistemas de sabana. *Revista Venesuelos*, (11): 54-64.

Zupancic, M., Bukovec, N., Milacic, R., Scanvar, J. (2004). Comparison of various phosphate stabilisation agents for the immobilisation of Ni and Zn in sewage sludge. *Water Air Soil Pollut.* (56): 57–69.

APÉNDICES

ANEXOS



Anexo 1. Mufla usada en los experimentos para la calcinación y la activación



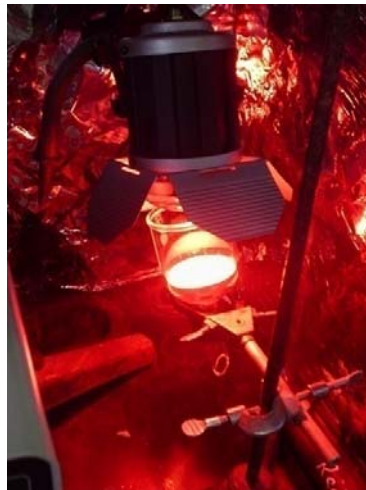
Anexo 2. Equipo vibratorio para tamices con juego de tamices.



Anexo 3. Montaje para realizar impregnaciones y lavados de las muestras.



Anexo 4. Montaje para realizar las filtraciones luego de las impregnaciones y los lavados.



Anexo 5. Montaje usado para el proceso de secado luego de la filtración.



Anexo 6. Balanzas Analíticas usadas durante los experimentos.



Anexo 7. Huesos de Ganado Bovino antes y después de la calcinación a 500 °C por 2 Horas



Anexo 8. Huesos de Aves antes y después de la calcinación a 700 °C por 2 Horas

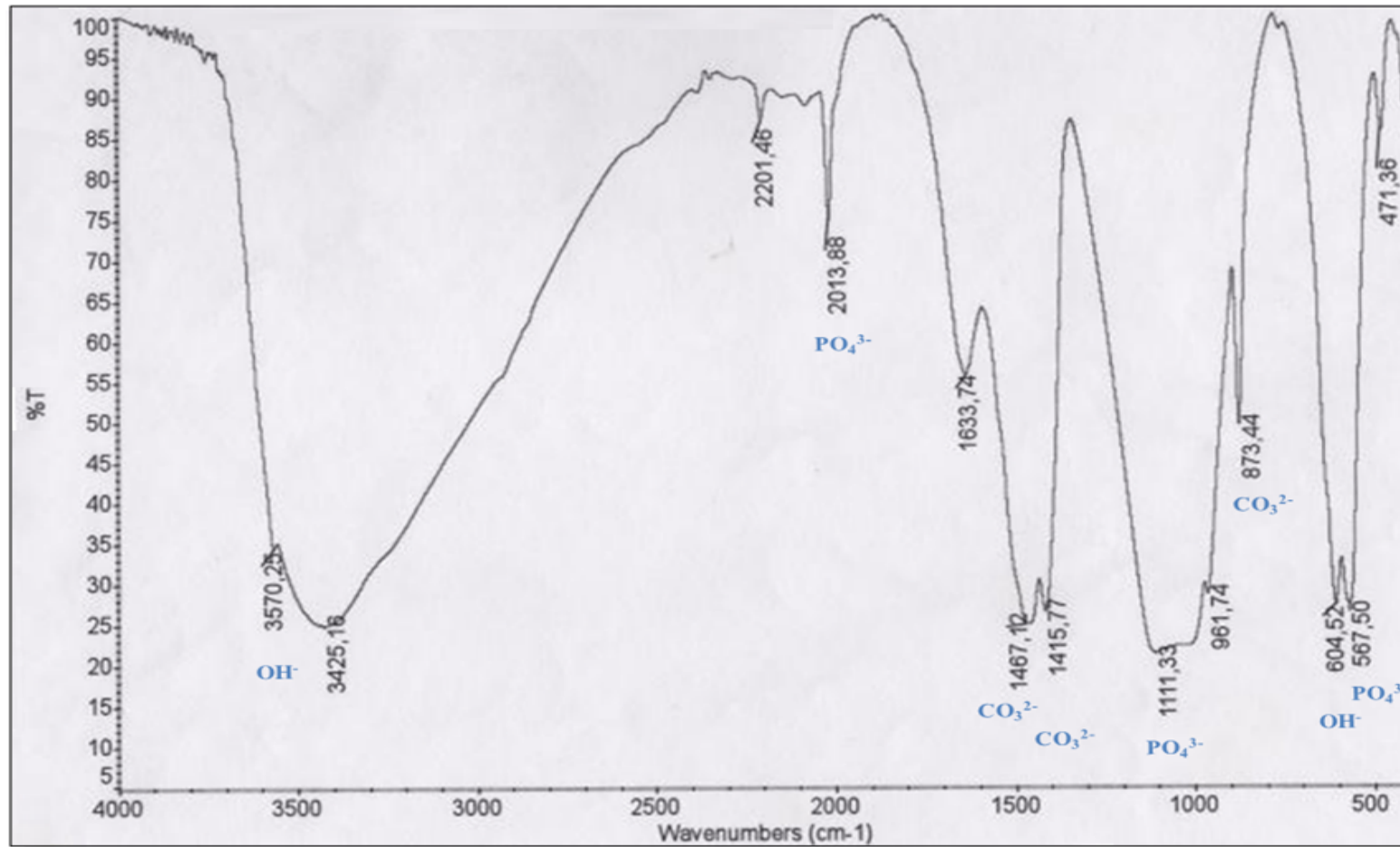


Anexo 9. Distribución de los tamaños de partículas de una muestra de huesos de ganado bovino calcinado a 600 °C por 3 horas. De arriba abajo: fracción menor a 75 μm , fracción entre 75 μm y 90 μm , fracción mayor a 90 μm .

