



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

POSGRADO EN CIENCIAS AMBIENTALES

**“Estudio de la precipitación de fosfato en reactor de lecho
fluidizado utilizando CaCO_3 como semilla reactiva”**

Tesis que presenta

Yecenia Barrera Rojas

Para obtener el grado de

Maestra en Ciencias Ambientales

Director de la Tesis:

Dr. César Nieto Delgado

San Luis Potosí, S.L.P. agosto de 2021



Constancia de aprobación de la tesis

La tesis “**Estudio de la precipitación de fosfato en reactor de lecho fluidizado utilizando CaCO_3 como semilla reactiva**” presentada para obtener el Grado de Maestra en Ciencias Ambientales fue elaborada por Yecenia Barrera Rojas y aprobada el **09 de diciembre del dos mil veinte** 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. José René Rangel Méndez
Miembro del Comité Tutorial

Dr. Luis Felipe Cházaro Ruiz
Miembro del Comité Tutorial



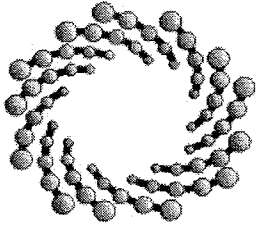
Créditos institucionales

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

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.

Durante la realización del trabajo la autora recibió una beca académica por parte de la Secretaría de Educación Pública (SEP).

Se agradece al Proyecto Fordecyt, Titulado: Evaluación y optimización de los recursos hídricos en el nexo agricultura-sociedad-industria en tres zonas del país: árida, bajío y tropical, hacia un modelo de transferencia y política pública. Con número proyecto: 297525, el financiamiento parcial para el desarrollo de esta tesis.



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 092 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 3 días del mes de agosto del año 2021, se reunió a las 09:00 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.

Yecenia Barrera Rojas

sobre la Tesis intitulada:

Estudio de la precipitación de fosfato en reactor de lecho fluidizado utilizando CaCO_3 como semilla reactiva

que se desarrolló bajo la dirección de

Dr. Cesar Nieto Delgado

El Jurado, después de deliberar, determinó

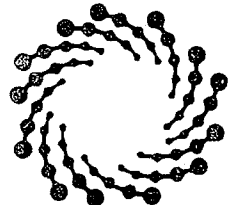
APROBARLA

Dándose por terminado el acto a las 11:40 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 3 días del mes de agosto de 2021.


Dr. Marcial Bonilla Marin
Secretario Académico


Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez
Jefa del Departamento del Posgrado



IPICYT
SECRETARÍA ACADÉMICA
INSTITUTO POTOSINO DE
INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA
Y TECNOLÓGICA, A.C.

Dedicatoria

Primeramente, a *Dios* por todas las bendiciones que ha traído a mi vida,
por ser mi fortaleza y permitirme terminar esta etapa profesional.

A mi familia por el apoyo incondicional que siempre han mostrado,
especialmente a mis *padres* por confiar en mí y apoyarme
en cada una de las decisiones que he tomado.

A mis amigos y compañeros que me apoyaron y
motivaron a finalizar esta etapa.

Y a esa persona incondicional que decidió apoyarme
y seguirme hasta SLP, gracias VICKO.

Agradecimientos

Al Dr. Cesar Nieto por brindarme la oportunidad de formar parte de su grupo de investigación, por compartirme sus conocimientos y experiencias. Por brindarme su apoyo, y orientación en el desarrollo de esta etapa. Gracias por su paciencia y sus comentarios acertados en todo momento.

Al Dr. Cházaro y al Dr. Rene por formar parte del comité tutorial realizando aportaciones, compartiendo conocimientos y sugerencias que enriquecieron este trabajo.

A la Ing. María del Carmen Rocha por su la disponibilidad y apoyo incondicional para el análisis de muestras requeridas para el desarrollo de este trabajo y a la Dra. Elizabeth Diane Issacs Páez por facilitar el uso de los equipos.

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

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
Resumen	xiv
Abstract.....	xv
1 Introducción	1
2 Antecedentes.....	4
2.1 Importancia del fósforo en los seres vivos.....	4
2.2 El fósforo en el medio ambiente	5
2.2.1 Ciclo biogeoquímico natural del fósforo.....	5
2.2.2 Alteración antropogénica del ciclo del fósforo y sus consecuencias ambientales	7
2.2.3 Eutrofización	10
2.2.4 Fósforo en agua residuales municipales.....	11
2.3 Métodos para la remoción de fósforo en agua	12
2.3.1 Precipitación química de fósforo.....	13
2.3.1.1 Equilibrio de precipitación química.....	14
2.3.1.2 Precipitación química de fósforo con calcio.....	15
2.3.2 Precipitación química con adición de semillas.....	16
2.4 Carbonato de calcio como semilla en la precipitación de fósforo	18

2.4.1	Carbonato de calcio citrato B en la precipitación de fósforo	21
2.5	Reactores para la precipitación química de fósforo	24
2.5.1	Operación de un cristalizador de lecho fluidizado	26
3	Justificación	30
4	Hipótesis	31
5	Objetivos	31
5.1	General	31
5.2	Específicos	31
6	Metodología	32
6.1	Síntesis de CaCO ₃ granular	32
6.1.1	Precipitación química en solución.....	32
6.1.2	Aglomeración por carbonatación de pellets de CaCO ₃ con Ca(OH) ₂	33
6.2	Caracterización.....	36
6.2.1	Análisis termogravimétrico	36
6.2.2	Cinética de disolución del CaCO ₃ como prueba de reactividad.....	36
6.2.3	Reactividad de CaCO ₃ granular evaluada en cristalizador de lecho fluidizado	37
6.3	Cuantificación de fósforo en agua.....	38
6.3.1	Preparación del reactivo colorimétrico para la determinación de fósforo.....	39
6.4	Determinación de calcio.....	39
6.5	Remoción de fósforo en reactor de lecho fluidizado	40
6.6	Caracterización de solidos de Ca-P.....	41
7	Resultados y discusión	42
7.1	Síntesis y caracterización de materiales	42
7.1.1	Efecto de concentración y pH durante la síntesis de CaCO ₃	42
7.1.2	Síntesis de CaCO ₃ con distinta reactividad	45

7.1.3	Efecto del porcentaje de aglomerante en la reactividad del CaCO ₃ granular.....	47
7.1.4	Efecto del tamaño de partícula en la reactividad del CaCO ₃ aglomerado.....	51
7.2	Cinética de liberación de calcio en sistema de lecho fluidizado	52
7.3	Efecto de las condiciones de operación del cristalizador de lecho fluidizado (FBC) en la eficiencia de recuperación de fósforo	58
7.3.1	Efecto de la reactividad del material en la eficiencia de recuperación de fósforo en FBC.....	59
7.3.2	Efecto de carga hidráulica y tamaño de partícula en la eficiencia de recuperación de fósforo mediante FBC	60
7.3.3	Concentración de calcio durante las pruebas de precipitación de fósforo en FBC	65
7.4	Caracterización de sólidos recuperados en el cristalizador de lecho fluidizado a una alta concentración.....	68
8	Conclusiones	72
9	Perspectivas.....	74
10	Referencias bibliográficas.....	75

Índice de tablas

Tabla 2.1 Fases de fosfato de calcio precipitadas en soluciones saturadas.	16
Tabla 2.2 Reacciones químicas de CaCO_3 a 25°C	20
Tabla 6.1 Exploración del efecto de pH en la síntesis de carbonato de calcio.	33
Tabla 6.2 Datos de tamaño de partícula promedio obtenidos por cribado.	38
Tabla 6.3 Composición de reactivo colorimétrico para la cuantificación de fósforo.....	39
Tabla 7.1 Análisis estequiométrico de la síntesis de CaCO_3 0.3M, pH 9.....	42
Tabla 7.2 Condiciones de síntesis y rendimientos obtenidos de los materiales.	43
Tabla 7.3 Análisis estequiométrico de la descomposición del CaCO_3 a CaO	43
Tabla 7.4 Porcentajes de pérdida de peso de los materiales	44
Tabla 7.5 Pendientes iniciales del proceso de disolución de los materiales. Calculadas por regresión lineal a los 2 min.....	47
Tabla 7.6 Pendientes iniciales del proceso de disolución de los materiales. Calculadas por regresión lineal a los 2 min.....	49
Tabla 7.7 Índices de saturación respecto a la concentración de calcio liberado en el sistema de lecho fluidizado, los índices de saturación fueron calculados con Visual Minteq 3.1	56
Tabla 7.8 Composición porcentual de la solución y el sólido utilizados en el sistema de remoción de fósforo a alta concentración.....	69
Tabla 7.9 Porcentaje de calcio y fosfato de diferentes solidos de Ca-P	70
Tabla 7.10 Reacciones entre especies iónicas de CaCO_3 y fósforo a pH básicos ($\text{pH} \geq 9$). (Karageorgiou et al., 2007).....	71

Índice de figuras

Figura. 2.1 Especiación química del fósforo en función del pH (cálculos realizados en Visual Minteq 3.1).	5
Figura. 2.2 Ilustración del ciclo natural del del fósforo.....	6
Figura 2.3. Diagrama del ciclo natural del fósforo (azul) y los procesos antropogénicos que modifican el ciclo (rosa) PTAR: planta de tratamiento de aguas residuales. Modificado (Cornel & Schaum, 2009).....	7
Figura. 2.4 Distribución mundial de las reservas de roca fosfórica. Modificado de Jasinski (2011)	8
Figura. 2.5 Ilustración de la intervención antropogénica en el ciclo del fósforo. Las flechas rojas muestran la dirección primaria de los flujos de fósforo. Las flechas amarillas muestran el reciclaje de fósforo en el sistema de cultivo y suelo y el movimiento hacia los cuerpos de agua. Las flechas grises muestran el fósforo perdido por el desperdicio de alimentos en los vertederos. Fuente: UNEP 2011.	9
Figura. 2.6 a) Cuerpo de agua equilibrado, b) Cuerpo de agua eutrofizado.....	10
Figura. 2.7 Crecimiento excesivo de organismos autótrofos en la Presa San José, San Luís Potosí, México.	11
Figura. 2.8 Especies químicas de fósforo presentes en el agua residual municipal cruda (Parsons & Smith, 2008).	12
Figura. 2.9 Efecto de remoción de fósforo por la concentración de adición de semilla de apatita (roca fosfórica). $C_0=10$ mg P/L, $Ca^{2+}=99$ mg/L, pH 8, agitación 75 rpm a 25oC. Modificado de (Yong-hui Song et al., 2007).....	18
Figura. 2.10 Reacciones entre las tres fases (aire, agua, roca) del sistema dióxido de carbonato (Baird & Cann, 2014).	19
Figura. 2.11 Curvas de solubilidad (A) y log IAP (B) de la Hidroxiapatita (HAP, $Ca_5(PO_4)_3OH$) y Calcita $CaCO_3$ (cálculos realizados utilizando Visual Minteq 3.1, log $K_s = -44.333$ (HAP) y log $K_s = -8.48$ (Calcita)).....	20
Figura. 2.12 Efecto del pH en el índice de sobresaturación (SI) en la precipitación de fosfatos de calcio, Ca/P 1.67 (Song Y, Hahn HH, 2002).	22
Figura. 2.13 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 (Acevedo, 2019).	23

Figura. 2.14 Precipitación de fósforo en un sistema en lote con distintos materiales semilla. (Acevedo, 2019)	24
Figura. 2.15 Esquema del sistema de un reactor FBC (Su, Abarca, de Luna, & Lu, 2014). 25	
Figura. 2.16 Fluidización de un lecho de partículas.	27
Figura. 2.17 Caída de presión en el flujo a través de lechos empacados y fluidizados. Velocidad mínima de fluidización (V_{mf}), Velocidad de fluidización (V).	28
Figura. 6.1 Pellets formados por CaCO_3 en polvo y aglomerados con Ca(OH)_2	34
Figura. 6.2 Sistema de tratamiento de pellets de CaCO_3 más Ca(OH)_2 con corriente de CO_2 saturada de vapor de agua.....	35
Figura. 6.3 Proceso de aglomeración del CaCO_3 , por carbonatación de Ca(OH)_2 y exposición a CO_2 , formación de capa de calcita en la superficie de las partículas. Modificado (Matsuya et al., 2007).	35
Figura. 6.4 Sistema de medición de la cinética de disolución del CaCO_3	37
Figura. 6.5 Sistema de remoción de fósforo en columna de lecho fluidizado.....	40
Figura. 7.1 Análisis termogravimétrico de CaCO_3 sintetizado a diferentes pH y CaCO_3 comercial como referencia.....	44
Figura. 7.2 Cinética de disolución de las muestras de CaCO_3 comercial y CaCO_3 sintetizado por precipitación química en presencia de citrato como aditivo. Los materiales fueron evaluados en polvo en un sistema en lote, empleando 10 mg del material en 190 ml de agua desionizada a pH inicial de 6 e incremento a pH ≈ 9 al final de la prueba	46
Figura. 7.3 Cinética de disolución de las muestras de CaCO_3 3 M, pH 11.5 granular con diferente porcentaje de aglomerante (Ca(OH)_2). El porcentaje indicado corresponde al aglomerante utilizado durante la conformación del pellet. Los materiales fueron evaluados en un sistema en lote, empleando 10 mg del material en 190 ml de agua desionizada a pH inicial de 6 e incremento a pH ≈ 9 al final de la prueba.	49
Figura. 7.4 Prueba visual del efecto de aglomerante en la granulación de CaCO_3 3 M, pH 11.5 en lecho fluidizado. Material con número de malla de 35 x 60 y material en polvo....	50
Figura. 7.5 Disminución del tamaño de partícula después del proceso de fluidización de materiales aglomerados de CaCO_3 3 M, pH 11.5 (material con número de malla de 35 x 60). El porcentaje de disminución de tamaño de partícula es la cantidad de material que pasa el tamiz con abertura de 250 μm	51
Figura. 7.6 Cinética de disolución de las muestras de CaCO_3 3 M, pH 12.5 granular, con material con diferente número de malla. En todos los materiales se utilizó un 10% de aglomerante. Las pruebas se desarrollaron en un sistema en lote, empleando 10 mg del	

material en 190 ml de agua desionizada a pH inicial de 6 e incremento a pH \approx 9 al final de la prueba	52
Figura. 7.7 Expansión inicial de lecho con diferentes tamaños de partícula en función de la carga hidráulica. En todas las pruebas se utilizó 1 gramo del material granular y la columna se alimentó con agua desionizada a pH 6 e incremento a pH \approx 9.5 al final de la prueba.....	53
Figura. 7.8 Concentración de calcio generada por la disolución de CaCO ₃ granular en un sistema de lecho fluidizado operado a distintos valores de carga hidráulica, en materiales con diferente número de malla, A) 35 x 60, B) 60 x 100 y C) 100 x 170. Se utiliza el CaCO ₃ sintetizado a una concentración de reactivos 3 M y un pH de 12.5, utilizando 10% de aglomerante. La masa inicial fue de 1 gramo y la columna fue alimentada con agua desionizada a pH 6 e incremento a pH \approx 9.5 al final de la prueba.	54
Figura. 7.9 Concentración mínima de calcio necesaria para generar una solución saturada respecto a la precipitación de hidroxiapatita(HAP: Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH), considerando una concentración de 3 mg P/L. Cálculos desarrollados en Visual Minteq 3.1, considerando una K _s de HAP de 4.645x10 ⁻⁴⁵	57
Figura. 7.10 Pruebas de precipitación de fósforo en reactor de lecho fluidizado. Se comparan dos materiales: CaCO ₃ 0.3 M, pH 9 y CaCO ₃ 3 M, pH 12.5. Material con número de malla de 100 x 170, carga hidráulica 0.044 m ³ /m ² min, Co= 3.0 mg P/L. El pH de entrada al sistema fue 7 y a la salida de \approx 9.5.	60
Figura. 7.11 Pruebas de precipitación de fósforo en reactor de lecho fluidizado. Se comparan dos tamaños de partícula del CaCO ₃ 0.3 M, pH 9: Material con número de malla de 35 x 60 y 100 x 170 a una carga hidráulica de 0.097 m ³ /m ² min y 0.044 m ³ /m ² min respectivamente, Co= 3.0 mg P/L. El pH de entrada al sistema fue 7 y a la salida de \approx 9.5.	61
Figura. 7.12 Pruebas de precipitación de fósforo en reactor de lecho fluidizado. Se comparan dos cantidades de masa inicial de CaCO ₃ 0.3 M, pH 9: 0.5 g y 1.0 g, material con número de malla de 100 x 170, carga hidráulica 0.044 m ³ /m ² min, Co= 3.0 mg P/L. El pH de entrada al sistema fue 7 y a la salida de \approx 9.5.	63
Figura. 7.13 Pruebas de precipitación de fósforo en reactor de lecho fluidizado. Se comparan diferentes cargas hidráulicas: 0.011 m ³ /m ² min, 0.023 m ³ /m ² min, 0.044 m ³ /m ² min y 0.046 m ³ /m ² min, Co= 3.0 mg P/L. El pH de entrada al sistema fue 7 y a la salida de \approx 9.5.	64
Figura. 7.14 Pruebas de precipitación de fósforo y liberación de iones calcio en reactor de lecho fluidizado. Se comparan diferentes cargas hidráulicas: material con número de malla de 170 x 200, A) 0.011 m ³ /m ² min, B) 0.023 m ³ /m ² min y C) 0.046 m ³ /m ² min, Co= 3.0 mg P/L. El pH de entrada al sistema fue 7 y a la salida de \approx 9.5.	67
Fig. 7.15 Esquema del mecanismo propuesto de la precipitación de fósforo en el reactor de lecho fluidizado.	71

Resumen

“Estudio de la precipitación de fosfato en reactor de lecho fluidizado utilizando CaCO_3 como semilla reactiva”.

Dados los altos volúmenes de agua tratada generada en las ciudades, el agua residual municipal representa una fuente potencial para la recuperación de fósforo. Para su recuperación mediante precipitación química, es necesario resolver algunas limitantes, como reducir el tiempo de residencia hidráulica. Para contrarrestar esta problemática se propone evaluar el desempeño de un reactor de lecho fluidizado que utilice carbonato de calcio granular como semilla de precipitación reactiva, el cual ha sido validado previamente en sistemas en lote. De manera particular, se exploraron los parámetros hidrodinámicos de un sistema de lecho fluidizado que influyen en la remoción de fósforo en concentraciones bajas (3 mg P/L) similares a la concentración presente en el agua residual tratada. Inicialmente, se exploró el efecto de la metodología de síntesis del CaCO_3 con la finalidad de escalar el proceso. Se exploró el efecto de la solución de síntesis (0.3M y 3M) y pH (>9, 10.5, 11.5 y 12.5) y la metodología de granulación utilizando Ca(OH)_2 como aglomerante. Los materiales sintetizados fueron caracterizados en base a su pureza y reactividad. Estos resultados fueron utilizados para determinar las condiciones de saturación del medio que se tienen en el sistema y determinar las relaciones Ca/P para lograr la precipitación de fósforo. Finalmente, los materiales que tuvieron una mayor reactividad fueron empleados en los sistemas de remoción de fósforo en agua. Los mejores resultados fueron obtenidos con CaCO_3 granular sintetizado a 0.3 M y un porcentaje de aglomerante de 10%, a una carga hidráulica de $0.044 \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ min}$, con material con un número de malla de 100 x 170, logrando tratar aproximadamente 250 ml de solución, antes de saturarse.

Palabras clave: Precipitación química, fluidización, aglomeración, remoción de fósforo, carbonato de calcio granular.

Abstract

"Study of phosphate precipitation in fluidized bed reactor using CaCO_3 as reactive seed".

Given the high volumes of treated water generated in cities, municipal wastewater represents a potential source for phosphorus recovery. For its recovery through chemical precipitation, it is necessary to solve some limitations, such as reducing the hydraulic residence time. To counteract this problem, it is proposed to evaluate the performance of a fluidized bed reactor that uses granular calcium carbonate as a reactive precipitation seed, which has been previously validated in batch systems. In particular, the hydrodynamic parameters of a fluidized bed system that influence the removal of phosphorus at low concentrations (3 mg P / L) like the concentration present in the treated wastewater were explored. Initially, the effect of the CaCO_3 synthesis methodology was explored to scale the process. The effect of the synthesis solution (0.3M and 3M) and pH (> 9, 10.5, 11.5 and 12.5) and the granulation methodology using $\text{Ca}(\text{OH})_2$ as a binder were explored. The synthesized materials were characterized based on their purity and reactivity. These results were used to determine the saturation conditions of the medium that exist in the system and determine the Ca / P relationships to achieve phosphorous precipitation. Finally, the materials that had a greater reactivity were used in the phosphorus removal systems in water. The best results were obtained with granular CaCO_3 synthesized at 0.3 M and a binder percentage of 10%, at a hydraulic load of 0.044 $\text{m}^3 / \text{m}^2 \text{ min}$, with material with a mesh number of 100 x 170, managing to treat approximately 250 ml of solution, before saturating.

Keywords: Chemical precipitation, fluidization, agglomeration, phosphorus removal, granular reactive calcium carbonate.

1 Introducción

El fósforo, es un nutriente crítico para el desarrollo de la vida. Es esencial para los procesos metabólicos y fisiológicos de los seres vivos; además, se emplea en diferentes procesos industriales, por lo cual su demanda es alta, propiciando el desequilibrio de su ciclo biogeoquímico natural, y escasas por la sobreexplotación (Suh & Yee, 2011; Mogollón, Beusen, van Grinsven, Westhoek, & Bouwman, 2018). Para satisfacer la demanda de fósforo en los distintos sectores que lo consumen, la principal materia prima es la roca fosfórica, el cual es un recurso mineral finito que se encuentra distribuido en pocos países a nivel mundial. Aproximadamente el 80% del fósforo extraído es utilizado para la producción de fertilizantes que se requieren para abastecer de alimentos a la población mundial (Roberts & Johnston, 2015), del cual el 15% del fósforo es ingerido por el ser humano (Suh & Yee, 2011). Parte de este mineral no se aprovecha en el organismo y es desechado, terminando en aguas negras o también conocidas como aguas residuales municipales. El fósforo en el agua residual municipal cruda tiene una concentración entre 10 y 15 mg/L. A lo largo del tren de tratamiento de agua residual municipal, esa concentración disminuye, hasta lograr un valor por debajo de lo que marca la normatividad mexicana (NOM-001-SEMARNAT-1996) que es de 5 mg/L de fósforo total. Dada la gran cantidad de aguas residuales municipales que se generan en los centros urbanos, el agua residual municipal tratada puede considerarse como una fuente alternativa para la recuperación de fósforo.

Otro aspecto que hace atractiva la recuperación de fósforo de las aguas residuales tratadas es evitar el potencial daño ambiental al introducir nutrientes en cuerpos de aguas naturales. Si bien la normativa nacional permite una concentración de hasta 5 mg/L de fósforo en aguas residuales tratadas que se descargan a cuerpos de agua naturales (promedio mensual), este valor es superior a los establecido por la Agencia de Protección al Ambiente de Estados Unidos para la protección de la vida acuática (0.1 mg P/L) y evitar la eutrofización de los cuerpos de agua receptores del agua residual tratada (Carey & Migliaccio, 2009; Santos, Arim, Lopes, Gando-Ferreira, & Quina, 2019).

Actualmente existen diversas metodologías para la recuperación de fósforo en agua, entre las cuales destaca la precipitación química. Esta técnica es eficiente, pero para obtener un buen desempeño, se requiere la adición de productos químicos en exceso, esto para lograr las condiciones de saturación de la solución (Agrawal, Guest, & Cusick, 2018; Egle, Rechberger, & Zessner, 2015; Parsons & Smith, 2008). Además de que la formación de los sólidos de fosfato requieren un tiempo de inducción largo, lo cual hace necesario altos tiempos de residencia hidráulica del sistema de precipitación, haciendo difícil su implementación en un tren de tratamiento de aguas residuales municipales convencional (Jenkins, Ferguson, & Menar, 1971; Yong hui Song, Donnert, Berg, Weidler, & Nueesch, 2007). Ambos aspectos tienen un impacto mayor cuando la concentración de fósforo es muy baja, como por ejemplo para la recuperación de fósforo en aguas residuales municipales tratadas.

Una de las estrategias para reducir el tiempo de inducción durante la precipitación de fósforo, es mediante la adición de sólidos, también conocidos como semillas, los cuales proveen de una superficie para la nucleación de los sólidos de fosfato dentro de un sistema de precipitación (Karapinar, Hoffmann, & Hahn, 2006). De manera reciente, en nuestro grupo de investigación se ha desarrollado un material a base de carbonato de calcio, el cual se caracteriza por tener una microestructura que genera una considerable área específica (mayor a $20 \text{ m}^2/\text{g}$), y al ser utilizado como semilla en un sistema de precipitación de fósforo, elimina completamente el tiempo de inducción de formación del precipitado (Acevedo, 2019). De manera preliminar, este efecto favorable observado cuando se utilizan las semillas de carbonato de calcio se atribuye a la disolución parcial de la semilla, lo cual genera una condición de saturación *in situ* en la interfase sólido-líquido. Este efecto se ha observado en sistemas de tanque agitado operado en lote, sin embargo, reactores con una configuración diferente y operados en continuo, presentaran una hidrodinámica distinta, que puede modificar los efectos superficiales que promueven la precipitación del fósforo en las semillas de carbonato de calcio.

Con la finalidad de contribuir al desarrollo de una tecnología que permita la recuperación de fósforo, para los beneficios ambientales ya antes mencionados, en este trabajo de investigación se propone estudiar el efecto de los parámetros de operación de un cristizador

de lecho fluidizado operado en continuo y alimentado con una solución de fósforo a concentraciones similares a las que se pueden encontrar en aguas residuales municipales tratadas. De manera particular, se explorarán parámetros propios del material semilla, como su reactividad y tamaño de partícula. Respecto al modo de operación, se explorará el tiempo de residencia hidráulica. Finalmente se evaluará en detalle el perfil de concentración de fósforo y calcio a la salida del cristalizador, para inferir posibles mecanismos de precipitación en distintas condiciones de operación.

2 Antecedentes

2.1 Importancia del fósforo en los seres vivos

Todos los seres vivos requieren minerales para realizar procesos esenciales para la vida, estos minerales se encuentran presentes en todos los tejidos y fluidos corporales y son necesarios para el mantenimiento de procesos bioquímicos; la deficiencia o alteración en el consumo de los minerales ocasionan baja producción, problemas reproductivos y enfermedades en los seres vivos. Los minerales se clasifican como macro y microminerales, y son sustancias inorgánicas independientes de otros nutrientes esenciales como proteínas, grasas, carbohidratos y vitaminas. El fósforo al igual que el calcio, sodio y cloruro son macrominerales. (Soetan, Olaiya, & Oyewole, 2010) Isaac Asimov nombro al fósforo como “El cuello de botella de la vida”, debido a que es un mineral insustituible y esencial para todo ser vivo (Perspectives, 2011).

Los seres humanos ingieren fósforo por medio de suplementos alimenticios, vegetales de hoja verde, carnes y frutas, especialmente plátano, el consumo de este mineral es esencial debido a que funciona como un componente de huesos, dientes y ácidos nucleicos, además, participa en la formación de compuestos de alta energía (ATP), y en procesos metabólicos como la síntesis de fosfolípidos y fosfoproteínas; la deficiencia de fósforo sérico (fósforo en sangre que forma parte de los huesos, los músculos y el tejido nervioso) ocasiona enfermedades como el raquitismo, hiperparatiroidismo, síndrome de Toni-Fanconi y osteomalacia, por su parte un incremento del fósforo sérico es causante de enfermedades como la nefritis crónica y el hipoparatiroidismo. En las plantas el fósforo es trasferido desde el suelo, de ahí la importancia de la aplicación de fertilizantes en los cultivos, ya que la disponibilidad de este mineral estimula el crecimiento y madurez de las plantas, a pesar de que el fósforo comprende menos del 1% de la biomasa vegetal. (Soetan et al., 2010), (Wilkinson, 2017)

2.2 El fósforo en el medio ambiente

El fósforo es un elemento esencial para la vida siendo el décimo elemento más abundante en la Tierra, tiene cuatro posibles estados de oxidación (-3, 0, +3 y +5), pero solo el estado +5 es estable en condiciones naturales en soluciones acuosas (ver Figura. 2.1) (Canfield, Kristensen, & Thamdrup, 2005). En la naturaleza gran parte del fósforo se encuentra en forma de roca fosfórica.

