

**“RECUPERACIÓN DE FÓSFORO CON HIDRÓXIDO
DE DOBLE CAPA, PARA LA PROTECCIÓN DE
CUERPOS DE AGUA, 2da ETAPA”
TH-1606.1
Informe final**

COORDINACIÓN DE HIDROLOGÍA
SUBCOORDINACIÓN DE HIDROLOGÍA SUBTERRÁNEA




Jefe de proyecto: Dra. Anne M. Hansen

Participantes:

M. en C. Luis Ángel Cueto Bravo




M. en I. Carlos Esteban Corzo Juárez

México, 2016

 SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES 	Recuperación de fósforo con hidróxido de doble capa, para la protección de cuerpos de agua, 2da etapa	 IMTA INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA
Página i de iii	México, 2016	Clave: TH-1606.1



CONTENIDO

1	INTRODUCCIÓN.....	1
2	OBJETIVOS.....	2
3	CARACTERIZACIÓN DE INTERCAMBIADORES IÓNICOS.....	3
3.1	Síntesis de intercambiador iónico Ba ²⁺ -II.....	3
3.2	Difracción de rayos X.....	3
3.3	Determinación de área superficial y tamaño de poro.....	13
3.4	Evaluación del pH en la sorción del intercambiador iónico comercial.....	20
3.5	Determinación de la densidad de sitios de sorción y constante de equilibrio.....	23
4	ANÁLISIS DE LA INTERACCIÓN DE ANIONES Y MODELACIÓN MATEMÁTICA.....	29
4.1	Análisis termodinámico de la interacción del intercambiador iónico con otros aniones.....	29
4.2	Análisis termodinámico del intercambio iónico de fosfato y otros aniones con dos diferentes composiciones de intercambiadores iónicos.....	34
4.3	Análisis de la interacción de aniones con Ba ²⁺ -II en condiciones reales de concentración, pH y Eh para un efluente de biorreactor de excreta animal.....	37
5	PARTICIPACIÓN EN CONGRESO.....	41
6	RESUMEN Y RECOMENDACIONES.....	43
7	REFERENCIAS.....	45

 SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES 	Recuperación de fósforo con hidróxido de doble capa, para la protección de cuerpos de agua, 2da etapa	 IMTA INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA
Página ii de iii	México, 2016	Clave: TH-1606.1




FIGURAS

Figura 1 Patrón de difracción de rayos X del intercambiador iónico comercial	6
Figura 2 Patrón de difracción de rayos X del intercambiador iónico Ba ²⁺ -IIa	7
Figura 3 Patrón de difracción de rayos X del intercambiador iónico Ba ²⁺ -IIb.....	8
Figura 4 Patrón de difracción de rayos X del intercambiador iónico Ba ²⁺ -IIc	9
Figura 5 Patrón de difracción de rayos X del intercambiador iónico Ba ²⁺ -IId.....	10
Figura 6 Patrón de difracción de rayos X del intercambiador iónico Ba ²⁺ -IIe	11
Figura 7 Patrón de difracción de rayos X de witherita comercial	12
Figura 8 Clasificación de isothermas de adsorción	14
Figura 9 Tipos de histéresis.....	16
Figura 10 Área superficial acumulada para cinco muestras intercambiador iónico con diferentes tratamientos de síntesis	18
Figura 11 Aplicación del modelo linealizado de Langmuir para el intercambiador iónico comercial	28
Figura 12 Especiación de A) fosfato total B) bario total, C) carbón total y D) azufre total al equilibrio.....	38
Figura 13 Poster del proyecto presentado en ICW 2016.....	42

 SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES	Recuperación de fósforo con hidróxido de doble capa, para la protección de cuerpos de agua, 2da etapa	 IMTA INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA
Página iii de iii	México, 2016	Clave: TH-1606.1

TABLAS

Tabla 1 Procesos de síntesis para Ba ²⁺ -II.....	3
Tabla 2 Área superficial y distribución de tamaño de poro para cinco muestras de Ba ²⁺ -II y witherita comercial.....	17
Tabla 3 Efecto de la sorción del intercambiador iónico comercial a pH 3.....	22
Tabla 4 Efecto de la sorción del intercambiador iónico comercial a pH 4.....	22
Tabla 5 Efecto de la sorción del intercambiador iónico comercial a pH 5.....	23
Tabla 6 Sorción de fósforo en intercambiador iónico comercial [0 g/L]	24
Tabla 7 Sorción de fósforo en intercambiador iónico comercial [1 g/L]	24
Tabla 8 Sorción de fósforo en intercambiador iónico comercial [2 g/L]	25
Tabla 9 Sorción de fósforo en intercambiador iónico comercial [3 g/L]	25
Tabla 10 Sorción de fósforo en intercambiador iónico comercial [4 g/L]	26
Tabla 11 Sorción de fósforo en intercambiador iónico comercial [5 g/L]	26
Tabla 12 Resumen de propiedades fisicoquímicas y termodinámicas de diferentes iones de interés para la recuperación de P con HDCs.	29
Tabla 13 ΔG° de formación para tres distintos HDCs sintetizados en laboratorio.....	35
Tabla 14 Análisis de la interacción de los distintos componentes de un HDC y aniones varios.....	35
Tabla 15 Parámetros de modelación para interacción de Ba ²⁺ -II en condiciones reales de un efluente de biorreactor de excreta animal..	37

 SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES 	Recuperación de fósforo con hidróxido de doble capa, para la protección de cuerpos de agua, 2da etapa	 IMTA INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA
Página 1 de 51	México, 2016	Clave: TH-1606.1




1 INTRODUCCIÓN

Uno de los problemas más importantes de contaminación de embalses y lagos, es el enriquecimiento progresivo de nutrientes (fundamentalmente nitrógeno y fósforo) o eutroficación. Esta problemática se manifiesta en la proliferación y acumulación de algas y plantas acuáticas originando el deterioro de la calidad de agua, lo que limita e incluso impide su uso para fines recreativos, pecuarios, agrícolas, protección a la vida acuática, y como fuente de abastecimiento de agua (Mazzeo *et al.*, 2001; Cooke *et al.*, 2005).

Dada la imposibilidad de controlar las concentraciones de nitrógeno debido a la capacidad de algunas plantas y bacterias de fijar este nutriente además de la depositación atmosférica, los métodos de control de nutrientes se orientan principalmente en la reducción de fósforo (P) (Cooke *et al.*, 2005; Masters, 1991).

Dentro de las soluciones viables al problema de la contaminación de los cuerpos de agua por P, Cordell *et al.* (2011) presenta dos opciones. La primera propone un consumo inteligente de P basado en un cambio en la dieta del ganado, optimización de la producción de cosechas, disminución de escurrimientos durante la producción de alimentos, y disminución de la cantidad de P que termina en el agua por erosión. La segunda propone el desarrollo de nuevas tecnologías y procesos que permitan la recuperación del P que termina en el agua y su reciclaje de forma óptima.

Dentro de las tecnologías actuales que permitan la recuperación del P que termina en el agua y su reciclaje, se encuentran la precipitación de sales de P, la adsorción y el intercambio iónico de P en sólidos, y la recuperación de P del agua por medio de microorganismos. Dentro de los procesos de intercambio iónico, los hidróxidos de doble capa (HDC) representan un método novedoso.

 SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES 	Recuperación de fósforo con hidróxido de doble capa, para la protección de cuerpos de agua, 2da etapa	 IMTA INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA
Página 2 de 51	México, 2016	Clave: TH-1606.1

En la primera etapa del proyecto se realizó una búsqueda y evaluación de patentes sobre el proceso de recuperación de P con hidróxidos de doble capa (HDC); se seleccionaron y sintetizaron tres diferentes HDC y se caracterizaron y se evaluaron las eficiencias de recuperación de P en agua sintética. Durante la segunda etapa del proyecto, se obtendrá información sobre los parámetros fisicoquímicos del proceso y la descripción mediante modelación hidrogeoquímica. Se realizará los trámites para proteger la invención y se divulgará resultados de descripción del proceso.

2 OBJETIVOS

El desarrollo de este proyecto se plantea para tres años. Esta es la segunda etapa del proyecto. Los objetivos establecidos para esta etapa son:

1. Recopilar y analizar información sobre la composición de agua tratada, que actualmente se descarga a los cuerpos de agua y que proviene de diferentes actividades, donde se encuentra fósforo en elevadas concentraciones y se ha consumido la mayor parte de la materia orgánica.
2. Realizar experimentos y modelación numérica simulando el efecto de estos parámetros: iones mayores, pH, Eh y contenido de materia orgánica, tanto individualmente como combinados, en el proceso.

3 CARACTERIZACIÓN DE INTERCAMBIADORES IÓNICOS

3.1 Síntesis de intercambiador iónico Ba²⁺-II

En la primera etapa del proyecto se determinó que el intercambiador iónico compuesto de bario (Ba²⁺-II) permitía la mayor recuperación de P en agua sintética. En la segunda etapa se probaron diferentes procesos de síntesis y tratamientos post-síntesis para incrementar el área superficial y la distribución de microporos en el intercambiador iónico, lo que permitiría aumentar la capacidad de remoción del intercambiador iónico. Se realizaron cinco diferentes procesos de síntesis los cuales se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1 Procesos de síntesis para Ba²⁺-II




Muestra	Características de la síntesis
Ba ²⁺ -II a	BaCl ₂ precipitado con NaOH a 70°C por 1 h en presencia de CO ₂ ambiental. Envejecimiento a 85°C por 24h.
Ba ²⁺ -II b	Ba(OH) ₂ precipitado con NaOH a 65°C por 2 h en presencia de CO ₂ ambiental. Envejecimiento a 80°C por 48 h.
Ba ²⁺ -II c	Ba(OH) ₂ precipitado a T°amb por 24 h en presencia de CO ₂ ambiental
Ba ²⁺ -II d	Ba(OH) ₂ precipitado a T°amb por 24 h en presencia de CO ₂ ambiental. Calcinado a 450°C por 5 h.
Ba ²⁺ -II e	Ba(OH) ₂ precipitado a T°amb por 24 h en presencia de CO ₂ ambiental. Envejecimiento a 85°C por 24 h.

Cada uno de los intercambiadores iónicos sintetizados fueron caracterizados junto con un intercambiador iónico comercial.

A continuación se describen brevemente las técnicas llevadas a cabo para la caracterización del intercambiador iónico comercial (CH₁₆Al₂Mg₆O_{19.4}H₂O) y del intercambiador iónico sintetizado (Ba²⁺-II) así como los resultados obtenidos.

3.2 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (DRX) es la técnica básica para el análisis cualitativo y cuantitativo de fases cristalinas de cualquier tipo de material, tanto natural como sintético. La DRX se basa en la dispersión coherente de un haz monocromático de

 SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES 	Recuperación de fósforo con hidróxido de doble capa, para la protección de cuerpos de agua, 2da etapa	 IMTA INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA
Página 4 de 51	México, 2016	Clave: TH-1606.1

rayos X por parte de la materia y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio.

Este fenómeno se puede explicar mediante la ley de Bragg que predice la dirección en la que se da la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio:




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

Esta ecuación nos indica la relación que existe entre el espaciado entre dos planos de átomos (d), la longitud de onda de la radiación X utilizada (λ) y el ángulo de incidencia de los rayos X (θ), siendo n un número entero.

La intensidad de los haces reflejados a cada ángulo se denomina difractograma y a partir de él puede determinarse las distancias atómicas interplanares características de un sólido determinado.

Los estudios de DRX fueron realizados en un difractómetro Siemens modelo D500 con radiación filtrada de cobre y el patrón obtenido fue analizado utilizando la base de datos Powder diffraction File del International Centre for Diffraction Data.

Para el análisis de DRX, cada muestra de intercambiador iónico fue previamente secada a 60 °C durante toda la noche y analizada por medio del difractómetro de rayos X Siemens D 500 con radiación filtrada de cobre. Los patrones obtenidos para cada muestra fueron comparados con los patrones de referencia de la Base de Datos PDF-4+ 2016 del International Center for Diffraction Data (ICDD) para determinar la estructura mineralógica presente en cada uno de ellos. En la Figura 1 se muestra el patrón de DRX obtenido para el intercambiador iónico comercial analizado. El difractograma se asemeja al patrón del mineral natural hidrotalcita; exhiben picos finos y simétricos para los planos (003), (006), (110) y (113); picos anchos y

 SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES 	<p align="center">Recuperación de fósforo con hidróxido de doble capa, para la protección de cuerpos de agua, 2da etapa</p>	 IMTA INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA
Página 5 de 51	México, 2016	Clave: TH-1606.1

asimétricos para los planos (009), (015) y (018) característicos de arcillas minerales con estructura laminar.

En la Figura 2, 3, 4, 5 y 6 se muestran los patrones de DRX obtenidos para los intercambiadores iónicos Ba²⁺-II a, b, c, d y e. Los difractogramas de los cinco intercambiadores iónicos muestran un patrón del mineral witherita (BaCO₃), exhibiendo los picos finos y asimétricos típicos para witherita. En la Figura 7 se muestra el patrón de DRX para witherita comercial.

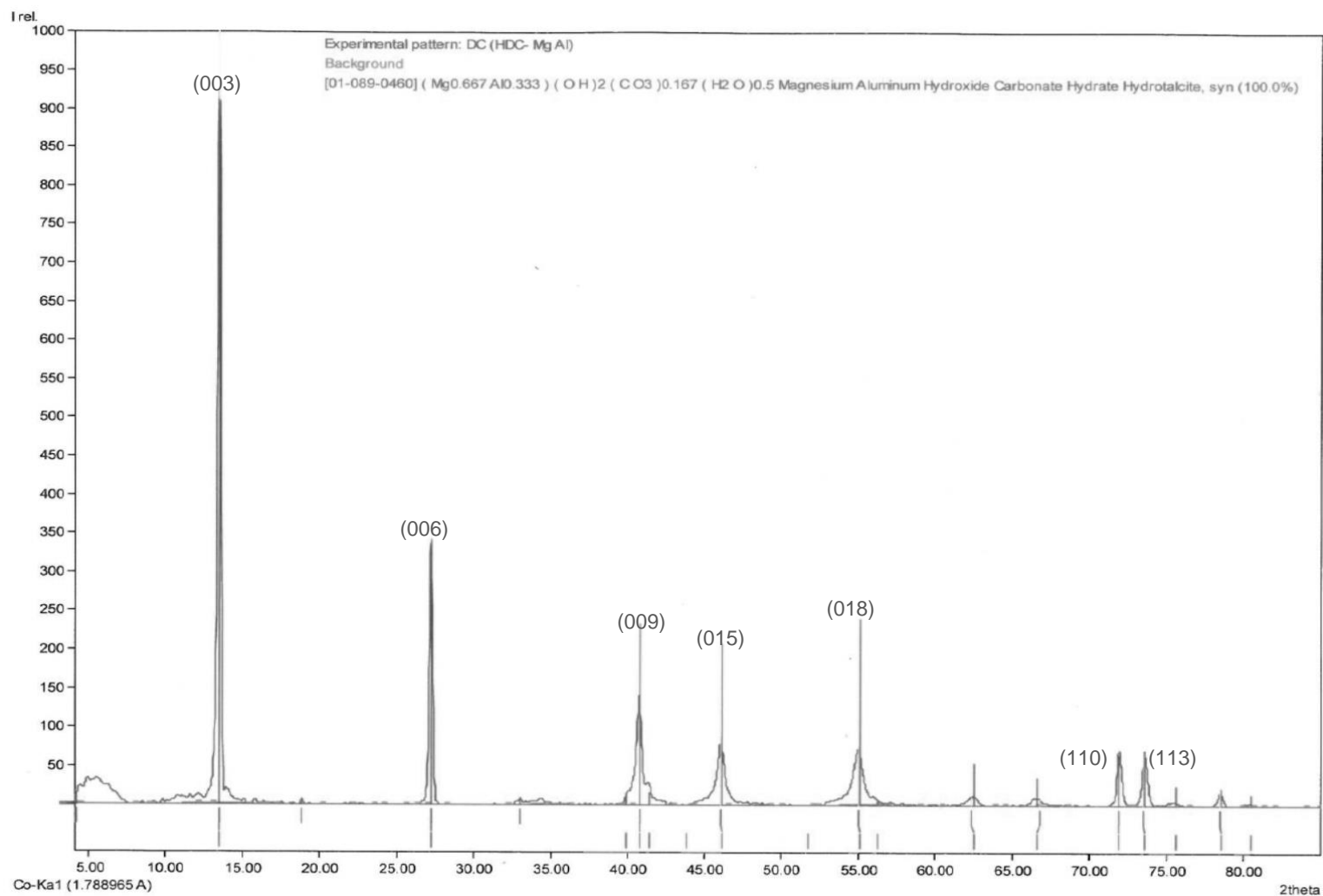


Figura 1 Patrón de difracción de rayos X del intercambiador iónico comercial (Tabla 1)

