

IPICYT

**INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.**

POSGRADO EN CIENCIAS AMBIENTALES

**Síntesis de CaCO_3 poroso para la precipitación química
de fosfato en sistemas en lote**

Tesis que presenta

Anai Acevedo Macías

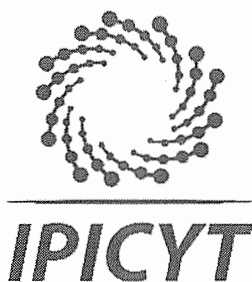
Para obtener el grado de

Maestra en Ciencias Ambientales

Director de la Tesis:

Dr. César Nieto Delgado

San Luis Potosí, S.L.P. Enero de 2019



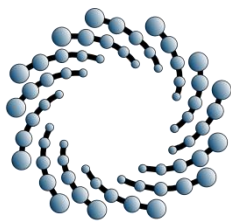
Constancia de aprobación de la tesis

La tesis "**Síntesis de CaCO_3 poroso para la precipitación química de fosfato en sistemas en lote**" presentada para obtener el Grado de Maestra en Ciencias Ambientales fue elaborada por **Anai Acevedo Macías** y aprobada el veinticinco de enero del dos mil diecinueve por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Ciencias Ambientales del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Dr. César Nieto Delgado
Director de la tesis

Dr. Luis Felipe Cházaro Ruiz
Miembro del Comité Tutorial

Dr. José René Rangel Méndez
Miembro del Comité Tutorial



IPICYT

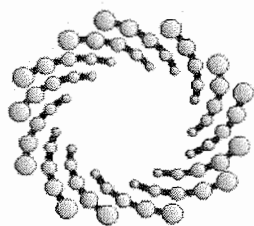
Créditos institucionales

Esta tesis fue elaborada en el laboratorio de Ingeniería Ambiental de la División de Ciencias Ambientales del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la dirección del Dr. César Nieto Delgado.

Durante la realización del trabajo, el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT 611160).

El posgrado en Ciencias Aplicadas con opción en Ciencias Ambientales del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica se encuentra inscrito dentro del Programa Nacional de Posgrados del CONACYT.

La autor de esta tesis recibió recursos financieros por parte de la División de Ciencias Ambientales del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A. C., para la divulgación de los resultados de la investigación en un congreso internacional.



IPICYT

Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 068 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Maestría en Ciencias Ambientales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 25 días del mes de enero del año 2019, se reunió a las 16:00 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

Dr. José René Rangel Méndez

Presidente

IPICYT

Dr. Luis Felipe Cházaro Ruiz

Secretario

IPICYT

Dr. Cesar Nieto Delgado

Sinodal

IPICYT

a fin de efectuar el examen, que para obtener el Grado de:

MAESTRA EN CIENCIAS AMBIENTALES

sustentó la C.

Anai Acevedo Macías

sobre la Tesis intitulada:

Síntesis de CaCO_3 poroso para la precipitación química de fosfato en sistemas en lote

que se desarrolló bajo la dirección de

Dr. Cesar Nieto Delgado

El Jurado, después de deliberar, determinó

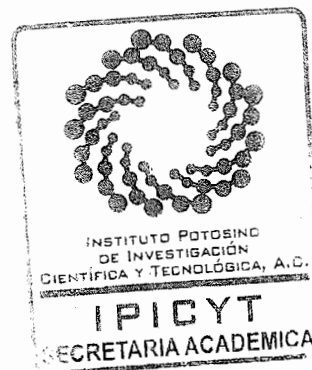
APROBARLA

Dándose por terminado el acto a las 18:20 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición de la interesada y para los fines que a la misma convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 25 días del mes de enero de 2019.

Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez
Jefa del Departamento del Posgrado

Dr. Horacio Flores Zúñiga
Secretario Académico



Elegí dejar de trabajar bien, porque decidí prepararme
para trabajar dando lo mejor.



Antes y en todo momento doy gracias a Dios, quien es mi fortaleza.

A mi familia por su amor, tolerancia y apoyo incondicional,
por cuidar de mí, así como por alegrarse y formar parte de mis logros.

Y a mi mayor ejemplo de vida, la persona más maravillosa:

mi mamá

que por mucho me faltan tiempo y palabras para agradecerle su amor,

paciencia, oraciones, cuidados y consejos,

gracias por creer en mí, aún y cuando yo dudaba que lo lograría.



AGRADECIMIENTOS

Agradezco enormemente al Dr. César Nieto la oportunidad de trabajar bajo su dirección y asesoría, por su inagotable paciencia y siempre atenta disposición, así como su espíritu de enseñanza y vocación, le aseguro que de este trayecto me llevo invaluable aprendizaje.

Agradezco a los doctores René Rangel y Luis Felipe Cházaro su valiosa tutoría y guía para la realización de este proyecto de investigación, cuyos comentarios y cuestionamientos fueron altamente enriquecedores para el desarrollo de mi conocimiento.

Agradezco sus atenciones a los técnicos académicos Dulce Partida Gutiérrez, Elizabeth Cortez Cedillo y Juan Pablo Rodas Ortiz de la División de Ciencias Ambientales del IPICYT y a Ana Iris Peña Maldonado y Beatriz Adriana Rivera del Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN) del IPICYT, por facilitar el uso de sus instalaciones.

Estoy muy agradecida con mis amigos de la grandiosa y numerosa generación 2016 – 2018 por su compañerismo y constante entusiasmo. Agradezco con profundo cariño a mis amigos del grupo de biotecnología por su paciencia, amistad y apoyo, así como por compartir conmigo una alegre y memorable convivencia en los cubículos. Y también agradezco al grupo de procesos fisicoquímicos por su apoyo, paciencia y hacer del trabajo en laboratorio muy amena experiencia.

Finalmente agradezco a la División de Ciencias Ambientales del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C. por la infraestructura y recursos facilitados para la realización de esta tesis.

CONTENIDO

	<u>Página</u>
Constancia de aprobación de la tesis	ii
Créditos institucionales	iii
Acta de Examen	iv
Dedicatoria	v
Agradecimientos	vi
Índice de tablas	x
Índice de figuras	xi
Anexos	xii
Resumen	xiii
Abstract	xiv
1. Introducción	1
2. Antecedentes	3
2.1. Fósforo en el medio ambiente	3
2.2. Fósforo en agua residual	5
2.3. Métodos para la remoción de fósforo	7
2.3.1. Eliminación biológica de fósforo mejorada	7
2.3.2. Adsorción	8
2.3.3. Humedales construidos	8
2.3.4. Precipitación química	9
2.4. Fundamentos de la precipitación química	13
2.4.1. Equilibrio de precipitación química	13
2.4.2. Mecanismo de precipitación	15
2.4.2.1. Primera etapa: Nucleación	15
2.4.2.2. Segunda etapa: Crecimiento	17
2.4.2.3. Tercera etapa: Maduración	18
2.4.3. Precipitación inducida por materiales reactivos	18
2.5. Carbonato de calcio (CaCO ₃) para la precipitación de fósforo	19
2.5.1. Propiedades del CaCO ₃	20

2.5.2.	Técnicas de síntesis de CaCO_3	22
3.	Justificación	25
4.	Hipótesis	26
5.	Objetivos	26
5.1.	General	26
5.2.	Específicos	26
6.	Metodología	27
6.1.	Síntesis de CaCO_3	27
6.1.1.	Carbonatación de pellets de Ca(OH)_2	27
6.1.2.	Precipitación química en solución	29
6.2.	Caracterización	32
6.2.1.	Análisis termogravimétrico	32
6.2.2.	Infrarrojo con transformada de Fourier	33
6.2.3.	Microscopía electrónica de barrido	33
6.2.4.	Difracción de rayos X	33
6.2.5.	Fisisorción de nitrógeno (N_2)	33
6.3.	Cuantificación de fósforo en agua	34
6.4.	Cinética de disolución	34
6.5.	Determinación de Calcio	35
6.6.	Precipitación de fósforo en tanque agitado	35
7.	Resultados y discusión	38
7.1.	CaCO_3 sintetizado mediante carbonatación de pellets de Ca(OH)_2	38
7.1.1.	Caracterización	38
7.1.1.1.	Análisis termogravimétrico	38
7.1.1.2.	Análisis por microscopía electrónica de barrido y área específica	39
7.1.1.3.	Análisis de difracción de rayos X	40
7.2.	CaCO_3 sintetizado mediante precipitación química en presencia de aditivos	41
7.2.1.	Caracterización	43
7.2.1.1.	Análisis termogravimétrico	43
7.2.1.2.	Espectro infrarrojo por transformada de Fourier	44
7.2.1.3.	Análisis por microscopía electrónica de barrido	45

7.2.1.4.	Análisis de difracción de rayos X	52
7.2.1.5.	Área específica y distribución de tamaño de poro	53
7.3.	Cinética de disolución del CaCO_3	56
7.4.	Pruebas de precipitación de fósforo en sistemas de tanque agitado	60
7.4.1.	Prueba de precipitación de fosfato utilizando CaCO_3 en polvo	61
7.4.2.	Prueba de precipitación de fosfato utilizando CaCO_3 granular	64
8.	Conclusiones	69
9.	Perspectivas	71
10.	Referencias bibliográficas	72
11.	Anexos	81

ÍNDICE DE TABLAS

	<u>Página</u>
Tabla 2.1 Constantes del producto de solubilidad de minerales de fosfato.	14
Tabla 2.2 Constantes del producto de solubilidad de sólidos de calcio.	20
Tabla 2.3 Formas de cristalinas de carbonato de calcio.	20
Tabla 6.1 Relaciones molares empleadas en la síntesis.	30
Tabla 6.2 Aditivos empleados en la síntesis por precipitación.	31
Tabla 6.3 Propiedades de los aditivos empleados.	31
Tabla 7.1 Porcentaje en peso de los componentes de las reacciones durante la calcinación.	39
Tabla 7.2 Especiación modelada del sistema, en la síntesis de CaCO_3 por precipitación.	42
Tabla 7.3 Rendimiento teórico de CaCO_3 en diferente concentración de aditivo citrato.	50
Tabla 7.4 Áreas específicas y volumen de poro de las muestras de CaCO_3 .	55
Tabla 7.5 Constantes de velocidad de disolución estimada.	60
Tabla 7.6 Propiedades de los materiales semilla.	62
Tabla 7.7 Propiedades de materiales aglomerados por carbonatación.	65
Tabla 11.1 Reactivo colorimétrico para la cuantificación de fósforo.	81
Tabla 11.2 Materiales probados para la remoción de fósforo.	82
Tabla 11.3 Parámetros de la prueba RSSCT.	83

ÍNDICE DE FIGURAS

	<u>Página</u>
Figura 2.1. Efecto de remoción de fósforo por la concentración de adición de semilla de apatita (roca fosfórica).	11
Figura 2.2. Efecto de la concentración de adición de semilla de calcita comercial (Juraperle) en la cristalización de fosfato.	12
Figura 2.3 Diagrama de energía libre del proceso de nucleación.	16
Figura 2.4 Representación del efecto de un sustrato sólido para catalizar la nucleación.	17
Figura 2.5 Celda unitaria de la calcita.	21
Figura 2.6 Imágenes SEM de formas de CaCO_3 .	21
Figura 2.7 Micropartículas porosas de CaCO_3 sintetizadas con aditivo ciclodextrina.	23
Figura 2.8 Microscopia de CaCO_3 de forma esférica, formados en presencia de mezcla PEG-Asp.	23
Figura 2.9 Imagen SEM de (a) partículas de látex funcionalizadas y (b) composito poroso CaCO_3 -latex.	23
Figura 6.1. Proceso de carbonatación de Ca(OH)_2 por exposición a CO_2 .	28
Figura 6.2 Sistema de tratamiento de pellets de Ca(OH)_2 con corriente de CO_2 .	28
Figura 6.3 Pellets formados por Ca(OH)_2 con tratamiento de CO_2 .	29
Figura 6.4 Sistema para la medición de la cinética disolución.	35
Figura 6.5 Esquema del reactor en lote empleado.	37
Figura 7.1 Análisis termogravimétrico de Ca(OH)_2 antes y después del tratamiento con CO_2 , y la descomposición térmica de CaCO_3 como referencia.	39
Figura 7.2 Micrografías de CaCO_3 sintetizado por tratamiento con CO_2 .	40
Figura 7.3 Patrones de difracción de rayos X de las muestras de Ca(OH)_2 antes y después de tratamiento de CO_2 .	41
Figura 7.4 Rendimiento de la síntesis de CaCO_3 por precipitación en presencia de aditivos.	42
Figura 7.5 Análisis termogravimétrico de CaCO_3 sintetizado por precipitación química en presencia de aditivos orgánicos.	43
Figura 7.6 Análisis FTIR de CaCO_3 con aditivo citrato y con polivinilalcohol, se incluye el reactivo que se adiciono durante la síntesis.	44
Figura 7.7 Micrografías de CaCO_3 de la síntesis por precipitación en presencia de aditivos.	46

Figura 7.8 Mecanismo de formación de cristales de CaCO ₃ en presencia de ácidos orgánicos.	49
Figura 7.9 Diagrama de especiación de calcio y la formación de complejo con citrato.	50
Figura 7.10 Mecanismo de precipitación de CaCO ₃ en presencia de polielectrólitos.	51
Figura 7.11 Patrones de difracción de rayos X de las muestras de CaCO ₃ de la síntesis por precipitación.	52
Figura 7.12 Isotermas de adsorción - desorción de nitrógeno.	54
Figura 7.13 Distribución de tamaño de poro acumulativo e incremental.	55
Figura 7.14 Cinética de disolución de las muestras de CaCO ₃ sintetizado por precipitación química en presencia de aditivos.	57
Figura 7.15 Concentración de (Ca ²⁺) estimado por la conductividad.	58
Figura 7.16 Prueba de precipitación de fósforo en lote por semillas de CaCO ₃ con distinta morfología.	63
Figura 7.17 Eficiencia de precipitación de fósforo en tanque agitado, por materiales CaCO ₃ semilla con tamaño de partícula uniforme.	66
Figura 7.18 Mecanismo propuesto del proceso de precipitación.	67
Figura 11.1 Sistema armado de columna empacada a menor escala (RSSCT).	83
Figura 11.2 Capacidad de remoción de fósforo en ensayo en columna empacada a menor escala (RSSCT).	84
Figura 11.3 Patrón de difracción de rayos X de CaCO ₃ empacado en columna.	85

ANEXOS

	<u>Página</u>
11.1. Preparación del reactivo colorimétrico para la determinación de fósforo.	81
11.2. Precipitación química de fósforo en columna empacada (filtro reactivo).	81
11.2.1. Eficiencia de remoción de fósforo.	82
11.2.1.1. Parámetros de la prueba de columna a escala (RSSCT)	83
11.2.1.2. Perfil de remoción de fósforo en sistema de columna empacada	84
11.2.2. Análisis de difracción de rayos X	85

Acevedo M., Anai (2019) Síntesis de CaCO_3 poroso para la precipitación química de fosfato en sistemas en lote. **Tesis de Maestría. División de ciencias ambientales, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C. México.**

RESUMEN

El fósforo es la sustancia limitante que contribuye a la eutrofización de cuerpos de agua superficial. Su acumulación es ocasionada por las descargas de efluentes de las plantas de tratamiento y la dificultad que existe en controlar que no sobrepasen niveles de concentración permitidos. Para que las descargas no influyan en la calidad de las aguas receptoras, la legislación sobre el fósforo en el ambiente, es cada vez más estricta a nivel mundial. Por lo cual, la recuperación de la concentración traza de fósforo de aguas residuales municipales tratadas es pertinente, tanto para contribuir a la disminución del impacto ambiental a cuerpos receptores, así como para generar una estrategia sustentable de reintegración del fósforo al sistema de producción de alimentos.

Entre los procesos actuales para la remoción de fósforo, la precipitación química se aplica con mayor frecuencia, pero se encuentra limitada por su cinética de reacción lenta y el uso de una cantidad excesiva de productos químicos. El objetivo de esta investigación es desarrollar un tratamiento de precipitación química de fósforo en base a un material reactivo, con características fisicoquímicas que mejoren la cinética de precipitación de fosfato, y con aplicación como un método de pulido para recuperar la concentración traza de fósforo que permanece disuelto al final de un tren de tratamiento.

El presente proyecto de investigación de maestría, consiste en la síntesis de carbonato de calcio (CaCO_3) en condiciones en las que se modifique su hábito cristalino para inducir una alta área específica. Una mayor área debida a la porosidad, promueve el contacto del material con el medio acuoso, y por tanto mejora la cinética de disolución del material. La disolución del material con una liberación paulatina de iones calcio (Ca^{2+}) genera condiciones de saturación que propician la formación de sólidos de fosfatos de calcio (Ca-PO_4) e incrementa su capacidad de precipitación por su superficie como sustrato.

La síntesis de CaCO_3 se realizó mediante dos metodologías de prueba: una técnica de carbonatación y la segunda por precipitación química en presencia de aditivos orgánicos. Los materiales sintetizados se caracterizaron para verificar la pureza y conocer sus propiedades superficiales. Así también se evaluó su cinética de disolución, ya que se espera que la disolución parcial del CaCO_3 genere condiciones de saturación que incrementen la capacidad de precipitación de sólidos de Ca-PO_4 . Finalmente sobre los materiales con mejores características fisicoquímicas, se evaluó la capacidad de precipitar fosfato en un sistema de tanque agitado. Los resultados demuestran que el CaCO_3 sintetizado tanto por la metodología de precipitación con aditivos así como la de carbonatación, se caracteriza por una mayor velocidad de disolución, que se puede atribuir a su morfología de alta área superficial (hasta $21.2 \text{ m}^2/\text{g}$). Las fases cristalinas obtenidas corresponden a calcita y aragonita. En cuanto a la capacidad de precipitación de fósforo, el CaCO_3 modificado demuestra alta eficiencia en el sistema de tanque agitado con una solución PO_4^{3-} de 2.4 mg P/L . El material con mayor capacidad alcanzó 65% de remoción dentro de los 10 minutos de reacción en el sistema y alcanzo un 94% al final de la puesta en operación.

Palabras clave: carbonatación; cinética de disolución; morfología modificada; recuperación de fósforo.

Acevedo M., Anai (2019) Synthesis of porous CaCO_3 for phosphorous precipitation in batch system. **Master thesis. División de ciencias ambientales, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C. México.**

ABSTRACT

Phosphorous is one of limit nutrient that can trigger eutrophication of fresh water bodies. Phosphorous inputs and accumulation can be driven by treated wastewater discharge and needs of treatment to no exceed permissible limit contents. To avoid that these discharges affect quality of receiving natural waters, governments are adopting more strict regulations. Whereby, the recovery of phosphorous trace concentration is adequate from municipal treated wastewater, to contribute to the reduction of the environmental impact as well as to generate a phosphorus reintegration strategy to the food global supply system.

In existing processes for phosphorous removal chemical precipitation is commonly used, however it is limited because of its slow kinetics reaction and the excessive amount of chemicals that needed.

The aim objective of this research is to develop a reactive material for chemical precipitation as method improvement, which included chemical properties of reactive material that increased phosphate precipitation kinetics. This study is focused on application as polishing method for phosphorus recuperation of the effluent in the wastewater plants.

In this purpose, the present project consist in the synthesis of calcium carbonate (CaCO_3), in conditions that promote crystalline structure modifications and results in high surface area. Porosity leads higher surface area in contact with solution, which could improve dissolution kinetics of material. Gradual ions liberation by dissolution of material creates microsaturation conditions for phosphates solids formation, and the substrate surface could increase precipitation capacity.

The synthesis of CaCO_3 was carried out by two testing methods: by a carbonation process and the second by chemical precipitation in the presence of organic additives. The synthesized materials were characterized to verify its purity and surface properties. Thus, dissolution kinetics was also evaluated, it is expected that the partial dissolution of CaCO_3 will generate saturation conditions that increase the precipitation capacity of Ca-PO_4 solids. Finally, materials with improved physicochemical characteristics are tested in their ability to precipitate phosphate in a stirred tank system. Results show that the CaCO_3 synthesized by precipitation and carbonation methods is characterized by a high dissolution rate, attributed to its high surface area morphology (up to $21.2 \text{ m}^2/\text{g}$). The phases obtained correspond to calcite and aragonite. In concern to phosphorus precipitation capacity, modified CaCO_3 has enhanced efficiency in batch system with PO_4^{3-} solution of 2.4 mg P/L . The material with greater capacity showed 65% removal within 10 minutes of the reaction in the system, and reached 94% at end of performance.

Keywords: carbonation; dissolution kinetic; morphology modification; phosphorous recuperation



1. INTRODUCCIÓN

El fósforo es uno de los mayores nutrientes para los organismos, ya que es un constituyente de biomoléculas esenciales, y es componente en la estructura de las células (Ulrich, Malley, & Voora, 2009). El fósforo, se encuentra en el ambiente en rocas sedimentarias como la roca fosfórica. Durante su ciclo natural, es transportado por procesos de lixiviación a distintos reservorios, incluyendo el suelo y cuerpos de agua; sin embargo las actividades antropogénicas tienen una fuerte influencia sobre el flujo del fósforo a través de los ecosistemas (Smith, 2003). Debido a que el fósforo se extrae actualmente de forma excesiva para ser utilizado principalmente en la producción de fertilizantes, el uso desmesurado genera un desbalance en su ciclo natural, llegando a incrementar su concentración en escorrentías agrícolas y en aguas residuales municipales. Se prevé que esta situación se intensifique, dada la demanda de fertilizantes fosfatados para cubrir la producción de alimentos, de la creciente población mundial (Jasinski, 2017). Algunos autores proyectan el agotamiento de los yacimientos de roca fosfórica durante los próximos 70 años (Cordell, Drangert, & White, 2009). En este sentido, estrategias que permitan la recuperación del fósforo para su reutilización, son indispensables para lograr una sustentabilidad alimentaria y en general para abastecer del recurso a las necesidades de la población (Rhodes, 2013).

El fósforo en cuerpos de agua es de gran relevancia, debido a que puede provocar su eutrofización. Dicho proceso conlleva a la pérdida de funcionalidad de los ecosistemas acuáticos, derivando en impactos negativos en la calidad del agua, así como afectaciones económicas (Smith, 2003); (Dodds et al., 2009). El fósforo puede llegar a los cuerpos de agua mediante escorrentías agrícolas y mediante la descarga de aguas residuales de plantas de tratamiento municipales. La regulación actual en México permite la descarga de una concentración fósforo de hasta 5 mg P/L (SEMARNAT, 2013). Sin embargo este valor es superior a el umbral de concentración de por lo menos 0.1 mg P/L para proteger la vida acuática y evitar la eutrofización (Carey & Migliaccio, 2009); (Manahan, 2010). En plantas de tratamiento de agua residual municipal, los tratamientos convencionales reducen el fósforo desde una concentración inicial alrededor de 12 mg P/L, hasta una concentración alrededor de 4 mg P/L (Tchobanoglous, Burton, & Stensel, 2014). Para lograr valores menores de concentración, se requiere la implementación de métodos como la eliminación



biológica mejorada, la adsorción y la precipitación química (Oleszkiewicz, Kruk, Devlin, Lashkarizadeh, & Yuan, 2015). Entre estos métodos de tratamiento, el más empleado es la precipitación química con sales de aluminio, hierro o calcio. En la precipitación química, la sal se agrega en cantidades excesivas para inducir el proceso de precipitación, ya que la relación estequiométrica no suele ser suficiente para alcanzar altos niveles de remoción. Además requiere de un preciso control de pH, en un rango en el que la sal metálica permanezca en la especie disociada y pueda iniciar la formación de sólidos de fosfato. Posteriormente los compuestos insolubles que se formaron, se eliminan por sedimentación o filtración (G. K. Morse, Brett, Guy, & Lester, 1998); (Oleszkiewicz et al., 2015). Una de las mayores limitantes de la precipitación química es la lenta cinética de reacción, que afecta el proceso en un tren de tratamiento porque precisa de horas para disminuir la concentración de fósforo, ocasionando dificultad para tratar altos volúmenes de agua en tiempos de residencia cortos (Jenkins, Ferguson, & Menar, 1971).

En atención al problema ambiental que causa el fósforo en cuerpos de agua, se debe reducir su concentración en aguas residuales tratadas para evitar procesos de eutrofización. A la vez que se puede generar una estrategia para la recuperación de fósforo, y poder reintegrarlo a la cadena de producción de alimentos. No obstante, se ocupa de acondicionamiento de los métodos de tratamiento, implementando estrategias que logren mayor eficiencia de remoción de fósforo. En este contexto, la presente investigación tiene por objetivo modificar el método de precipitación química de fósforo, para mejorar la limitante cinética del proceso actual, mediante la incorporación de un material que propicie la precipitación del fósforo en menor tiempo, para tratar altos volúmenes de concentraciones traza como un método de pulido al final del tratamiento. En el proyecto se desarrollaron materiales reactivos de carbonato de calcio (CaCO_3) con porosidad y alta área reactiva. Los beneficios de un material poroso, es que exhibe alta área que estará en mayor contacto con la solución, por lo que incrementa su cinética de disolución. El material al disolverse de forma parcial, genera condiciones de saturación de iones en el medio, necesaria para inducir el proceso de precipitación y por tanto prescindir de la adición de reactivo en exceso. Asimismo el material brinda superficie de nucleación como material semilla, para inducir la formación de precipitados de fosfato de calcio con mayor rapidez (Stumm & Morgan, 1996). Las propiedades fisicoquímicas del material se modificaron por



la técnica de síntesis empleada y se determinaron parámetros como la pureza y composición para seleccionar el mejor material. Finalmente la evaluación del material permitió conocer su capacidad para remover fósforo de una solución modelo, mediante ensayos de precipitación en sistemas de reactor de tanque agitado y en columna empacada. Conocer el desempeño de la precipitación de fósforo por los materiales sintetizados, permitirá considerar la aplicación del proyecto en los sistemas de tratamiento de aguas residuales municipales.

2. ANTECEDENTES

2.1. Fósforo en el medio ambiente

El fósforo es un bloque esencial para todos los organismos, del cual no hay sustituto. Es un componente básico que integra la estructura de nuestro ADN, así como los fosfolípidos de la membrana celular, es fundamental para la producción de energía celular mediante las reacciones bioquímicas de la molécula ATP, y también es componente de la estructura ósea de los seres vivos (Ulrich et al., 2009).

El fósforo se encuentra en el ambiente en depósitos minerales en sus formas oxidadas. Entre las formas naturales de fosfato la más abundante se encuentra unida a calcio: denominada roca de fosfato, roca fosfórica o fosforita, es una roca sedimentaria que contiene 20% de P_2O_5 (fórmula estándar para expresar el contenido de fósforo en un mineral fosfatado), en forma de fluorapatita $Ca_5(PO_4)_3F$ o hidroxiapatita $Ca_5(PO_4)_3OH$ (Driver, Lijmbach, & Steen, 1999); (Rhodes, 2013).

El transporte de fósforo en el ambiente ocurre naturalmente a través del ciclo biogeoquímico del fósforo, en el cual los seres vivos toman el fósforo a partir de la meteorización de la roca fosfórica. De las rocas se liberan iones fosfato al suelo, donde son utilizados por las plantas para realizar sus funciones vitales, y seguidamente los animales obtienen el nutriente al alimentarse de las plantas. Los descomponedores actúan volviendo a producir fosfatos de las excretas de animales. La lluvia puede transportar el fosfato a los mantos acuíferos o a los océanos, sirviendo como nutriente para las especies marinas. En el fondo del mar las rocas fosfatadas, afloran por movimientos orogénicos, y se da continuidad al ciclo (Science Learning Hub, 2013); (Rhodes, 2013).



Actualmente existe un efecto antropológico directo sobre el anterior ciclo biogeoquímico del fósforo. El cual consiste en el desplazamiento de grandes cantidades de fósforo por medio de la extracción de reservorios minerales y su uso en actividades humanas. La intervención incide en tres aspectos principales: la constante extracción de roca fosfórica para sostener la elaboración de fertilizantes y fabricación de los productos industriales, que avicina el agotamiento de las reservas minerales de fósforo en un periodo de 100 años (Driver et al., 1999); (Rhodes, 2013); así también la intensa aplicación de fertilizantes de fosfato incrementa la concentración de fósforo en el suelo; y el efecto con primordial atención ambiental es la movilidad del fósforo a sistemas acuáticos como lagos, ríos y mares (Childers, Corman, Edwards, & Elser, 2011); (Jasinski, 2017). La entrada de fósforo a cuerpos de agua es debida a escorrentías de suelos agrícolas, a la descarga de aguas residuales municipales y al vertimiento de efluentes de plantas de tratamiento (Smith, 2003); (USEPA, 2007); (Carey & Migliaccio, 2009). Resulta que los cuerpos de agua son sitios sensibles al incremento de la concentración de fósforo, porque se puede generar un grave problema ambiental. El fósforo presente en ecosistemas acuáticos está relacionado con el cambio de estado trófico, y puede conducir a la eutrofización (enriquecimiento del agua, tanto fresca como salina, por nitrógeno y fósforo) (Correll, 1998); (DOF, 2010). El proceso de eutrofización consiste en el aumento de la actividad de productores primarios por la disponibilidad de fósforo como sustrato, generando una mayor cantidad de biomasa de fitoplancton y algas suspendidas. Esto provoca una disminución en la transparencia de la columna de agua, impidiendo la fotosíntesis en estratos inferiores, y en adición con la materia en descomposición, disminuye la cantidad de oxígeno libre en el fondo del ecosistema acuático. El ambiente en el fondo gradualmente se transforma en anaerobio, haciendo poco factible la vida de la mayoría de las especies en dicho ecosistema. Lo cual resulta en efectos negativos, al disminuir la biodiversidad, y generar problemas estéticos de sabor y olor, así como provocar impactos económicos al requerir de tratamiento para mejorar la calidad del agua o potabilizarla (Smith, 2003); (Dodds et al., 2009); (Moreno Franco, Quintero Manzano, & Lopez Cuevas, 2010).