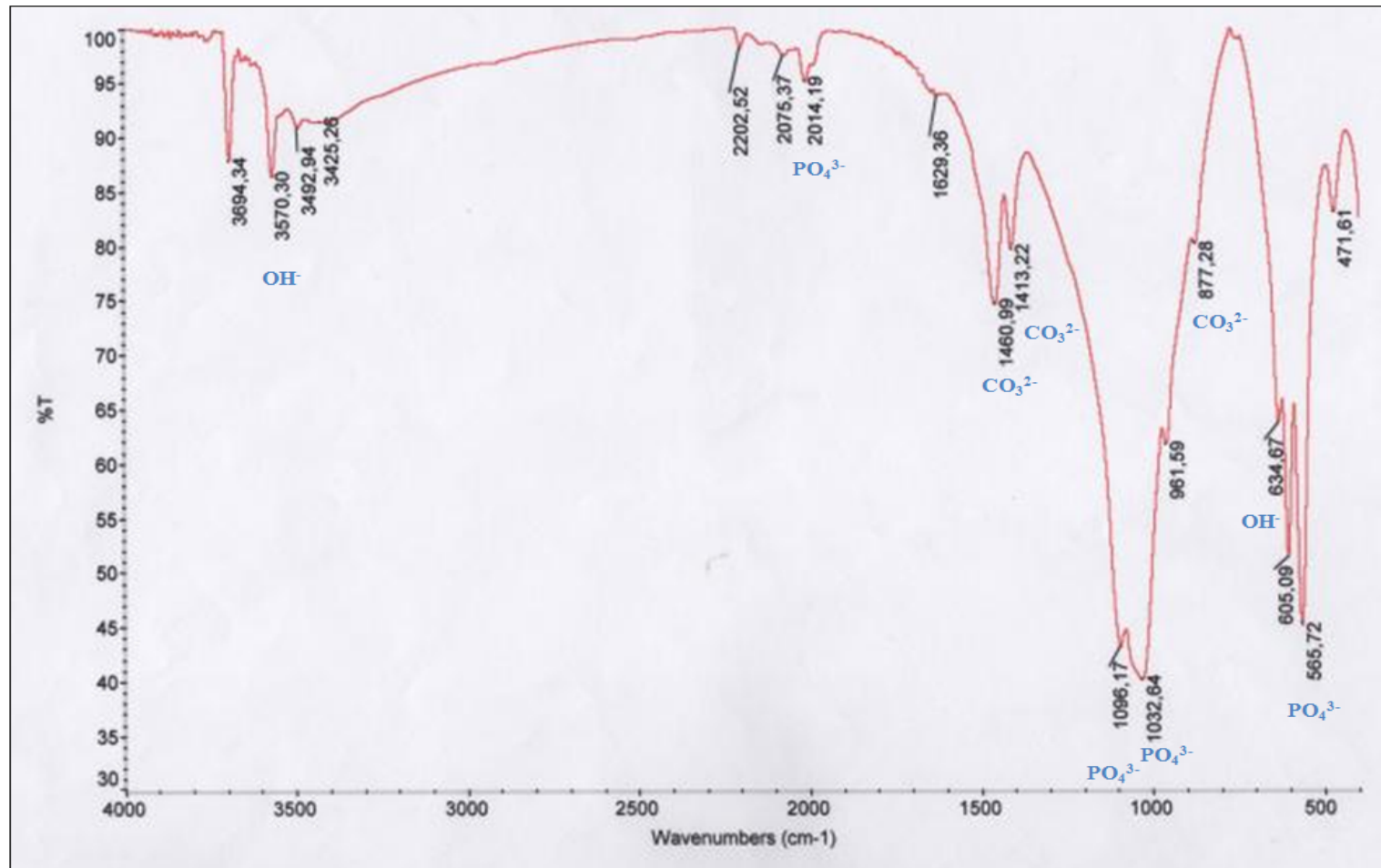
APENDICE A

1. Espectro de IRFT de huesos de ganado bovino calcinados a 600 °C durante 3 horas (Muestra F1).
2. Espectro de IRFT de huesos de ganado bovino calcinados a 600 °C durante 3 horas e impregnados durante 1 hora con el aditivo novedoso. Activado a 700 °C durante 3 horas. Lavado. (Muestra F4).
3. Espectro de IRFT de huesos de ganado bovino calcinados a 500 °C durante 3 horas e impregnados durante 1 hora con el aditivo novedoso. Activado a 700 °C durante 3 horas. Lavado. (Muestra F7).
4. Espectro de IRFT de huesos de aves calcinados a 600 °C durante 3 horas (Muestra F14).