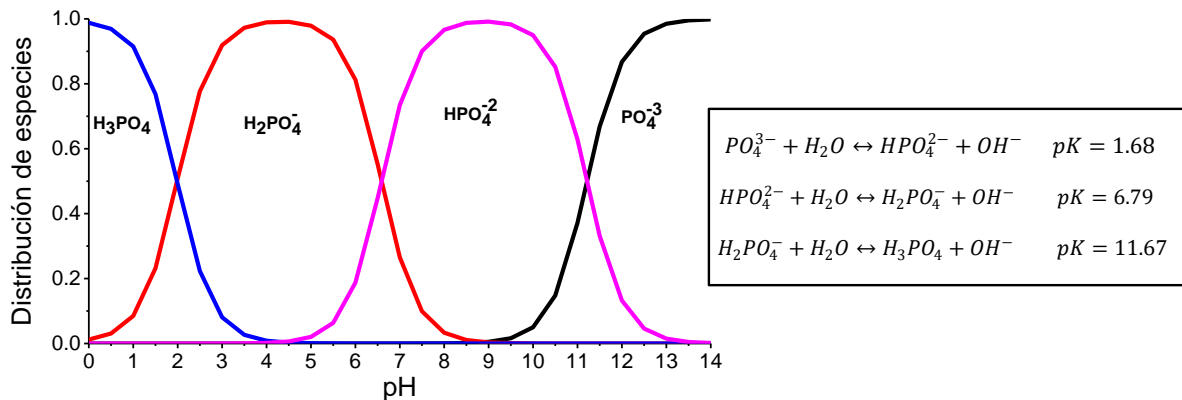


Figura. 2.1 Especiación química del fósforo en función del pH (cálculos realizados en Visual Minteq 3.1).

2.2.1 Ciclo biogeoquímico natural del fósforo

El fósforo se transporta dentro del medio ambiente a través de diversas vías de transferencia de masa, además cuenta con reservorios ambientales bióticos y abióticos, lo que permite interacciones entre procesos físicos y biológicos. Típicamente el ciclo natural del fósforo es descrito mediante el siguiente proceso: el fósforo inorgánico presente en el suelo es consumido por las plantas mediante el proceso de fotosíntesis y crecimiento; posteriormente las plantas son consumidas por los animales y el fósforo es transferido a ellos; parte del fósforo consumido por los animales regresa al suelo mediante heces y orina, además los restos de plantas y animales muertos regresan fósforo orgánico al suelo; finalmente, procesos biológicos cambian el fósforo orgánico en inorgánico (fósforo libre) completado el ciclo. Para este proceso es indispensable la intervención de microorganismos para la

descomposición de la forma orgánica a formas inorgánicas de fósforo para hacerlo disponible para las plantas Figura. 2.2. (Y. Liu & Chen, 2018)

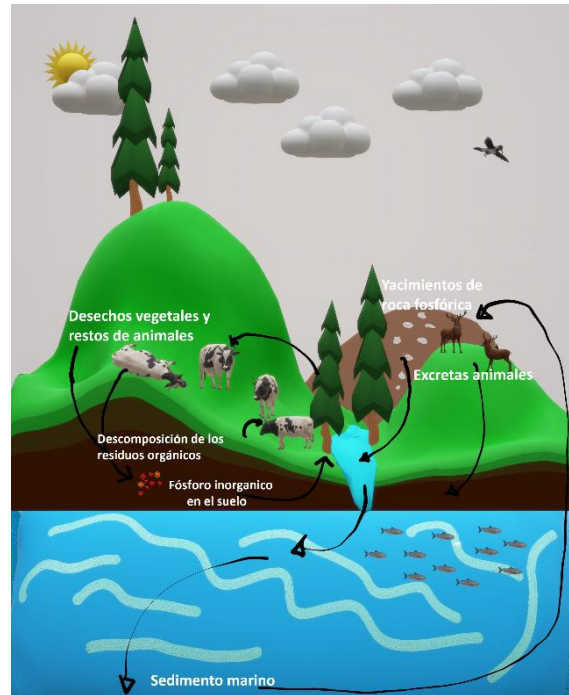


Figura. 2.2 Ilustración del ciclo natural del del fósforo

Sin embargo, el fósforo también puede interactuar en el agua dentro de su ciclo. En eventos de lluvia y escurrimientos, el fósforo inorgánico se lixivia, llegando a cuerpos de agua superficial y subterránea. Los ríos además de ser un reservorio de fósforo funcionan como un medio de transporte distribuyendo el mineral en suelos, lagos y océanos. En los suelos, el fósforo inorgánico se asocia típicamente con Al, Ca o Fe, y cada compuesto tiene características de solubilidad únicas que determinan la disponibilidad de fósforo para las plantas. En el océano el fósforo biodisponible es consumido por los organismos presentes a través de la producción primaria, posteriormente a su decaimiento parte del fósforo es aprovechado por otros organismos y el resto del fósforo se elimina por sedimentación de partículas y la formación de minerales, que se depositan como un componente del sedimento marino (Canfield et al., 2005).

2.2.2 Alteración antropogénica del ciclo del fósforo y sus consecuencias ambientales

El ciclo natural del fósforo ha sido alterado debido a las actividades antropogénicas. En la Figura 2.3 se ilustra el ciclo natural del fósforo (azul) y los distintos procesos antropogénicos que modifican el ciclo (rosa). El desequilibrio del ciclo natural ha propiciado daños al ambiente, principalmente a los sistemas acuáticos. Los cuerpos de agua superficial se han visto afectados por ser receptores de efluentes con alta concentración de fósforo, incluyendo escorrentías agrícolas, y descargas de agua residual tratada o sin tratar. La entrada en exceso de nutrientes como el fósforo es el principal causante de procesos de eutrofización.

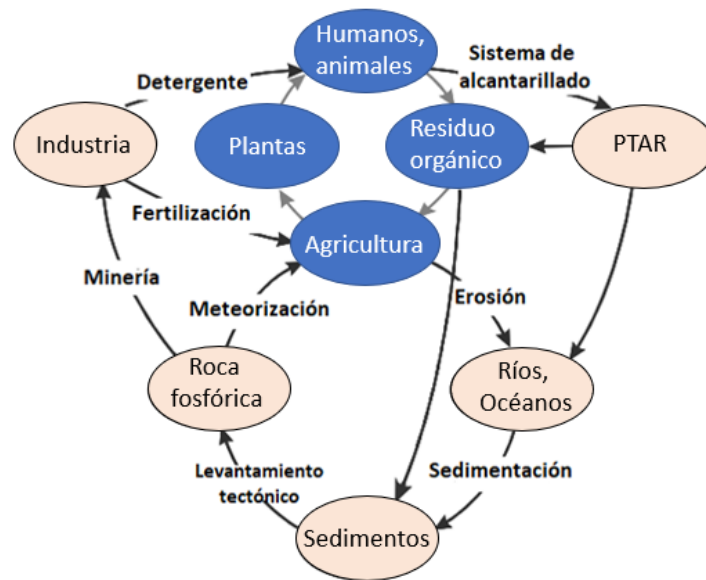


Figura 2.3. Diagrama del ciclo natural del fósforo (azul) y los procesos antropogénicos que modifican el ciclo (rosa) PTAR: planta de tratamiento de aguas residuales. Modificado (Cornel & Schaum, 2009).

Una de las mayores modificaciones antropogénicas al ciclo del fósforo es la sobreexplotación de los yacimientos de fósforo para su uso en agricultura o en productos comerciales. La fuente principal de obtención de fósforo es en yacimientos minerales de roca fosfórica. La roca fosfórica es una roca sedimentaria en cuya composición química se encuentra el fósforo (P_2O_5), calcio (CaO), Sílice (SiO_2), Flúor (F) y otros elementos traza, este mineral es un recurso finito y tiene una concentración mínima de fósforo (P_2O_5) de 20% para ser considerado comercial (Coordinación General de Minería, 2018). La estimación de las reservas mundiales de roca fosfórica varía respecto al autor, sin embargo, se sabe que la

demanda incrementará y la sobreexplotación será mayor en algunos años, debido principalmente al crecimiento poblacional. Además, muchos países requieren importar fósforo debido a que los yacimientos de roca fosfórica están geográficamente restringidos, encontrándose en Marruecos el mayor porcentaje de los yacimientos conocidos actualmente (ver Figura. 2.4. (Scholz, Ulrich, Eilittä, & Roy, 2013)).



Figura. 2.4 Distribución mundial de las reservas de roca fosfórica. Modificado de Jasinski (2011)

La ONU proyecta que para el 2030 la población mundial será de 8,500 millones mientras que para el 2050 incrementará a 9,700 millones, es decir el crecimiento poblacional es exponencial por lo que la demanda de alimentos será mayor, lo que representa un incremento en el uso de fertilizantes para la producción de alimentos y poder satisfacer las necesidades alimentarias de la población mundial. El empleo de fertilizantes propicia un desequilibrio en el ciclo del fósforo incrementando su concentración en el suelo, este fósforo puede ser arrastrado por escorrentías a cuerpos de agua y causar daños en los ecosistemas acuáticos (ver Figura. 2.5). El ciclo del fósforo se ve afectado además por el desplazamiento de alimentos de las zonas agrícolas a las ciudades para su posterior consumo. Parte del fósforo que llega a la ciudad es desechado en el sistema de drenaje, a manera de detergentes, residuos de alimentos, excretas de humanos y animales, y residuos industriales. Gran parte de las aguas residuales generadas en la ciudad son tratadas en plantas de tratamiento

municipal. Una fracción del agua residual tratada es utilizada en riego de parques y jardines, así como en riego agrícola. Una fracción menor es reutilizada en la industria, y el resto es descargada en cuerpos de agua superficiales (CONAGUA, 2018). Si el tratamiento no reduce eficientemente la concentración del fósforo, provocará la eutrofización del cuerpo de agua receptor. Las concentraciones críticas para iniciar la eutrofización en sistemas con agua corriente se encuentra ente 0.1–0.2 mg/L PO₄, mientras que para aguas inmóviles la concentración es entre 0.005–0.01 mg/L PO₄ (Pütz, 2008). Ambos valores están muy por debajo del límite máximo permisible que indica la norma oficial mexicana, que es de 5 mg/L (SEMARNAT, 2013).

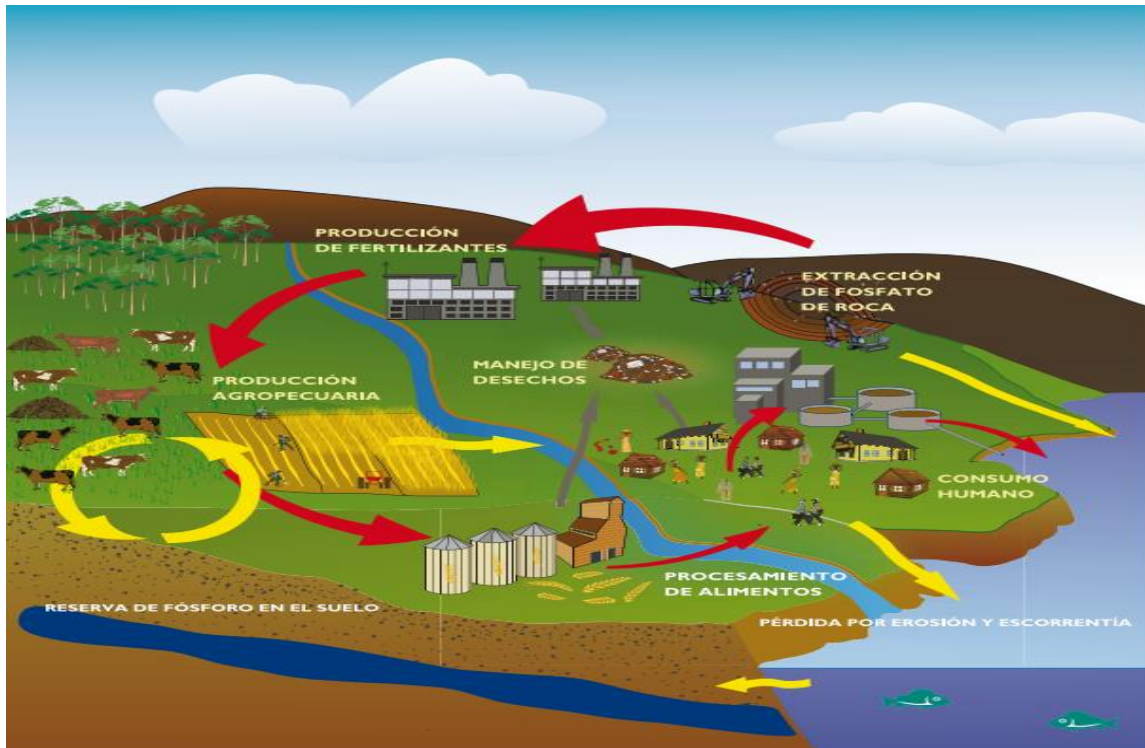


Figura. 2.5 Ilustración de la intervención antropogénica en el ciclo del fósforo. Las flechas rojas muestran la dirección primaria de los flujos de fósforo. Las flechas amarillas muestran el reciclaje de fósforo en el sistema de cultivo y suelo y el movimiento hacia los cuerpos de agua. Las flechas grises muestran el fósforo perdido por el desperdicio de alimentos en los vertederos. Fuente: UNEP 2011.

2.2.3 Eutrofización

La eutrofización es un proceso que sucede en cuerpos de agua superficial, causada por el aporte excesivo de nutrientes (ver Figura. 2.6-a), los cuales son necesarios para el desarrollo de productores primarios en los ecosistemas acuáticos. Cuando la fuente de nutrientes deriva de las actividades antropogénicas (agricultura, urbanización, industria, minería, descarga de aguas residuales) se denomina "eutrofización cultural" (ver Figura. 2.6-b).

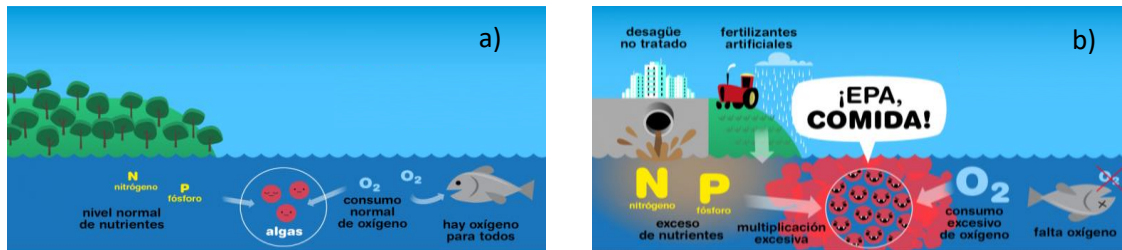


Figura. 2.6 a) Cuerpo de agua equilibrado, b) Cuerpo de agua eutrofizado

La producción primaria es la conversión de energía en biomasa por autótrofos (fitoplancton, perifiton, macroalgas y micrófitos), principalmente a través de la fotosíntesis, y es la base de la red alimentaria en los sistemas acuáticos. Un crecimiento excesivo de algas conlleva a varios efectos negativos en el ecosistema marino, incluyendo la disminución de las concentraciones de oxígeno disuelto en el agua y la disminución de la penetración de luz solar. Esto causa la muerte de peces, en muchos casos producen toxinas, olores y sabores desagradables. Muchos son los elementos esenciales para el crecimiento de los productores primarios, pero la concentración de nitrógeno y el fósforo es crítica para su desarrollo. Se ha documentado que la reducción de fósforo en lagos reduce la producción primaria, ya que 1 g de PO_4 provoca el crecimiento de 100 g de algas (Pütz, 2008), por lo que si este nutriente permanece un tiempo prolongado en los cuerpos de agua a altas concentraciones el sistema se hace más susceptible al proceso de eutrofización (Wilkinson, 2017). Un ejemplo de este proceso ocurre en el Golfo de México por la descarga de agua residual tratada que es vertida en el río Misisipi y desemboca en este (Pagilla, Urgun-Demirtas, & Ramani, 2006). En el Estado de San Luis Potosí, la Presa San José presenta problemas de crecimiento excesivo de

algas (ver Figura. 2.7), afectando la calidad del agua y provocando problemas de salud a los humanos y animales debido a la presencia de toxinas (Wilkinson, 2017).



Figura. 2.7 Crecimiento excesivo de organismos autótrofos en la Presa San José, San Luis Potosí, México.

2.2.4 Fósforo en agua residuales municipales

El fósforo presente en el agua residual municipal cruda (sin tratamiento) ingresa a través del agua residual doméstica y el agua residual industrial. El fósforo en el agua residual doméstica proviene de desechos humanos (heces y orina), detergentes y otros productos de limpieza en general, con una contribución de 0.6, 0.3 y 0.11 Kg P per cápita/año respectivamente (Parsons & Smith, 2008). La concentración de fósforo total en el agua residual municipal típicamente se encuentra entre 6 a 8 mg/L, distribuido en diferentes especies químicas (ver Figura. 2.8). Sin embargo, esta concentración puede variar, en función de la proporción de agua residual urbana e industrial. Por ejemplo, el agua residual municipal típica en Estados Unidos tiene una concentración de P total de 12 mg/L. La sedimentación primaria convencional y el lodo activado secundario logran una reducción de P total en el efluente de aproximadamente 6 mg/L (Rittmann, 2001). Esta concentración se encuentra fuera de los rangos establecidos

para la USEPA, por lo que es necesaria la eliminación de fósforo remanente a fin de evitar problemas de eutrofización en los cuerpos de agua receptores.

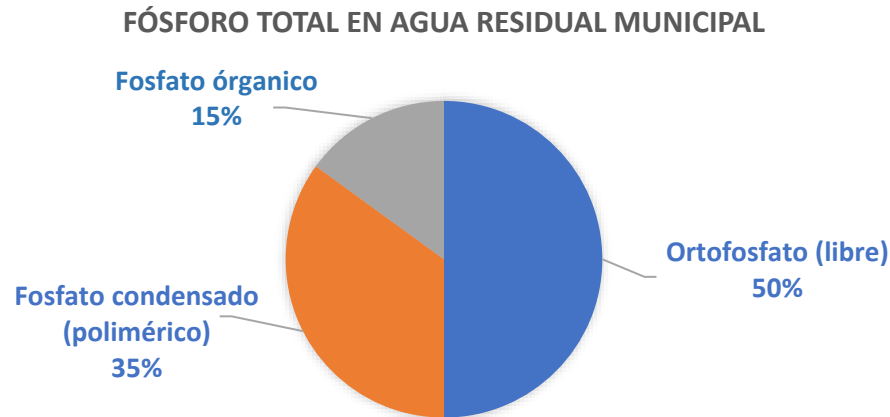


Figura. 2.8 Especies químicas de fósforo presentes en el agua residual municipal cruda (Parsons & Smith, 2008).

Las aguas residuales municipales son una fuente potencial para la recuperación de fósforo, pues, aunque la concentración de fósforo presente es baja, los grandes volúmenes tratados dan como resultado la posible recuperación de toneladas de este mineral, lo que contribuye a la prevención de eutrofización de los cuerpos de agua receptores, el cierre del ciclo del fósforo además ayuda a mitigar el impacto y la dependencia de la explotación de las minas de reserva de roca fosfórica. En el 2018 en México se trataron 137,698.61 L/s lo que equivale a poco más de 4 billones de litros de agua residual tratadas en ese año, considerando que la Norma Oficial establece un máximo de 5 mg/L de fósforo para la descarga de agua residual tratada a cuerpos de agua y protección a la vida acuática, este volumen representa un potencial de recuperación de 21,712 toneladas de P_2O_5 (CONAGUA, 2018; SEMARNAT, 2013).

2.3 Métodos para la remoción de fósforo en agua

Las tecnologías para la recuperación de fósforo del agua son muy variadas puesto que dependen de factores como la concentración y especiación química del fósforo en el agua, forma química de recuperación (orgánico o inorgánico) y condiciones de operación del

proceso (Amann et al., 2018; Egle et al., 2015). Actualmente existen procesos fisicoquímicos y biológicos para la remoción de este nutriente presente en agua, entre los procesos fisicoquímicos, se encuentra la precipitación química (o cristalización), proceso de adsorción e intercambio iónico, la separación magnética (es necesaria la adición de portadores magnéticos, generalmente magnetita (Fe_3O_4)) y las nanotecnologías (inmovilización de fósforo presente en agua usando nanopartículas) (Rybicki, 1998). Los procesos fisicoquímicos consisten en convertir la parte soluble (ortofosfato) en insoluble o en un sólido que posteriormente podrá ser removido por algún proceso físico como la filtración o sedimentación (Gong & Zhao, 2014). Este trabajo se enfoca al estudio de la precipitación química como proceso para la recuperación de fósforo del agua residual tratada.

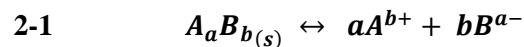
2.3.1 Precipitación química de fósforo

La precipitación química puede ser aplicada en las diferentes etapas del tren de tratamiento de agua residual, sin embargo, solo es posible precipitar el fósforo que esté como ortofosfato (fosfato libre). Este proceso consiste en añadir iones divalentes o trivalentes, que neutralizan a las especies iónicas de fósforo en solución (H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-}) y forman un precipitado de baja solubilidad. Los cationes más utilizados para este fin son el Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , y Ca^{2+} (Gong & Zhao, 2014). Los principales factores que influyen en el proceso de precipitación química de fósforo son: relación molar entre los ortofosfatos y el catión de precipitación (generalmente adicionado entre un 5-50% en exceso de acuerdo a la estequiometría) (Egle et al., 2015), concentración de iones, especiación química, pH, producto de solubilidad del sólido precipitado y temperatura del sistema (W. A. House, 1999). La precipitación química es la técnica más empleada en la remoción de fósforo debido al bajo costo, fácil implementación y alta eficiencia cuando la concentración de fósforo es alta, por el contrario si la concentración es baja, la efectividad es limitada (Loganathan, Vigneswaran, Kandasamy, & Bolan, 2014; Shih, Abarca, de Luna, Huang, & Lu, 2017). A bajas concentraciones de fósforo, es necesaria la adición de reactivos en exceso, produciendo lodos con alta concentración de humedad dificultando su manejo (secado), además de ser necesaria la neutralización del efluente, ya que la precipitación de fósforo es favorecida a un pH superior a 9 (Zoltek, 1974).

Existen dos mecanismos de precipitación química, la precipitación homogénea y la precipitación heterogénea. En la precipitación homogénea, el sólido es formado directamente de la interacción entre los iones en solución una vez que la solución se encuentra saturada respecto a la formación del sólido. Por el contrario en la precipitación heterogénea, la precipitación ocurre en la superficie de un sólido (también conocidas como semilla) que se agrega en el medio de precipitación, ya que estas partículas funcionan como núcleos en los cuales crecerán los cristales (Zoltek, 1974).

2.3.1.1 Equilibrio de precipitación química

La precipitación química es una reacción química reversible, que se describe por el equilibrio entre la disolución y formación del sólido (ver ecuación 2-1).



La constante del equilibrio de solubilidad (K_s , ecuación 2-2) conocida también como la constante del producto de solubilidad, sirve para diferenciar la estabilidad entre diferentes sólidos precipitados. Un valor bajo de K_s corresponde a un sólido de mayor estabilidad, es decir tiene una menor solubilidad (Vernon L. Snoeyink, 1980).

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

El producto de la actividad iónica (IAP, ecuación 2-3), se define como la actividad química de las especies iónicas que se forman en un equilibrio de solubilidad. Este parámetro es comparado con la K_s para definir el grado de saturación de la solución y determinar si es posible la formación de un sólido en una solución. 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 (Patrick L. Brezonik, 2011).

$$2-3 \quad IAP = [A^{b+}]^a [B^{a-}]^b$$

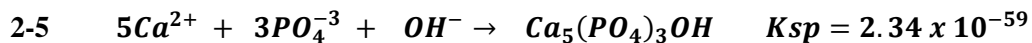
El índice de saturación (SI, ecuación 2-4), refleja el grado de sobresaturación con respecto a una fase mineral, en el cual se asocia el producto de actividad iónica (IAP) y el producto de la solubilidad (Ks). El índice de saturación (SI) está relacionado con el cambio de energía libre de Gibbs para la cristalización por ende es una medida de la termodinámica de reacción.

$$2-4 \quad SI = \log \frac{IAP}{Ks}$$

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).

2.3.1.2 Precipitación química de fósforo con calcio

Durante la precipitación química de fósforo, sales de cationes calcio, hierro o aluminio son utilizadas comúnmente, debido a la baja solubilidad de los sólidos correspondientes. De manera particular, el calcio se adiciona en sistemas de precipitación en forma de hidróxido de calcio ($Ca(OH)_2$) o como óxido de calcio (CaO). A pH básicos el calcio puede reaccionar con los iones fosfato, y se precipitan como hidroxiapatita, de acuerdo con la reacción en la ecuación 2-5. Este proceso ocurre en un rango de pH de 8 a 11.



Sin embargo, a pH básicos el fósforo se encuentra disponibles en diferentes especies iónicas ($H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} y PO_4^{3-}) las cuales pueden reaccionar con el calcio en soluciones saturadas, precipitando diferentes fosfatos de calcio como son: $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ (dihidrato de fosfato dicálcico, DCPD), $Ca_4H(PO_4)_3 \cdot 2.5H_2O$ (fosfato de octacalcio, OCP), $Ca_3(PO_4)_2$ (fosfato tricálcico, TCP), $CaHPO_4$ (monetita, DCPA) y $Ca_5(PO_4)_3OH$ (hidroxiapatita, HAP) (ver Tabla 2.1). La hidroxiapatita es la fase termodinámicamente más estable, se sabe que las otras fases son precursores de la hidroxiapatita, es decir, una vez precipitadas éstas pueden

recristalizarse en hidroxiapatita (Yonghui Song, Hahn, & Hoffmann, 2002; Van Kemenade & de Bruyn, 1987).

Tabla 2.1 Fases de fosfato de calcio precipitadas en soluciones saturadas.

Fases	Fórmula	Relación molar	Constante de solubilidad, K_s
Brucita, (DCPD)	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1.0	2.49×10^{-7}
Monetita (DCPA)	CaHPO_4	1.0	1.26×10^{-7}
Fosfato de octacalcio (OCP)	$\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	1.33	1.25×10^{-47}
Fosfato tricálcico (TCP)	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1.5	1.20×10^{-29}
Hidroxiapatita (HAP)	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$	1.67	4.7×10^{-59}
Fosfato de calcio amorfo (ACP)	$\text{Ca}_x\text{H}_y(\text{PO}_4)_z$	~1.5	

El uso de sales de calcio para la precipitación química de fósforo es un proceso que se ha aplicado a gran escala. Sin embargo, estas sales pueden provocar problemas de incrustaciones y taponamiento de los equipos y las tuberías. Asimismo, la eficiencia de la recuperación de fósforo está en función del pH de la solución, la alcalinidad de las aguas residuales y, la concentración de especies iónicas de fósforo (Gong & Zhao, 2014; Yonghui Song et al., 2002). Además, el tiempo requerido para la precipitación homogénea del fósforo es extremadamente amplio, por ejemplo Yong hui Song et al., 2007 reporto que en un lapso de 50 horas se logró la eliminación del 20% de fósforo presente en solución (ver Figura. 2.9), estos altos tiempos requeridos dificultan la implementación de este proceso en un tren de tratamiento convencional. Por lo tanto, existen áreas de oportunidad para aumentar la eficiencia de este proceso.