La OCDE (Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos) determinó que la cantidad de fósforo que un cuerpo de agua receptor puede tolerar, depende de su dinámica de remplazo hídrico, sin embargo es considerado que concentraciones menores a



0.035 mg P/L no representan un impacto ambiental a cuerpos de agua (Caspers, 1984). Para tal propósito la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA) mantiene un criterio estricto de nutrientes en los efluentes de aguas residuales tratadas, del rango de 0.076 - 0.1 mg P/L para fósforo total (Carey & Migliaccio, 2009). En contraste la legislación en México, estipula que la concentración total de fósforo debe ser menor a 5 mg P/L para la protección de vida acuática, de acuerdo a la norma oficial NOM-001-SEMARNAT-1996 que establece los límites permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales; sin embargo este nivel se encuentra muy por encima de los estándares internacionales de calidad de agua (SEMARNAT, 2013). En varios países se está fomentando que la regulación sea obligatoria, respecto a la descarga de fósforo a sistemas acuáticos, principalmente las provenientes de uso doméstico, como parte de la protección al ecosistema (Barca, 2012); (Schipper, 2014).

2.2. Fósforo en agua residual

El fósforo está presente en las aguas residuales crudas, que son generadas del uso doméstico en los núcleos de población. Se encuentra en estado pentavalente, coordinado tetraédricamente a átomos de oxígeno o grupos hidroxilo denominado ortofosfato. En forma ácida o como cadenas de polifosfato, donde dos o más átomos de fósforo están unidos por enlaces P-O-P, o bien como fosfatos orgánicos en los que están presentes los enlaces P-O-C (Jenkins et al., 1971). La fracción de ortofosfato es soluble y puede estar en una de varias formas de las sales del ácido fosfórico H_3PO_4 produciendo las formas de fosfato $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} y PO_4^{3-} dependiendo del pH de la solución. Los polifosfatos son fosfatos condensados de alta energía, como el pirofosfato y el trimetafosfato que también son solubles, y pueden ser convertidos en ortofosfato por hidrólisis o por la actividad biológica. El fósforo unido orgánicamente puede estar en forma de coloides solubles o particulado, también se puede dividir en fracciones biodegradables y no biodegradables (The Cadmus Group, 2009).

Típicamente las aguas residuales municipales crudas contienen fósforo en la siguiente proporción: 50% como ortofosfato, 40% como polifosfato y <10% como fósforo orgánicamente unido (Snoeyink & Jenkins, 1980). Pueden contener entre 4-12 mg/L de fósforo total, resultante del uso de detergentes y agentes de limpieza o proveniente de



desechos orgánicos y excretas (Tchobanoglous et al., 2014). De acuerdo a la Comisión Nacional del Agua, en 2016 se colectaron 6.7 miles de millones de m³ de agua residual municipal a nivel nacional, de la que se reportó que el 57 % fue tratada, a fin de cumplir con la normativa actual (CONAGUA, 2016). La cantidad equiparable de fósforo en las aguas que fueron tratadas y que contienen un mínimo de 5 mg P/L, en los 3.8 billones de litros tratados para tal año corresponde a 43 500 toneladas de P₂O₅. Por lo cual, la concentración traza de fósforo es considerable debido al gran volumen al final de los sistemas de tratamiento y representa un gran potencial como fuente de recuperación de fósforo.

En el estado de San Luis Potosí existen 43 plantas municipales de tratamiento de agua residual en operación, tratando un caudal de 2 143.3 litros por segundo, cuyo contenido de fósforo calculado corresponde a 774 toneladas P₂O₅ que se podrían recuperar por año. De igual modo, remover el fósforo de estos efluentes podría evitar problemas ambientales derivados, puesto que se reporta que el 24% del caudal es destinado a la descarga directa en cuerpos de agua (CONAGUA, 2015).

Con lo anterior, queda evidenciado que el fósforo es un recurso limitado, del que se reconoce podría llegar a una crisis, en la cual la demanda sobrepase la capacidad de producción. La explotación de su fuente natural así como la preocupante necesidad de abastecimiento de fertilizantes para asegurar la producción mundial de alimentos, son materia de atención primordial. Por otra parte, el efecto ambiental derivado de la descarga de fósforo en cuerpos de agua, se está presentando con regularidad, como resultado directo de la dificultad de controlar niveles permisibles en las descargas de efluentes de las plantas de tratamiento, y que estos no influyan en la calidad de las aguas receptoras. Por lo cual la legislación sobre el fósforo en el ambiente, es cada vez más estricta a nivel mundial, especialmente en áreas que presentan un alto riesgo de eutrofización (Carey & Migliaccio, 2009); (Barca, 2012). Como medida de control y en cumplimiento de la legislación de protección al ambiente, se deben implementar métodos eficientes para la remoción de fósforo de efluentes de tratamiento, así como optar por acciones de manejo que permitan la continuidad del ciclo biogeoquímico, tal como la recuperación de éste recurso.



2.3. Métodos para la remoción de fósforo

El tratamiento de aguas residuales municipales está diseñado principalmente para eliminar sólidos sedimentables, materia orgánica y patógenos, por lo que parte del material suspendido y disuelto, como el fósforo, puede permanecer en el efluente después de un tratamiento secundario y puede requerir un tratamiento terciario avanzado para cumplir con los requisitos reglamentarios de protección a las aguas receptoras (Carey & Migliaccio, 2009).

La sedimentación primaria así como el tratamiento secundario mediante lodos activados pueden reducir el fósforo en el efluente (Rittmann & McCarty, 2001). Típicamente después de un tratamiento secundario las concentraciones de fósforo total oscilan de 2 - 10 mg P/L y con un tratamiento terciario se alcanza un nivel deseado < 0.5 mg P/L, sin embargo para lograr tal remoción se necesita de mayores capacidades de instalación y operacionales. Puede requerir la implementación de procesos de remoción combinados, reactores adicionales, equipos de dosificación y almacén de reactivo, sistemas de filtración y disposición de lodos, así como personal capacitado, entre algunas de las consideraciones que aumentan el costo del tratamiento (Carey & Migliaccio, 2009); (Oleszkiewicz et al., 2015).

Actualmente existen métodos de tratamiento para remover el fósforo de las aguas residuales municipales y se están desarrollando tecnologías con el objetivo de alcanzar cada vez concentraciones más bajas en los efluentes. Entre ellos destacan la eliminación biológica, la adsorción, la precipitación química y los sistemas de humedales construidos (Aleksandra Drizo, Forget, Chapuis, & Comeau, 2006). A continuación se hace una breve reseña de cada proceso, con énfasis en sus ventajas y limitaciones.

2.3.1. Eliminación biológica de fósforo mejorada

La eliminación biológica de fósforo mejorada (Enhanced Biological Phosphorus Removal, EBPR) se basa en el enriquecimiento selectivo de bacterias que acumulan biopolímeros de fosfato inorgánico (polifosfato, polihidroxialcanoato y glicógeno) intracelular. El ciclo metabólico microbiano se induce alternando las condiciones de tratamiento de las aguas residuales, entre una etapa inicial rica en carbono y estrictamente anaerobia (sin oxígeno o nitrato), seguida de una etapa aerobia pobre en carbono. La eficiencia de la eliminación de



fósforo disminuye a medida que va aumentando la asimilación de carbohidratos por los microorganismos. Los sistemas biológicos de eliminación de fósforo son típicamente evitados, debido a mayor costo y complejidad operacional, a pesar de ser una tecnología capaz de alcanzar concentración de fósforo total menor a 0.5 mg P/L (Oleszkiewicz et al., 2015).

2.3.2. Adsorción

La adsorción es un proceso superficial con materiales de alta área específica, en donde el adsorbato es retenido en la superficie del material mediante distintas interacciones. De manera particular, el fosfato es fácilmente adsorbido en la superficie de hidróxidos metálicos, en un proceso espontáneo y exotérmico en condiciones normales, que sigue una cinética de primer orden; también el fósforo puede removerse mediante intercambio aniónico, utilizando resinas especializadas (Barca, 2012). El hidróxido de aluminio $\text{Al}(\text{OH})_3$ es un adsorbente que presenta capacidad de adsorción de hasta 11.5 mg P/g y tiene un bajo costo. Sin embargo, el proceso de adsorción se ve afectado en gran medida por el tipo y cantidad de materia orgánica en las aguas residuales (Kawasaki, Ogata, & Tominaga, 2010); (Withers et al., 2015). Adicionalmente, no es un proceso selectivo porque remueve iones y moléculas de una solución que presentan afinidad al medio sólido. La presencia de aniones divalentes (como SO_4^{2-}) tienen efecto negativo en la adsorción de fosfato, aun mayor que los aniones (NO_3^- y Cl^-) presentes en las aguas residuales. Los sistemas de adsorción generalmente implican un alto costo, principalmente por los materiales adsorbentes y la disposición del material una vez agotado (de-Bashan & Bashan, 2004).

2.3.3. Humedales construidos

En los procesos de tratamiento de humedales construidos se han alcanzado eficiencias de hasta 60% de eliminación de fósforo en aguas residuales domésticas. En estos sistemas se combinan varios mecanismos de eliminación de fósforo: la acción biológica por servir de nutriente para las plantas, adsorción, complejación y precipitación química sobre el sustrato. Como el fósforo le sirve de nutriente a la vegetación es absorbido, a la vez que el soporte del humedal puede funcionar como medio filtrante. La remoción de fósforo por el soporte está relacionada con sus propiedades fisicoquímicas, por lo que es importante seleccionar aquellos sustratos con la mayor capacidad de adsorción de fósforo. Diversos



materiales naturales, subproductos industriales y sintéticos, que generalmente contienen hierro, calcio o aluminio ya han sido probados, y han resultado ser un método competente de tratamiento. El inconveniente aún latente en estos sistemas, es que operan con largos tiempos de retención hidráulica (de 1 a 6 días) y a pesar de la alta remoción al inicio del funcionamiento, eventualmente disminuye, cuando el sistema alcanza el equilibrio y solo puede eliminar pequeñas cantidades de fósforo (A. Drizo, Frost, Grace, & Smith, 1999); (de-Bashan & Bashan, 2004); (Aleksandra Drizo et al., 2006); (Vohla, Kõiv, Bavor, Chazarenc, & Mander, 2011); (Oleszkiewicz et al., 2015).

2.3.4. Precipitación química

La precipitación química es el método que se emplea con mayor frecuencia para disminuir la concentración de fosfato, en los sistemas de tratamiento de aguas residuales municipales. Consiste en la adición de una sal metálica como $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_3 y MgSO_4 , al agua residual, provocando la precipitación de un metal de fosfato insoluble (G. K. Morse et al., 1998). La formación de fosfatos de Al y Fe son favorecidas cuando el pH de la solución es < 6 , mientras que a $\text{pH} > 8$ se pueden formar fosfatos de Ca como fosfato dicálcico, fosfato dicálcico dihidratado, fosfato octacálcico, fosfato tricálcico, hidroxiapatita y fluorapatita (Jenkins et al., 1971). La concentración final del fosfato después de la precipitación dependerá de factores químicos tales como la composición del agua residual, la estabilidad y la cinética de crecimiento de los precipitados inorgánicos, así también de los parámetros físicos como la temperatura y el régimen hidrodinámico durante la precipitación y la separación (Jenkins et al., 1971). Los procesos de precipitación son capaces de remover al menos 90-95% de fósforo en un costo razonable. Los beneficios de los métodos de precipitación son la facilidad de operación y confiabilidad a largo plazo, además que sólo se requiere de unidades de almacenamiento de productos químicos y equipos de dosificación. Las desventajas asociadas al método son el aumento de la salinidad del agua residual, costo de disposición de lodos y de los reactivos para la precipitación. Así mismo, la estequiometría con la que se adicionan el precipitante, no suele ser suficiente para lograr menos de 1 mg/L de fósforo en el efluente, por lo que la adición de reactivo en exceso es necesaria dentro de este tratamiento (Pütz, 2008); (Barca, 2012); (Oleszkiewicz et al., 2015). La precipitación con hidróxido de calcio es el método que se aplica mayormente en el tratamiento, por su bajo costo y disponibilidad, sin embargo la



eficiencia con la que se elimina el fósforo no es tan alta, requiere de varios minutos hasta horas para la formación de precipitados de fosfato de calcio (Ca-PO_4) (Jenkins et al., 1971); (USEPA, 2007); (Manahan, 2010). La velocidad de precipitación es lenta debido a la formación de complejos estables en el agua, por la precipitación de otros sólidos con el metal adicionado, o por la formación de coloides que no sedimentan (Manahan, 2010).

Dentro de las aplicaciones de la precipitación, un compuesto prometedor para la recuperación de fósforo en las plantas de aguas residuales es la estruvita ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), que precipita espontáneamente en entornos con altas concentraciones de fósforo soluble y amonio, a baja concentración de sólidos suspendidos y pH por encima de 7.5, aunque suele ser un inconveniente para los procesos de tratamiento, ya que forma incrustación en los equipos, pero de ser recuperada puede emplearse como el fertilizante fosfato diamonio (de-Bashan & Bashan, 2004); (Oleszkiewicz et al., 2015).

Desde hace tiempo, estudios demuestran eficiente precipitación de fósforo mediante la adición de semillas o granos de siembra (cristales o sólidos finos). Resultando una estrategia de mejora en la precipitación química, debido a que se favorece su cinética de reacción, en soluciones donde primero se induce la saturación para la formación de los sólidos, y seguidamente se promueve la cristalización mediante semillas que inician la nucleación (G. K. Morse et al., 1998). Existen diversos materiales de siembra que promueven el crecimiento de cristales, se pueden clasificar de acuerdo a su origen: en naturales, sub-productos industriales y manufacturados. Entre algunos se encuentra la roca fosfórica, la calcita, escoria de acero, arena recubierta (DHV Crystalactor[®]), minerales de magnetita, concreto y cloruro de magnesio (Unitika Phosnix) (E. H. Kim, Yim, Jung, & Lee, 2006); (Yong-hui Song, Donnert, Berg, Weidler, & Nueesch, 2007).

Estos materiales han demostrado alcanzar mayor capacidad de precipitación de fósforo, en sistemas en lote, en comparación con emplear únicamente la sal soluble en alta concentración, ejemplo de ello se muestra en la [Figura 2.1](#), donde la concentración de semilla añadida es correspondiente a la precipitación de fósforo (50 - 95%) a diferencia de no añadir partículas de siembra (18%) en una agua residual municipal de concentración de fósforo de 10 mg/L. Para tal estudio en el supuesto de preferentemente precipitar fosfatos de calcio, la semilla que se usó fue apatita (roca fosfórica) con tamaño de partícula medio de 1.5 mm y con área específica $1 \text{ m}^2/\text{g}$, en 0.5 L de solución con concentración de calcio

de 99 mg/L empleando CaCl_2 para inducir la saturación, y a un pH 8 para promover la precipitación. La mejora de la cinética de reacción es evidente incluso con la menor concentración de semilla, después de 4 horas de reacción, una dosis de 2 g/L de semilla precipitó 20% de fósforo, mientras que la misma eficiencia se logró hasta transcurridas 50 horas para el sistema sin semilla.

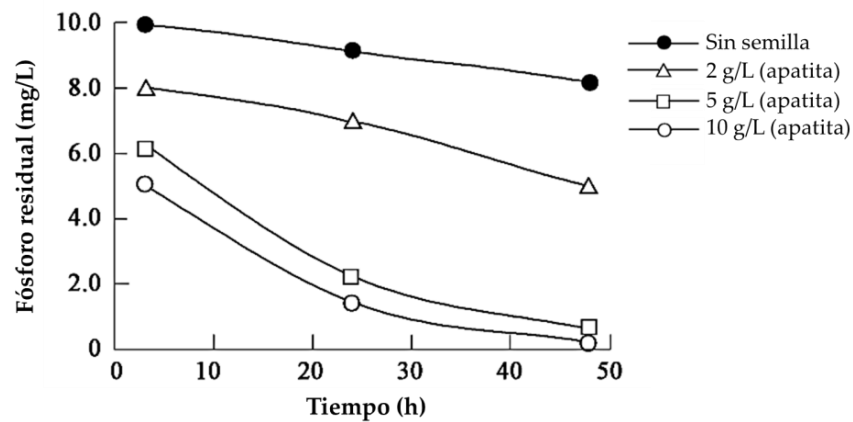


Figura 2.1. Efecto de remoción de fósforo por la concentración de adición de semilla de apatita (roca fosfórica). $C_0=10$ mg P/L, $\text{Ca}^{2+}=99$ mg/L, pH 8, agitación 75 rpm a 25°C. Modificado de (Yong-hui Song et al., 2007).

La cinética de reacción es mejorada porque el uso de semillas reduce considerablemente el tiempo en el que ocurre la cristalización de fósforo, como se observa en la [Figura 2.2](#) una dosis de 10 g/L de calcita comercial como grano de siembra logra cerca de la completa cristalización de fósforo en la mitad de tiempo (7 días) en comparación con la precipitación sin semilla que a los 14 días de reacción no sobrepasa el 60%. La semilla empleada en este caso fue calcita comercial (Juraperle) con tamaño de partícula medio 1.5 mm y con área específica 0.4 m²/g, que se añadió a 0.5 L de un agua residual con 99 mg Ca/L empleando CaCl_2 para inducir la saturación, a pH 8 y concentración de fósforo total de 10 mg P/L.

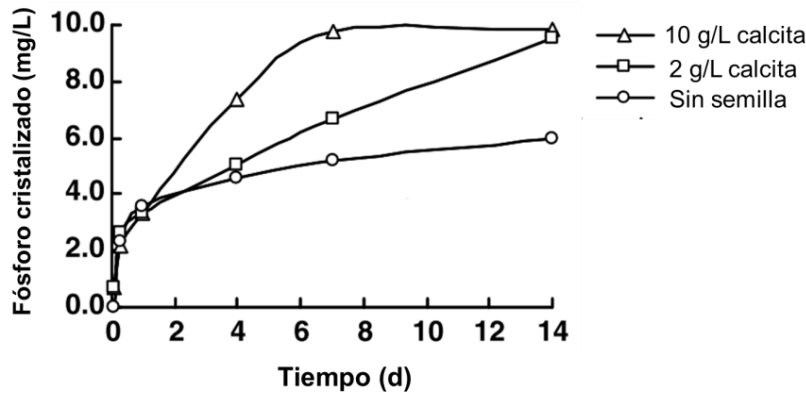


Figura 2.2. Efecto de la concentración de adición de semilla de calcita comercial (Juraperle) en la cristalización de fosfato. $C_0=10$ mg P/L, $Ca^{2+}=99$ mg/L, pH 8, agitación 75 rpm a 25°C. Modificado de (Yonghui Song, Weidler, Berg, Nüesch, & Donnert, 2006).

La ventaja asociada de la tecnología por precipitación con ayuda de semillas o granos de siembra es que la alta velocidad de cristalización del fósforo mejora la cinética y permite reducir los tiempos de retención hidráulica, de tal forma que se puede trasladar a un funcionamiento continuo, en un reactor de menor tamaño para que las plantas de tratamiento puedan ser totalmente automatizadas (Bellier, Chazarenc, & Comeau, 2006).

Estrategias de mejoramiento como la anterior, es un camino que se debe explorar sobre los procesos de remoción antes mencionados. Las tecnologías actuales para la remoción de fósforo presente en agua residual municipal, están limitadas para su aplicación en las plantas de tratamiento municipales, ya sea por su costo inherente de operación, el alto nivel de control del proceso o por el tiempo de residencia tan alto que es necesario para obtener los niveles de concentración de fósforo requeridos.

La precipitación química que es por sí el método predilecto por su bajo costo y facilidad de operación, siendo beneficiada por el uso de semillas es una alternativa de mejora, que ha demostrado resultados factibles para superar las limitantes cinéticas del proceso. En este sentido, los estudios están siendo dirigidos a realizar un esfuerzo por comprender las bases y condiciones de la cristalización de fosfato, para alcanzar concentraciones menores en procesos más eficientes.

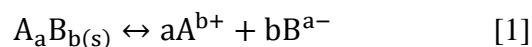


2.4. Fundamentos de la precipitación química

La precipitación química es la técnica más utilizada para eliminar compuestos iónicos de las aguas residuales. Es el proceso de formación de un sólido a partir de constituyentes disueltos en una solución. La efectividad del proceso de precipitación química depende de varios factores, incluido la especie y concentración del compuesto iónico que se va a remover, el precipitante utilizado, las condiciones de reacción (especialmente el pH de la solución) y la presencia de otros constituyentes que pueden inhibir la reacción de precipitación (Dahman, Deonanan, Dontosos, & Iammatteo, 2017). Es posible estimar la cantidad de precipitado que se forma y de material que se puede disolver, para lo cual es importante considerar el equilibrio y la velocidad de la reacción. Los cálculos a partir de las constantes de solubilidad proporcionan resultados dentro de los límites termodinámicos, cercanos a la situación real, sin embargo la eficiencia real en un sistema de aplicación está dada por la cinética (Snoeyink & Jenkins, 1980). A continuación se describen las consideraciones cinéticas y de equilibrio para los sistemas que involucran una fase sólida.

2.4.1. Equilibrio de precipitación química

El sistema de precipitación química se basa en el equilibrio entre la disolución y formación del sólido, descrito por la reacción 1:



$$K_s = \frac{[A^{b+}]^a [B^{a-}]^b}{[A_aB_b(s)]} \quad [2]$$

La ecuación 2 de la constante del equilibrio (K_s) denominada como la constante del producto de solubilidad, se usa para comparar la estabilidad entre diferentes precipitados. Un bajo valor de K_s corresponde a mayor estabilidad del precipitado formado (Snoeyink & Jenkins, 1980).

El producto de la actividad iónica (IAP) que se define como la actividad química de las especies iónicas en la solución, es un parámetro útil para determinar si es posible la formación de un sólido en una solución. Para ello se compara el IAP con la constante de formación del sólido K_s , definiendo de esta manera el grado de saturación. Una solución no saturada es una solución que presenta un $IAP < K_s$; la solución se encuentra en equilibrio

cuando $IAP = K_s$ y cuando el valor $IAP > K_s$ se considera que la solución esta sobresaturada y es termodinámicamente posible la formación de un sólido (Brezonik & Arnold, 2011).

El grado de sobresaturación con respecto a una fase mineral se puede calcular mediante el índice de saturación (SI), que incorpora el valor del producto de actividad iónica (IAP) y el producto de la solubilidad (K_s). El índice de saturación (SI) está relacionado con el cambio de energía libre de Gibbs para la cristalización y es por tanto una medida de la termodinámica de reacción. El índice de saturación de una solución con respecto a la fase sólida se define:

$$SI = \log \frac{IAP}{K_s} \quad [3]$$

Cuando $SI = 0$ la solución está en equilibrio con una fase mineral particular. Valores positivos ($SI > 0$) se refieren a que la solución esta sobresaturada respecto al sólido y tiende a precipitar, y valores negativos ($SI < 0$) indica que la solución no está saturada y los iones permanecerán en solución (Stumm, 1992).

Las sales metálicas que se usan como precipitantes de fósforo, pueden formar varios sólidos con fosfato. En la [Tabla 2.1](#) se muestran los valores de estabilidad ($\log K_s$) para algunos de los sólidos formados. Los compuestos más estables de fosfato, es decir los que tienen un menor valor del logaritmo de la constante K_s , son los sólidos que están unidos con calcio, a diferencia de los sólidos formados con aluminio o hierro. Por lo cual en la precipitación química se emplean sales precipitantes con metal calcio (Snoeyink & Jenkins, 1980); (Stumm & Morgan, 1996).

Tabla 2.1 Constantes del producto de solubilidad de minerales de fosfato.

Fórmula	$\log K_s$ (25 °C)
Ca₅(PO₄)₃OH	-55.9
Ca₄H(PO₄)₃	-46.9
Ca₅(PO₄)₃OH	-44.33
Ca₃(PO₄)₂	-26.0
CaHPO₄	-6.6
Ca(H₂PO₄)₂	-1.14
Fe₃(PO₄)₂	-33.0
FePO₄	-21.9
AlPO₄	-21.0
Mg₃(PO₄)₂	-23.28
MgNH₄PO₄	-12.6



2.4.2. Mecanismo de precipitación

El proceso de precipitación ocurre en tres pasos: nucleación, crecimiento del cristal, y maduración del cristal. La precipitación se lleva a cabo cuando aumenta el grado de saturación excediendo el producto de la solubilidad respecto a la fase sólida, o cuando se mezclan partículas finas de una sustancia con la solución (Snoeyink & Jenkins, 1980).

2.4.2.1. Primera etapa: Nucleación

La *nucleación* es el primer paso, ocurre como resultado de la interacción entre iones y moléculas que dan paso a la formación de un núcleo crítico. Se genera a partir de cúmulos de pares iónicos de la solución, en un proceso que consume energía porque a una determinada concentración comienzan a aglomerarse. El núcleo estable corresponde a la formación de nuevos centros donde pueda ocurrir crecimiento espontáneo, solo se puede formar hasta que la barrera de energía de activación es superada. La barrera de energía y la velocidad de nucleación dependen de la sobresaturación (Stumm, 1992).

El análisis energético de la formación de un sólido a partir de una solución saturada puede describirse de la siguiente manera: la energía libre de la formación de un núcleo (ΔG_n) consiste esencialmente en la energía libre ganada por de la formación de enlaces de la red cristalina (energía libre de volumen, ΔG_V), y el trabajo requerido para crear la superficie (interfaz) del sólido (energía libre de superficie, ΔG_S). La energía libre de un núcleo esférico con radio (r) se puede describir con la ecuación:

$$\Delta G_n = \Delta G_V + \Delta G_S = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta g_V + 4\pi r^2 \gamma \quad [4]$$

Donde (ΔG_S) es la energía libre de superficie, es (ΔG_V) energía libre del volumen de solución, (γ) representa la tensión superficial entre las dos fases y (Δg_V) la diferencia de energía libre por unidad de volumen entre las dos fases (Stumm, 1992).

Para una solución sobresaturada, el primer proceso de formación de enlaces hace que ΔG_V sea negativo (espontáneo), pero para la formación de una superficie se requiere energía por lo cual ΔG_S es positivo a pesar de que inicialmente la mayoría de los iones están en la superficie y tienen un exceso de energía, agregar iones a un núcleo en crecimiento resulta un proceso endergónico (no espontáneo) (Stumm, 1992).

La [Figura 2.3](#) muestra esquemáticamente el cambio de energía libre de volumen (ΔG_V), de superficie (ΔG_S) y energía libre de formación (ΔG_n) como funciones del radio (r) de un



núcleo. Donde ΔG_n tiene un máximo que corresponde al radio del núcleo crítico (r^*), como ΔG_S es positivo será mayor que ΔG_V incluso si la solución está sobresaturada. Por tanto, la energía libre necesaria para desarrollar núcleos de tamaño crítico, es decir la diferencia entre ΔG_V y ΔG_S representa la barrera de activación (ΔG^*) que el sistema debe superar para que ocurra la nucleación y la precipitación (Stumm & Morgan, 1996).

Un núcleo más pequeño que el radio del núcleo crítico (r^*) se disolverá en la solución para reducir la energía libre total, mientras que un núcleo más grande que r^* es estable y continuará creciendo. Por lo tanto el núcleo crítico, representa el tamaño mínimo de un núcleo para que sea estable. (Stumm, 1992); (Horn, Dieter; Rieger, 2001).

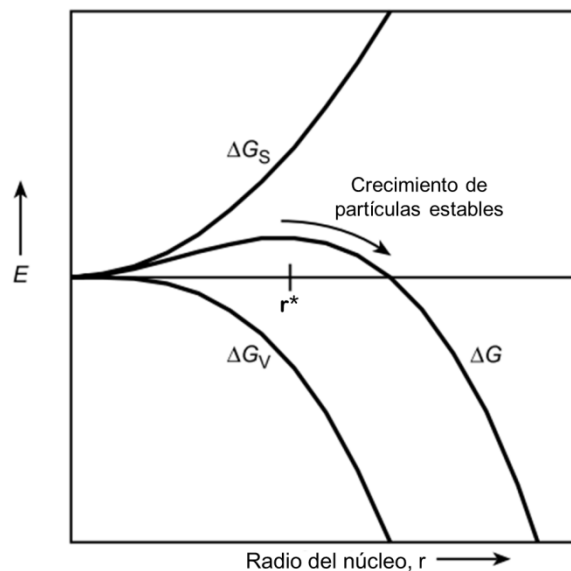


Figura 2.3 Diagrama de energía libre del proceso de nucleación.