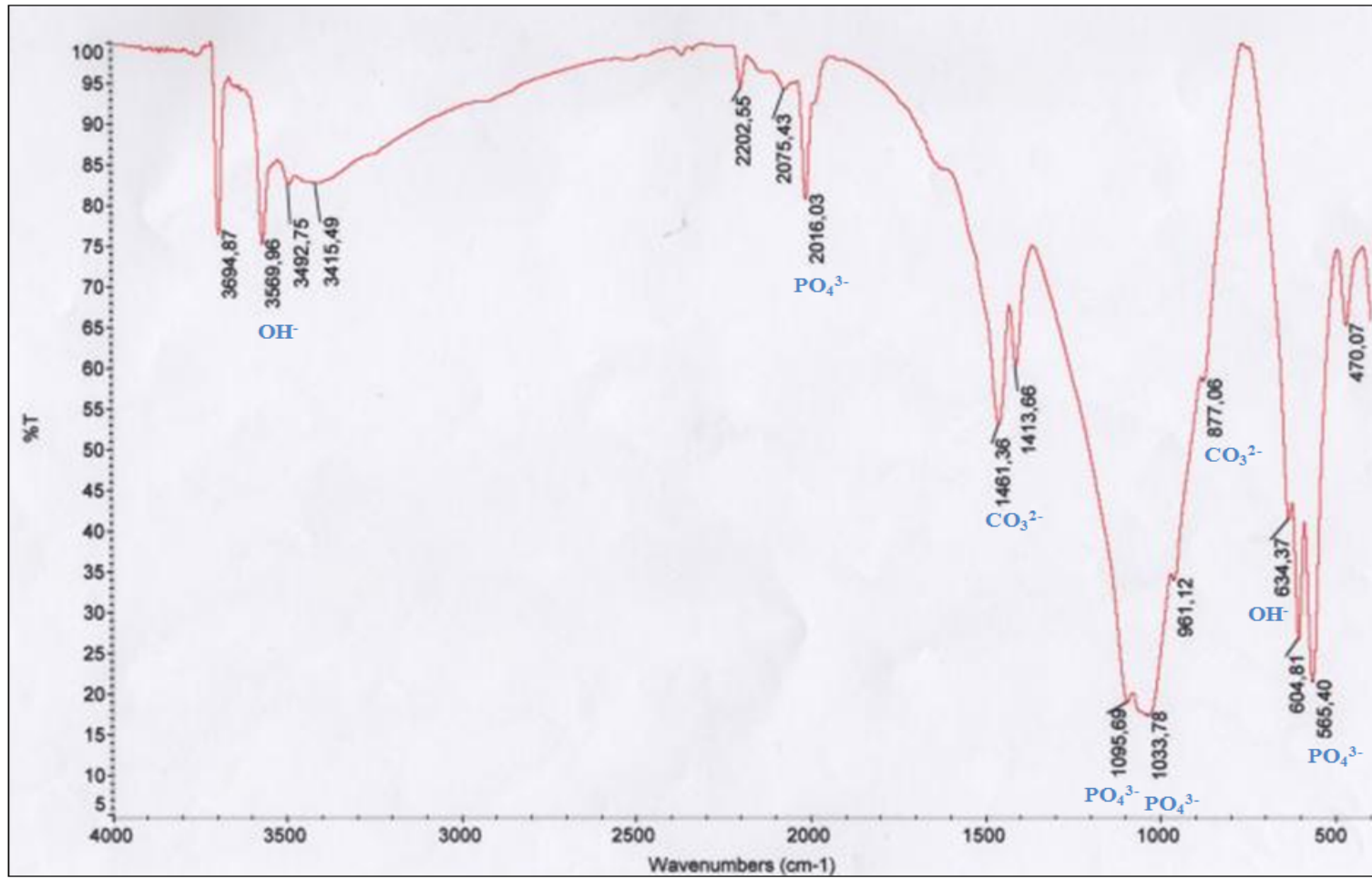
A.1



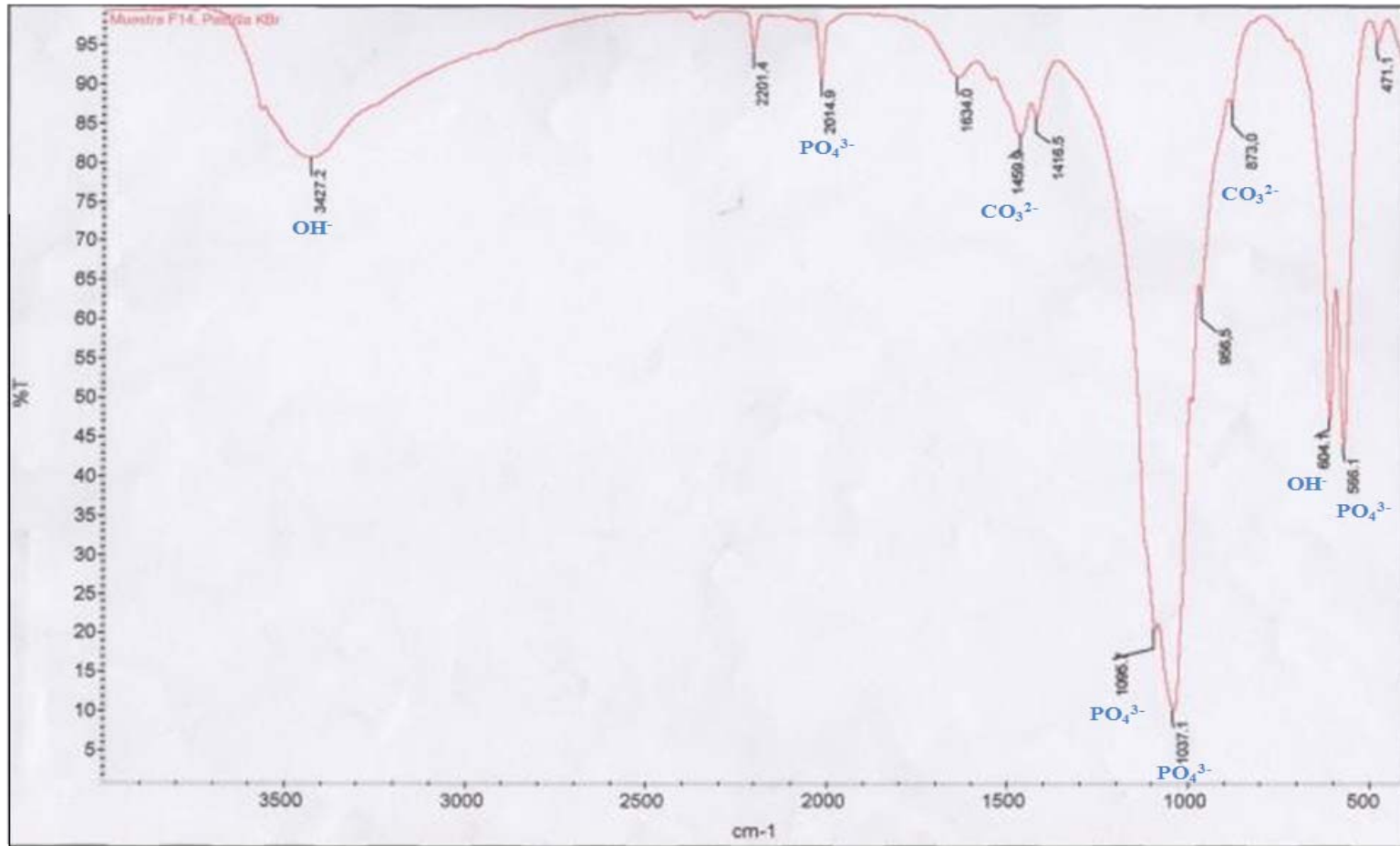
A.2



A.3



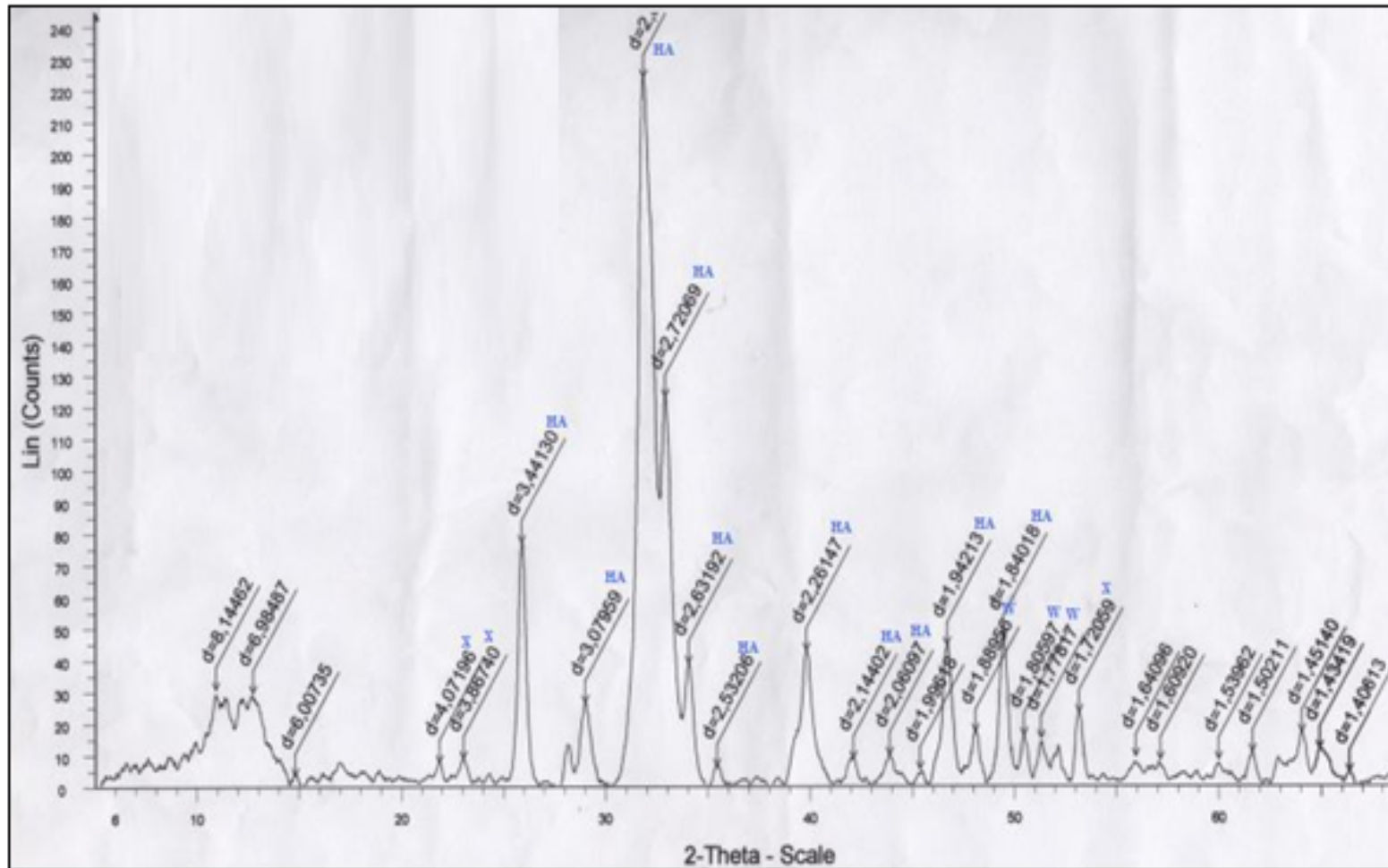
A.4



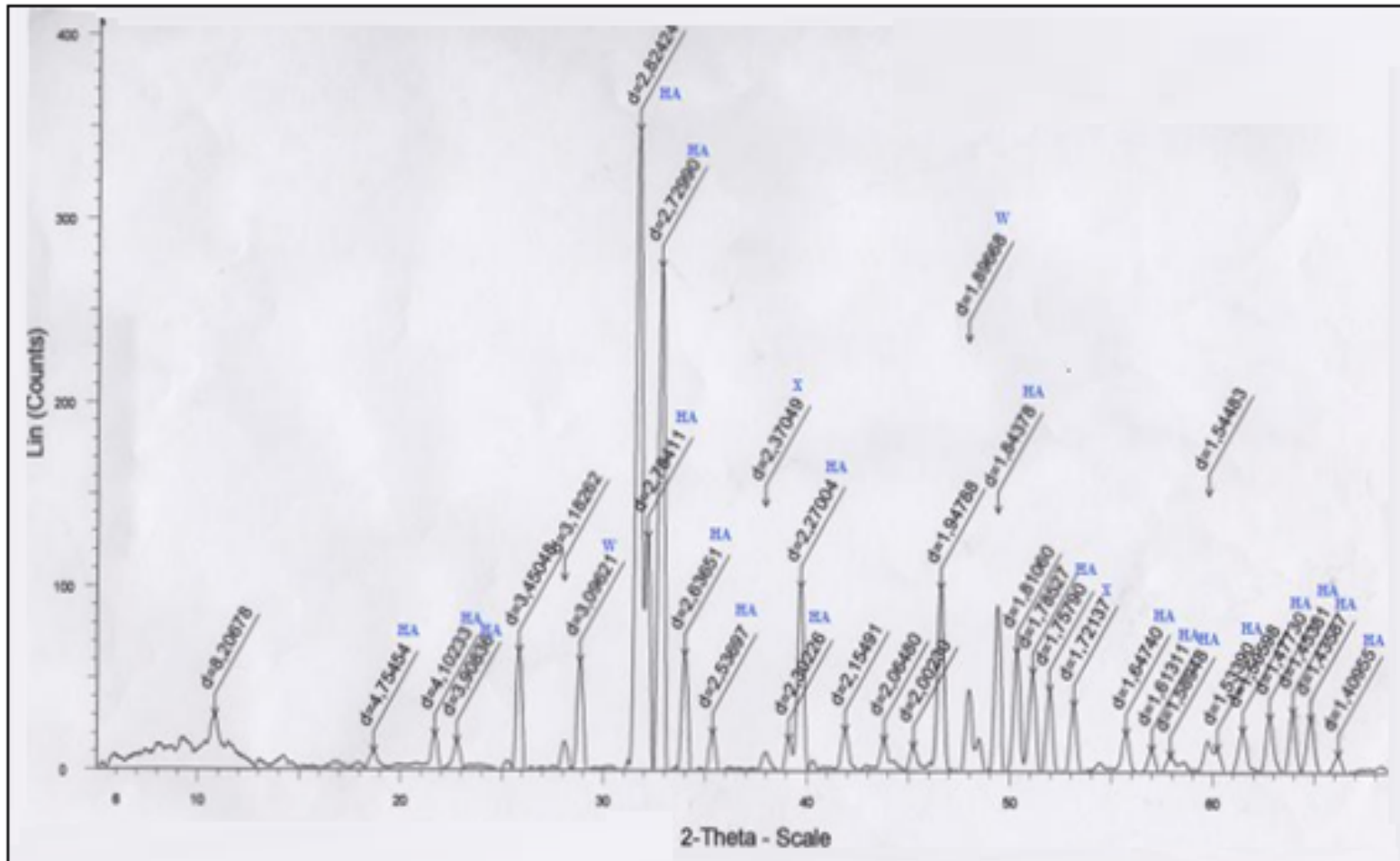
APENDICE B

1. DRX de huesos de ganado bovino calcinados a 600 °C durante 3 horas (Muestra F1).
2. DRX de huesos de ganado bovino calcinados a 600 °C durante 3 horas e impregnados durante 1 hora con el aditivo novedoso. Activado a 700 °C durante 3 horas. Lavado (Muestra F4).
3. DRX de huesos de ganado bovino calcinados a 500 °C durante 3 horas e impregnado durante 1 hora con aditivo novedoso. Activado a 700 °C durante 3 horas. Lavado. (Muestra F7).
4. DRX de huesos de ganado bovino calcinados a 700 °C durante 3 horas e impregnados durante 1 hora con el aditivo novedoso. Activado a 700 °C durante 3 horas. Lavado. (Muestra F10).
5. DRX de huesos de aves calcinados a 600 °C durante 3 horas (Muestra F14).
6. DRX de huesos de aves calcinados a 500 °C durante 3 horas e impregnados durante 1 hora con el aditivo novedoso. Activado a 700 °C durante 3 horas. Lavado. (Muestra F13).
7. DRX de huesos de aves calcinados a 600 °C durante 3 horas e impregnados durante 1 hora con el aditivo novedoso. Activado a 700 °C durante 3 horas. Lavado (Muestra F16).
8. DRX de huesos de aves calcinados a 700 °C durante 3 horas e impregnados durante 1 hora con el aditivo novedoso. Activado a 700 °C durante 3 horas. Lavado (Muestra F19).