2.3.2 Precipitación química con adición de semillas

Durante un proceso de precipitación química, una vez que la saturación de la solución se ha alcanzado por la adición de algún reactivo, el sólido comienza a formarse mediante la aglomeración de pares iónicos neutros, formado el sólido que posteriormente se transforma en un cristal. A este proceso se le conoce como nucleación (Vekilov, 2010). Como se

mencionó en la sección anterior, la nucleación de iones fosfato en algunas ocasiones presenta un tiempo de inducción elevado, lo cual incrementa el tiempo de residencia hidráulico necesario para llevar a cabo la eliminación del fósforo. Este proceso puede acelerarse mediante la adición de sólidos (conocidos como semillas), los cuales disminuyen la energía necesaria para el proceso de nucleación, y aceleran el proceso. Durante este proceso generalmente se utilizan semillas de naturaleza química similar al precipitado en cuanto a su estructura y distancia entre los iones adyacentes. La precipitación con semillas es también conocida como precipitación heterogénea. (Vernon L. Snoeyink, 1980).

Desde los años 80 se han investigado diferentes materiales semilla para la remoción de fósforo entre los cuales se encuentran: hidroxiapatita (HAP) (Koutsoukos, Amjad, Tomson, & Nancollas, 1980), roca fosfórica (Zoltek, 1974) (Joko, 1985), magnetita (Fe_3O_4) (Karapinar, Hoffmann, & Hahn, 2004), calcita (Yun Liu, Sheng, Dong, & Ma, 2012), hidratos de silicato de calcio amorfos (A-CSHs) (Okano et al., 2013) (Guan, Ji, Chen, Yan, & Zhou, 2014) y partículas de hormigón ligero esterilizadas en autoclave (ALC) (Okano et al., 2013). El empleo de estas semillas ha mostrado una mejora en el proceso de remoción de fósforo. En la Figura. 2.9 se ilustra este punto, cuando no se adiciona apatita se logra una remoción menor al 20% en 50 horas, sin embargo, al adicionan 2 g de apatita/L como material semilla se logra la remoción de un 50% de fósforo en el mismo tiempo, a medida que se incrementa la masa de apatita, el porcentaje de remoción incrementa y la eficiencia del sistema se favorece, obteniendo una remoción de fósforo de 92% y 96% aproximadamente para 5 g apatita/L y 10 g apatita /L, respectivamente.

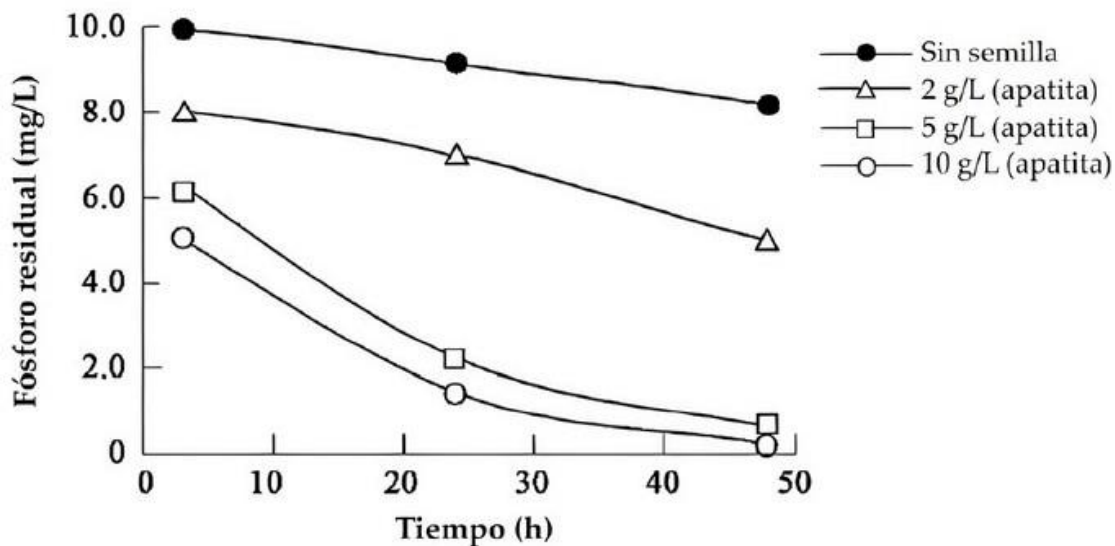


Figura. 2.9 Efecto de remoción de fósforo por la concentración de adición de semilla de apatita (roca fosfórica). $C_o=10$ mg P/L, $Ca^{2+}=99$ mg/L, pH 8, agitación 75 rpm a 25°C. Modificado de (Yong-hui Song et al., 2007).

2.4 Carbonato de calcio como semilla en la precipitación de fósforo

La calcita, ($CaCO_3$) es el sólido cristalino de la fase más estable del carbonato de calcio. En cuerpos de agua superficiales, la calcita puede formarse en los estratos superiores mediante el equilibrio de la disolución de CO_2 atmosférico para formar carbonato, y los iones calcio (ver Figura. 2.10) (Baird & Cann, 2014). En la década de los 80s, este fenómeno fue estudiado, encontrando que, durante la formación de la calcita, las especies iónicas de fósforo co-precipitan eliminando aproximadamente el 35% del fósforo total del lago. Este proceso se presenta como un mecanismo de autolimpieza mediante la interacción entre las especies iónicas del fósforo y la superficie de la calcita (W. A. House, 1990; Kleiner, 1988).

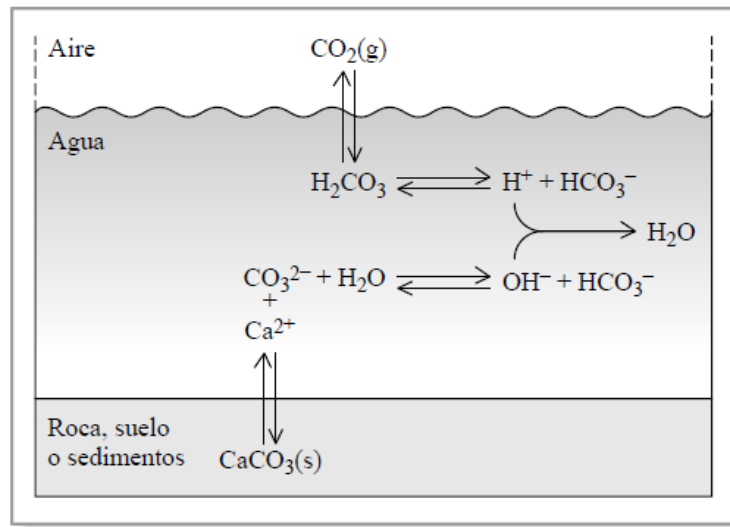


Figura. 2.10 Reacciones entre las tres fases (aire, agua, roca) del sistema dióxido de carbonato (Baird & Cann, 2014).

Diversos autores (D. Donnert & Salecker, 1999; Dietfried Donnert et al., 2002; Heleen J. Danen-Louwerse, 1995; W. A. House, 1990; William Alan House & Donaldson, 1986; Kleiner, 1988; Yun Liu et al., 2012; Sindelar, Brown, & Boyer, 2015; Yonghui Song, Weidler, Berg, Nüesch, & Donnert, 2006; Xu, Zhang, & Gao, 2008) han investigado este fenómeno a nivel laboratorio para comprender el mecanismo. Dichos estudios han revelado que el pH es un parámetro sumamente importante en el proceso, dado que la solubilidad del CaCO_3 , de los sólidos de fosfato (como HAP) y la especiación química del fósforo, están influenciados por este parámetro (Figura. 2.1 y Figura. 2.11). Sindelar et al., 2015 reporta que la coprecipitación de fosfato con calcita tiene una mejor eficiencia a un pH 9.5 en comparación con el pH de 8.5, lo cual lo atribuye a una mayor disposición de los iones fosfato protonados.

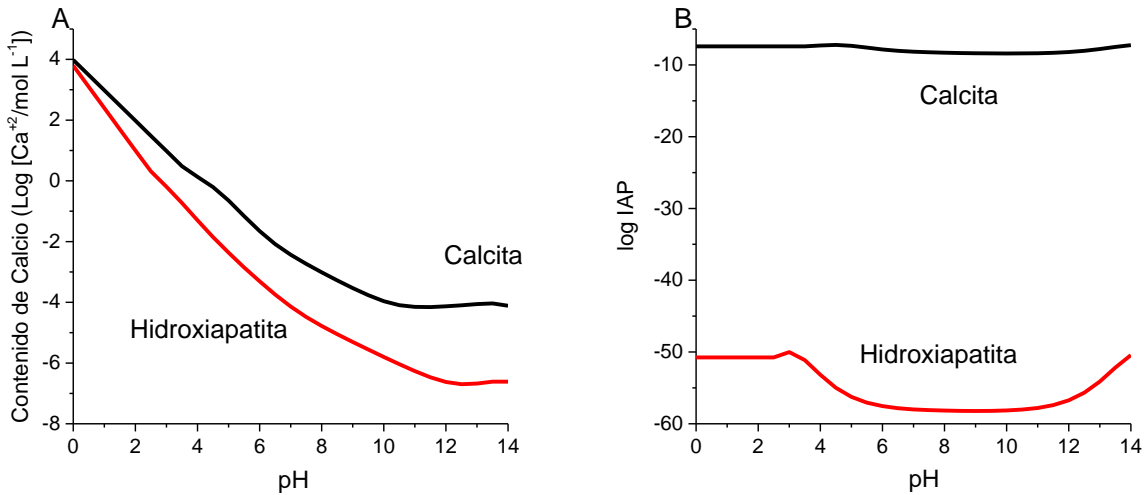


Figura. 2.11 Curvas de solubilidad (A) y log IAP (B) de la Hidroxiapatita (HAP, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) y Calcita CaCO_3 (cálculos realizados utilizando Visual Minteq 3.1, log $K_s = -44.333$ (HAP) y log $K_s = -8.48$ (Calcita)).

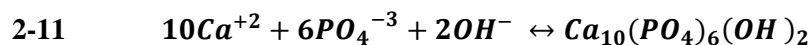
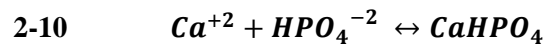
En un sistema en donde se ponga en contacto calcita (CaCO_3) con una solución fósforo, el fosfato de calcio podrá precipitar, debido a equilibrios simultáneos de solubilidad y acido-base. La calcita es un sólido soluble en soluciones ácidas, y su solubilidad disminuye conforme el pH aumenta. Durante su disolución, iones Ca^{2+} y CO_3^{2-} son liberados al medio. Particularmente, los iones carbonato aumentan el pH de la solución (ver ecuaciones 2-6 a 2-9 de la Tabla 2.2). Bajo este proceso, en condiciones de equilibrio, la calcita puede aumentar el pH del agua hasta un valor de 9.908, generando una concentración de calcio igual a 4.68 mg/L (de acuerdo a cálculos realizados en Visual MINTEQ 3.1).

Tabla 2.2 Reacciones químicas de CaCO_3 a 25°C

2-6	$\text{CaCO}_{3(s)} \leftrightarrow \text{CaCO}_{3(aq)}$	$K_1 = 10^{-5.09}$
2-7	$\text{CaCO}_{3(aq)} \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$K_2 = 10^{-3.25}$
2-8	$\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$	$K_3 = 10^{-3.67}$
2-9	$\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$	$K_4 = 10^{-7.65}$

El cambio de pH provocado por la disolución parcial de la calcita cambia la especiación química del fósforo en solución. A un pH superior a 9, las especies dominantes

son los iones HPO_4^{-2} y PO_4^{-3} , estas especies iónicas son precursoras de sólidos de fosfato de calcio como la monetita y la hidroxiapatita respectivamente, estas especies iónicas reaccionan con las especies reactivas de la calcita, promoviendo la precipitación del fósforo presente en la solución, de acuerdo a las ecuaciones 2-10 y 2-11, dichas reacciones se llevan a cabo en la superficie del material, forjando una precipitación heterogénea. (Karageorgiou, Paschalis, & Anastassakis, 2007)(Yun Liu et al., 2012).



Para que el proceso de precipitación se lleve a cabo, debe existir una relación estequiométrica mínima a cumplir, la relación Ca/P reportada es igual a 1.67 (Cheng, 1987), sin embargo un estudio más reciente donde utilizaron calcita como material semilla sugiere que una relación estequiométrica Ca/P de 0.9, es suficiente para recuperar aproximadamente el 96% de fósforo presente en la solución, en 48 horas, mientras que una relación Ca/P de 1.8 se logra una recuperación del 90% de fósforo a las pocas horas de iniciar el proceso, dicho proceso se llevó a cabo en un sistema en lote y una concentración inicial de la solución de 60 mg P/L a pH de 9 (Menglin, Danyang, Jing, Duanmei, & Zhengwen, 2016).

2.4.1 Carbonato de calcio citrato B en la precipitación de fósforo

Como se mencionó en la sección anterior, es necesario que la solución alcance un grado de saturación con un SI (ver ecuación 2-4) de por lo menos 12.53 para una relación Ca/P de 0.9 (cálculos realizados con Visual MINTEQ 3.1) para favorecer la formación de precipitados de fosfato de calcio, sin embargo este valor puede variar en función del pH tal como lo refiere Song Y, Hahn HH, 2002 (ver Figura. 2.12). Los iones calcio pueden ser proporcionados por semillas de CaCO_3 , dado su equilibrio de solubilidad (ver ecuación 2-7).

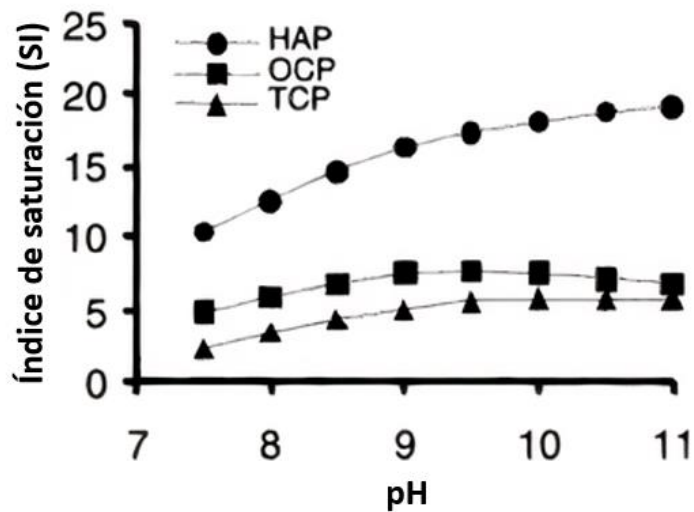


Figura. 2.12 Efecto del pH en el índice de sobresaturación (SI) en la precipitación de fosfatos de calcio, Ca/P 1.67 (Song Y, Hahn HH, 2002).

En condiciones de equilibrio, la concentración de iones calcio generada por la disolución parcial de la calcita es de 147.36 mg/L a un pH de 7, y de 4.68 mg/L a un pH de 9.9, lo cual representa una relación molar de 38.07 Ca/P y de 1.2 Ca/P respectivamente, considerando una concentración de fósforo de 3 mg P/L (concentración de fósforo típica en agua residual municipal tratada). Con la finalidad de generar un material a base de CaCO_3 con la capacidad de lograr su equilibrio de solubilidad rápidamente (Acevedo, 2019), sintetizó carbonato de calcio, mediante precipitación química en soluciones de CaCl_2 / Na_2CO_3 en presencia de aditivos orgánicos (citrato). El análisis morfológico del producto obtenido muestra un incremento del área superficial, estructuras irregulares y un menor tamaño de partícula comparado con el CaCO_3 comercial o formado en ausencia de aditivos orgánicos.

El material sintetizado (CaCO_3 Citrato B) mostró un incremento en la velocidad en la que alcanza el equilibrio de solubilidad. En la Figura. 2.13 se muestra la cinética de disolución de CaCO_3 sintetizado por precipitación química en presencia de aditivos y un CaCO_3 comercial. De manera adicional, en estas pruebas, el pH del agua aumento de 6 a 9. Una mayor capacidad de liberación de iones calcio (Ca^{2+}) al medio, implica tener en el sistema de precipitación condiciones de saturación formadas *in situ* para precipitar fósforo en la superficie de la calcita.

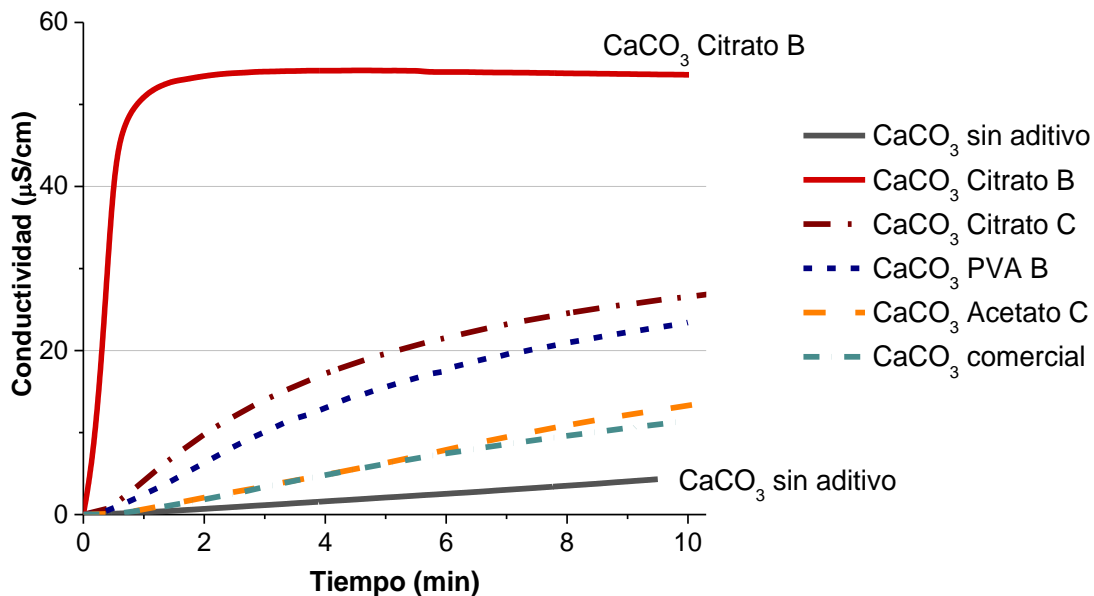


Figura. 2.13 Cinética de disolución de las muestras de CaCO_3 sintetizado por precipitación química en presencia de aditivos, se incluye un CaCO_3 comercial. El pH del agua desionizada fue de 6 e incremento a 9 al final de la prueba (Acevedo, 2019).

El CaCO_3 citrato B fue evaluado como semilla durante la precipitación de fósforo en un sistema de tanque agitado, obteniendo una mejora considerable en la cinética de precipitación, respecto a materiales CaCO_3 comerciales (ver Figura. 2.14). En este sistema el material genera condiciones de saturación dada su disolución parcial, y funciona como material semilla para la formación del precipitado de Ca-PO_4 . Dicho material logro una precipitación de un 65% a los 5 minutos de operación en el sistema y un máximo de 80%. En esta prueba se mantuvieron las siguientes condiciones de operación: $C_0=2.4$ mg P/L, a 195 rpm, pH inicial = 6.3, pH final = 8.7. (Acevedo, 2019). Lo anterior, prueba el concepto de que los materiales de CaCO_3 con una cinética de disolución mayor favorecen la precipitación de fósforo en soluciones diluidas, en un sistema de tanque agitado operado en lote. La evaluación del CaCO_3 en un sistema que puede ser operado con un flujo continuo es de gran interés para visualizar potencial alcance en una aplicación a escala real.

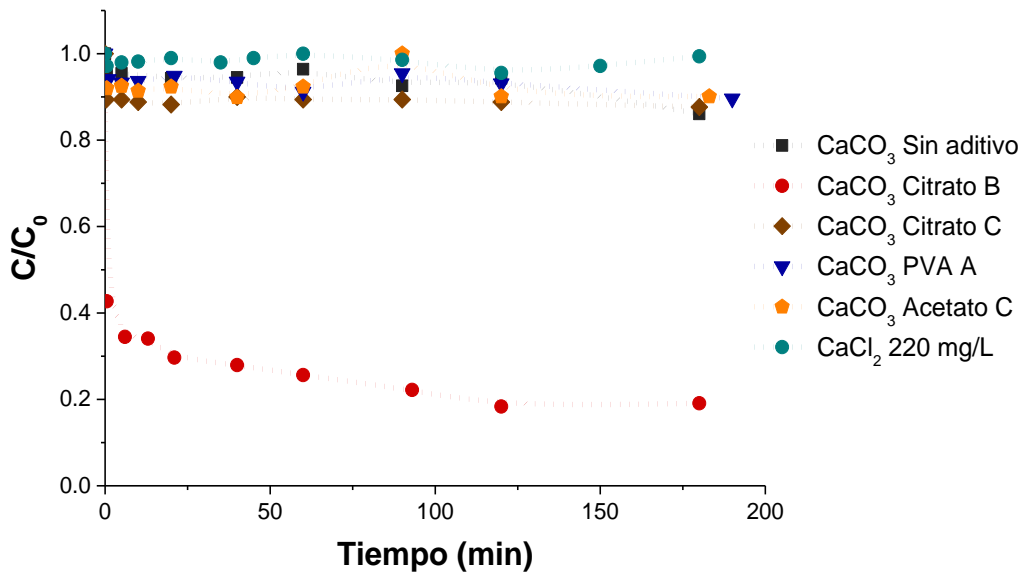


Figura. 2.14 Precipitación de fósforo en un sistema en lote con distintos materiales semilla. (Acevedo, 2019)

2.5 Reactores para la precipitación química de fósforo

En la actualidad se han estudiado diferentes tipos de reactores para la remoción de fósforo y otros iones de interés. El tipo de reactor y la forma de operación repercute en el rendimiento de remoción, porcentaje de recuperación y calidad de los sólidos obtenidos. La recuperación de fósforo está fuertemente influenciada por el pH, la relación molar Ca/P y la intensidad de mezclado, por lo que estos parámetros son importantes en el diseño y operación de un reactor (Peng, Dai, Wu, Peng, & Lu, 2018).

El fósforo generalmente se recupera de la fase acuosa en forma de Ca/P o como estruvita (MAP), utilizando diversos tipos de reactores, como tanque agitado alimentado en continuo (Hutnik et al., 2013; Wilsenach, Schuurbiens, & van Loosdrecht, 2007), o en lote (Joko, 1985; Menglin et al., 2016; Yonghui Song et al., 2006), reactor de lecho fluidizado (FBRs) (Battistoni, Boccadoro, Fatone, & Pavan, 2005; Tarragó, Puig, Rusalleda, Balaguer, & Colprim, 2016) o cristalizador de lecho fluidizado (FBC) (Harris, Wilkie, Cao, & Sirengo, 2008; Priambodo, Tan, Shih, & Huang, 2017; Shimamura, Tanaka, Miura, & Ishikawa, 2003; Tiangco, de Luna, Vilando, & Lu, 2019). En este trabajo de investigación se estudia el

crystalizador de lecho fluidizado (FBC por sus siglas en inglés). Este tipo de sistema también ha sido utilizado en la remoción, flúor (Aldaco, Garea, & Irabien, 2007), dureza del agua (Tiangco et al., 2019), así como la recuperación de diferentes metales pesados.

El reactor FBC consiste en una columna donde se han depositado partículas que actuaran como semilla en el proceso de cristalización, mediante una bomba se hace pasar la solución que contiene los iones fosfato, así como una solución precipitante, el pH es monitoreado durante el proceso ya que este parámetro es determinante en la eficiencia de remoción del fósforo (ver Figura. 2.15).

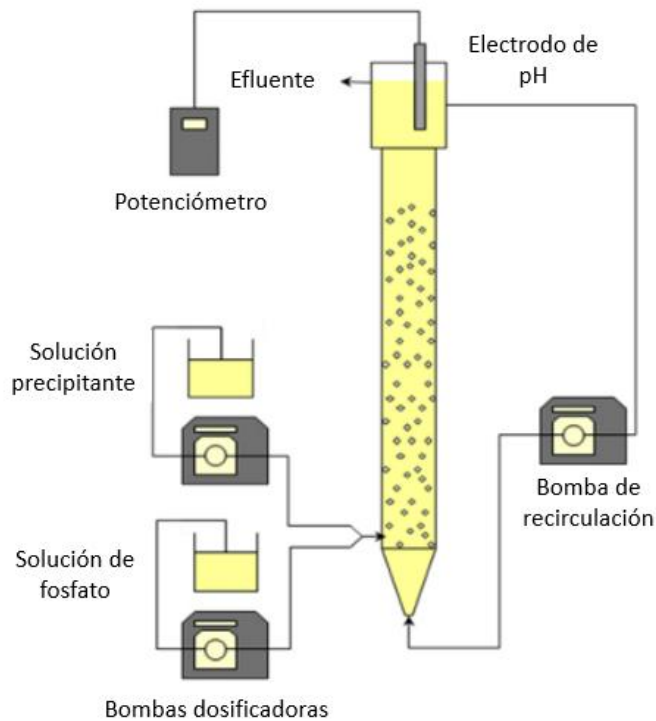


Figura. 2.15 Esquema del sistema de un reactor FBC (Su, Abarca, de Luna, & Lu, 2014).

Asimismo, la velocidad de líquido ascendente es una clave de diseño en los FBC ya que se correlaciona directamente con la intensidad de mezclado y es responsable de la compacidad de los cristales. A mayor intensidad de mezclado el crecimiento de los cristales se ve favorecido debido a las colisiones que se generan entre los cristales existentes y los iones de la solución. Sin embargo, una mezcla más vigorosa propicia más colisiones dando

como resultado cristales más pequeños debido al efecto de rotura que dificulta la agregación de cristales, este fenómeno disminuye la eficiencia de recuperación debido a que los cristales pequeños son difíciles de recuperar, por lo tanto, la velocidad de flujo ascendente es un parámetro de control para el crecimiento de cristales. (Peng et al., 2018). Otro parámetro de operación importante es el tiempo de retención hidráulica (TRH), ya que puede cambiar la hidráulica del reactor, provocando un cambio en el tamaño y la proporción de los cristales (Pastor et al., 2008), sin embargo el tiempo de retención hidráulica (TRH) cambia respecto al tiempo, y para mantenerlo constante se debe modificar periódicamente la carga hidráulica (CH) (Peng et al., 2018).

Para desarrollar una tecnología exitosa para recuperación de P deben considerarse los parámetros de operación descritos anteriormente, y así generar un producto conocido en el mercado, de buena calidad, tener costos de producción que permitan que los productos sean competitivos en el mercado, que sea compatible con los sistemas ya establecidos o que requiera mínimas modificaciones para su acoplamiento, ser amigable con el medio ambiente, además de permitir la recuperación de la inversión de forma segura. (Schipper, 2014)

2.5.1 Operación de un cristalizador de lecho fluidizado

En un reactor de lecho fluidizado, las partículas sólidas son suspendidas por un flujo ascendente, la velocidad del flujo ascendente influye en el régimen de fluidización (ver Figura. 2.16).