El proceso descrito anteriormente se conoce como nucleación homogénea, o precipitación homogénea, y como se puede ver tiene algunas limitantes termodinámicas. En el caso de los sólidos de fosfato de calcio, la estequiometría entre los iones puede ser muy compleja, lo cual hace difícil alcanzar el radio de núcleo crítico. Este proceso puede no implicar la formación de la fase termodinámicamente más estable, pero si de una fase sólida precursora que tendrá mayor solubilidad que la fase estable (House, 1999).

Una variante dentro del proceso de nucleación es la nucleación heterogénea, la cual ocurre cuando el sólido se forma en una superficie presente previamente en la solución de precipitación. En este caso la cinética de precipitación de los cristales aumenta ya que el

sustrato sólido actúa como núcleo y disminuye su periodo de inducción (Brezonik & Arnold, 2011).

En el caso de la nucleación heterogénea, la energía interfacial (ΔG_S) ayuda a la nucleación, porque la energía interfacial entre dos sólidos es menor que la energía interfacial entre un cristal y la solución. Por tanto al disminuir el valor (ΔG_S) de la ecuación 4 se reduce la barrera de energía (ΔG^*) de la nucleación (Stumm, 1992).

La reducción de la energía de activación (ΔG^*) se ilustra en la Figura 2.4 y prueba que los sólidos externos pueden catalizar el proceso de nucleación (Koutsoukos, Amjad, Tomson, & Nancollas, 1980); (Stumm & Morgan, 1996). La nucleación heterogénea además puede tener lugar en menor grado de saturación de la solución que en la nucleación homogénea (Stumm, 1992).

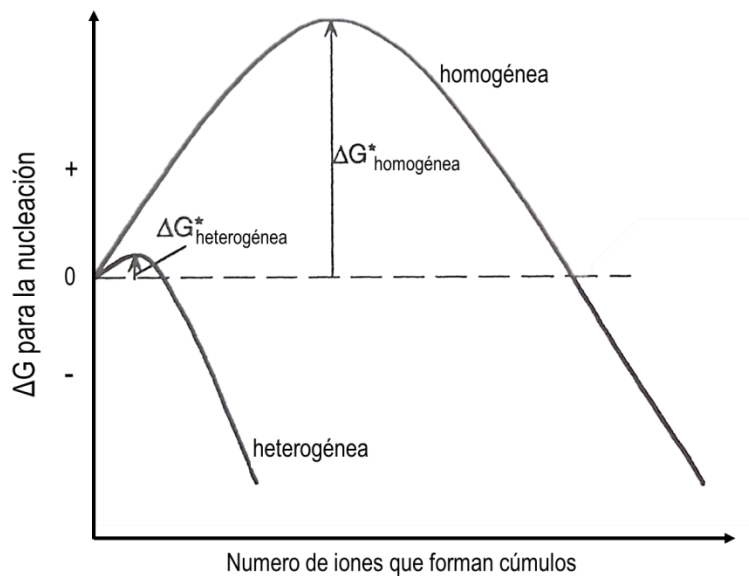


Figura 2.4 Representación del efecto de un sustrato sólido para catalizar la nucleación, sobre la energía de activación (Stumm, 1992).

2.4.2.2. Segunda etapa: Crecimiento

Una vez formado el núcleo estable, procede la segunda etapa, que consiste en el *crecimiento* de cristales por la deposición de iones en el núcleo. El crecimiento de los cristales puede ocurrir en el núcleo o en cristales semilla. La superficie sólida externa de un núcleo posee energía que disminuye al adherirse un átomo. La energía de adhesión es máxima en los vértices, intermedia en las aristas y mínima en el centro de las caras, la



mayor atracción en los vértices conduce normalmente al crecimiento en estas direcciones, algunos cristales difieren porque los átomos crecen sobre la superficie externa en forma de grupos como escalones en la superficie exterior, a lo largo de los cuales puede construirse una nueva capa exterior del cristal (Klein, Hurlbut, & Dana, 1996). Existen varias teorías acerca del crecimiento de los cristales, pero en general puede haber crecimiento: mononuclear, polinuclear, dislocaciones por imperfecciones, y crecimiento controlado por difusión (Brezonik & Arnold, 2011).

2.4.2.3. Tercera etapa: Maduración

En sucesión la *maduración* corresponde a la formación de cristales grandes a partir de finos cristales individuales, se produce con el cambio de la estructura del cristal a una forma más estable. Los sólidos finamente divididos son termodinámicamente menos estables y tienen mayor solubilidad que los cristales grandes, por lo que pueden recrystalizarse en más grandes (regla de Ostwald) (Snoeyink & Jenkins, 1980); (Stumm & Morgan, 1996).

2.4.3. Precipitación inducida por materiales reactivos

Dentro de la precipitación heterogénea diversos materiales han sido evaluados como posibles sustratos para remover fósforo, tal intención surge del resultado alentador en la remoción de fósforo por varios materiales, los cuales fueron comparados en su capacidad de precipitación para ser empleados como sustratos en humedales construidos (Shilton et al., 2006). Los materiales provienen de subproductos industriales así como de fuentes naturales.

El resultado de las investigaciones ha llevado a deducir que el fósforo se remueve por un proceso de precipitación de fosfato en la superficie del material, en el cual se producen reacciones en la superficie del sustrato, que involucran la disolución del material para liberar iones metálicos que reaccionan con el fosfato (Ler & Stanforth, 2003). La disolución parcial del material sustrato proporciona los iones metálicos en la precipitación del PO_4^{3-} , es decir, induce la precipitación al generar condiciones de saturación, dado que en todos los casos reportados el precipitado se formó cuando la solución estaba inicialmente insaturada con respecto al ion metálico (Ler & Stanforth, 2003).



La aplicación de los materiales que se disuelven gradualmente generando compuestos reactivos, es prometedora para sistemas de filtración de agua residual doméstica. La premisa en la técnica, es que el filtro cargado con fósforo se puede emplear en agricultura como fertilizante y acondicionador del suelo (Gustafsson, Renman, Renman, & Poll, 2008).

De lo anterior se estima que la reactividad de algunos materiales se puede ver beneficiada por sus características fisicoquímicas, al cumplir una doble función. Materiales que son reactivos al fosfato es decir, que se disuelven y logran la condición de saturación para la precipitación, pueden funcionar también como semillas al poseer alta área específica disponible para la nucleación heterogénea.

2.5. Carbonato de calcio (CaCO_3) para la precipitación de fósforo

Entre los materiales que pueden presentar la reactividad respecto al ion fosfato para inducir la precipitación, los materiales ricos en calcio son los más prometedores. Aquellos materiales que poseen valores de pH mayores a 9 y que liberan grandes cantidades de iones Ca^{2+} a la fase acuosa, provocan la subsecuente precipitación de fosfatos de calcio (Ca-PO_4), y una vez unido el fosfato no será fácilmente liberado debido a la baja solubilidad (menor valor de K_s) de los sólidos de Ca-PO_4 (Gustafsson et al., 2008); (Barca, 2012).

Como se revisó previamente, la formación de un precipitado en solución requiere de una alta sobresaturación dentro de corto tiempo. Por tanto para que el PO_4^{3-} se precipite, la cantidad de Ca^{2+} liberada por el material sustrato o reactivo, debe ser superior a la que se requiere para sobresaturar la solución. Para ello, en el supuesto de que un agua municipal tratada, que tiene una concentración traza de 2 mg P/L y un pH de 7, se estima que en estas condiciones se requiere una concentración de calcio de 4 mg/L (0.1 mM Ca) para pasar la solución no saturada a una sobresaturada, respecto al sólido de fosfato hidroxiapatita. En la Tabla 2.2 se muestran distintas sales de calcio y la concentración de Ca^{2+} debida a su solubilidad una vez logrado el equilibrio. Cualquiera de estos sólidos en equilibrio con la solución puede generar una cantidad superior al mínimo valor de concentración de calcio (0.1 mM) que se requiere para sobresaturar la solución.

Entre los posibles compuestos de calcio con potencial de ser empleado como material en la precipitación reactiva, resulta adecuado el carbonato de calcio (CaCO_3), que por su solubilidad (Tabla 2.2) libera la cantidad de Ca^{2+} necesaria para la sobresaturación de la

solución, y a diferencia de los compuestos más solubles, sus propiedades mecánicas resultan más adecuadas (Snoeyink & Jenkins, 1980). El CaCO_3 es un compuesto con suficiente dureza ($\text{CaCO}_3 = 3$ en la escala de Mohs) y resistencia para mantenerse íntegro ante la abrasión. Además se espera favorezca la precipitación de sales de Ca-PO_4 actuando como material semilla, dado que es posible inducir porosidad en el material para incrementar el área disponible de nucleación.

Tabla 2.2 Constantes del producto de solubilidad de sólidos de calcio.

Fórmula	$\log K_s$ (25 °C)	$[\text{Ca}^{2+}]$, mM (a 25 °C y pH 7)
$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	-16.7	1.59×10^{-33}
CaF_2	-10.3	0.24
CaCO_3	-8.34	2.94
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	-5.1	7.47×10^{11}
CaSO_4	-4.59	7.42

*Concentración de $[\text{Ca}^{2+}]$ calculada en Visual MINTEQ a pH 7 y fuerza iónica 0.1 M.

2.5.1. Propiedades del CaCO_3

El carbonato de calcio existe naturalmente en diferentes formas cristalinas, que incluyen tres polimorfismos (Tabla 2.3) en orden creciente de solubilidad: calcita, aragonita y vaterita; las otras dos fases son hidratadas: ikaita y monohidrocalcita (CaCO_3 amorfo) (Klein et al., 1996).

Tabla 2.3 Formas cristalinas de carbonato de calcio.

Forma	Estructura	$\log K_s$ (25 °C)
Calcita (anhídrido)	Romboédrica	-8.48
Aragonita (anhídrido)	Ortorrónica	-8.33
Vaterita (anhídrido)	Hexagonal	-7.91
Ikaita (hexahidratado)	Monoclínico	-6.62
Amorfo (monohidratado)	-	-6.40

La diferencia entre las fases cristalina se debe a la distribución de los iones de carbonato con respecto a los cationes de calcio dentro de la celda unitaria. La calcita cristaliza en sistema hexagonal, en su estructura los átomos de calcio se encuentran en coordinación 6 veces con el oxígeno, cada uno de los cuales pertenece a un carbonato distinto, en una celda unitaria romboédrica (Figura 2.5). La aragonita cristaliza en el sistema ortorrónico en la

que los cationes están en coordinación de 9 veces con los oxígenos de carbonato, y la vaterita en el sistema hexagonal. (J. W. Morse, Arvidson, & Lu, 2007)

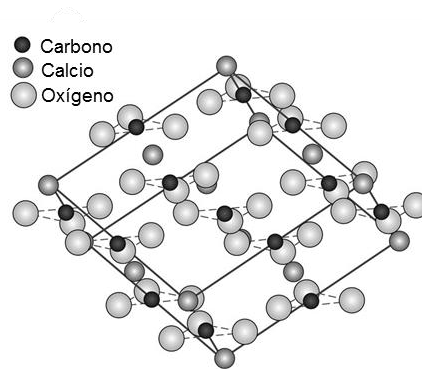


Figura 2.5 Celda unitaria de la calcita, romboédrica centrada en las caras (Klein et al., 1996).

Los polimorfismos cristalinos de CaCO_3 poseen diferente morfología, forma, estructura porosa y densidad de partículas. El hábito se refiere a la forma o aspecto que presentan los cristales, tal morfología del cristal depende de la velocidad de crecimiento de sus diferentes caras (Klein et al., 1996); (Mullin, 2001). Como se observan en la micrografías de la [Figura 2.6](#), la calcita típicamente presenta hábito romboédrico, la aragonita aparece como prismas o cristales como agujas (acículas), y la vaterita tiende a formar esferulitas policristalinas, el CaCO_3 amorfo generalmente son esferas $< 1\mu\text{m}$. La calcita puede llegar a desarrollar porosidad y consecuente área específica en el rango de 0.9 a $30 \text{ m}^2/\text{g}$ con varios grados de cristalinidad, la vaterita también ha mostrado esta posibilidad, con áreas de hasta $70 \text{ m}^2/\text{g}$ (Abebe, Hedin, & Bacsik, 2015).

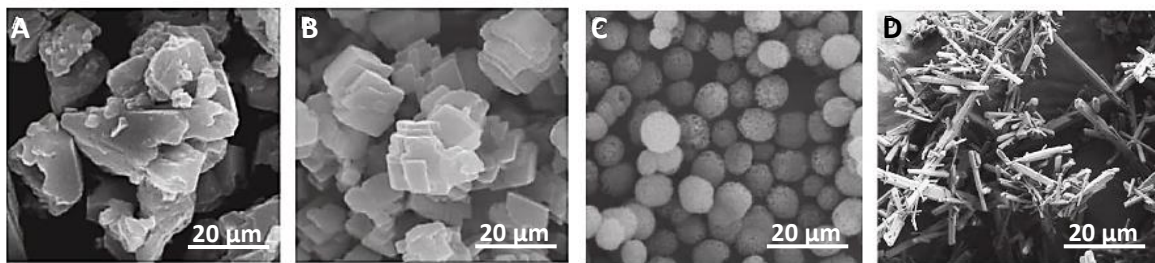


Figura 2.6 Imágenes SEM de formas de CaCO_3 (A) calcita amorfa, (B) calcita romboédrica por capas, (C) vaterita en esferas y (D) acículas de aragonita (Beck & Andreassen, 2010).



2.5.2. Técnicas de síntesis de CaCO₃

El carbonato de calcio se emplea en el tratamiento de aguas residuales como neutralizante de aguas ácidas, así también calcitas naturales se han evaluado como material semilla para la precipitación de fósforo (Yong-hui Song et al., 2007), sin embargo no se ha explorado modificar sus propiedades, como la porosidad para mejorar el área específica e incrementar su potencial de remoción.

Investigaciones en las áreas biomédica, farmacéutica e industrial, han elaborado protocolos de síntesis de CaCO₃ con morfologías definidas que le confieren porosidad y área específica de más de 100 m²/g (Agnihotri, Mahuli, Chauk, & Fan, 1999); (Yu, Yu, Zhang, Wang, & Wu, 2004); (Guo et al., 2011).

El CaCO₃ se puede sintetizar por varios métodos, pero es sabido que la morfología dependerá de la técnica empleada. La síntesis de partículas de CaCO₃ involucra variables como el pH, temperatura, concentración de reactivos, así también la difusión de gas (CO₂) y la velocidad de mezclado de los reactivos. Además la concentración y tipo de aditivo (orgánico o inorgánico) empleado (Declét, Reyes, & Suárez, 2016).

Agnihotri et al. (1999), demostraron que la adición de modificadores de superficie apropiados (surfactantes aniónicos) en pequeñas cantidades, tienen un efecto drástico en el tamaño de partícula y las propiedades estructurales. Asimismo está descrito que existen diversos tipos de agentes que pueden formar porosidad, como el almidón, polímeros sintéticos, tensoactivos y polielectrolitos aniónicos (Declét et al., 2016).

Los polielectrolitos carboxilados han mostrado interactuar fuertemente con los iones calcio y formar complejos a lo largo de la cadena de electrolitos. El pH tiene un impacto en el grado de disociación de los grupos carboxílicos de los aditivos. Los polímeros con tales grupos actúan como cadenas polianiónicas a pH por encima de 6. Así también a mayor número de grupos COO⁻ se incrementa la precipitación de cristales de CaCO₃ en la superficie del aditivo.

Las estructuras de CaCO₃ que resultan de la aplicación por el uso de aditivos son variadas. Kurapati *et al.* (2013), con fines biomédicos, desarrollaron estructuras porosas empleando polímeros de glucosa (ciclodextrina), cuyos grupos carboxilo favorecieron la formación de micropartículas porosas, como se muestra en la [Figura 2.7](#).

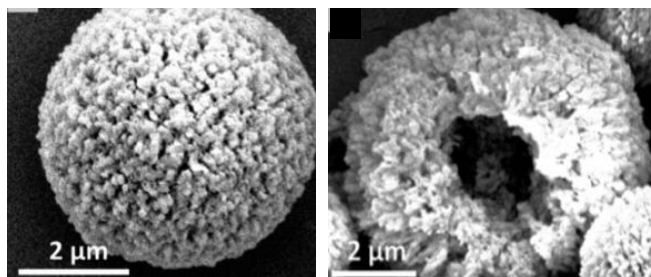


Figura 2.7 Micropartículas porosas de CaCO_3 sintetizadas con aditivo ciclodextrina (Kurapati & Raichur, 2013).

También se han empleado polialcoholes, que son polielectrólitos aniónicos, cuya carga negativa proviene de los grupos OH, mejorando la nucleación del carbonato de calcio y promoviendo estructuras porosas (Declat et al., 2016). Por ejemplo el emplear un copolímero de polietilenglicol y ácido aspártico (PEG-Asp) resultan estructuras de morfología característica como se muestra en la [Figura 2.8](#) (Guo et al., 2011).

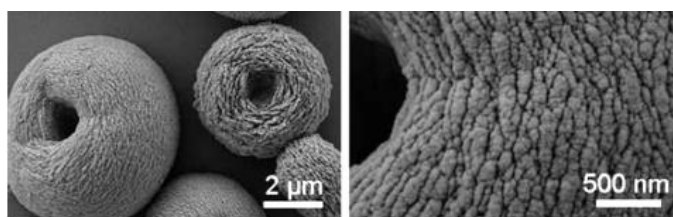


Figura 2.8 Microscopía de CaCO_3 de forma esférica, formados en presencia de mezcla PEG-Asp por cristalización durante 7 días (Guo et al., 2011).

De igual modo se puede realizar modificación de la superficie de los aditivos, por la incorporación de grupos carboxílicos. Lu *et al.* (2005), emplearon partículas de látex funcionalizadas con grupos carboxilo en la superficie, como una plantilla para controlar la cristalización de CaCO_3 , después la plantilla es removida casi totalmente por un solvente, el resultado en la [Figura 2.9](#) demuestra que obtuvieron cristales de calcita con morfología romboédrica y poros uniformes.

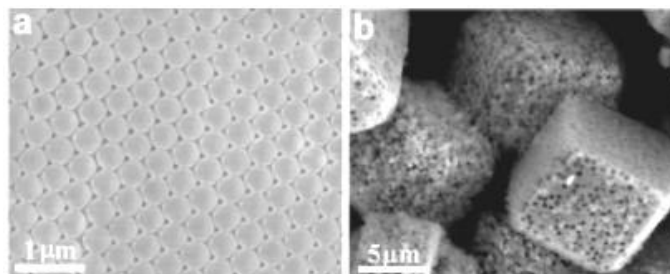


Figura 2.9 Imagen SEM de (a) partículas de látex funcionalizadas y (b) compuesto poroso CaCO_3 -látex (Lu et al., 2005).



Con base en las metodologías descritas, se decidió realizar la experimentación de síntesis de carbonato de calcio, debido a que tiene bajo costo y posibilidad de inducir porosidad para que actúe como material semilla. Se ha elegido carbonato de calcio en base a su valor de solubilidad respecto a otros sólidos de calcio, y por la formación de compuestos estables de calcio con fosfato. En el desarrollo de la presente investigación, con el propósito de transformar su estructura y desarrollar porosidad intrínseca en el material, se emplearon aditivos durante la síntesis, para con ello explorar el efecto en sus propiedades y evaluar su aplicación como material reactivo así como material de siembra.



3. JUSTIFICACIÓN

De forma inequívoca el fósforo es un recurso irremplazable, del cual dependemos para sostener la agricultura, y de ésta para asegurar la futura producción de alimento. Los recursos minerales de fosfato en el mundo son finitos, cuyo agotamiento previsto representa la necesidad de un manejo más eficiente del recurso. Aunado a ello, el fósforo puede ser considerado un contaminante en cuerpos de agua naturales, ya que provoca su eutrofización. La cual es provocada por el aporte de fósforo de las descargas de aguas residuales municipales, y en relación directa con las limitaciones que presentan los procesos de remoción para disminuir la concentración de fósforo en los efluentes de tratamiento.

Por tanto, es pertinente la recuperación de la concentración traza de fósforo de aguas residuales municipales tratadas, tanto para contribuir a la disminución del impacto a cuerpos receptores y cumplir con la normativa de protección ambiental, así como para generar un esquema sustentable de reintegración de fósforo al ciclo de producción de alimentos.

En atención a lo anterior, el presente proyecto plantea una estrategia de precipitación con ayuda de semillas utilizando un material poroso de CaCO_3 con características reactivas que acelere la cinética de precipitación, en un método de pulido para reducir la concentración traza de fósforo al final de los sistemas de tratamiento.

Un material poroso de CaCO_3 para la precipitación de fósforo, se disuelve parcialmente para producir solutos reactivos con el ion fosfato. La porosidad brinda área extensa que favorece la disolución del ion metálico del material (Ca^{2+}), y dentro de los poros se alcanza la condición de sobresaturación de los iones Ca^{2+} y PO_4^{3-} , como una dosificación *in situ* para la formación de precipitados de fosfato, a su vez actúa como superficie de nucleación que promueve la cristalización de sólidos de Ca-PO_4 . Proponiendo con ello una tecnología que solvente las limitaciones actuales de la precipitación química en los sistemas de tratamiento de aguas residuales municipales para la remoción de fósforo.



4. HIPÓTESIS

Carbonato de calcio (CaCO_3) con propiedades reactivas (alta área específica, porosidad y rápida disolución) aumentarán la cinética de precipitación de iones fosfato en concentraciones traza, mediante la generación de condiciones de saturación in situ y promoviendo una precipitación heterogénea.

5. OBJETIVOS

5.1. General

Sintetizar carbonato de calcio reactivo, para la precipitación de fosfatos a bajas concentraciones en solución acuosa y evaluar su desempeño en sistemas de tanque agitado.

5.2. Específicos

- Desarrollar protocolos de síntesis de carbonato de calcio reactivo, mediante precipitación química en solución acuosa y mediante carbonatación de hidróxido de calcio.
- Caracterizar las propiedades fisicoquímicas del material sintetizado, con énfasis en cuanto a composición química, pureza, morfología, área, porosidad y la velocidad de disolución.
- Acondicionar el material sintetizado a una forma granular, mediante la aglomeración por carbonatación para uniformar el tamaño de partícula.
- Evaluar el desempeño de materiales sintetizados seleccionados para remover fósforo, en un sistema en lote con solución modelo.



6. METODOLOGÍA

6.1. Síntesis de CaCO_3

Con el propósito de obtener un material reactivo de carbonato de calcio, con propiedades fisicoquímicas adecuadas, que permitan una rápida disolución de iones calcio (Ca^{2+}) para llevar a cabo la precipitación de fósforo. Se sintetizó carbonato de calcio (CaCO_3) de estructura modificada, por dos métodos: el primero de estos a partir de pellets de hidróxido de calcio (Ca(OH)_2) bajo una corriente de dióxido de carbono (CO_2) de acuerdo a lo reportado por Matsuya *et al.* (2007), en un proceso denominado carbonatación. El segundo método a base de la precipitación química en presencia de aditivos orgánicos. Las metodologías empleadas para tales fines se describen a continuación.

6.1.1. Carbonatación de pellets de Ca(OH)_2

Para obtener carbonato de calcio granular a partir del precursor hidróxido de calcio, se realizó la síntesis de CaCO_3 de acuerdo a lo reportado por Matsuya *et al.* (2007), mediante la inyección de dióxido de carbono (CO_2) sobre pellets de hidróxido de calcio. El proceso de transformación, como se ilustra en la Figura 6.1, consiste en la formación de una capa de hidratación sobre las partículas de Ca(OH)_2 , la cual permite la disolución de los iones calcio (Ca^{2+}) e hidroxilo (OH^-), esta capa propicia la disolución del CO_2 que está fluyendo a través de una corriente de gas. El CO_2 forma el ion carbonato (CO_3^{2-}) en la interface, y precipita con el calcio (Ca^{2+}) de la superficie del material. Formando cristales de carbonato de calcio desde alrededor hacia el centro de las partículas.

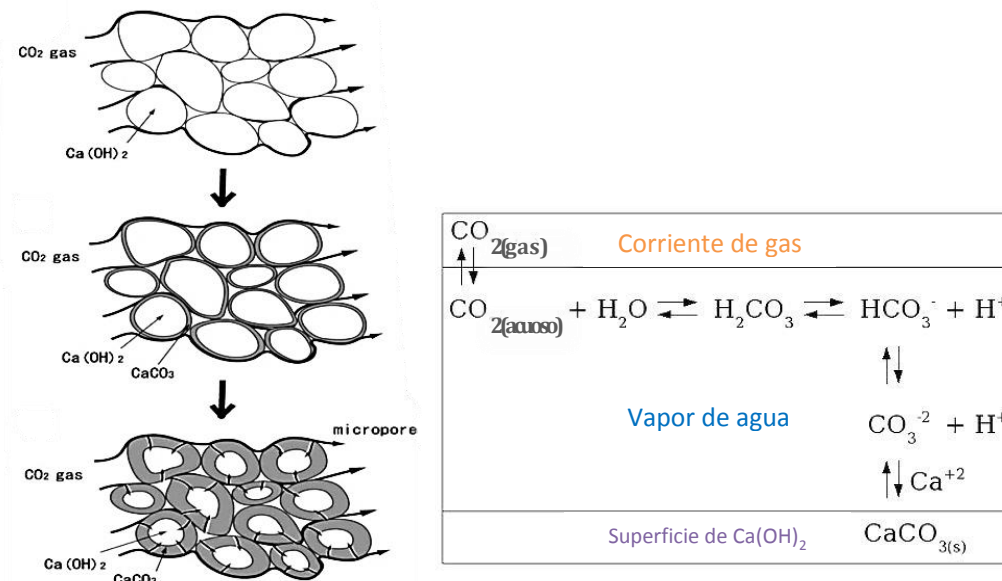


Figura 6.1. Proceso de carbonatación de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ por exposición a CO_2 , (izquierda) formación de capa de calcita en la superficie de las partículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y (derecha) reacciones durante la carbonatación (Matsuya et al., 2007).

Los pellets de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se formaron de acuerdo al siguiente procedimiento: hidróxido de calcio de grado reactivo sin ningún pre-tratamiento se colocó en un molde de acero inoxidable de 13 mm de diámetro. Con la ayuda de una prensa manual, el molde se comprimió, formando un pellet de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. La carbonatación de los pellets de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se llevó a cabo en una columna donde se empacaron los pellets (Figura 6.2). Por la parte superior se hizo pasar una corriente de gas (20% CO_2 , 80% N_2) saturada con vapor de agua. El flujo se mantuvo durante 72 horas para asegurar la conversión total de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a CaCO_3 .

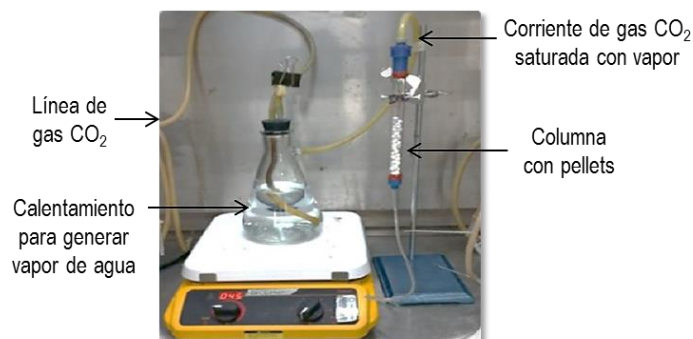


Figura 6.2 Sistema de tratamiento de pellets de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con corriente de CO_2 saturada de vapor de agua.



Los pellets obtenidos por la síntesis de tratamiento con CO_2 (carbonatación), se molieron y tamizaron para obtener un tamaño medio de partícula deseado.



Figura 6.3 Pellets formados por $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con tratamiento de CO_2 .

Esta técnica de síntesis por carbonatación, también se empleó para aglomerar el polvo fino de CaCO_3 que fue obtenido mediante la precipitación en presencia de aditivos, descrita a continuación, con la finalidad de obtener un material granular y poder utilizarlo en una columna de lecho empacado. Bajo el mismo procedimiento se formaron pellets, de una mezcla de CaCO_3 y $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de proporción 1:1 en peso, se empacaron en una columna y se hizo pasar la corriente de gas CO_2 durante 12 horas. Posteriormente el material se secó a 60°C durante 2 horas, para ser molido y hecho pasar por tamices para obtener un tamaño de partícula medio de $175\mu\text{m}$.

6.1.2. Precipitación química en solución

El segundo método de síntesis fue mediante precipitación química, mezclando soluciones acuosas de CaCl_2 y Na_2CO_3 en presencia de aditivos orgánicos o poliméricos. El CaCO_3 se formó a partir de la precipitación química que se basa en la reacción rápida entre los iones Ca^{2+} y CO_3^{2-} en solución acuosa (Agnihotri et al., 1999).

De forma experimental, en un vaso de precipitado se colocaron 50 mL de una solución 30 mM de CaCl_2 , cuyo pH fue ajustado a 9 con NaOH , 5N. La solución de CaCl_2 se colocó en agitación vigorosa y se adiciono rápidamente una solución de 50 mL de Na_2CO_3 30 mM, a la cual se le había ajustado el pH a 9 previamente con HCl , 1N. Durante la reacción se midió el pH y se ajustó con NaOH 5N para mantenerlo cercano a 9, y con la agitación más alta durante 10 minutos de síntesis en los que se formó una suspensión coloidal.