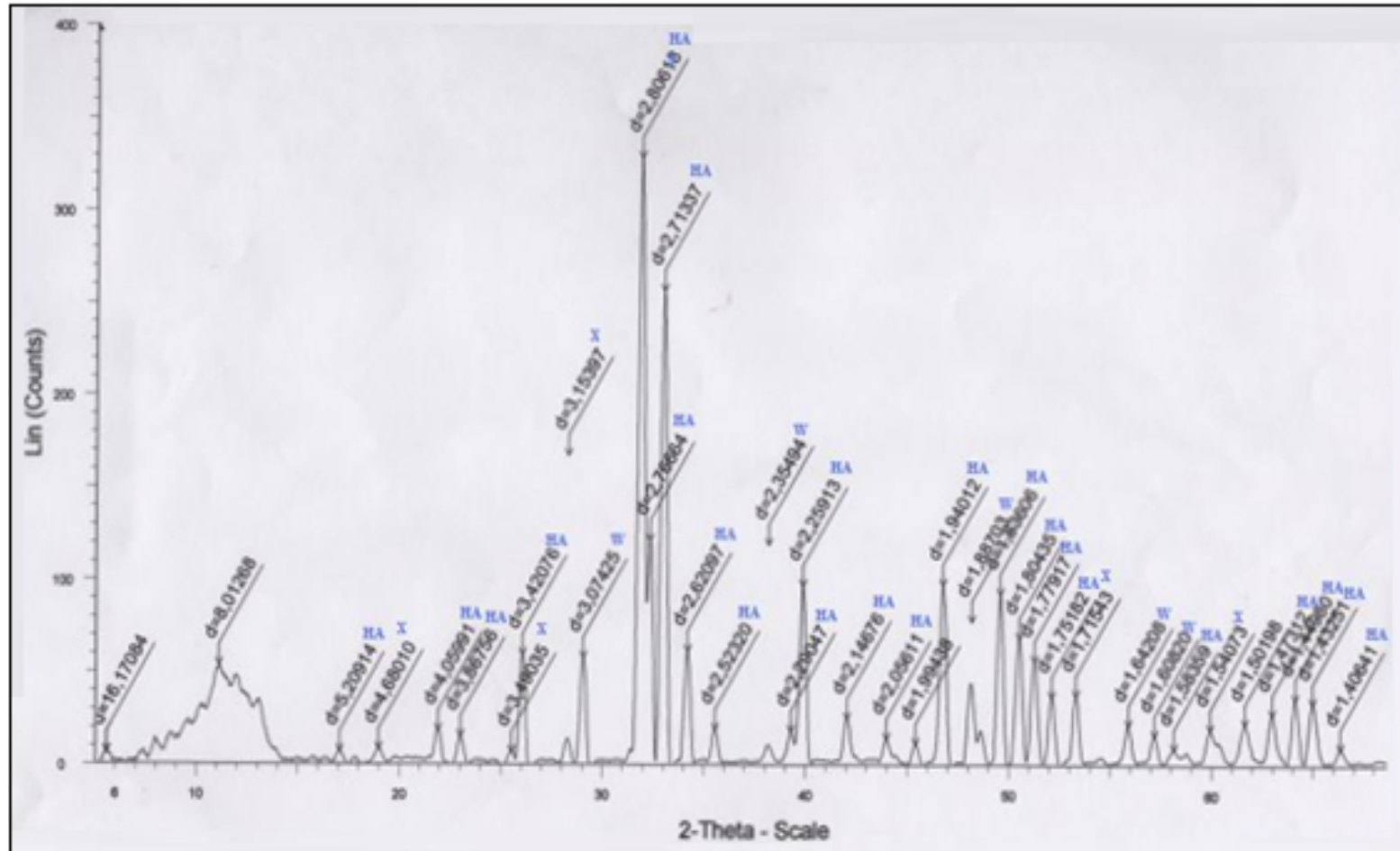
B.1



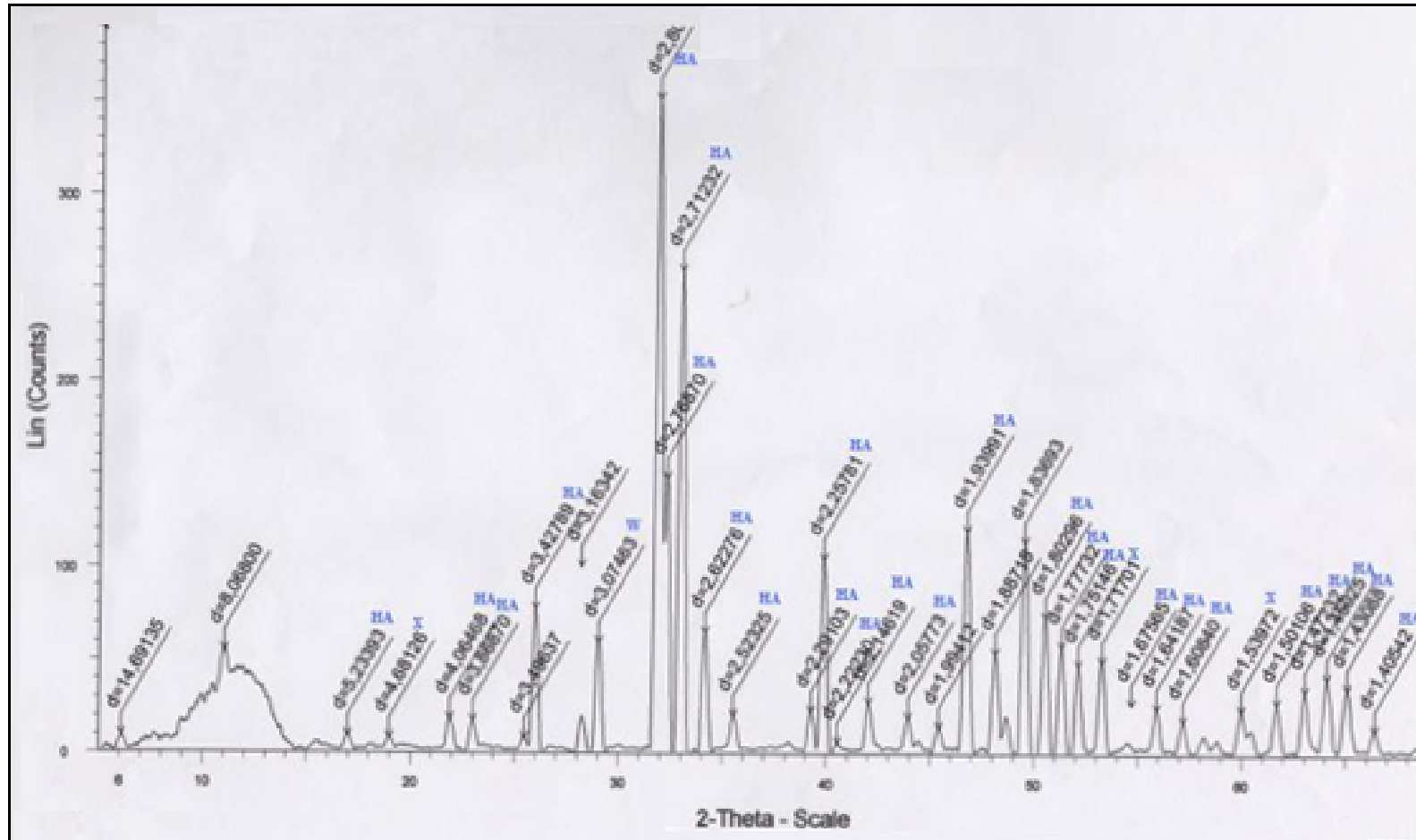
B.2



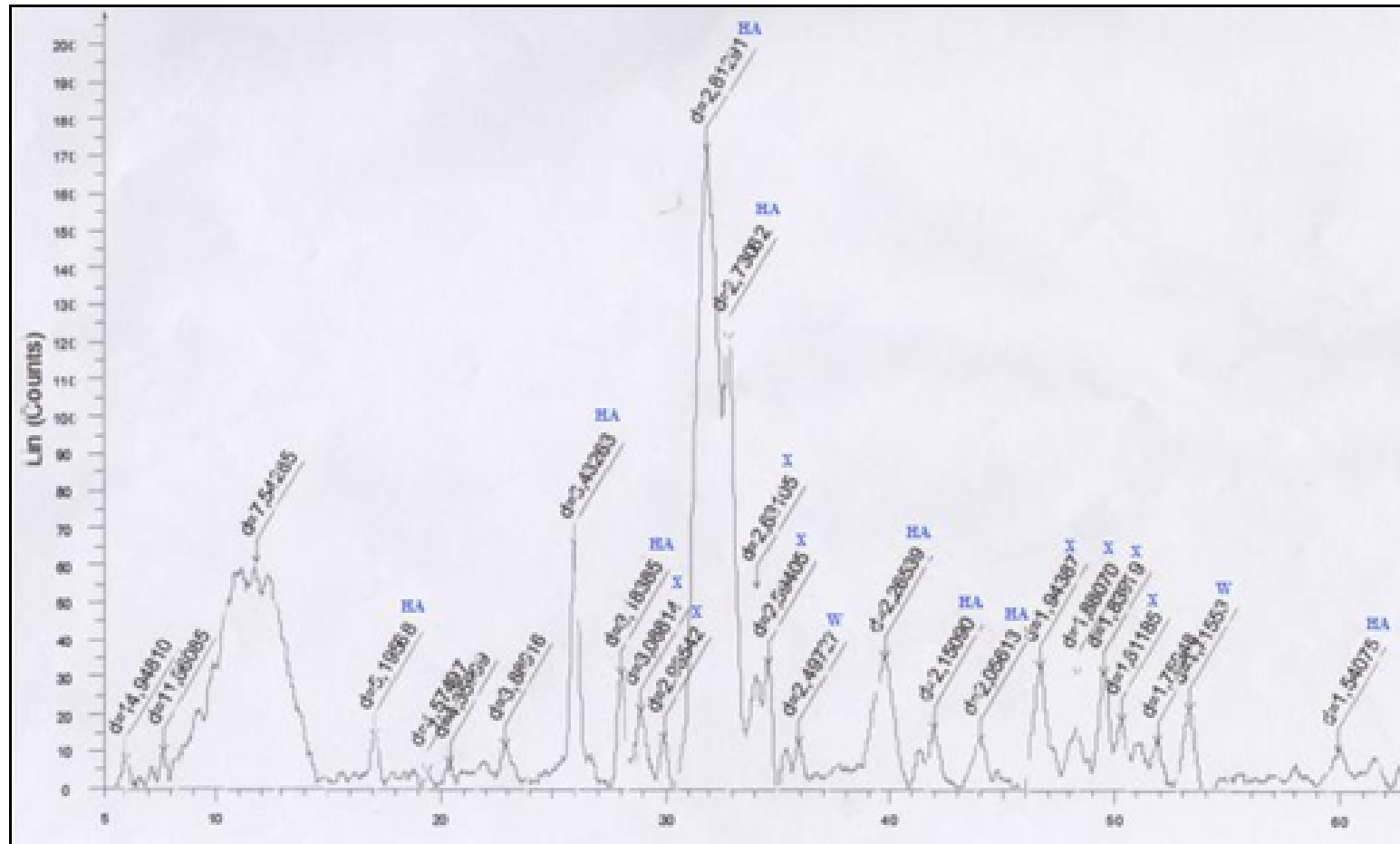
B.3



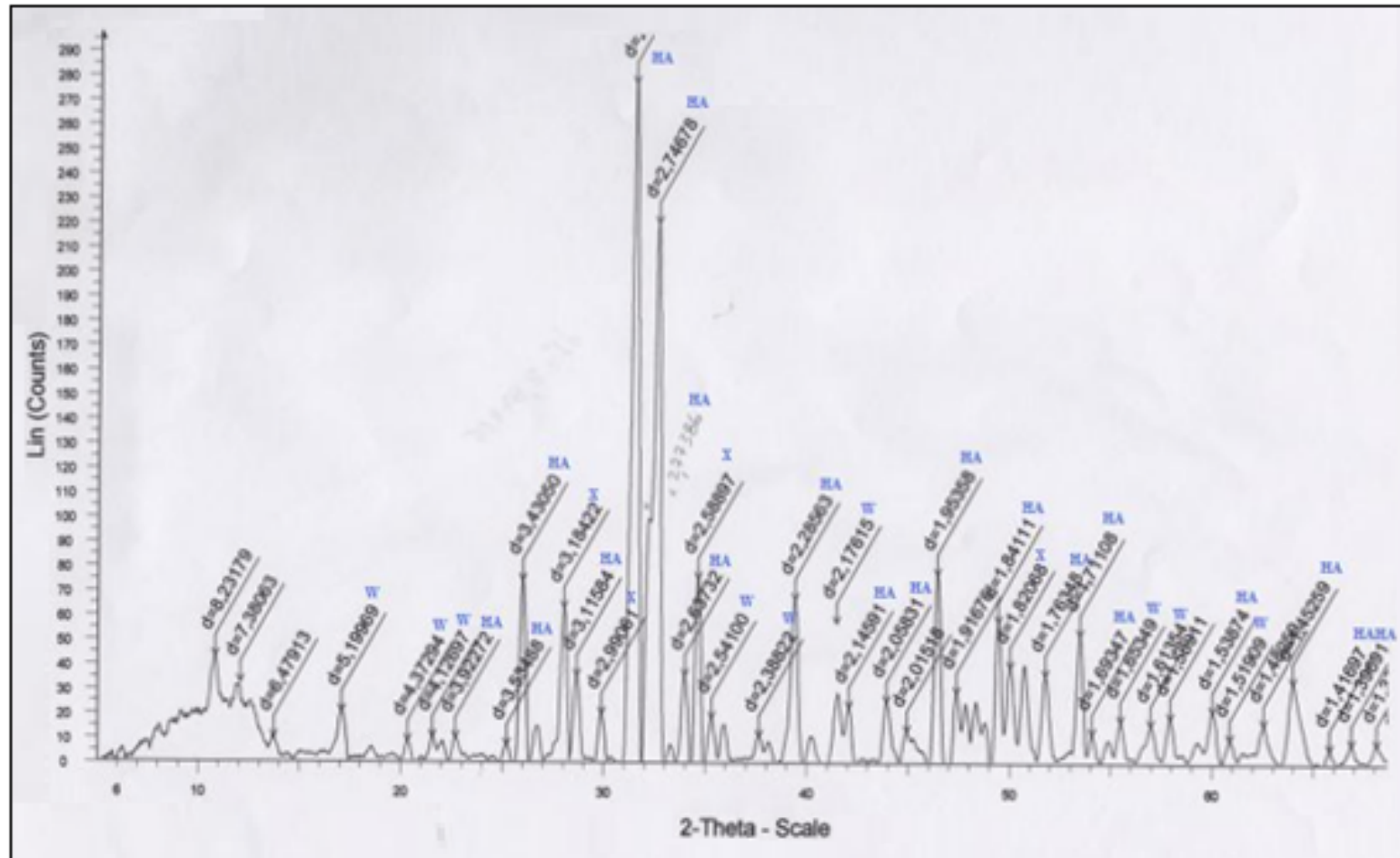
B.4



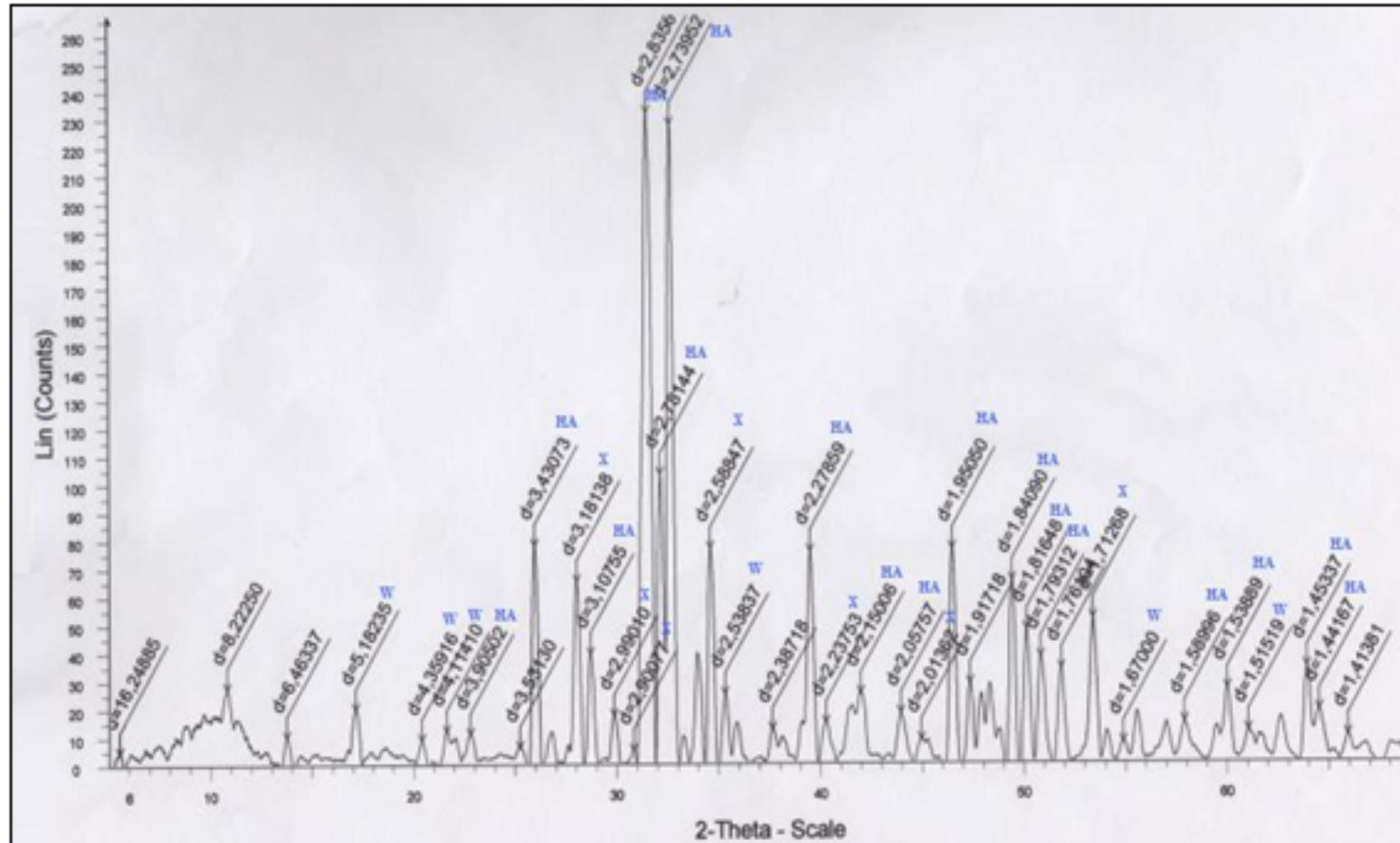
B.5



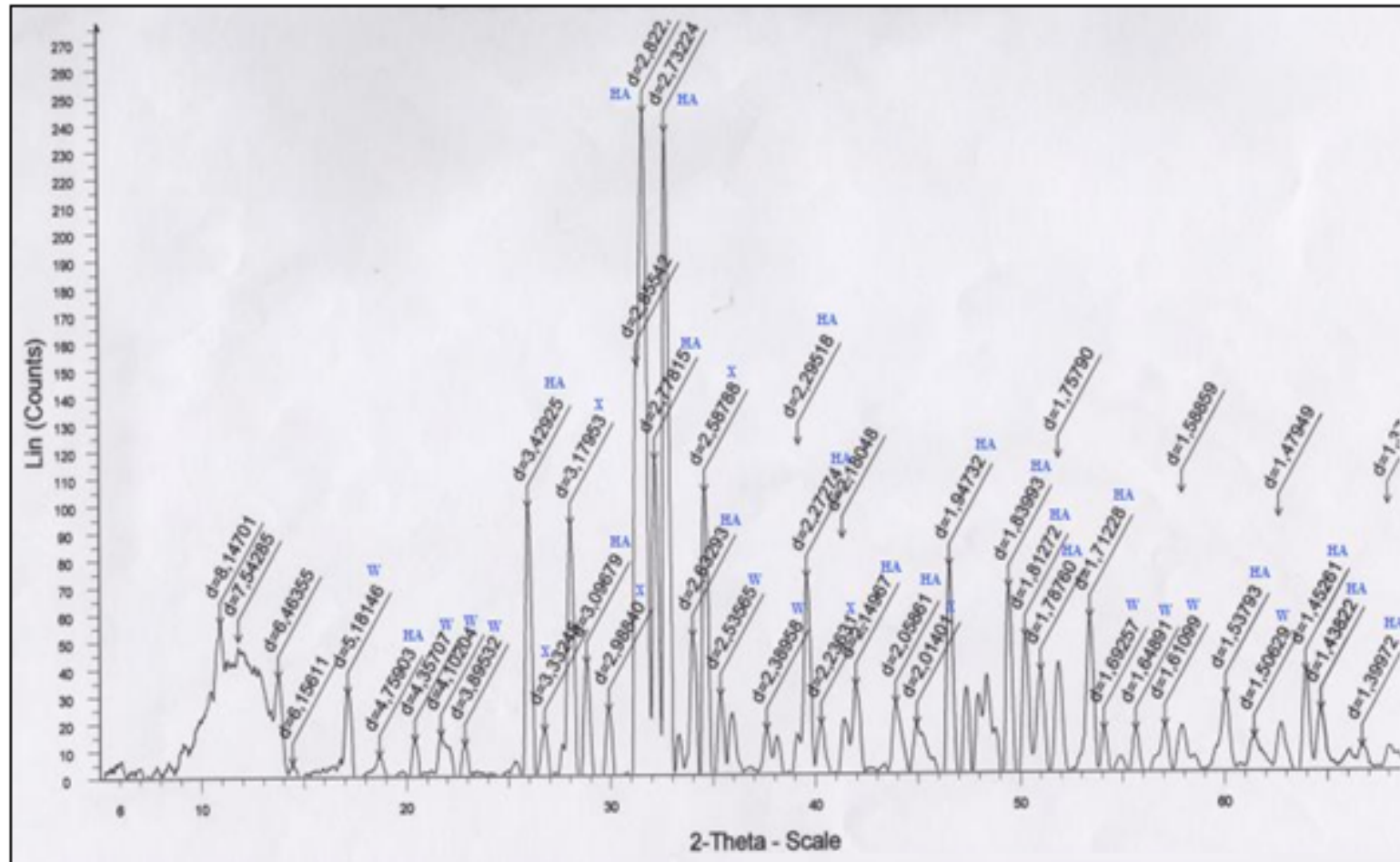