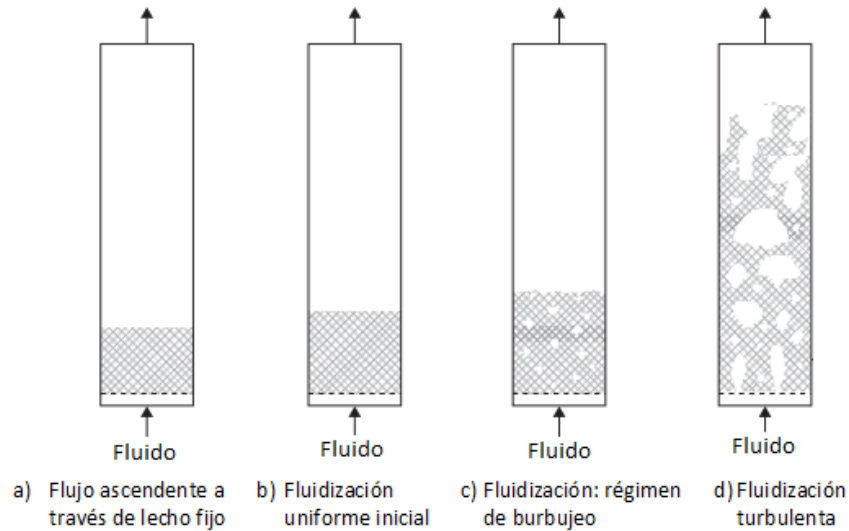


Figura. 2.16 Fluidización de un lecho de partículas.

La fluidización mínima es la velocidad del flujo en la cual las partículas comienzan a suspenderse uniformemente o cuando la diferencia de presión es nula, es decir, se alcanza la transición entre el lecho fijo y el lecho fluidizado, en este punto la fuerza de fricción entre el fluido y las partículas se equilibra (ver Figura. 2.17). Si el flujo se incrementa hasta el punto donde la velocidad superficial es igual a la velocidad terminal de las partículas más pequeñas, estas partículas se eliminan del lecho y son arrastradas con el fluido. Finalmente, a velocidades suficientemente altas, todo el lecho puede ser arrastrado al flujo de fluido y se produce el transporte neumático o hidráulico de las partículas. (Sinnott & Towler, 2020). Por lo tanto, para calcular la velocidad mínima de fluidización es necesario conocer las características de las partículas (forma, tamaño y densidad de la partícula) y del fluido (densidad y viscosidad), así como el valor de la fracción de vacío al comienzo de la fluidización (ϵ_{mf}), sin embargo este parámetro resulta complejo determinarlo con exactitud, por lo que en la práctica, este valor es aproximado al valor de la fracción de vacío en el lecho fijo, ϵ (Barreira Moreno, 2007).

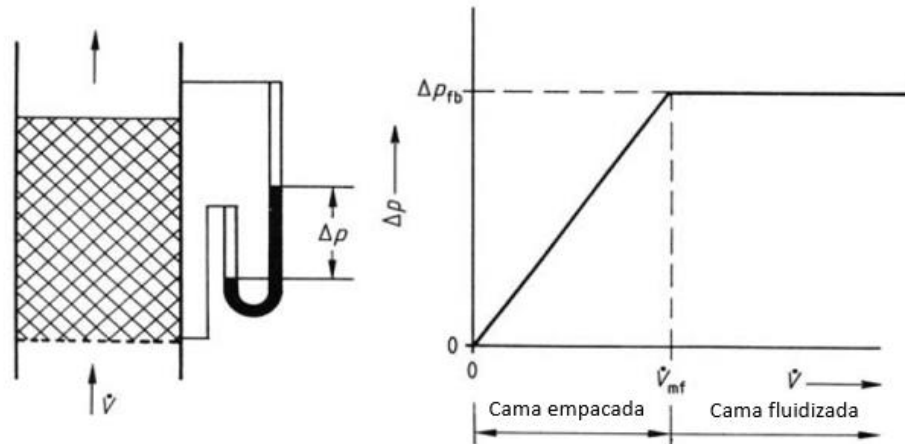


Figura. 2.17 Caída de presión en el flujo a través de lechos empacados y fluidizados. Velocidad mínima de fluidización (V_{mf}), Velocidad de fluidización (V).

Teóricamente, la caída de presión de un fluido que pasa a través de un lecho de sólidos granulares se puede estimar utilizando la ecuación de Ergun, ecuación 2-12 (Ergun, 1952). La ecuación de Ergun se puede escribir en función del número adimensional de Reynolds, que evalúa el movimiento entre el fluido y la partícula en función de la velocidad de éste, y el número adimensional de Arquímedes, que valora la interacción entre fluido y partícula en función de la diferencia de sus densidades. El número de Reynolds al inicio de la fluidización es determinado por la ecuación 2-13, mientras que el número de Arquímedes es evaluado por la ecuación 2-14.

$$2-12 \quad \frac{\Delta P}{L_b} = 150 \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \frac{\mu u}{d_p^2} + 1.75 \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3} \frac{\rho_f u^2}{d_p}$$

Donde:

$\Delta P =$ Caída de presión, $\frac{N}{m^2}$

$L_b =$ Altura del lecho de sólidos, m

$\mu =$ Viscosidad del fluido, $\frac{Ns}{m^2}$

$u =$ Velocidad superficial del fluido, $\frac{m}{s}$

$U_{mf} =$ Velocidad mínima de fluidización, $\frac{m}{s}$

$d_p =$ Diámetro de la partícula, m

$\rho_f =$ Densidad del fluido, $\frac{Kg}{m^3}$

$\Delta P =$ Perdida de carga en el lecho

$\varepsilon =$ Fracción hueca

2-13

$$Re_{mf} = \frac{U_{mf} d_p \rho}{\mu}$$

2-14

$$Ar = \frac{\rho(\rho_p - \rho) g d_p^3}{\mu^2}$$

Debido a que el comienzo de la fluidización está asociado a una pérdida de carga del fluido a lo largo del lecho, se considera que un lecho de partículas de densidad ρ_p , con una altura L en una columna de sección transversal A , siendo ε la fracción de vacío y ρ_g la densidad del fluido, la pérdida de carga puede determinarse de acuerdo a la ecuación 2-15

$$2-15 \quad \Delta P = \frac{(\rho_p - \rho) L A (1 - \varepsilon) g}{A}$$

Sustituyendo las ecuaciones 2-13, 2-14 y 2-15 en la ecuación 2-12, se obtiene la ecuación 2-16, por medio de la cual se determina el valor teórico de la velocidad de fluidización mínima requerida en un sistema.

$$2-16 \quad (1 - \varepsilon_{mf})(\rho_p - \rho)g = 150 \frac{(1 - \varepsilon_{mf})^2}{\varepsilon_{mf}^3} \frac{\mu^2}{\rho d_p^3} \frac{U_{mf} d_p \rho}{\mu} + 1.75 \frac{(1 - \varepsilon_{mf})}{\varepsilon_{mf}^3} \frac{\mu^2}{\rho d_p^3} \frac{U_{mf}^2 d_p^2 \rho^2}{\mu^2}$$

3 Justificación

El fósforo es un recurso esencial para los seres vivos que no puede ser sustituido por otro elemento, sin embargo, la alta demanda ha dado como resultado el desequilibrio en su ciclo normal propiciando daños ambientales. El fósforo está presente en el agua residual tratada concentraciones mínimas, pero en muchos casos causan eutrofización de los cuerpos de agua receptores, por lo cual, el desarrollo de tecnologías que permitan la recuperación de fósforo de estas fuentes antes de su descarga es de interés para evitar daños a los ecosistemas acuáticos y permitir reintegrar el fósforo recuperado a los procesos productivos, y así contribuir a la disminución de la sobreexplotación de la roca fosfórica.

La limitante de las tecnologías actuales de recuperación de fósforo son los altos tiempos de residencia que requieren en el proceso, lo cual dificulta su implementación en un tren de tratamiento convencional. Pero un material recientemente sintetizado (carbonato de calcio poroso), posee características que aceleran la cinética de precipitación, dicho material fue evaluado en un sistema en lote, con una concentración inicial de 2.4 mg P/L, obteniendo una remoción de aproximadamente del 70% en 5 min. Este material es bastante atractivo para el proceso de precipitación de fósforo, por lo cual es indispensable el estudio de un sistema en continuo con este material.

Por lo tanto, en este trabajo de investigación se propone el estudio de los parámetros hidrodinámicos de un reactor de lecho fluidizado, que contiene carbonato de calcio poroso granular como material semilla y liberador de iones calcio para la precipitación de fósforo a bajas concentraciones, obteniendo sólidos de Ca/P estables debido a la baja constante de equilibrio de solubilidad (K_s) que presentan. Para ello se propone evaluar el efecto de las características de las partículas de CaCO_3 sintetizadas, así como las condiciones de operación del reactor en función de relación molar Ca/P y la carga hidráulica. Con estos resultados se podrá evaluar en qué medida las condiciones hidrodinámicas de un reactor de lecho fluidizado favorecen la precipitación de iones fosfato sobre CaCO_3 .

4 Hipótesis

En el reactor de lecho fluidizado el CaCO_3 granular actuará como material semilla y generará condiciones de saturación *in situ* debido a su disolución parcial promoviendo una interacción con el fósforo (P) presente en la solución, favoreciendo así la formación de sólidos de calcio-fosfato e incrementando el tamaño de grano debido a las colisiones generadas en el sistema.

5 Objetivos

5.1 General

Evaluar los parámetros (tamaño de partícula, carga hidráulica, masa inicial de CaCO_3 granular) que influyen en la precipitación química heterogénea de fósforo en un reactor de lecho fluidizado, utilizando carbonato de calcio como material semilla.

5.2 Específicos

- Sintetizar y caracterizar carbonato de calcio (CaCO_3) con distintos grados de reactividad.
- Evaluar el efecto del porcentaje de aglomerante (25%. 10%. 5% y 1%) en la reactividad del CaCO_3 granular y su resistencia mecánica en un sistema de lecho fluidizado.
- Estudiar el efecto de la reactividad de las semillas de carbonato de calcio durante la precipitación de fósforo un reactor de lecho fluidizado.
- Determinar el efecto del tamaño de partícula de semillas de CaCO_3 y las condiciones de operación (masa inicial de CaCO_3 granular y carga hidráulica) de un reactor de lecho fluidizado.
- Determinar las condiciones de saturación del medio en función de la disolución parcial de las semillas de CaCO_3 (liberación de cationes calcio) y la precipitación de fósforo.
- Caracterizar los sólidos de Ca-P obtenidos de la precipitación química heterogénea.

6 Metodología

6.1 Síntesis de CaCO₃ granular

El carbonato de calcio granular se sintetizó en dos pasos: primero se realiza la síntesis del CaCO₃ mediante la precipitación química en presencia de citrato como aditivo; posteriormente el polvo de CaCO₃ se comprime en forma de pellets, utilizando Ca(OH)₂ como aglomerante, el cual posteriormente se consolida mediante un proceso de carbonatación. A continuación, se describe el proceso a detalle.

6.1.1 Precipitación química en solución

De acuerdo con lo reportado por Acevedo (2019) el carbonato de calcio se obtiene por precipitación química al mezclar soluciones acuosas a una concentración de 0.3 M de CaCl₂ y Na₂CO₃ en presencia de un aditivo (citrato dibásico de sodio) para conferirle porosidad al material, en una relación 9:9:1 respectivamente. El procedimiento consiste en adicionar 35 ml de CaCl₂ 0.3 M más 0.3 g de citrato dibásico de sodio, en un vaso de precipitado de 150 ml y colocarlo en agitación vigorosa hasta su completa disolución, posteriormente ajustar el pH ≥ 9 , y a continuación adicionar 35 ml de Na₂CO₃ 0.3 M, y mantenerlo en agitación vigorosa por 10 min. Para ajustar el pH se utilizó HCl 1 M y NaOH 1 M. El precipitado obtenido de la síntesis fue lavado con agua desionizada por cinco ciclos, para retirar el citrato y los iones solubles. Durante cada ciclo la suspensión se mantuvo en agitación orbital durante 15 minutos, para posteriormente centrifugar a 2500 RPM por 3 minutos. Una vez que se aseguró que se había eliminado todos los iones solubles (conductividad del agua de lavado menor a 100 μ S/cm), el material fue secado a 70 °C por 24 horas.

En este trabajo además de reproducir los resultados obtenidos por Acevedo (2019), se exploró el efecto de pH en la síntesis de carbonato de calcio, así como la concentración de las soluciones de CaCl₂ y Na₂CO₃ pasando de 0.3 M a una concentración de 3 M, manteniendo la relación 9:9:1 de CaCl₂, Na₂CO₃ y citrato dibásico de sodio respectivamente. Estos cambios en la síntesis se implementaron para obtener materiales con una reactividad distinta, así como aumentar la cantidad de material que se obtiene en cada síntesis. El procedimiento consistió en adicionar 35 ml de CaCl₂ 3 M más 3 g de citrato dibásico de

sodio, en un vaso de precipitado de 250 ml y colocarlo en agitación vigorosa hasta su completa disolución, posteriormente ajustar el pH de exploración deseado, y a continuación adicionar 35 ml de Na_2CO_3 3 M con un ajuste previo del pH y mantenerlo en agitación vigorosa por 10 min. En la tabla 6.1 se resumen las condiciones en la que se prepararon las muestras. Para ajustar el pH se aplicó HCl 1 M y NaOH 1 M. El precipitado obtenido de la síntesis se lavó con agua desionizada por varios ciclos hasta que el sobrenadante tuviera una conductividad menor o igual a 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$, alternando la adición de agua desionizada y la decantación del agua de lavado una vez centrifugado el sólido (2500 rpm por 3 minutos). Finalmente, el material fue secado a 70 °C por 24 horas.

Tabla 6.1 Exploración del efecto de pH en la síntesis de carbonato de calcio.

	CaCl ₂		Na ₂ CO ₃		Citrato dibásico de sodio
CaCO ₃ 0.3M, pH 9	0.3 M	pH > 9	0.3 M	pH > 11	0.3 g
CaCO ₃ 3M, pH 10.5	3.0 M	pH =10.5	3.0 M	pH =10.5	3.0 g
CaCO ₃ 3M, pH 11.5	3.0 M	pH =11.5	3.0 M	pH =11.5	3.0 g
CaCO ₃ 3M, pH 12.5	3.0 M	pH= 12.5	3.0 M	pH= 12.5	3.0 g

6.1.2 Aglomeración por carbonatación de pellets de CaCO₃ con Ca(OH)₂

Para obtener carbonato de calcio en forma granular, se emplea hidróxido de calcio como aglomerante, de acuerdo al procedimiento desarrollado por Acevedo (2019) y reportado previamente por (Matsuya et al., 2007). De acuerdo con lo reportado, se utiliza una relación 1:1 (en peso) de CaCO₃ y Ca(OH)₂ en polvo, el cual se mezcla de manera homogénea para formar pellets con ayuda de un molde (Figura. 6.1).



Figura. 6.1 Pellets formados por CaCO_3 en polvo y aglomerados con $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Una vez formado el pellet de CaCO_3 y $\text{Ca}(\text{OH})_2$, estos se colocan en una columna a la cual se le hace pasar una corriente de vapor saturada con CO_2 (Figura. 6.2) por un lapso de 12 horas. Durante este tiempo, el CO_2 reacciona con el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de los pellets, convirtiéndose en CaCO_3 de acuerdo a la Figura. 6.3. La transformación consiste en la formación de una capa de hidratación sobre las partículas de la mezcla, 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 interfase, 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. Bajo este procedimiento es posible obtener CaCO_3 de forma granular, con un tamaño de partícula homogéneo y con una resistencia mecánica adecuada para poder ser empleado en un cristalizador de lecho fluidizado.

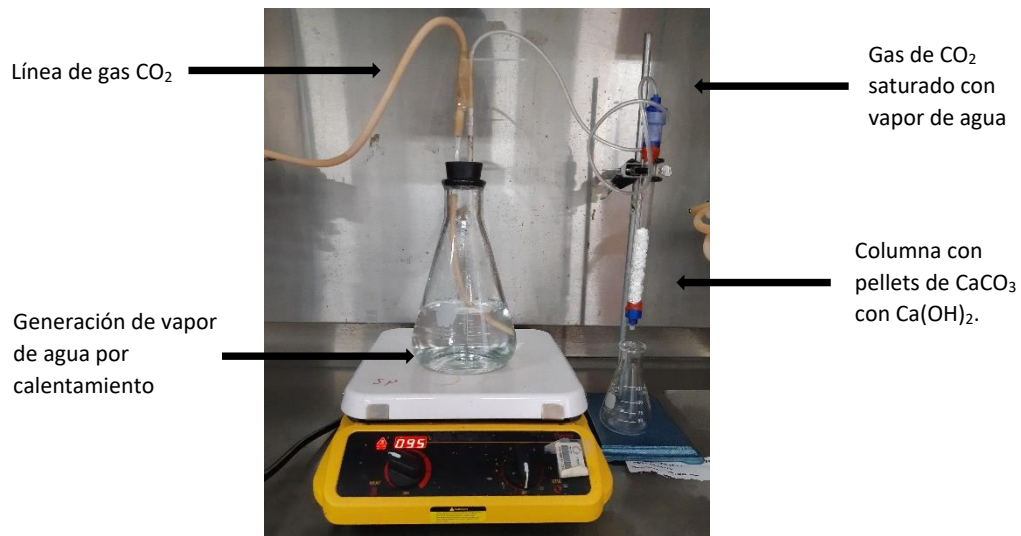


Figura. 6.2 Sistema de tratamiento de pellets de CaCO_3 más Ca(OH)_2 con corriente de CO_2 saturada de vapor de agua

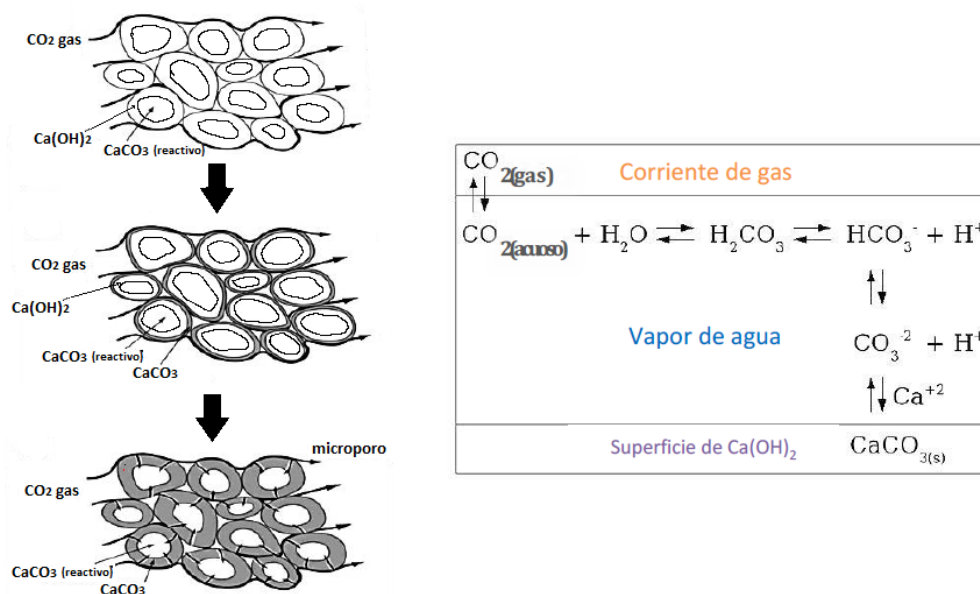


Figura. 6.3 Proceso de aglomeración del CaCO_3 , por carbonatación de Ca(OH)_2 y exposición a CO_2 , formación de capa de calcita en la superficie de las partículas. Modificado (Matsuya et al., 2007).

Con la finalidad de evaluar el efecto del porcentaje de aglomerante en las propiedades de los pellets de CaCO_3 obtenidos, en este estudio se exploran diferentes proporciones de Ca(OH)_2 con respecto al CaCO_3 durante la formación de los pellets. Los porcentajes estudiados son 25%, 10%, 5% y 1%, además del 50% que se había utilizado anteriormente por Acevedo (Acevedo, 2019). Con esto se busca estudiar el efecto que tiene la carbonatación sobre la reactividad del carbonato de calcio y estimar la resistencia mecánica que le confiere para ser aplicado en un cristalizador de lecho fluidizado.

6.2 Caracterización

El material sintetizado se evaluó mediante las siguientes técnicas de análisis para conocer pureza (eliminación de iones y aditivos) y solubilidad.

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 del material (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 atmósfera inerte (N_2), a una velocidad de calentamiento de $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, desde temperatura ambiente hasta $800\text{ }^\circ\text{C}$.

6.2.2 Cinética de disolución del CaCO_3 como prueba de reactividad

La cinética de disolución es una prueba por medio de la cual se evalúa la capacidad de liberación de iones calcio del CaCO_3 sintetizado en un sistema de tanque agitado. Esta velocidad de disolución es considerada como la reactividad en el contexto de la presente investigación, ya que se considera un factor importante para incrementar la saturación de la solución en el proceso de precipitación. Esta prueba también fue implementada como parámetro para verificar si el procedimiento de síntesis fue realizado correctamente, al comparar las cinéticas de disolución obtenidas en esta investigación, con las obtenidas

previamente (Acevedo, 2019). En esta prueba se evalúa el aumento de la conductividad de la solución, ya que es una medida indirecta de la concentración de Ca^{2+} , de acuerdo con lo reportado por Zaihua & Wolfgang (1997). En la Figura. 6.4 se muestra el sistema utilizado para la prueba mencionada. El procedimiento experimental 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 precipitados con 250 mL de agua desionizada (17 Ω), y se adicionaron 190 mL de agua desionizada, 10 mg del material CaCO_3 , en agitación aprox. 195 rpm. Se programó el registro de datos de la conductividad cada 10 segundos y se midió el cambio durante 10 minutos, marcando el tiempo 0 con la adición del material.

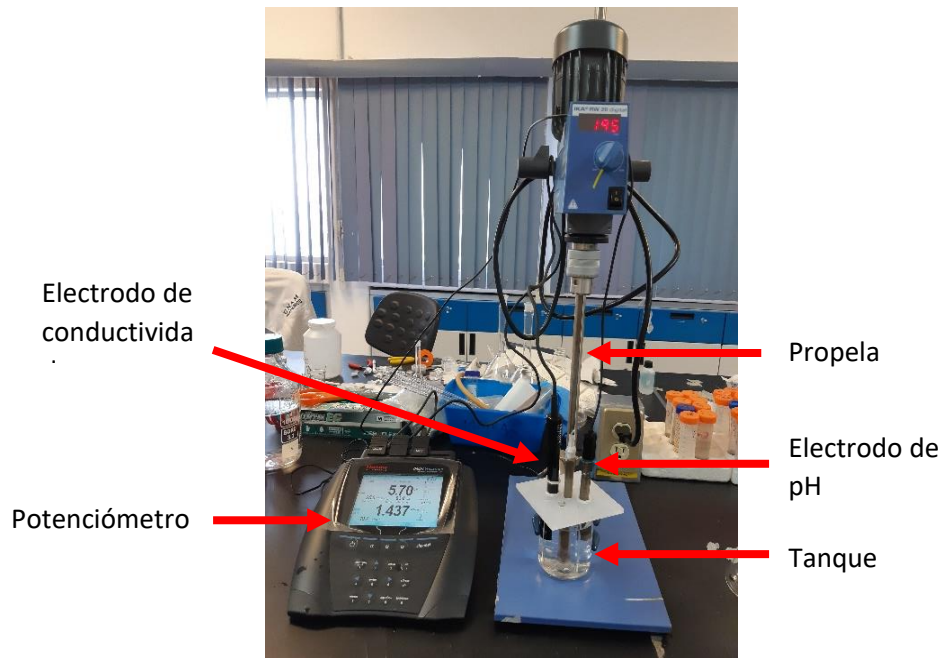


Figura. 6.4 Sistema de medición de la cinética de disolución del CaCO_3 .

6.2.3 Reactividad de CaCO_3 granular evaluada en cristalizador de lecho fluidizado

Se evaluó el efecto del tamaño de partícula y la velocidad del fluido (agua) en la disolución de carbonato de calcio en un sistema de lecho fluidizado, con la finalidad de determinar si en este nuevo sistema era posible lograr un grado de saturación similar al generado en las pruebas de tanque agitado. Este proceso es fundamental para evaluar el IAP (Producto de

actividad iónica) y la saturación del sistema en función de los iones calcio y fosfatos, es decir conocer si el sistema es termodinámicamente favorable para la remoción de fósforo. Esta evaluación se realizó colocando 1 g del CaCO₃ granular con un tamaño de partícula específico (ver Tabla 6.2) en una columna (diámetro = 1.2 cm, volumen de 27 ml). Posteriormente para fluidizar el sistema, se hizo fluir agua desionizada a pH 7. La carga hidráulica (volumen de agua a tratar por metro cuadrado de superficie y por unidad de tiempo, m³/m² min) se varió, cambiando la velocidad de alimentación del agua a la columna. Muestras de agua fueron colectadas a la salida de la columna para determinar la concentración de calcio (método descrito en la sección 6.4).

Tabla 6.2 Datos de tamaño de partícula promedio obtenidos por cribado.

No. de malla	Abertura (μm)	Tamaño medio, D _m (μm)
18 x 35	1000 x 500	
35 x 60	500 x 250	375
60 x 100	250 x 149	199.5
100 x 170	149 x 90	119.5
170 x 200	90 x 74	82
200 x 325	74 x 44	59

6.3 Cuantificación de fósforo en agua

La determinación de la concentración de fósforo se realizó de acuerdo con el 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 NaH₂PO₄.H₂O. Para la determinación se colocaron 2.5 mL de muestra en tubos de vidrio y se añadió 0.4 mL del reactivo colorimétrico (ver sección 6.3.1). 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.

6.3.1 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 6.3 para un volumen determinado del reactivo colorimétrico (o reactivo 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 6.3 Composición de reactivo colorimétrico para la cuantificación de fósforo.

Reactivos	Cantidad de reactivo, g o mL	Volumen de aforo, mL	Volumen de cada reactivo, para preparar 10 mL de reactivo combinado
Ácido sulfúrico, 5N	14 mL de H ₂ SO ₄ concentrado	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

6.4 Determinación de calcio

La concentración de calcio se cuantificó 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.

6.5 Remoción de fósforo en reactor de lecho fluidizado

Una vez evaluado la cinética de liberación de calcio y determinado el porcentaje de expansión inicial del lecho en función de la carga hidráulica, se procedió a evaluar la capacidad de remoción de fósforo en un sistema de lecho fluidizado. Se preparó una solución de 3 mg P/L, a partir de la solución patrón, posteriormente el pH fue ajustado a pH 7. En la columna se colocó CaCO₃ granular y con ayuda de una bomba peristáltica la solución previamente preparada se hizo pasar a través de la columna generando un lecho expandido (ver Figura. 6.5), esta prueba se realizó utilizando diferentes cargas hidráulicas, tamaño de partícula y masa inicial de CaCO₃ granular.

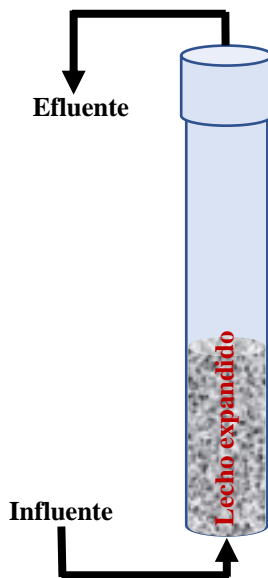


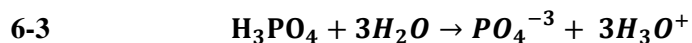
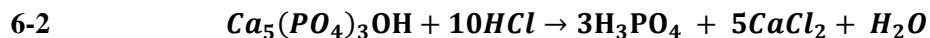
Figura. 6.5 Sistema de remoción de fósforo en columna de lecho fluidizado.

El efluente fue recolectado en volúmenes de aproximadamente 10 ml para su posterior medición de concentración de fósforo y iones calcio de acuerdo los métodos descritos en las secciones 6.3 y 6.4, respectivamente.