Para inducir porosidad durante la cristalización de CaCO_3 , aditivos orgánicos fueron incorporados durante el proceso de reacción de precipitación (Deplet et al., 2016). Los aditivos se caracterizan por tener grupos carboxílicos, que al pH de la síntesis se encuentran



disociados y son capaces de complejar al Ca^{2+} . De manera que los aditivos orgánicos inducen un espaciado durante la formación de cristales de CaCO_3 , formando un sólido amorfo con porosidad intrínseca (Volodkin, Larionova, & Sukhorukov, 2004); (Guo et al., 2011). Se exploró el efecto de variar la cantidad de aditivo empleado en la síntesis. Los aditivos (grado reactivo) que se emplearon fueron: citrato dibásico de sodio, acetato de sodio, oxalato de sodio, polivinilpirrolidona (PVP), polivinilalcohol (PVA), y polietilenglicol (PEG). Los aditivos fueron incorporados a la solución de CaCl_2 en diferente relación molar en el caso de las sales, o en relación a unidades monoméricas para los polímeros (Tabla 6.1). La solución de CaCl_2 y el aditivo orgánico permanecieron en agitación hasta su completa disolución, para la posterior adición de la solución de Na_2CO_3 . El pH de la solución se ajustó a 9 con NaOH 5N durante la precipitación. El precipitado obtenido de cada una de las síntesis, se lavó con 40 mL de agua desionizada por cinco ciclos, para retirar el aditivo empleado, en los que se mantenía en agitación orbital durante 30 minutos y posteriormente era centrifugado a 3000 rpm por 10 minutos. Finalmente el material fue secado a 60°C por 24 horas.

Tabla 6.1 Relaciones molares empleadas en la síntesis.

Aditivo	Relación [Calcio]:[Aditivo]		
	A	B	C
Citrato de sodio	2	9	81
Oxalato de sodio	5	51	508
Acetato de sodio	0.5	5	52
Polivinilalcohol (PVA)	0.2	17	54
Polietilenglicol (PEG)	0.002	0.02	0.2
Polivinilpirrolidona (PVP)	1	51	530

Las concentración del aditivo en cada una síntesis se incluye en la [Tabla 6.2](#) y las propiedades de los aditivos se muestran en la [Tabla 6.3](#), tales como el peso molecular, constantes de disociación ácida y constantes de formación de complejos con calcio.

**Tabla 6.2** Aditivos empleados en la síntesis por precipitación.

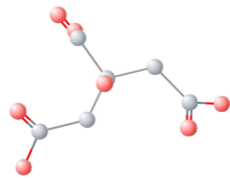
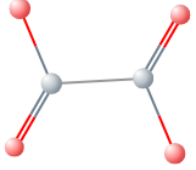
Aditivo		Relación Molar [Calcio]:[Aditivo]	Concentración de aditivo, g/L	Concentración de aditivo, mM
Citrato de sodio	A	1.9727	40.0120	152.1
	B	8.7429	9.0283	34.3
	C	81.4942	0.9686	3.7
Oxalato de sodio	A	5.1201	7.8514	58.6
	B	50.6844	0.7931	5.9
	C	507.9422	0.0791	0.59
Acetato de sodio	A	0.5245	77.8389	572.0
	B	5.2051	7.8431	57.6
	C	52.1665	0.7826	5.8
Polivinilalcohol (PVA)	A	0.1747	75.5740	1.9
	B	17.2904	0.7634	0.019
	C	53.9090	0.2449	0.006
Polietilenglicol (PEG)	A	0.0020	9045.3211	22613.3
	B	0.0200	904.5211	2261.3
	C	0.2000	90.4411	226.1
Polivinilpirrolidona (PVP)	A	1.0016	33.2477	0.831
	B	50.6739	0.6571	0.016
	C	529.7727	0.0629	0.002

*El reactivo líquido PEG se adiciono en volumen.

** La relación de calcio y los polielectrólitos (PVA, PEG y PVP) se estimó como moles de calcio por unidades monómericas del aditivo.

** La concentración se estimó con la masa del aditivo en la solución de calcio (35 mL).

Tabla 6.3 Propiedades de los aditivos empleados.

Aditivo			Fórmula química
Citrato			
PM: 263 g/mol d: 1.6 g/cm ³	pKa ₁ 3.13 pKa ₂ 4.76 pKa ₃ 6.4	Constante de estabilidad de complejos con Calcio (logK): 4.7; 9.5; 12.3	
Oxalato			
PM: 134 g/mol d: 2.3 g/cm ³	pKa ₁ 0.9 pKa ₂ 4.27	Constante de estabilidad de complejos con Calcio (logK): 3.19	



Continuación Tabla 6.3

Aditivo			Fórmula química
Acetato			
PM: 82 g/mol d: 1.4 g/cm ³	pKa ₁ 4.76	Constante de estabilidad de complejo con calcio (logK): 1.2	
Polivinilalcohol (PVA)			
PM: ~50000 g/mol	d: 1.1 g/cm ³		
Polietilenglicol (PEG)			
PM: ~600 g/mol	d: 128 g/cm ³		
Polivinilpirrolidona (PVP)			
PM: ~40000 g/mol	d: 1.2 g/cm ³		

*PM: Peso molecular; d: Densidad
(Brezonik & Arnold, 2011); (American Chemical Society, 2018).

6.2. Caracterización

El material granular de la síntesis por tratamiento con CO₂ y el polvo de la síntesis por precipitación en presencia de aditivos, se evaluó mediante las siguientes técnicas de análisis para conocer su composición, solubilidad, estructura cristalina y morfología.

6.2.1. Análisis termogravimétrico

El método de análisis TGA mide la pérdida en peso de la muestra respecto a un incremento de temperatura. Con el patrón de pérdida de peso es posible evaluar el grado de conversión de los materiales (de hidróxido a carbonato). El análisis fue realizado en un equipo Thermo Cahn modelo Versa Therm High Sensivity, colocando aproximadamente 80 mg de muestra. El calentamiento se llevó a cabo en una atmosfera inerte (N₂), a una velocidad de calentamiento de 10°C/min, desde temperatura ambiente hasta 900°C.



6.2.2. Infrarrojo con transformada de Fourier

Mediante la técnica FTIR se obtiene un espectro infrarrojo que permite la identificación de los grupos funcionales de un compuesto. El análisis se realizó con un espectrófotómetro de infrarrojo por transformada de Fourier Thermo Nicolet 6700 (ATR-FTIR) en el intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} .

6.2.3. Microscopía electrónica de barrido

Para conocer la modificación de la estructura de los cristales se evaluó la morfología mediante microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscope, SEM) y espectroscopia de energía dispersa (energy dispersive spectroscopy, EDS). Se prepararon muestras montadas sobre cinta de carbono y recubiertas con oro y platino para aumentar su conductividad. Se analizaron en un Microscopio Electrónico de Barrido Ambiental ESEM FEI-QUANTA 250 FEG en modo de alto vacío y en el Microscopio Electrónico de Barrido de Ultra Alta Resolución HELIOS NANOLAB 600 en alto vacío.

6.2.4. Difracción de rayos X

Mediante el análisis de difracción de rayos X (X-Ray Diffraction, XRD) se investigó la estructura cristalina de los sólidos sintetizados. El análisis fue realizado con un difractómetro de rayos X (XDR SmartLab RIGAKU) con contador de radiación $\text{CuK}\alpha$ -monocromatizada generada a 40 kV y 100 mA. Las muestras se escanearon desde 10° a 60° 2θ en un modo continuo a una velocidad de barrido de $2^\circ/\text{min}$.

6.2.5. Fisisorción de nitrógeno (N_2)

Se determinó el área específica del material seco mediante isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno líquido a 77 K con un analizador de área superficial y de tamaño de poro marca Micromeritics modelo ASAP 2020. El área específica se midió empleando la ecuación Brunauer-Emmet-Teller (BET) y los datos de isoterma para estimar el área del material. La distribución de tamaño de poro se obtuvo utilizando los puntos de adsorción y el cálculo de la teoría funcional de la densidad (DFT).



6.3. Cuantificación de fósforo en agua

La determinación de la concentración de fósforo se realizó de acuerdo al método estándar 4500-P.E. (APHA-AWWA-WEF, 2012), que describe una técnica colorimétrica utilizando ácido ascórbico. El procedimiento consistió en preparar una curva de calibración con una serie de siete estándares de concentración 0.05 - 1.0 mg P/L a partir de una solución patrón 50 mg P/L de la sal $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ previamente secada a $105^\circ\text{C}/2$ horas. Para la determinación se colocaron 2.5 mL de muestra en tubos de vidrio y se añadió 0.4 mL del reactivo colorimétrico (preparado de acuerdo al método estándar, ver anexo Tabla 11.1). Transcurridos 30 minutos exactos de la adición del reactivo, se realizó la medición de la absorbancia en celda de cuarzo de 1 cm con un espectrofotómetro UV-VIS (AQA 105126) en longitud de onda de 880 nm. Se midieron curvas de calibración individuales y blanco de agua desionizada en cada determinación. La concentración de fósforo (mg P/L) se estimó por la ecuación del tipo $y=mx+b$ obtenida por regresión lineal del gráfico absorbancia vs. concentración de cada curva de calibración.

6.4. Cinética de disolución

A fin de identificar alguna modificación en el material debido a las condiciones de síntesis, se realizó como prueba discriminadora, la capacidad de liberar iones calcio de cada material, ya que se considera un factor importante para incrementar la saturación en el proceso de precipitación. De acuerdo a lo reportado por Zaihua & Wolfgang (1997), el incremento en la concentración de Ca^{2+} se monitoreo mediante la medición de la conductividad por prueba en lote.

La evaluación de la cinética de disolución se realizó con un potenciómetro Thermo Scientific Orion Versa Star™ y un electrodo de conductividad calibrado con tres estándares de concentración (100, 1413 y 12900 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Se colocó el electrodo dentro de un vaso de precipitado con 100 mL de agua desionizada (17.2 Ω), y se adicionaron 10 mg del material CaCO_3 , con tamaño medio de partícula de 71 μm en agitación aprox. 350 rpm (Figura 6.4). Se programó el registro de datos de la conductividad cada 20 segundos y se midió el cambio durante 10 minutos, marcando el tiempo 0 con la adición del material. Los datos registrados son graficados y además se evaluaron modelos matemáticos que se ajustaran a los datos obtenidos.

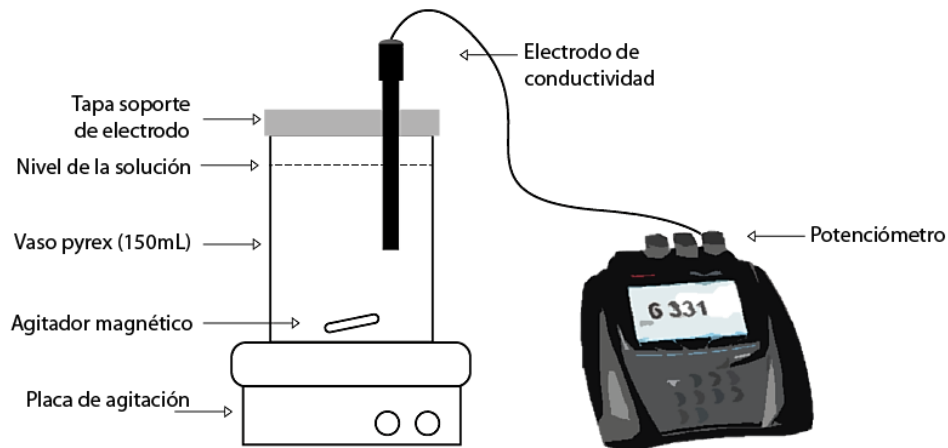


Figura 6.4 Sistema para la medición de la cinética disolución.

6.5. Determinación de Calcio

La concentración de calcio fue evaluada en muestras seleccionadas de la prueba de disolución en tanque agitado para estimar la solubilidad, y de la precipitación química para calcular el índice de saturación. Se cuantifico mediante espectrometría de absorción atómica con emisor de flama (APHA-AWWA-WEF, 2012). Se empleó un espectrofotómetro (A Analyst-400 Perkin Elmer) utilizando flama de aire-acetileno y longitud de onda de 422.7 nm. Una serie de 5 estándares de concentración 0.5 - 5 mg Ca/L se prepararon en matraces volumétricos a partir de una solución stock de 1000 mg Ca/L. Las muestras se diluyeron en relación 1:10 con agua desionizada, y fueron acidificadas con HCl 1N para conservarse hasta la determinación. La absorbancia de la curva de calibración, las muestras, y un blanco de agua se determinó por tres mediciones consecutivas.

6.6. Precipitación de fósforo en tanque agitado

La capacidad de remoción de fósforo por precipitación química de materiales seleccionados se evaluó en un sistema de reactor en lote completamente mezclado (CMBR), conocido como tanque agitado o reactor en lote.

Las consideraciones de la configuración en lote son: la relación entre el diámetro de la propela y el diámetro equivalente del tanque debe ser mayor a 0.35; con la propela a dos tercios de la profundidad del tanque; en un tanque circular con cuatro deflectores, de 10 por ciento del diámetro del tanque, colocados uniformemente alrededor del diámetro del tanque para evitar el vórtex alrededor del eje del propela (C. Crittenden, R. Trussell, W. Hand, J.



Howe, & Tchobanoglous, 2012). Como se observa en la Figura 6.5 la configuración del reactor fue con una propela en el eje vertical de flujo axial que gira con un motor eléctrico con control de velocidad. La propela axial dirige el flujo paralelo al eje vertical, creando un patrón de circulación desde el fondo del tanque hasta la parte superior y de nuevo a través de la propela, para mantener las partículas en suspensión en el tanque (C. Crittenden et al., 2012).

En cada experimento de cinética de disolución en sistema en lote, se colocó 0.19 L de una solución de concentración 2.4 mg P/L en agitación a 195 rpm. El tiempo cero se estableció por la adición de 250 mg del material sintetizado, y se tomaron 9 muestras de 2 mL por la parte superior en intervalos de tiempo establecido (inmediato a la adición, a los 5, 10, 20, 40, 60, 90, 120 y 180 minutos), el volumen de muestreo corresponde a menos del 10% del volumen total de la solución.

Las muestras fueron centrifugadas a 5000 rpm por 3 minutos, y se separaron en 1 mL para el análisis de concentración de calcio y 0.833 mL para la cuantificación de fósforo. Y se midió el pH con un potenciómetro Thermo Scientific Orion Versa Star™ al inicio y al finalizar la prueba.

Bajo las mismas condiciones descritas, se evaluó la cinética de disolución de materiales sintetizados, los cuales fueron seleccionados para determinar la solubilidad que alcanzan en agua desionizada. Para lo cual, se agregó 250 mg del material a 0.19 L de agua desionizada con agitación 195 rpm. Se extrajeron 10 muestras de 1.6 mL cada 5 minutos hasta 30 y después cada 10 minutos hasta 60 min. Separadas las muestras por centrifugación se prepararon para determinar la concentración de calcio.

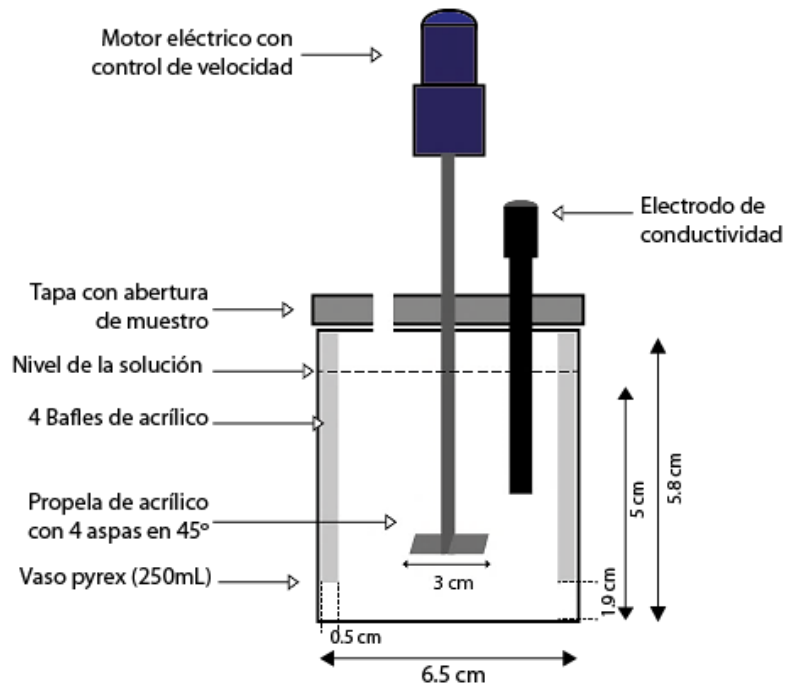


Figura 6.5 Esquema del reactor en lote empleado (izquierda) y fotografía del sistema armado (derecha).



7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.1. CaCO_3 sintetizado mediante carbonatación de pellets de Ca(OH)_2

El material granular sintetizado por tratamiento con CO_2 (carbonatación) se evaluó para comprobar su conversión a carbonato de calcio (CaCO_3). A continuación se describen los hallazgos de las propiedades del material, obtenidos mediante varias técnicas de análisis.

7.1.1. Caracterización

7.1.1.1. Análisis termogravimétrico

La técnica de la análisis termogravimétrico (TGA) se empleó para verificar el grado de conversión del Ca(OH)_2 en CaCO_3 , obtenido mediante la síntesis con tratamiento por CO_2 . En la Figura 7.1 se muestra el análisis termogravimétrico de los pellets de Ca(OH)_2 antes y después de su tratamiento con CO_2 , además de una muestra de CaCO_3 comercial. El termograma del Ca(OH)_2 sin tratamiento con CO_2 se caracteriza por dos caídas de peso por deshidratación, una que inicia en 230°C , en donde la muestra pierde 20% de su peso, y otra que inicia a los 450°C , en donde pierde 6% de su peso inicial. Este termograma es característico del Ca(OH)_2 (T. Kim & Olek, 2012) en donde dicha pérdida de peso se atribuye a la reacción de descomposición de Ca(OH)_2 que se muestra en la Tabla 7.1A, el porcentaje en peso remanente (75.6%) coincide con el peso correspondiente de CaO en la molécula de Ca(OH)_2 .

El termograma de los pellets de Ca(OH)_2 después del tratamiento con CO_2 presenta una única pérdida de peso que inicia alrededor de los 600°C . La pérdida de peso es de 44% y puede ser atribuida a la reacción de descomposición de CaCO_3 a CaO (reacción B en Tabla 7.1). La descomposición de CaCO_3 se reporta dentro del rango de temperatura de 600°C a 820°C , la variación en la calcinación es debida a la fase y estructura de los cristales (T. Kim & Olek, 2012); (Vance et al., 2015). Al comparar el termograma del Ca(OH)_2 con tratamiento de CO_2 con el termograma del CaCO_3 comercial, se corrobora la conversión total del hidróxido a carbonato después del tratamiento con CO_2 . De manera adicional, el material después de tratamiento con CO_2 no presenta pérdida de peso significativa a la temperatura de descomposición del hidróxido con lo que se corrobora que el proceso implementado genera una transformación total del hidróxido a carbonato.

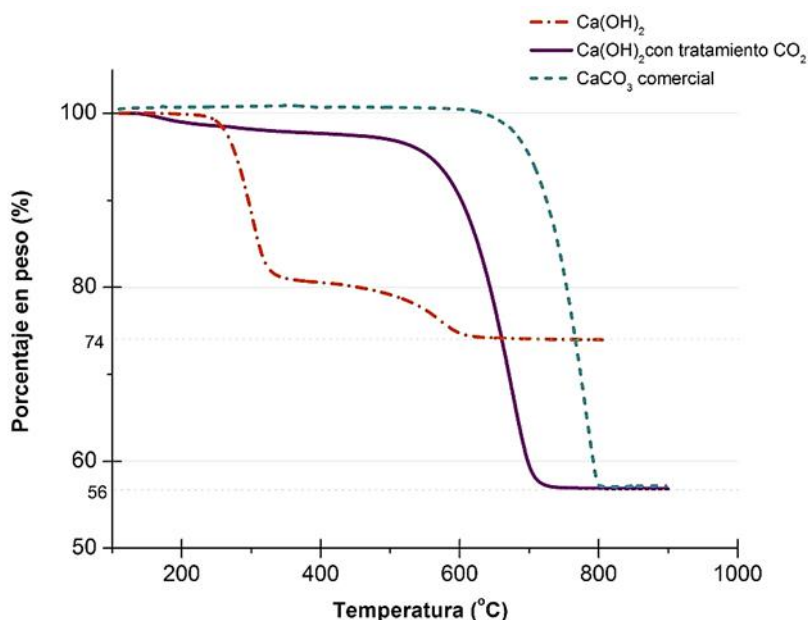


Figura 7.1 Análisis termogravimétrico de Ca(OH)₂ antes y después del tratamiento con CO₂, y la descomposición térmica de CaCO₃ como referencia.

Tabla 7.1 Porcentaje en peso de los componentes de las reacciones durante la calcinación.

Reacción A	Ca(OH)_{2(s)}	↔	CaO_(s)	+	H₂O_(v)
Peso molecular (g/mol)	74.1		56.1		18.0
% en peso respecto al reactivo	100.0		75.7		24.3
Reacción B	CaCO_{3(s)}	↔	CaO_(s)	+	CO_{2(g)}
Peso molecular (g/mol)	100.1		56.1		44.0
% en peso respecto al reactivo	100.0		56.1		43.9

7.1.1.2. Análisis por microscopía electrónica de barrido y área específica

La morfología del material sintetizado por tratamiento con CO₂, se analizó por microscopía electrónica de barrido. En la **Figura 7.2** se observa que el material posee una morfología romboédrica formando aglomerados de cristales de CaCO₃ cuyo tamaño es en el orden de micras.

El área específica del material se determinó mediante isoterma de adsorción-desorción de N₂ a 77 utilizando la ecuación BET, cuyo valor corresponde a un área específica de 7.1 m²/g, la distribución de tamaño de poro se presenta y discutirá más adelante. Este material producto de la carbonatación concuerda a lo reportado por Matsuya *et al.* (2007) quienes



sintetizaron partículas de calcita con forma irregular, lo cual se comprobó por el análisis de estructura cristalina posterior.

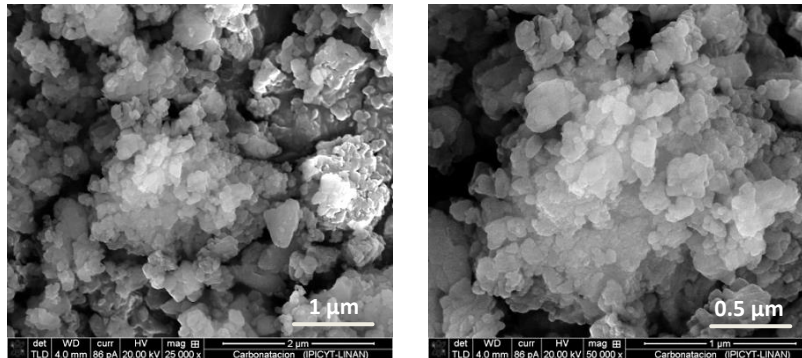
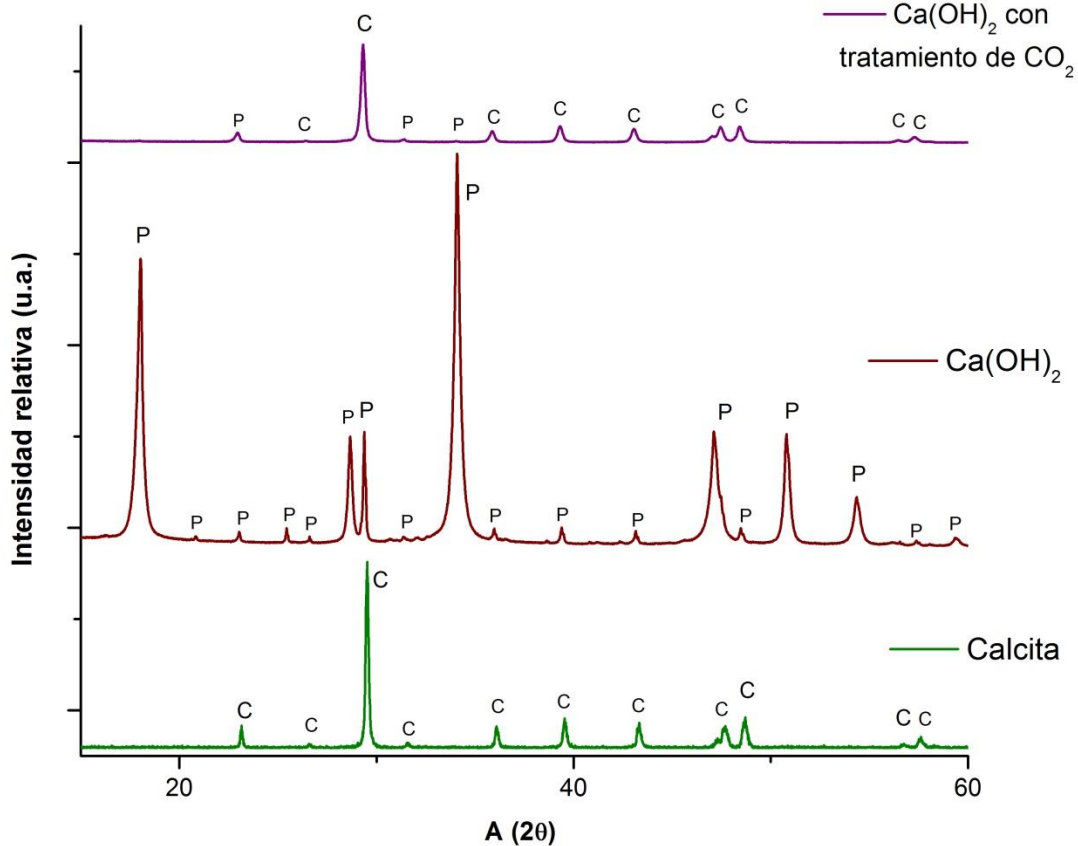


Figura 7.2 Micrografías de CaCO_3 sintetizado por tratamiento con CO_2 .

7.1.1.3. Análisis de difracción de rayos X

La fase cristalina del CaCO_3 sintetizado por tratamiento con CO_2 se determinó mediante el análisis por difracción de rayos X. En la [Figura 7.3](#) se muestra el patrón de difracción de rayos X de la muestra de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ antes y después del tratamiento por CO_2 y calcita reportada en una base de datos como referencia (AMSD, 2018). La muestra con tratamiento por CO_2 generan los picos característicos de la calcita (29.4, 39.4 y 43.1 marcados con C). Similar a lo reportado por Matsuya *et al.* (2007) quienes emplearon la técnica de carbonatación, los cristales obtenidos de CaCO_3 corresponden a la fase cristalina calcita (AMSD, 2018).



C: calcita; P: Portlandita

Figura 7.3 Patrones de difracción de rayos X de las muestras de Ca(OH)_2 antes y después de tratamiento de CO_2 , se incluye calcita como referencia.

7.2. CaCO_3 sintetizado mediante precipitación química en presencia de aditivos

El material obtenido por la técnica de síntesis de precipitación en solución, consistió en un polvo blanco y fino. El rendimiento de la síntesis fue mayor cuando el pH de síntesis se ajustó a 9 con NaOH 5N, que cuando se mantuvo en pH 7 (Figura 7.4). Esto se atribuye a que a un pH cercano a 9 las especies CO_2^{3-} y Ca^{2+} predominan en la solución, facilitando la formación de CaCO_3 . A partir de esto, se estableció la condición de síntesis con ajuste de pH en 9 para favorecer la forma aniónica de las especies en solución. El rendimiento de cada una de la síntesis en las que se varió la concentración de los aditivos tuvo un rendimiento cercano al 100%.

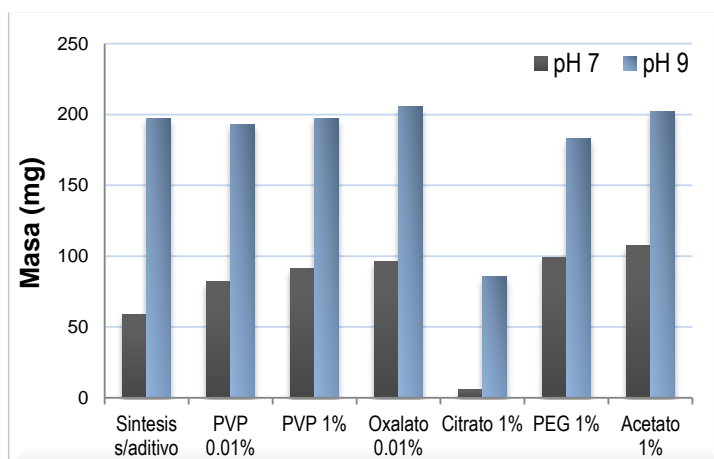


Figura 7.4 Rendimiento de la síntesis de CaCO₃ por precipitación en presencia de aditivos.