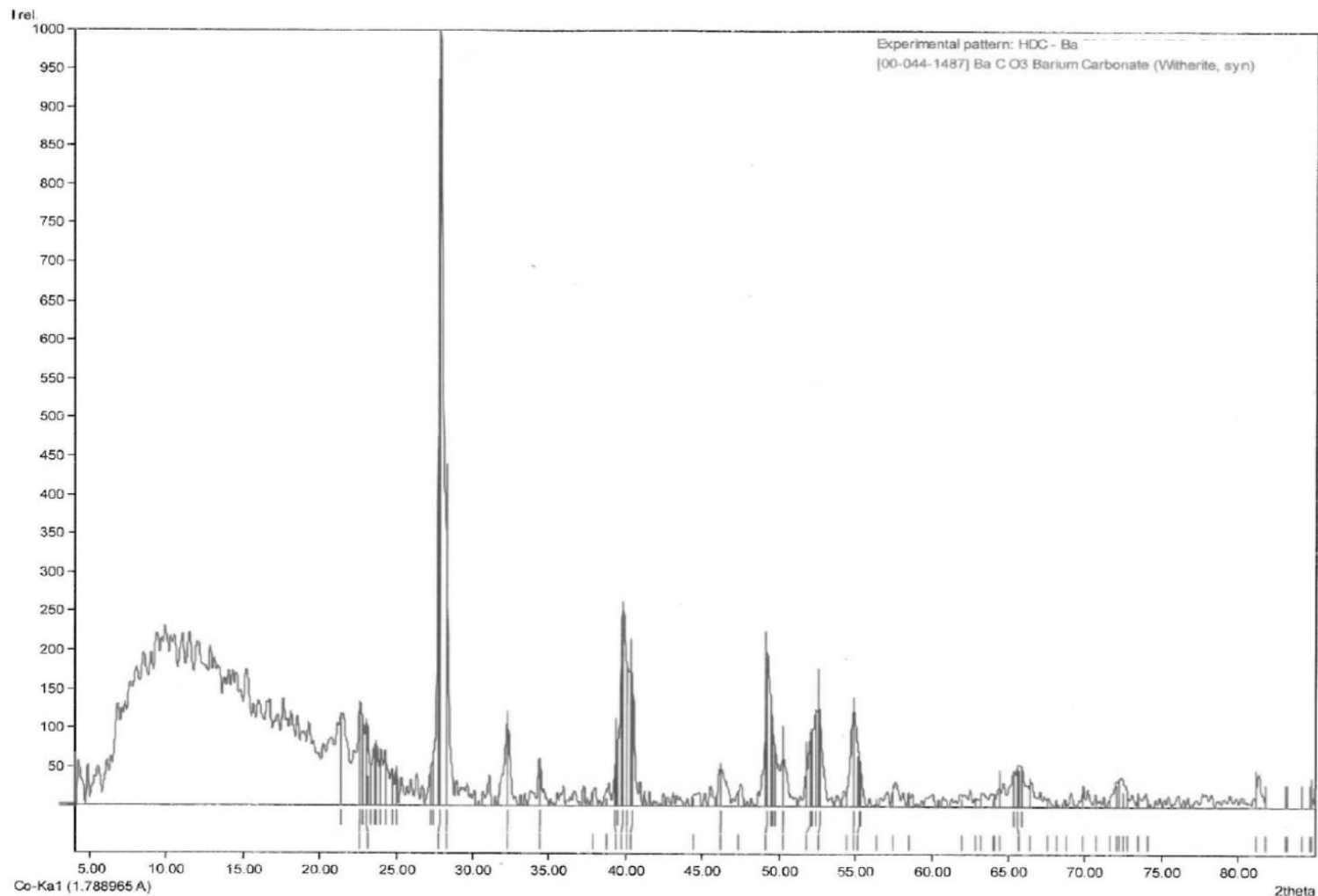


Figura 2 Patrón de difracción de rayos X del intercambiador iónico Ba²⁺-IIa (Tabla 1)

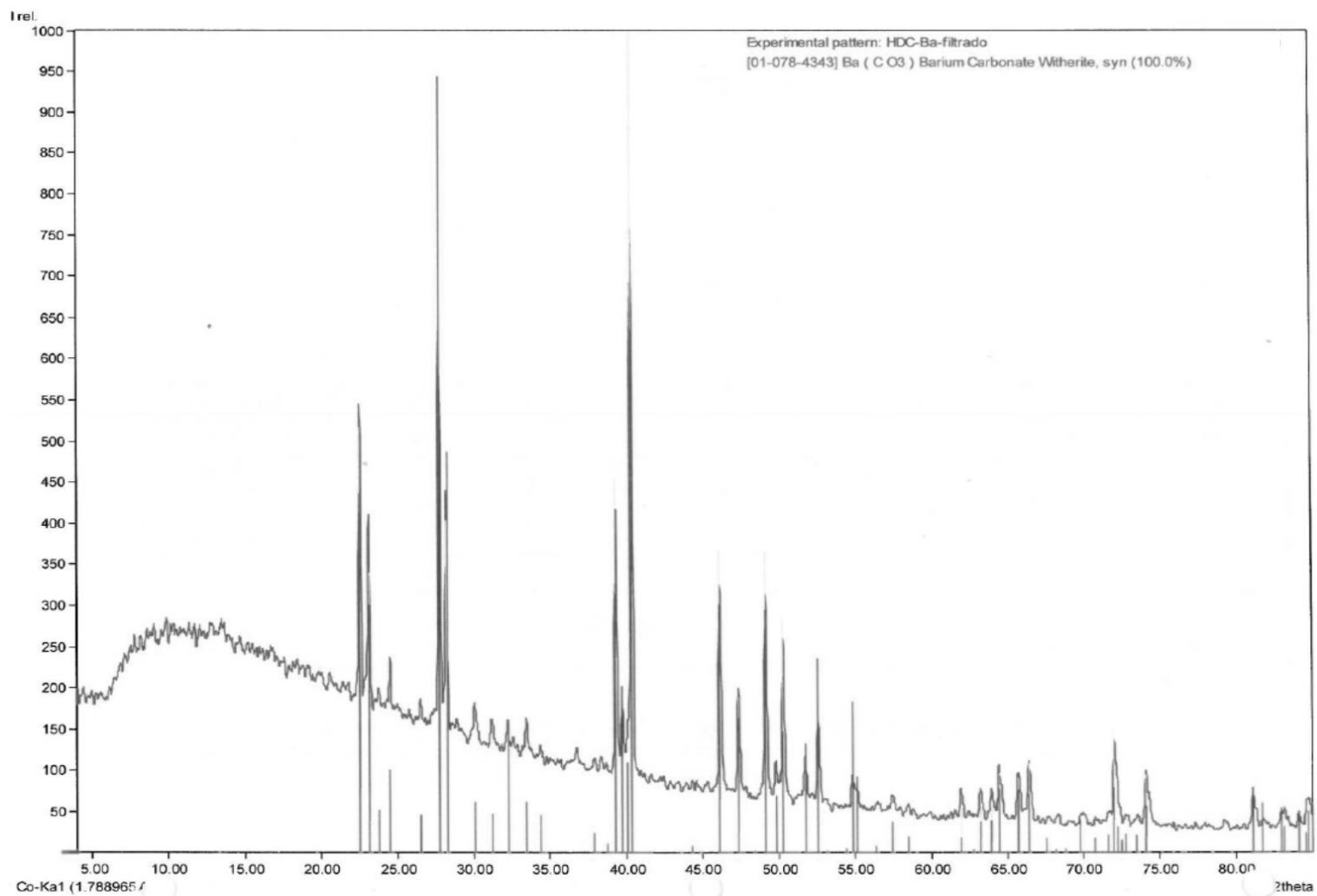


Figura 3 Patrón de difracción de rayos X del intercambiador iónico Ba²⁺-IIb (Tabla 1)

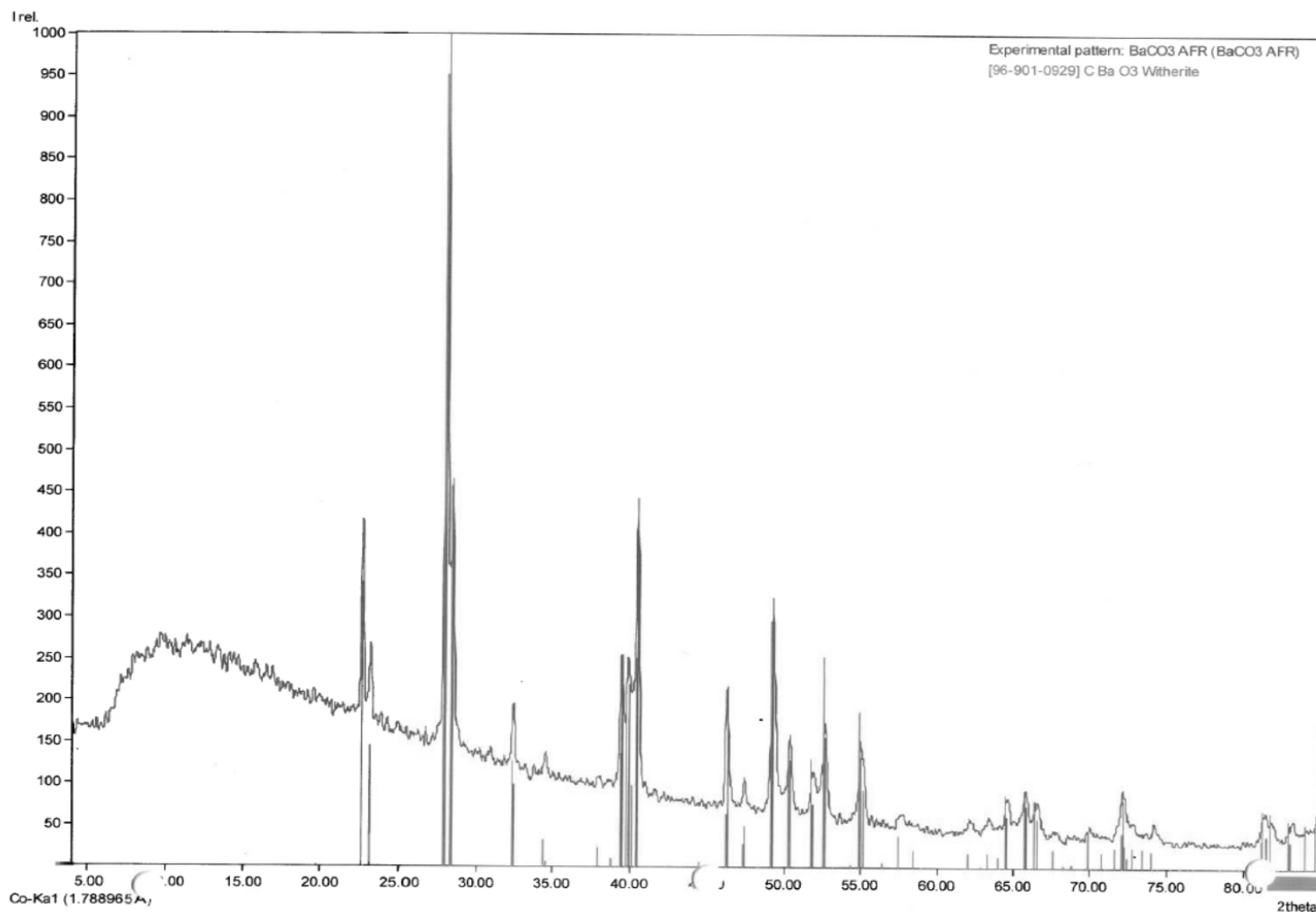


Figura 4 Patrón de difracción de rayos X del intercambiador iónico Ba²⁺-Ilc (Tabla 1)

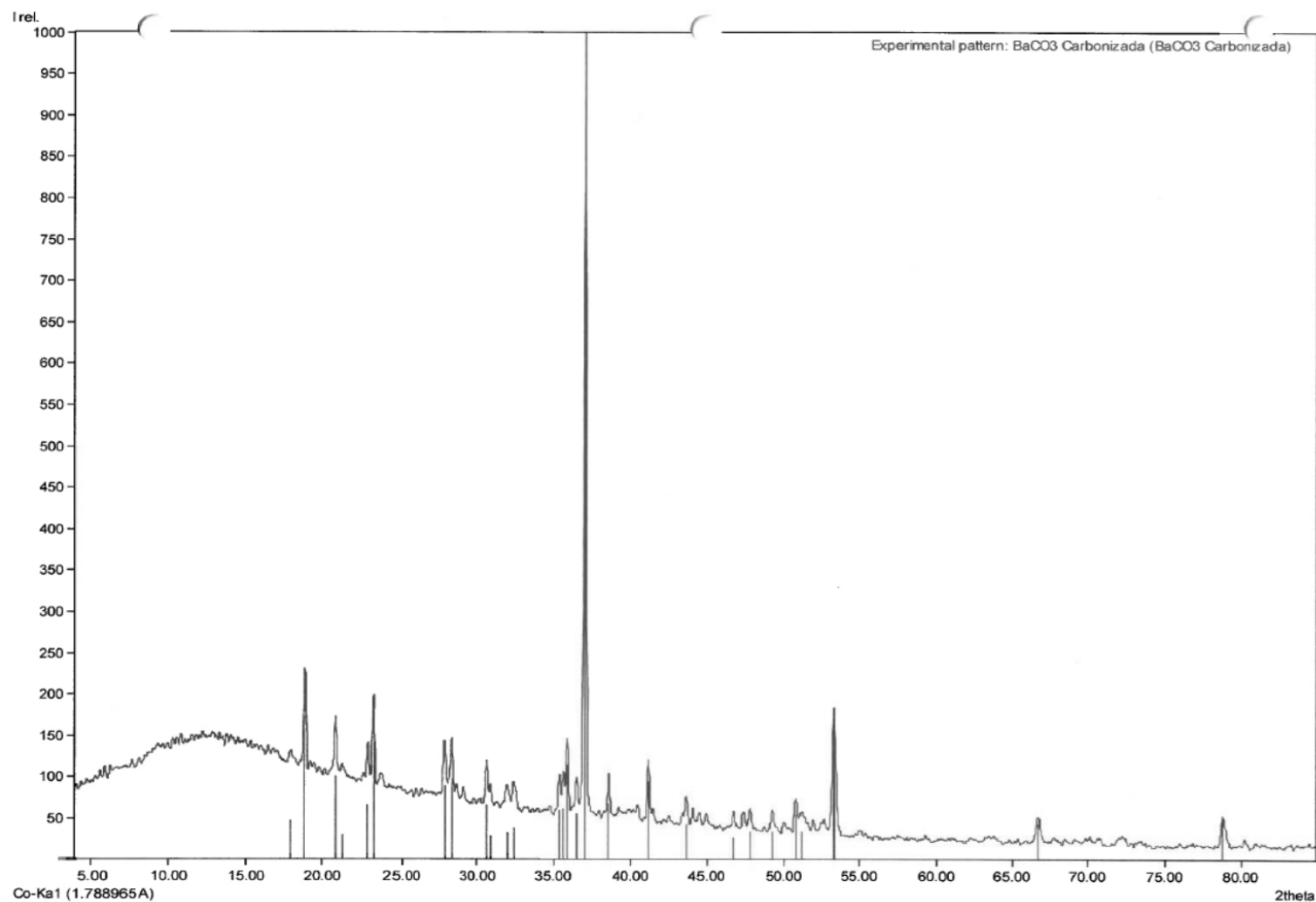


Figura 5 Patrón de difracción de rayos X del intercambiador iónico Ba²⁺-IId (Tabla 1)