6.6 Caracterización de sólidos de Ca-P

Con la finalidad de corroborar que es posible precipitar fósforo en un sistema de lecho fluidizado asistido por semillas, se preparó una solución a 100 mg P/L, posteriormente el pH fue ajustado a 7. En la columna se colocó CaCO_3 granular y con ayuda de una bomba peristáltica la solución previamente preparada se hizo pasar a través de la columna generando un lecho expandido (ver Figura. 6.5). El sistema fue alimentado con 0.5 L de solución a una carga hidráulica de $0.044 \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ min}$, esta solución se recirculó en su totalidad durante 24 horas. Una vez finalizado el proceso, el sólido fue recuperado de la columna y secado a $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

Se espera que el sólido remanente después de las pruebas de remoción de fósforo, este compuesto de CaCO_3 y un sólido de fosfato de calcio, posiblemente hidroxiapatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$). Debido a que el carbonato de calcio y la hidroxiapatita son sólidos parcialmente solubles en agua, sin embargo, reaccionan fácilmente con el ácido clorhídrico, el carbonato de calcio genera una sal con alta solubilidad en agua (CaCl_2) y dióxido de carbono (ecuación 6-1), mientras que la hidroxiapatita genera CaCl_2 y ácido fosfórico (ecuación 6-2), el cual es soluble en agua, y genera iones fosfato (ecuación 6-3). Por lo tanto, se procedió a realizar a una digestión ácida del sólido recuperado. La digestión ácida consistió en colocar 50 mg de muestra en un vial, se añadió 2 ml de ácido clorhídrico concentrado y se agitó de forma manual 2 min aproximadamente o hasta su completa disolución. Una vez solubilizado se aforó a 100 ml con agua desionizada. Posteriormente se llevó a cabo la medición de fósforo por el método colorimétrico (sección 6.3.1) y la determinación de calcio por espectrometría de absorción atómica con emisor de flama (sección 6.4).



7 Resultados y discusión

7.1 Síntesis y caracterización de materiales

7.1.1 Efecto de concentración y pH durante la síntesis de CaCO₃

Se realizó la síntesis por precipitación química del carbonato de calcio de acuerdo con la metodología reportada por Acevedo 2019 (descrita en la sección 6.1.1), y se verificó el rendimiento de la reacción. En la tabla 7.1 se muestra el rendimiento estequiométrico que se debe de obtener dadas las concentraciones de las soluciones utilizadas. De acuerdo con los cálculos, de manera teórica se debe de obtener 1.05 g de CaCO₃ por cada síntesis. En la práctica, se obtuvo un total de 0.965 g de CaCO₃, para un rendimiento de 91.9%. La diferencia en peso se atribuye a la pérdida de material durante los ciclos de lavado.

Tabla 7.1 Análisis estequiométrico de la síntesis de CaCO₃ 0.3M, pH 9

	$CaCl_2$	$+ Na_2CO_3$	$\xrightarrow{\text{Citrato}}$	$CaCO_3$	$+ 2NaCl$
Concentración de la solución (m)	0.3	0.3			
Volumen por lote (ml)	35	35			
Masa por lote (g)	1.17	1.11	0.3	1.05	1.23

Bajo las condiciones anteriores, la cantidad CaCO₃ obtenido por lote es menor que el valor teórico calculado, y la masa obtenida es limitada para las pruebas en el reactor de lecho fluidizado que se realizaron posteriormente, por consiguiente, se tiene como objetivo incrementar la masa obtenida en cada lote, por lo cual se exploraron otras condiciones de síntesis. En este sentido, se aumentó la concentración de las soluciones de síntesis de 0.3 M a 3 M. Además, se exploró el efecto del pH de síntesis (10.5, 11.5 y 12.5). Bajo estas condiciones, la masa teórica a obtenerse de CaCO₃ es de 10.5 g. Sin embargo, el rendimiento en la síntesis del material oscilo entre el 70 y 80% (ver Tabla 7.2), esta pérdida de peso superior a lo reportado por Acevedo 2019, se atribuye a que el número de ciclos de lavados fue superior a los requeridos para el material sintetizado a 0.3 M.

Tabla 7.2 Condiciones de síntesis y rendimientos obtenidos de los materiales.

	CaCO ₃ 3M, pH 10.5	CaCO ₃ 3M, pH 11.5	CaCO ₃ 3M, pH 12.5
CaCl ₂	3.0 M	3.0 M	3.0 M
	pH =10.5	pH =11.5	pH= 12.5
Na ₂ CO ₃	3.0 M	3.0 M	3.0 M
	pH =10.5	pH =11.5	pH= 12.5
Citrato dibásico de sodio	3.0 g	3.0 g	3.0 g
% Rendimiento	76.2%	79.8%	70.6%

Con la finalidad de identificar el grado de pureza de los materiales sintetizados y validar que los aditivos y contraiones utilizados en la síntesis fueron removidos en su totalidad en los ciclos de lavado, los materiales sintetizados en diferentes condiciones fueron caracterizados mediante termogravimetría (TGA). Esta técnica se basa en la descomposición térmica de CaCO₃ a CaO (Tabla 7.3).

Tabla 7.3 Análisis estequiométrico de la descomposición del CaCO₃ a CaO

Reacción	CaCO _{3(s)}	↔	CaO _(s)	+	CO _{2(g)}
Peso molecular (g/mol)	100.1		56.1		44.0
% en peso	100		56.05		43.95

En la Figura. 7.1 se muestra el análisis termogravimétrico de los CaCO₃ sintetizados y una muestra de CaCO₃ comercial como referencia. El termograma de los materiales sintetizados presenta dos pérdidas de peso. La primer pérdida se presenta entre los 50 y 250 °C y es debida a la evaporación de agua, esta es una característica de los materiales amorfos que retienen agua en su estructura (Al Omari, Rashid, Qinna, Jaber, & Badwan, 2016). La segunda pérdida se observa por arriba de los 500 °C la cual es atribuida a la descomposición de CaCO₃ amorfo (Faatz, Gröhn, & Wegner, 2004). La diferencia de temperatura a la cual inicia la descomposición del CaCO₃ es debida a la diferencia morfológica que presentan los materiales (Guo et al., 2011). Mientras que el termograma del CaCO₃ comercial solo presenta una pérdida de peso por arriba de los 600 °C atribuido a la descomposición del CaCO₃ en

CO₂ y CaO. La temperatura de descomposición del CaCO₃ se ha reportado dentro del intervalo de temperatura de 500 a 820 °C (Kim & Olek, 2012) (Al Omari et al., 2016).

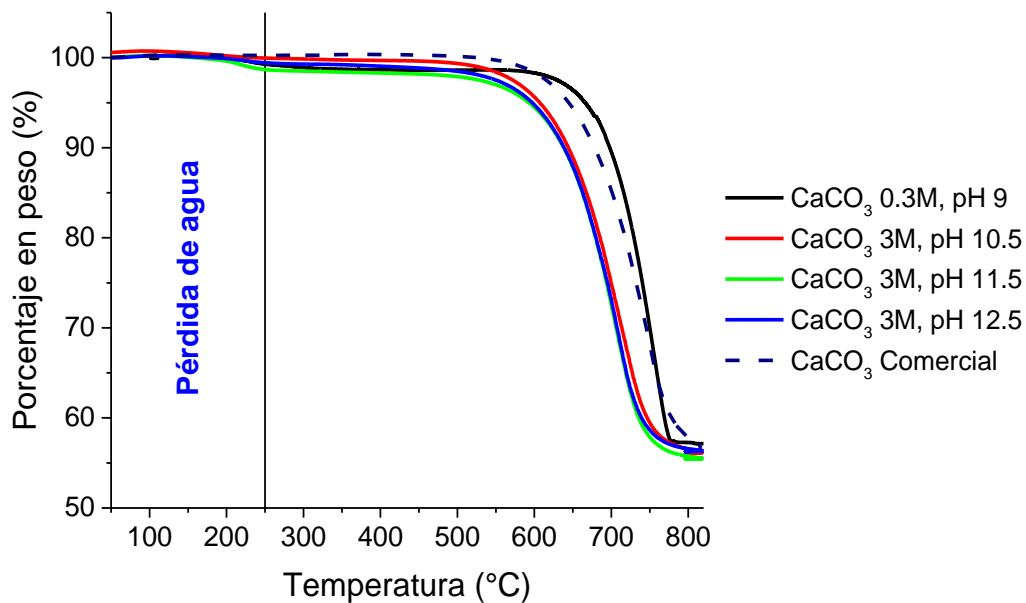


Figura. 7.1 Análisis termogravimétrico de CaCO₃ sintetizado a diferentes pH y CaCO₃ comercial como referencia.

El termograma muestra que la pérdida de peso de los materiales oscila alrededor del 44% (ver Tabla 7.4) debida a la formación y liberación de CO₂ al medio, comparando estos resultados con el cálculo teórico de 43.95%, se considera que los productos obtenidos son de alta pureza. Para determinar los porcentajes de pérdida de peso de los materiales no se consideraron los datos obtenidos a una temperatura menor a los 250° C ya que estos valores corresponden a la pérdida de agua que está presente en los materiales.

Tabla 7.4 Porcentajes de pérdida de peso de los materiales

Materiales	CaCO ₃ comercial	CaCO ₃ 0.3M, pH 9	CaCO ₃ 3M, pH 10.5	CaCO ₃ 3M, pH 11.5	CaCO ₃ 3M, pH 12.5
% de pérdida de peso	43.5	42.5	43.8	43.7	43.3

Con estos resultados se demostró que los materiales sintetizados son materiales libres de contraiones y aditivo utilizado durante la síntesis, por lo tanto, en el proceso de precipitación de fósforo solo intervendrá el CaCO_3 y no el aditivo, ni los contraiones.

7.1.2 Síntesis de CaCO_3 con distinta reactividad

Los materiales sintetizados (ver Tabla 7.2) fueron sometidos a pruebas de disolución para evaluar la capacidad de liberación de iones calcio al medio. Esta prueba es de suma importancia ya que en nuestra hipótesis de cómo funciona el material semilla supone que, dada su disolución parcial, debe generar condiciones de saturación *in situ*, que promuevan la precipitación de fósforo a baja concentración. La prueba de disolución se basa en la medición de la conductividad en soluciones a muy baja concentración, dicha medición es proporcional a la liberación de iones calcio, es decir esta prueba es una medición indirecta de los iones calcio que son liberados al medio (Baumann, Buhmann, Dreybrodt, & Schulz, 1985).

En la Figura. 7.2 se muestra la cinética de disolución por conductividad de los materiales de CaCO_3 sintetizado por precipitación química a una concentración de reactivos 0.3 M y 3 M (descrita en la sección 6.1.1), así como la de un CaCO_3 comercial. De manera adicional, en estas pruebas, el pH del agua aumento de 6 a 9. Los resultados muestran que las condiciones de síntesis de los materiales tienen un efecto en su reactividad. Los materiales sintetizados a una mayor concentración de las soluciones (3 M) tienen una menor cinética de solubilidad que el material sintetizado a menor concentración de reactivos (0.3 M). Con respecto al efecto del pH de síntesis, se observa que, a mayor pH de síntesis, los CaCO_3 obtenidos, presentan una mayor cinética de disolución.

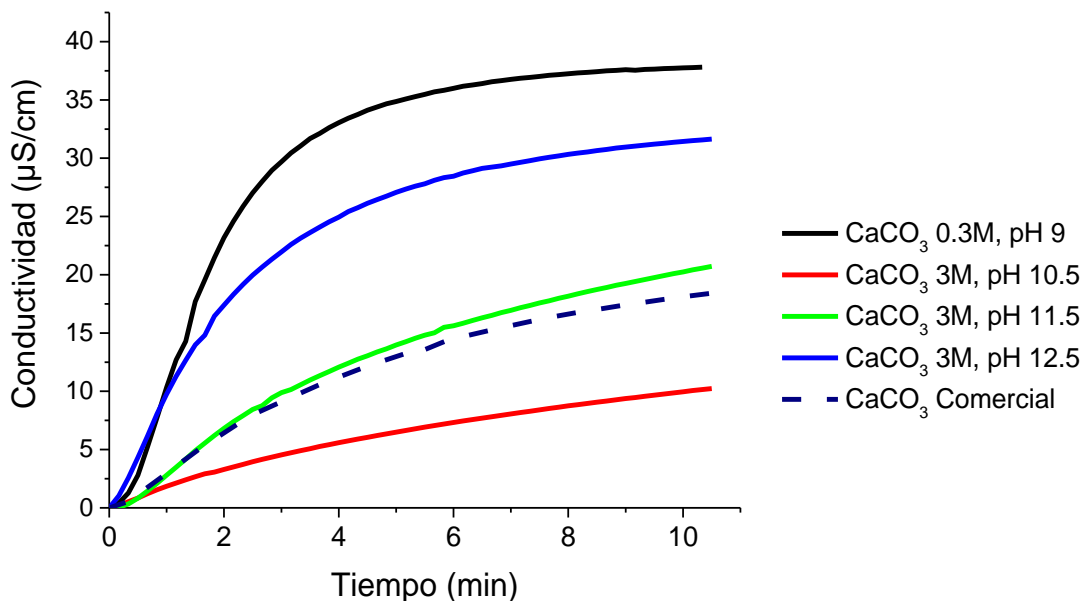


Figura. 7.2 Cinética de disolución de las muestras de CaCO_3 comercial y CaCO_3 sintetizado por precipitación química en presencia de citrato como aditivo. Los materiales fueron evaluados en polvo en un sistema en lote, empleando 10 mg del material en 190 ml de agua desionizada a pH inicial de 6 e incremento a $\text{pH} \approx 9$ al final de la prueba .

Sin embargo, cabe mencionar, que el material sintetizado a un pH de 10.5 muestra una cinética de disolución menor a la del CaCO_3 comercial. Esto lo evaluamos al comparar las pendientes iniciales del proceso de disolución de los materiales (ver Tabla 7.5). Estas diferencias de velocidad de liberación de iones calcio es atribuida a la diferencia morfológica, tamaño de partícula y/o estructura cristalina que presentan los materiales sintetizados. Chakrabarty & Mahapatra, 1999 reportaron que a una concentración de reactivos de 0.5 M se obtiene calcita y aragonita con morfolología romboédrica / tipo aguja, y a una concentración de 3 M se obtiene únicamente calcita con morfolología romboédrica. Por su parte Tsuzuki & McCormick, 2000 y Al Omari y colaboradores, 2016 reportaron que la síntesis de materiales por precipitación química se ve influenciada por el pH, la concentración de soluciones, temperatura y velocidad de agitación.

Tabla 7.5 Pendientes iniciales del proceso de disolución de los materiales. Calculadas por regresión lineal a los 2 min.

Materiales	CaCO ₃ comercial	CaCO ₃ 0.3 M, pH 9	CaCO ₃ 3 M, pH 10.5	CaCO ₃ 3 M, pH 11.5	CaCO ₃ 3 M, pH 12.5
Pendiente inicial μs/cm min	3.4	12.6	1.7	3.6	9.0

La liberación de iones calcio al medio es de suma importancia para generar condiciones de saturación *in situ* que promuevan la precipitación de fósforo a baja concentración. Un material con baja cinética de liberación de calcio posiblemente no logre generar condiciones de saturación en un proceso en continuo. Por lo tanto, se decide descartar al material sintetizado a un pH de 10.5 y concentración de reactivos de 3 M (CaCO₃ 3 M, pH 10.5), ya que su reactividad es inferior al CaCO₃ comercial. El alto grado de saturación durante la precipitación de fósforo, ha sido evaluada anteriormente. De acuerdo a lo que reporta Song et al., 2006 es necesario una concentración de calcio aproximadamente de 100 mg/L (adicionado como CaCl₂) para precipitar fósforo a una concentración de 10 mg PO₄⁻³/L incluso utilizando calcita como material semilla. Por otra parte Cheng, 1987 reporta que debe existir una relación Ca/P de 1.67 para favorecer la precipitación química de fósforo como hidroxiapatita.

7.1.3 Efecto del porcentaje de aglomerante en la reactividad del CaCO₃ granular

Los materiales obtenidos por precipitación química son polvos finos, los cuales es necesario aglomerar para formar materiales granulares que pueden ser empleados en un cristizador de lecho fluidizado. La formación de pellets de CaCO₃ se realizó por la técnica de carbonatación de Ca(OH)₂, descrita en la sección 6.1.2. Una vez obtenidos los pellets de CaCO₃, éstos fueron molidos y cribados para obtener materiales con un tamaño específico (ver Tabla 6.2). La cantidad de aglomerante utilizado puede influir en las características finales del material, por lo que se exploró el efecto del porcentaje de aglomerante utilizado. Para estas pruebas se utilizó solamente el CaCO₃ sintetizado a un pH de 11.5 y una

concentración de 3 M (CaCO_3 3M, pH 11.5). Se considera que el efecto del aglomerante en el resto de los materiales será equivalente.

En la Figura. 7.3 se muestran los resultados de la cinética de disolución de los materiales obtenidos con distinto porcentaje de aglomerante. Para esta prueba se empleó material con número de malla de 200 x 325. La liberación de iones calcio al medio se ve disminuida al incrementar el porcentaje de aglomerante, lo cual se evaluó al comparar las pendientes iniciales del proceso de disolución de los materiales con distinto porcentaje de aglomerante (ver Tabla 7.6). En estas pruebas, el pH del agua desionizada aumento de 6 a 9 aproximadamente. Para explicar este efecto, vale la pena recordar el mecanismo de aglomeración utilizado para formar el CaCO_3 granular. Como se mencionó en la sección de metodología, el aglomerante utilizado es $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Durante el proceso de carbonatación, el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ que forma parte del pellet, se transforma en CaCO_3 , creando una red cristalina que evita que el pellet de CaCO_3 se desintegre. De acuerdo a lo reportado por Acevedo (2019), el CaCO_3 formado de esta manera, tiene una cinética de disolución menor a la del CaCO_3 comercial y una morfología diferente a la que caracteriza a los materiales sintetizados en presencia de citrato en solución. De esta manera, si bien los pellets después de la carbonatación están compuestos únicamente por CaCO_3 , los aglomerados formados con una mayor cantidad de aglomerante tienen una menor cantidad del CaCO_3 poroso. Otra referencia de la pérdida de reactividad al incrementar la proporción de porcentaje de aglomeración son las propiedades texturales. Acevedo 2019, reporta que área específica (medida por fisisorción de nitrógeno) del material obtenido con una concentración de reactivos igual a 0.3 M es de $21.2 \text{ m}^2/\text{g}$, mientras que después de su aglomeración (50% de aglomerante) disminuye hasta los $7.1 \text{ m}^2/\text{g}$. Por lo que se determina que el porcentaje de aglomerante es inversamente proporcional al área específica, la cual influye en la velocidad de solubilidad de los materiales.

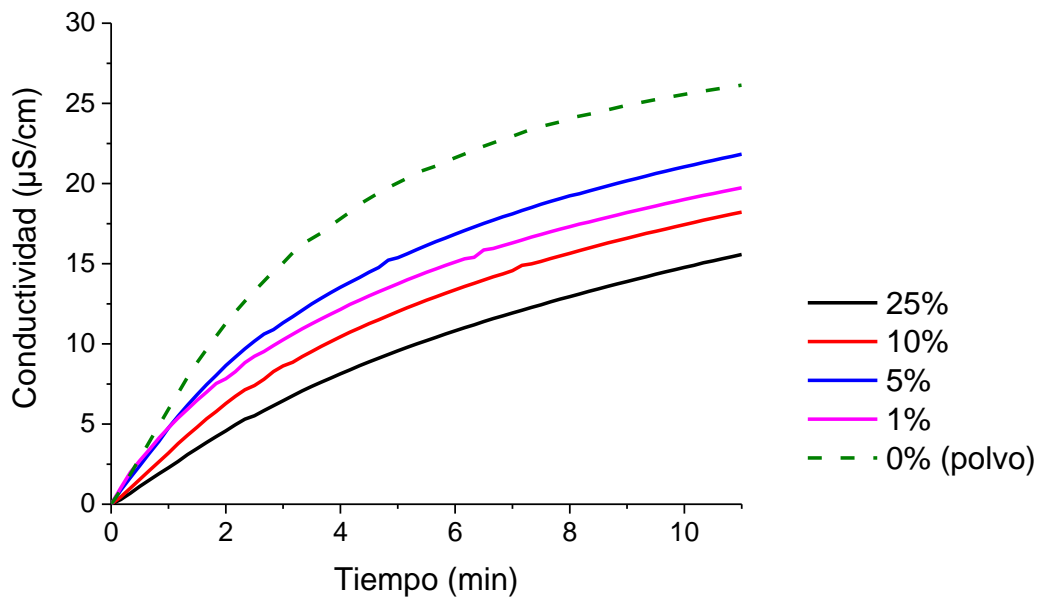


Figura. 7.3 Cinética de disolución de las muestras de CaCO_3 3 M, pH 11.5 granular con diferente porcentaje de aglomerante (Ca(OH)_2). El porcentaje indicado corresponde al aglomerante utilizado durante la conformación del pellet. Los materiales fueron evaluados en un sistema en lote, empleando 10 mg del material en 190 ml de agua desionizada a pH inicial de 6 e incremento a pH \approx 9 al final de la prueba.

Tabla 7.6 Pendientes iniciales del proceso de disolución de los materiales. Calculadas por regresión lineal a los 2 min.

% De aglomerante en los materiales	25%	10%	5%	1%	0%
Pendiente inicial μs/cm min	2.3	3.1	4.3	3.8	5.7

Los materiales aglomerados fueron evaluados en el sistema de lecho fluidizado descrito anteriormente (sección 6.2.3) con la finalidad de determinar si el porcentaje de aglomerante utilizado era suficiente para que los pellets no se desintegraran. Esto también nos permite verificar el porcentaje mínimo de aglomerante que permite que las partículas se mantengan integra en el proceso. En la Figura. 7.4 se muestran imágenes representativas de estas pruebas, donde el inciso a) muestra el comportamiento del material en polvo en la

columna del lecho fluidizado, y en los incisos posteriores, se muestran los materiales con diferente porcentaje de aglomerante. De acuerdo con la imagen de la Figura. 7.4 a), se puede apreciar que el material ocupa toda la columna, lo que ocasiona que el material salga de la misma. En la Figura. 7.4 b) se observa un comportamiento similar, además de que el material comenzó a desintegrarse, por lo que el aglomerante al 1% queda descartado para este proceso. El resto de los materiales granulares no muestran una disgregación visual del aglomerado, por lo que el porcentaje de aglomerante superior a 5% es suficiente para mantener las propiedades del material durante su uso en un lecho fluidizado.

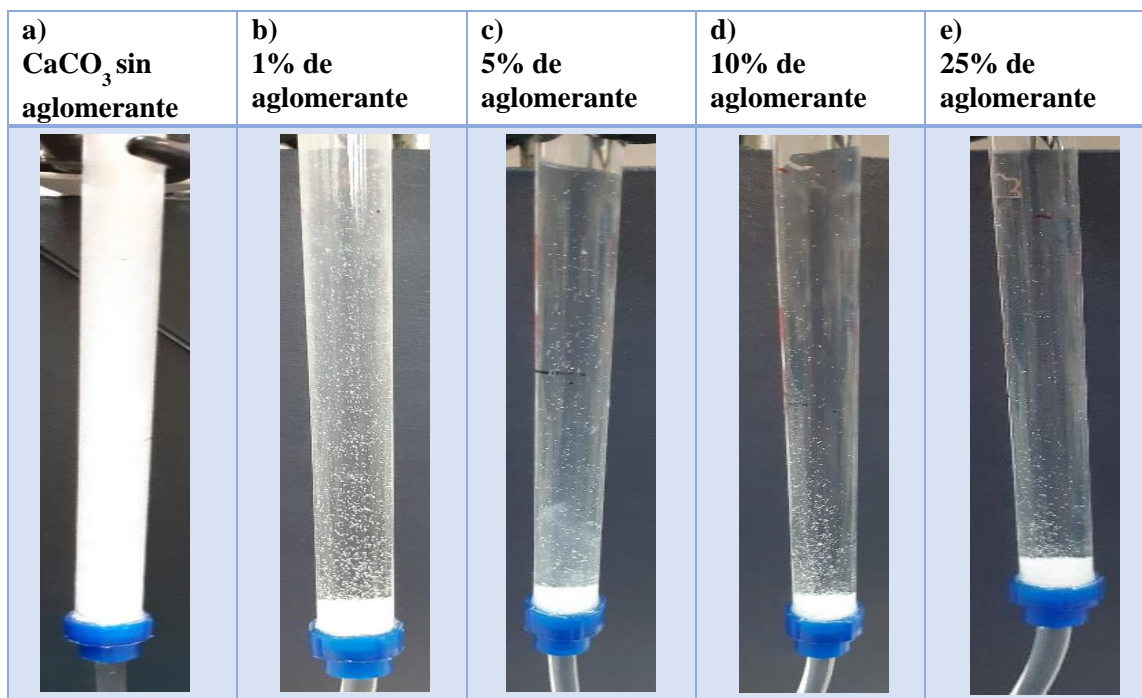


Figura. 7.4 Prueba visual del efecto de aglomerante en la granulación de CaCO₃ 3 M, pH 11.5 en lecho fluidizado. Material con número de malla de 35 x 60 y material en polvo.

De manera adicional, se evaluó la disminución del tamaño de partícula después de operar el lecho fluidizado durante 30 min. En la Figura. 7.5 se muestra el porcentaje de material perdido durante el cribado debido a la reducción de tamaño de partícula. Durante la prueba, cerca del 50% del material con 1% de aglomerante salió de la columna. Sin embargo, para materiales con un porcentaje de aglomerante mayor, la pérdida de material fue significativamente menor (entre 8 y 11%). Tomando en cuenta los resultados de la cinética

de disolución y la capacidad de las partículas para mantenerse íntegras en el lecho fluidizado, se elige utilizar un 10% de aglomerante para los estudios subsecuentes. Esto debido a que mostró una resistencia mecánica suficiente para ser utilizado en un sistema de lecho fluidizado, y una cinética de dilución mayor que el material granular con un 25% de aglomerante.

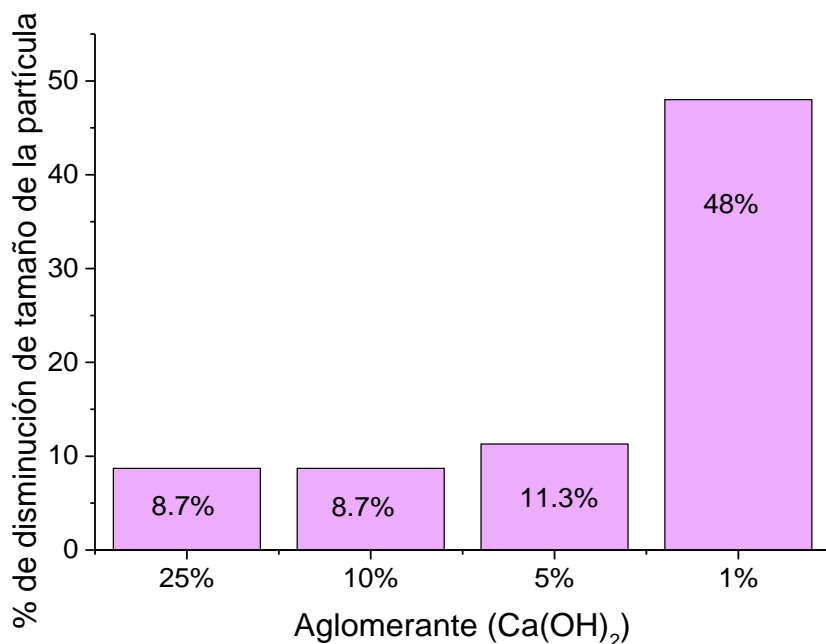


Figura. 7.5 Disminución del tamaño de partícula después del proceso de fluidización de materiales aglomerados de CaCO₃ 3 M, pH 11.5 (material con número de malla de 35 x 60). El porcentaje de disminución de tamaño de partícula es la cantidad de material que pasa el tamiz con abertura de 250 µm.

7.1.4 Efecto del tamaño de partícula en la reactividad del CaCO₃ aglomerado

Una vez determinado el porcentaje mínimo de aglomerante que le confiere resistencia mecánica suficiente para evitar la disgregación de las partículas en el lecho fluidizado, se procedió a aglomerar el material sintetizado utilizando reactivos a una concentración 3 M con mayor cinética de disolución (CaCO₃ 3M, pH 12.5) utilizando un porcentaje de aglomerante igual a 10% (sección 6.1.2). Posteriormente fue triturado y cribado para obtener un tamaño de partícula determinado (ver Tabla 6.2). Los distintos tamaños de partícula obtenidos en el cribado fueron sometidos a pruebas de disolución para evaluar el efecto del tamaño de partícula en la liberación de iones calcio en el material aglomerado, en un sistema

de tanque agitado. En la Figura. 7.6 se muestra la cinética de disolución evaluada mediante electrodo de conductividad, se observa que la cinética de disolución es inversamente proporcional al tamaño de partícula. Este efecto se puede atribuir a que las partículas más pequeñas tienen un área superficial específica mayor que las partículas más grandes. El proceso de disolución es un fenómeno superficial, en el cual si se aumenta la superficie en contacto con la solución, se aumenta la velocidad del proceso (Junjie, 2012).

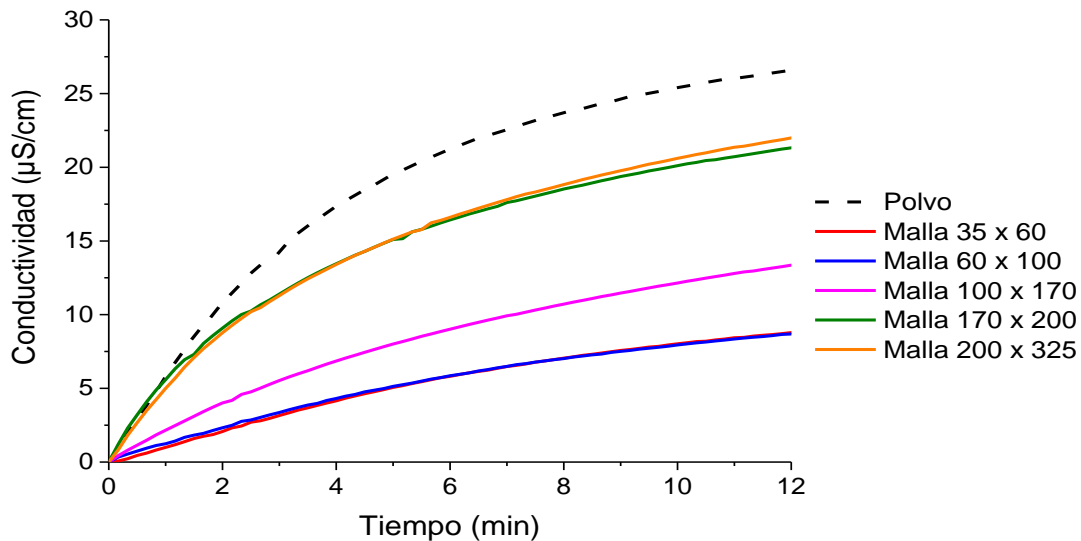


Figura. 7.6 Cinética de disolución de las muestras de CaCO_3 3 M, pH 12.5 granular, con material con diferente número de malla. En todos los materiales se utilizó un 10% de aglomerante. Las pruebas se desarrollaron en un sistema en lote, empleando 10 mg del material en 190 ml de agua desionizada a pH inicial de 6 e incremento a $\text{pH} \approx 9$ al final de la prueba

7.2 Cinética de liberación de calcio en sistema de lecho fluidizado

Se evaluó el efecto de la carga hidráulica y el tamaño de partícula en la liberación de iones calcio (por disolución de CaCO_3) en una columna de lecho fluidizado. Esto para verificar el grado de saturación que se puede lograr con cada material. Se evaluaron materiales con número de malla de 35 x 60, 60 x 100, 100 x 170 y 170 x 200, utilizando 10% de aglomerante y el CaCO_3 en polvo obtenido a una concentración de reactivos 3 M y un pH de 12.5 (CaCO_3 3M, pH 12.5). Este material es el que presentó una mayor cinética de disolución (sintetizados a 3 M) en pruebas de reactividad en lote (ver sección 7.1.2).

En la Figura. 7.7 se muestra el cambio del porcentaje de expansión del lecho empacado en función de distintas cargas hidráulicas y para materiales con distinto tamaño. En dicha figura se observa que a mayor tamaño de las partículas se requiere una mayor carga hidráulica para lograr su expansión, y esto se corrobora con la ecuación de Ergun 2-16, en la cual se establece que la velocidad de fluidización mínima es proporcional al diámetro de la partícula. Es decir, la velocidad de fluidización (m/s) se correlaciona con la carga hidráulica.

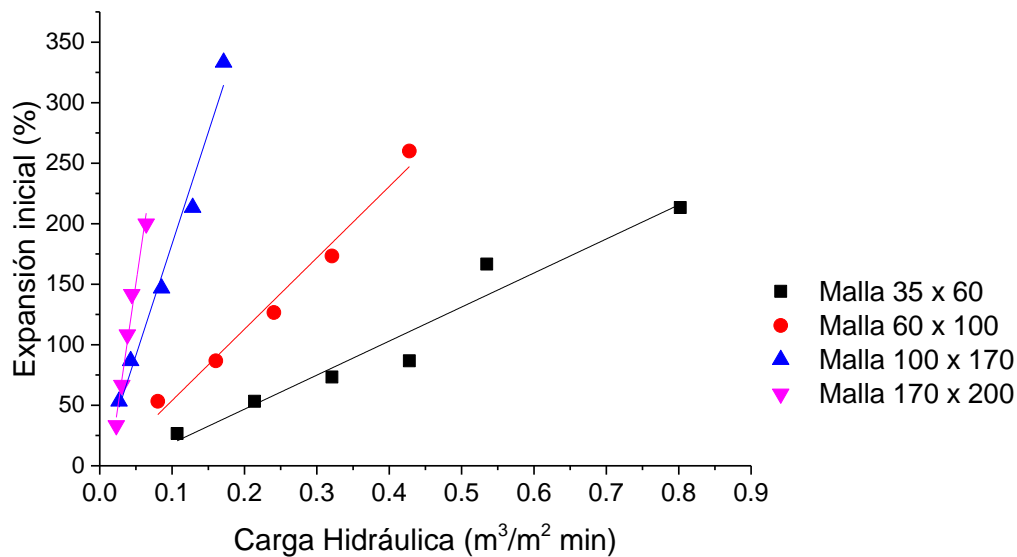


Figura. 7.7 Expansión inicial de lecho con diferentes tamaños de partícula en función de la carga hidráulica. En todas las pruebas se utilizó 1 gramo del material granular y la columna se alimentó con agua desionizada a pH 6 e incremento a pH \approx 9.5 al final de la prueba.

En la Figura. 7.8 se observan los resultados obtenidos en la prueba de liberación de calcio, estas pruebas se realizaron utilizando las cargas hidráulicas evaluadas anteriormente. Se observa que partículas con un mayor tamaño liberan una concentración de calcio menor, este resultado concuerda con los resultados obtenidos en la cinética de solubilidad Figura. 7.6, y la explicación a este efecto es similar a lo presentado anteriormente. Además del tamaño de partícula, la carga hidráulica es otro factor que interviene en la cinética de liberación de calcio al medio, como podemos observar a cargas hidráulicas menores, la liberación de calcio en el sistema incrementa, a medida que la carga hidráulica aumenta la liberación de calcio disminuye; por lo que se infiere que la carga hidráulica es inversamente proporcional a la liberación de calcio. Sin embargo, a cargas hidráulicas bajas, el sistema no

alcanza el equilibrio de concentración de calcio en el tiempo medido, este fenómeno se observa en los tres diferentes tamaños de partícula.

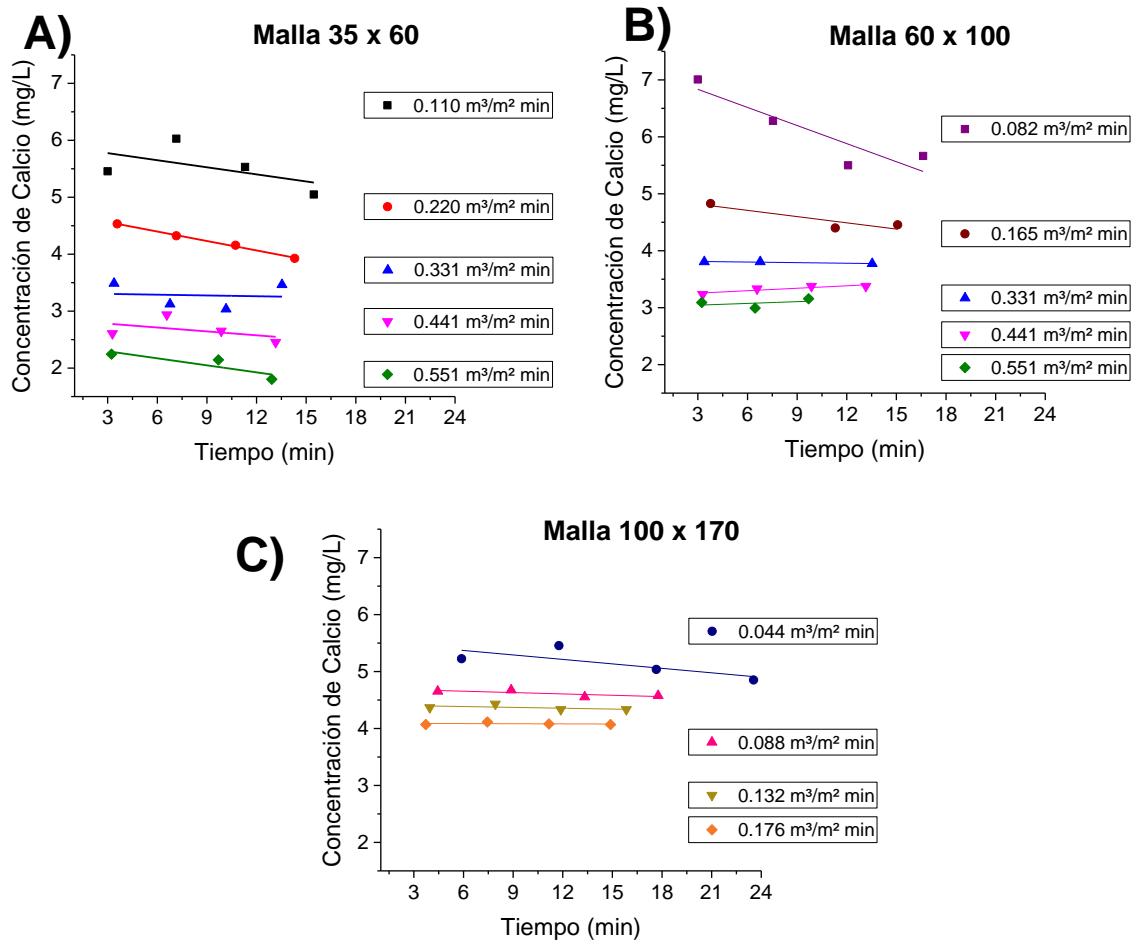


Figura. 7.8 Concentración de calcio generada por la disolución de CaCO_3 granular en un sistema de lecho fluidizado operado a distintos valores de carga hidráulica, en materiales con diferente número de malla, A) 35 x 60, B) 60 x 100 y C) 100 x 170. Se utiliza el CaCO_3 sintetizado a una concentración de reactivos 3 M y un pH de 12.5, utilizando 10% de aglomerante. La masa inicial fue de 1 gramo y la columna fue alimentada con agua desionizada a pH 6 e incremento a pH ≈ 9.5 al final de la prueba.

La carga hidráulica es proporcional a la velocidad del líquido en el flujo ascendente, a mayor velocidad, la colisión entre las partículas y el fluido es mayor, promoviendo su disolución. Sin embargo, también, al aumentar la carga hidráulica, el tiempo de residencia hidráulica del agua dentro del reactor es menor, por lo que la concentración que se logra a la salida es menor.

Analizando los resultados de la Figura. 7.8, es posible identificar que, en algunos de los casos, la concentración de calcio permanece estable respecto al tiempo, y en otros, presenta una pendiente negativa. Generalmente, las pruebas realizadas utilizando cargas hidráulicas altas, presentan una concentración constante de calcio, mientras las pruebas realizadas a una carga hidráulica menor presentan una concentración de calcio superior, que posteriormente disminuye. En el inciso A) los datos obtenidos muestran una pendiente en todos los resultados por lo que el sistema no ha alcanzado una concentración constante de liberación de iones calcio es decir no ha llegado al equilibrio. En el inciso B) se observa que el sistema llega a una liberación constante de iones calcio a una carga hidráulica de $0.331 \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ min}$ y cargas hidráulicas mayores tienen este mismo comportamiento de una pendiente cercana a cero. En los incisos A) y B) se evaluaron cargas hidráulicas iguales ($0.331 \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ min}$, $0.441 \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ min}$ y $0.551 \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ min}$) y se observa que en el inciso A) la liberación de calcio es menor que la del inciso B), respecto a la misma carga hidráulica, sin embargo, entre ambos sistemas la expansión de lecho fue mayor para el sistema con el material con número de malla de 60×100 en relación al sistema con material con número de malla de 35×60 respecto a la misma carga hidráulica. En el inciso C) se observa que la pendiente disminuye a una carga hidráulica de $0.088 \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ min}$ en comparación con la pendiente de la carga hidráulica de $0.044 \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ min}$. Estos resultados evidencian el grado y la eficiencia de la expansión del lecho a distintas cargas hidráulicas para cada tamaño de partícula. En varias de las pruebas, la carga hidráulica aplicada no es suficiente para expandir el lecho totalmente y de manera uniforme, provocando el acanalamiento del lecho. A cargas hidráulicas mayores la pendiente es casi nula y la liberación de iones calcio es prácticamente constante, en estos resultados se observó que la expansión del lecho era totalmente uniforme. Con esto podemos considerar que, en estas condiciones, el sistema se encuentra trabajando en un estado estacionario, lo cual se considera como las condiciones de operación ideales. Dado lo anterior, en la Tabla 7.7 se incluyen las condiciones óptimas de operación del sistema de lecho fluidizado para cada tamaño de partícula evaluado. Se incluyen también los datos estimados del flujo mínimo de expansión calculado con la ecuación de Ergun (ver sección 2.5.1) y el índice de saturación que puede tener la solución para la formación de dos precipitados de fosfato (HAP y Monetita) suponiendo una concentración de 3 mg P/L .

Tabla 7.7 Índices de saturación respecto a la concentración de calcio liberado en el sistema de lecho fluidizado, los índices de saturación fueron calculados con Visual Minteq 3.1

Material con número de malla	Carga hidráulica mínima para la expansión (Ergun) ($m^3/m^2 \text{ min}$)	Carga hidráulica experimental ($m^3/m^2 \text{ min}$)	Concentración promedio de Ca^{2+} generada (mg/L)	Índice de saturación para formar HAP considerando 3mg P/L pH 9.9 (MINTEQ)	Índice de saturación para formar monetita considerando 3mg P/L pH 9.9 (MINTEQ)	%Lecho expandido inicialmente	Tiempo de residencia hidráulica inicial, min (TRH)
35 x 60	0.388	0.220	4.235	13.07	-1.55	53%	0.11
		0.331	3.278	12.57	-1.63	82%	0.09
		0.441	2.662	12.16	-1.70	112%	0.078
		0.551	2.355	11.91	-1.75	141%	0.071
		0.082	6.113	13.79	-1.45	38%	0.27
60 x 100	0.127	0.165	4.424	13.16	-1.54	92%	0.19
		0.331	3.938	12.93	-1.57	200%	0.149
		0.441	3.330	12.61	-1.63	272%	0.138
		0.551	3.080	12.45	-1.65	344%	0.132
		0.044	5.142	13.44	-1.50	78%	0.66
100 x 170	0.046	0.088	4.614	13.23	-1.53	160%	0.48
		0.132	4.366	13.13	-1.54	242%	0.42
		0.176	4.083	13.00	-1.56	324%	0.39

Considerando estos resultados se asume que el CaCO_3 0.3 M liberará una concentración mayor de iones calcio al medio en las mismas condiciones de operación, esto debido a que en la cinética de disolución fue mayor que la de 3 M a pH 12.5. Mientras tanto, los materiales sintetizados a 3 M y pH 10.5 y 11.5 liberarían una concentración menor de calcio por lo tanto no se emplearon en los sistemas de remoción de fósforo en un lecho fluidizado.

Se realizaron cálculos estequiométricos para determinar la concentración mínima de calcio requerida para la precipitación de HAP (hidroxiapatita) a distinto pH. Esto con la finalidad de determinar si la liberación de calcio en las pruebas de columna (Figura. 7.8) es suficiente para generar una solución saturada ($SI > 0$, ver sección 2.3.1.1) considerando una concentración de 3 mg/L de P. Los resultados de este cálculo se muestran en la Figura. 7.9. La mínima concentración de iones calcio liberados al medio para los incisos B) y C) de la Figura. 7.8 son aproximadamente 3 y 4 mg/L respectivamente, es decir esta concentración corresponde a un orden de magnitud mayor respecto a la concentración de iones calcio en el equilibrio, lo que indica que para todos los casos se tienen las condiciones estequiométricas necesarias para que se lleve a cabo la precipitación de hidroxiapatita.

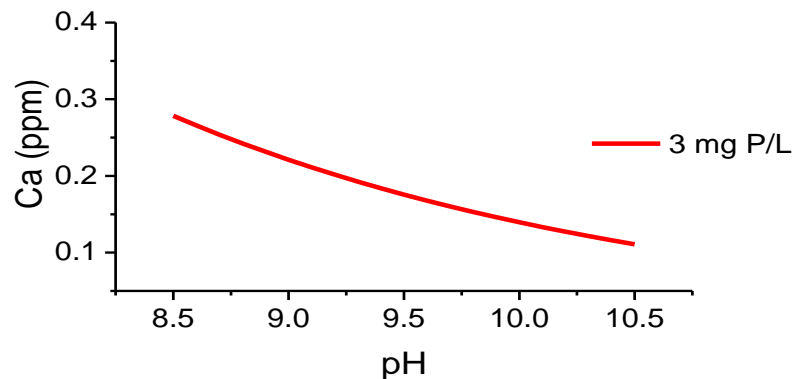


Figura. 7.9 Concentración mínima de calcio necesaria para generar una solución saturada respecto a la precipitación de hidroxiapatita (HAP: $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$), considerando una concentración de 3 mg P/L. Cálculos desarrollados en Visual Minteq 3.1, considerando una K_s de HAP de 4.645×10^{-45} .

De acuerdo con reportes anteriores, el grado de saturación debe de ser muy por encima del estequiométrico para poder precipitar algún sólido de Ca-PO₄ como la hidroxiapatita. Cheng y col., reportan que se requiere de una relación molar Ca/P mínima de 1.67 (Cheng, 1987) para que se precipite la HAP. Esto quiere decir que se requeriría un mínimo de 6.44 mg/L de Ca²⁺ para la precipitación de HAP considerando una concentración de 3 mg/L de P. Por otra parte, Menglin y colaboradores menciona que el grado de saturación requerido puede ser menor en presencia de semillas como la calcita, obteniendo que se requiere una relación molar Ca/P de 0.9, lo que equivale a una concentración de calcio de 3.5 mg/L para nuestro sistema (Menglin et al., 2016).

Dado lo anterior, el material con número de malla de 100 x 170 puede generar el mayor grado de saturación para la precipitación de HAP, por lo tanto, se utilizará este tamaño de partícula (o menor) en las pruebas de precipitación de fósforo. Por otro lado, los materiales con granulometría de la malla 35 x 60 y 60 x 100 tienen una aplicación limitada debido a que a cargas hidráulicas altas la liberación de iones calcio es menor a la requerida para la precipitación de fósforo como hidroxiapatita. Esto considerando las características de nuestro sistema a escala laboratorio.

7.3 Efecto de las condiciones de operación del cristalizador de lecho fluidizado (FBC) en la eficiencia de recuperación de fósforo

Una vez evaluada la capacidad de liberación de iones calcio por disolución de calcita del material sintetizado a 3 M y pH 12.5, y determinado que la relación molar Ca/P cumple satisfactoriamente las condiciones de saturación generadas *in situ* por las semillas de CaCO₃, se procedió a evaluar la capacidad de remoción de fósforo en un sistema de lecho fluidizado. Cabe mencionar que el pH de la solución a la entrada de los sistemas en continuo fue de 7 e incremento inmediatamente dentro del sistema hasta valores mayores a 9 por la disolución parcial del CaCO₃ (presencia de iones carbonato), cambiando la especiación química del fósforo en solución y favoreciendo la precipitación química debido a la presencia de HPO₄⁻², PO₄⁻³. Para esta parte del estudio, se evaluaron, el efecto de la reactividad del

material sintetizado con una concentración de reactivos 0.3 M y 3 M a pH 12.5 (ver Figura. 7.2), la carga hidráulica y el tamaño de partícula.

7.3.1 Efecto de la reactividad del material en la eficiencia de recuperación de fósforo en FBC.

Inicialmente se compararon los materiales CaCO_3 0.3M, pH 9 y CaCO_3 3M, pH 12.5 para determinar el material que presenta las mejores características para remover fósforo presente en la solución a una concentración de 3 mg P/L, en un sistema de lecho fluidizado. En la Figura. 7.10 se muestran los resultados de la comparación de los dos materiales. En un inicio ambos materiales mostraron una capacidad de remoción de fósforo de aproximadamente el 100%, sin embargo, a medida que el tiempo transcurre se muestra una diferencia significativa en la capacidad de remoción de fósforo. Para fines comparativos, vamos a considerar que una concentración normalizada de fósforo a la salida del lecho fluidizado de 0.1 C/Co es el punto en donde el sistema ya no remueve fósforo de manera eficiente. Para el CaCO_3 3 M, pH 12.5, solo se logra un tratamiento de aproximadamente 40 ml de solución, mientras que cuando se utiliza el material CaCO_3 0.3 M, pH 9 se logra un tratamiento de 250 ml de volumen tratado antes del rompimiento (C/Co inferior a 0.1). Estos resultados muestran que la reactividad del material es un factor importante en la precipitación de fósforo en nuestro sistema. Dada la mayor eficiencia que presenta el material 0.3 M, se decide utilizar dicho material en las pruebas de precipitación subsecuentes.

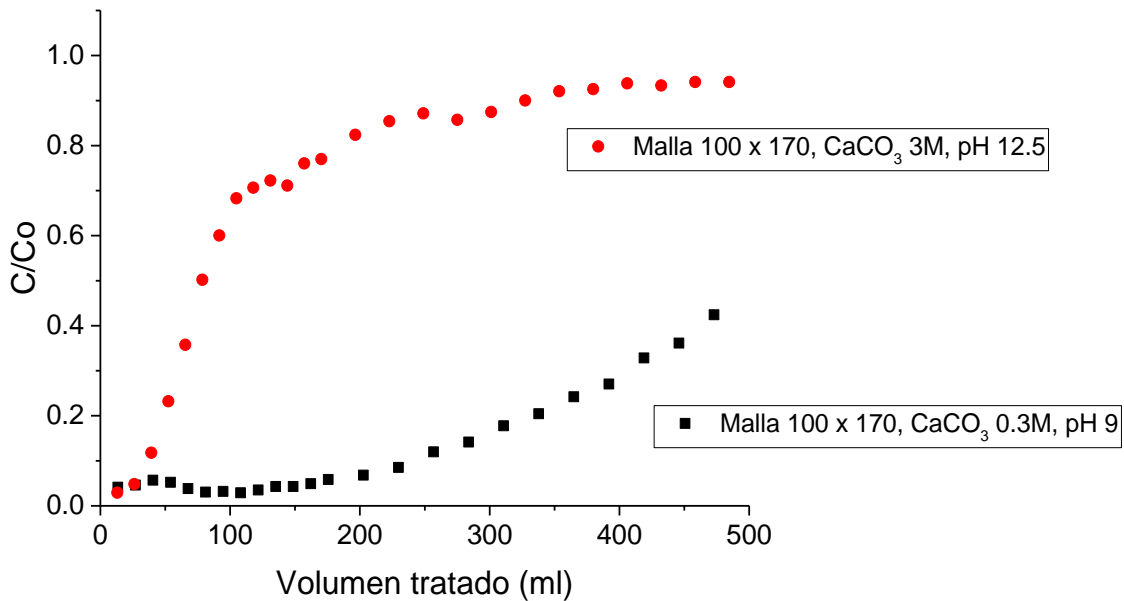


Figura. 7.10 Pruebas de precipitación de fósforo en reactor de lecho fluidizado. Se comparan dos materiales: CaCO₃ 0.3 M, pH 9 y CaCO₃ 3 M, pH 12.5. Material con número de malla de 100 x 170, carga hidráulica 0.044 m³/m² min, Co= 3.0 mg P/L. El pH de entrada al sistema fue 7 y a la salida de ≈ 9.5.

7.3.2 Efecto de carga hidráulica y tamaño de partícula en la eficiencia de recuperación de fósforo mediante FBC

Con la finalidad de determinar las mejores condiciones de operación del cristalizador de lecho fluidizado para la remoción de fósforo, se evaluaron diferentes tamaños de partícula, diferentes cantidades de masa y diferentes cargas hidráulicas, para esta etapa se utilizó el material sintetizado a 0.3 M aglomerado con un 10% de Ca(OH)₂. En la Figura. 7.11, se muestran los resultados obtenidos al utilizar el material con número de malla de 35 x 60 y 100 x 170 a una carga hidráulica de 0.097 m³/m² min y 0.044 m³/m² min, respectivamente. Las cargas hidráulicas se seleccionaron en base a aumentar el tiempo de contacto entre la solución y el material en el sistema, y de esta manera favorecer la precipitación de fósforo. Bajo estas condiciones el material con número de malla de 35 x 60 alcanzó una expansión inicial de lecho de aproximadamente 20%, y se logró el tratamiento de aproximadamente 25 ml de solución antes del rompimiento. Esta condición no es favorable, ya que el volumen

tratado es bajo. Además, en estas condiciones la expansión inicial del lecho no es homogénea, generando el acanalamiento del lecho expandido, provocando un comportamiento errático del sistema (ver Figura. 7.11) puntos en verde), por lo tanto, el material con número de malla de 35 x 60 no se usó posteriormente. Para disminuir la carga hidráulica e incrementar el tiempo de contacto entre la solución, la calcita y los iones calcio se evaluó la columna con material con número de malla de 100 x 170, alcanzando una expansión inicial de 77%, logrando un tratamiento de 250 ml de solución. Este fenómeno se atribuye tanto al tiempo de contacto que se tiene en el sistema, dado que bajo estas condiciones la concentración de iones calcio son superiores a 5 mg/L (se muestra en la siguiente sección), logrando un índice de saturación positivo y suficiente para lograr la precipitación del fósforo.

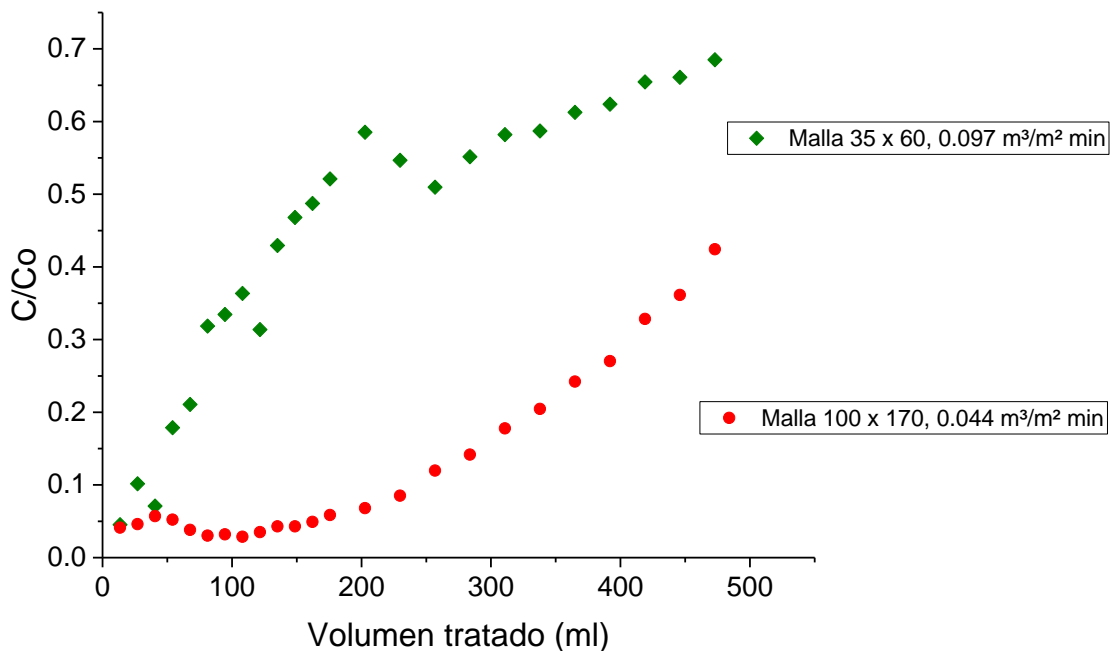


Figura. 7.11 Pruebas de precipitación de fósforo en reactor de lecho fluidizado. Se comparan dos tamaños de partícula del CaCO_3 0.3 M, pH 9: Material con número de malla de 35 x 60 y 100 x 170 a una carga hidráulica de $0.097 \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ min}$ y $0.044 \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ min}$ respectivamente, $C_o = 3.0 \text{ mg P/L}$. El pH de entrada al sistema fue 7 y a la salida de ≈ 9.5 .

Posteriormente se evaluó el efecto de la cantidad de masa inicial de material semilla en la remoción de fósforo en el sistema de lecho fluidizado. Para esta prueba se utilizó el material CaCO_3 0.3 M, pH 9, con material con número de malla de 100 x 170 y una masa de 0.5 g o 1.0 g. Ambos procesos se llevaron a cabo en las mismas condiciones de operación, por lo que el porcentaje de expansión inicial del lecho fue de 77% aproximadamente y una carga hidráulica de $0.044 \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ min}$. Los resultados se muestran en la Figura. 7.12. Como se puede observar una menor cantidad de material semilla disminuye el rendimiento del sistema, teniendo incluso una menor eficiencia que el material con número de malla de 35 x 60 reportado en la Figura. 7.11. Bajo estas condiciones de operación el sistema que presenta una mayor capacidad de remoción de fósforo es el que tiene 1 g de material en comparación con el sistema que contiene 0.5 g, esto se atribuye a un menor tiempo de contacto entre las partículas, los iones en solución (Ca^{+2} , HPO_4^{-2} , PO_4^{-3}) y posiblemente a una menor liberación de iones calcio al sistema lo que conllevaría a una saturación menor. Por lo cual se considera que tanto la carga hidráulica como la cantidad de material semilla son condiciones de operación esenciales para el sistema. Estos resultados concuerdan con lo reportado por (Chen, Kong, Wu, Wang, & Lin, 2009), en el cual utilizaron xonotlita como material semilla para la remoción y recuperación de fósforo, al incrementar la cantidad de masa de la semilla de 50 mg/L a 100 mg/L reportaron un incremento de la eficiencia de remoción de fósforo de aproximadamente 55 mg P/g a 135 mg P/g respectivamente. Por su parte Duan, Cao, & He, 2010, reporta un comportamiento similar.

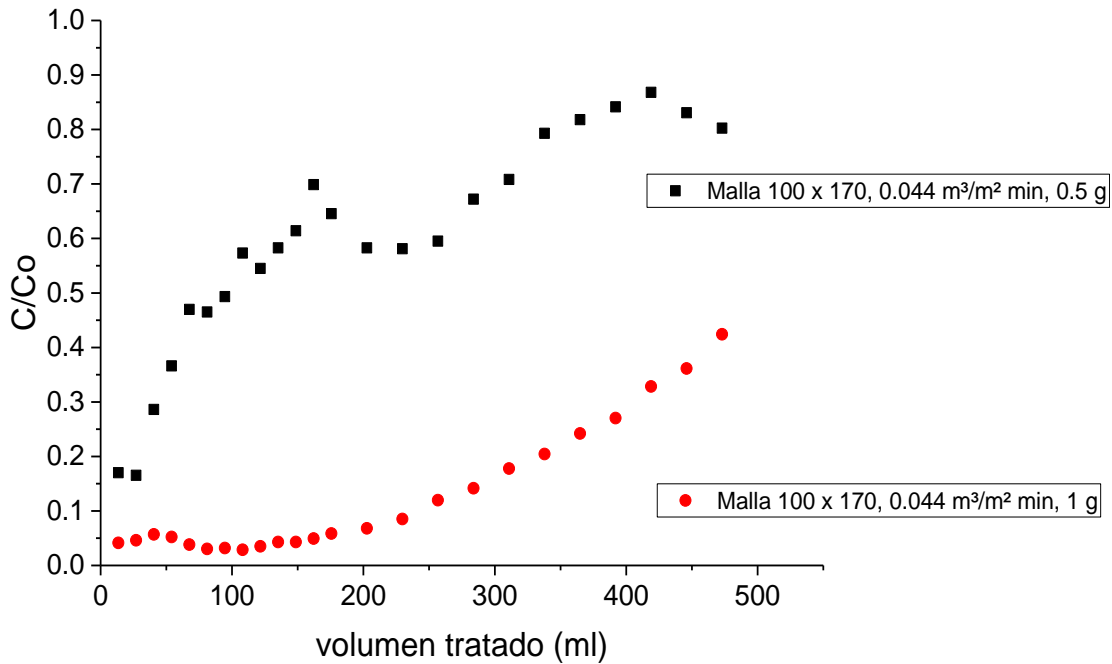


Figura. 7.12 Pruebas de precipitación de fósforo en reactor de lecho fluidizado. Se comparan dos cantidades de masa inicial de CaCO₃ 0.3 M, pH 9: 0.5 g y 1.0 g, material con número de malla de 100 x 170, carga hidráulica 0.044 m³/m² min, Co= 3.0 mg P/L. El pH de entrada al sistema fue 7 y a la salida de ≈ 9.5.

Con base en los resultados obtenidos en la Figura. 7.11 y Figura. 7.12 se procedió a explorar cargas hidráulicas menores o iguales a 0.04 m³/m² min, utilizando 1 g de CaCO₃ como material semilla, para lo cual se usó el material con número de malla de 100 x 170 y 170 x 200, debido a que las partículas de mayor tamaño no lograrían una fluidización con los parámetros especificados. En la Figura. 7.13 se muestran estos resultados. En el inciso A) se muestran los resultados obtenidos al utilizar el material con número de malla de 170 x 200 a una carga hidráulica de 0.011 m³/m² min, en este sistema se alcanzó una expansión inicial de lecho de aproximadamente 19%, y consecuentemente, la expansión del lecho no fue homogénea durante todo el proceso, y se formaban canales. A este fenómeno se le atribuye que la remoción de fósforo no fuera eficiente pese a que se logró incrementar el tiempo de contacto entre la solución y la calcita comparado con los sistemas evaluados anteriormente. Este fenómeno se debe a la formación de canales que no permitió el contacto de la solución

con todas las partículas, por lo que el área de contacto fue menor a lo esperado, lo que conlleva a un menor número de sitios activos para precipitar el fósforo.

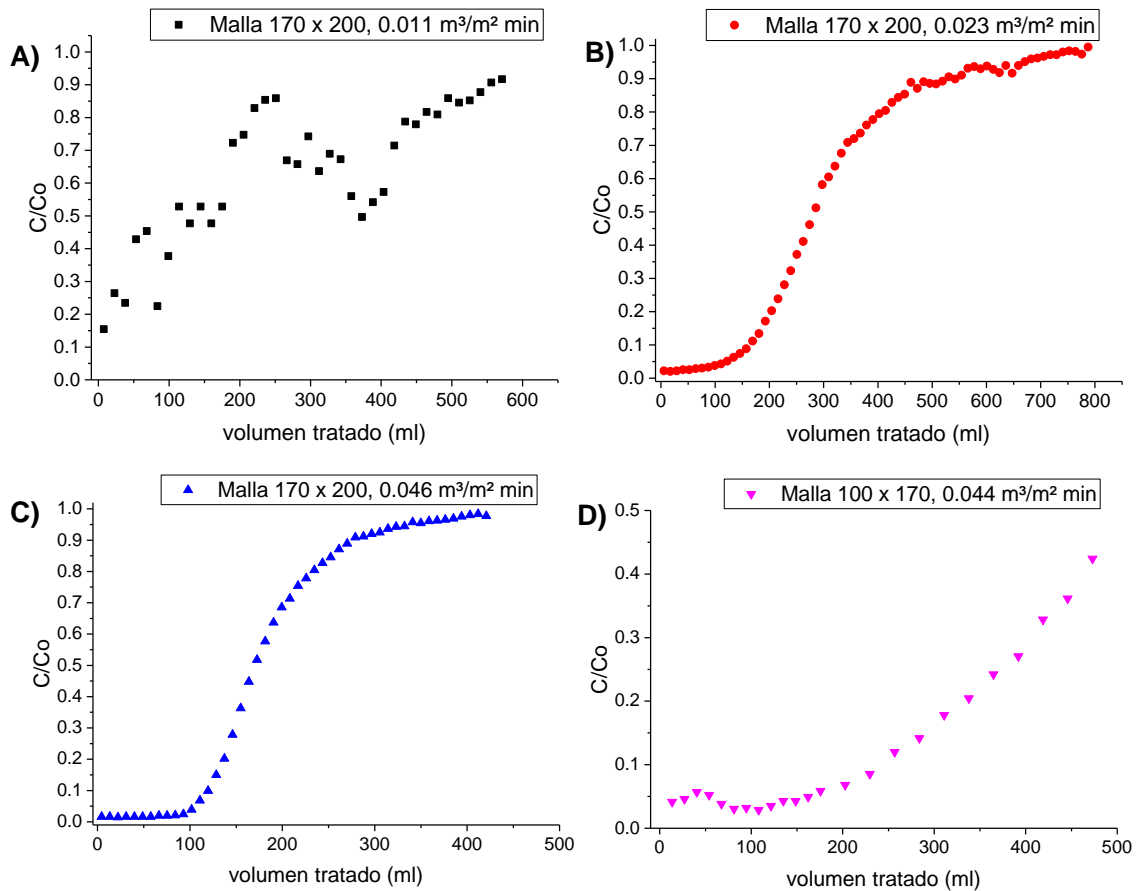


Figura. 7.13 Pruebas de precipitación de fósforo en reactor de lecho fluidizado. Se comparan diferentes cargas hidráulicas: 0.011 m^3/m^2 min, 0.023 m^3/m^2 min, 0.044 m^3/m^2 min y 0.046 m^3/m^2 min, $C_0 = 3.0$ mg P/L. El pH de entrada al sistema fue 7 y a la salida de ≈ 9.5 .

En el inciso B) se observan los resultados del material con número de malla de 170 x 200 con una carga hidráulica de 0.023 m^3/m^2 min. Bajo estas condiciones se obtuvo una expansión inicial de lecho de aproximadamente del 27%. En este sistema fue posible el tratamiento de 165 ml de solución antes del rompimiento. En el inciso C) se aumenta nuevamente la carga hidráulica a un valor de 0.046 m^3/m^2 min, con lo que se obtiene una expansión inicial de lecho de 82%. En este se logra un tratamiento de 115 ml de solución antes del rompimiento, por lo que se establece que la carga hidráulica es un parámetro importante en la remoción de fósforo.

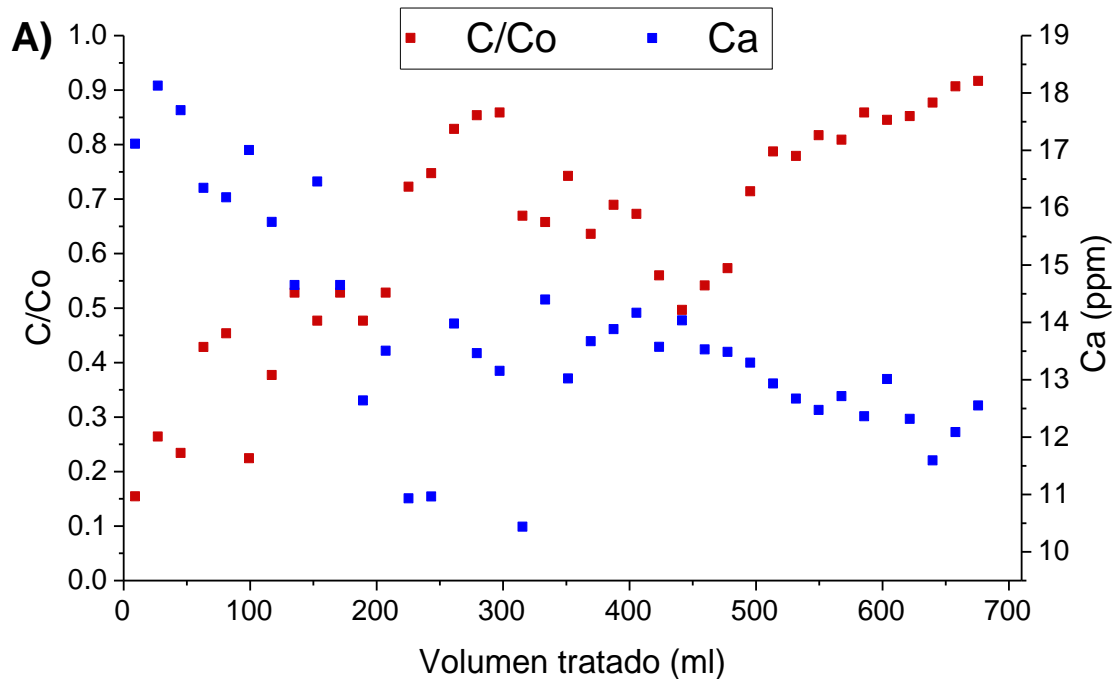
La carga hidráulica es proporcional a la velocidad del líquido en el flujo ascendente y este a su vez es proporcional a la expansión del lecho. Ambos parámetros están relacionados con el tiempo de contacto entre la calcita y la solución de P en el cristalizador. A mayor tiempo de contacto se logra una mayor remoción de fósforo debido a que las interacciones entre las especies iónicas de fósforo (HPO_4^{2-} , PO_4^{3-}), iones calcio y la superficie de la calcita se favorecen, formando un sólido de Ca/P en la superficie de la calcita. En el inciso D) se tiene una carga hidráulica muy similar a la del inciso C) pero con una expansión de lecho aproximadamente del 77%, debido a que en este caso se empleó el material con número de malla de 100 x 170, en este sistema fue posible el tratamiento de 250 ml de solución antes del rompimiento.

Con base en estos resultados se determina que para lograr una expansión inicial del lecho homogénea y evitar la formación de canales, se debe trabajar a una carga hidráulica igual o mayor a $0.023 \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ min}$ para el caso del material con número de malla de 170 x 200 y lograr una expansión inicial del 27% aproximadamente, ya que la formación de canales afecta la remoción de fósforo. Por su parte Shih et al., 2017 y (Tiangco et al., 2019) reportaron una expansión de lecho de 50% para la recuperación de fósforo como estruvita y la remoción de dureza del agua, respectivamente, en sistema de cristalización de lecho fluidizado (FBC). Por otra parte, se debe lograr un equilibrio entre la carga hidráulica y el tiempo de contacto entre los iones de la solución y la calcita. La carga hidráulica es proporcional a la intensidad de mezclado, el cual se considera un parámetro importante en los reactores de lecho fluidizado, ya que genera colisiones entre los iones para formar un cristal y/o favorecer el crecimiento de cristales, sin embargo, a velocidades extremadamente grandes los choques entre partículas impiden el crecimiento de cristales debido a las abrasiones que se generan entre los cristales, propiciando partículas finas que dificultan su recuperación al final del proceso (Peng et al., 2018).

7.3.3 Concentración de calcio durante las pruebas de precipitación de fósforo en FBC

Con la finalidad de comprender mejor el proceso que se llevó a cabo en los diferentes sistemas evaluados en la sección anterior, se analizó la concentración de iones calcio a la

salida del reactor de lecho fluidizado, a fin de determinar las condiciones de saturación de la solución. Los resultados se muestran en la Figura. 7.14, en el inciso A) se utilizó el material con número de malla de 170 x 200 y una carga hidráulica de $0.011 \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ min}$ (TRH inicial $\approx 1.32 \text{ min}$), en este gráfico se observa que el perfil de liberación de calcio tuvo un comportamiento inestable. Sin embargo, de manera general, se observa que la remoción de fósforo es menor conforme la concentración de calcio disminuye. Los incisos B) y C) muestran un gráfico uniforme con tendencia similar donde se aprecia que a medida que la capacidad de remoción disminuye, la concentración de Ca^{2+} es menor, los sistemas muestran una concentración mínima de 6 mg/L y 4 mg/L para los incisos B) y C) respectivamente. En este caso se empleó material con número de malla de 170 x 200 y una carga hidráulica de $0.023 \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ min}$ (TRH inicial $\approx 0.87 \text{ min}$) para el inciso B) y $0.046 \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ min}$ (TRH inicial $\approx 0.66 \text{ min}$) para el inciso C).



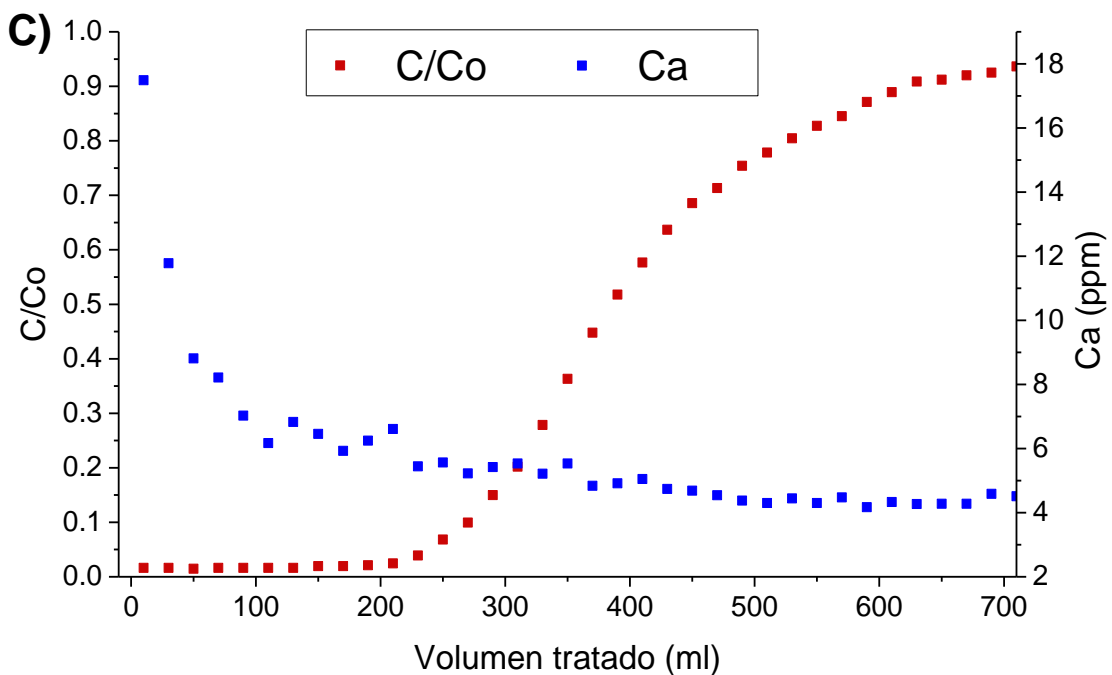
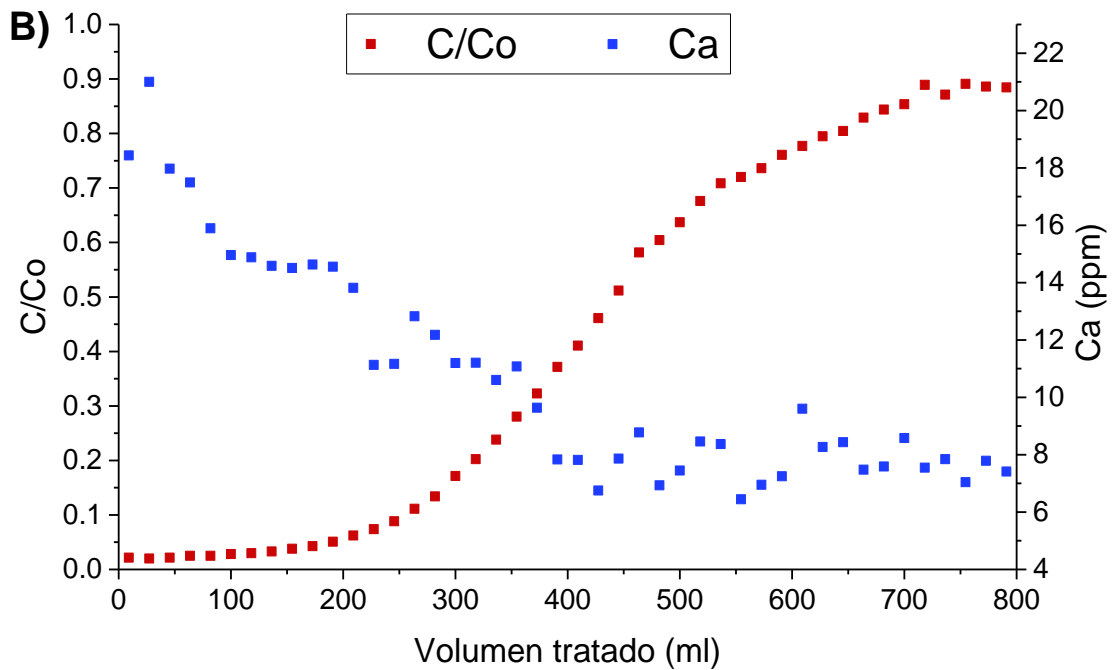


Figura. 7.14 Pruebas de precipitación de fósforo y liberación de iones calcio en reactor de lecho fluidizado. Se comparan diferentes cargas hidráulicas: material con número de malla de 170 x 200, A) $0.011 \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ min}$, B) $0.023 \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ min}$ y C) $0.046 \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ min}$, $C_0 = 3.0 \text{ mg P/L}$. El pH de entrada al sistema fue 7 y a la salida de ≈ 9.5 .

Comparando el perfil de concentración de calcio en los tres sistemas evaluados en la Figura. 7.14, es posible identificar que la concentración de calcio es relativamente alta respecto a lo necesario para generar condiciones de saturación a lo largo de toda la prueba. Esto incluso cuando el sistema ya no se encuentra removiendo fósforo (C/Co cercano a 1), en donde la relación molar Ca/P en el efluente son de 3.1, 1.6 y 1.1 para los incisos A), B) y C) respectivamente. Estas relaciones Ca/P son superiores a lo sugerido por Menglin y colaboradores, 2016. Por lo que se interpreta que la precipitación se ha dado en los sitios activos, pero aún se requiere un mayor tiempo de contacto entre las partículas, los iones calcio y los iones HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} presentes en solución, para favorecer el crecimiento del cristal, es decir promover la interacción entre los iones adyacentes precipitados en la superficie del $CaCO_3$ y hacer más eficiente el sistema. Los sistemas B), C) y D) reportados en la Figura. 7.13 tuvieron un tiempo de contacto inicial menor a 1 min (ver Tabla 7.7), este tiempo es inferior al reportado por Acevedo, 2019, (ver Figura. 2.14) en dicha investigación se reportó la remoción del 65% del fósforo en 5 min en un sistema en lote de tanque agitado por lo que se deduce que el sistema puede optimizarse al incrementar el tiempo de contacto y mantener un lecho expandido homogéneo.

7.4 Caracterización de sólidos recuperados en el cristalizador de lecho fluidizado a una alta concentración

Con la finalidad de corroborar que es posible precipitar iones fósforo en un sistema de lecho fluidizado asistido por semillas reactivas, se procedió a montar un sistema en donde se alimentó una solución de alta concentración de fósforo (aprox. 100 mg P/L) a pH 7, recirculando el 100% de la solución a $pH \approx 9.5$, este cambio de pH se debe a la disolución parcial de la calcita. Con este experimento se pretende saturar las semillas de $CaCO_3$ y así poder demostrar que realmente se está llevando un proceso de precipitación de fósforo sobre la calcita utilizando un reactor de lecho fluidizado, ya que, a mayor concentración de la solución, los índices de saturación (SI) son mayores, por lo que el proceso de precipitación se ve favorecido.

En esta etapa se empleó CaCO_3 granular 0.3 M de con material con número de malla de 100 x 170. La solución de alimentación tuvo un volumen de 0.5 L a una concentración inicial de 94.68 mg P/L, la cual se alimentó al sistema a una carga hidráulica de $0.044 \text{ m}^3/\text{m}^2$ min. Después de recircular la solución por el cristalizador de lecho fluidizado durante 24 horas, el volumen total recirculado equivale a 4.83 L, la concentración disminuyó a un valor de 20.14 mg P/L, es decir se removió el 78.73% de P, equivalente a 74.54 mg de P. Los resultados obtenidos del análisis del sólido obtenido en este proceso se muestran en la Tabla 7.8, donde se observa una disminución del porcentaje de calcio, lo cual se atribuye a la disolución parcial de la calcita, ya que la solución inicialmente no contenía iones calcio, sin embargo, al final del proceso se determinó la cantidad de calcio en la solución que fue de $1.98 \text{ mg Ca}^{2+}/\text{L}$. Por otra parte, se observa que el sólido inicialmente no contenía fósforo, sin embargo, al final del proceso se tiene un 13.2% de PO_4 lo cual equivale a 4.31% de P, estos resultados indican que el fósforo se ha trasferido de la fase líquida al sólido, cambiando la naturaleza química del carbonato de calcio a fosfato de calcio.

Tabla 7.8 Composición porcentual de la solución y el sólido utilizados en el sistema de remoción de fósforo a alta concentración.

	Sólido			Solución		
	$\text{Ca}^{2+} \%$	$\text{PO}_4 \%$	P %	$\text{Ca}^{2+} \text{ mg/L}$	$\text{PO}_4 \text{ mg/L}$	P mg/L
Inicial	40	0	0	0	290.14	94.68
Final	30.5	13.2	4.31	1.982	61.71	20.14

Se realizaron los cálculos de composición porcentual de los sólidos de Ca-P (Tabla 7.9), que han sido reportados por otros autores, y se compararon con los resultados de la Tabla 7.8. Entre ambas tablas se observa una diferencia bastante significativa, principalmente al referirse al porcentaje de PO_4 , con este resultado se infiere que el sólido obtenido del proceso de remoción está compuesto por calcita y por un sólido de Ca-P, que por este método no puede ser definido.

Tabla 7.9 Porcentaje de calcio y fosfato de diferentes solidos de Ca-P

Solidos de Ca-P	Formula	% Calcio	% PO ₄
Hidroxiapatita (HAP)	Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH	39.84	56.77
fosfato tricálcico (TCP)	Ca ₃ (PO ₄) ₂	38.71	61.29
fosfato de octacalcio (OCP)	Ca ₈ H(PO ₄) ₆ 2.5H ₂ O	32.58	58.04
dihidrato de fosfato dicálcico (DCPD)	CaHPO ₄ 2H ₂ O	23.25	55.23

Con base en los resultados obtenidos y las condiciones de operación del reactor se puede inferir que en el sistema de lecho fluidizado están ocurriendo mecanismos físicos y químicos en la precipitación de fósforo. Primeramente, el CaCO₃ entra en contacto con la solución de fósforo que entra al sistema a pH neutro favoreciendo su disolución parcial, e iniciando la liberación de iones calcio y carbonato al medio, en este instante la solubilidad de la CaCO₃ puede disminuir debido a la presencia de iones carbonato que incrementa el pH a valores superiores a 9. Sin embargo, la disolución parcial continúa generando condiciones de saturación *in situ* para favorecer la precipitación de fósforo. La hidrólisis del CaCO₃ deriva especies catiónicas como Ca⁺², CaHCO₃⁺ y CaOH⁺ y el aumento de pH. A pH básico, superiores a 9 las especies iónicas predominantes de ortofosfatos son el HPO₄⁻² y PO₄⁻³ (ver Figura. 2.1). Con base en las especies iónicas presentes en la solución es posible que se lleven a cabo las reacciones químicas de la Tabla 7.10. Los productos de estas reacciones químicas pueden cristalizarse en la superficie de la calcita para formar el cristal, y recrystalizarse en hidroxiapatita como lo refieren Yonghui Song, Hahn, & Hoffmann, 2002 y Van Kemenade & de Bruyn, 1987, (ver Fig. 7.15). Además de las reacciones de precipitación es posible que existan procesos de adsorción sobre el material semilla. La precipitación de los iones en solución y la cristalización se ven favorecidas debido a las colisiones generadas, permitiendo que los iones, los sólidos formados y el material semilla interactúen entre sí.

Tabla 7.10 Reacciones entre especies iónicas de CaCO_3 y fósforo a pH básicos ($\text{pH} \geq 9$). (Karageorgiou et al., 2007)

7-1	$\text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_4^- \rightarrow \text{CaH}_2\text{PO}_4^+$	$\text{pK} = -1.08$
7-2	$\text{Ca}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-} \rightarrow \text{CaHPO}_4$	$\text{pK} = -7.0$
7-3	$\text{Ca}^{2+} + \text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{CaPO}_4^-$	$\text{pK} = -6.5$
7-4	$3\text{Ca}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$\text{pK} = -26$
7-5	$2\text{Ca}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{Ca}_2\text{HPO}_4\text{CO}_3 + \text{H}^+$	$\text{pK} = 1.33$
7-6	$\text{Ca}_2\text{HPO}_4\text{CO}_3 \rightarrow \text{Ca}_2\text{PO}_4\text{CO}_3^- + \text{H}^+$	$\text{pK} = 8.3$
7-7		
	$10\text{CaCO}_3 + 2\text{H}^+ + 6\text{HPO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_2 + 10\text{HCO}_3^-$	$\text{pK} = -32$

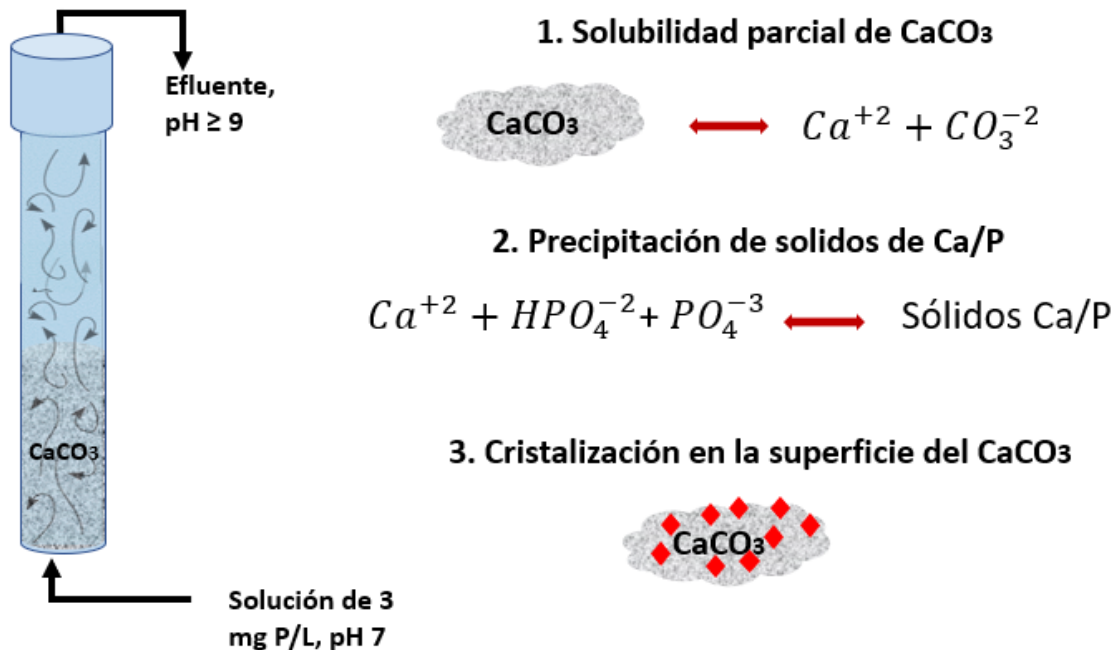


Fig. 7.15 Esquema del mecanismo propuesto de la precipitación de fósforo en el reactor de lecho fluidizado.

8 Conclusiones

En el presente trabajo de investigación se realizó un avance significativo en diferentes aspectos del proyecto global enfocado a la remoción de fósforo del agua residual tratada mediante carbonato de calcio granular. De acuerdo con los resultados obtenidos se concluye:

La cinética de disolución de los materiales sintetizados por precipitación química se ve afectada por la concentración y el pH de las soluciones, obteniendo una mayor cinética de disolución a una concentración de soluciones de 0.3 M y pH 9, esta característica está relacionada con la porosidad del material y alta área específica de acuerdo con lo reportado por Acevedo 2019. Los materiales formados por carbonatación tienen una cinética de disolución menor. Por consiguiente, el proceso de aglomeración disminuye la cinética de disolución del material. Este fenómeno se atribuye a las diferencias morfológicas de los materiales formados por ambas metodologías, por lo tanto, sus cinéticas de disolución cambian, con base en este principio se determinó que el 10% de aglomerante es el más indicado para obtener material granular ya que le confiere resistencia mecánica y la disminución de su cinética de disolución es menor comparado con el de 25%.

La remoción de fósforo en un reactor de lecho fluidizado se ve afectada por la relación molar de Ca/P en solución, el TRH y porcentaje de expansión del lecho; por lo que utilizar materiales con una cinética de disolución mayor favorece el proceso, los tamaños de partículas, cantidad de masa inicial y carga hidráulica se correlacionan con el TRH y el porcentaje de expansión del lecho. Estos parámetros son esenciales para la operación eficiente de un reactor de lecho fluidizado. Los mejores resultados se obtuvieron con el CaCO_3 0.3M pH 9 granular con material con un número de malla de 100 x 170, logrando una expansión del lecho homogénea de 77% a una carga hidráulica de $0.044 \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ min}$, logrando el tratamiento de 250 ml de solución a una concentración de 3 mg P/L. Con los resultados obtenidos se determina que es posible precipitar fósforo a bajas concentraciones en un reactor de lecho fluidizado, este sistema es eficiente aun con tiempos de residencia inferiores a lo reportado por Acevedo 2019.

Finalmente, el análisis porcentual del sólido obtenido en el sistema operado a alta concentración de fósforo (100 mg/L) revela la presencia de un 13.2% de fósforo en el material, lo cual nos indica que efectivamente se está llevando un proceso de precipitación química de fósforo sobre la superficie de la calcita. Por lo que se puede inferir que el mecanismo que se está llevando a cabo en el sistema es el siguiente:

1. Disolución parcial de la calcita: incrementa el pH de la solución y la concentración de iones calcio en el medio.
2. Precipitación de sólidos de Ca/P (monetita , hidroxiapatita): decrece la concentración de iones calcio en el medio, el HPO_4^{-2} y PO_4^{-3} precipitan.
3. Cristalización en la superficie de la calcita.

Sin embargo, para corroborar este mecanismo es necesario caracterizar los materiales obtenidos en los sistemas en continuo.

9 Perspectivas

Los resultados obtenidos en este trabajo de investigación revelan hallazgos importantes para la continuación del proyecto global, sin embargo, es necesario realizar pruebas de caracterización de los sólidos sintetizados para comprender las modificaciones morfológicas que ocurren con los cambios de pH y concentración de reactivos, dichas pruebas pueden ser *Análisis por microscopía electrónica de barrido, Análisis de difracción de rayos X, Espectro infrarrojo por transformada de Fourier, Área específica y distribución de tamaño de poro*. Por otra parte, se debe confirmar la suposición de que todos los materiales sintetizados tienen el mismo comportamiento respecto al proceso de aglomeración y liberación de iones calcio al medio. Por lo cual es preciso evaluar la capacidad de liberación de iones calcio en un lecho fluidizado de los diferentes tamaños de partícula del CaCO_3 granular sintetizado a 0.3 M, ya que en este trabajo se consideró que estas partículas liberarían una mayor cantidad de iones calcio que las partículas del material sintetizado a 3 M y pH 12.5, pero no se tiene un valor preciso. Aunado a esto los sólidos obtenidos de los diferentes procesos deben ser caracterizados por ejemplo por *Espectro infrarrojo por transformada de Fourier, Análisis de difracción de rayos X, Análisis por microscopía electrónica de barrido*, a fin de establecer un mecanismo de interacción entre los iones H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} y PO_4^{3-} y el CaCO_3 granular.

Asimismo, es necesario explorar otras condiciones de operación a fin de optimizar el proceso de precipitación química de fósforo, y posteriormente incluir iones que representen una competencia con el fósforo en el proceso de precipitación y la exploración del pH de influente, esto debido a que el agua residual tratada tiene una composición variable lo cual influirá en el proceso.

10 Referencias bibliográficas

- Acevedo, A. (2019). Síntesis de CaCO₃ poroso para la precipitación química de fosfato en sistemas en lote.
- Agrawal, S., Guest, J. S., & Cusick, R. D. (2018). Elucidating the impacts of initial supersaturation and seed crystal loading on struvite precipitation kinetics, fines production, and crystal growth. *Water Research*, *132*, 252–259. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.01.002>
- Al Omari, M. M. H., Rashid, I. S., Qinna, N. A., Jaber, A. M., & Badwan, A. A. (2016). Calcium Carbonate. *Profiles of Drug Substances, Excipients and Related Methodology*, *41*, 31–132. <https://doi.org/10.1016/BS.PODRM.2015.11.003>
- Aldaco, R., Garea, A., & Irabien, A. (2007). Calcium fluoride recovery from fluoride wastewater in a fluidized bed reactor. *Water Research*, *41*(4), 810–818. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.11.040>
- Amann, A., Zoboli, O., Krampe, J., Rechberger, H., Zessner, M., & Egle, L. (2018). Environmental impacts of phosphorus recovery from municipal wastewater. *Resources, Conservation and Recycling*. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.11.002>
- Baird, C., & Cann, M. (2014). *Química ambiental*. Retrieved from <http://www.uco.es/~iq2sagr/QIMediambiente/TranspTema6-web.pdf>
- Barreira Moreno, V. M. (2007). *Estudio hidrodinámico de un lecho fluidizado*. 1–112.
- Battistoni, P., Boccadoro, R., Fatone, F., & Pavan, P. (2005). Auto-Nucleation and Crystal Growth of Struvite in a Demonstrative Fluidized Bed Reactor (FBR). *Environmental Technology*, *26*(9), 975–982. <https://doi.org/10.1080/09593332608618486>
- Baumann, J., Buhmann, D., Dreybrodt, W., & Schulz, H. D. (1985). Calcite dissolution kinetics in porous media. *Chemical Geology*, *53*(3), 219–228. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0009-2541\(85\)90071-3](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0009-2541(85)90071-3)
- Canfield, D. E., Kristensen, E., & Thamdrup, B. (2005). The Phosphorus Cycle. *Advances in Marine Biology*, *48*(C), 419–440. [https://doi.org/10.1016/S0065-2881\(05\)48011-6](https://doi.org/10.1016/S0065-2881(05)48011-6)
- 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>
- Chen, X., Kong, H., Wu, D., Wang, X., & Lin, Y. (2009). Phosphate removal and recovery through crystallization of hydroxyapatite using xonotlite as seed crystal. *Journal of Environmental Sciences*, *21*(5), 575–580. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(08\)62310-4](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(08)62310-4)
- Cheng, P. T. (1987). Formation of octacalcium phosphate and subsequent transformation to hydroxyapatite at low supersaturation: A model for cartilage calcification. *Calcified Tissue International*, *40*(6), 339–343. <https://doi.org/10.1007/BF02556696>

-
- CONAGUA. (2018). Inventario Nacional De Plantas Municipales De Potabilización Y De Tratamiento De Aguas Residuales En Operación. Diciembre 2018. *Semarnat*, 308.
- Coordinación General de Minería. (2018). *Perfil De Mercado De La fosforita*.
- Cornel, P., & Schaum, C. (2009). Phosphorus recovery from wastewater: Needs, technologies and costs. *Water Science and Technology*, 59(6), 1069–1076. <https://doi.org/10.2166/wst.2009.045>
- Donnert, D., & Salecker, M. (1999). Elimination of phosphorus from waste water by crystallization. *Environmental Technology (United Kingdom)*, 20(7), 735–742. <https://doi.org/10.1080/09593332008616868>
- Donnert, Dietfried, 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.
- Duan, J. M., Cao, Y. L., & He, B. Y. (2010). Phosphates recovery through hydroxyapatite crystallization from wastewater using converter slag as a seed crystal. *2010 4th International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering, ICBBE 2010*, 3–6. <https://doi.org/10.1109/ICBBE.2010.5518291>
- Egle, L., Rechberger, H., & Zessner, M. (2015). Overview and description of technologies for recovering phosphorus from municipal wastewater. *Resources, Conservation and Recycling*, 105, 325–346. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2015.09.016>
- Faatz, M., Gröhn, F., & Wegner, G. (2004). Amorphous calcium carbonate: Synthesis and potential intermediate in biomineralization. *Advanced Materials*, 16(12), 996–1000. <https://doi.org/10.1002/adma.200306565>
- Gong, Y., & Zhao, D. (2014). Physical-Chemical Processes for Phosphorus Removal and Recovery. In *Comprehensive Water Quality and Purification* (Vol. 3). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-382182-9.00086-4>
- Guan, W., Ji, F. Y., Chen, Q. K., Yan, P., & Zhou, W. W. (2014). Phosphorus recovery using porous calcium silicate hydrate as seed crystal in form of hydroxyapatite. *Materials Research Innovations*, 18. <https://doi.org/10.1179/1433075X13Y.0000000112>
- Guo, H., Qin, Z., Qian, P., Yu, P., Cui, S., & Wang, W. (2011). Crystallization of aragonite CaCO₃ with complex structures. *Advanced Powder Technology*, 22(6), 777–783. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2010.11.004>
- Harris, W. G., Wilkie, A. C., Cao, X., & Sirengo, R. (2008). Bench-scale recovery of phosphorus from flushed dairy manure wastewater. *Bioresource Technology*, 99(8), 3036–3043. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.06.065>
- Heleen J. Danen-Louwerse. (1995). *Coprecipitation of Phosphate With Calcium*. 29(7), 1781–1785.
- House, W. A. (1990). The prediction of phosphate coprecipitation with calcite in freshwaters. *Water Research*, 24(8), 1017–1023. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(90\)90124-O](https://doi.org/10.1016/0043-1354(90)90124-O)

-
- House, W. A. (1999). The physico-chemical conditions for the precipitation of phosphate with calcium. *Environmental Technology (United Kingdom)*, 20(7), 727–733. <https://doi.org/10.1080/09593332008616867>
- House, William Alan, & Donaldson, L. (1986). Adsorption and coprecipitation of phosphate on calcite. *Journal of Colloid And Interface Science*, 112(2), 309–324. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(86\)90101-3](https://doi.org/10.1016/0021-9797(86)90101-3)
- Hutnik, N., Kozik, A., Mazienczuk, A., Piotrowski, K., Wierzbowska, B., & Matynia, A. (2013). Phosphates (V) recovery from phosphorus mineral fertilizers industry wastewater by continuous struvite reaction crystallization process. *Water Research*, 47(11), 3635–3643. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.04.026>
- Jenkins, D., Ferguson, J. F., & Menar, A. B. (1971). Chemical processes for phosphate removal. *Water Research*, 5(June 1970), 369–389. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(71\)90001-7](https://doi.org/10.1016/0043-1354(71)90001-7)
- Joko, I. (1985). Phosphorus removal from wastewater by the crystallization method. *Water Science and Technology*, 17(2-3-3 pt 1), 121–132. <https://doi.org/10.2166/wst.1985.0124>
- Junjie, Z. (2012). *Investigation on the interaction between natural organic matter and calcite*. Illinois Institute of Technology.
- Karageorgiou, K., Paschalis, M., & Anastassakis, G. N. (2007). Removal of phosphate species from solution by adsorption onto calcite used as natural adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 139(3), 447–452. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.02.038>
- Karapinar, N., Hoffmann, E., & Hahn, H. H. (2004). Magnetite seeded precipitation of phosphate. *Water Research*, 38(13), 3059–3066. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.04.042>
- Karapinar, N., Hoffmann, E., & Hahn, H. H. (2006). P-recovery by secondary nucleation and growth of calcium phosphates on magnetite mineral. *Water Research*. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.12.041>
- 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. <https://doi.org/10.3141/2290-02>
- Kleiner, J. (1988). Coprecipitation of phosphate with calcite in lake water: A laboratory experiment modelling phosphorus removal with calcite in Lake Constance. *Water Research*. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(88\)90113-3](https://doi.org/10.1016/0043-1354(88)90113-3)
- 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. <https://doi.org/10.1021/ja00525a015>
- Liu, Y., & Chen, J. (2018). Phosphorus cycle. *Encyclopedia of Ecology*, 181–191. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.09043-6>

-
- Liu, Yun, Sheng, X., Dong, Y., & Ma, Y. (2012). Removal of high-concentration phosphate by calcite: Effect of sulfate and pH. *Desalination*, 289, 66–71. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.01.011>
- Loganathan, P., Vigneswaran, S., Kandasamy, J., & Bolan, N. S. (2014). Removal and recovery of phosphate from water using sorption. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44(8), 847–907. <https://doi.org/10.1080/10643389.2012.741311>
- 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. <https://doi.org/10.1007/s10856-007-0123-4>
- Menglin, Y., Danyang, Y., Jing, S., Duanmei, S., & Zhengwen, X. (2016). Phosphorus removal and recovery from high phosphorus wastewater by the HAP crystallization process. *Oriental Journal of Chemistry*, 32(1), 235–241. <https://doi.org/10.13005/ojc/320125>
- Mogollón, J. M., Beusen, A. H. W., van Grinsven, H. J. ., Westhoek, H., & Bouwman, A. F. (2018). Future agricultural phosphorus demand according to the shared socioeconomic pathways. *Global Environmental Change*, 50, 149–163. <https://doi.org/10.1016/j.gloenvcha.2018.03.007>
- Okano, K., Uemoto, M., Kagami, J., Miura, K., Aketo, T., Toda, M., ... Ohtake, H. (2013). Novel technique for phosphorus recovery from aqueous solutions using amorphous calcium silicate hydrates (A-CSHs). *Water Research*. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.01.052>
- Pagilla, K. R., Urgun-Demirtas, M., & Ramani, R. (2006). Low effluent nutrient technologies for wastewater treatment. *Water Science and Technology: A Journal of the International Association on Water Pollution Research*, 53(3), 165–172. Retrieved from <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16605029>
- Parsons, S. A., & Smith, J. A. (2008). Phosphorus removal and recovery from municipal wastewaters. *Elements*, 4(2), 109–112. <https://doi.org/10.2113/GSELEMENTS.4.2.109>
- Patrick L. Brezonik, W. A. (2011). Water Chemistry. An introduction to the Chemistry of Natural and Engineered Aquatic Systems. In *Oxford University Press* (Vol. 53). <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Peng, L., Dai, H., Wu, Y., Peng, Y., & Lu, X. (2018). A comprehensive review of phosphorus recovery from wastewater by crystallization processes. *Chemosphere*, 197, 768–781. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.01.098>
- Perspectives, E. H. (2011). La paradoja del fósforo. *Salud Pública de México*, 53(5), 449–455. <https://doi.org/10.1590/s0036-36342011000500013>
- Priambodo, R., Tan, Y.-L., Shih, Y.-J., & Huang, Y.-H. (2017). Fluidized-bed crystallization of iron phosphate from solution containing phosphorus. *Journal of the Taiwan Institute*

of *Chemical Engineers*, 80, 247–254. <https://doi.org/10.1016/J.JTICE.2017.07.004>

- Pütz, P. (2008). Eliminación y determinación de fosfato. *INFORME PRÁCTICO, HACH LANGE*.
- Rittmann, B. E. (2001). Environmental Biotechnology. In *ENVIRONMENTAL BIOTECHNOLOGY: PRINCIPLES AND APPLICATIONS*. <https://doi.org/10.1002/ceat.201690051>
- Roberts, T. L., & Johnston, A. E. (2015). Phosphorus use efficiency and management in agriculture. *Resources, Conservation and Recycling*. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2015.09.013>
- Rybicki, S. M. (1998). New Technologies of Phosphorus Removal from Wastewater. ?????, 121–134.
- Santos, A. F., Arim, A. L., Lopes, D. V., Gando-Ferreira, L. M., & Quina, M. J. (2019). Recovery of phosphate from aqueous solutions using calcined eggshell as an eco-friendly adsorbent. *Journal of Environmental Management*, 238(March), 451–459. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.03.015>
- Schipper, W. (2014). Phosphorus: Too Big to Fail. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2014(10), 1567–1571. <https://doi.org/10.1002/ejic.201400115>
- Scholz, R. W., Ulrich, A. E., Eilittä, M., & Roy, A. (2013). Sustainable use of phosphorus: A finite resource. *Science of The Total Environment*, 461–462, 799–803. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.05.043>
- SEMARNAT. (2013). Normas Oficiales Mexicanas. *Conagua*, 1–65. Retrieved from <http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Publicaciones/Publicaciones/SGAA-15-13.pdf>
- Shih, Y. J., Abarca, R. R. M., de Luna, M. D. G., Huang, Y.-H., & Lu, M.-C. (2017). Recovery of phosphorus from synthetic wastewaters by struvite crystallization in a fluidized-bed reactor: Effects of pH, phosphate concentration and coexisting ions. *Chemosphere*, 173, 466–473. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.01.088>
- Shimamura, K., Tanaka, T., Miura, Y., & Ishikawa, H. (2003). Development of a high-efficiency phosphorus recovery method using a fluidized-bed crystallized phosphorus removal system. *Water Science and Technology*, 48(1), 163–170. <https://doi.org/10.2166/wst.2003.0043>
- Sindelar, H. R., Brown, M. T., & Boyer, T. H. (2015). Effects of natural organic matter on calcium and phosphorus co-precipitation. *Chemosphere*, 138, 218–224. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.05.008>
- Sinnott, R., & Towler, G. (2020). Design of Reactors and Mixers. In *Chemical Engineering Design*. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-102599-4.00015-1>
- Soetan, K. O., Olaiya, C. O., & Oyewole, O. E. (2010). The importance of mineral elements for humans, domestic animals and plants - A review. *African Journal of Food Science*,

4(5), 200–222.

- Song Y, Hahn HH, H. E. E. of pH and C. ratio on the precipitation of phosphate. (2002). *Chemical Water and Wastewater Treatment. Vol. VII* (U. I. P. A. H. London, Ed.).
- Song, Yong hui, 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. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(07\)60098-9](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(07)60098-9)
- Song, Yonghui, Hahn, H. H., & Hoffmann, E. (2002). Effects of solution conditions on the precipitation of phosphate for recovery: A thermodynamic evaluation. *Chemosphere*, 48(10), 1029–1034. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00183-2](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00183-2)
- Song, Yonghui, Weidler, P. G., Berg, U., Nüesch, R., & Donnert, D. (2006). Calcite-seeded crystallization of calcium phosphate for phosphorus recovery. *Chemosphere*, 63(2), 236–243. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.08.021>
- Stumm, W. (1992). Chemistry of the Solid-Water Interface Processes at the Mineral-Water and Particle-Water Interface in Natural Systems. In *New York*.
- Su, C.-C., Abarca, R. R. M., de Luna, M. D. G., & Lu, M.-C. (2014). Phosphate recovery from fluidized-bed wastewater by struvite crystallization technology. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45(5), 2395–2402. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2014.04.002>
- Suh, S., & Yee, S. (2011). Phosphorus use-efficiency of agriculture and food system in the US. *Chemosphere*. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.01.051>
- Tarragó, E., Puig, S., Ruscalleda, M., Balaguer, M. D., & Colprim, J. (2016). Controlling struvite particles' size using the up-flow velocity. *Chemical Engineering Journal*, 302, 819–827. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.06.036>
- Tiangco, K. A. A., de Luna, M. D. G., Vilando, A. C., & Lu, M.-C. (2019). Removal and recovery of calcium from aqueous solutions by fluidized-bed homogeneous crystallization. *Process Safety and Environmental Protection*, 128, 307–315. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.06.007>
- Tsuzuki, T., & McCormick, P. G. (2000). Synthesis of CaCO₃ nanoparticles by mechanochemical processing. *Acta Materialia*, 48(11), 2795–2801. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(00\)00100-2](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(00)00100-2)
- Van Kemenade, M. J. J. M., & de Bruyn, P. L. (1987). A kinetic study of precipitation from supersaturated calcium phosphate solutions. *Journal of Colloid And Interface Science*, 118(2), 564–585. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(87\)90490-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(87)90490-5)
- Vekilov, P. G. (2010). Nucleation. *Crystal Growth and Design*, 10(12), 5007–5019. <https://doi.org/10.1021/cg1011633>
- Vernon L. Snoeyink, D. J. (1980). *Water Chemistry*.
- Wilkinson, G. M. (2017). Eutrophication of Freshwater and Coastal Ecosystems.

Encyclopedia of Sustainable Technologies, 4, 145–152. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.10160-5>

- Wilsenach, J. A., Schuurbiens, C. A. H., & van Loosdrecht, M. C. M. (2007). Phosphate and potassium recovery from source separated urine through struvite precipitation. *Water Research*, 41(2), 458–466. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.10.014>
- Xu, H., Zhang, J., & Gao, Y. (2008). Experiment Study on the Removal of Phosphorus in Eutrophic Water Bodies by the Utilization of Mineral Calcite. *Earth Science Frontiers*, 15(4), 138–141. [https://doi.org/10.1016/s1872-5791\(08\)60046-9](https://doi.org/10.1016/s1872-5791(08)60046-9)
- 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 H₂O + CO₂ ⇌ H⁺ + HCO₃⁻*. 61(14), 2879–2889. [https://doi.org/0016-7037\(97\)00143-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(97)00143-9)
- Zoltek, J. (1974). Phosphorus removal by orthophosphate nucleation. *Journal of the Water Pollution Control Federation*, 46(11), 2498–2520.