La síntesis de CaCO₃ se realizó considerando que se ocupa de un mol de calcio para precipitar un mol de carbonato. Con esto, para el sistema de síntesis por precipitación, donde la mezcla de las soluciones CaCl₂ y Na₂CO₃ se mantuvo a pH de 9, se calculó el valor del producto de la actividad iónica (IAP) y el índice de saturación (SI) con el programa Visual MINTEQ 3.1 y resultó mayor para cada una de las posibles fases cristalinas como se muestra en la Tabla 7.2. Por tanto, se esperaba obtener la fase cristalina calcita porque tiene el mayor valor de índice de saturación (SI), lo cual se corroboró con el análisis de la estructura cristalina del material en la sección posterior.

Tabla 7.2 Especiación modelada del sistema, en la síntesis de CaCO₃ por precipitación.

Especie	Condición de concentración inicial, mM	Concentración calculada en el equilibrio, mM
Ca ²⁺	30	15.89
CO ₃ ²⁻	30	3

Fase cristalina	log IAP	Índice de saturación (SI)
Calcita	-5.13	3.36
Aragonita	-5.13	3.21
Vaterita	-5.13	2.79

*Las restricciones del sistema fueron pH constante de 9.4 y la fuerza iónica calculada por el programa.

7.2.1. Caracterización

7.2.1.1. Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico de las muestras de CaCO_3 obtenidas y del aditivo orgánico fue utilizado para verificar la pureza de los materiales obtenidos. En la **Figura 7.5** se muestran los termogramas del material sintetizado en presencia de citrato de sodio y cuando se empleó polivinilalcohol (PVA), así mismo se incluyen los reactivos citrato de sodio y PVA que se añadieron durante la síntesis. El termograma de cada una de las muestras sintetizadas en presencia de aditivo orgánico tiene una sola caída de 43% en peso en el rango de temperatura de 600-780°C, el cual es atribuido a la descomposición de CaCO_3 a CaO como se revisó en la sección anterior (**Tabla 7.1**). Mientras que el termograma de cada uno de los reactivos inicia la pérdida de peso cercano a 200°C, relacionado a su proceso de descomposición térmica (Gao, Wang, & Hao, 2012); (Guirguis & Moselhey, 2012). La pérdida en peso no mayor del 43% en las muestras sintetizadas, es evidencia de la pureza del material, si la pérdida en peso fuera mayor indicaría que el material contiene remanente de aditivo que también se está descomponiendo. Los aditivos empleados durante tal síntesis son compuestos solubles, que pudieron ser retirados del material sintetizado durante el lavado por suspensión-centrifugado.

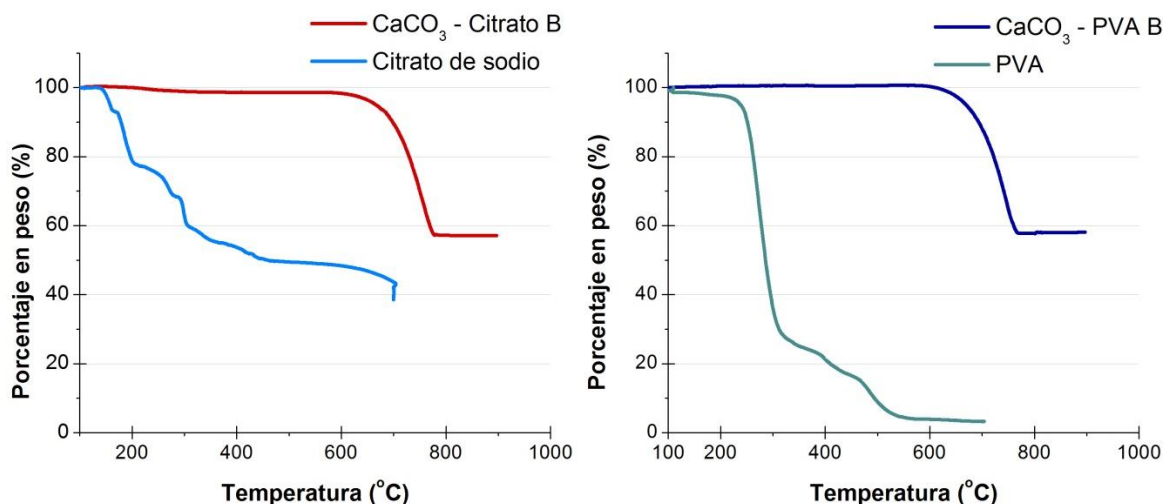


Figura 7.5 Análisis termogravimétrico de CaCO_3 sintetizado por precipitación química en presencia de aditivos orgánicos. Se incluye el termograma de descomposición del aditivo correspondiente.



7.2.1.2. Espectro infrarrojo por transformada de Fourier

El análisis FTIR del material sintetizado por precipitación química en presencia de aditivos, se realizó para revisar la composición y comprobar que estuviera libre de aditivo remanente, tanto de los aditivos orgánicos como de los polielectrólitos empleados.

El análisis FTIR en la Figura 7.6 corresponde al espectro de la muestra donde se empleó citrato (CaCO_3 -Citrato) y el reactivo citrato de sodio empleado como aditivo. El material sintetizado coincide con las bandas del CaCO_3 (710 , 870 y 1420 cm^{-1}) reportadas (National Institute of Standards and Technology, 2017), y no contiene las principales bandas entre 3400 - 3200 cm^{-1} por las vibraciones de estiramiento de los grupos hidroxilo (OH) de los reactivos empleados, lo cual demuestra la ausencia o cantidad insignificante del aditivo empleado debido al lavado que se le dio. De forma similar la muestra con aditivo polivinilalcohol (CaCO_3 -PVA) tiene espectro correspondiente a CaCO_3 de alta pureza, las bandas a 1420 y 870 cm^{-1} del CaCO_3 -PVA son más anchas, porque su estructura cristalina corresponde no solo a calcita sino también a aragonita, que se comprobó con el análisis de rayos X de la sección posterior. El análisis FTIR se realizó en todas las muestras, cuyo resultado al no contener remanente de aditivo no se incluyó porque coincide con lo aquí mostrado.

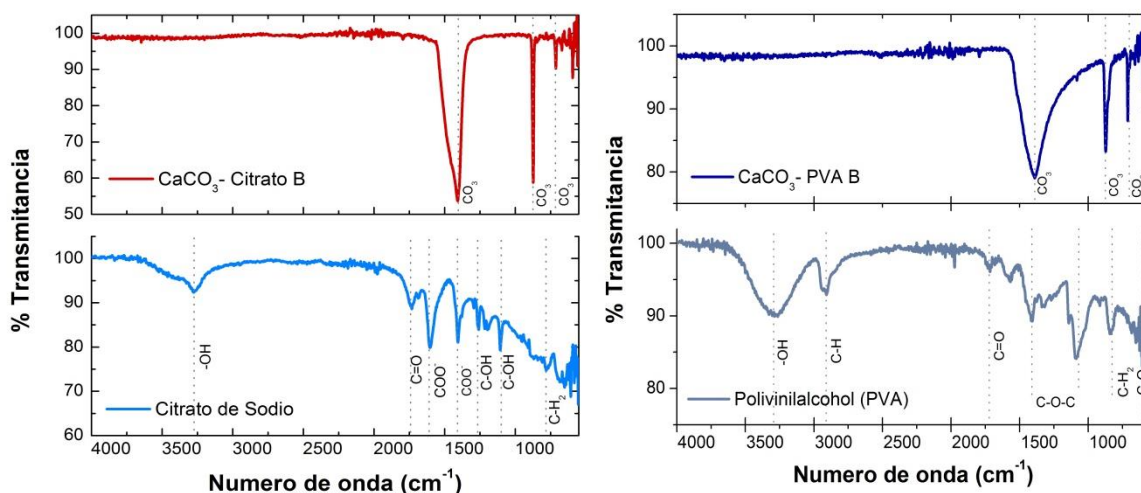


Figura 7.6 Análisis FTIR de CaCO_3 con aditivo citrato y con polivinilalcohol, se incluye el reactivo que se adiciono durante la síntesis.

De acuerdo a lo reportado en la literatura, cuando se emplean como aditivos compuestos orgánicos o poliméricos para la modificación de CaCO_3 , los compuestos son incorporados en la estructura del material formando composites con CaCO_3 (Kurapati &



Raichur, 2013); (Abebe et al., 2015). Cuando el aditivo se desea retirar por completo, se refiere el uso de solventes en los que el aditivo es disuelto pero no el CaCO_3 (Lu et al., 2005); (Guo et al., 2011). En este estudio el lavado con agua desionizada fue suficiente para obtener CaCO_3 de alta pureza en el que la cantidad de aditivo remanente es insignificante, dado que la solubilidad de los compuestos empleados es mayor que la de los cristales de CaCO_3 .

7.2.1.3. Análisis por microscopía electrónica de barrido

Muestras fueron seleccionadas para analizar sus propiedades de superficie mediante microscopía electrónica. La morfología del CaCO_3 sintetizado por precipitación química en presencia de aditivos se muestra en la [Figura 7.7](#), se encuentran micrografías de los materiales con menor a mayor cinética de disolución. El CaCO_3 en ausencia de aditivo consiste en cristales de forma cúbica de gran tamaño ($>10 \mu\text{m}$), similar a los cristales formados en presencia de acetato y oxalato. Los aditivos polietilenglicol y polivinilpirrolidona propiciaron la formación de cristales que forman aglomerados por láminas y con gran tamaño de partícula ($>10 \mu\text{m}$). Los aditivos que favorecen una morfología modificada son el citrato y el polivinilalcohol, con estos resultaron estructuras irregulares y de menor tamaño de partícula, los cuales exhiben mayor área específica que el material sin aditivo como se muestra más adelante.

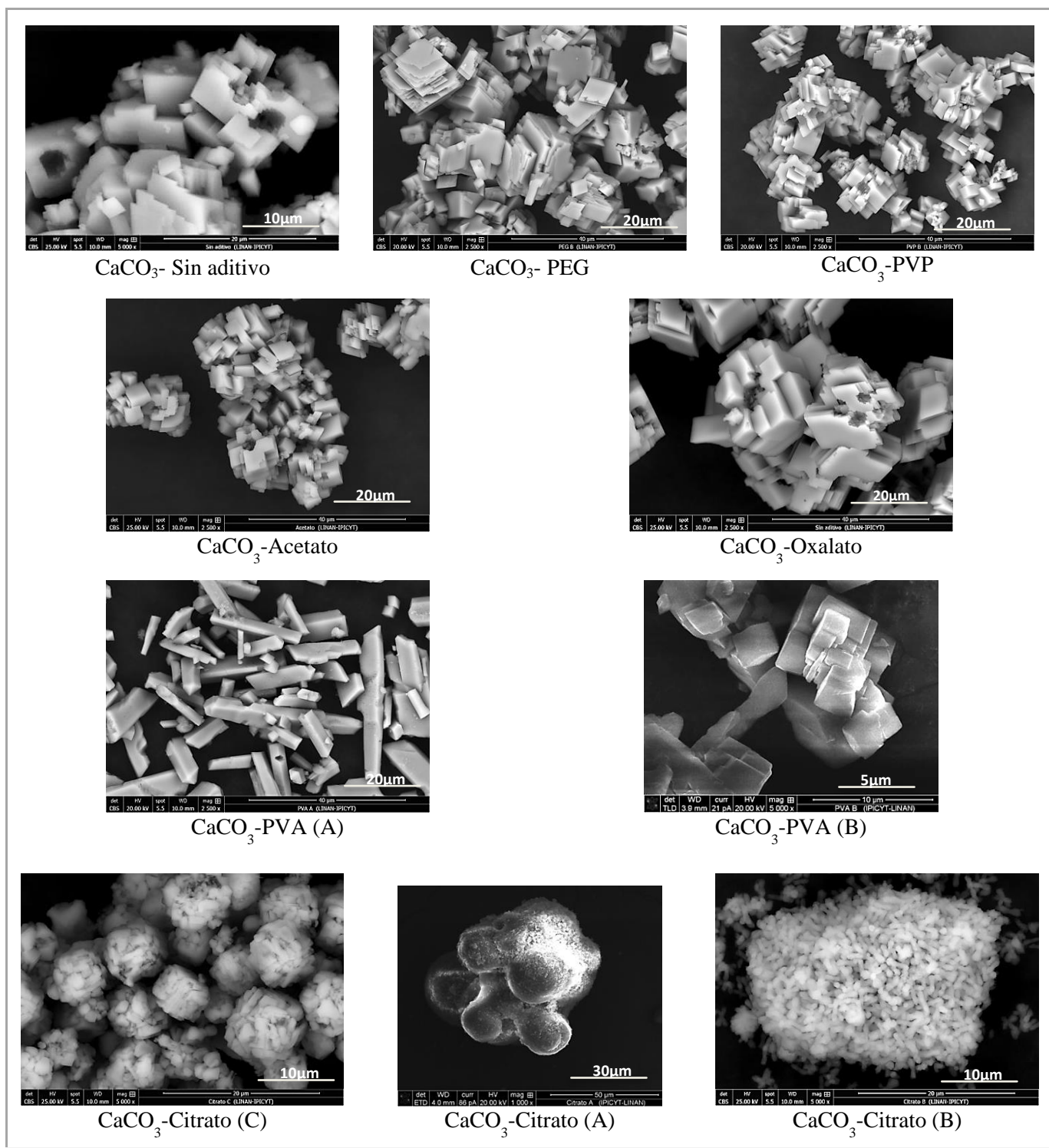


Figura 7.7 Micrografías de CaCO_3 de la síntesis por precipitación en presencia de aditivos.

Al emplear aditivos orgánicos oxalato y acetato la modificación de la morfología no es tan evidente como al emplear citrato, cuyo tamaño de partícula a diferencia de los primeros es



menor ($\sim 10 \mu\text{m}$) y su estructura es altamente influenciada al variar la concentración de citrato.

Los aditivos poliméricos también demostraron capacidad de modificar la morfología de los cristales de CaCO_3 . Las partículas obtenidas con mayor tamaño son debidas al usar PEG y PVP resultando en estructuras aglomeradas como placas de $5\text{-}20 \mu\text{m}$. De acuerdo a lo revisado en la literatura la cadena polimérica PVP puede generar estructuras hexagonales o esféricas en la cristalización de CaCO_3 en una combinación de fases de calcita y vaterita, sin embargo aquí se encontraron estructuras cubicas de calcita (Wei, Shen, Zhao, Wang, & Xu, 2004). El emplear PEG modificó el tamaño del CaCO_3 , y solo podría influenciar la morfología a medida que la cadena de etilenglicol fuese funcionalizada con grupos carboxilo, de lo contrario las unidades monómericas de etilenglicol no poseen efecto significativo sobre la forma cubica similar a la que se obtiene sin aditivo (Falini et al., 2007); (Guo et al., 2011).

El polivinilalcohol en la mayor concentración (75.5 g/L) modificó la morfología significativamente resultando en estructuras como acículas ($\text{CaCO}_3\text{-PVA A}$), un hábito característico cuando la fase cristalina corresponde a aragonita, lo cual se comprueba con los resultados de cristalografía en la siguiente sección (Chakrabarty & Mahapatra, 1999). Al disminuir la concentración de PVA de 75.5 a 0.7 g/L el tamaño de los cristales disminuye de 30 a $10 \mu\text{m}$, tales partículas de menor tamaño ($\text{CaCO}_3\text{-PVA B}$) poseen mayor superficie y se disuelven con mayor rapidez, mostrando correspondencia a lo encontrado en la prueba de disolución posterior.

Los hábitos que resultaron de la síntesis en presencia de aditivos fueron altamente influenciados por la cantidad y tipo de aditivo (Declat et al., 2016). La morfología encontrada en los materiales es de relevancia ya que el tamaño de los cristales y su superficie particular constituyen el área específica y la porosidad del material.

Mecanismo de formación de CaCO_3 modificado por aditivos.

La forma obtenida de los cristales de CaCO_3 se puede atribuir a las interacciones del aditivo con los iones calcio. De acuerdo a lo descrito por Guo *et al.* (2011), quienes exploraron la formación de CaCO_3 poroso en presencia de cadenas de ácidos orgánicos, demostraron que las estructuras son debidas a la quelación de iones calcio, de tal manera que los aditivos van



concentrando los iones Ca^{2+} para cuando se agrega la solución de iones CO_3^{2-} , actuando como centros localizados para iniciar la cristalización de CaCO_3 .

Los ácidos orgánicos utilizados como aditivos (acetato, oxalato y citrato) al pH de trabajo predominan como especie aniónica (disociada) y actúan como ligantes del Ca^{2+} en solución (valores de pK_a y constantes de complejación se muestran en [Tabla 6.3](#). Inicialmente en la solución están presentes Ca^{2+} , Cl^- , Na^+ , OH^- y H^+ , al adicionar el aditivo y ajustar el pH por encima de 9 se forman complejos hasta alcanzar el equilibrio, la proporción en la que pueden complejar al Ca^{2+} se estima con la constante de estabilidad de complejos (Stumm & Morgan, 1996). En la [Figura 7.8](#) se muestra un esquema del mecanismo propuesto, en el cual los ligantes en baja cantidad pueden acumular los iones Ca^{2+} para cuando se agreguen los iones CO_3^{2-} a la solución. Como lo indica Horn *et al.* (2004), la formación de complejos entre el aditivo y el calcio tiene influencia desde la formación de los núcleos en la precipitación de CaCO_3 , sin embargo una mayor cantidad de ligante compleja por completo al calcio e inhibe la precipitación (Petronella & Langerak, 1998).

La morfología que se obtuvo, es debida al arreglo entre los complejos formados y el núcleo al que dieron origen, porque la forma y tamaño de los cristales es condicionada a partir de la nucleación (Stumm & Morgan, 1996); (Horn, Dieter; Rieger, 2001). Las distintas formas de los cristales obtenidos también se atribuye a la naturaleza aniónica del aditivo y su interacción durante el crecimiento de los cristales, como lo señalan Naka & Chujo (2001), quienes comprobaron que las moléculas orgánicas modifican la morfología porque son adsorbidas a la superficie del cristal en crecimiento, alterando las tasas de crecimiento de las diferentes caras cristalográficas y conduciendo a diferentes hábitos de los cristales.

Finalmente los cristales resultaron sin impurezas de aditivo, porque estos se retiraron mediante lavados con agua desionizada, ya que su solubilidad es mayor respecto a los cristales de CaCO_3 formados.

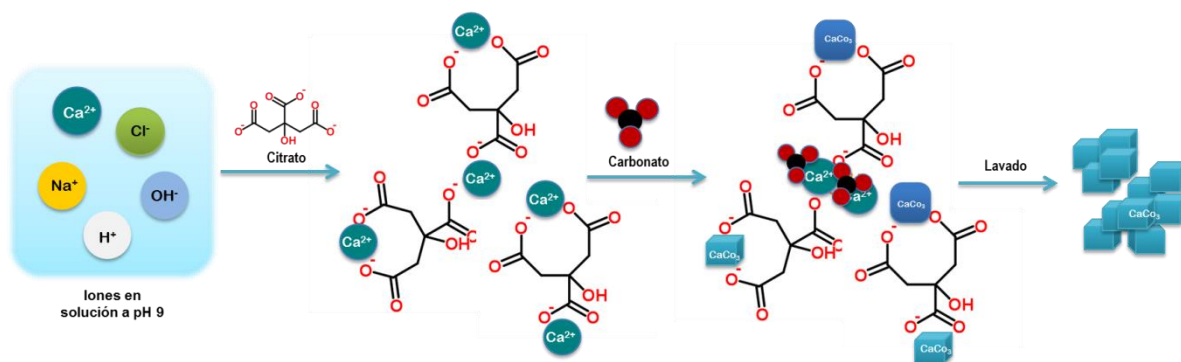


Figura 7.8 Mecanismo de formación de cristales de CaCO_3 en presencia de ácidos orgánicos. 1) Los iones permanecen disociados, 2) la adición de citrato en pH básico compleja iones calcio, 3) los iones carbonato forman aglomerados con los iones de calcio reunidos y se inician los núcleos y dan paso a la formación de cristales y 4) con el lavado el aditivo se retira de los cristales de CaCO_3 formados.

Las condiciones de síntesis que se establecieron durante la experimentación, permitieron que los ácidos orgánicos actuaran como ligantes, porque se encontraban en su forma ionizada a pH 9 (valor por encima del pK_a de los ácidos). En la [Figura 7.9](#) se muestra la distribución de concentración de las especies para diferente concentración de citrato añadido. Marcados con líneas punteadas están ubicadas las concentraciones de aditivo que se evaluaron en la síntesis. Concentraciones de aditivo citrato mayores a 0.2 mol/L inhiben la precipitación de CaCO_3 porque predomina la formación del complejo Ca-Citrato.

Las tres concentraciones de aditivo que se evaluaron permiten la precipitación de CaCO_3 tras la adición de iones CO_3^{2-} , con un alto rendimiento del precipitado formado como se muestra en la [Tabla 7.3](#). La especiación permite conocer el rendimiento de la síntesis, sin embargo para conocer la morfología se debía evaluar el rango de concentraciones de aditivo.

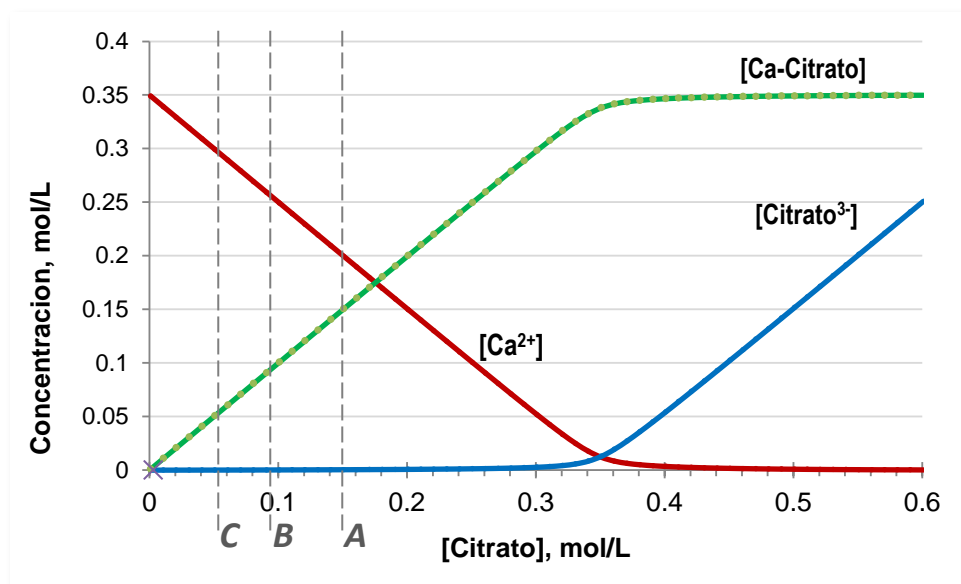


Figura 7.9 Diagrama de especiación de calcio y la formación de complejo con citrato. Condiciones: $[\text{CaCl}_2]=0.35 \text{ M}$, $[\text{CH}_3\text{COONa}]=0.6 \text{ M}$, fuerza iónica calculada y pH 9.

Tabla 7.3 Rendimiento teórico de CaCO_3 en diferente concentración de aditivo citrato.

Componente	A		B		C	
	Disuelto (mM)	% Precipitado	Disuelto (mM)	% Precipitado	Disuelto (mM)	% Precipitado
Ca^{2+}	10.88	96.9	5.1	98.5	2	99.4
Citrato ³⁻	152.0	0	34.3	0	3.3	0
CO_3^{2-}	10.88	96.9	5.1	98.5	2	99.4

La modificación del CaCO_3 por los polielectrólitos como el PVA, PVP y PEG, se propone es llevado a cabo por un mecanismo similar al anterior, como se muestra en la [Figura 7.10](#), dado que las moléculas poliméricas con grupos funcionales negativos, pueden funcionar como modificadores en la síntesis de CaCO_3 , tal y como lo demuestran Yu *et al.* (2004), que sintetizaron carbonato de calcio en presencia de un polímero con ácidos carboxílicos (poli-estireno y ácido málico), resultando estructuras porosas debidas a la interacción del Ca^{2+} y los grupos carboxilo de las cadenas poliméricas. Las cadenas de grupos hidroxilo (OH) también poseen carga negativa en su superficie y puede interaccionar con el Ca^{2+} de la solución (Decllet *et al.*, 2016). Debido a que el pH de la solución tiene influencia en el grado de disociación de los grupos carboxílicos de PVP y PEG, en $\text{pH} > 6$ los polímeros existen como cadenas aniónicas en la solución (Horn, Dieter;

Rieger, 2001). Asimismo, como señala Trushina *et al.* (2015), la superficie del polímero posee carga que además de incrementar el grado de sobresaturación permite el crecimiento de cristales de CaCO_3 .

Por tanto en la síntesis, el polímero tras ser adicionado a la solución con calcio, posee carga negativa en el pH alcalino, y atrae los iones Ca^{2+} a su superficie mediante interacciones electroestáticas, y cuando se adicionan los iones CO_3^{2-} precipita con el calcio unido a la cadena polimérica. El polímero se puede retirar de los cristales porque es más soluble que las partículas de CaCO_3 formadas (Ritchie *et al.*, 2013).

Las variaciones en la morfología de los cristales sintetizados, se pueden atribuir a lo reportado por Wei *et al.* (2004) que demostraron el efecto de los polímeros sobre el hábito en la cristalización del CaCO_3 , el cual se debe a interacciones electrostáticas de la cadena polimérica con las caras del núcleo y con los cristales en crecimiento. Tal efecto está relacionado con la afinidad entre los polímeros y Ca^{2+} , ya que la afinidad de los grupos aniónicos pueden modificar el arreglo de los iones y regular la velocidad de cristalización, y por tanto inducir cambios en la morfología (Kawaguchi *et al.*, 1992); (Horn, Dieter; Rieger, 2001); (Decllet *et al.*, 2016).

En cuanto a la fase cristalina formada, Naka & Chujo (2001) indican que a mayor concentración del polielectrolito los grupos interaccionan con el Ca^{2+} y promueven la formación de partículas menos estables, la fase cristalina final puede surgir por la transformación eventual de las partículas a otra fase cristalina más estables, el uso de PVA como modificador durante la cristalización induce la formación de aragonita, exhibiendo morfologías variadas.

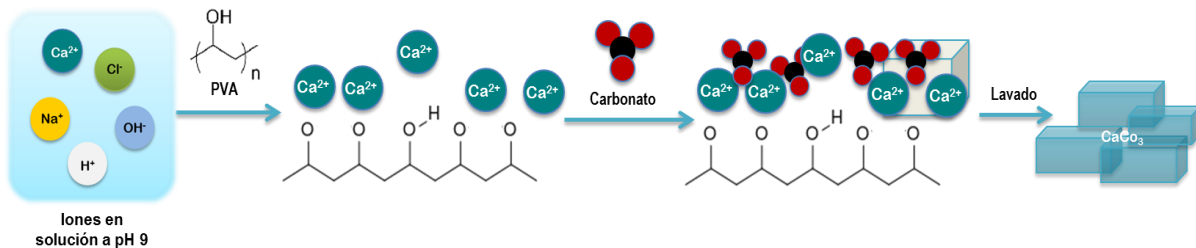


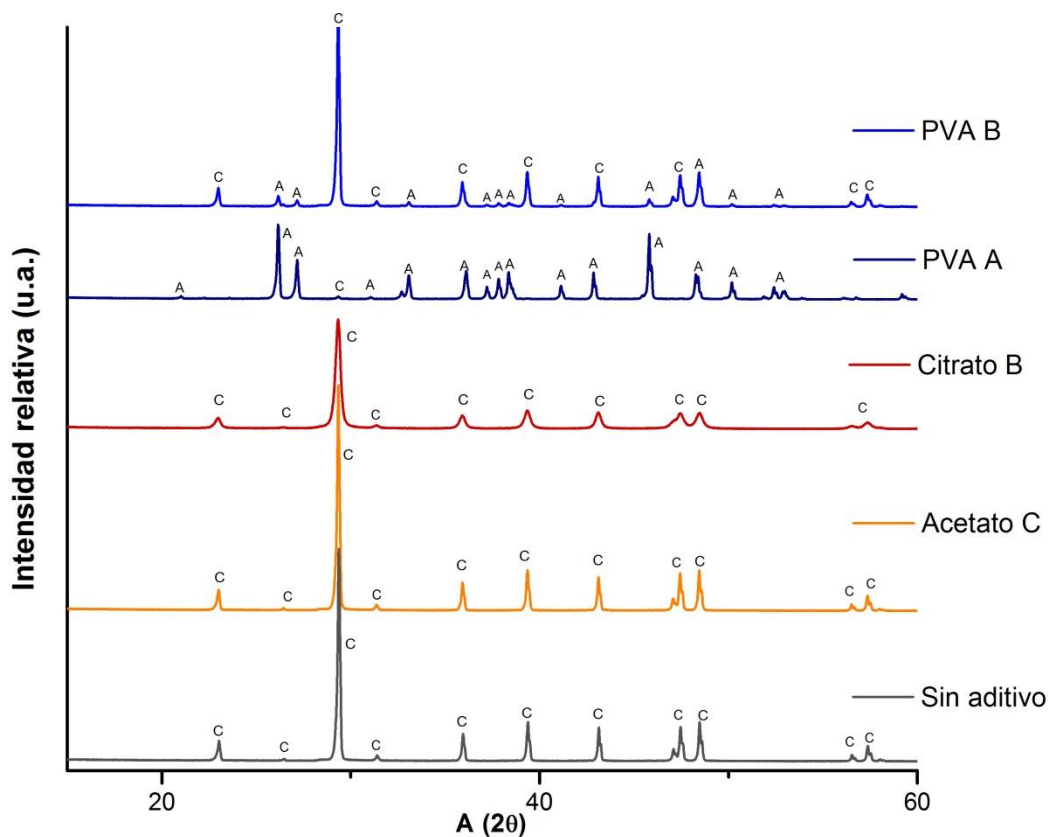
Figura 7.10 Mecanismo de precipitación de CaCO_3 en presencia de polielectrolitos (PVA). 1) La adición de PVA a la solución con alto pH modifica la carga de su superficie, 2) los iones calcio son atraídos por interacción en la superficie, 3) los iones calcio y carbonato forman aglomerados que van creciendo hasta iniciar la precipitación 4) la forma del cristal regulada por el aditivo resulta en estructuras con morfología modificada.