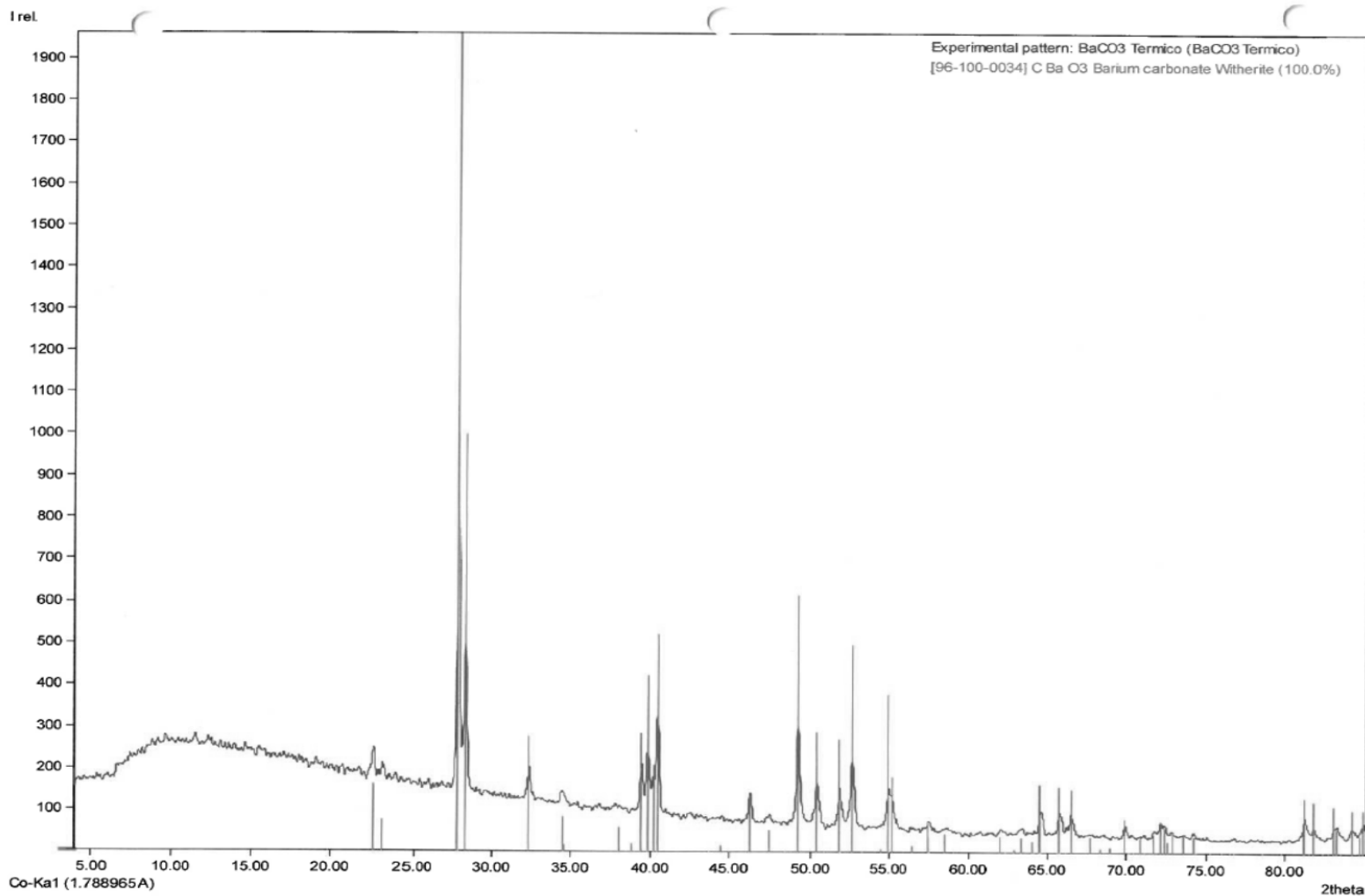


Figura 6 Patrón de difracción de rayos X del intercambiador iónico Ba²⁺-Ile (Tabla 1)

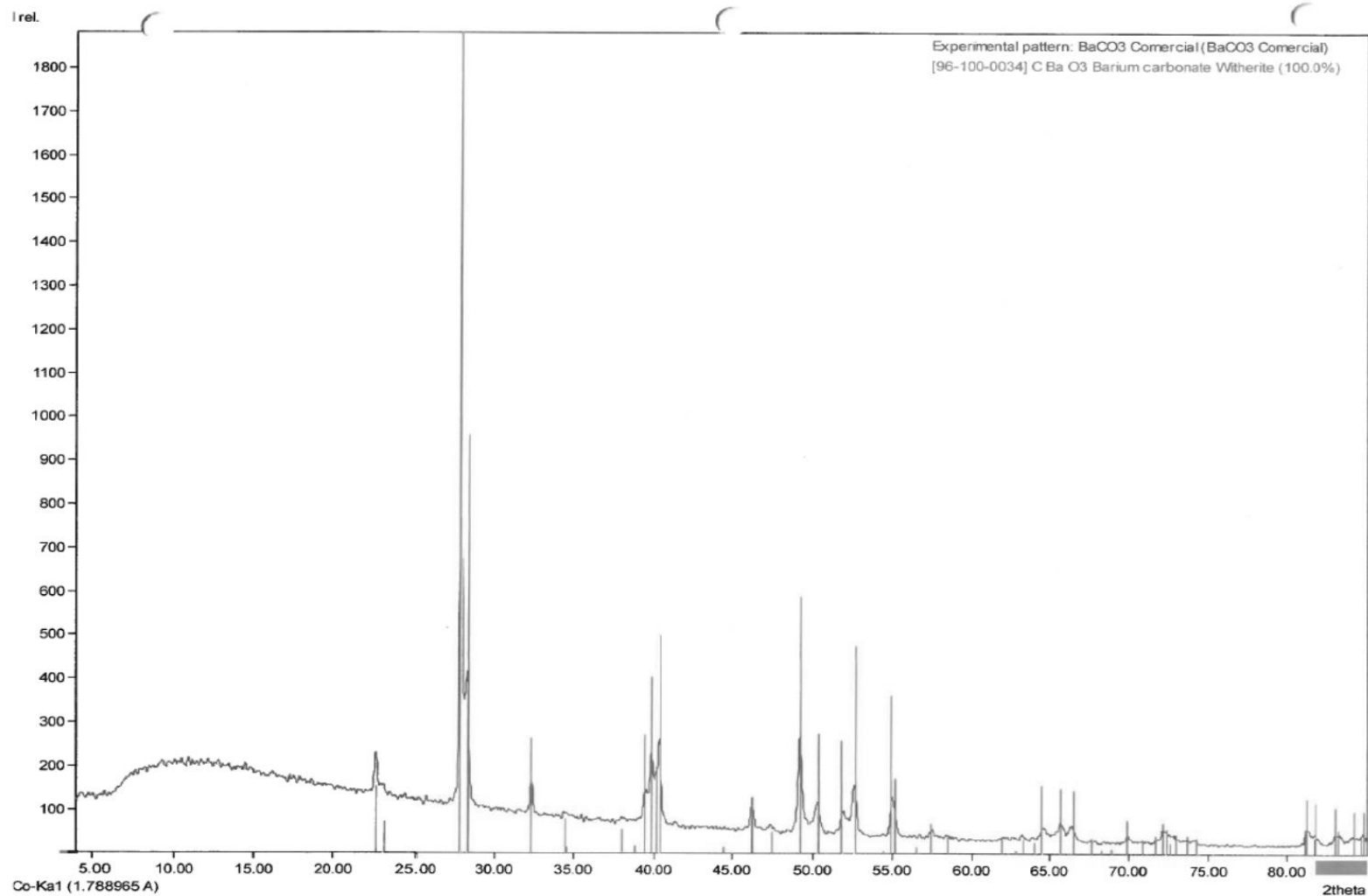





Figura 7 Patrón de difracción de rayos X de witherita comercial (Tabla 1)

 SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES 	Recuperación de fósforo con hidróxido de doble capa, para la protección de cuerpos de agua, 2da etapa	 IMTA INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA
Página 13 de 51	México, 2016	Clave: TH-1606.1

3.3 Determinación de área superficial y tamaño de poro

La adsorción física o fisisorción de gases es una técnica de análisis de propiedades texturales (superficie específica, volumen y tamaño de poros) basada en la interacción que tiene lugar entre un gas (adsorbato) y el sólido que se quiere caracterizar (adsorbente). La interpretación de estas isotermas mediante diferentes modelos matemáticos permite obtener valores para las propiedades texturales. Las propiedades que caracterizan texturalmente a un sólido son varias, aunque las más empleadas suelen ser:

- Superficie específica: suele expresarse en m^2/g . Para la medida de esta propiedad se emplean modelos matemáticos como Langmuir o B.E.T (Brunauer-Emmett-Teller), siendo este último el más empleado.
- Volumen total de poros: se suele expresar en cm^3/g . Hace referencia al volumen ocupado por el adsorbato, dentro del adsorbente a una presión determinada, normalmente $P/P_0=1$. En este caso, se trata de una medida directa y expresa el volumen que ocupan los poros en una unidad másica de sólido.
- Distribución de tamaño de poro: consiste en expresar el volumen de poro frente al tamaño de poro al que se adscribe. No es una medida directa, sino la consecuencia de aplicar modelos matemáticos más o menos complejos.

La isoterma de adsorción es el resultado de la representación gráfica de la cantidad adsorbida, a temperatura constante, en función de la presión (o concentración) del adsorbato. La IUPAC clasifica las isotermas en seis tipos (Figura 8):

- Tipo I: la isoterma es cóncava respecto al eje de la presión relativa (P/P_0), aumenta rápidamente a baja presión ($P/P_0 < 1 \times 10^{-3}$) y posteriormente alcanza

un plateau de saturación horizontal. Este tipo de isothermas la muestran los sólidos microporosos.

- Tipo II: esta clase de isoterma es característica de sólidos no-porosos o de adsorbentes macroporosos. La total reversibilidad de la isoterma de adsorción-desorción, es decir, la ausencia de histéresis, es una condición que se cumple en este tipo de sistemas.

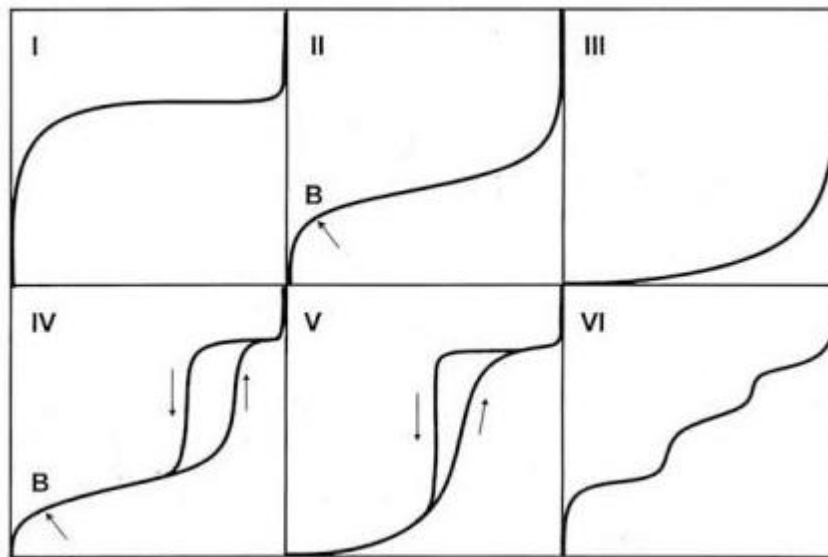





Figura 8 Clasificación de isothermas de adsorción

- Tipo III: es característico de procesos de adsorción en sólidos no porosos en los que la interacción adsorbente-adsorbato es débil. En la práctica no es común este tipo de isothermas.
- Tipo IV: a bajas presiones se comporta como la isoterma de Tipo II. Es característica de los sólidos mesoporosos. Ésta presenta un incremento de la cantidad adsorbida importante a presiones relativas intermedias y ocurre mediante un mecanismo de llenado en multicapas.
- Tipo V: del mismo modo que las de Tipo III, esta clase de isothermas se obtiene cuando las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente son débiles. La

 SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES 	Recuperación de fósforo con hidróxido de doble capa, para la protección de cuerpos de agua, 2da etapa	 IMTA INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA
Página 15 de 51	México, 2016	Clave: TH-1606.1

presencia de histéresis está asociada con el mecanismo de llenado y vaciado de los poros. En la práctica es poco usual encontrarse con este tipo de isotermas.

- Tipo VI: Es muy poco frecuente. Es característico de la adsorción en multicapa de gases nobles sobre superficies altamente uniformes. Este tipo de adsorción en escalones ocurre sólo para sólidos con una superficie no porosa muy uniforme.

La histéresis que aparece en el rango de multicapa de las isotermas de fisisorción se asocia normalmente con la condensación capilar en la estructura de mesoporos.

Los diferentes tipos de histéresis se muestran en la Figura 9. La histéresis H1 se encuentra en materiales formados por aglomerados, agregados de partículas esféricas ordenadas de una manera uniforme así como materiales con poros cilíndricos y con un elevado grado de uniformidad del tamaño de poro. En este tipo de histéresis las ramas de adsorción-desorción son paralelas y casi verticales.

En la histéresis tipo H2 la rama de desorción es completamente vertical y se observa en materiales con poros dispuestos como canales. Sin embargo, la histéresis H3 se asocia a materiales formando agregados de partículas planas, con sus poros en forma de platos. Además esta histéresis no se estabiliza a presiones relativas a la presión de saturación. Finalmente, la histéresis H4 es característica de poros estrechos en forma de rendija, con presencia de microporosidad.