B.6



B.7



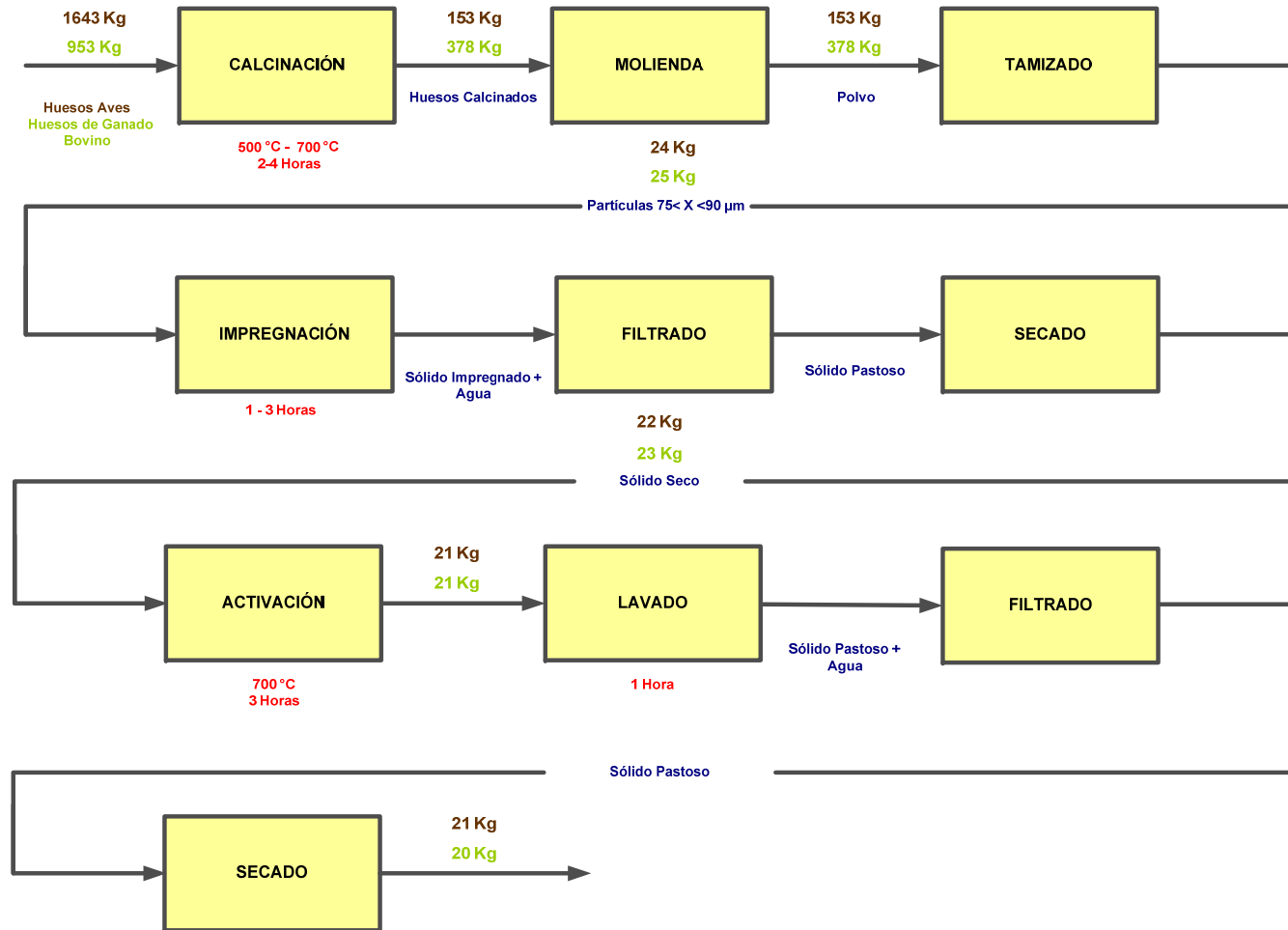
B.8



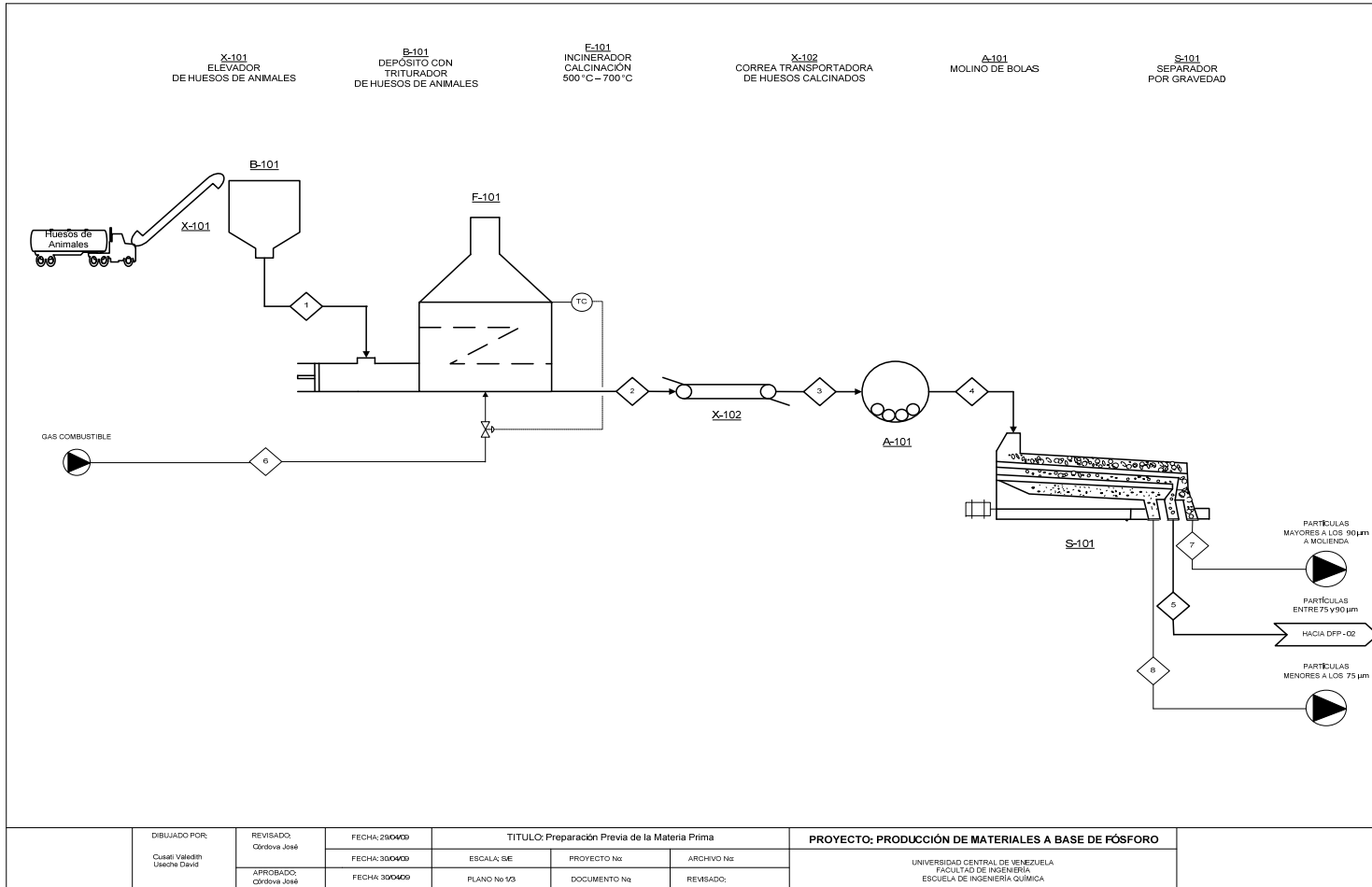
APENDICE C

1. Diagrama de Bloques de Procesos (DBP) para la síntesis de nuevos productos a base de fósforo.
2. Diagrama de Flujo de Proceso (DFP) de la etapa de preparación previa de la materia prima de la planta piloto.
3. Diagrama de Flujo de Proceso (DFP) de la etapa del tratamiento termoquímico de la planta piloto.
4. Diagrama de Flujo de Proceso (DFP) para la etapa de lavado de la planta piloto.