7.2.1.4. Análisis de difracción de rayos X

La fase cristalina del CaCO_3 sintetizado en presencia de aditivos se determinó mediante el análisis del patrón de difracción de rayos X para muestras seleccionadas.

En la Figura 7.11 se muestran los patrones de difracción de rayos X en orden ascendente: la muestra de CaCO_3 en ausencia de aditivo, y cuando se empleó acetato, citrato y PVA. Todas las muestras generan los picos característicos de la calcita (29.4, 39.4 y 43.1 marcados como C) (AMSD, 2018), a excepción del uso del aditivo polivinilalcohol (CaCO_3 -PVA A) cuyos picos de difracción son correspondientes a aragonita (A), y también a calcita cuando el aditivo se añadió en menor concentración (CaCO_3 -PVA B).



C: calcita; A: aragonita

Figura 7.11 Patrones de difracción de rayos X de las muestras de CaCO_3 de la síntesis por precipitación: en ausencia de aditivo, con citrato, acetato y con PVA.

En la precipitación de carbonato de calcio se sabe que se forman tres polimorfos cristalinos, cuya mayor estabilidad es en el siguiente orden: vaterita, aragonita y calcita. La abundancia de los polimorfismos es controlada por la nucleación individual y las velocidades de



crecimiento, pero también puede resultar una mezcla de polimorfismos (Andreassen & Hounslow, 2004). Debido a que durante la cristalización se forma primero la fase menos estable, y en la maduración de los cristales tiende a formarse la fase cristalina más estable (Naka & Chujo, 2001); (Decllet et al., 2016). El difractograma descrito para las muestras sintetizadas cuando se usó PVA como aditivo en mayor concentración (75.5 g/L) la fase cristalina que resultó fue aragonita, y al disminuir la concentración (0.7 g/L) resultó una combinación de aragonita y calcita. La presencia de varias fases en la muestra indica que el material consiste en aglomerados de cristales de cada fase, lo que le confiere una morfología característica observada en las micrografías.

7.2.1.5. Área específica y distribución de tamaño de poro

El área específica y distribución de tamaño de poro se determinó mediante isothermas de adsorción–desorción de N_2 a 77 K empleando la ecuación BET y la teoría funcional de la densidad (DFT). La [Figura 7.12](#) muestra las isothermas de adsorción para las muestras de $CaCO_3$ sintetizado por tratamiento con CO_2 (carbonatación) y de la precipitación con el aditivo citrato, así como de esta muestra tras la aglomeración del polvo por carbonatación con la finalidad de obtener el material de forma granular. Las isothermas resultantes son del tipo II de acuerdo a la clasificación establecida por la IUPAC, que es indicativa de la presencia de micro, meso y macroporos en los materiales, la forma de la curva se atribuye a alta macroporosidad, con histéresis de desorción cercana a la adsorción (Thommes et al., 2015).

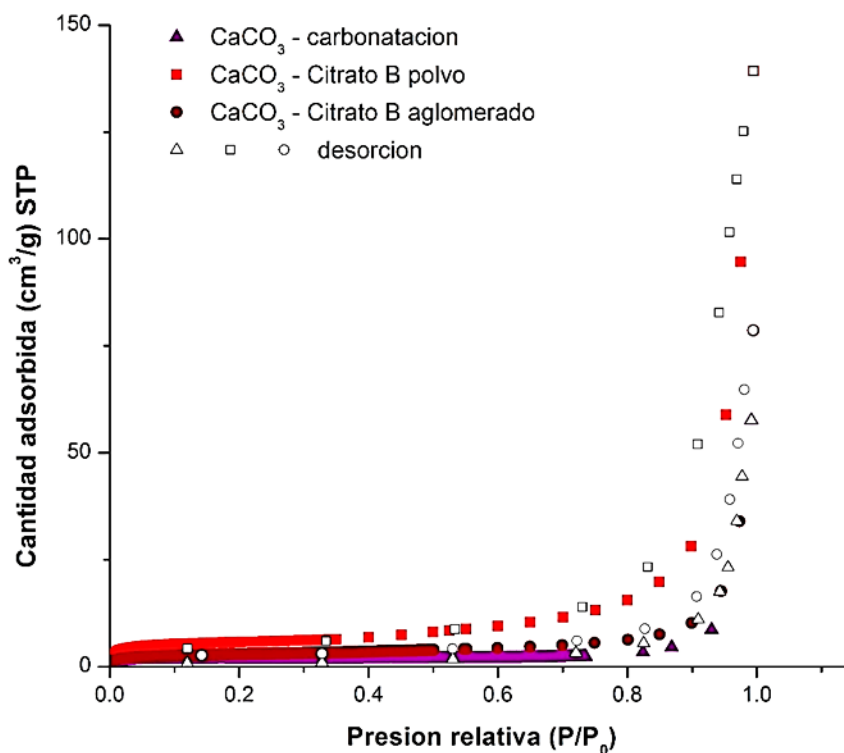


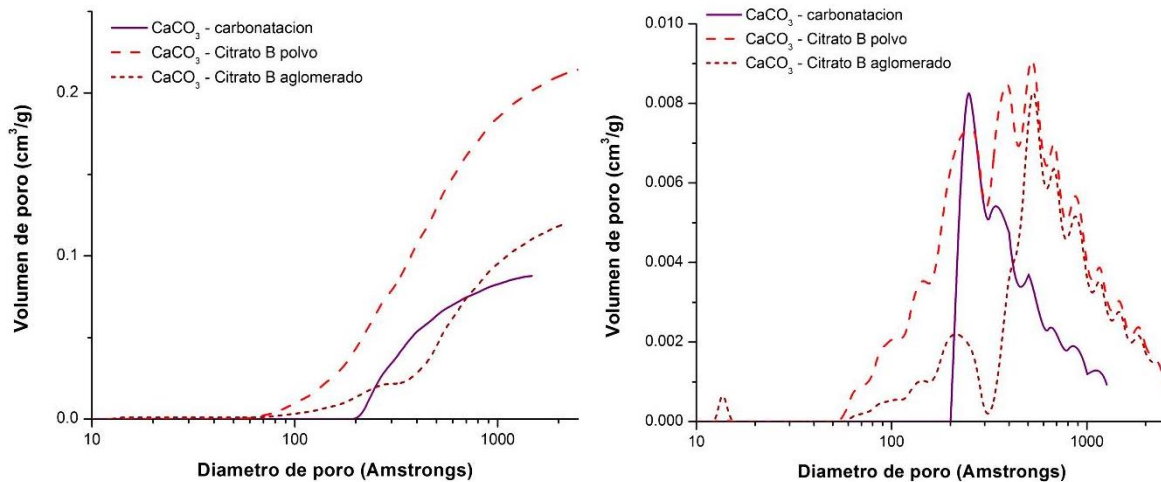
Figura 7.12 Isotermas de adsorción - desorción de nitrógeno para las muestras seleccionadas.

El área específica determinada por la ecuación de Brunauer–Emmett–Teller (BET) y la distribución de tamaño de poro calculada por la teoría funcional de la densidad (DFT), se muestran en la [Tabla 7.4](#). El área específica de las muestras resultan mayores a la muestra sin modificación (CaCO_3 -sin aditivo) cuyo valor fue de $0.9 \text{ m}^2/\text{g}$ y un volumen total de poro de $8 \times 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{g}$, por lo cual el material de ambas metodologías de síntesis es considerado de alta área, sin embargo el tratamiento con CO_2 para formar el material granular (CaCO_3 -Citrato B aglomerado) disminuye su área específica, de forma similar la densidad del volumen de mesoporos disminuye considerablemente, esta reducción puede implicar un cambio en la morfología de los cristales que influenciara la solubilidad del material. En cuanto al CaCO_3 de la síntesis por carbonatación al presentar mesoporos se espera que su solubilidad favorezca la generación de condiciones de saturación y se lleve a cabo la precipitación de fosfato.

Tabla 7.4 Áreas específicas y volumen de poro de las muestras de CaCO_3 .

Muestra	A_{BET} m^2/g	V_{Total} cm^3/g	V_{micro} cm^3/g	V_{meso} cm^3/g	V_{macro} cm^3/g
CaCO_3 -carbonatacion	7.1	0.09	0	0.06	0.03
CaCO_3 -Cit B polvo	21.2	0.21	5.55×10^{-5}	0.12	0.09
CaCO_3 -Cit B aglomerado	10.9	0.12	9.69×10^{-4}	0.04	0.08

La distribución del tamaño de poro es indicio de la estructura interna del material. La distribución es importante porque está relacionada a la morfología, que fue influenciada por la técnica de síntesis, y por tanto presenta propiedades que se esperan resulten adecuadas en la solubilidad y saturación de la solución al aplicarse como material reactivo. En la [Figura 7.13](#) se muestra la distribución del volumen acumulativo e incremental de las muestras seleccionadas. El volumen de poro es alto para la síntesis de carbonatación, sin embargo el CaCO_3 sintetizado por precipitación en presencia de citrato posee mayor volumen de mesoporos. Este mismo material al ser aglomerado presenta una reducción del volumen de poro debido al incremento de su tamaño de partícula.

**Figura 7.13** Distribución de tamaño de poro acumulativo (izquierda) e incremental (derecha) de muestras de CaCO_3 .



7.3. Cinética de disolución del CaCO_3

Habiendo determinado que la composición del carbonato de calcio sintetizado es de alta pureza, se realizó una prueba de selección del material.

Una de las propiedades del material reactivo para ser empleado como precipitante, es su capacidad de liberar rápidamente iones calcio (Ca^{2+}) al medio, tal concentración debe ser suficientemente alta para generar las condiciones de saturación *in situ*, considerando una baja concentración de iones fosfato en el agua, y que supere la relación estequiométrica que se ocupa para la precipitación de PO_4^{3-} . Por lo cual se evaluó la cinética de disolución de cada uno de los materiales sintetizados. Esta prueba se utilizó como criterio para seleccionar los materiales con mejores características para ser utilizados en la recuperación de fósforo. La prueba se realizó por medición de la conductividad, la cual es una medida directa de los iones en solución (Baumann, Buhmann, Dreybrodt, & Schulz, 1985). En la Figura 7.14 se muestra la cinética de disolución por conductividad, de muestras seleccionadas del CaCO_3 sintetizado por precipitación química, así como la de CaCO_3 comercial. Cabe señalar que todas las muestras fueron evaluadas, sin embargo se omiten para generar una gráfica más clara.

La medición del cambio de conductividad es proporcional al cambio de concentración de los iones calcio (Ca^{2+}) y carbonato (CO_3^{2-}) en la solución, y únicamente a estos, como se comprobó en la sección anterior. El valor de conductividad alcanzado por el material sintetizado con citrato como aditivo (CaCO_3 -Citrato) es muy superior a el CaCO_3 comercial, así como al material cuando se empleó acetato o PVA como aditivo, o al no emplear aditivo alguno (CaCO_3 -sin aditivo). Tales resultados son alentadores para utilizar el CaCO_3 como material reactivo para la precipitación de fosfato, ya que la rápida cinética de disolución del material, es decir la concentración de calcio en el equilibrio que alcanza por su solubilidad, puede generar condiciones de saturación en menor tiempo y favorecer la precipitación de fosfato.

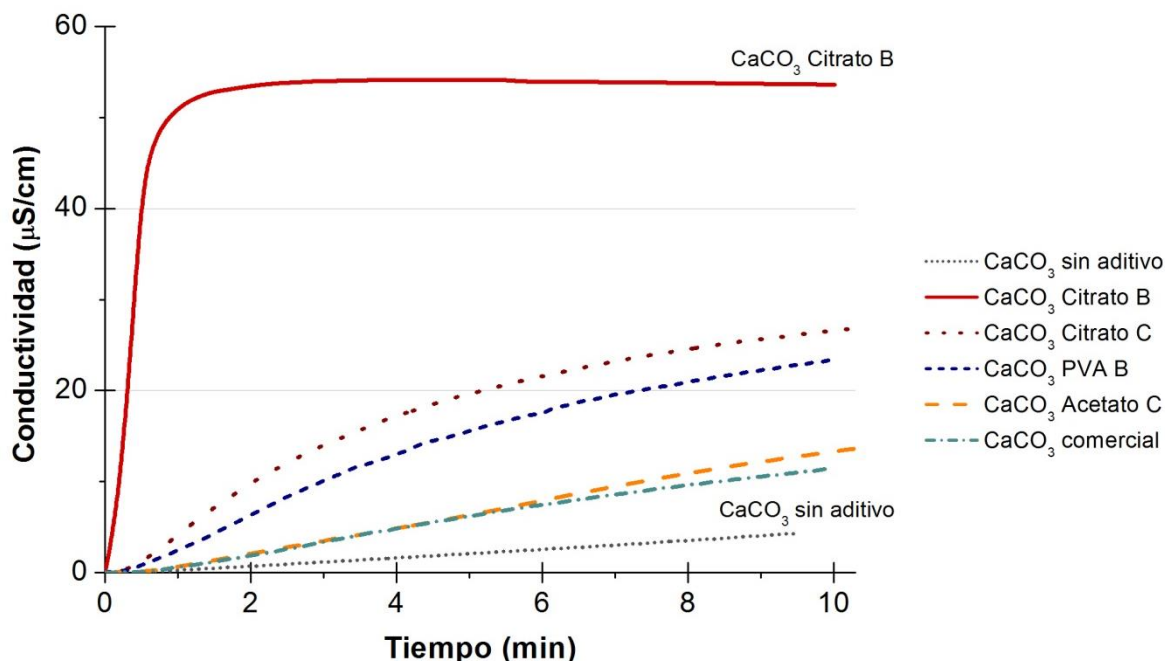


Figura 7.14 Cinética de disolución de las muestras de CaCO_3 sintetizado por precipitación química en presencia de aditivos, se incluye un CaCO_3 comercial. El pH del agua desionizada fue de 6 e incremento a 9 al final de la prueba.

Concentración de calcio (Ca^{2+}) por disolución de los materiales.

La concentración de $[\text{Ca}^{2+}]$ en la prueba de disolución se estimó a partir del valor de conductividad medido. De acuerdo a lo reportado por Deybrodt *et al.* (1987), mediante la relación: $[\text{Ca}^{2+}] \text{ (mmol/L)} = 6.18 \times 10^{-3} \cdot \text{conductividad (}\mu\text{S/cm)} - 1.38 \times 10^{-2}$, la cual es válida para soluciones diluidas. Esta relación se obtiene calculando la composición química de soluciones de calcio en valores específicos de P_{CO_2} con un programa de equilibrio (WATEQ, MINEQL o MINETQ) (Buhmann & Dreybrodt, 1987); (Dreybrodt, Lauckner, Zaihua, Svensson, & Buhmann, 1996); (Zaihua & Wolfgang, 1997). En la Figura 7.15 se muestra para todos los materiales sintetizados el valor de concentración de calcio (calculado por la conductividad) a un tiempo de 5 minutos de la cinética de disolución. El valor de concentración a los 5 minutos fue cercano a la máxima solubilidad alcanzada por cada material y permite diferenciar de entre ellos el que alcanza la concentración más alta por equilibrio de disolución. El eje horizontal incluye la relación molar del aditivo durante la síntesis. Como se observa el material sintetizado en presencia de citrato (CaCO_3 -Citrato) presenta una mayor diferencia respecto a los otros aditivos. En cuanto a la concentración de



aditivo usado se puede observar que no hay relación directa entre la propiedad de disolución y la cantidad de aditivo empleado. El resultado de la disolución es más bien debido a las propiedades de superficie y morfología de cada material que se presentaron anteriormente. Se estima que la solubilidad alcanzada por los materiales es una propiedad idónea para la remoción de fósforo, ya que la concentración de calcio es suficientemente alta (~ 0.1 mM) para generar la sobresaturación de los iones Ca^{2+} y PO_4^{3-} , de forma que el valor de IAP de la solución supere el valor de K_s de la fase sólida de fosfato y se favorezca la precipitación, cuando se emplee el CaCO_3 sintetizado como material reactivo.

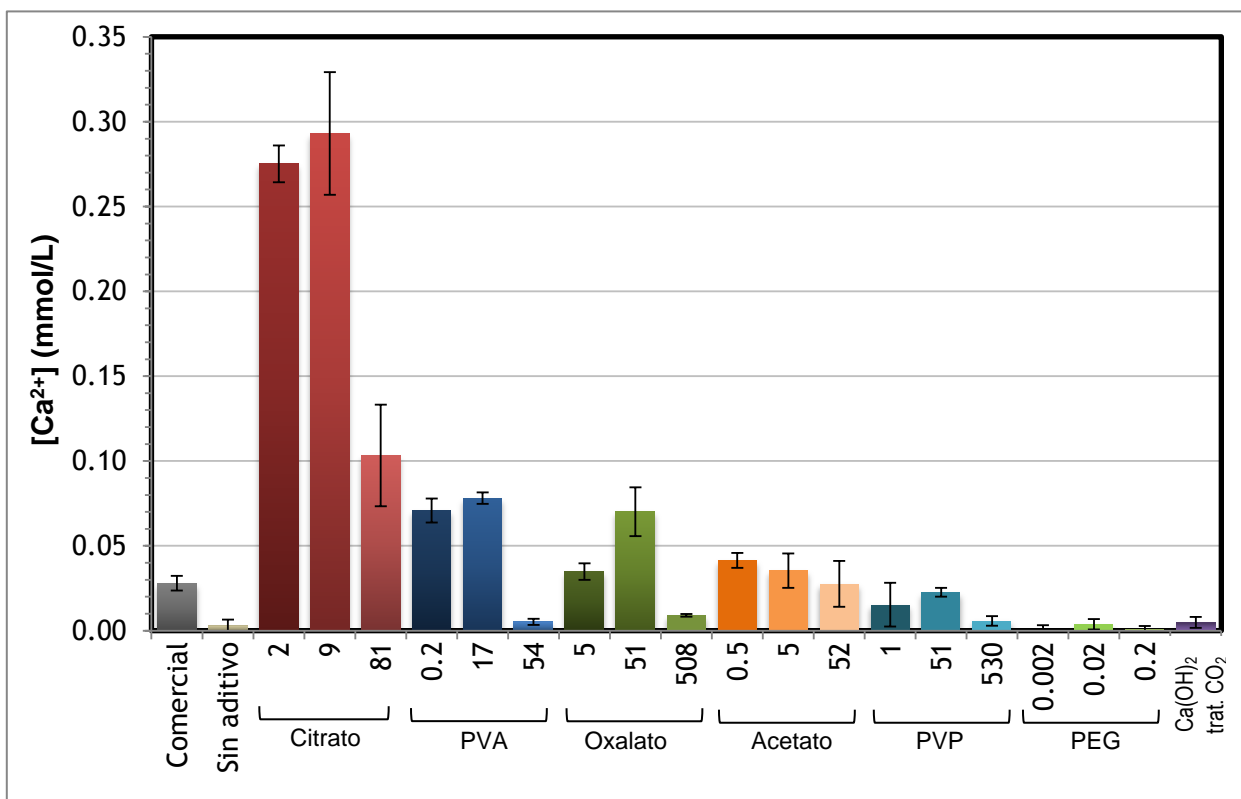


Figura 7.15 Concentración de $[\text{Ca}^{2+}]$ (mmol/L) estimado por la conductividad en $t = 5$ min, de la prueba de disolución de cada material sintetizado. El título del eje incluye la relación de moles de calcio por mol de aditivo añadido durante la síntesis por precipitación química.

La disolución del CaCO_3 se requiere se lleve a cabo para generar solutos que son reactivos al ion fosfato, es decir al disolverse libera iones calcio y estos con respecto a los iones fosfato en solución pueden formar una solución saturada (donde $\text{IAP} > K_s$) que en consecuencia induzcan la precipitación de PO_4^{3-} . La velocidad con la que se liberan iones Ca^{2+} resulta un paso fundamental en el proceso de precipitación de un material reactivo. Debido a que primero el material en medio acuoso alcanza una concentración de calcio por



equilibrio de solubilidad, tal concentración debe ser mayor a la necesaria para saturar la solución, y al llegar a ese equilibrio con mayor velocidad, se puede reducir el tiempo para que la saturación conduzca a la precipitación de los iones fosfato.

Cabe recalcar que la prueba de disolución se evaluó en un sistema abierto, pero el CO₂ atmosférico no representa cambios significativos en el sistema, porque los resultados fueron similares a cuando se evaluó en atmósfera con N₂.

Modelo cinético de disolución de CaCO₃.

Varios estudios prueban que la velocidad de disolución del CaCO₃ es influenciada por factores que incluyen: el pH, la temperatura, la velocidad de agitación, la presión parcial de CO₂, el área específica del material, otras sustancias en solución (iones, materia orgánica, etc.) y el volumen de la solución (Sjöberg, 1976); (Zaihua & Wolfgang, 1997). Para describir el proceso de disolución de calcita, Sjöber (1976) ha demostrado y comprobado que la velocidad de disolución en pH de 8 a 10 está descrito por la ecuación:

$$\frac{d[\text{Ca}^{2+}]}{dt} = kA(C - [\text{Ca}^{2+}]^{1/2}[\text{CO}_3^{2-}]^{1/2}) \quad [5]$$

Donde $d[\text{Ca}^{2+}]/dt$ es la velocidad en mol·cm⁻³·s⁻¹, k es la constante de velocidad en s⁻¹·cm⁻², A es el área específica y C es la raíz cuadrada de la constante de solubilidad. Este modelo se empleó para comparar la cinética de disolución de los datos experimentales obtenidos. Para ello el término de $(k \cdot A)$ de la ecuación 5 se designó (k^*) como un parámetro que caracterice al material en función del área disponible de reacción y de la velocidad con la cual se disuelve. Y se calculó por la siguiente relación:

$$k^* = \frac{d[\text{Ca}^{2+}]/dt}{(C - [\text{Ca}^{2+}]^{1/2}[\text{CO}_3^{2-}]^{1/2})} \quad [6]$$

La concentración de Ca²⁺ fue calculada por la conductividad, la concentración de CO₃²⁻ se determinó a partir del pH en un programa de equilibrio, y la velocidad de disolución ($d\text{Ca}^{2+}/dt$) de cada material se determinó con la pendiente del gráfico de concentración de calcio contra el tiempo (Sjöberg, 1976).

En la [Tabla 7.5](#) se muestran los valores de la constante de velocidad estimada (k^*) de la disolución, calculada para algunos de los materiales sintetizados.

**Tabla 7.5** Constantes de velocidad de disolución estimada.

Material	k^* , s^{-1}	Velocidad, $mmol/L \cdot s$
CaCO ₃ - sin aditivo	9.33×10^{-4}	5.15×10^{-5}
CaCO ₃ - Citrato (B)	9.70×10^{-2}	8.04×10^{-3}
CaCO ₃ - PVA (B)	5.81×10^{-2}	2.64×10^{-4}
CaCO ₃ - Acetato (C)	4.24×10^{-3}	1.48×10^{-4}
CaCO ₃ comercial	3.40×10^{-3}	1.22×10^{-4}
CaCO ₃ - carbonatación	1.07×10^{-3}	6.05×10^{-5}

El término k^* calculado con el modelo cinético, es un término que comprende la facilidad con la que se disuelve el material e involucra el área activa del CaCO₃. Si bien se encontró que la solubilidad de los materiales es suficientemente alta, y recordando que la concentración de Ca²⁺ condiciona la sobresaturación, se espera que los materiales con más alto valor de la constante de velocidad (k^*) alcanzarán con mayor rapidez la sobresaturación, y podrán superar el paso limitante en la precipitación de fósforo.

El CaCO₃ sintetizado sin aditivo resultó el material con menor valor de la constante de velocidad de disolución estimada (k^*) lo cual indica que difícilmente liberará iones calcio, es decir requerirá mayor tiempo para alcanzar el equilibrio y llegar a la máxima solubilidad. Lo cual es consecuencia de su estructura, como se revisó este material está compactado en cristales de forma romboédrica y posee la menor área específica. Evidenciando clara relación entre la superficie característica de los materiales y su capacidad de liberar iones con mayor rapidez en la prueba de disolución. La cual es importante debido a que la superficie tiene un efecto en la solubilidad del material y por tanto en la saturación de la solución cuando se aplique como material reactivo para la precipitación de fosfato.

7.4. Pruebas de precipitación de fósforo en sistemas de tanque agitado

Los materiales de CaCO₃ sintetizados por la metodología de carbonatación y por la precipitación en presencia de aditivos, fueron seleccionados para evaluar su capacidad de remoción de fósforo mediante pruebas de precipitación en tanque agitado.

La primera prueba en lote consistió en la precipitación de fosfato con muestras de CaCO₃ en polvo, sintetizado por precipitación con los aditivos: citrato, acetato y PVA, estas



muestras fueron seleccionadas por sus propiedades, las cuales fueron la rápida cinética de disolución, la morfología que exhibieron y el tamaño de partícula, con el objetivo de comparar la reactividad de los materiales con base en sus propiedades de superficie y debida a su diferente morfología.

En la segunda prueba en lote, se evaluó la capacidad para precipitar fosfato por los materiales obtenidos de ambas técnicas de síntesis. Los materiales que resultaron favorables de la prueba en lote anterior fueron seleccionados, y se experimentó la aglomeración de los polvos mediante la técnica de carbonatación para incrementar y obtener un tamaño de partícula uniforme entre los materiales, a fin de emplearlos como semillas durante la precipitación, y también para poder empacarlos en un filtro reactivo.

7.4.1. Prueba de precipitación de fosfato utilizando CaCO_3 en polvo

Los materiales sintetizados por precipitación en presencia de aditivo que exhibieron distintas propiedades de superficie y características adecuadas para favorecer la precipitación de fósforo, fueron seleccionados para evaluar su capacidad para promover la precipitación de iones fosfato en pruebas de tanque agitado. Se considera que los materiales tendrán una doble función. La primera es generar condiciones de saturación dada su disolución parcial, y la segunda es que funcionarán como material semilla para la formación del precipitado de Ca-PO_4 . La [Tabla 7.6](#) resume las características de los materiales seleccionados, incluye las propiedades observadas y determinadas por la caracterización. Además se muestra la concentración máxima de calcio lograda durante las pruebas de disolución del material y la constante de velocidad estimada (k^*). La prueba de disolución fue evaluada bajo las mismas condiciones que las pruebas de precipitación de fosfato (en el sistema de tanque agitado), determinando la concentración de calcio por espectroscopia de absorción atómica y el promedio de la concentración se estableció como la solubilidad del material. El valor de la concentración de calcio alcanzado por los materiales coincide con los valores de solubilidad experimentales para CaCO_3 a pesar de no alcanzar el valor teórico de la constante de solubilidad (0.5 mM) ya que depende del pH y conlleva horas alcanzar el máximo equilibrio (Langmuir, 1968); (Dreybrodt et al., 1996); (Zaihua & Wolfgang, 1997). Se ha reportado que la fase cristalina calcita es menos soluble que la aragonita, sin embargo en los resultados aquí descritos la solubilidad alcanzada en la cinética de disolución es influenciada por la morfología y la superficie en contacto con la

solución (Junjie, 2012). La calcita del material CaCO₃-Citrato B tiene una solubilidad similar al CaCO₃-sin aditivo, sin embargo el valor de la constante cinética de disolución k^* resulto mayor para el primer material, su rápida disolución se puede atribuir a su morfología de alta área específica.

Tabla 7.6 Propiedades de los materiales semilla.

Muestra de CaCO ₃	Morfología ^b	Fase cristalina	Área específica (m ² /g) ^a	Tamaño de partícula (µm) ^b	Concentración máxima de [Ca ²⁺] (mM)	pH ^c	k^* (s ⁻¹)
Sin aditivo	Cubica	Calcita	0.86	20-40	0.218	9.48	9.33x10 ⁻⁴
Acetato C	Cubica	Calcita	7.36	20-40	0.143	9.36	4.24x10 ⁻³
PVA A	Espículas	Aragonita	3.14	10-30	0.211	9.45	2.27x10 ⁻²
Citrato C	Rosetas	Calcita	5.02	5-10	0.163	9.48	2.62x10 ⁻²
Citrato B	Bastones	Calcita	21.24	2-5	0.268	9.61	9.70x10 ⁻²

^a Área específica determinada por fisisorción de N₂.

^b La morfología y el tamaño de partícula son de acuerdo a las observaciones de microscopia SEM.

^c El incremento de pH > 9 en el sistema, es alcanzado por la solubilidad del material en la cinética de disolución, el valor inicial fue 6.3 del agua desionizada.

La capacidad de precipitación de los cinco materiales semilla que se seleccionaron se muestra en la Figura 7.16, se incluye además una prueba para evaluar la precipitación únicamente por la condición de sobresaturación, en la que se adicionó en exceso la concentración de calcio en la solución, añadiendo CaCl₂ en concentración 220 mg/L. En el gráfico se muestra la relación C/C₀ de la concentración de fósforo en solución a través del tiempo. El material sintetizado con citrato (CaCO₃-Citrato B) alcanzó la mayor precipitación con un 65% a los 5 minutos de operación en el sistema y un máximo de 80%. Los materiales con menor capacidad de precipitación de fósforo son: CaCO₃-sin aditivo con 14%, CaCO₃-Citrato C con 12%, CaCO₃-PVA A con 10.4%, CaCO₃-Acetato C con 10% y el excedente de calcio (CaCl₂) cerca de 3%.

La precipitación de fósforo con semillas de CaCO₃ de distinta morfología está relacionada a sus propiedades de superficie, tanto con el tamaño de partícula así como la solubilidad alcanzada por el material, de modo que el CaCO₃-Citrato B que es el de menor tamaño (~3 µm) pero con mayor área específica (21.2 m²/g) libera en mayor medida iones Ca²⁺ y es más eficiente para precipitar fósforo, a diferencia del CaCO₃-Acetato C que posee mayor tamaño (> 20 µm) y bajo valor de la constante de disolución ($k^*= 4.24 \times 10^{-3}$). Así mismo el área específica que exhiben los materiales con relación a su morfología

modificada, puede funcionar como sitios que promueven la nucleación, a diferencia de únicamente inducir alta saturación con calcio (CaCl_2) pero sin partículas finas que actúen como semilla, quedando en evidencia que la precipitación heterogénea de fosfato (con una superficie sólida) favorece la cinética de reacción, al disminuir considerablemente el periodo de formación de precipitados, a diferencia de la precipitación homogénea (inducida por la saturación de la solución), que ocupa de un alto grado de sobresaturación para superar la barrera de energía de activación en la formación de los núcleos.

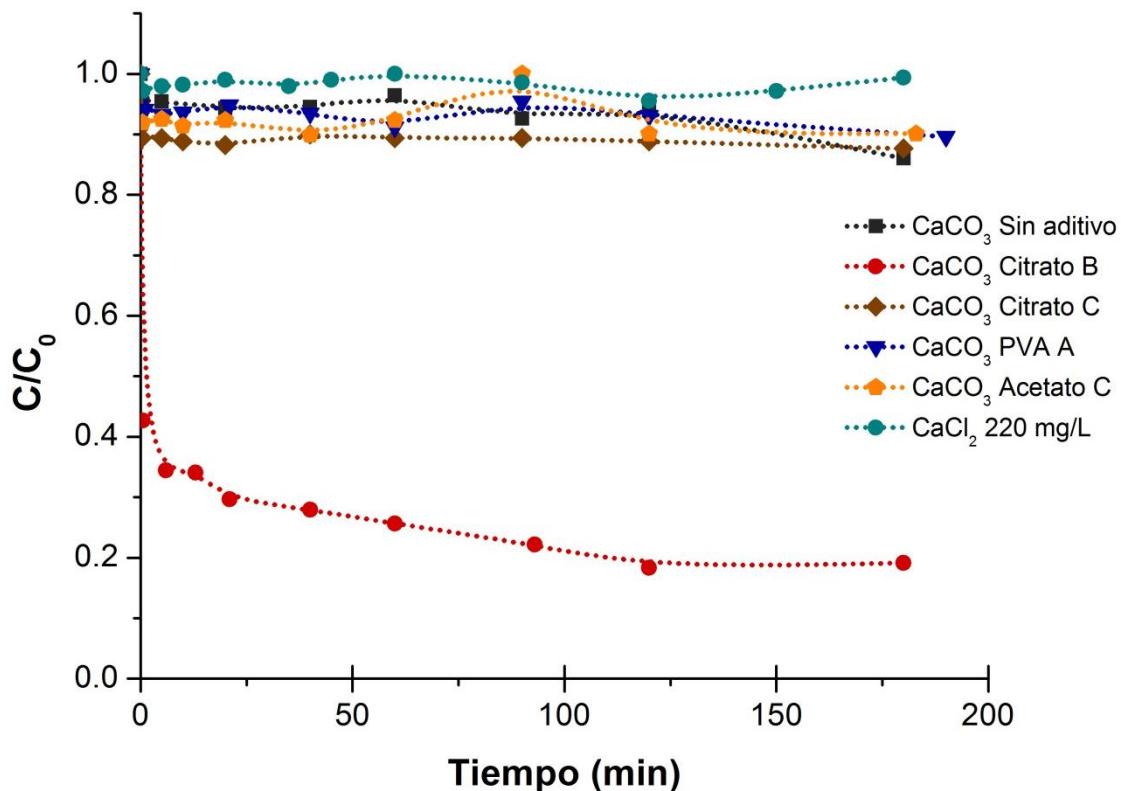


Figura 7.16 Prueba de precipitación de fósforo en lote por semillas de CaCO_3 con distinta morfología, se incluye prueba con CaCl_2 que excede la relación estequiométrica. $C_0=2.4$ mg P/L, a 195 rpm, pH inicial = 6.3 y final para cada una de las pruebas de 8.3, 8.7, 8.9, 8.6, 8.5 y 6.2 correspondiente al orden como se presentan.

Los materiales de CaCO_3 sintetizados, son reactivos debido a que son capaces de inducir cambios químicos en la solución, como señala Barca *et al.* (2012) la reactividad de un sustrato para la remoción de fósforo depende del pH y de su composición química, esto principalmente porque la remoción de fósforo se realiza por medio de reacciones de disolución del metal que lo constituye, representando una fuente de iones que permiten la precipitación, lo cual es correspondiente a los resultados mostrados ya que los materiales



reactivos no ocuparon la inducción de la sobresaturación por agentes externos, y por tanto se estima que la solubilidad del material ocurre parcialmente. Así mismo, el pH de la prueba, sin requerir un control o ajuste externo, alcanzó inmediatamente valores mayores a 8 por la disolución del material (debido a los iones carbonato), propiciando que los iones fosfato permanezcan disociados y favoreciendo mayor precipitación, a diferencia de cuando solo se adiciono CaCl_2 donde no hubo un aumento del pH ni formación de precipitado. Entre estos materiales reactivos el de menor tamaño de partícula (CaCO_3 -Citrato B) presento mayor área ($21.2 \text{ m}^2/\text{g}$), lo que incremento el potencial para la reacción directa con fosfatos favoreciendo la precipitación heterogénea (A. Drizo et al., 1999).

7.4.2. Prueba de precipitación de fosfato utilizando CaCO_3 granular

Materiales granulares de CaCO_3 sintetizados por las metodologías de carbonatación y por la precipitación en presencia de aditivos descritos en la sección experimental, se les evaluó su capacidad para precipitar fosfato como materiales semilla en prueba en lote. Se decidió comparar el material obtenido por tratamiento de CO_2 y por precipitación en presencia de aditivo, tanto de un ácido orgánico y uno polimérico con base a la mayor solubilidad alcanzada y por las propiedades de superficie del CaCO_3 sintetizado. Se seleccionó el polvo de CaCO_3 -Citrato B y CaCO_3 -PVA B, los cuales fueron aglomerados para obtenerlos en forma granular y posteriormente por tamizado se obtuvo un tamaño de partícula homogéneo.

Los materiales se evaluaron en forma granular con el objetivo de realizar una comparación de la capacidad de precipitación de fósforo con base en un mismo tamaño de partícula, y evaluar la reactividad debida a la estructura del material o al área que le imparte la morfología y el tamaño de partícula. Además, un material granular resulta más apto para aplicarse en sistemas de tanque agitado porque su sedimentación es más rápida que el polvo, así como también pueden ser aplicados en distintas configuraciones de reactor (como un cristalizador o como material de empaque en filtro reactivo). La aglomeración para incrementar el tamaño de partícula se realizó con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ por la técnica de carbonatación (descrita en la sección 6.1.1), posteriormente por molienda y tamizaje los tres materiales se llevaron a un tamaño de partícula medio de $175 \mu\text{m}$ para la prueba en



lote. Las características de los materiales se muestran en la [Tabla 7.7](#), se evaluó nuevamente la cinética de disolución y se calculó la constante de velocidad k^* .

Tabla 7.7 Propiedades de materiales aglomerados por carbonatación.

Muestra de CaCO ₃	Concentración máxima de [Ca ²⁺] (mM)	pH ^a	k^* (s ⁻¹) ^b
Por tratamiento con CO₂	0.281	10.17	1.72x10 ⁻⁴
PVA B	0.513	11.01	1.12x10 ⁻³
Citrato B	0.535	11.02	1.33x10 ⁻³

^a El incremento de pH en el sistema es alcanzado por la solubilidad del material en la cinética de disolución, el valor inicial fue 6.3 del agua desionizada.

^b La constante de velocidad se estimó mediante la ecuación 6 a partir de la prueba de disolución.

En la [Figura 7.17](#) se muestra el perfil de precipitación de fósforo, de los materiales semilla de CaCO₃ sintetizado por carbonatación y los sintetizados por precipitación en presencia del aditivo citrato y de PVA, los cuales fueron aglomerados, y con mismo tamaño de partícula se evaluaron en tanque agitado con una solución modelo de 2.4 mg P/L. El material CaCO₃-Citrato precipitó 96% del fósforo en solución a los 5 minutos de operación y alcanzó un 94% al final, el material CaCO₃-PVA de forma similar alcanzó un porcentaje de precipitación de 78% a los 5 minutos y un 93% a los 180 minutos, ambos muestran un perfil con dos caídas de la concentración, la primera y rápida disminución de la concentración de fósforo se puede atribuir a un proceso de adsorción, seguida de la disolución del material y formación de precipitados, como se desarrolla más adelante. En contraste el material sintetizado por tratamiento con CO₂ (CaCO₃-carbonatación) logró un máximo de 57% en la precipitación de fósforo. La eficiencia de remoción del material CaCO₃-Citrato se puede atribuir a su rápida disolución de iones calcio que generan condiciones de saturación, promoviendo la precipitación y por la alta área específica que actúa como sitios de nucleación para la precipitación heterogénea.

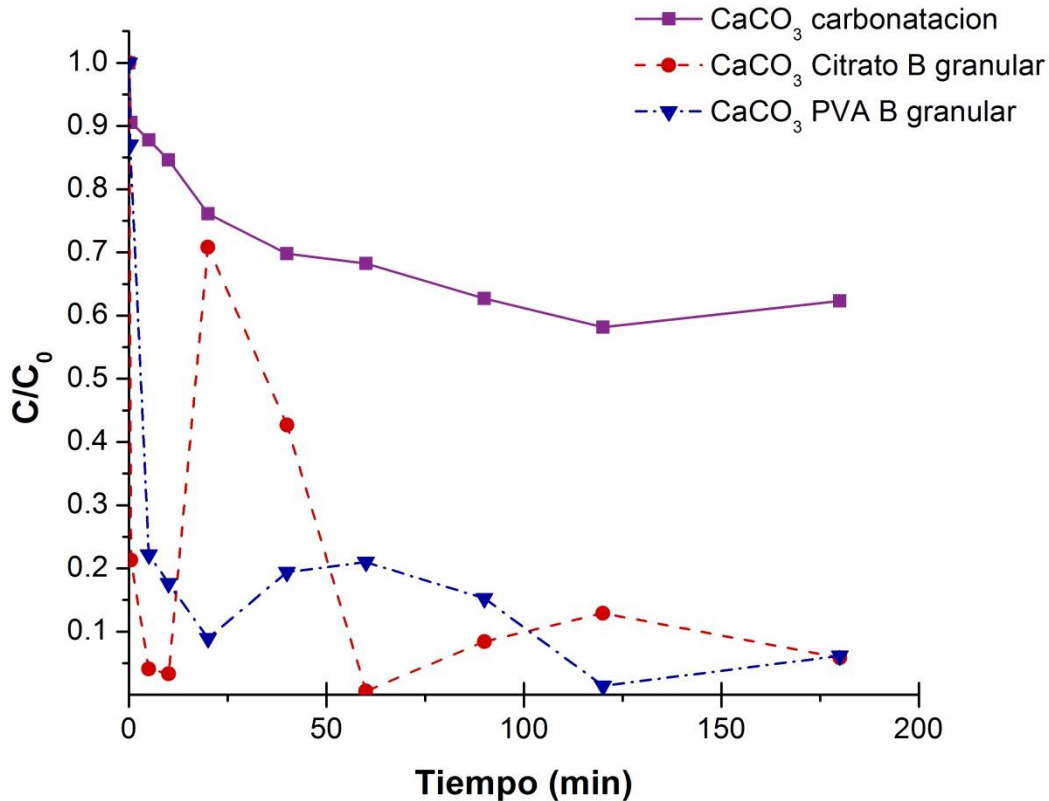


Figura 7.17 Eficiencia de precipitación de fósforo en tanque agitado, por materiales CaCO₃ semilla con tamaño de partícula uniforme (175 μm). C₀=2.4 mg P/L, a 195 rpm, pH inicial = 6.4 y final para cada una de las pruebas correspondientes de 8.1, 10.0 y 9.6.

La capacidad de precipitación encontrada para los materiales semilla que se evaluaron, mostraron un perfil variable a los 20 minutos, este resultado se puede atribuir a varios fenómenos que participan en la remoción. En el esquema de la [Figura 7.18](#) se presenta un mecanismo propuesto por el cual se puede llevar a cabo la precipitación en el sistema con semillas que se ensayó. Los resultados obtenidos son atribuidos a un proceso por etapas que involucran reactividad del material, similar a lo reportado por Ler & Stanforth (2003), mediante la precipitación en la superficie del material.

Las etapas son identificadas en el perfil de precipitación de los materiales con citrato y con PVA. En donde en un inicio el fosfato es posiblemente adsorbido a la superficie del material, como se muestra en el gráfico, provocando la rápida disminución de la concentración en la primer zona identificada. Para posteriormente en la zona 2 reaccionar con el calcio de la solución, proveniente de la solubilidad del material. En seguida se identifica que el material puede disolverse gradualmente generando productos reactivos

(zona 3), es decir libera calcio para reponer iones a la solución y alcanza la sobresaturación en la superficie, lo que da paso a la formación de precipitados (zona 4) en un proceso casi continuo, además es favorecida la precipitación heterogénea por la superficie del material.

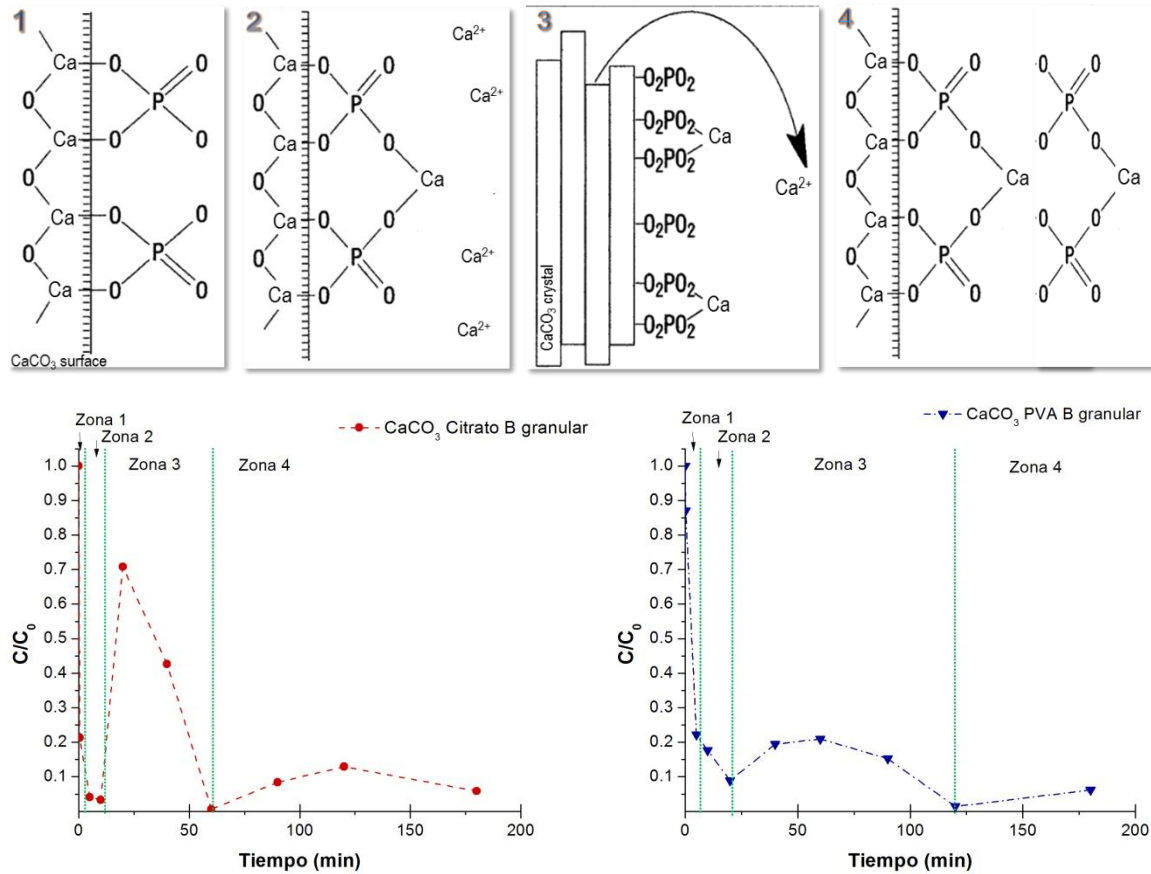


Figura 7.18 Mecanismo propuesto del proceso de precipitación, delimitado por etapas durante la remoción de fósforo por el material con citrato y PVA. 1) El fósforo se adsorbe en la superficie del material, 2) el calcio disuelto y en saturación en la superficie reacciona con el fósforo, 3) el CaCO_3 poroso se disuelve gradualmente para reponer el calcio disuelto y 4) la precipitación del fósforo es favorecida por la nucleación que inicia en la superficie.

El porcentaje de precipitación de fósforo se observa es alto en el gráfico, sin embargo tal cantidad de fósforo correspondió a menos del 1% en peso del material semilla, el cual es muy bajo para realizar un análisis de la fase cristalina del sólido de Ca-PO_4 que se pudiera haber formado. Por tanto solo es posible corroborar que se formó una fase sólida de fósforo evaluando la estimación teórica con el índice de saturación del sistema, el cual al ser calculado resultó mayor para hidroxiapatita $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$. Además de ello un estudio de difracción de rayos X, del material CaCO_3 sintetizado por carbonatación que fue gastado



con mayor concentración de fósforo, exhibe picos característicos de fosfato de calcio, corroborando que se lleva a cabo la precipitación de fosfato por los materiales sintetizados (ver anexo Figura 11.3).

Así mismo la mayor eficiencia, que resultó con el CaCO₃-citrato B se puede atribuir a la precipitación, en el estimado de que la cantidad de fósforo es muy alta para ser debida a un proceso de adsorción únicamente. La remoción del 95% de fósforo de la solución equivale a retirar 2.3 mg de fósforo, esta masa de fósforo existe como fosfato y se puede estimar el área que ocupa, conociendo que el tamaño de la molécula de fosfato tiene un radio iónico de 0.238 nm (Clark, 2012), el área de la molécula es de $1.8 \times 10^{-8} \text{ m}^2$ y por tanto el área total que ocuparía se estima en:

$$(2.3 \text{ mg P}) \left(\frac{1 \text{ mol PO}_4^{3-}}{31 \text{ mg P}} \right) \left(\frac{6.022 \times 10^{23} \text{ moléculas}}{1 \text{ mol}} \right) \left(\frac{1.8 \times 10^{-8} \text{ m}^2}{1 \text{ molécula}} \right) = 1398 \text{ m}^2$$

El fosfato que se removió del sistema ocupa un área de 1398 m². El material granular CaCO₃-Citrato B posee un área específica de 10.9 m²/g, y como en el sistema se adicionaron 250 mg de este CaCO₃, el área del material era de 2.7 m² disponible para la remoción de fosfato. Por tanto, el proceso inicial de adsorción en la superficie del material no alcanzaría la remoción de fosfato que resultó en el sistema.



8. CONCLUSIONES

En esta investigación se ha sintetizado un material de carbonato de calcio que posee propiedades mejoradas para la precipitación reactiva de fosfato en sistema en lote, lo cual resulta una estrategia de mejora para la remoción de fósforo por precipitación química ya que incrementa la cinética de reacción.

En primer instancia, en el desarrollo del protocolo de síntesis de carbonato de calcio, el tratamiento con dióxido de carbono (CO_2) permite la completa transformación de hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) a carbonato de calcio (CaCO_3) de forma granular, dando como resultado un método factible para obtener la fase cristalina calcita con morfología romboédrica y área específica de $7.1 \text{ m}^2/\text{g}$. Así mismo la metodología de síntesis por precipitación química en presencia de aditivos orgánicos de naturaleza aniónica, promueve distintos hábitos y polimorfismos de CaCO_3 . Resulta en la formación cristales de microestructuras particulares (cúbicas, acículas y laminares). La modificación de la morfología del material le confiere alta área específica (desde 3 hasta de $21 \text{ m}^2/\text{g}$) y rápida cinética de disolución, el aditivo citrato en concentración 34 mM forma un material con la más alta área específica ($21.2 \text{ m}^2/\text{g}$). En cuanto a los polimorfismos de carbonato de calcio, la síntesis por tratamiento con CO_2 desarrolla la fase cristalina calcita, misma estructura cristalina que se obtiene en la síntesis por precipitación química en presencia de los aditivos: acetato, citrato, oxalato, polietilenglicol y polivinilpirrolidona, mientras que la precipitación en presencia del aditivo polivinilalcohol promueve mayormente la formación de la fase aragonita.

La precipitación de fósforo incrementa por los materiales reactivos de CaCO_3 . Los materiales en polvo, sintetizados en presencia de acetato, citrato y polivinilalcohol exhiben morfología de alta área (de entre 3 a $21 \text{ m}^2/\text{g}$), que les confiere rápida cinética de disolución con un valor de la constante k^* desde $4.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ hasta $9.7 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, y reducen la concentración de fósforo disuelto desde 10 a 65% en un sistema en lote de concentración 2.4 mg P/L .

Los materiales granulares de CaCO_3 sintetizado por tratamiento con CO_2 y por precipitación en presencia del aditivo citrato y de polivinilalcohol (PVA) tienen rápida cinética de disolución (con valor estimado de la constante de disolución k^* 1.33×10^{-3} y $1.12 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ respectivamente), la cual favorece la saturación de la solución necesaria para



la precipitación, y al emplearse como semilla mejoran la capacidad de precipitación de fósforo en un reactor en lote, con remoción del 98% y 93% respectivamente de una solución modelo de 2.4 mg P/L.

La capacidad de precipitación por los materiales sintetizados es mayor beneficiada que con CaCO_3 de origen natural como lo reportado por Donnert, *et al.* (2002), donde calcitas naturales y comerciales (Juraperle, Coccolith y Social U3[®]) reducen la concentración de fósforo (10 mg P/L) un 90% pero transcurridos más de 7 días, a pesar de que la concentración de fósforo es mayor que en el sistema de esta investigación, la diferencia radica en que las calcitas naturales tienen un área específica entre 0.3 - 4.5 m²/g y superficie no porosa por lo cual favorecen la cristalización de fosfatos de calcio, pero con menor cinética de reacción (Donnert et al., 2002); (Yong-hui Song et al., 2007).

Finalmente, el mecanismo mediante el cual la remoción de fósforo es llevado a cabo por los materiales reactivos, se propone es porque el material se disuelve parcialmente, brinda condiciones de microsaturación dentro de los poros, al liberar iones de calcio al medio que reaccionan con el fosfato para precipitarlo, por lo que el material reactivo favorece la formación del sólido con una dosificación *in situ*, además de contar con una extensa área que promueve la precipitación heterogénea de sólidos de fosfato.



9. PERSPECTIVAS

Los resultados aquí expuestos son hallazgos de gran importancia para estudios posteriores, el hincapié para mejorar la capacidad de precipitación por materiales semilla, es que durante la síntesis se debe explorar en rango más amplio los parámetros que controlan las propiedades de superficie del material, para poder obtener estructuras específicas con distintas aplicaciones. Así mismo es importante determinar la relación que describe la proporción de concentración de aditivo que favorece alta área en la morfología.

En cuanto a la precipitación de fósforo con semillas de CaCO_3 , es necesario ampliar la investigación de las propiedades del material que la favorecen, como el área específica o la porosidad necesaria para alcanzar la saturación.

El estudio sucesivo debe orientarse a conocer los sólidos de fosfato que se han precipitado y evaluar su recuperación cuando el material se gasta por completo. Además de evaluar diferentes configuraciones de reactor que favorezcan la cinética de precipitación de fósforo, así como también explorar el costo beneficio de la síntesis y evaluar la aplicación en sistemas de tratamiento reales.

Por último, es de suma relevancia evaluar el uso de estos materiales en un filtro reactivo, debido a que en esta configuración se puede reducir el tiempo de operación para tratar mayores caudales con un reactor de menor volumen. Esto con base al desempeño que se encontró en un filtro reactivo empacado con el CaCO_3 modificado (ver en anexos [Figura 11.2](#)), el cual mostró completa remoción de fósforo durante 450 volúmenes de cama tratados, a partir de una solución PO_4^{3-} de 2.3 ppm usando un tiempo de residencia hidráulica equiparable a 90 minutos en gran escala.



10. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abebe, M., Hedin, N., & Bacsik, Z. (2015). Spherical and Porous Particles of Calcium Carbonate Synthesized with Food Friendly Polymer Additives. *Crystal Growth & Design*, 15(8), 3609–3616.
- Agnihotri, R., Mahuli, S. K., Chauk, S. S., & Fan, L. (1999). Influence of Surface Modifiers on the Structure of Precipitated Calcium Carbonate, 2283–2291.
- American Chemical Society. (2018). Common Chemistry - CAS Registry Numbers. Retrieved December 4, 2017, from <http://www.commonchemistry.org/>
- AMSD. (2018). American Mineralogist Crystal Structure Database. Retrieved September 17, 2018, from <http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/minerals/Vaterite>
- Andreassen, J. P., & Hounslow, M. J. (2004). Growth and aggregation of vaterite in seeded-batch experiments. *AIChE Journal*, 50(11), 2772–2782.
- APHA-AWWA-WEF. (2012). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Standard Methods* (22nd ed.), Washington, D.C.
- Barca, C. (2012). Steel slag filters to upgrade phosphorus removal in small wastewater treatment plants. *Chemical and Process Engineering. Ecole Des Mines de Nantes*.
- Barthelmy, D. (2012). Mineralogy Database. Retrieved November 27, 2017, from <http://webmineral.com/>
- Baumann, J., Buhmann, D., Dreybrodt, W., & Schulz, H. D. (1985). Calcite dissolution kinetics in porous media. *Chemical Geology*, 53(3), 219–228.
- Beck, R., & Andreassen, J.-P. (2010). Spherulitic Growth of Calcium Carbonate. *Crystal Growth & Design*, 10(7), 2934–2947.
- Bellier, N., Chazarenc, F., & Comeau, Y. (2006). Phosphorus removal from wastewater by mineral apatite. *Water Research*, 40(15), 2965–2971.
- Brezonik, P., & Arnold, W. (2011). *Water Chemistry: An Introduction to the Chemistry of Natural and Engineered Aquatic Systems*. Oxford University Press.
- Buhmann, D., & Dreybrodt, W. (1987). Calcite dissolution kinetics in the system H₂O-



- CO₂-CaCO₃ with participation of foreign ions. *Chemical Geology*, 64(1–2), 89–102.
- C. Crittenden, J., R. Trussell, R., W. Hand, D., J. Howe, K., & Tchobanoglous, G. (2012). Principles of Reactor Analysis and Mixing. In *Water Treatment: Principles and Design* (Third, p. 1920). Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
- Carey, R. O., & Migliaccio, K. W. (2009). Contribution of wastewater treatment plant effluents to nutrient dynamics in aquatic systems. *Environmental Management*, 44(2), 205–217. <https://doi.org/10.1007/s00267-009-9309-5>
- Caspers, H. (1984). OECD: Eutrophication of Waters. Monitoring, Assessment and Control. — 154 pp. Paris: Organisation for Economic Co-Operation and Development 1982. *Internationale Revue Der Gesamten Hydrobiologie Und Hydrographie*, 69(2), 200–200. <https://doi.org/10.1002/iroh.19840690206>
- Chakrabarty, D., & Mahapatra, S. (1999). Aragonite crystals with unconventional morphologies. *Journal of Materials Chemistry*, 9(11), 2953–2957.
- Childers, D. L., Corman, J., Edwards, M., & Elser, J. J. (2011). Sustainability Challenges of Phosphorus and Food: Solutions from Closing the Human Phosphorus Cycle. *BioScience*, 61(2), 117–124.
- Clark, J. (2012). Atomic and ionic radius. Retrieved November 3, 2018, from <https://www.chemguide.co.uk/atoms/properties/atradius.html>
- CONAGUA. (2015). Inventario Nacional de Plantas Municipales de Potabilización y de Tratamiento de Aguas Residuales en Operación. Diciembre 2015. *SEMARNAT*, 274.
- CONAGUA. (2016). Estadísticas del Agua en México. Retrieved June 6, 2017, from <http://www.gob.mx/conagua/acciones-y-programas/publicaciones-estadisticas-y-geograficas-60692>
- Cordell, D., Drangert, J. O., & White, S. (2009). The story of phosphorus: Global food security and food for thought. *Global Environmental Change*, 19(2), 292–305.
- Correll, D. L. (1998). The Role of Phosphorus in the Eutrophication of Receiving Waters: A Review. *Journal of Environment Quality*, 27(2), 261.
- Dahman, Y., Deonanan, K., Dontsos, T., & Iammatteo, A. (2017). Chapter 6 -



- Nanopolymers. In Y. Dahman (Ed.), *Nanotechnology and Functional Materials for Engineers* (pp. 121–144). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-51256-5.00006-X>
- de-Bashan, L. E., & Bashan, Y. (2004). Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer (1997-2003). *Water Research*, 38(19), 4222–46. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.07.014>
- Declat, A., Reyes, E., & Suárez, O. M. (2016). Calcium carbonate precipitation: A review of the carbonate crystallization process and applications in bioinspired composites. *Reviews on Advanced Materials Science*, 44(1), 87–107.
- Dodds, W. K., Bouska, W. W., Eitzmann, J. L., Pilger, T. J., Pitts, K. L., Riley, A. J., Thornbrugh, D. J. (2009). Eutrophication of U.S. Freshwaters: Analysis of Potential Economic Damages. *Environmental Science & Technology*, 43(1), 12–19.
- DOF. (2010). NMX-AA-089 /1-SCFI-2010 Protección Al Ambiente - Calidad Del Agua, 1.
- Donnert, D., Berg, U., Weidler, P. G., Nüesch, R., Song, Y., Salecker, M., Karlsruhe, F. (2002). Phosphorus removal and recovery from waste water by crystallisation. *Wasser-Und Geotechnologie*, 3(2), 1–23.
- Dreybrodt, W., Lauckner, J., Zaihua, L., Svensson, U., & Buhmann, D. (1996). The kinetics of the reaction $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ + \text{HCO}_3^{2-}$, as one of the rate limiting steps for the dissolution of calcite in the system $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CaCO}_3$, 60(96), 3375–3381.
- Driver, J., Lijmbach, D., & Steen, I. (1999). Why Recover Phosphorus for Recycling, and How? *Environmental Technology*, 20(7), 651–662.
- Drizo, A., Forget, C., Chapuis, R. P., & Comeau, Y. (2006). Phosphorus removal by electric arc furnace steel slag and serpentinite. *Water Research*, 40(8), 1547–1554.
- Drizo, A., Frost, C. A. A., Grace, J., & Smith, K. A. A. (1999). Physico-chemical screening of phosphate-removing substrates for use in constructed wetland systems. *Water Research*, 33(17), 3595–3602.
- Falini, G., Manara, S., Fermani, S., Roveri, N., Goisis, M., Manganelli, G., & Cassar, L. (2007). Polymeric admixtures effects on calcium carbonate crystallization: Relevance



- to cement industries and biomineralization. *CrystEngComm*, 9(12), 1162–1170.
- Gao, J., Wang, Y., & Hao, H. (2012). Investigations on dehydration processes of trisodium citrate hydrates. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 6(3), 276–281.
- Guirguis, O. W., & Moselhey, M. T. H. (2012). Thermal and structural studies of poly (vinyl alcohol) and hydroxypropyl cellulose blends. *Natural Science*, 04(01), 57–67.
- Guo, X., Liu, L., Wang, W., Zhang, J., Wang, Y., & Yu, S.-H. (2011). Controlled crystallization of hierarchical and porous calcium carbonate crystals using polypeptide type block copolymer as crystal growth modifier in a mixed solution. *CrystEngComm*, 13(6), 2054. <https://doi.org/10.1039/c0ce00202j>
- Gustafsson, J. P., Renman, A., Renman, G., & Poll, K. (2008). Phosphate removal by mineral-based sorbents used in filters for small-scale wastewater treatment. *Water Research*, 42(1–2), 189–197.
- Horn, Dieter; Rieger, J. (2001). Organic Nanoparticles in Aqueous Phase. *Angew. Chem. Int.*, 40, 4330–4361.
- House, W. A. (1999). The physico-chemical conditions for the precipitation of phosphate with calcium. *Environmental Technology (United Kingdom)*, 20(7), 727–733.
- Jasinski, S. M. (2017). Phosphate Rock 2017. *Mineral Commodity Summaries, U. S. Geological Survey*, (703), 124–125. Retrieved from https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/phosphate_rock/mcs-2017-phosp
- Jenkins, D., Ferguson, J. F., & Menar, A. B. (1971). Chemical processes for phosphate removal. *Water Research*, 5(7), 369–389.
- Junjie, Z. (2012). *Investigation on the interaction between natural organic matter and calcite*. Thesis. Master of Science in Environmental Engineering. Illinois Institute of Technology.
- Kawaguchi, H., Hirai, H., Sakai, K., Sera, S., Nakajima, T., Ebisawa, Y., & Koyama, K. (1992). Crystallization of inorganic compounds in polymer solutions. Part I: Control of shape and form of calcium carbonate. *Colloid & Polymer Science*, 270(12), 1176–
- Kawasaki, N., Ogata, F., & Tominaga, H. (2010). Selective adsorption behavior of



- phosphate onto aluminum hydroxide gel. *Journal of Hazardous Materials*, 181(1–3), 574–579. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.05.051>
- Kim, E. H., Yim, S. Bin, Jung, H. C., & Lee, E. J. (2006). Hydroxyapatite crystallization from a highly concentrated phosphate solution using powdered converter slag as a seed material. *Journal of Hazardous Materials*, 136(3), 690–697.
- Kim, T., & Olek, J. (2012). Effects of Sample Preparation and Interpretation of Thermogravimetric Curves on Calcium Hydroxide in Hydrated Pastes and Mortars. *Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board*, 2290, 10–18.
- Klein, C., Hurlbut, C. S., & Dana, J. D. (1996). *Manual de mineralogía* (4a ed.). Reverté. ISBN: 9788429146080
- Koutsoukos, P., Amjad, Z., Tomson, M. B., & Nancollas, G. H. (1980). Crystallization of calcium phosphates. A constant composition study. *Journal of the American Chemical Society*, 102(5), 1553–1557.
- Kurapati, R., & Raichur, A. M. (2013). Composite cyclodextrin–calcium carbonate porous microparticles and modified multilayer capsules: novel carriers for encapsulation of hydrophobic drugs. *Journal of Materials Chemistry B*, 1(25), 3175.
- Langmuir, D. (1968). Stability of calcite based on aqueous solubility measurements. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 32(8), 835–851.
- Ler, A., & Stanforth, R. (2003). Evidence for surface precipitation of phosphate on goethite. *Environmental Science and Technology*, 37(12), 2694–2700.
- Li, Y., Li, Z., Xu, F., & Zhang, W. (2017). Superconducting magnetic separation of phosphate using freshly formed hydrous ferric oxide sols. *Environmental Technology (United Kingdom)*, 38(3), 377–384.
- Lu, C., Qi, L., Cong, H., Wang, X., Yang, J., Yang, L., Cao, W. (2005). Synthesis of calcite single crystals with porous surface by templating of polymer latex particles. *Chemistry of Materials*, 17(20), 5218–5224. 9
- Manahan, S. E. (2010). *Environmental chemistry*. (9th Edition); USA, CRC Press.



- Matsuya, S., Lin, X., Udoh, K., Nakagawa, M., Shimogoryo, R., Terada, Y., & Ishikawa, K. (2007). Fabrication of porous low crystalline calcite block by carbonation of calcium hydroxide compact. *J Mater Sci Mater Med*, 18(7), 1361–1367.
- Moreno Franco, D., Quintero Manzano, J., & Lopez Cuevas, A. (2010). Metodos para identificar , diagnosticar y evaluar el grado de eutrofia. *ContactoS* 78, 25–33.
- Morse, G. K., Brett, S. W., Guy, J. A., & Lester, J. N. (1998). Review: Phosphorus removal and recovery technologies. *The Science of The Total Environment*, 212(1), 69–81.
- Morse, J. W., Arvidson, R. S., & Lu, A. (2007). Calcium Carbonate Formation and Dissolution, (979), 342–381.
- Mullin, J. W. (2001). *Crystallization* (4th ed.). London: Butterworth-Heineman.
- Naka, K., & Chujo, Y. (2001). Control of crystal nucleation and growth of calcium carbonate by synthetic substrates. *Chemistry of Materials*, 13(10), 3245–3259.
- National Institute of Standards and Technology. (2017). Calcium carbonate (calcite). Retrieved May 18, 2018, from <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook>
- Oleszkiewicz, J., Kruk, D. J., Devlin, T., Lashkarizadeh, M., & Yuan, Q. (2015). Options for Improved Nutrient Removal and Recovery from Municipal Wastewater in the Canadian Context. Canadian Water Network. University of Manitoba.
- Petronella, E., & Langerak, A. Van. (1998). *Control of calcium carbonate precipitation in anaerobic reactors*. Netherlands. ISBN: 90-5485-923-7
- Pütz, P. (2008). Eliminación y determinación de fosfato. *INFORME PRÁCTICO, HACH LANGE*. Retrieved from www.hach-lange.es
- Rhodes, C. J. (2013). Peak phosphorus - Peak food? The need to close the phosphorus cycle. *Science Progress* (2013), 96(2), 109 – 152.
- Ritchie, A. W., Watson, M. I. T., Turnbull, R., Lu, Z. Z., Telfer, M., Gano, J. E., Zhou, W. (2013). Reversed crystal growth of rhombohedral calcite in the presence of chitosan and gum arabic. *CrystEngComm*, 15(47), 10266.
- Rittmann, B. E., & McCarty, P. L. (2001). Environmental biotechnology: principles and applications. McGraw Hill Education. ISBN-10: 0071181849.



- Schipper, W. (2014). Phosphorus: Too Big to Fail. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2014(10), 1567–1571.
- Science Learning Hub - Pokapū Akoranga Pūtaiao. (2013). The phosphorus cycle. Retrieved December 4, 2017, from <https://www.sciencelearn.org.nz/resources/961-the-phosphorus-cycle>
- SEMARNAT. (2013). Normas Oficiales Mexicanas. *Conagua*, 1–65. Retrieved from <http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Publicaciones>
- Shilton, A. N., Elmetri, I., Drizo, A., Pratt, S., Haverkamp, R. G., & Bilby, S. C. (2006). Phosphorus removal by an “active” slag filter-a decade of full scale experience. *Water Research*, 40(1), 113–118.
- Sjöberg, E. L. (1976). A fundamental equation for calcite dissolution kinetics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40, 441–447.
- Smith, V. H. (2003). Eutrophication of freshwater and coastal marine ecosystems a global problem. *Environmental Science and Pollution Research*, 10(2), 126–139.
- Snoeyink, V. L., & Jenkins, D. (1980). *Water chemistry*. (3th Edition), New York: John Wiley & Sons, Inc.
- Song, Y., Donnert, D., Berg, U., Weidler, P. G., & Nueesch, R. (2007). Seed selections for crystallization of calcium phosphate for phosphorus recovery. *Journal of Environmental Sciences*, 19(5), 591–595.
- Song, Y., Weidler, P. G., Berg, U., Nüesch, R., & Donnert, D. (2006). Calcite-seeded crystallization of calcium phosphate for phosphorus recovery. *Chemosphere*, 63(2), 236–243.
- Stumm, W. (1992). *Chemistry of the Solid-Water Interface Processes at the Mineral-Water and Particle-Water Interface in Natural Systems*. Wiley, New York.
- Stumm, W., & Morgan, J. J. (1996). *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*. 3rd Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Tchobanoglous, G., Burton, F. L., & Stensel, H. D. (2014). *Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery*. Metcalf & Eddy (FIFTH EDIT). New York. NY:



McGraw-Hill Education.

- The Cadmus Group. (2009). Nutrient control design manual: State of technology review report. *EPA*, (January), 1–104.
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9–10), 1051–1069.
- Trushina, D. B., Bukreeva, T. V., Kovalchuk, M. V., & Antipina, M. N. (2015). CaCO₃ vaterite microparticles for biomedical and personal care applications. *Materials Science and Engineering C*, 45(December), 644–658.
- Ulrich, A., Malley, D., & Voora, V. (2009). Peak Phosphorus : Opportunity in the Making Paradigm for Food Security and Water Quality in the Lake Winnipeg Basin Peak Phosphorus : *International Institute for Sustainable Development (IISD)*, Winnipeg, Manitoba Canada.
- USEPA. (2007). Advanced wastewater treatment to achieve low concentration of phosphorus. *United States Environmental Protection Agency, Office of Water and Watersheds Region*, (April), 73.
- Vance, K., Falzone, G., Pignatelli, I., Bauchy, M., Balonis, M., & Sant, G. (2015). Direct Carbonation of Ca(OH)₂ Using Liquid and Supercritical CO₂: Implications for Carbon-Neutral Cementation. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 54(36), 8908–8918. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b02356>
- Vohla, C., Kõiv, M., Bavor, H. J., Chazarenc, F., & Mander, Ü. (2011). Filter materials for phosphorus removal from wastewater in treatment wetlands-A review. *Ecological Engineering*, 37(1), 70–89.
- Volodkin, D. V., Larionova, N. I., & Sukhorukov, G. B. (2004). Protein encapsulation via porous CaCO₃ microparticles templating. *Biomacromolecules*, 5(5), 1962–1972.
- Wei, H., Shen, Q., Zhao, Y., Wang, D., & Xu, D. (2004). Crystallization habit of calcium carbonate in the presence of sodium dodecyl sulfate and/or polypyrrolidone. *Journal of Crystal Growth*, 260, 511–516.



- Withers, P. J. A., Elser, J. J., Hilton, J., Ohtake, H., Schipper, W. J., & van Dijk, K. C. (2015). Greening the global phosphorus cycle: how green chemistry can help achieve planetary P sustainability. *Green Chemistry*, *17*(4), 2087–2099.
- Yu, J., Yu, J. C., Zhang, L., Wang, X., & Wu, L. (2004). Facile fabrication and characterization of hierarchically porous calcium carbonate microspheres. *Chemical Communications*, *1*(21), 2414.
- Zaihua, L., & Wolfgang, D. (1997). Dissolution kinetics of calcium carbonate minerals in H₂O-CO₂ solutions in turbulent flow: The role of the diffusion boundary layer and the slow reaction $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 - \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$, *61*(14), 2879–2889.

11. ANEXOS

11.1. Preparación del reactivo colorimétrico para la determinación de fósforo.

El reactivo colorimétrico para la cuantificación de fósforo, es una mezcla de reactivos de concentración definida que se preparan en matraces volumétricos. Los reactivos son adicionados en el orden y la proporción descrita en la [Tabla 11.1](#) para un volumen determinado del reactivo colorimétrico (o combinado) que se requiere en la cuantificación. Tras la adición de cada reactivo se mezcla uniformemente el reactivo combinado. La preparación se hace previa a la determinación, ya que solo es estable por 4 horas.

Tabla 11.1 Reactivo colorimétrico para la cuantificación de fósforo.

Reactivos	Masa, g	Volumen, mL	Volumen de cada reactivo, para preparar 10 mL de reactivo combinado
Ácido sulfúrico, 5N	14 mL de H ₂ SO ₄ conc.	100	5
Tartrato de antimonio y potasio	0.137	50	0.5
Molibdato de amonio	2.0	50	1.5
Ácido ascórbico 0.1M	0.035	10	3

11.2. Precipitación química de fósforo en columna empacada (filtro reactivo).

La investigación sobre los materiales con propiedades reactivas surgió entorno en los sistemas de humedales construidos, en donde el material soporte del humedal resultó ofrecer la propiedad de solubilización parcial y facilitar la eliminación del contaminante, por precipitación (Shilton et al., 2006). Como ejemplo de ello, el material de empaque proveniente de desecho de acero, exhibió capacidad de remoción de 2.2 mg P/g (Aleksandra Drizo et al., 2006); (Shilton et al., 2006). A medida que la necesidad de remoción de fósforo se ha intensificado, varios estudios han investigado el uso de diferentes tipos de medios que tengan la función de soporte y filtrante. Entre los procesos desarrollados bajo este concepto, se encuentran los óxidos de hierro, el material a partir del desecho de la fundición de metales, así como también arena recubierta con óxido férrico hidratado (HFO) que reacciona con el fósforo y otros metales. En la siguiente [Tabla 11.2](#) se resumen algunas de las capacidades máximas de remoción reportadas, por experimentos en

lote, de materiales que pueden emplearse como materiales reactivos (Shilton et al., 2006); (Vohla et al., 2011); (Barca, 2012); (Li, Li, Xu, & Zhang, 2017)

Tabla 11.2 Materiales probados para la remoción de fósforo.

Material analizado	Tiempo de contacto (h)	Máxima capacidad de eliminación de fósforo (mgP/g)
Zeolita	48	2.15
Cal	24	0.55
Apatita	24	4.76
Desecho de fundición de hierro	48	44.2
Desecho de la fundición de acero	24	3.9

De forma reciente los materiales reactivos están siendo evaluados en distintas condiciones de reactor, para que obtener mayor eficiencia y ser aplicados en los trenes de tratamiento. Como parte de la aplicación del material sintetizado en este proyecto, se realizó la evaluación de un diseño de operación para la remoción de fósforo, basado en un sistema de filtro reactivo. Los filtros reactivos son en columnas empacadas con material granular, en las cuales el material de empaque se disuelve parcialmente para generar condiciones de saturación que precipitan algún ion en solución.

El filtro reactivo se opera en condiciones de filtración rápida, donde la profundidad de cama está en función del tiempo de contacto de lecho vacío (Empty Bed Contact Time, EBCT), en un rango de 5 a 30 minutos para carbón activado. En el cual se realiza la regeneración del material por retrolavado (C. Crittenden et al., 2012). Para tal operación se considera que el retrolavado permite la limpieza del filtro, regenerando la capacidad de eliminación, además de que con éste se pueda realizar la recuperación del sólido precipitado. Debido a que los fosfatos de calcio y el carbonato de calcio no presentan interacción y poseen diferente densidad (3.1 y 2.7 mg/cm³ respectivamente), el flujo de retrolavado podría separar el precipitado de fósforo del material filtrante de carbonato de calcio, para su recuperación.

11.2.1. Eficiencia de remoción de fósforo.

Para comprobar la eficiencia de remoción de fósforo por los materiales sintetizados de mejores características, se evaluó su capacidad por una prueba en columna a escala (Rapid

Small Scale Column Test, RSSCT) explorando en esta la variación de tiempo de residencia hidráulico (EBCT) (C. Crittenden et al., 2012).

11.2.1.1. Parámetros de la prueba de columna a escala (RSSCT)

Para asegurar que el funcionamiento sea comparable entre la menor y mayor escala, el perfil de concentración del efluentes se presenta en volúmenes de cama (BV) que atravesaron la columna, es un parámetro equivalente al tiempo, que normaliza los resultados respecto al tamaño de cama; bajo la suposición de que la difusividad intrapartícula del material son idénticas a menor y mayor escala (C. Crittenden et al., 2012). En la Tabla 11.3 se presentan los parámetros empleados en el desarrollo de la columna a menor escala, diseñada bajo la comparación con los parámetros convencionales que se operan en un planta de tratamiento, es decir un EBCT de 30 minutos y 90 minutos con diámetro de partícula (d_p) 0.95 mm.

Tabla 11.3 Parámetros de la prueba RSSCT.

Parámetro	Unidades	Columna menor escala (SC)	Columna gran escala (LC)
d_p	mm	0.0175	0.95
EBCT	min	0.16	30
Q	mL/min	1.60	7×10^6
Masa	gr	0.250	
Altura de cama	cm	3.5	70
Diámetro de cama	mm	3.2	410.4
Volumen de cama	cm ³	0.27	92 600
Fósforo en afluente	mg/L	2.3	
Tiempo de operación	horas	2.9	288 d

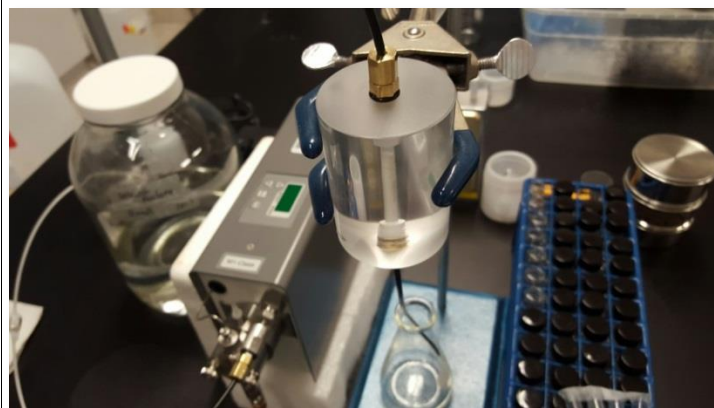


Figura 11.1 Sistema armado de columna empacada a menor escala (RSSCT).

11.2.1.2. Perfil de remoción de fósforo en sistema de columna empacada

La capacidad de remoción de fósforo del material sintetizado por $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con tratamiento de CO_2 (CaCO_3 -carbonatación) y del material sintetizado por precipitación en presencia de aditivo (CaCO_3 -Citrato B granular) se evaluó mediante la prueba rápida de columna a menor escala (RSSCT). En la Figura 11.2 se muestra en el eje horizontal el volumen de cama, de solución que ha pasado por la columna, el eje vertical corresponde al cociente de la concentración a la salida entre la concentración inicial C/C_0 de fósforo residual para conocer directamente la eficiencia de remoción. El material CaCO_3 -carbonatación en un EBCT de 30 minutos, redujo la concentración de fósforo a la salida de la columna por debajo de 0.01 mg P/L (no detectable) logrando completa remoción de fósforo durante 200 volúmenes de cama, a partir de ahí el proceso disolución-precipitación ocurre en menor medida. A diferencia en un EBCT de 90 minutos el material CaCO_3 -Citrato alcanza completa remoción de fósforo durante 450 volúmenes de cama, después llega a un estado estacionario con un 30% de remoción.

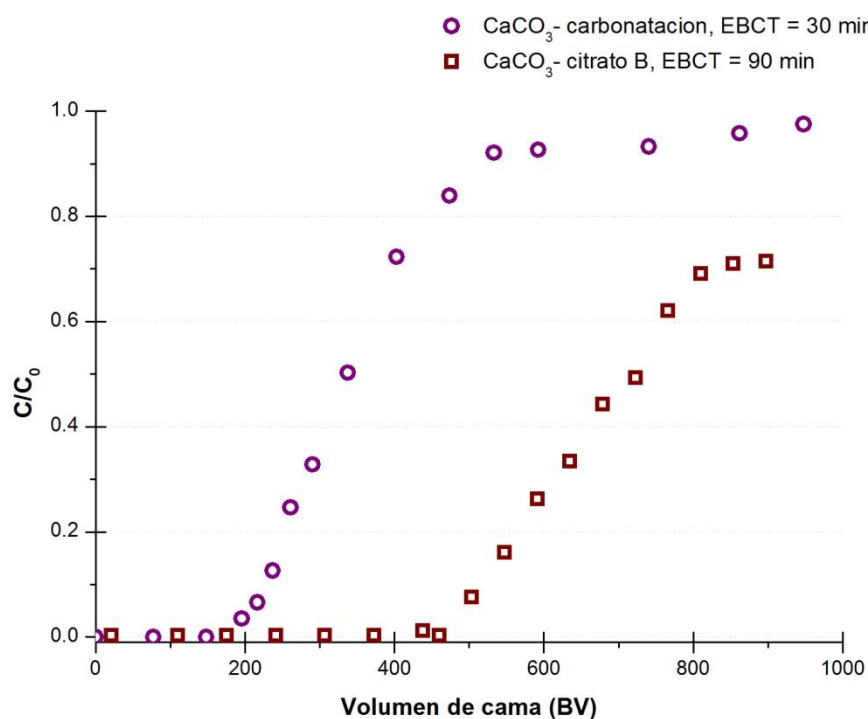


Figura 11.2 Capacidad de remoción de fósforo en ensayo en columna empacada a menor escala (RSSCT), para CaCO_3 de la síntesis por carbonatación y sintetizado por precipitación en presencia del aditivo citrato. $C_0 = 2.3$ mg P/L, volumen de cama 0.27 cm^3 y tamaño de partícula $175 \text{ }\mu\text{m}$.

11.2.2. Análisis de difracción de rayos X

CaCO_3 sintetizado por tratamiento con CO_2 y gastado por una prueba columna, después de haber tratado solución de $10 \text{ mg/L PO}_4^{3-}$ fue separado en fracciones y analizado por difracción de rayos X para poder determinar la estructura del fosfato formado. Los resultados del análisis muestran que algunas de las líneas de difracción son semejantes a las líneas de la monetita CaHPO_4 (25.8, 32 y 36.5) (Barthelmy, 2012).

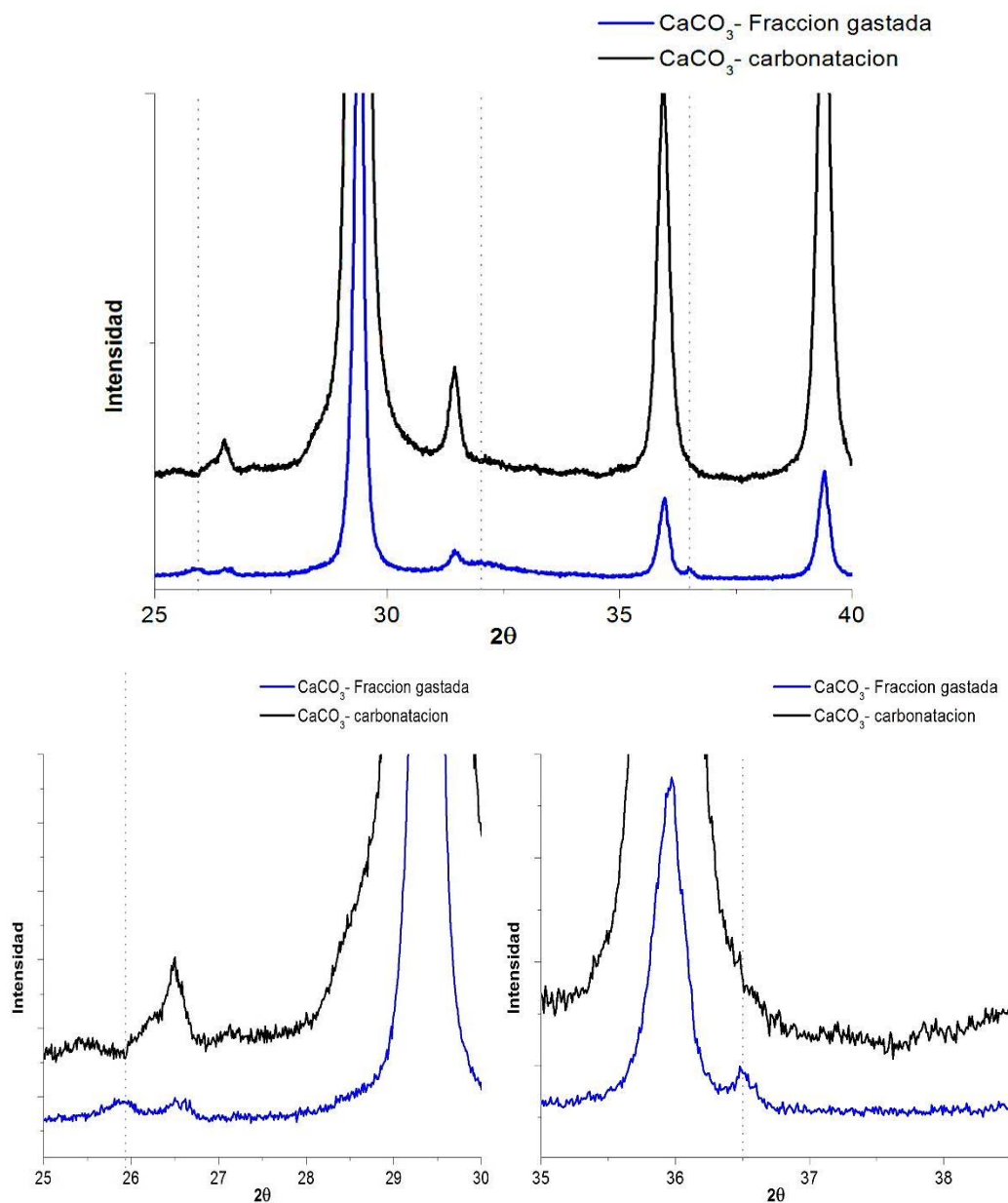


Figura 11.3 Patrón de difracción de rayos X de CaCO_3 empacado en columna y gastado por 400 BV. $C_0= 10 \text{ mgP/L}$, volumen de cama= 3.25 cm^2 y EBCT= 20 min.