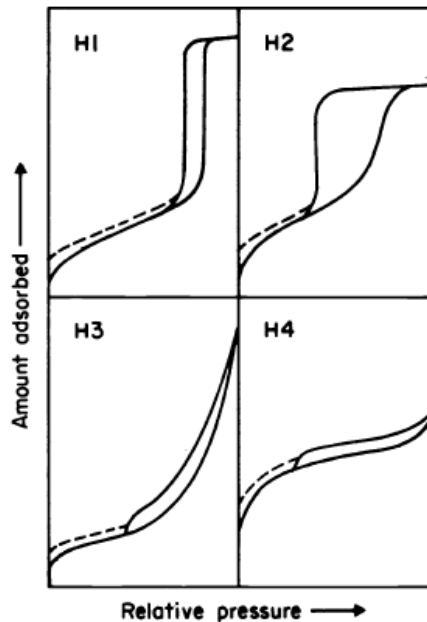


Figura 9 Tipos de histéresis

Los análisis se realizaron en analizador Autosorb iQ2 de Quantachrome instrument. De acuerdo con los resultados de DRX y a la reportador por Goh et al. (2008) y Das et al. (2006); la estructura del intercambiador iónico comercial es estable hasta los 450°C, y en el rango de 300°C se eliminan de la estructura impurezas y las moléculas de agua unidas a las capas internas; por lo que las muestras fueron desgasificadas a 320°C durante 15 h para eliminar dichas impurezas y agua. Para los intercambiadores iónicos Ba²⁺-II y witherita comercial, el proceso de desgasificación fue el siguiente: una rampa de temperatura de 2°C/min, con mesetas de 60 min a 120°C, 200 min a 220°C y 600 min a 320°C; generando un ciclo de desgasificación de 24 h. El análisis de área superficial y tamaño de poro se realizó con gas nitrógeno a una temperatura de -196°C (77°K) durante 25 h y se obtuvo la isoterma de adsorción y de desorción. Los datos fueron analizados con el software ASiQwin 4.0 de Quantachrome instruments, utilizando los modelos BET para determinar el área

superficial y el modelo DFT (Density Functional Theory) para la distribución del tamaño de poro. El área superficial del intercambiador iónico comercial ($\text{CH}_{16}\text{Al}_2\text{Mg}_6\text{O}_{19}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) es de $86.84 \text{ m}^2/\text{g}$ correspondiendo 82.3% a microporos. Para los intercambiadores iónicos $\text{Ba}^{2+}\text{-II}$ y witherita comercial, los resultados de área superficial y distribución de poros se presentan en la Tabla 2

Tabla 2 Área superficial y distribución de tamaño de poro para cinco muestras de $\text{Ba}^{2+}\text{-II}$ y witherita comercial

Muestra	Área superficial (m^2/g)	Microporos (<2nm)(%)	Mesoporos(>2nm) (%)
Ba ²⁺ -II a	66.0	41	59
Ba ²⁺ -II b	70.3	35	65
Ba ²⁺ -II c	1.4	0	100
Ba ²⁺ -II d	10.2	26	64
Ba ²⁺ -II e	10.8	0	100
Witherita comercial	0.4	0	100

El proceso de síntesis de $\text{Ba}^{2+}\text{-II}$ puede dividirse en dos partes: Precipitación del sólido y envejecimiento. Está reportado para otros compuestos que el proceso de precipitación afecta el rendimiento de producción del compuesto, la morfología de este y que especies pueden formarse (Mayer et al., 2013); mientras el envejecimiento favorece al crecimiento de la fase cristalina y la formación de microporos en la estructura (Cavani et al., 1991; He et al., 2005). En la Figura 10 se muestra la diferencia en el área superficial acumulada para cada síntesis de $\text{Ba}^{2+}\text{-II}$ y en la Tabla 1 un resumen de cada método utilizado.

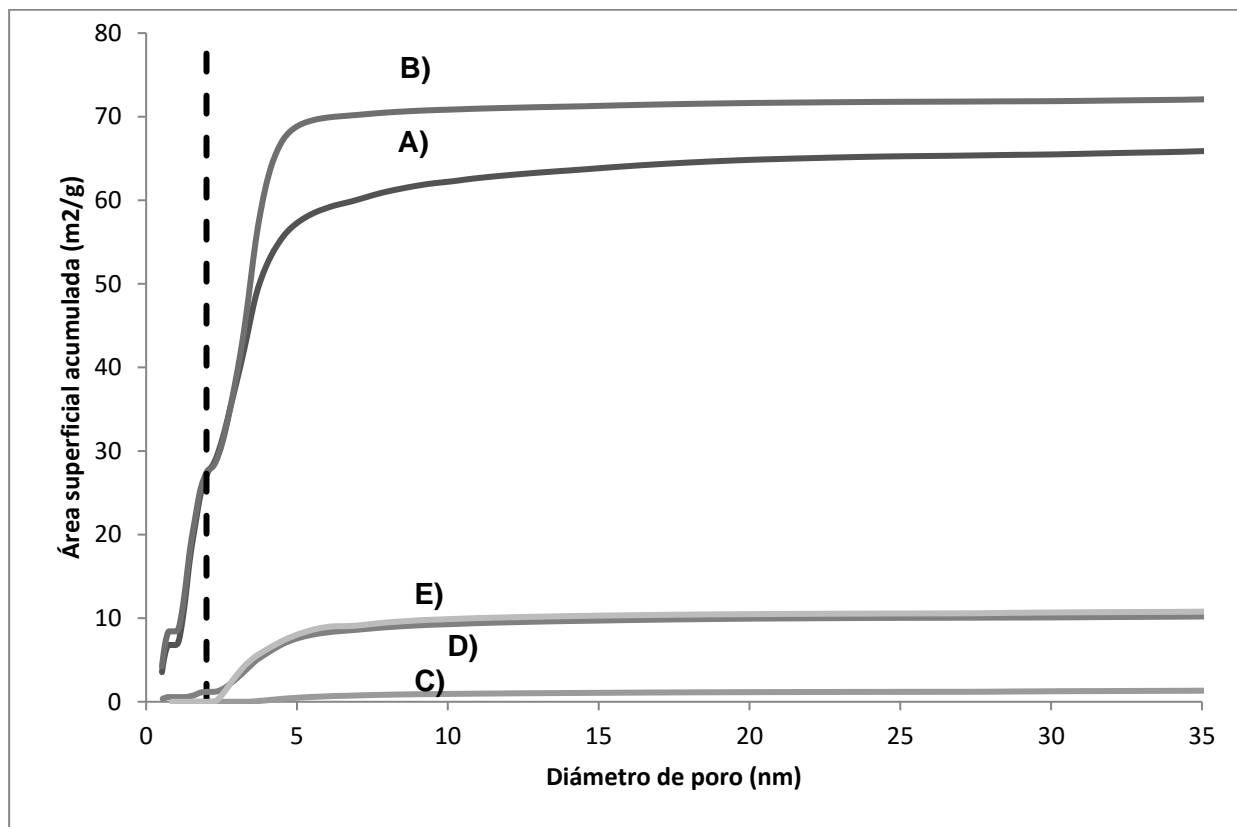








Figura 10 Área superficial acumulada para cinco muestras intercambiador iónico con diferentes tratamientos de síntesis. A) Ba²⁺-II a; B) Ba²⁺-II b; C) Ba²⁺-II c; D) Ba²⁺-II d y E) Ba²⁺-II e. La línea punteada señala el rango entre microporos y mesoporos

La síntesis de Ba²⁺-II c por medio de precipitación de Ba(OH)₂ en presencia de CO₂ a temperatura ambiente es considerado en el presente proyecto como la síntesis control con la cual comparar el resto de las síntesis. Este proceso se utiliza en el laboratorio para la medición de CO₂ generado en biorreactores. Ba²⁺-II c presenta la menor área superficial de las cinco síntesis y no presenta microporos en su estructura. Las síntesis de Ba²⁺-II a y b presentan la mayor área superficial de las cinco síntesis y el mayor porcentaje de microporos en su estructura; y se diferencian del resto en el proceso de precipitación al utilizar NaOH como agente precipitante y mantener constante el pH en valores superiores a 9, además de utilizar una

 SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES 	Recuperación de fósforo con hidróxido de doble capa, para la protección de cuerpos de agua, 2da etapa	 IMTA INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA
Página 19 de 51	México, 2016	Clave: TH-1606.1




temperatura de 70°C para Ba²⁺-II a y 65°C para Ba²⁺-II b. Li y Jean (2002) reportan que la precipitación de BaCO₃ se ve favorecida a pH superiores a 8, y conforme el pH tienda a alcalino, mayor será la precipitación de BaCO₃ en el proceso. Asimismo Yan et al. (2016) reportan que la temperatura de precipitación es importante para la formación de las distintas fases del sólido, Chen et al. (2007) reportan que la formación de nanomateriales por precipitación de BaCO₃ a temperatura ambiente presenta muy baja cristalinidad y una composición heterogénea. Los compuestos Ba²⁺-II d y e fueron sintetizados igual que Ba²⁺-II c, pero recibieron un proceso de calcinado (Ba²⁺-II d) o envejecido (Ba²⁺-II e), que aumentó el área superficial de las dos muestras 10 veces en comparación a Ba²⁺-II c. Sin embargo, Ba²⁺-II d presenta microporos en comparación a Ba²⁺-II e y c. Karaca et al. (2005) reportan aparición de microporos y aumento del área superficial en dolomita posterior a su calcinamiento a 400°C, y proponen que el fenómeno se debe a una ruptura en la estructura que expone una mayor área con microporos. Del mismo modo, Zotov et al. (2011) reporta un incremento en el área superficial y distribución de microporos en bayerita unido a hidróxido de aluminio hasta los 450°C, después de esa temperatura, el área superficial del sólido comienza a disminuir y desaparecen las estructuras microporosas. Zotov et al. (2011) relacionan los cambios en el área superficial y de la distribución de microporos con el cambio de fase que presenta la estructura cristalina. Según lo reportado por Villers (1971) y Ye et al. (2012) witherita tiene cambio de fase a los 811°C (fase hexagonal) y a 981°C (fase cúbica), por lo que en teoría, para ver dicho efecto en witherita es necesario calcinar a una temperatura mayor a la que se realizó los experimentos; por lo que se esperaba que la aparición de microporos en witherita a 450°C sea debido al efecto reportado por Karaca et al. (2005), sin embargo, no fue posible identificar la fase de Ba²⁺-II d por medio de difracción de rayos X, por lo que la aparición de microporos en Ba²⁺-II d se debe tanto

 SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES 	Recuperación de fósforo con hidróxido de doble capa, para la protección de cuerpos de agua, 2da etapa	 IMTA INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA
Página 20 de 51	México, 2016	Clave: TH-1606.1

a la ruptura de las estructuras cristalinas como a un posible cambio de fase a 450°C. El área superficial de Ba²⁺-II b, 70 veces mayor que Ba²⁺-II c puede deberse al efecto combinado de la precipitación controlada y al proceso de envejecimiento. La precipitación a 70°C y con control de pH favorece la formación del cristal y una composición homogénea, permitiendo una mayor área superficial en comparación al proceso a temperatura ambiente y sin control de pH. Asimismo el proceso de envejecimiento a 85°C es suficiente para aumentar el área superficial de Ba²⁺-II e 10 veces con respecto al control, debido al proceso de ruptura de la estructura del Ba²⁺-II. Para la síntesis de un intercambiador iónico de forma sencilla, es posible obtener un sólido con alta área superficial a 85°C, lo que facilitaría la aplicación del proceso en campo. Para el proceso de remoción de P, Chen et al. (2007) reportan que los procesos de sorción incrementan de forma proporcional con respecto al área superficial, y esta a su vez aumenta con la proporción de microporos en la estructura. En los experimentos reportados en la fase anterior, se utilizó el Ba²⁺-II b, el cual presenta la mayor área superficial de las cinco síntesis, lo que indica que presenta la mayor capacidad de remoción de P en comparación a las otras síntesis de Ba²⁺-II.

3.4 Evaluación del pH en la sorción del intercambiador iónico comercial

Para conocer la capacidad de sorción del intercambiador iónico comercial, se evaluará el pH en el que se favorece dicha sorción. El desarrollo de los experimentos se llevó a cabo en un volumen de 250 mL donde se mezclaron 1 g/L de intercambiador iónico comercial (CH₁₆Al₂Mg₆O₁₉.4H₂O) y agua sintética conteniendo 75 mg/L de fósforo como fosfato (preparada con KH₂PO₄ grado ACS) con NaCl 0.1 M. El pH de cada solución fue ajustado a 3, 4 y 5, respectivamente, utilizando 0.1 M HCl y/o NaOH. Los experimentos fueron mantenidos en agitación monitoreando pH con electrodo (Orion 9157) y potenciómetro (Orion DualStar). Se muestreo la suspensión cada 20 min durante las primeras dos horas, posteriormente se tomó muestra cada hora. La

 SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES 	Recuperación de fósforo con hidróxido de doble capa, para la protección de cuerpos de agua, 2da etapa	 IMTA INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA
Página 21 de 51	México, 2016	Clave: TH-1606.1

muestra se filtró con filtro Millipore de 0.45 μm separando el intercambiador iónico de la solución. En la muestra filtrada se determinó la concentración de fósforo mediante espectrofotometría (Spectroquant Pharo 300) a través del método fotométrico Spectroquant 1.14543 (Merck, 2014). Los resultados se presentan en las Tabla 3, Tabla 4 y Tabla 5.

En base a los resultados presentados en las Tabla 3, Tabla 4 y Tabla 5, se observa que la mayor capacidad de sorción del intercambiador iónico comercial se da a valor de pH 5, alcanzando una sorción de aproximadamente 19%.

Tabla 3 Efecto de la sorción del intercambiador iónico comercial a pH 3

Tiempo (min)	pH medido	Ácido agregado (µL)	Volumen ácido acumulado (µL)	P-PO ₄ Sol (mg/L)	Sorción (%)
0	5.04	0	0	68.60	0
20	3.04	8500	8500	66.20	3.5
40	3.04	3200	11700	64.20	6.4
60	3.03	2800	14500	64.40	6.1
80	3.07	1000	15500	62.20	9.3
100	3.03	1000	16500	63.20	7.9
120	3.04	500	17000	62.60	8.7
180	3.03	995	17995	62.80	8.5
240	3.00	995	18990	62.40	9.0
300	3.03	950	19940	62.20	9.3
360	3.05	1100	21040	60.80	11.4

Tabla 4 Efecto de la sorción del intercambiador iónico comercial a pH 4

Tiempo (min)	pH medido	Ácido agregado (µL)	Volumen ácido acumulado (µL)	P-PO ₄ Sol (mg/L)	Sorción (%)
0	6.12	0	0	73.40	0
20	3.91	4650	4650	69.80	4.9
40	3.96	200	4850	69.20	5.7
60	4.03	30	4880	68.40	6.8
80	4.03	60	4940	68.20	7.1
100	4.04	30	4970	67.20	8.4
120	4.04	40	5010	68.80	6.3
180	4.02	90	5100	67.60	7.9
240	4.06	60	5160	67.20	8.4
300	4.01	80	5240	66.80	9.0
360	3.99	30	5270	66.60	9.3

Tabla 5 Efecto de la sorción del intercambiador iónico comercial a pH 5

Tiempo (min)	pH medido	Ácido agregado (µL)	Volumen ácido acumulado (µL)	P-PO ₄ Sol (mg/L)	Sorción (%)
0	6.03	0	0	68.00	0
20	5.04	5960	5960	60.60	10.9
40	5.00	600	6560	64.00	5.9
60	4.97	350	6910	60.80	10.6
80	5.02	130	7040	61.00	10.3
100	5.05	90	7130	60.40	11.2
120	4.96	90	7220	59.80	12.1
180	5.02	150	7370	59.00	13.2
240	5.00	90	7460	57.00	16.2
300	5.02	90	7550	56.40	17.1
360	5.06	60	7610	54.80	19.4

3.5 Determinación de la densidad de sitios de sorción y constante de equilibrio

Existen diferentes métodos para determinar la concentración de sitios superficiales, los cuales involucran mediciones de la adsorción máxima para varios cationes o aniones capaces de interactuar químicamente con la superficie, tales como protones, cationes metálicos, entre otros.

Con el objetivo de determinar la concentración total de sitios de sorción del intercambiador iónico comercial, se realizaron experimentos de sorción en función de diferentes concentraciones del intercambiador iónico.

Los experimentos se llevaron a cabo en volúmenes de 250 mL de agua sintética conteniendo 75 mg/L de fósforo como fosfato (preparada con KH₂PO₄ grado ACS) con NaCl 0.1 M y variando las concentraciones de 0, 1, 2, 3, 4 y 5 g/L del intercambiador iónico comercial en cada uno de los experimentos. El pH de la solución fue ajustado a 5 (definido en los experimentos anteriores) utilizando 0.1 M HCl. Los experimentos fueron mantenidos en agitación monitoreando pH con electrodo (Orion 9157) y potenciómetro

(Orion DualStar). Se obtuvieron muestras de la suspensión cada 24 h hasta alcanzar el equilibrio. La muestra se filtró con filtro Millipore de 0.45 μm separando el intercambiador iónico de la solución. En cada muestra filtrada se determinó la concentración de fósforo mediante espectrofotometría (Spectroquant Pharo 300) a través del método fotométrico Spectroquant 1.14543 (Merck, 2014). Los resultados de los experimentos se presentan en las Tabla 6 a Tabla 11.

Tabla 6 Sorción de fósforo en intercambiador iónico comercial [0 g/L]

Tiempo (d)	pH medido	Ácido agregado (mL)	Volumen ácido acumulado (mL)	P-PO ₄ Sol (mg/L)	Sorción (%)
0	4.90	0	0	74.40	0
1.0	4.88	0	0	72.40	2.69
2.0	3.88	0	0	72.60	2.42
3.0	3.90	0	0	72.20	2.96
4.0	3.92	0	0	73.60	1.08
5.0	3.87	0	0	72.40	2.69
6.0	3.89	0	0	74.40	0.00
7.0	3.94	0	0	73.80	0.81

Tabla 7 Sorción de fósforo en intercambiador iónico comercial [1 g/L]

Tiempo (d)	pH medido	Ácido agregado (mL)	Volumen ácido acumulado (mL)	P-PO ₄ Sol (mg/L)	Sorción (%)
0	5.81	0	0	77.60	0
1.0	3.90	6.70	6.70	45.82	41.0
2.0	4.95	0.70	7.40	42.47	45.3
3.0	4.97	0.62	8.02	41.78	46.2
4.0	5.00	0.33	8.35	41.04	47.1
5.0	5.01	0.23	8.58	40.49	47.8
6.0	4.95	0.27	8.85	39.73	48.8
7.0	5.04	0.22	9.07	38.56	50.3
8.0	4.36	0.08	9.15	38.82	50.0
9.0	5.07	0.11	9.26	38.88	49.9
10.0	5.02	0.17	9.43	39.79	48.7

Tabla 8 Sorción de fósforo en intercambiador iónico comercial [2 g/L]

Tiempo (d)	pH medido	Ácido agregado (mL)	Volumen ácido acumulado (mL)	P-PO ₄ Sol (mg/L)	Sorción (%)
0	5.88	0	0	79.40	0
1.0	4.67	19.20	19.20	22.65	71.5
2.0	5.01	0.70	19.90	18.63	76.5
3.0	5.10	0.98	20.88	15.68	80.3
4.0	4.96	0.65	21.53	14.65	81.5
5.0	4.55	0.40	21.93	14.38	81.9
6.0	5.02	0.35	22.28	13.44	83.1
7.0	5.04	0.35	22.63	11.94	85.0
8.0	5.00	0.24	22.87	11.20	85.9
9.0	5.04	0.18	23.05	9.90	87.5
10.0	5.13	0.28	23.33	10.05	87.3
11.0	5.04	0.27	23.60	9.42	88.1

Tabla 9 Sorción de fósforo en intercambiador iónico comercial [3 g/L]




Tiempo (d)	pH medido	Ácido agregado (mL)	Volumen ácido acumulado (mL)	P-PO ₄ Sol (mg/L)	Sorción (%)
0	5.80	0	0	74.40	0
1.0	4.89	24.80	24.80	13.43	81.9
2.0	5.06	1.84	26.64	9.89	86.7
3.0	5.09	1.07	27.71	8.38	88.7
4.0	4.99	0.70	28.41	7.42	90.0
5.0	4.95	0.50	28.91	6.43	91.4
6.0	4.99	0.59	29.50	5.78	92.2
7.0	5.05	0.39	29.89	5.01	93.3
8.0	4.57	0.31	30.20	4.00	94.6
9.0	5.06	0.35	30.55	3.79	94.9
10.0	5.00	0.23	30.78	3.69	95.0
11.0	5.06	0.18	30.96	3.59	95.2

Tabla 10 Sorción de fósforo en intercambiador iónico comercial [4 g/L]

Tiempo (d)	pH medido	Ácido agregado (mL)	Volumen ácido acumulado (mL)	P-PO ₄ Sol (mg/L)	Sorción (%)
0	5.95	0.00	0.00	80.00	0
1.0	5.08	26.55	26.55	14.08	82.4
2.0	5.08	7.35	33.90	7.08	91.2
3.0	5.08	1.43	35.33	5.41	93.2
4.0	5.04	0.95	36.28	4.75	94.1
5.0	5.09	1.40	37.68	3.85	95.2
6.0	5.04	1.20	38.88	2.82	96.5
7.0	5.05	0.54	39.42	2.13	97.3
8.0	5.08	0.43	39.85	1.90	97.6
9.0	5.11	0.40	40.25	1.67	97.9
10.0	5.11	0.31	40.56	1.56	98.0
11.0	5.01	0.25	40.81	1.57	98.0

Tabla 11 Sorción de fósforo en intercambiador iónico comercial [5 g/L]

Tiempo (d)	pH medido	Ácido agregado (mL)	Volumen ácido acumulado (mL)	P-PO ₄ Sol (mg/L)	Sorción (%)
0	6.50	0	0	73.40	0
1.0	5.07	37.60	37.60	7.04	90.4
2.0	5.04	1.42	39.02	5.12	93.0
3.0	5.05	1.01	40.03	3.98	94.6
4.0	5.07	0.52	40.55	2.94	96.0
5.0	5.02	0.29	40.84	2.60	96.5
6.0	4.91	0.35	41.19	2.26	96.9
7.0	5.19	0.27	41.46	1.55	97.9
8.0	4.65	0.14	41.60	2.28	96.9
9.0	5.09	0.24	41.84	1.32	98.2
10.0	5.10	0.25	42.09	1.09	98.5
11.0	5.10	0.22	42.31	0.97	98.7

 SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES 	Recuperación de fósforo con hidróxido de doble capa, para la protección de cuerpos de agua, 2da etapa	 IMTA INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA
Página 27 de 51	México, 2016	Clave: TH-1606.1

Con los resultados obtenidos en los experimentos, se aplicó el modelo de Langmuir (Schnoor, 1996). La isoterma de este modelo permite calcular la constante de equilibrio de Langmuir (K_L) y la concentración de sitios de sorción del sustrato ($1/S_{tot}$). La expresión de la ecuación del modelo es:

$$\frac{[M]}{[S - M]} = \frac{1}{[S_T]K_L} + \frac{[M]}{[S_T]} \quad \text{Ec. 2}$$

Donde:

$[M]$: Concentración de las especies libres en solución

$[S - M]$: Concentración adsorbida

$[S_T]$: Concentración de sitios totales de sorción

K_L Constante de equilibrio de Langmuir

Graficando $[M]/[S - M]$ contra $[M]$, se obtiene una línea recta. A partir del inverso de la pendiente $1/[S_T]$ se obtiene la concentración de sitios de sorción en el intercambiador iónico $[S_T]$; de la intersección $1/[S_T]K_L$ se obtiene la constante de sorción de Langmuir (K_L) (Schnoor, 1996).

En la Figura 4 se presenta la ecuación linealizada para los resultados de sorción máximos obtenidos en los experimentos para cada concentración del intercambiador iónico evaluada. De este gráfico, se observa que el ajuste es bueno ya que se obtuvo un coeficiente de correlación de 0.999. La pendiente de la recta, $1/[S_T]$, es 0.7834 L/mmol, por lo tanto la concentración de sitios totales es 1.28 mmol/L. La intersección es $1/[S_T]K_L = 0.0136$, por lo que la constante de equilibrio es $K_L = 57.60$.

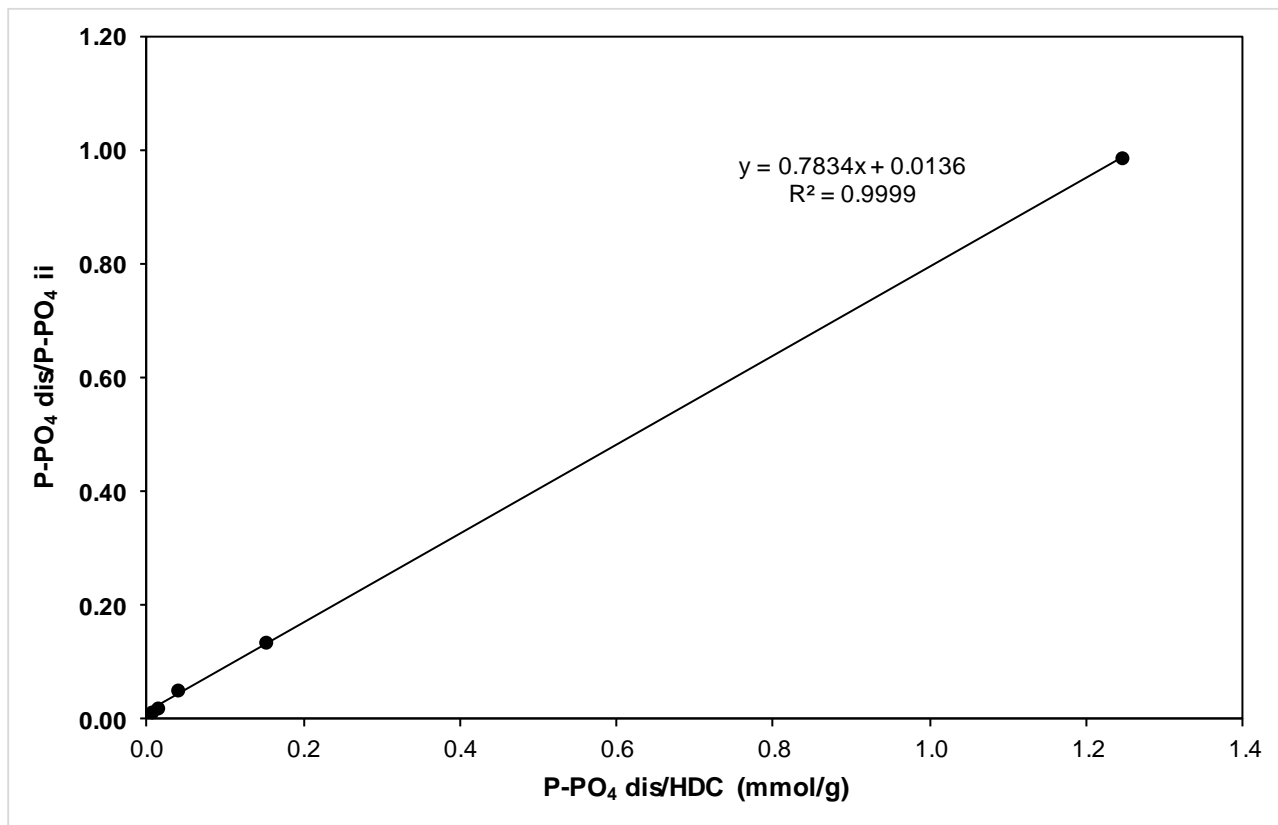


Figura 11 Aplicación del modelo linealizado de Langmuir para el intercambiador iónico comercial

4 ANALISIS DE LA INTERACCIÓN DE ANIONES Y MODELACIÓN MATEMÁTICA




4.1 Analisis termodinámico de la interacción del intercambiador iónico con otros aniones.

Se desea evaluar la interacción de diferentes iones durante la recuperación de P con los intercambiadores iónicos, por lo que se realizó el análisis de electronegatividad, radio iónico y dureza química absoluta para: Al^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} Cl⁻ y OH⁻. Los datos obtenidos se presentan en la Tabla 12.

Tabla 12 Resumen de propiedades fisicoquímicas y termodinámicas de diferentes iones de interés para la recuperación de P con HDCs. 1 Huheey et al. (1993) Los valores de electronegatividad son para el elemento sin tomar en cuenta el oxígeno, 2a Shannon. (1976), 2b Goh et al. (2008), 3 Pearson (1986) y NIST (2016) Nomenclatura: N/E, No encontrado




	¹ Electronegatividad	² Radio iónico (nm)	³ Dureza absoluta (eV)
Aluminio	1.6	0.49 ^a	6.0
Bario	0.9	1.52 ^a	2.1
Calcio	1.0	1.06 ^a	2.3
Magnesio	1.3	0.89 ^a	2.4
Fosfato	2.2	0.24 ^b	2.5
Cloruro	3.2	0.20 ^b	4.7
Carbonato	2.6	0.19 ^b	7.6
Nitrato	3	0.20 ^b	4.3
Sulfato	2.6	0.23 ^b	5.4
Hidroxilo	2.2	N/E	Infinito

El análisis de los parámetros fisicoquímicos de los cationes en la Tabla 12 tiene como objetivo determinar cuál podría ser la combinación más eficiente para la recuperación de P con intercambiadores iónicos. Los cationes divalentes fueron previamente seleccionados debido a que presentan la mayor diferencia de electronegatividad con fosfato de los cationes comúnmente presentes en el agua.

 SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES 	Recuperación de fósforo con hidróxido de doble capa, para la protección de cuerpos de agua, 2da etapa	 IMTA INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA
Página 30 de 51	México, 2016	Clave: TH-1606.1




Asimismo, Mg^{2+} se seleccionó debido a que está reportado como un catión que permite una alta recuperación de fosfato y se desea tener un factor de comparación con respecto a la literatura (el intercambiador iónico comercial está compuesto de Mg^{2+}) El catión Al^{3+} fue seleccionado debido a que esta presente como el catión trivalente en el intercambiador iónico comercial, Al^{3+} muestra alta electronegatividad, alta capacidad de formar hidróxidos estables (Railsback, 2006) y a que la literatura reporta su uso como catión trivalente en diferentes combinaciones de intercambiadores iónicos para recuperar P (Goh et al., 2008) Los aniones de la Tabla 12, fueron seleccionados para su análisis puesto que son compuestos presentes en los efluentes de excreta animal y al presentar una carga negativa se consideró que podrían tener efecto en el intercambio iónico con fosfato, tanto como competencia como posibles candidatos para la solución de elusión.

La electronegatividad es una medida de la capacidad de un átomo de atraer electrones cuando forma un enlace químico en una molécula (Pauling, 1932) por tal motivo ofrece información importante sobre el tipo de enlace que se formará entre dos diferentes elementos al reaccionar. Cuando mayor es la diferencia de electronegatividades entre los elementos, mayor la probabilidad de formar enlaces del tipo iónico. El análisis de electronegatividad de los elementos permite una primera aproximación al análisis de las interacciones de los aniones con el intercambiador iónico, sin embargo dentro de sus limitantes es que solo compara la electronegatividad de los elementos y no del compuesto por lo que el análisis de este valor debe ser respaldado con otros parámetros. En la Tabla 12 se presentan los valores de electronegatividad en la escala de Pauling reportados por Huheey et al. (1993) para los elementos de interés. Según lo reportado por Pauling. (1932), cuando la diferencia de electronegatividades es mayor o igual a 1.8, el tipo de enlace que se puede formar entre dos compuestos es del tipo iónico. En base a esto, con los

 SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES 	Recuperación de fósforo con hidróxido de doble capa, para la protección de cuerpos de agua, 2da etapa	 IMTA INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA
Página 31 de 51	México, 2016	Clave: TH-1606.1

datos presentes en la tabla puede calcularse la diferencia de electronegatividades entre el fósforo y los metales, (Mg-P= 0.9, Ca- P= 1.2, Ba- P= 1.3 y Al- P= 0.6) observándose que la diferencia de electronegatividad con el fósforo no es lo suficientemente grande para formar un enlace iónico; sino enlaces del tipo covalente polar. De los elementos que forman aniones presentes en la Tabla 12, solo el cloro y el nitrógeno presentan un valor de electronegatividad lo suficientemente grande para generar enlaces iónicos con Mg^{2+} , Ca^{2+} y Ba^{2+} . El catión Al^{3+} no forma enlaces iónicos con ninguno de los elementos presentes en la Tabla 12 debido a su alta electronegatividad; mientras que el catión que presenta la electronegatividad más baja es Ba^{2+} , sin embargo la diferencia no es muy grande con respecto a los otros cationes, por lo que es posible que tengan un comportamiento similar. La formación de enlaces iónicos entre los cationes y los aniones es necesaria para el proceso de intercambio iónico (Li y Duan., 2005), esto debido a que los enlaces iónicos son más débiles y fáciles de romper que los enlaces covalentes, lo que permite la posterior recuperación de los aniones. De la columna de electronegatividad se puede concluir que los cationes divalentes presentan una electronegatividad similar, aunque Ba^{2+} muestra la mayor diferencia de electronegatividad con fósforo, por lo que se esperaba que esta interacción fuera ligeramente más reactiva que la de los otros cationes divalentes.

La segunda columna presenta los radios iónicos en nm para los diferentes iones presentes en el estudio. El radio iónico es un parámetro importante para el intercambio iónico pues afecta el transporte de los diferentes aniones entre las capas internas del intercambiador iónico y por lo tanto su capacidad de remoción (Goh et al., 2008) Aniones con radios iónicos similares tendrán una capacidad de remoción similar en los intercambiadores iónicos, asimismo; el tamaño del radio iónico de los cationes con que es producido el intercambiador iónico afectará la distancia entre las




 SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES 	Recuperación de fósforo con hidróxido de doble capa, para la protección de cuerpos de agua, 2da etapa	 IMTA INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA
Página 32 de 51	México, 2016	Clave: TH-1606.1

capas interiores y la capacidad de los aniones de transportarse entre ellas. A mayor radio iónico de los cationes mayor espacio entre capas internas del intercambiador iónico, aumentando la capacidad de remoción de estos (Wang y Gao, 2006). En la Tabla 12 puede observarse que los aniones tienen radios iónicos en el rango de 0.19 a 0.24 nm, siendo el fosfato y el sulfato los aniones más grandes y que presentan un radio iónico similar entre ellos. En base al radio iónico, se puede esperar que el anión sulfato compita con el fosfato en el proceso de intercambio iónico con intercambiadores iónicos. Con respecto a los cationes, Ba^{2+} presenta el radio iónico más grande de los cationes a estudiar, por lo que un intercambiador iónico sintetizado con Ba^{2+} presentaría un mayor espacio entre capas internas, lo que basado en lo reportado por Wang y Gao (2006) aumentaría la capacidad de remoción de un intercambiador iónico.

En la tercera columna de la Tabla 12 se presenta la dureza absoluta definida por Pearson (1986) como:




$$\eta = (I - A)/2 \quad \text{Ec 3.}$$

Donde I es igual a la energía de ionización (eV) y A es igual a la afinidad electrónica (eV) de un compuesto o molécula y η representa la dureza absoluta (eV). La dureza absoluta es un concepto útil para entender la reactividad entre compuestos sin utilizar supercomputadoras o bases de datos. Basado en la teoría de dureza absoluta se puede determinar que compuestos reaccionarían primero al encontrarse en solución. Pearson. (1986) determina que los ácidos duros reaccionan primero con bases duras formando enlaces iónicos, mientras los ácidos blandos reaccionan con bases blandas formando enlaces covalentes. De los iones presentes en la Tabla 12 los cationes se catalogan como ácidos duros y los aniones como bases duras y puede calcularse los grados de dureza absoluta de cada ion por medio de la ecuación 3. En la Tabla 12 el catión Al^{3+} (ácido duro) y el anión carbonato (base dura) presentan el

 SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES 	Recuperación de fósforo con hidróxido de doble capa, para la protección de cuerpos de agua, 2da etapa	 IMTA INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA
Página 33 de 51	México, 2016	Clave: TH-1606.1

valor de dureza absoluta más alto, por lo que en una solución serían los primeros en reaccionar formando enlaces iónicos. Esto parece contradecir lo observado en la columna de electronegatividad; pero hay que recordar que la electronegatividad analiza la interacción entre elementos, mientras con dureza absoluta se puede observar la interacción entre compuestos. De los aniones analizados en la Tabla 12, el fosfato presenta el menor valor de dureza absoluta, por lo que en una solución donde estén presentes los aniones descritos en la Tabla 12, el fosfato sería el que menos reaccionaría con los cationes presentes en la misma tabla. Asimismo, es de resaltar que los cationes divalentes presentan un valor de dureza absoluta similar entre ellos, mostrando el mismo comportamiento observado en la columna de electronegatividad, por lo que se esperaría que su comportamiento como ácido duro fuera muy semejante entre ellos.

Del presente análisis se concluye que los cationes divalentes tienen un comportamiento similar en base a su dureza química y su electronegatividad, pero Ba^{2+} presenta un radio iónico mayor, lo que teóricamente aumentaría el área superficial, aumentando la eficiencia de recuperación de P. El alto valor de dureza absoluta del carbonato permite hipotetizar que dicho anión sería el eluyente más eficiente para la recuperación de fosfato. Del mismo modo, la Tabla 12 plantea el problema de la competencia con otros aniones que pueden estar presentes en la solución, en específico el sulfato, que por su radio iónico, electronegatividad y dureza absoluta puede tener una afinidad similar o mayor que el fosfato, disminuyendo la capacidad de recuperación del intercambiador iónico.

 SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES 	Recuperación de fósforo con hidróxido de doble capa, para la protección de cuerpos de agua, 2da etapa	 IMTA INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA
Página 34 de 51	México, 2016	Clave: TH-1606.1

4.2 Análisis termodinámico del intercambio iónico de fosfato y otros aniones con dos diferentes composiciones de intercambiadores iónicos.




En base a los datos reportados en la Tabla 12, se decidió realizar un análisis termodinámico del intercambiador iónico comercial y Ba²⁺-II utilizando el modelo planteado por Bravo-Suarez et al. (2004) el cual se basa en la suma de los componentes individuales que reaccionan en el intercambiador iónico. El modelo supone que los intercambiadores iónicos se comportan como la suma de sus componentes individuales, donde los distintos aniones pueden reaccionar con el catión divalente, el trivalente y el hidroxilo.

En la Tabla 13 se muestra las ΔG° de formación para los HDCs sintetizados utilizando la estequiometría teórica de cada intercambiador iónico y siguiendo la Ec 4. planteada por Bravo-Suarez et al. (2004) Para el cálculo de las ΔG de intercambio iónico se requieren las ΔG° de formación para cada anión obtenidas con la Ec.4 (planteada por Bravo-Suarez et al., 2004) siendo la ΔG de intercambio iónico la diferencia entre las ΔG del anión intercambiado menos la ΔG del anión que se libera.

$$\Delta G^\circ(\text{HDC}) = P_0 \Delta G(M_0) + P_1 \sum_{i=1}^3 W_i \Delta G(M_i) \quad \text{Ec. 4}$$

$\Delta G^\circ(\text{HDC})$ es la energía libre de Gibbs de formación del HDC propuesto en KJ/mol, P0 se define como la probabilidad de tener aniones entre capas que no estén interactuando con los cationes del intercambiador iónico (Bravo-Suarez et al., 2004), P1 es la probabilidad de tener aniones entre capas interactuando con los cationes de HDC (Bravo-Suarez et al., 2004)

Por lo tanto de $P_0 + P_1 = 1$ y W es un factor que mide la interacción de los cationes en las capas y la de los aniones entre capas. El modelo considera que $P_0 = P_1$ y que la interacción de W puede simplificarse a los siguientes valores: $W_1 = 0.66$, $W_2 = (1-X)/3$ y $W_3 = (X/3)$; donde X es la relación del catión trivalente con respecto al catión

 SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES 	Recuperación de fósforo con hidróxido de doble capa, para la protección de cuerpos de agua, 2da etapa	 IMTA INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA
Página 35 de 51	México, 2016	Clave: TH-1606.1

divalente. M0 es la ΔG de los componentes $M^{2+}(\text{OH})_2$, $M^{3+}(\text{OH})_3$ y del anión An^- en KJ/mol, M1 es la ΔG de los componentes $M_{2+}(\text{OH})^2$, $M^{3+}(\text{OH})_3$ y HnAn^- en KJ/mol, M2 es la ΔG de los componentes $M^{2+}(\text{OH})_2$, $M^{3+}(\text{OH})_3$ y $M^{2+}(\text{A}^{n-})_{2/n}$ en KJ/mol y M3 es la ΔG de los componentes $M^{2+}(\text{OH})_2$, $M^{3+}(\text{OH})_3$ y $M^{3+}(\text{A}^{n-})_3$ en KJ/mol (Bravo-Suarez et al., 2004)

Tabla 13 ΔG° de formación para tres distintos HDCs sintetizados en laboratorio.




	P molecular teórico (g/mol)	ΔG° (kJ/mol)
Intercambiador iónico comercial	70	-953.5
$\text{Ba}^{2+}\text{-II}$	197	-48.5

Asimismo el modelo propuesto por Bravo-Suarez et al. (2004) permite determinar el efecto de cada componente del intercambiador iónico por separado, de esta forma se puede cuantificar el componente que tenga mayor efecto en la remoción de cada anión con los intercambiadores iónicos. En la Tabla 14 se muestran los ΔG de la interacción de los cationes divalentes, Al^{3+} y el grupo hidroxilo de los intercambiadores iónicos con cada anión analizado en la Tabla 12.

Tabla 14 Análisis de la interacción de los distintos componentes de un HDC y aniones varios.

	ΔG (kJ/mol) de la interacción de los cationes divalentes, Al^{3+} e OH con distintos aniones.				
	Cl^-	CO_3^{2-}	SO_4^{2-}	NO_3^-	PO_4^{3-}
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	95.20	9.66	46.45	76.95	-1263.99
$\text{Ba}(\text{OH})_2$	3.05	-34.49	-38.75	-15.30	-1368.69
$\text{Al}(\text{OH})_3$	110.18	-263.96	-1484.14	76.51	-1059.26
-OH	80.20	381.00	-291.85	80.30	-732.09

En la Tabla 14 se describe el efecto de los componentes individuales de los intercambiadores iónicos con distintos aniones de interés presentes en efluentes de excreta animal. Por medio de este análisis se puede determinar que componente de

 SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES 	Recuperación de fósforo con hidróxido de doble capa, para la protección de cuerpos de agua, 2da etapa	 IMTA INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA
Página 36 de 51	México, 2016	Clave: TH-1606.1

cada intercambiador iónico permite la mayor remoción de cada anión. En la Tabla 14 se muestra que todos los cationes y el grupo hidroxilo reaccionan con el anión fosfato de forma espontánea y exotérmica, siendo la interacción con el Ba^{2+} la de mayor energía en comparación de los otros componentes. Asimismo, el Ba^{2+} reacciona de manera espontánea con todos los aniones excepto el cloruro, siendo la interacción con el fosfato la que presenta la mayor energía libre con respecto a los otros aniones. Según lo reportado por Goh et al. (2008) Del mismo modo, el sulfato interactúa fuertemente con el Bario, lo que indica que podría competir con el fosfato por los sitios de intercambio iónico presentes en el intercambiador iónico confirmando los datos analizados de la Tabla 12.

En la tabla 4 se presenta los ΔG° de intercambio iónico de las tres combinaciones de HDC con diferentes aniones. Por medio de este análisis puede determinarse el efecto total de los distintos componentes del HDC en la remoción de diferentes aniones. Al comparar los ΔG° de intercambio iónico entre los aniones se puede determinar de forma teórica cual es el HDC más eficiente.

Los resultados obtenidos por medio del análisis termodinámico plantea la idea de que la remoción de fosfato con HDC puede presentar interferencia con otros aniones presentes en el efluente de excreta animal, por lo que valida la necesidad de estudiar de forma experimental la interacción de los HDC con otros aniones. Del mismo modo, resulta interesante determinar si la remoción de fosfato con HDC puede describirse como la suma de las interacciones de los componentes individuales o hay otros factores como el transporte entre capas que tienen un efecto significativo en la remoción de fosfato.

4.3 Análisis de la interacción de aniones con Ba²⁺-II en condiciones reales de concentración, pH y Eh para un efluente de biorreactor de excreta animal

Se realizó el análisis del comportamiento de Ba²⁺-II en presencia de otros aniones y su efecto en la remoción de P. El análisis se realizó por medio de modelación hidrogeoquímica con el software PHREEQC V. 3 (USGS, 2015) usando los parámetros promedio para efluentes de biorreactor de excreta animal reportados por Ye et al. (2011), Barker y Overcash (2007), Liningston (1963) y De la Rosa (2012). Para la modelación, se tomaron los valores promedio reportados para cada ion, salvo para P, donde se utilizó la concentración experimental (75 mg/l), con el fin de comparar el efecto de las concentraciones reales de los otros aniones en la interacción con Ba²⁺-II. Asimismo, se utilizó los valores de pH y Eh promedio reportados para dichos efluentes, por lo que la modelación toma en cuenta la especiación de los iones en función a estos dos parámetros. Ba²⁺-II fue incluido en la modelación en forma de witherita con un área superficial de 70m²/g, utilizando una concentración de sitios activos de 0.32 mmol/m² y una constante de intercambio iónico (Kii) de 1.9, obtenidas durante la primera fase del proyecto. Se consideró una concentración de 1g/l (5mM) de Ba²⁺-II para la modelación. Los resultados fueron obtenidos al alcanzar el equilibrio de la fase solida con el efluente. Los parámetros para la modelación están reportados en la Tabla 15.

Tabla 15 Parámetros de modelación para interacción de Ba²⁺-II en condiciones reales de un efluente de biorreactor de excreta animal. * Adimensional. ** mV.

Parámetro	Valor (mg/l)
pH*	8.2
N-nitrato	22
N-amonio	1343
P-fosfato	75
Cloruro	1354
S-sulfato	181
Alcalinidad	5590

Calcio	91
Magnesio	72
Sodio	831
Potasio	2584
Hierro	31
DQO como acetato	1740
Eh **	-295

En la Figura 12, se reporta los resultados de la modelación en forma de la especiación en equilibrio para bario total, fosfato total, carbón total y azufre total.

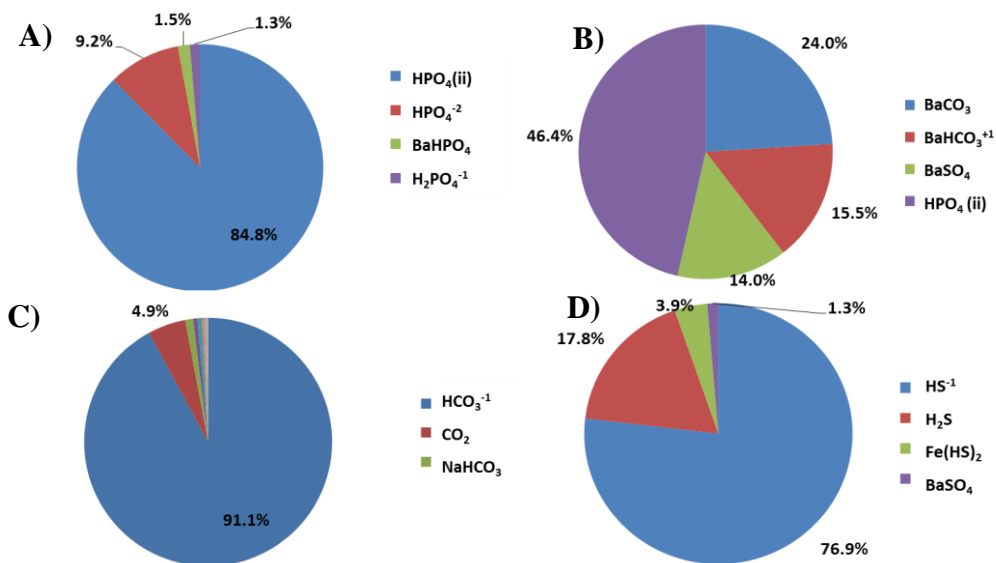








Figura 12 Especiación de A) fosfato total B) bario total, C) carbón total y D) azufre total al equilibrio. Condiciones al equilibrio: pH 7.8, Eh -295 mV, [I] 1.65 M, T 25°C, error 3.65%.

En concentraciones equimolares para los aniones, la mayor parte de Ba^{2+} a las condiciones de pH reportadas para el proceso deberían de estar asociadas con SO_4^{2-} . Con los valores de concentración reportados en la Tabla 15, donde se ve que hay una mayor concentración de S-sulfato que de P-fosfato, el comportamiento esperado debería ser similar a lo observado en la Tabla 14. Sin embargo esto no es lo que se observa en los resultados de la modelación. En la Figura 12B se aprecia que la mayor parte de Ba^{2+} esta interactuando con HPO_4^{2-} , seguido por CO_3^{2-} y en menor medida con SO_4^{2-} . Esto se explica por los valores de Eh presentes en el efluente del biorreactor

 SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES 	Recuperación de fósforo con hidróxido de doble capa, para la protección de cuerpos de agua, 2da etapa	 IMTA INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA
Página 39 de 51	México, 2016	Clave: TH-1606.1

de excreta animal. A valores de -295 mV y $\text{pH } 8.2$, la solución está en condiciones reducidas, donde la mayor parte del azufre se encontrará en forma de sulfuro (HS^{1-}) lo cual se visualiza en la especiación del azufre (Figura 12D). Con respecto al P, la mayor parte de este se encuentra unido a Ba^{2+} -II por sorción (HPO_4^{ii}) y puede observarse que, la precipitación de BaHPO_4 es muy pequeña en comparación al que se une por sorción. Estos resultados son similares a los reportados por Karaca et al. (2005) con dolomita (carbonato compuesto de dos cationes, de los cuales uno puede ser Ba^{2+}), la cual presenta una fórmula y estructura similar a la witherita. Karaca et al. reportan que dolomita remueve P del agua mayormente por sorción en la superficie del sólido, y que dicha remoción se da mayormente por interacciones físicas independientes de la formación de la monocapa. Asimismo determina que al aumentar el área superficial, la sorción de P en dolomita es mayor.

 SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES 	<p align="center">Recuperación de fósforo con hidróxido de doble capa, para la protección de cuerpos de agua, 2da etapa</p>	 IMTA INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA
Página 41 de 51	México, 2016	Clave: TH-1606.1

5 PARTICIPACIÓN EN CONGRESO

Se realizó la presentación de los avances del trabajo en el International Conference on Water (ICW) en Kottayam, Kerala, India. El congreso se llevó a cabo del 12 al 15 de dic de 2016 y se presentó el trabajo titulado” POLLUTION OF PHOSPHORUS IN A MEXICAN RIVER BASIN AND EVALUATION OF METHODS FOR ITS RECOVERY” en la modalidad de poster. En la figura se muestra una imagen del poster presentado en el ICW.

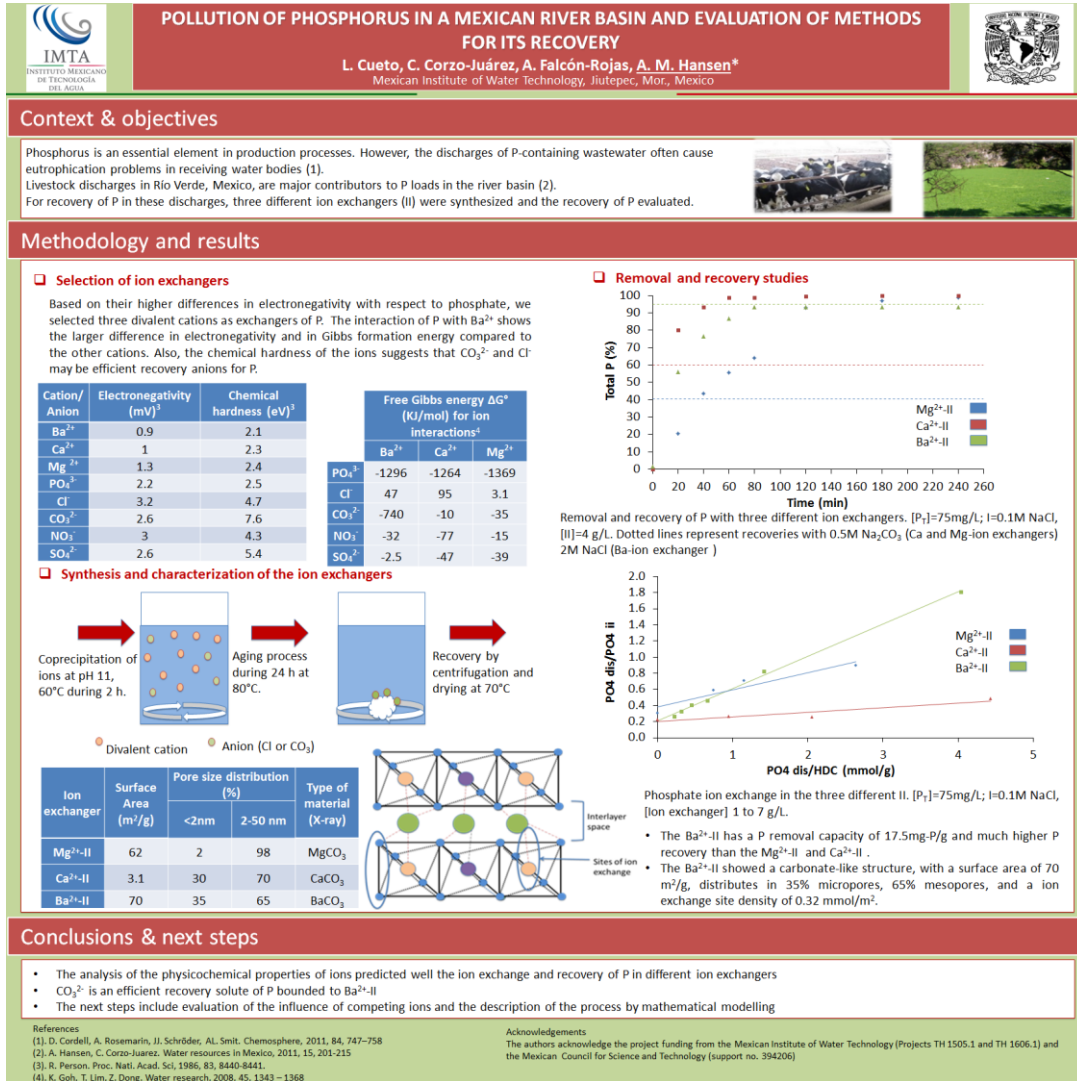





Figura 13 Poster del proyecto presentado en ICW 2016.

 SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES 	Recuperación de fósforo con hidróxido de doble capa, para la protección de cuerpos de agua, 2da etapa	 IMTA INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA
Página 43 de 51	México, 2016	Clave: TH-1606.1




6 RESUMEN Y RECOMENDACIONES

Las condiciones de síntesis de Ba²⁺-II afectan el área superficial y su distribución de tamaño de poro. La precipitación con NaOH a 65°C y envejecimiento 80°C por 24 h aumenta 70 veces el área superficial y la cantidad de microporos de Ba²⁺-II en comparación a la muestra control. Por medio de DRX se determinó que el intercambiador iónico comercial presenta una estructura de hidrotalcita, mientras que el Ba²⁺-II muestra una estructura de witherita.

En base de las propiedades fisicoquímicas y termodinámicas se definió que bario se muestra como el intercambiador iónico teórico más eficiente para la remoción de fosfato en solución. Los valores de dureza absoluta reportados en la Tabla 12, muestran que los cationes divalentes tienen una afinidad similar por el P. Aunque los cationes divalentes interactuarían de manera similar con el P; el radio iónico del Ba²⁺ en teoría permitiría una mayor remoción de fosfato al generar un mayor espaciamiento entre las capas internas del intercambiador iónico, aumentando el área superficial del compuesto y la difusión de los aniones entre capas internas.

El análisis termodinámico de los diferentes intercambiadores iónicos permite determinar de forma teórica si existe intercambio iónico entre aniones y el sólido. El análisis termodinámico mostró que después del fosfato, el sulfato es el anión que más interactúa con el intercambiador iónico. El sulfato presenta un radio iónico, electronegatividad y dureza absoluta similares al fosfato, por lo que se puede suponer que en una solución donde los dos aniones estén presentes en cantidades similares, el sulfato competirá con el fosfato por los sitios de intercambio iónico.




Del análisis fisicoquímico y termodinámico, se concluyó que el anión carbonato puede ser utilizado en una solución eluyente para la recuperación de fosfato removido por Ba²⁺-II. El carbonato presenta la mayor dureza absoluta de los aniones analizados, su

 SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES 	Recuperación de fósforo con hidróxido de doble capa, para la protección de cuerpos de agua, 2da etapa	 IMTA INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA
Página 44 de 51	México, 2016	Clave: TH-1606.1

radio iónico es similar al del cloruro y su intercambio iónico en función de su ΔG se encuentra en un punto intermedio en comparación de los aniones estudiados.




Por modelación hidrogeoquímica se determinó que Ba^{2+} -II puede interactuar con el P de dos formas: 1) por medio de precipitación de P con Ba^{2+} disuelto; 2) por sorción de P en el sólido de Ba^{2+} -II. La modelación indica que el fenómeno que ocurre mayormente es sorción en Ba^{2+} -II, obteniendo valores de remoción cercanos a los experimentales. Es necesario corroborar los valores obtenidos en la modelación por medio de experimentos de remoción a distintos pH y análisis por balance de masas, XRD y FTIR.

Por modelación hidrogeoquímica se comprobó que la disolución de witherita en Ba^{2+} y CO_3^{2-} es un proceso dependiente de pH, y aumenta conforme el pH disminuye por debajo de 8, en concordancia con lo reportado en la literatura y lo obtenido a nivel experimental por medio de titulación de witherita. A concentraciones equimolares de aniones; SO_4^{2-} es el anión que interactúa mayormente con Ba^{2+} ; Cl^- es el anión que interactúa menos con Ba^{2+} . En condiciones reales de concentración de aniones, pH y Eh, fosfato es el anión que interactúa mayormente con Ba^{2+} -II, debido a que gran parte del azufre se encuentra como sulfuro. Es posible remover P con Ba^{2+} -II (con área superficial de $70m^2/g$) en agua residual de excreta animal. El proceso de remoción que ocurre mayormente es sorción de P en Ba^{2+} -II. Como perspectiva de esta parte, es necesario determinar de forma experimental la interacción individual de cada anión con Ba^{2+} -II, ya que en la modelación solo se considera el fenómeno con la parte disuelta de Ba^{2+} -II (salvo para P), por lo que es posible que exista una mayor interacción entre Ba^{2+} -II y los aniones, llegando a tener mayor competencia en el proceso de sorción que pueda afectar la recuperación posterior de P.




 SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES 	<p align="center">Recuperación de fósforo con hidróxido de doble capa, para la protección de cuerpos de agua, 2da etapa</p>	 IMTA INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA
Página 45 de 51	México, 2016	Clave: TH-1606.1

7 REFERENCIAS




- Antao M., Hassan I. The orthorhombic structure of CaCO_3 , SrCO_3 , PbCO_3 and BaCO_3 : linear structural trends (2009) *Can. Mineral* 47 1245-1255
- Balmér P. (2004) Phosphorus recovery; an overview of potentials and possibilities. *Water Sci Technol.* 49, 185–190.
- Blaney LM., Cinar S., SenGupta AK. (2007). Hybrid anion exchanger for trace phosphate removal from water and wastewater. *Water Res.* 41, 1603–1613.
- Bravo_Suarez J., Paez-Mozo E., Oyama S. (2004) Models for the estimation of thermodynamic properties of layered double hydroxides: application to the study of their anion exchange characteristics *Quim. Nova.* 27, 574-581
- Buchanan RE., Gibbons NE. (1974). *Berge's manual of determinative bacteriology* [M]. 8th ed. Baltimore: The Williams & Wilkins Company
- Cai J., Xin W., Liu G., Lin D., Zhu D. Effect of calcination temperature on structural properties and photocatalytic activity of Mn-C-codoped TiO_2 (2016) *Mater. Res* 19(2) 401-407.
- Cavani F., Trifirb F., Vaccari A. (1991). Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications. *Catal. Today.* 11. 173–301.
- Cheng X., Huang X., Wang x., Zhao B., Chen a., Sun D. (2009) Phosphate adsorption from sewage sludge filtrate using zinc–aluminum layered double hydroxides. *J Hazard Mater* 169. 958–964
- Chen L., Shen Y., Xie A., Zhu J., Wu Z., Yang L. Nanosized barium carbonate particles stabilized by cetyltrimethylammonium bromide at the water/hexamethylene interface(2007) *Cryst. Res. Technol.* 42 (9) 886 – 889
- Chitrakar R., Tezuka S., Sonoda A., Sakane K., Ooi K., Hirotsu T. (2005). Selective adsorption of phosphate from seawater and wastewater by amorphous zirconium hydroxide. *J. Colloid Interf. Sci.* 297 (2). 426–433.
- Chitrakar R., Makita Y., Sonoda A., Hirotsu T. (2011) Synthesis of a novel layered double hydroxides $[\text{MgAl}_4(\text{OH})_{12}](\text{Cl})_2 \cdot 2.4\text{H}_2\text{O}$ and its anion-exchange properties. *J Hazard Mater.* 185. 1435–1439
- Cooke G.D., Welch E.B., Peterson S.A. y Nichols S.A. (2005). *Restoration and management of lakes and reservoirs*, Taylor and Francis Group, 3a. Edición. Nueva York.

 SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES 	Recuperación de fósforo con hidróxido de doble capa, para la protección de cuerpos de agua, 2da etapa	 IMTA INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA
Página 46 de 51	México, 2016	Clave: TH-1606.1




- Cordell D., Drangert JO., White S. (2009). The story of phosphorus: global food security and food for thought. *Global Environ. Change*. 19. 292–305.
- Cordell D., Rosemarin A., Schröder JJ., Smit AL. (2011). Towards global phosphorus security: A systems framework for phosphorus recovery and reuse options. *Chemosphere*. 84. 747–758
- Crittenden J., Trussell R., Hand D., Howe K., Tchobanoglous, G. (2005). *Water Treatment: Principles and Design*. John Wiley & Sons. Edición digital.
- Das J., Patra BS., Baliarsingh N., Parida KM. (2006) Adsorption of phosphate by layered double hydroxides in aqueous solutions. *Appl Clay Sci* 32. 252–260
- De la Rosa J. (2012) Análisis físico y químico de fertilizante orgánico (biol) producido por biodigestores a partir de estiércol de ganado. Tesis de Licenciatura. INSTITUTO TECNOLÓGICO DEL ALTIPLANO DE TLAXCALA.
- De Villers J. Crystal structures of aragonite, strontianite, and witherite (1971) *Am. Mineral* 56 758-767.
- Drysdale GD., Bux F., Kasan HC. (1999). Denitrification by heterotrophic bacteria during activated sludge treatment. *J. Wat SA*, 25(3). 357–362.
- DOF. Diario Oficial de la Federación (1989). Criterios ecológicos de calidad de agua (CE-CCA-001/89). 13 diciembre 1989
- Duce Ra., J LaRoche. (2008) Impacts of atmospheric nitrogen on the open ocean, *Science*. 320. 893-897
- Elser J., Bennett E. (2011) A broken biogeochemical cycle. *Nature*. 478. 29-31.
- Erickson, K.L., Bostrom, T.E., Frost, R.L. (2005). A study of structural memory effects in synthetic hydroxaluminates using environmental SEM. *Mater. Lett.* 59 (2–3). 226–229.
- Goh K., Lim T., Dong Z. (2008) Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review. *Water research*. 45. 1343 – 1368.
- Gunaseelan N. Anaerobic digestion of biomass for methane production: A review (1997) *Biomass and Bioenergy*. 13. 84-114
- Hansen A.M., González-Márquez L.C., Calderón Mólgora C., Hernández Cruz N., Torres Bejarano F. y Villada Canela M. (2006). Evaluación de los estudios ambientales y de saneamiento en el proyecto Arcediano, asesoría y seguimiento para la creación del distrito de control ambiental, Proyecto TH-0621, CEAS Jalisco

 SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES 	Recuperación de fósforo con hidróxido de doble capa, para la protección de cuerpos de agua, 2da etapa	 IMTA INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA
Página 47 de 51	México, 2016	Clave: TH-1606.1

- Hansen A.M., Corzo-Juárez C.E., Márquez Pacheco H. y González Márquez L.C.(2010). Análisis de sedimentos, futuros sedimentos y suelos en la zona de influencia del proyecto de la presa Arcediano en el estado de Jalisco. Primera fase. TH-0934, CEA Jalisco
- Hansen A.M., Corzo-Juárez C.E., Mahé F. y Morin F. (2011). Análisis de sedimentos, futuros sedimentos y suelos en la zona de influencia del proyecto Arcediano en el estado de Jalisco. Segunda fase. TH-1020, CEA Jalisco
- Hansen A.M., Corzo-Juárez C.E., Márquez Pacheco H., Jayme G., Falcón-Rojas A. (2014) Elaboración de una propuesta para el control de cargas de nutrientes en el área de influencia del proyecto de la presa y sistema de bombeo Purgatorio-Arcediano. Informe final. CEA Jalisco
- Hansen A.M., van Afferden M. y Torres-Benjarano F. (2007). Saneamiento del vaso Cencali, Villahermosa, Tabasco. I. Contaminación y reúso de sedimentos, Ingeniería Hidráulica en México. 22 (4). 87-102.
- Hano T., Takanashi H., Hirata M., Urano, K., Eto, S. (1997). Removal of phosphorus from wastewater by activated alumina adsorbent. Water Sci. Technol. 35. 39–46.
- He, J., Wei, M., Li, B., Kang, Y., Evans, D.G., Duan, X. (2005). Preparation of layered double hydroxides. Struct. Bond. 119 (1). 89–119.
- Heffer P., Prud'homme, M. (2009). Fertilizer Outlook 2009–2013. In: 77th IFA Annual Conference International Fertilizer Industry Association (IFA) Shanghai (China PR), 25–27.
- Herrera-Silveira, J.A., Morales-Ojeda S.M. Cortes-Balan, T. O. (2011). Eutroficación en los ecosistemas costeros Del Golfo de México: V.1. SEMARNAT-NOAA-GEF-UNIDO. 88
- Holl c., Smyth R., Laustsen M., Jacobsen S., Downs R. Compression of witherite to 8GPa and the crystal structure of BaCO₃II (2000) Phys. Chem. Minerals 27 467-473.
- Huheey J.E., Keiter E.A., Keiter R.L. (1993) Inorganic Chemistry : Principles of Structure and Reactivity, 4th edition, HarperCollins, New York, USA,
- Karaca S., Gürses A., Ejder M., Acıkyıldız M. Adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions using raw and calcinated dolomite (2006) J. Hazard. Mater. 273-279
- Koilraj P., Kannan S. (2010). Phosphate uptake behavior of Zn Al Zr ternary layered double hydroxides through surface precipitation. J. Colloid Interface Sci.341. 289–297.

 SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES 	Recuperación de fósforo con hidróxido de doble capa, para la protección de cuerpos de agua, 2da etapa	 IMTA INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA
Página 48 de 51	México, 2016	Clave: TH-1606.1

- Kuzawa K., Jung YJ., Kiso Y., Yamada T., Nagai M., Lee TG. (2006). Phosphate removal and recovery with a synthetic hydrotalcite as an adsorbent. *Chemosphere* 62. 45–52.
- Li C., Jean J. Disolution and dispersion behavior of barium carbonate in aqueous suspensions. (2002) *J. Am. Ceram. Soc.* 12 2977–2983
- Li, F., Duan, X. (2005) Applications of layered double hydroxides. *Struct. Bond.* 119 (1), 193–223.
- Liu Y., Villalba G., Ayres R., Schröder M. (2008). Global phosphorus flows and environmental impacts from a consumption perspective. *J. Ind. Ecol.* 12. 229– 247
- Lv L., Sun P., Wang Y., Du H., and Gu T. (2008). Phosphate removal and recovery with calcined layered double hydroxides as an adsorbent. *Phosphorus Sulfur* 183. 519–526.
- Marchi, A.J., Apesteguía, C.R. (1998). Impregnation-induced memory effect of thermally activated layered double hydroxides. *Appl. Clay Sci.* 13 (1). 35–48.
- Márquez-Pacheco H., Hansen A.M., Falcón-Rojas A. (2013). Phosphorus control in a eutrophied reservoir, en: *Environ Sci Pollut Res.* vol. 20. 8446-8456.
- Masters G.M. (1991). *Introduction to environmental engineering and science*, Prentice-Hall Inc., New Jersey.
- Mayer B., Gerrity D., Rittman D., Resinger D., Brandt-Williams S. (2013) Innovative Strategies to Achieve Low Total Phosphorus Concentrations in High Water Flows *Crit Rev Env Sci Tec.* 43:4. 409-441
- Mazzeo N., García F., Gorga J., Kruk C., Lacerot G., Larrea D., Loureiro M., Meerhoff M., Quintans F. y Rodríguez-Gallego L. (2001). Is the infestation by *Egeriadensa* detrimental for water quality? Proceeding 9th International Conference on the Conservation and Management of Lakes. *Shiga*, 4: 171-174. Disponible en World Wide Web <http://limno.fcien.edu.uy/>.
- McKelvie ID. (2005). Separation, preconcentration, and speciation of organic phosphorus in environmental samples. In: Turner, B.L., Frossard, E., Baldwin, D.S. (Eds.), *Organic Phosphorus in the Environment*. CABI Publishing, Cambridge, MA.
- Merck. (2014). Merck-chemicals base-parameters-from-a-to-z. Disponible en World Wide Web: http://www.merck-chemicals.com/base-parameters-from-atoz/c_nt2b.s1LOLQAAAEWgulfVhTI?back=true.
- Morse GK., Brett SW., Guy JA., Lester JN. (1998). Review: phosphorus removal and recovery technologies. *Sci. Total Environ.* 212. 69–81.

 SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES 	Recuperación de fósforo con hidróxido de doble capa, para la protección de cuerpos de agua, 2da etapa	 IMTA INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA
Página 49 de 51	México, 2016	Clave: TH-1606.1

The National Institute of Standards and Technology (NIST) (2016) Datos de energía de ionización y afinidad electrónica. Disponible en: <http://webbook.nist.gov/chemistry/> última revisión 30 mayo 2016

ONU (Organización de las Naciones Unidas) (2007) water scarcity. Challenge of the twenty-first century. UN-Water, FAO

Pauling, L. (1932). «The Nature of the Chemical Bond. IV. The Energy of Single Bonds and the Relative Electronegativity of Atoms». *Journal of the American Chemical Society* 54(9): 3570-3582.

Pratt C., Parsons S., Soares A., D Martin B. (2012) Biologically and chemically mediated adsorption and precipitation of phosphorus from waste water. *Curr Opin Biotech.* 23 890-896

Peng S., Lü L., Wang J., Han L., Chen T., Jiang S. (2009) Study on the adsorption kinetics of orthophosphate anions on layer double hydroxide. *Chin. J. Geochem.* 28 184-187

Person R. (1986) Absolute electronegativity and hardness correlated with molecular orbital theory *Proc. Natl. Acad. Sci.* 83 8440-8441.

Railsback B. (2006) Some Fundamentals of Mineralogy and Geochemistry. Department of Geology, University of Georgia. Disponible en: <http://www.gly.uga.edu/railsback/Fundamentals/FundamentalsCarbs.html>. Última revisión 30 mayo 2016




Rippey B. (1977) The Behavior of phosphorus and silicon in undisturbed cores of Lough Neagh sediments. En *Interactions between Sediments and Freshwater* (G. Golterman, ed.), p. 473.

Rittmann BE., McCarty PL. (2001). *Environmental Biotechnology: Principles and Applications*. McGraw Hill, New York.




Rittmann BE, (2008). Opportunities for renewable bioenergy using microorganisms. *Biotechnol. Bioeng.* 100. 203-212.

Rittmann BE., Mayer B., Westerhoff P., Edwards M. (2011) Capturing the lost phosphorus. *Chemosphere.* 84. 846-853

Robie R., Hemingway B., Fisher J. (1979) Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15 K and 1 Bar (105 Pascals) Pressure and at Higher Temperatures. *U.S. GEOLOGICAL SURVEY BULLETIN.* 1452

 SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES 	Recuperación de fósforo con hidróxido de doble capa, para la protección de cuerpos de agua, 2da etapa	 IMTA INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA
Página 50 de 51	México, 2016	Clave: TH-1606.1

- Rocha J., Del Arco M., Rives V., Ulibarri M.A. (1999). Reconstruction of layered double hydroxides from calcined precursors: a powder XRD and 27A1 MAS NMR study. *J. Mater. Chem.* 9 (10). 2499–2503.
- Schnoor, J.L. 1996. Environmental modelling. Fate and transport of pollutants in water, air and soil. Nueva York: Wiley Interscience, pp. 154-155.
- Seida Y., Nakano Y. (2002). Removal of phosphate by layered double hydroxides containing iron. *Water Res.* 36. 1306–1312.
- Semarnat (2012). Indicadores básicos del desempeño ambiental en México. Disponible en: http://app1.semarnat.gob.mx/dgeia/indicadores13_cd/conjuntob/02_agua/02_alidad_esquema.html. Última visita 5 de marzo de 2016.
- Shannon R. (1976) Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides" By . *Acta Crystallographica.* 32, 751-767.
- Shi J., Podola B., Melkonian M. (2007). Removal of nitrogen and phosphorus from wastewater using microalgae immobilized on twin layers: an experimental study. *J. Appl. Phycol.* 19. 417–423.
- Shin U., Ramsier D., Chase G. Influence of calcination temperature on the surface area of submicron-sized Al₂O₃ electrospun fibers (2016) *Appl. Phys. A* 122:145
- Spivakov B., Maryutina T., Muntau H. (1999) Phosphorus speciation in water and sediments. *Pure Appl. Chem.* 71. 2161-2176,
- Van den Berg CMG., Kramer JR. (1979) Determination of complexing capacities of ligands in natural waters and conditional stability constants of the copper complexes by means of manganese dioxide. *Anal. Chim. Acta* 106 113-120
- Yan K., Wu G., Jin W. Recent Advances in the Synthesis of Layered, Double-Hydroxide-Based Materials and Their Applications in Hydrogen and Oxygen Evolution (2016) *Energy Technol.* 4 354 – 368
- Yang K., Yan L., Yang Y., Yu S., Shan R., Yu H., Zhu B., Du B., Yang K. (2014) Adsorptive removal of phosphate by Mg–Al and Zn–Al layered double hydroxides: Kinetics, isotherms and mechanisms. *Separation and Purification Technology* 124, 36–42.
- Ye Y., Smyth J., Boni P. Crystal structure and thermal expansion of aragonite-group carbonates by single-crystal X-ray diffraction (2012). *American mineralogy* 97 (4)
- Ye Z., Chen s., Lu M., Shi J., Lin L., Wang S. (2011) Recovering phosphorus as struvite from the digested swine wastewater with bittern as a magnesium source. *WST.* 64. 334-340.

 SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES 	Recuperación de fósforo con hidróxido de doble capa, para la protección de cuerpos de agua, 2da etapa	 IMTA INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA
Página 51 de 51	México, 2016	Clave: TH-1606.1

Yilmaz V. Demirer G.N., (2011) Anaerobic digestion of cattle manure: Effect of phase-separation, WIT Transactions on Ecology and the Environment. 143, 133-144

TaibiM., Ammar S., Schoenstein F., Jouini N., Fievet F., Chauveau T., Greneche J. M. J. (2008) Phys. Chem. Solids. 69. 1052-1055.

Triantafyllidis K., Peleka E., Komvokis V., Mavros P.(2010) Iron-modified hydrotalcite-like materials as highly efficient phosphate sorbents. Journal of Colloid and Interface Science. 342. 427-436

Wang, Y., Gao, H., (2006) Compositional and structural control on anion sorption capability of layered double hydroxides (LDHs). J. Colloid Interf. Sci. 301 (1), 19-26.

Wu J., Xiao Y., Liu Y., Xu W., Liang M., Cheng J., Wan J., Chen L. (2011) Synthesis and structural analysis of a regular Cu-Mg-Al hydrotalcite-like compound Turk J Chem 35. 881 - 891.

Zotov RA., Glaziryn V., Danilevich I., Kharina D., Zyuzin A., Volodin M., Isupova L., (2011) Influence of the Temperature of Calcination of Bayerite_Containing Aluminum Hydroxide Pellets on the Water Vapor Adsorption Capacity and Acid-Base Properties of Alumina. Kinet. Catal. 53 (5) 599-603.