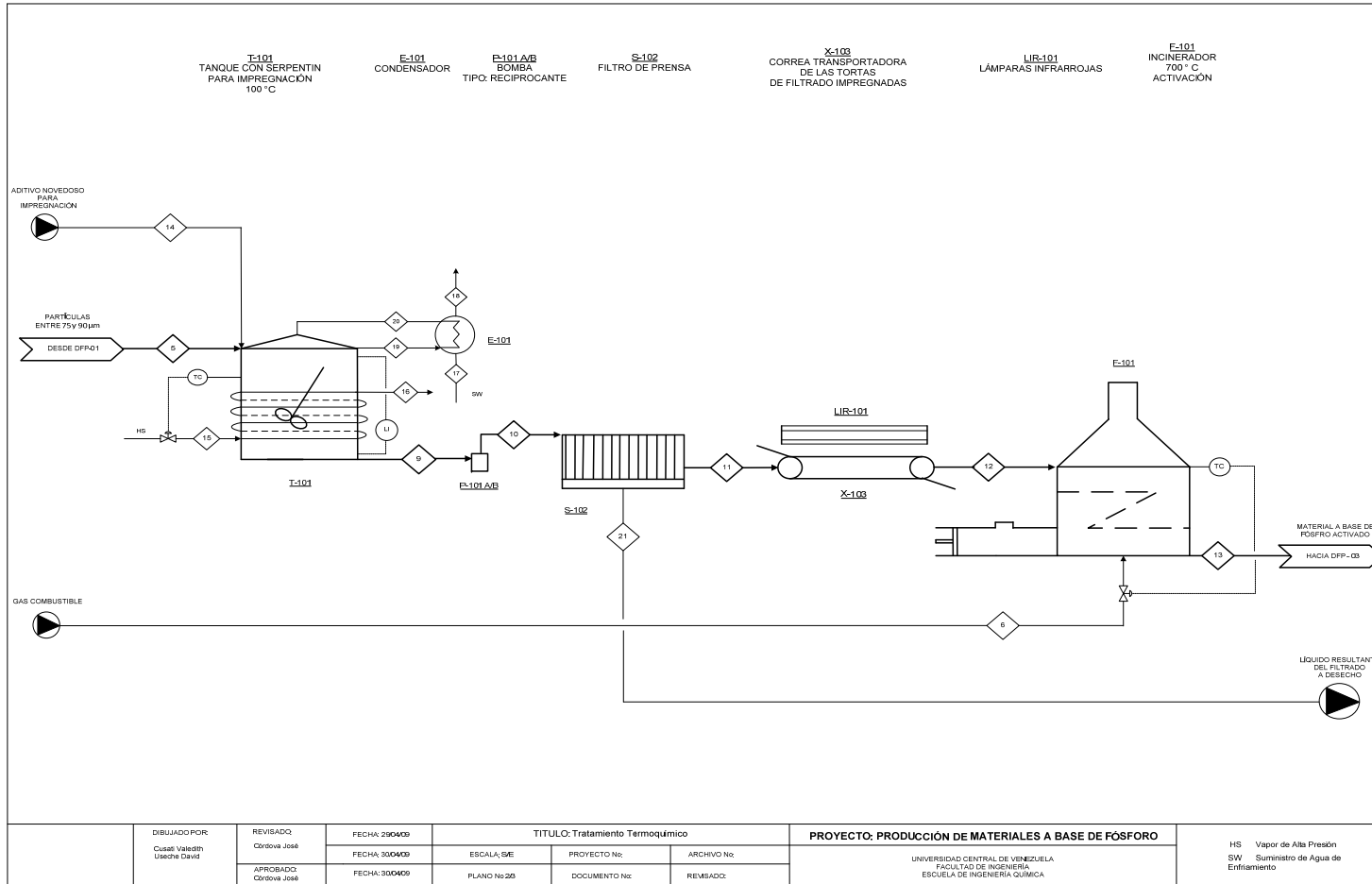
C.1



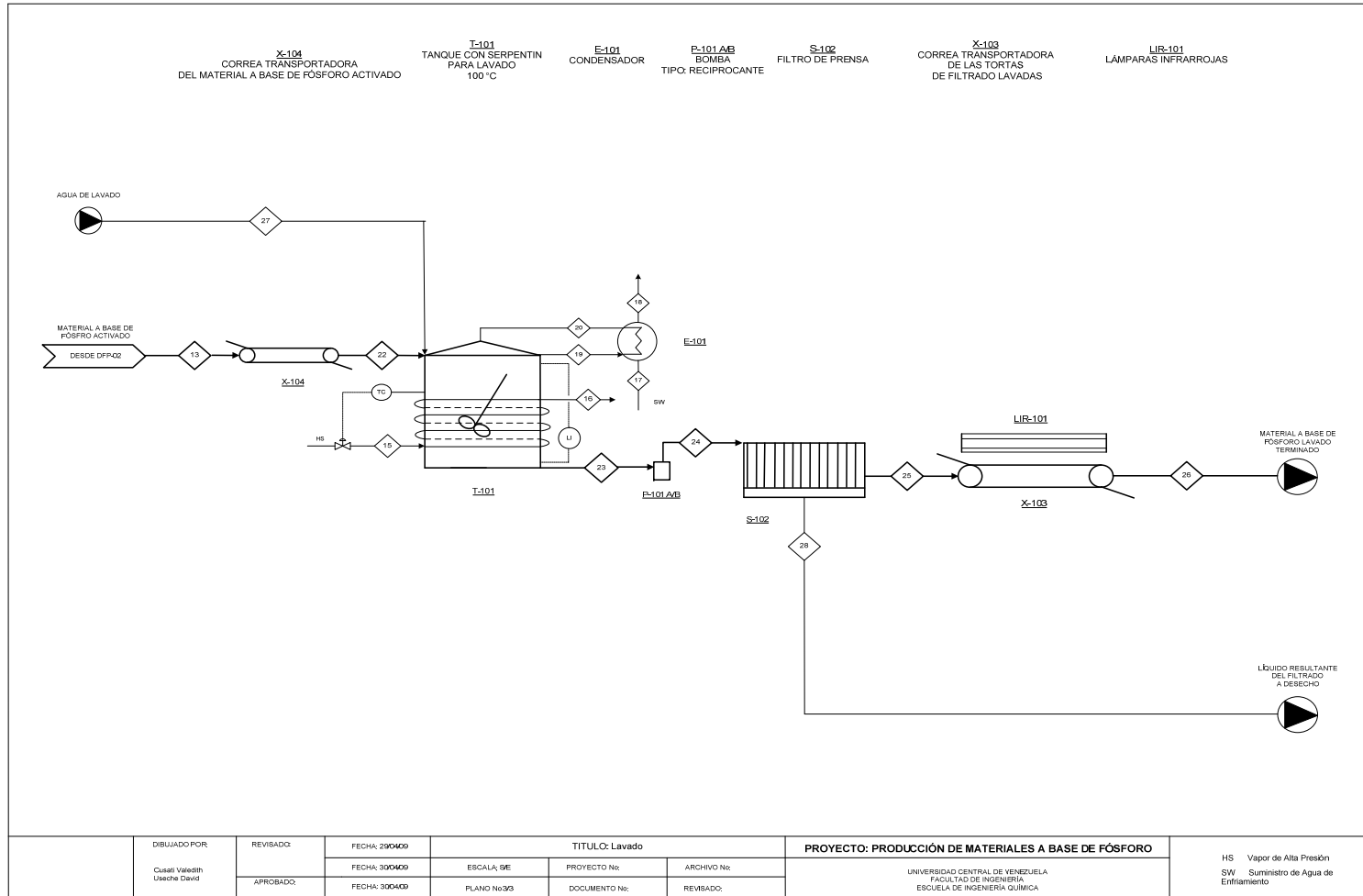
C.2



C.3



C.4



DIBUJADO POR: Cusati Valerith Useche David	REVISADO:	FECHA: 29/04/09	TITULO: Lavado			PROYECTO: PRODUCCIÓN DE MATERIALES A BASE DE FÓSFORO	HS Vapor de Alta Presión SW Suministro de Agua de Enfriamiento
		FECHA: 30/04/09	ESCALA: 6E	PROYECTO N°:	ARCHIVO N°:		
	APROBADO:	FECHA: 30/04/09	PLANO N°3/3	DOCUMENTO N°:	REVISADO:		

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA