

**“RECUPERACIÓN DE FÓSFORO MEDIANTE
REMOCIÓN CON ADSORBENTE Y RECUPERACIÓN
DE FÓSFORO INORGÁNICO”
TH-1505.1
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, 2015

| | | |
|--|--|---|
|  SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES  | Recuperación de fósforo mediante remoción con adsorbente y recuperación de fósforo inorgánico |  IMTA INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA |
| Página i de iii | México, 2015 | Clave: TH-1505.1 |

CONTENIDO




| | | |
|-------|---|----|
| 1 | INTRODUCCIÓN | 1 |
| 2 | OBJETIVOS..... | 2 |
| 3 | REVISIÓN DE LITERATURA Y PATENTES RELACIONADOS CON EL PROCESO A DESARROLLAR..... | 3 |
| 3.1 | Antecedentes sobre la recuperación de fósforo en soluciones acuosas | 3 |
| 3.2 | Revisión de patentes..... | 11 |
| 3.3 | Selección de la composición de HDC..... | 19 |
| 4 | EVALUACIÓN DE LA COMPOSICIÓN DE EFLUENTES DE BIODIGESTORES DE EXCRETA PORCINA | 22 |
| 5 | PRODUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE HIDRÓXIDOS DE DOBLE CAPA..... | 24 |
| 5.1 | Producción de Hidróxidos de Doble Capa | 24 |
| 5.2 | Caracterización de Hidróxido de Doble Capa | 26 |
| 5.2.1 | Constantes de acidez del Hidróxido de Doble Capa..... | 26 |
| 5.2.2 | Difracción de rayos X..... | 29 |
| 5.2.3 | Determinación de área superficial y tamaño de poro | 31 |
| 6 | EVALUACIÓN EXPERIMENTAL DEL INTERCAMBIO IÓNICO EN EL HIDRÓXIDOS DE DOBLE CAPA Y LA RECUPERACIÓN DE FÓSFORO..... | 32 |
| 6.1 | Determinación de la velocidad de intercambio iónico de fósforo en Hidróxidos de Doble Capa..... | 32 |
| 6.2 | Isoterma de sorción de fósforo, constantes de equilibrio y densidad de sitios de intercambio iónico | 36 |
| 6.3 | Eficiencia de elución de fósforo intercambiado iónicamente en Hidróxidos de Doble Capa..... | 43 |
| 6.4 | Evaluar el efecto de pH en el intercambio iónico de fósforo en el Hidróxidos de Doble Capa . | 46 |
| 7 | PARTICIPACIÓN EN CONGRESO, ELABORACIÓN Y ENVÍO DE LA SOLICITUD DE PATENTE | 50 |
| 8 | RESUMEN Y RECOMENDACIONES | 52 |
| 9 | REFERENCIAS..... | 55 |

FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1. Proceso de intercambio iónico de P en HDC (Modificado de Yang et al., 2014)..... | 9 |
| Figura 2. Pantalla principal del buscador PATENTSCOPE..... | 11 |
| Figura 3. Países contratantes del Tratado de Cooperación en materia de Patentes | 12 |
| Figura 4. Pantalla con visualización de resultados de la búsqueda | 13 |
| Figura 5. Procedimiento para selección y análisis de patentes..... | 15 |
| Figura 6. Proceso de elaboración de las HDC | 25 |
| Figura 7. HDC producidas para diferentes combinaciones de aniones divalentes | 25 |
| Figura 8. Curva de valoración de HDC con HCl. [HDC]=1 g/L, t: 30°C..... | 28 |
| Figura 9. Patrón de difracción típica para un HDC. (Goh et al.,2008)..... | 29 |
| Figura 10. Difractograma de rayos X para HDC-Ba..... | 30 |
| Figura 11. Velocidad de remoción de P, por intercambio iónico, con HDC-Mg | 34 |
| Figura 12. Velocidad de remoción de P, por intercambio iónico, con HDC-Ca | 34 |
| Figura 13. Velocidad de remoción de P, por intercambio iónico, con HDC-Ba..... | 35 |
| Figura 14. Isoterma de Freundlich para el intercambio iónico de P en HDC. [HDC]=0-7 g/L, [P]= 75 mg/L, I= 0.02 M, t= 30°C | 39 |
| Figura 15. Modelo de van de Berg y Kramer para el intercambio iónico de P en HDC. [HDC]=0-7 g/L, [P]= 75 mg/L, I= 0.02 M, t= 30°C..... | 40 |
| Figura 16. Isoterma de Langmuir para el intercambio iónico de P en HDC. [HDC]=0-7 g/L, [P]= 75 mg/L, I= 0.02 M, t= 30°C | 41 |

TABLAS

| | |
|--|----|
| Tabla 1. Comparativa de métodos de recuperación de fósforo..... | 10 |
| Tabla 2. Resultados de búsqueda de patentes por palabras clave..... | 14 |
| Tabla 3. Patentes seleccionadas para su análisis..... | 15 |
| Tabla 4. Diferencias de electronegatividad entre cationes divalentes y oxígeno (EN 3.5)..... | 20 |
| Tabla 5. Constantes de equilibrio y reacciones catión-anión..... | 21 |
| Tabla 6. Composición promedio de efluentes de biodigestores de excretas porcina..... | 23 |
| Tabla 7. Producción, rendimiento y concentraciones utilizadas para cada HDC sintetizada..... | 26 |
| Tabla 8 Resultados de titulación de los HDC con HCl..... | 27 |
| Tabla 9 pKa obtenidos para los HDC..... | 27 |
| Tabla 10 Composición relativa de la muestra de HDC-Ba..... | 30 |
| Tabla 11 Resultados de isotermas de intercambio iónico de fósforo en HDC-Mg..... | 36 |
| Tabla 12 Resultados de isotermas de intercambio iónico de fósforo en HDC-Ca..... | 37 |
| Tabla 13 Resultados de isotermas de intercambio iónico de fósforo en HDC-Ba..... | 37 |
| Tabla 14 Constantes de adsorción de P en HDC y número de sitios de adsorción..... | 42 |
| Tabla 15 Resultados de recuperación de fósforo en HDC-Ca con diferentes eluyentes..... | 44 |
| Tabla 16 Resultados de recuperación de fósforo en HDC-Ba con diferentes eluyentes..... | 44 |
| Tabla 17 Resultados de recuperación de fósforo en HDC-Mg con diferentes eluyentes..... | 45 |
| Tabla 18 Efecto del pH en el intercambio iónico de P en HDC-Ba..... | 46 |
| Tabla 19 Resultados de Isotermas de intercambio iónico de fósforo en HDC-Ba en función de pH.. | 48 |
| Tabla 20 Resultados de titulación del HDC-Ba con HCl..... | 48 |
| Tabla 21 Patentes identificadas formalmente por el IMPI..... | 50 |

| | | |
|--|--|---|
|  SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES  | Recuperación de fósforo mediante remoción con adsorbente y recuperación de fósforo inorgánico |  IMTA INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA |
| Página 1 de 56 | México, 2015 | Clave: TH-1505.1 |



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 mediante remoción con adsorbente y recuperación de fósforo inorgánico |  IMTA INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA |
| Página 2 de 56 | México, 2015 | Clave: TH-1505.1 |

2 OBJETIVOS

El desarrollo de este proyecto se plantea para tres años. Esta es la primera etapa del proyecto. Los objetivos establecidos para esta etapa son, evaluar a nivel laboratorio:

1. La remoción de fósforo del agua en intercambiadores iónicos
2. La recuperación de fósforo inorgánico de los intercambiadores iónicos

| | | |
|--|--|---|
|  SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES  | Recuperación de fósforo mediante remoción con adsorbente y recuperación de fósforo inorgánico |  IMTA INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA |
| Página 3 de 56 | México, 2015 | Clave: TH-1505.1 |




3 REVISIÓN DE LITERATURA Y PATENTES RELACIONADOS CON EL PROCESO A DESARROLLAR

3.1 Antecedentes sobre la recuperación de fósforo en soluciones acuosas

Uno de los retos de la ingeniería ambiental trata sobre la generación de una sociedad sustentable por medio de la economización de los recursos escasos. Dichos recursos son todos aquellos que tienen un alto impacto en la economía global, sus reservas mundiales disminuyen continuamente y no pueden ser remplazados por otro tipo de recurso. El fósforo (P) y el agua limpia están englobados como recursos escasos (Cordell *et al.*, 2009) y su manejo es un factor clave para alcanzar la seguridad hídrica y alimentaria.

El P es uno de los elementos esenciales para la vida a todos los niveles; su uso se encuentra localizado en la producción de energía (ATP), en la construcción del material genético y en la regulación del metabolismo, entre otros. En la industria agrícola, el P es uno de los elementos clave para la producción de alimentos al ser de los principales fertilizantes utilizados. En menor medida el P también es usado para la producción de complementos alimenticios y fármacos. Según estimaciones realizadas por Cordell *et al.* (2009); para el año 2035 el consumo de P sobrepasará la producción minera y para el 2050, las reservas de P se habrán agotado, generando un grave problema de sustentabilidad alimenticia. La producción anual de P minado es de 20 millones de toneladas métricas de las cuales el 95% se utiliza en la agricultura y la producción de alimentos. Alrededor del 40% del P usado en la producción de alimentos termina en cuerpos de agua debido al escurrimiento y a la erosión de los suelos (Rittmann *et al.*, 2011).

El P que termina en los cuerpos de agua puede contaminarla al causar eutroficación. La Secretaria del Medio Ambiente y Recursos Nacionales (Semarnat), define la eutroficación como “el proceso natural de maduración o envejecimiento de un lago

| | | |
|--|--|--|
|  SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES  | Recuperación de fósforo mediante remoción con adsorbente y recuperación de fósforo inorgánico |  IMTA INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA |
| Página 4 de 56 | México, 2015 | Clave: TH-1505.1 |




que consiste en el enriquecimiento del agua con nutrientes y genera el agotamiento del oxígeno por una cantidad elevada de estos” (Semarnat, 2003). El nitrógeno (N) y el P son elementos identificados con la eutroficación y están presentes en aguas naturales, pero sus concentraciones han aumentado considerablemente por la actividad humana. El exceso de P también es un problema en los mares y océanos, donde el desarrollo anormal de la masa de algas provoca empobrecimiento en oxígeno.

En México, según datos reportados en el 2012 por la Semarnat (2012), el 35% de los cuerpos de agua monitoreados presentan concentraciones de P que favorecen la eutroficación y sólo 5% cumplen con el límite. Sin embargo, en 60% de los cuerpos de agua monitoreados no se midió P, por lo que es posible que el problema sea mucho mayor a lo reportado.

- ***Contaminación de cuerpos de agua con desechos porcinos***

Por sus características nutricionales, por su sabor y con la finalidad de obtener alimento cárnico, el ganado porcino se cría en casi todo el mundo. De acuerdo con el censo agropecuario INEGI 2007, en México se contabilizaron más de 979 mil unidades de producción de ganado porcino. De estas unidades de producción porcícola un 59.3% se dedica a la engorda. El 15.8% cuenta con lechones (cerdos menores a 8 semanas), otro 15.8 mantiene vientres con ciclo completo y un 10.3% cuenta con sementales.



Sin embargo, la actividad porcícola es una práctica altamente contaminante, ya que las aguas que se generan en la mayoría de las granjas son vertidas en agostaderos sin tratamiento previo, lo cual ocasiona que una gran cantidad de nutrientes en las excretas sea eventualmente vertido a los cuerpos de agua superficiales, ocasionando graves problemas de contaminación (Pérez-Espejo, 2006).

| | | |
|--|--|---|
|  SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES  | Recuperación de fósforo mediante remoción con adsorbente y recuperación de fósforo inorgánico |  IMTA INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA |
| Página 5 de 56 | México, 2015 | Clave: TH-1505.1 |

Los sistemas de producción porcina, engloban aspectos de manejo y de disciplinas afines, brindando alternativas innovadoras que sirvan de soporte para su funcionamiento. Tal es el caso del manejo integrado de granjas porcícolas, donde se busca el aprovechamiento de los residuos sólidos y líquidos. Cerca del 1.3% de la excreta porcícola es N, P y potasio que son fertilizantes primarios, y sólo 10% de estos sólidos son reusados actualmente como fertilizantes.

Para enfrentar el problema de contaminación, causado por las excretas de los animales, se deben implementar estrategias a diferente nivel; por una parte, es importante que actualmente se cuente con una legislación ambiental en la que se hayan establecido los límites máximos permisibles (LMP) de contaminantes presentes en las aguas residuales, donde se incluyen aquéllos provenientes de unidades de producción animal. Por otro lado, se deben proveer a los productores modelos de tratamiento y utilización de excretas adecuados a las condiciones específicas de cada granja, cuya puesta en operación minimice el potencial contaminante de los residuos. Las opciones adoptadas por cada granja deberán ser las más apropiadas de acuerdo a su factibilidad técnica, económica y ambiental, así como a la disponibilidad de agua y prácticas particulares de limpieza, colección, tratamiento y uso que actualmente se estén realizando en las granjas.



En algunos municipios de la región Pacífico Centro se carece del agua necesaria para las labores de limpieza de la granja, por lo que es una práctica común la colección manual del material sólido de los corrales con uso de cantidades muy limitadas de agua. Aunque las excretas sólidas se utilizan como fuente de materia orgánica y de fertilizantes en suelos agrícolas, los métodos de tratamiento y aplicación actuales provocan que la mayor cantidad de nutrientes se pierda hacia el medio ambiente. En consecuencia, el potencial contaminante de estos sólidos es alto y su valor como fertilizante se deteriora de manera importante. Además, se usan los residuos

| | | |
|--|--|--|
|  SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES  | Recuperación de fósforo mediante remoción con adsorbente y recuperación de fósforo inorgánico |  IMTA INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA |
| Página 6 de 56 | México, 2015 | Clave: TH-1505.1 |

sólidos en la alimentación de ganado de engorda, lo cual es una práctica común en la región Pacífico Centro. En la mayoría de las granjas donde se producen residuos líquidos, éstos son generalmente descargados sin previo tratamiento en terrenos aledaños o en cuerpos de agua cercanos. Aún en aquellas granjas donde existen sistemas de tratamientos completos (terciarios), generalmente la calidad del agua no cumple con algunos de los LMP de los contaminantes. Aún en los casos donde los residuos sólidos y líquidos se usan como fertilizantes, el contenido de nutrientes no se toma en cuenta para ajustar los niveles de aplicación de fertilizantes inorgánicos.

Una alternativa para el manejo de las excretas porcinas, es la biodigestión, que puede representar un beneficio tanto económico como social. El biodigestor es un depósito o tanque, un recipiente de plástico o cámaras cerradas de geomembrana, donde se facilita el crecimiento y la proliferación de bacterias anaerobias metanogénicas, que descomponen y fermentan los residuos, dejando como resultado final un gas combustible conocido como biogás, que es una mezcla principalmente de metano (CH₄) y dióxido de carbono (CO₂), además de un efluente líquido alcalino rico en nutrientes y materia orgánica estable (Cepero *et al.*, 2012).

Sin embargo, es necesario incluir pasos de recuperación y pulimiento de tratamiento de agua a la salida del biodigestor para alcanzar los valores de descarga permitidos por la normatividad, lo que genera un área de oportunidad en relación a la disminución de los nutrientes de interés comercial a la salida del proceso y en la búsqueda de disminuir los costos de tratamientos adicionales al biodigestor.

| | | |
|--|--|--|
|  SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES  | Recuperación de fósforo mediante remoción con adsorbente y recuperación de fósforo inorgánico |  IMTA INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA |
| Página 7 de 56 | México, 2015 | Clave: TH-1505.1 |




- **Recuperación de P con Hidróxidos de Doble Capa (HDC)**

Dentro de las soluciones viables al problema del déficit mundial y la contaminación de los cuerpos de agua con P, Cordell *et al.* (2009) presentan 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 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. En la Tabla 1 se presentan una comparativa de los métodos actuales de recuperación de P.

Dentro de los procesos de intercambio iónico, los HDC representan un método novedoso con las siguientes ventajas, que permiten su uso como un recuperador eficiente de P.

Los HDC son materiales inorgánicos formados por una estructura de doble capa con la fórmula general de $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-}_{x/n}) \cdot mH_2O$, donde M^{2+} es un catión divalente (Mg, Cu, etc.), M^{3+} es un catión trivalente, que puede ser aluminio (Al), hierro (Fe) u otro, $A^{n-}_{x/n}$ es el ion unido entre las capas de la matriz donde ocurre el intercambio iónico, X es la relación de las concentraciones molares de los iones al momento de producir el HDC y n, la carga del anión. Esta conformación de iones causa que los HDC sean materiales de doble capa con grupos hidroxilo en sus láminas, donde la carga neta positiva es generada por la sustitución parcial de los cationes trivalentes por divalentes (Figura 1. Proceso de intercambio iónico de P en HDC (Modificado de Yang *et al.*, 2014)

). Estos cationes divalentes, así como las moléculas de agua, producen estabilidad

| | | |
|--|--|---|
|  SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES  | Recuperación de fósforo mediante remoción con adsorbente y recuperación de fósforo inorgánico |  IMTA INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA |
| Página 8 de 56 | México, 2015 | Clave: TH-1505.1 |

estructural y electroneutralidad. Asimismo, la combinación de los iones permite la variación de propiedades fisicoquímicas en los HDC, permitiendo la recuperación selectiva de ciertos iones (Goh *et al.*, 2008).

La recuperación de P en HDC está en función de la capacidad de intercambio iónico con P inorgánico; dicho intercambio iónico suele observarse entre los iones fosfato y los cationes (Figura 1). Los HDC han sido reportados como capaces de remover P inorgánico de forma selectiva (Yang *et al.*, 2014) dentro de los cuales, los basados en Fe, zinc (Zn) y magnesio (Mg) han sido utilizados para remover P del agua (Yang *et al.*, 2014). Otro punto a favor del uso de HDC es que, a diferencia de muchos adsorbentes compuestos de óxidos de metales, los HDC remueven el P a condiciones de pH neutro (Kuzawa *et al.*, 2006). La capacidad de intercambio iónico de los HDC depende de sus características: 1) la estructura de la doble capa de los HDC, 2) la granulometría y el área de superficie y 3) el carácter dispersivo o la compactación de los HDC. Estas características dependen de su composición iónica (Goh *et al.*, 2008). La producción de HDC es de bajo costo y pueden utilizarse estos compuestos como intercambiadores iónicos en procesos del tipo batch o continuo. El P se puede recuperar de los HDC mediante elución con diferentes compuestos (Kuzawa *et al.*, 2006). Se han utilizado soluciones de NaOH, CaCl₂ y NaCl para la recuperación del P, permitiendo así regenerar el intercambiador iónico para su reuso. Las eficiencias de remoción reportadas para P en HDC suspendida en agua sintética, son entre 10 y 50 mg/g y las eficiencias de recuperación del P removido, son de alrededor de 80% (Kuzawa *et al.*, 2006; Cheng *et al.*, 2009).

La incorporación de un proceso de recuperación de P a la salida de un biodigestor anaerobio, es justamente otra área de oportunidad que no ha sido explotada anteriormente. Los efluentes de biodigestores anaerobios se caracterizan por tener alta concentración de P, reportándose valores superiores a los 200 mg/L. Asimismo

el proceso de biodigestión se enfoca en eliminar la materia orgánica presente en el efluente, lo que transforma P orgánico a inorgánico que puede ser recuperado de forma eficiente.

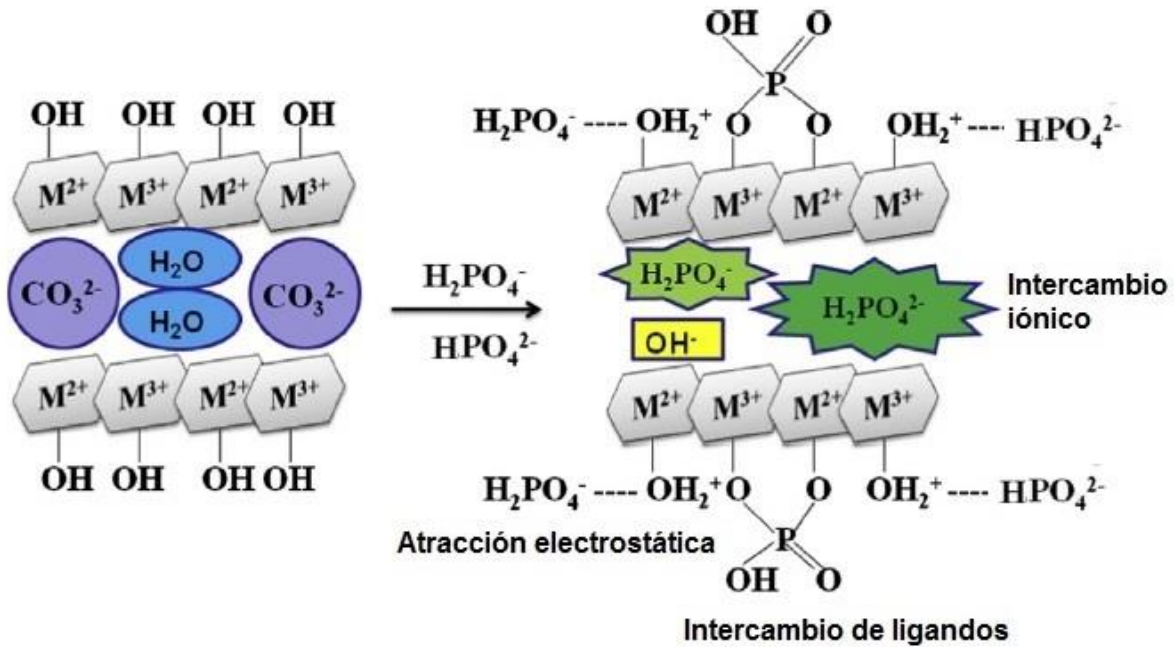


Figura 1. Proceso de intercambio iónico de P en HDC (Modificado de Yang et al., 2014)

Tabla 1. Comparativa de métodos de recuperación de fósforo

| Método | Descripción | Ventajas | Desventajas | Ejemplos. |
|------------------------|---|--|---|--|
| Precipitación | Formación de cristales que ocurre cuando el fósforo se encuentra en una concentración superior a la saturación. Uso de iones Mg, Ca, Al y Fe para promover la precipitación (Moorse et al., 1998) | Proceso bien caracterizado desde 1950. Dependiendo del ion el precipitado puede usarse como fertilizante. Bajo costo. Utilización de materiales de desecho (Rittmann et al., 2011) | Problema para recuperar fósforo orgánico. Algunos iones son tóxicos para su uso como fertilizante. Se requiere altas concentraciones de fósforo (Rittmann et al., 2011) | Estruvita, fosfato de calcio, etc. |
| Adsorción | Transferencia de solutos de una fase líquida a un adsorbente en fase sólida (Rittmann et al., 2011) | Alta variabilidad de adsorbentes. Altos niveles de remoción de fósforo (Cordell et al., 2011) | Altos costos de operación y volúmenes de operación. Dificultad para recuperar el fósforo para su reúso. Problemas para recuperar fósforo orgánico | Phoslock, dióxido de titanio, desechos de la industria siderúrgica. |
| Intercambio iónico | Intercambio de iones de fase líquida a fase sólida basado en la afinidad por los iones. (Crittenden et al., 2005) | Provee un modo más selectivo para separar iones de una solución que adsorción. Proceso reversible. Posible recuperación del fósforo en compuestos útiles. Alto nivel de recuperación de fósforo (Cordell et al., 2011) | Tecnología en desarrollo y no probada a escala industrial. Costos variables. Dificultad para recuperar fósforo orgánico (Blaney et al., 2007) | Hidrotalcita, deionización capacitiva, hidróxidos de doble capa. |
| Recuperación biológica | Recuperación de fósforo utilizando medios biológicos (proteínas, bacterias, algas, etc) (Cordell et al., 2011) | Recuperación de fósforo orgánico. Subproductos de interés económico. Alto nivel de remoción de fósforo. (Mayer et al., 2013) | Requiere tratamiento posterior para recuperar fósforo como inorgánico. Efecto de las condiciones ambientales en la remoción de fósforo. Tecnología no desarrollada (Rittmann, 2008) | Proteínas transportadoras de fósforo, organismo con remoción de fósforo aumentado, organismo fotosintético inmovilizado. |

3.2 Revisión de patentes

Para complementar los antecedentes de recuperación de P de soluciones acuosas, se realizó una búsqueda de patentes sobre el tema. Para ello se empleó la herramienta de búsqueda PATENTSCOPE (Figura 2) de la Organización Mundial de la Propiedad Intelectual (WIPO, por sus sigla en inglés), disponible en Internet (<http://patentscope.wipo.int/search/es>) que da acceso a las solicitudes de patente presentadas en virtud del Tratado de Cooperación en materia de Patentes (PCT) y a los documentos de patente de las oficinas de patentes nacionales y regionales participantes.



Figura 2. Pantalla principal del buscador PATENTSCOPE

Mediante este buscador se tiene acceso al contenido completo de los expedientes de solicitudes del PCT en diferentes idiomas. El PCT consta en la actualidad de 148 Estados Contratantes (Figura 3).

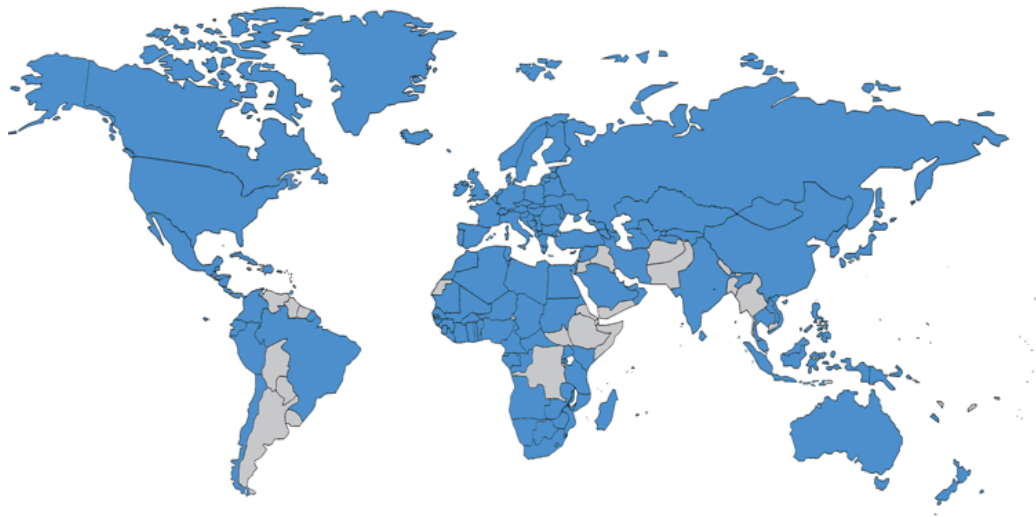


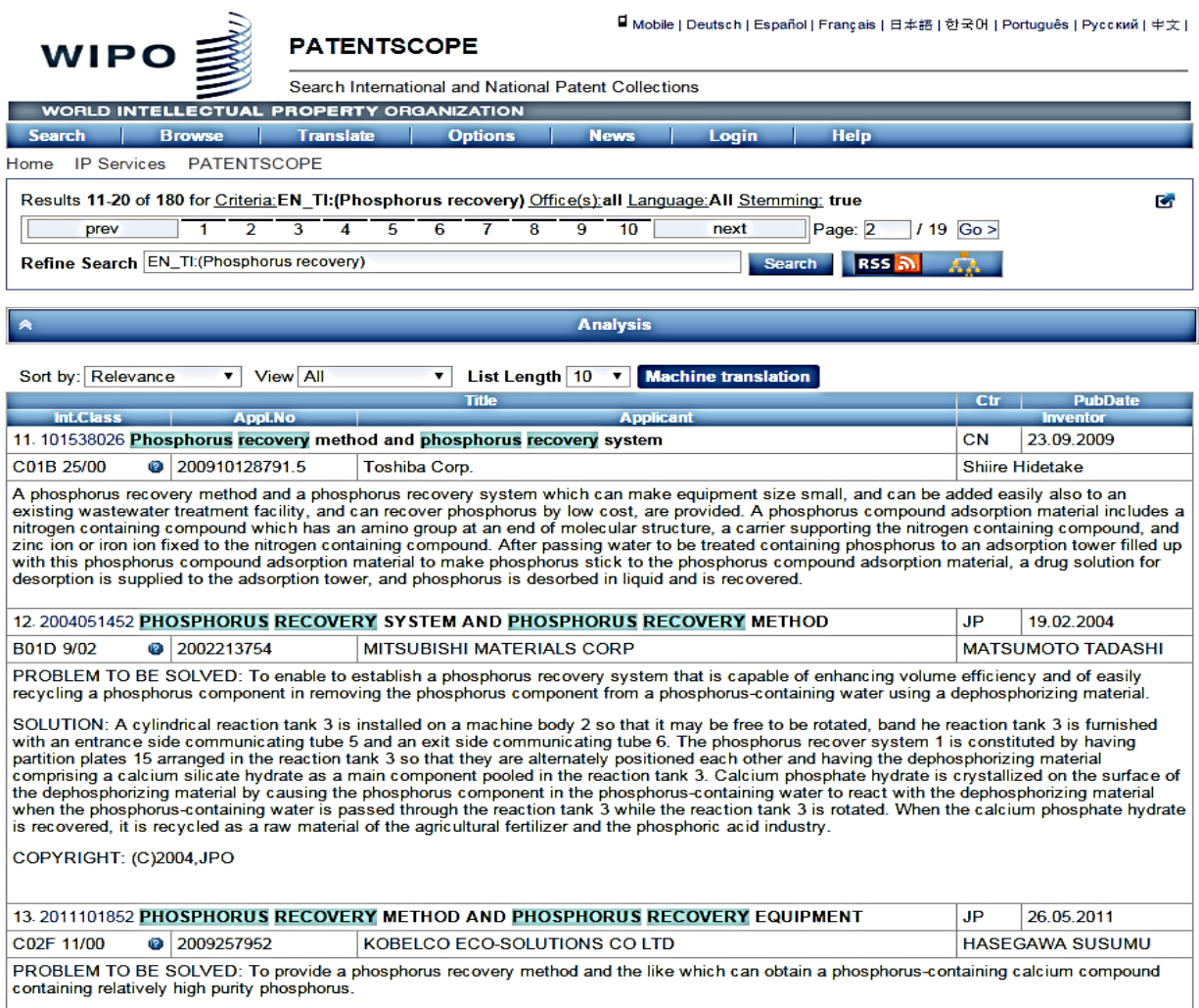
Figura 3. Países contratantes del Tratado de Cooperación en materia de Patentes

En lo que respecta a las oficinas de patentes nacionales y regionales participantes, se incluyen: Argentina, Brasil, Chile, Colombia, Costa Rica, Cuba, Ecuador, El Salvador, EE.UU., España, Guatemala, Honduras, Israel, Japón, Jordania, Kenia, Marruecos, México, Nicaragua, Oficina Europea de Patentes, Organización de la Propiedad Intelectual Regional Africana, Panamá, Perú, República de Corea, República Dominicana, Rusia, Singapur, Sudáfrica, Uruguay y Vietnam.

La búsqueda puede realizarse introduciendo palabras clave, nombres de los solicitantes, los datos de la Clasificación Internacional de Patentes y otros criterios de búsqueda. Los resultados de las búsquedas se presentan en forma de fichas bibliográficas (Figura 4), conteniendo por cada resultado: título, país, fecha de publicación, clasificación internacional, número de solicitud, solicitante, inventor y resumen. Para acceder a la información completa basta con hacer “click” en el número y título de la publicación deseada.

Para la presente búsqueda se utilizó la opción “*Field Combination*” de la herramienta PATENTSCOPE, en la cual se puede realizar la búsqueda de las palabras claves de

una manera más específica. Es decir, en una misma búsqueda utilizando este interfaz, se pueden examinar varias palabras claves al mismo tiempo escogiendo si se desea que éstas se encuentren incluidas en el título, descripción, resumen, etc. En la Tabla 2 se muestran las palabras claves escogidas en una primera prueba y el número de patentes identificadas en la base de datos.



WIPO PATENTSCOPE
 Search International and National Patent Collections

Mobile | Deutsch | Español | Français | 日本語 | 한국어 | Português | Русский | 中文

WORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION

Search | Browse | Translate | Options | News | Login | Help

Home IP Services PATENTSCOPE

Results 11-20 of 180 for Criteria: EN_TI:(Phosphorus recovery) Office(s):all Language:All Stemming: true

prev 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 next Page: 2 / 19 Go >

Refine Search EN_TI:(Phosphorus recovery) Search RSS

Analysis

Sort by: Relevance View: All List Length: 10 Machine translation

| Int.Class | Appl.No | Title | Applicant | Ctr | PubDate |
|----------------|----------------|--|------------------------------|-----|------------|
| 11. 101538026 | 200910128791.5 | Phosphorus recovery method and phosphorus recovery system | Toshiba Corp. | CN | 23.09.2009 |
| C01B 25/00 | | A phosphorus recovery method and a phosphorus recovery system which can make equipment size small, and can be added easily also to an existing wastewater treatment facility, and can recover phosphorus by low cost, are provided. A phosphorus compound adsorption material includes a nitrogen containing compound which has an amino group at an end of molecular structure, a carrier supporting the nitrogen containing compound, and zinc ion or iron ion fixed to the nitrogen containing compound. After passing water to be treated containing phosphorus to an adsorption tower filled up with this phosphorus compound adsorption material to make phosphorus stick to the phosphorus compound adsorption material, a drug solution for desorption is supplied to the adsorption tower, and phosphorus is desorbed in liquid and is recovered. | | | |
| 12. 2004051452 | 2002213754 | PHOSPHORUS RECOVERY SYSTEM AND PHOSPHORUS RECOVERY METHOD | MITSUBISHI MATERIALS CORP | JP | 19.02.2004 |
| B01D 9/02 | | PROBLEM TO BE SOLVED: To enable to establish a phosphorus recovery system that is capable of enhancing volume efficiency and of easily recycling a phosphorus component in removing the phosphorus component from a phosphorus-containing water using a dephosphorizing material. SOLUTION: A cylindrical reaction tank 3 is installed on a machine body 2 so that it may be free to be rotated, and the reaction tank 3 is furnished with an entrance side communicating tube 5 and an exit side communicating tube 6. The phosphorus recover system 1 is constituted by having partition plates 15 arranged in the reaction tank 3 so that they are alternately positioned each other and having the dephosphorizing material comprising a calcium silicate hydrate as a main component pooled in the reaction tank 3. Calcium phosphate hydrate is crystallized on the surface of the dephosphorizing material by causing the phosphorus component in the phosphorus-containing water to react with the dephosphorizing material when the phosphorus-containing water is passed through the reaction tank 3 while the reaction tank 3 is rotated. When the calcium phosphate hydrate is recovered, it is recycled as a raw material of the agricultural fertilizer and the phosphoric acid industry. COPYRIGHT: (C)2004,JPO | | | |
| 13. 2011101852 | 2009257952 | PHOSPHORUS RECOVERY METHOD AND PHOSPHORUS RECOVERY EQUIPMENT | KOBELCO ECO-SOLUTIONS CO LTD | JP | 26.05.2011 |
| C02F 11/00 | | PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a phosphorus recovery method and the like which can obtain a phosphorus-containing calcium compound containing relatively high purity phosphorus. | | | |

Figura 4. Pantalla con visualización de resultados de la búsqueda

Tabla 2. Resultados de búsqueda de patentes por palabras clave

| Palabra clave | No. resultados | Palabra clave | No. resultados |
|--------------------------------------|----------------|--------------------------------|----------------|
| <i>Hydroxalcalite-like compounds</i> | 59 | <i>Phosphorus, adsorption</i> | 23 |
| <i>Layered double Hydroxides</i> | 261 | <i>Phosphate, recover</i> | 107 |
| <i>Phosphorus, recover</i> | 207 | <i>Phosphate, recovery</i> | 187 |
| <i>Phosphorus, recovery</i> | 179 | <i>Phosphate, remove</i> | 346 |
| <i>Phosphorus, remove</i> | 951 | <i>Phosphate, elution</i> | 3 |
| <i>Phosphorus, elution</i> | 13 | <i>Phosphate, ion exchange</i> | 38 |
| <i>Phosphorus, ion exchange</i> | 76 | <i>Phosphate, adsorption</i> | 32 |

Posteriormente, se realizó una búsqueda más específica empleando combinaciones de las palabras de la Tabla 2. En la Figura 5 se muestra el diagrama de la secuencia metodológica para la búsqueda de patentes a partir de palabras claves. En la misma figura se señalan el número de patentes candidatas para su análisis. En la Tabla 3 se enlistan las patentes seleccionadas para su análisis.

Como resultado del análisis se identificaron cuatro patentes relacionadas con el proceso que se está desarrollando, pero ninguna de estas emplea bario en la estructura de la hidrotalcita. Quedando así abierta la posibilidad para un desarrollo en este campo de investigación. Las patentes identificadas fueron:

- Dephosphorizing agent for water and method for removing phosphorus and regeneration thereof
- Recycle method of dephosphorizing agent and recovery method of phosphoric ion
- Phosphorus recovery method
- Adsorbing agent for adsorbing phosphate groups and adsorption method

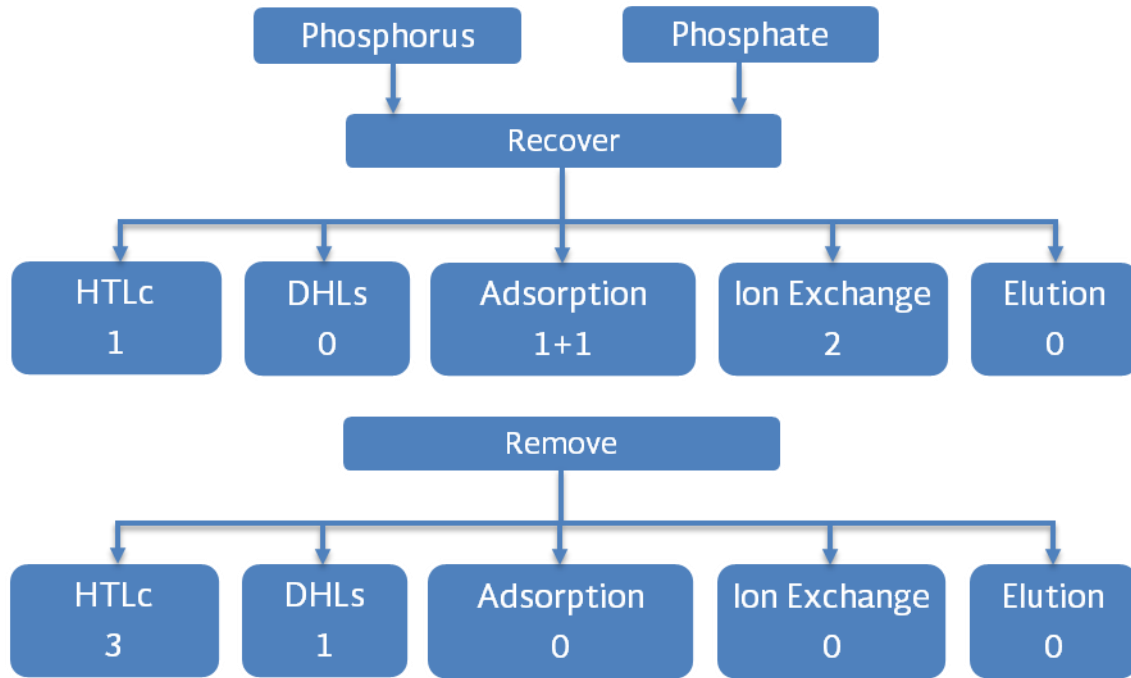








Figura 5. Procedimiento para selección y análisis de patentes

Tabla 3. Patentes seleccionadas para su análisis




| Título | | | País | Fecha de publicación |
|--|------------------|-------------|-------------------|----------------------|
| Clasificación internacional | No. De solicitud | Solicitante | Inventor | |
| 1020120127076 HYDROTALCITE ON WHICH SULFATE IS COATED AND A MANUFACTURING METHOD THEREOF CAPABLE OF ENHANCING UNDERWATER PHOSPHORUS REMOVAL EFFICIENCY | | | Republic of Korea | 21.11.2012 |
| C01F 7/00 | 1.0201E+12 | | | |
| <p>PURPOSE: A hydrotalcite on which sulfate is coated and a manufacturing method thereof are provided to enhance phosphorus uptake efficiency by coating sulfate on hydrotalcite surface. CONSTITUTION: A manufacturing method of A hydrotalcite on which sulfate is coated comprises the following steps: respectively preparing hydrotalcite and sulfuric acid solution(s101); dipping hydrotalcite into the sulfuric acid solution(s102); and sintering the hydrotalcite at 270-300 deg. Celsius and forming sulfate on hydrotalcite surface(s103). The concentration of the sulfuric acid solution is 0.1-0.3M. The hydrotalcite preparation step comprises the following steps: rotating a reactor containing hydrotalcite powder; agitating with acrylamide based binder; and manufacturing pellet form hydrotalcite by sintering. COPYRIGHT KIPO 2013 null [Reference numerals] (S101) Respectively preparing hydrotalcite and sulfuric acid solution; (S102) Dipping hydrotalcite into the sulfuric acid solution; (S103) Sintering thehydrotalcite at 270-300 deg. Celsius and forming sulfate on hydrotalcite surface</p> | | | | |

| | | | |
|--|---|--|--|
|  SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES |  | Recuperación de fósforo mediante remoción con adsorbente y recuperación de fósforo inorgánico |  IMTA INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA |
| Página 16 de 56 | | México, 2015 | Clave: TH-1505.1 |




| Título | | | País | Fecha de publicación |
|--|------------------|----------------------------|------------------|----------------------|
| Clasificación internacional | No. De solicitud | Solicitante | Inventor | |
| 2005324128 PHOSPHORUS REMOVING AGENT AND ITS MANUFACTURING METHOD | | | Japan | 24.11.2005 |
| C02F 1/28 | 2004144802 | SAKAI CHEM IND CO LTD | NAKAGAWA KENICHI | |
| <p>PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a phosphorus removing agent of which the active ingredients are hydrotalcites not only having a high removal ratio of phosphorus dissolved in water, but also being excellent in handling and durability, and its manufacturing method.</p> <p>SOLUTION: In the agent for removing phosphorus dissolved in water, the hydrotalcites represented by general formula (I), $M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2A^{n-}_{x/n}mH_2O$ (wherein M^{2+} is at least one divalent metal ion selected from Mg^{2+}, Zn^{2+}, and Cu^{2+}; M^{3+} is at least one trivalent metal ion selected from Al^{3+} and Fe^{3+}; A^{n-} is at least one anion selected from SO_4^{2-}, Cl^-, CO_3^{2-}, and OH^-; n is a valence of the above anion; x is a number satisfying $0 < x < 1$ p="") $> < /x$</p> <p>COPYRIGHT: (C)2006,JPO&NCIPI</p> | | | | |
| 2000024658 DEPHOSPHORIZING AGENT FOR WATER AND METHOD FOR REMOVING PHOSPHORUS AND REGENERATION THEREOF | | | Japan | 25.01.2000 |
| C02F 1/42 | 20861998 | KAISUI KAGAKU KENKYUSHO:KK | MIYATA SHIGEO | |
| <p>PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain about >90% dephosphorizing rate even for raw water having such a low concn. of phosphorus dissolved as about 1 ppm phosphorus concn., and to provide a nontoxic dephosphorizing agent and dephosphorizing method by which the dephosphorizing agent is easily regenerated and phosphorus is easily recovered.</p> <p>SOLUTION: This dephosphorizing agent of phosphorus dissolved in water contains hydrotalcite expressed by the formula of $M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2A^{n-}_{x/n}mH_2O$ as an effective component. Also the regenerating method of the dephosphorizing agent and the recovering method of phosphorus are provided. In the formula, M^{2+} is at least one kind of divalent metal, M^{3+} is at least one kind of trivalent metal, A^{n-} is SO_4^{2-} or Cl^-, and (x) and (m) satisfy $0 < x < 2$. p="") $> < /x$</p> <p>COPYRIGHT: (C)2000,JPO</p> | | | | |
| 101269870 Method for removing inorganic phosphorus in wastewater | | | China | 24.09.2008 |
| C02F 1/58 | 2.0081E+11 | Shanghai University | Zhang Yi | |

| | | | |
|--|---|---|---|
|  <p>SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES</p> |  | <p>Recuperación de fósforo mediante remoción con adsorbente y recuperación de fósforo inorgánico</p> |  <p>IMTA INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA</p> |
| Página 17 de 56 | | México, 2015 | Clave: TH-1505.1 |

| Título | | | País | Fecha de publicación |
|---|------------------|--|-------------------|----------------------|
| Clasificación internacional | No. De solicitud | Solicitante | Inventor | |
| <p>The invention relates to method of removing inorganic phosphorus in wastewater. The method uses LDHs as a sorbent, the inorganic phosphorus in wastewater can be removed through the adsorption and the ion exchange, the adding quantity of the sorbent and the content of the inorganic phosphorus in wastewater have the relationship can be shown in the right table. The method performs the adsorption and the ion exchange on the inorganic phosphorus in wastewater by using the interlayer structure of the LHDs, the exchangeability of anions and the memory effect thereof, new stable compound can be formed, thereby the orientation catching and the stability of the inorganic phosphorus in wastewater can be realized. Because the adsorbing capacity the LHDs to the anions is very large, the adsorbing capacity to the inorganic phosphorus in wastewater is considerable. Meanwhile, during the adsorption, the LHDs can not pollute the water body, and is the green and innocuous sorbent.</p> | | | | |
| 2005028247 PHOSPHORUS REMOVING AND RECOVERING METHOD | | | Japan | 03.02.2005 |
| C02F 1/28 | 2003194489 | NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL & TECHNOLOGY | CHITORAKAA RAMESH | |
| <p>PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a technique for efficiently removing phosphorus dissolved in water even in the presence of other anions to recover the same. SOLUTION: A composite oxide, which is obtained by heat-treating a crystalline composite oxide containing magnesium and manganese, is added to a phosphorus-containing solution to selectively adsorb and remove phosphorus. Further, the composite oxide after adsorption treatment is treated with an aqueous solution of a hydroxide, carbonate or chloride of an alkali metal, or an alkaline earth metal chloride to desorb and recover adsorbed phosphorus to regenerate the composite oxide. COPYRIGHT: (C)2005,JPO&NCIPI</p> | | | | |
| 2008006403 METHOD FOR RECOVERING PHOSPHORUS AND REGENERATING ADSORBENT FOR PHOSPHORUS IN WASTE WATER TREATMENT | | | Japan | 17.01.2008 |
| C02F 1/58 | 2006181408 | TEIJIN ENGINEERING LTD | TANGE SHINYA | |
| <p>PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an adsorbing and regenerating method capable of improving an adsorption and recovery efficiency of phosphorus and a regeneration efficiency of an adsorbent in waste water treatment for removing phosphorus in waste water using the adsorbent. SOLUTION: In a method for treating phosphorus-containing waste water by using the adsorbent consisting of specific compound metal hydroxide to remove a phosphorus component in phosphorus-containing waste water, the phosphorus component is adsorbed on the compound metal hydroxide and the desorption of the adsorbed phosphoric acid and the regeneration of the used adsorbent are performed by bringing the compound metal hydroxide into contact with a specific alkaline aqueous solution, washing the resulting compound metal hydroxide with water and further bringing the washed compound metal hydroxide into contact with an aqueous solution of specific alkaline-earth metal salt.</p> | | | | |

| | | | |
|--|---|--|--|
|  SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES |  | Recuperación de fósforo mediante remoción con adsorbente y recuperación de fósforo inorgánico |  IMTA INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA |
| Página 18 de 56 | | México, 2015 | Clave: TH-1505.1 |

| Título | | | País | Fecha de publicación |
|---|------------------|------------------------------|--------------------------|----------------------|
| Clasificación internacional | No. De solicitud | Solicitante | Inventor | |
| COPYRIGHT: (C)2008,JPO&INPIT | | | | |
| 20090238746 Phosphorus recovery method and phosphorus recovery system | | | United States of America | 24.09.2009 |
| B01D 15/08 | 12406736 | Kabushiki Kaisha Toshiba | Shiire Hidetake | |
| <p>A phosphorus recovery method and a phosphorus recovery system which can make equipment size small, and can be added easily also to an existing wastewater treatment facility, and can recover phosphorus by low cost, are provided. A phosphorus compound adsorption material includes a nitrogen containing compound which has an amino group at an end of molecular structure, a carrier supporting the nitrogen containing compound, and zinc ion or iron ion fixed to the nitrogen containing compound. After passing water to be treated containing phosphorus to an adsorption tower filled up with this phosphorus compound adsorption material to make phosphorus stick to the phosphorus compound adsorption material, a drug solution for desorption is supplied to the adsorption tower, and phosphorus is desorbed in liquid and is recovered.</p> | | | | |
| 2005305343 PHOSPHORUS RECOVERY METHOD | | | Japan | 04.11.2005 |
| C02F 1/28 | 2004127296 | TOMITA PHARMACEUTICAL CO LTD | SATO TOSHIO | |
| <p>PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a phosphorus recovery system of a recycle type capable of effectively recycling phosphorus while producing no waste. SOLUTION: The subject phosphorus recovery method from drainage has following processes I to IV. In the process I, phosphorus is adsorbed to a phosphorus adsorbent comprising a complex metal hydroxide containing at least one kind of divalent metal ions selected from the group of Mg, Zn, Fe, Ca and Cu and/or trivalent ions of Fe. In the process II, the phosphorus adsorbent adsorbed with phosphorus components is regenerated with a phosphorus desorption liquid 1 containing an alkaline (earth) metal salt other than carbonic acid salt. In the process III, the phosphorus adsorbent after the process II is further regenerated with a phosphorus desorption liquid 2 containing a magnesium salt other than carbonic acid salt. In the process IV, the treated water obtained in the process II is pH adjusted to be mixed with the treated water obtained in the process III, and if necessary, further mixed with ammonia and/or an aqueous ammonium salt to generate magnesium phosphate and/or ammonium magnesium phosphate to be sedimented. COPYRIGHT: (C)2006,JPO&NCIPI</p> | | | | |
| 2005193187 RECYCLE METHOD OF DEPHOSPHORIZING AGENT AND RECOVERY METHOD OF PHOSPHORIC ION | | | Japan | 21.07.2005 |
| B01J 41/02 | 2004003649 | AISIN TAKAOKA LTD | HACHIMAN KAZUYOSHI | |
| <p>PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a recycle method of a dephosphorizing agent in the case of using Zn-Fe based laminar double hydroxide as dephosphorizing agent, and a recovery method of phosphorous ions.</p> | | | | |

| | | |
|--|---|---|
|  SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES |  Recuperación de fósforo mediante remoción con adsorbente y recuperación de fósforo inorgánico |  IMTA INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA |
| Página 19 de 56 | México, 2015 | Clave: TH-1505.1 |

| Título | | | País | Fecha de publicación |
|---|------------------|---------------------------|---------------|----------------------|
| Clasificación internacional | No. De solicitud | Solicitante | Inventor | |
| <p>SOLUTION: The contact of the dephosphorizing agent consisting mainly of the Zn-Fe based laminar double hydroxide with phosphorous ion-containing water allows the compound to catch phosphorous ion in ion-exchange. Next, the contact of the laminar double hydroxide with hydrogen carbonate ion (HCO₃⁻)-containing water produces an ion exchange between the phosphoric ion caught by the laminar double hydroxide and the hydrogen carbonate ions in water to aim at the separation of phosphorous ions and the recycle of the laminar double hydroxide as dephosphorizing agent. Subsequently, calcium salt is given in a condition keeping the ranges of 5-9 in pH into the hydrogen carbonate ion-containing water where phosphorous ions are solved out with the ion-exchange, to recover phosphoric ion from the water as precipitate of hydroxyapatite. COPYRIGHT: (C)2005,JPO&NCIPI</p> | | | | |
| 101691250 Adsorbing agent for adsorbing phosphate groups and adsorption method | | | China | 07.04.2010 |
| C02F 1/28 | 2.0091E+11 | Beijing Normal University | Yang Xiaojing | |
| <p>The invention provides an adsorbing agent for adsorbing phosphate groups and an adsorption method; the adsorption method comprises: ZnAl lamellar bimetal hydroxide is provided and is contacted with water environment containing the phosphate groups; the ZnAl lamellar bimetal hydroxide is NO₃⁻ type ZnAl lamellar bimetal hydroxide or CO₃²⁻ type ZnAl lamellar bimetal hydroxide which is roasted. A test result shows that the NO₃⁻ type ZnAl lamellar bimetal hydroxide or the CO₃²⁻ type ZnAl lamellar bimetal hydroxide which is roasted has high selectivity for the adsorption of the phosphate groups, thereby being beneficial to extracting and recovering phosphor from the water environment.</p> | | | | |

3.3 Selección de la composición de HDC

Previo al proceso de síntesis de los HDC, se definieron aquellos cationes metálicos divalentes que los conformarán y que además, permitan un mejor intercambio iónico del P en los HDC. Para esto, se analizaron las diferencias en electronegatividad (ΔEN) con 27 cationes (Tabla 4).

Tabla 4. Diferencias de electronegatividad entre cationes divalentes y oxígeno (EN 3.5)

| Catión | EN _{Catión} | Δ EN | Tipo de enlace |
|-----------|----------------------|-------------|----------------------|
| Bario | 0.9 | 2.6 | Mayormente iónico |
| Radio | 0.9 | 2.6 | |
| Calcio | 1.0 | 2.5 | |
| Estroncio | 1.0 | 2.5 | |
| Magnesio | 1.2 | 2.3 | |
| Itrio | 1.2 | 2.3 | |
| Escandio | 1.3 | 2.2 | |
| Berilio | 1.5 | 2.0 | |
| Aluminio | 1.5 | 2.0 | |
| Manganeso | 1.5 | 2.0 | |
| Galio | 1.6 | 1.9 | |
| Zinc | 1.6 | 1.9 | |
| Indio | 1.7 | 1.8 | |
| Cadmio | 1.7 | 1.8 | |
| Talio | 1.8 | 1.7 | |
| Hierro | 1.8 | 1.7 | |
| Mercurio | 1.9 | 1.6 | Mayormente covalente |
| Cobalto | 1.9 | 1.6 | |
| Níquel | 1.9 | 1.6 | |
| Cobre | 1.9 | 1.6 | |
| Boro | 2.0 | 1.5 | |
| Rutenio | 2.2 | 1.3 | |
| Rodio | 2.2 | 1.3 | |
| Iridio | 2.2 | 1.3 | |
| Paladio | 2.2 | 1.3 | |
| Platino | 2.2 | 1.3 | |
| Oro | 2.4 | 1.1 | |

Para la determinación de la Δ EN se consideró que existen atracción electrostática entre el oxígeno contenido en los fosfatos (PO_4) y el catión en análisis. De acuerdo a los resultados mostrados en la Tabla 4, los cationes seleccionados para sintetizar los HDC son bario (Ba), calcio (Ca) y magnesio (Mg).

Asimismo, con base en las energías libres de Gibbs de formación de estos cationes y




del oxígeno proveniente del fosfato, se calcularon las constantes de equilibrio (Tabla 5), formulando así la composición hipotéticamente más favorable del HDC para el proceso de intercambiador iónico.

Tabla 5. Constantes de equilibrio y reacciones catión-anión

| Anión | Reacción | Reacción | K |
|--------------------------------|---------------------|---|------|
| H ₂ PO ₄ | Ba(OH) ₂ | 3Ba(OH) ₂ + H ₃ PO ₄ ==> Ba ₃ (PO ₄) ₂ + 6H ₂ O | 0.17 |
| | Ca(OH) ₂ | 3Ca(OH) ₂ + H ₃ PO ₄ ==> Ca ₃ (PO ₄) ₂ + 6H ₂ O | 0.19 |
| | Mg(OH) ₂ | 3Mg(OH) ₂ + H ₃ PO ₄ ==> Mg ₃ (PO ₄) ₂ + 6H ₂ O | 0.03 |
| CO ₃ ²⁻ | Ba(OH) ₂ | Ba(OH) ₂ + CaCO ₃ ==> BaCO ₃ + Ca(OH) ₂ | 2.54 |
| | Ca(OH) ₂ | Ca(OH) ₂ + CO ₃ ²⁻ ==> CaCO ₃ + 2OH ⁻ | 1.75 |
| | Mg(OH) ₂ | Mg(OH) ₂ + CaCO ₃ ==> MgCO ₃ + Ca(OH) ₂ | - |
| Cl ⁻ | Ba(OH) ₂ | Ba(OH) ₂ + 2HCl ==> BaCl ₂ + 2H ₂ O | 1.21 |
| | Ca(OH) ₂ | Ca(OH) ₂ + 2HCl ==> CaCl ₂ + 2H ₂ O | 1.20 |
| | Mg(OH) ₂ | Mg(OH) ₂ + 2HCl ==> MgCl ₂ + 2H ₂ O | - |

De acuerdo a los anteriores resultados, se decidió que los HDC a sintetizar y caracterizar son:

- HDC-Mg: $[Mg^{2+}_{1-x}Al^{3+}_x(OH)_2]^{x+}(Cl^{n-}_{x/n}) \cdot mH_2O$
- HDC-Ca: $[Ca^{2+}_{1-x}Al^{3+}_x(OH)_2]^{x+}(Cl^{n-}_{x/n}) \cdot mH_2O$
- HDC-Ba: $[Ba^{2+}_{1-x}Al^{3+}_x(OH)_2]^{x+}(Cl^{n-}_{x/n}) \cdot mH_2O$

| | | |
|--|--|---|
|  SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES  | Recuperación de fósforo mediante remoción con adsorbente y recuperación de fósforo inorgánico |  IMTA INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA |
| Página 22 de 56 | México, 2015 | Clave: TH-1505.1 |

4 EVALUACIÓN DE LA COMPOSICIÓN DE EFLUENTES DE BIODIGESTORES DE EXCRETA PORCINA

Como se mencionó anteriormente, entre las fuentes de contaminación del agua y el suelo se encuentra la industria agroalimentaria, principalmente la ligada a las actividades de producción porcina. Entre 2006 y 2007 (Garzón *et al.*, 2009), algunas granjas porcinas de México comenzaron a instalar procesos de tratamiento más adecuados al tipo de residuos que generan. Los digestores anaerobios y las lagunas de estabilización son los procesos de tratamiento más utilizados en estos casos. Se ha observado que el desempeño de estos procesos de tratamiento disminuyen considerablemente la materia orgánica y los sólidos suspendidos (remueven alrededor de 90% de la DQO, de la DBO y de los SST). Sin embargo, la calidad del efluente tratado no cumple con los límites máximos de descarga de la norma mexicana (NOM-001-SEMARNAT-1996) para estos parámetros ni para los nutrientes. Es por ello, que se ha visto la necesidad de recuperar el P que actualmente es descargado a las corrientes fluviales después del proceso de biodigestión anaerobia de las excretas porcícolas.

Como primer paso es necesario determinar la composición de dichos efluentes. Para esto se realizó una búsqueda bibliográfica, recopilando información de documentos oficiales publicados en Internet. En la Tabla 6 se presentan la composición promedio de efluentes de biodigestores de excretas porcina con valores reportados en la literatura. Con la información obtenida, se definió la concentración de P, el pH y la fuerza iónica, estos parámetros serán utilizados para la preparación de agua sintética que servirá para evaluar los procesos de intercambio iónico de P mediante experimentos de laboratorio.




Asimismo, con los datos presentados en la Tabla 6, se puede observar que existe variación en concentraciones de los diferentes parámetros, por lo cual resalta la

importancia de caracterizar los efluentes de acuerdo con el tipo de producción de la granja (maternidad, destete, engorda, ciclo completo), pero también con respecto al tamaño de la granja, la disponibilidad y eficiencia con la que se usa el agua, y el clima del lugar, ya que todos estos parámetros influyen en la composición final del efluente.

Tabla 6. Composición promedio de efluentes de biodigestores de excretas porcina

| Parámetro | Unidad | ^a Valor | Desviación estándar |
|---|----------|--------------------|---------------------|
| pH | Unidades | 7.7 | 0.43 |
| Nitratos (N-NO ₃) | mg/L | 1.2 | N.A. |
| Nitritos (N-NO ₂) | mg/L | 0.3 | N.A. |
| Amonio (N-NH ₄) | mg/L | 1,516.8 | 1,349.32 |
| Nitrógeno orgánico (N-org) | mg/L | 506.5 | 490.02 |
| Nitrógeno total Kjendal (NTK) | mg/L | 2,309.7 | 1,716.98 |
| Fósforo total (PT) | mg/L | 140.8 | 191.68 |
| Fosfatos (P-PO ₄) | mg/L | 75.7 | 10.69 |
| Demanda bioquímica de oxígeno (DBO ₅) | mg/L | 1,329.6 | 2,094.02 |
| Demanda química de oxígeno (DQO) | mg/L | 3,784.7 | 7,135.62 |
| Sólidos totales (ST) | mg/L | 9,553.7 | 10,095.08 |
| Sólidos Volátiles (SV) | mg/L | 4,476.7 | 5,756.24 |
| Sólidos suspendidos (SS) | g/L | 1,400.0 | N.A. |
| Potasio (K) | mg/L | 580.9 | 307.03 |
| Cobre (Cu) | mg/L | 1.9 | 3.40 |
| Zinc (Zn) | mg/L | 14.7 | 27.52 |
| Magnesio (Mg) | mg/L | 76.7 | 24.54 |
| Calcio (Ca) | mg/L | 42.4 | 32.03 |
| Azufre (S) | mg/L | 363.0 | N.A. |
| Alcalinidad (medido como CaCO ₃) | mg/L | 5,262.0 | 1,467.95 |
| Conductividad eléctrica (CE) | dS/m | 4.1 | N.A. |
| Hierro (Fe) | mg/L | 1.2 | N.A. |
| Temperatura | °C | ^b 22.7 | 11.3-31.5 |

^a Soria et al., 2001; Martin, 2002 y 2003; Cheng et al., 2004; Perera et al., 2009; Garzón et al., 2009
 N.A. No Aplica

| | | |
|--|--|---|
|  SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES  | Recuperación de fósforo mediante remoción con adsorbente y recuperación de fósforo inorgánico |  IMTA INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA |
| Página 24 de 56 | México, 2015 | Clave: TH-1505.1 |

5 PRODUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE HIDRÓXIDOS DE DOBLE CAPA

En este capítulo se describe la metodología de producción de tres diferentes HDC y los análisis realizados para su caracterización.

5.1 Producción de Hidróxidos de Doble Capa

Mediante el método descrito por Wu et al. (2011) y empleando los cationes bivalentes previamente seleccionados así como sales de aluminio, se sintetizaron tres diferentes HDC, Ba-Aluminio (Al), Ca-Al y Mg-Al, en una relación molar de 3:1.

A continuación se describe la metodología para la síntesis de las HDC:

Se preparó una solución al 10% v/v de etilenglicol en agua MilliQ a la cual se le agregaron por goteo 193.2 g/L de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 130 g/L de $CaCO_3$, 80 g/L de $Ba(OH)_2$, 150 g/L de $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, 39, 34 y 16 g/L de NaCl, correspondientes a cada HDC a sintetizar (Mg-Al-Cl; Ca-Al-Cl y Ba-Al-Cl), las soluciones se mezclaron en agitación lenta y ajustando el pH a 12. Se mantuvo la agitación hasta obtener un compuesto acuoso semisólido blanquecino (Figura 6). Una vez obtenido el compuesto, este se calentó a 180 °C en agitación durante 15 h. Transcurrido este tiempo se centrifugo (Beckman, modelo J2-21) durante 20 min a 10000 rpm recuperándose así el precipitado. Posteriormente el precipitado fue lavado con agua MilliQ hasta alcanzar un valor de pH de 7 y a continuación fue secado en un horno por dos días a temperatura constante de 65 ± 5 °C. Finalmente, el precipitado fue molido y homogenizado hasta obtener un producto que no fuera retenido por el tamiz No. 100 (Figura 7).

La cantidad producida, rendimientos y concentraciones utilizadas para cada HDC se reportan en la Tabla 7

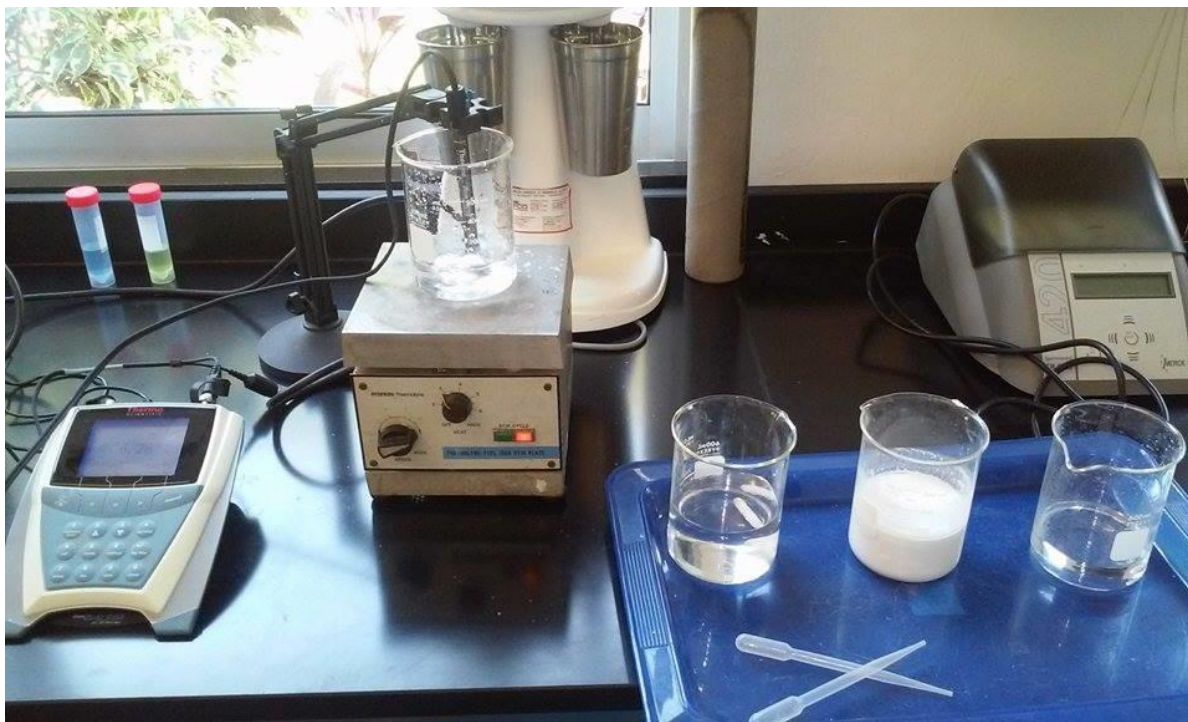


Figura 6. Proceso de elaboración de las HDC



Figura 7. HDC producidas para diferentes combinaciones de aniones divalentes

Tabla 7. Producción, rendimiento y concentraciones utilizadas para cada HDC sintetizada

| Formula | [M ²⁺] (g/l) | [M ³⁺] (g/l) | [A ¹⁻] (g/l) | Producción (g) | Rendimiento (g _{obtenidos} /g _{teóricos})*100 |
|--|---|---|-----------------------------|-------------------|---|
| Mg _{0.67} Al _{0.33} (OH) ₂ Cl _{0.33} | Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 193.2 | Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O 150 | NaCl 39 | 6 | 8.3 |
| Ca _{0.67} Al _{0.33} (OH) ₂ Cl _{0.33} | CaCO ₃ 130 | Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O 150 | 34 | 40 | 38 |
| Ba _{0.67} Al _{0.33} (OH) ₂ Cl _{0.33} | Ba(OH) ₂ 80 | Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O 150 | 16 | 24 | 47 |

5.2 Caracterización de Hidróxido de Doble Capa

Se caracterizó los HDC sintetizados previamente por medio de la determinación de constantes de acidez (pKa) así como por refracción de rayos X y distribución de tamaño de poro y área superficial.

5.2.1 Constantes de acidez del Hidróxido de Doble Capa

Se determinaron las constantes de acidez (pKa) de cada HDC por medio de titulación con HCl. Esto se realizó con el objetivo de determinar cuál es el efecto del pH en las cargas de los HDC. La titulación se llevó a cabo en 50 mL de agua sintética conteniendo 5 mg/L de P y 1 g/L de HDC. Los experimentos fueron mantenidos en agitación y monitoreando pH con electrodo (Orion 9157) y potenciómetro (Orion DualStar). El desarrollo de la prueba consiste en agregar volúmenes de la solución de HCl y medir pH tras cada adición y su respectiva estabilización.

Los tiempos que tarda el pH en llegar al equilibrio para cada HDC fueron diferentes, HDC-Ba tardó cerca de 5 min en alcanzar el equilibrio cada vez que se añadía HCl,

mientras que HDC-Ca tardaba cerca de 20 min en alcanzar el equilibrio. Finalmente, HDC-Mg requirió de 30 min por punto para llegar al equilibrio. Se consideró que la muestra había llegado al equilibrio cuando el pH y el voltaje se mantenían constantes durante un periodo de 5 min. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 8 y de forma gráfica en la Figura 8.

Los pKa para cada una de los HDC se determinaron como los puntos de inflexión en la curva (Figura 8) y se muestran en la Tabla 9.

Tabla 8 Resultados de titulación de los HDC con HCl

| HDC-Mg | | | HDC-Ca | | | HDC-Ba | | |
|--------|----------|---------------------------|--------|----------|---------------------------|--------|----------|---------------------------|
| pH | HCl (mL) | [H ⁺] (meq/L) | pH | HCl (mL) | [H ⁺] (meq/L) | pH | HCl (mL) | [H ⁺] (meq/L) |
| 11.40 | 0 | 0 | 11.47 | 0 | 0 | 11.56 | 0 | 0 |
| 10.00 | 0.1 | 0.0003 | 9.83 | 0.1 | 0.0003 | 11.00 | 0.10 | 0.00030 |
| 7.85 | 0.2 | 0.0006 | 7.75 | 0.2 | 0.0006 | 10.50 | 0.25 | 0.00075 |
| 7.46 | 0.4 | 0.0012 | 7.30 | 0.3 | 0.0009 | 10.03 | 0.50 | 0.00150 |
| 7.30 | 0.6 | 0.0018 | 7.18 | 0.4 | 0.0012 | 9.83 | 0.60 | 0.00180 |
| 4.05 | 0.7 | 0.0021 | 7.18 | 0.5 | 0.0015 | 9.70 | 0.70 | 0.00210 |
| 3.93 | 0.8 | 0.0024 | 7.18 | 0.6 | 0.0018 | 9.60 | 0.80 | 0.00240 |
| 3.78 | 0.9 | 0.0027 | 7.18 | 0.7 | 0.0021 | 9.00 | 1.00 | 0.00300 |
| 3.73 | 1.0 | 0.0030 | 7.18 | 0.8 | 0.0024 | 7.70 | 1.10 | 0.00330 |
| 3.65 | 1.1 | 0.0033 | 7.15 | 0.9 | 0.0027 | 7.38 | 1.20 | 0.00360 |
| 3.59 | 1.2 | 0.0036 | 7.15 | 1.0 | 0.0030 | 7.30 | 1.30 | 0.00390 |
| 3.57 | 1.3 | 0.0039 | 7.15 | 1.1 | 0.0033 | 7.20 | 1.40 | 0.00420 |
| 3.51 | 1.4 | 0.0042 | 7.11 | 1.2 | 0.0036 | 6.90 | 1.50 | 0.00450 |
| 3.45 | 2.0 | 0.0060 | 7.11 | 1.4 | 0.0042 | 6.80 | 1.60 | 0.00480 |
| 3.32 | 2.3 | 0.0069 | 7.11 | 1.6 | 0.0048 | 6.60 | 1.70 | 0.00510 |
| 1.50 | 2.4 | 0.0072 | 7.11 | 1.8 | 0.0054 | 6.08 | 1.85 | 0.00555 |
| | | | 6.7 | 2.0 | 0.0060 | 4.89 | 2.00 | 0.00600 |
| | | | 3.9 | 2.2 | 0.0066 | 2.91 | 2.10 | 0.00630 |
| | | | 1.8 | 2.4 | 0.0072 | 2.05 | 2.20 | 0.00660 |

Tabla 9 pKa obtenidos para los HDC

| Conformación de HDC | pKa 1 | pKa 2 |
|---------------------|-------|-------|
| Mg | 6.1 | 9.5 |
| Ca | 4 | 9.5 |
| Ba | 4 | 8.2 |

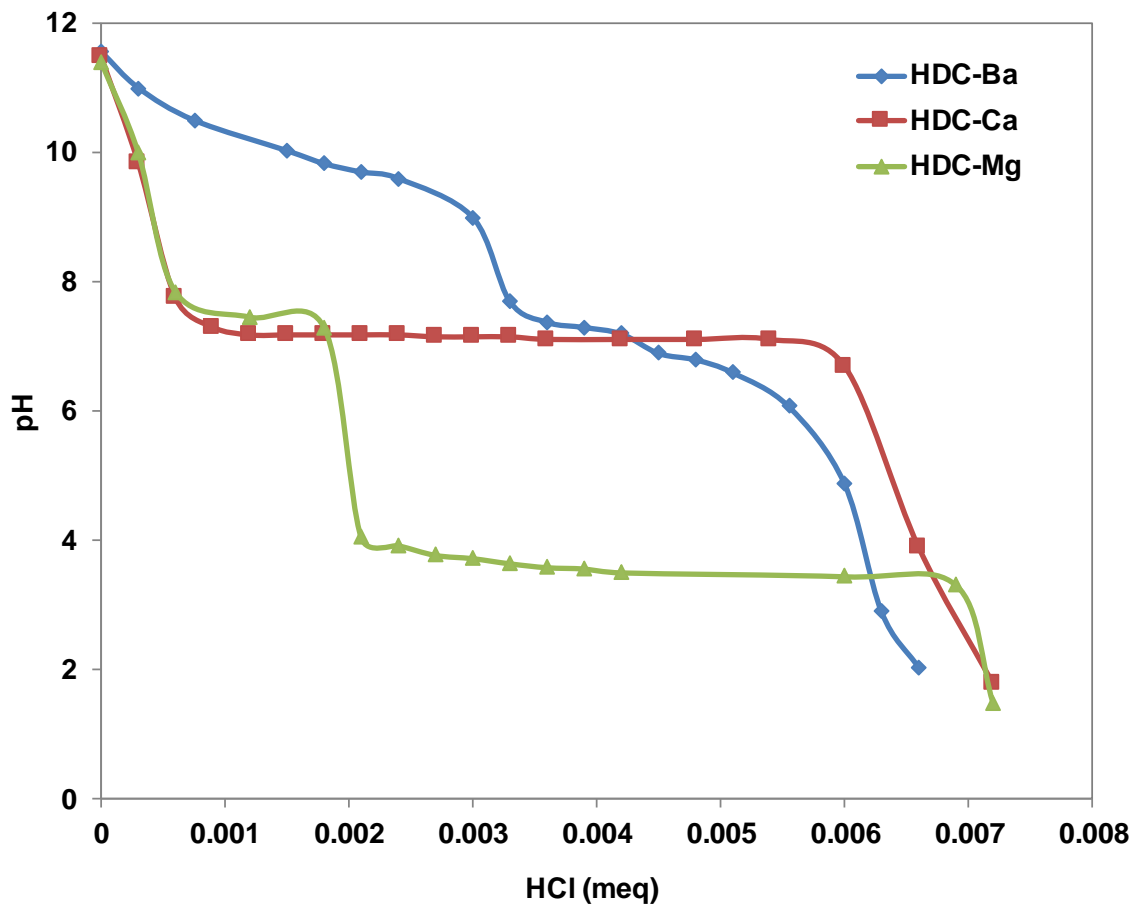


Figura 8. Curva de valoración de HDC con HCl. [HDC]=1 g/L, t: 30°C

En la Figura 8 puede observarse que HDC-Ca presenta una capacidad buffer superior a la de Mg y Ba, mostrando un cambio mínimo en el pH con respecto a las otras dos HDC en función del volumen de HCl agregado. Los distintos valores de pKa entre los HDC estudiados indican que tienen un distinto comportamiento al cambio de pH. HDC-Ca muestra una mayor estabilidad al cambio de pH y en base a los resultados obtenidos en el punto anterior se puede observar que el pH en que se realizó el proceso de recuperación se encuentra entre los pKa de HDC-Ca, indicando que la carga presente en el HDC-Ca es la adecuada para recuperar P y que el proceso podría llevarse entre pH 6.2 hasta 12 sin tener una disminución en la recuperación de P.

5.2.2 Difracción de rayos X

Se determinó el patrón de difracción de rayos X de HDC-Ba en colaboración con el Instituto de Investigaciones Eléctricas (IIE) y con apoyo de la Dra. Georgina Izquierdo. El patrón de difracción se obtuvo con el equipo Siemens D500 con radiación filtrada de cobre y el patrón fue analizado utilizando la base de datos Powder diffraction file del International Centre for Diffraction Data (1980). En la Figura 9 se muestra el patrón de difracción típico esperado para un HDC sin importar su composición.

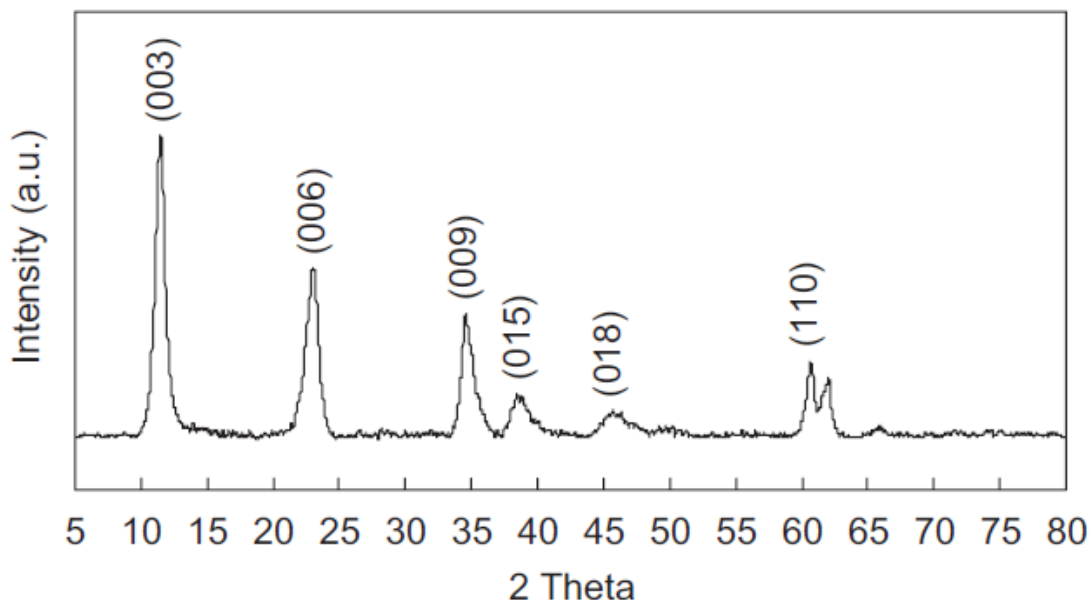


Figura 9. Patrón de difracción típica para un HDC. (Goh et al., 2008)

Para el análisis de difracción de rayos X se utilizó una muestra de HDC-Ba previamente secada a 60°C durante toda la noche y molida hasta obtener un polvo fino. En la Figura 10 se muestra el patrón de difracción obtenido para HDC-Ba.

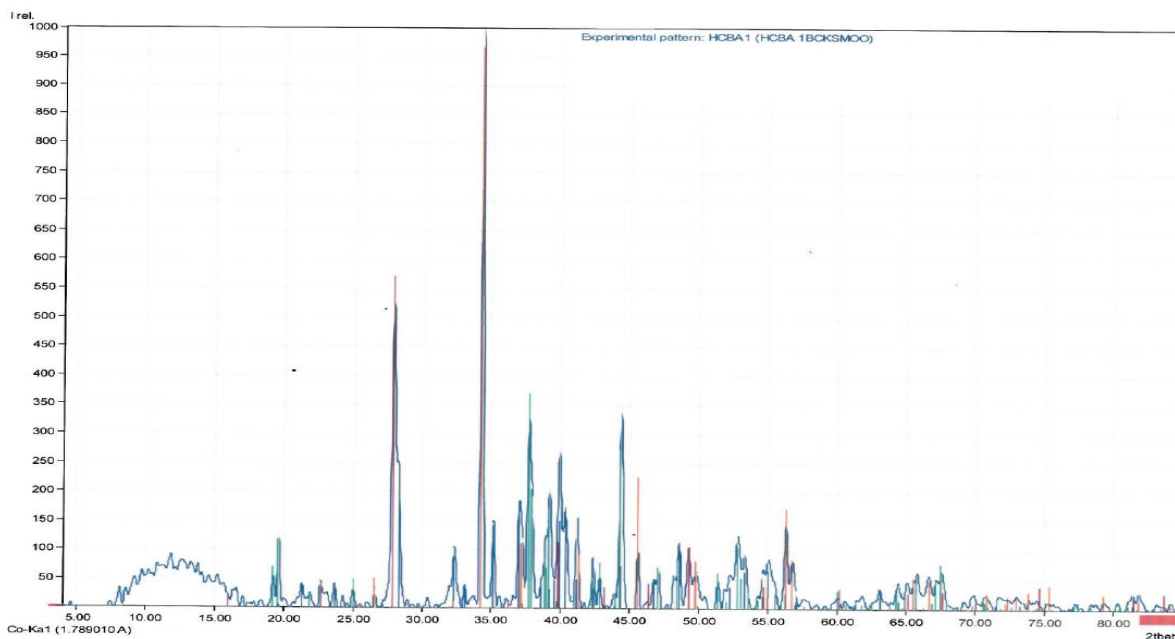





Figura 10. Diffractograma de rayos X para HDC-Ba

En Tabla 10 se muestra los resultados del análisis de composición obtenido de la Figura 10.

Tabla 10 Composición relativa de la muestra de HDC-Ba

| Compuesto | % Relativo de composición de la muestra |
|--|---|
| $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{H}_2\text{O}$ | 46.7 |
| NaNO_3 | 38.7 |
| Otros | 14.6 |




En la Figura 10 no se pudo identificar con seguridad el patrón típico de un HDC debido a la presencia de contaminantes como $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{H}_2\text{O}$ y NaNO_3 que son un subproducto de la reacción de síntesis de HDC. Sin embargo, se pueden observar que los picos de 10, 22, 35, 40, 45, 60 y 62 en 2 theta correspondientes a un HDC típico están presentes, por lo que es lógico suponer que la estructura de HDC está presente, pero que es necesario mejorar el proceso de lavado durante la producción

| | | |
|--|--|---|
|  SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES  | Recuperación de fósforo mediante remoción con adsorbente y recuperación de fósforo inorgánico |  IMTA INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA |
| Página 31 de 56 | México, 2015 | Clave: TH-1505.1 |

de HDC y asegurarse que se llegue a un pH menor a 7 para determinar que se han removido todas las impurezas. En la próxima etapa del proyecto se proyecta tener una mayor pureza del compuesto para obtener un patrón de difracción de los HDC. Así mismo, como recomendación de la Dra. Izquierdo, se recomendó utilizar la técnica de microscopía electrónica de barrido para caracterizar el HDC-Ba una vez puro. Esto debido a que la difracción de rayos X compara los patrones obtenidos con una base de datos, y aunque puede darnos información sobre si el compuesto es un hidróxido de doble capa o no, no puede determinar la composición de dicho compuesto. Dicha información puede obtenerse por medio de microscopía electrónica de barrido, por lo que se propone su utilización para la siguiente fase del proyecto.

5.2.3 Determinación de área superficial y tamaño de poro

La determinación de área superficial y tamaño de poro se realizará con el equipo Autosorb iQ2 de Quantachrome instruments, el cual fue adquirido por el laboratorio de hidrogeoquímica por medio del Fondo de Investigación Científica y Desarrollo Tecnológico del IMTA. Esto debido a la necesidad de realizar dichos análisis y no encontrarse un proveedor de servicios que satisficiera las necesidades de información y calidad requeridas para el proyecto. Se espera que el equipo se encuentre instalado y listo para su utilización en abril de 2016. La determinación de área superficial de los HDC nos permitirá determinar la superficie disponible para el intercambio iónico, así mismo el tamaño de poro nos dará información sobre el transporte de aniones en los HDC y para su posterior simulación como proceso de tipo continuo.




| | | |
|--|--|--|
|  SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES  | Recuperación de fósforo mediante remoción con adsorbente y recuperación de fósforo inorgánico |  IMTA INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA |
| Página 32 de 56 | México, 2015 | Clave: TH-1505.1 |

6 EVALUACIÓN EXPERIMENTAL DEL INTERCAMBIO IÓNICO EN EL HIDRÓXIDOS DE DOBLE CAPA Y LA RECUPERACIÓN DE FÓSFORO

6.1 Determinación de la velocidad de intercambio iónico de fósforo en Hidróxidos de Doble Capa

Se determinó la velocidad de intercambio iónico de P en los HDC producidos y los tiempos de equilibrio. El experimento se realizó individualmente para cada HDC sintetizada. Para el desarrollo del experimento se mezclaron 4 g/L de HDC con agua sintética conteniendo 50 mg/L de P. Los experimentos fueron mantenidos en agitación a 30 °C y cubiertos para evitar la entrada de luz, monitoreando pH con electrodo (Orion 9157) y potenciómetro (Orion DualStar). Se muestreó la suspensión cada 20 min durante las primeras dos horas, posteriormente se tomó muestra cada hora. La muestra se centrifugó en tubos de polipropileno durante 20 min a 10 000 rpm (Beckman J2-21) separándose el sobrenadante y el precipitado. En el sobrenadante se determinaron las concentraciones de P_T y $P-PO_4$ mediante espectrometría (Spectroquant Pharo 300). La determinación de $P-PO_4$ se realizó a través del método fotométrico Fosfatos 14848, Spectroquant® (Merck, 2015). La cuantificación de P_T se realizó con el método fotométrico Fosfatos 14543 Spectroquant® (Merck, 2010).

En las Figuras 11, 12 y 13 se muestran las velocidades de intercambio iónico para cada uno de los HDC obtenidas experimentalmente. Las diferencias entre P_T y $P-PO_4$ se deben al error entre los diferentes métodos de preparación de la muestra y que se determinaron por medio de una curva de calibración entre los métodos. El HDC-Ca muestra una velocidad de intercambio iónico muy superior a las otras dos HDC, llegando a remover más del 90% del P en 20 min, mientras que el HDC-Mg y Ba lo hacen en 120 min. Yang *et al.* (2014) reporta para dos HDC de Al con Mg y Zn en agua sintética con 40 mg/l de P el equilibrio se alcanza aproximadamente a

| | | |
|--|--|--|
|  SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES  | Recuperación de fósforo mediante remoción con adsorbente y recuperación de fósforo inorgánico |  IMTA INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA |
| Página 33 de 56 | México, 2015 | Clave: TH-1505.1 |

los 40 min, recuperando cerca del 95% del P total. Por otro lado, Chitrakar et al. (2006) reporta que para una HDC de Mg y manganeso (Mn) en agua de mar con una concentración inicial de 0.3 mg/l de P, el equilibrio se alcanza aproximadamente a las 72 h de proceso recuperando cerca del 80% del P total. Peng et al. (2009) reporta para una HDC de Mg y Al con agua sintética y una concentración inicial de P de 40 mg/l tarda 120 min en llegar el equilibrio recuperando cerca del 20% del P total. Cheng et al. (2009) reportó para una HDC de Al y Zn utilizando agua residual con una concentración inicial de P de 20 mg/l el tiempo de equilibrio es de aproximadamente 48 h con una recuperación del 100 %. Finalmente, Kuzawa et al. (2006) reportan para una HDC de Mg y Al usando agua sintética con una concentración inicial de P de 200 mg/l reporta un tiempo de equilibrio de 24 h y una capacidad de recuperación del 25% del P total. Los resultados obtenidos con el HDC-Ca muestran una velocidad de recuperación mayor a lo reportado por otros autores, mientras las tres HDC muestran un tiempo de equilibrio menor al reportado por varios de los autores y una recuperación cercana al 100% para el P_T.

En las Figuras 11 y 13, se observa que aparentemente los HDC de Mg y Ba, respectivamente, llegan a una etapa de meseta y posteriormente continúan con el proceso de intercambio iónico. Dicho comportamiento parece verse afectado por el pH de la solución, el cual va cambiando a lo largo del tiempo. El incremento inicial del pH en los HDC de Ba y Ca se puede explicar con la liberación de grupos hidroxilo en la solución al momento del intercambio iónico (Goh et al., 2008) la liberación de dichos grupos genera una reducción de la recuperación de P debido a que compete con el anión fosfato, por lo que suele reportarse que a pH altos la recuperación de P es menor (Yang et al., 2014; Goh et al., 2008; Chitrakar et al., 2006).

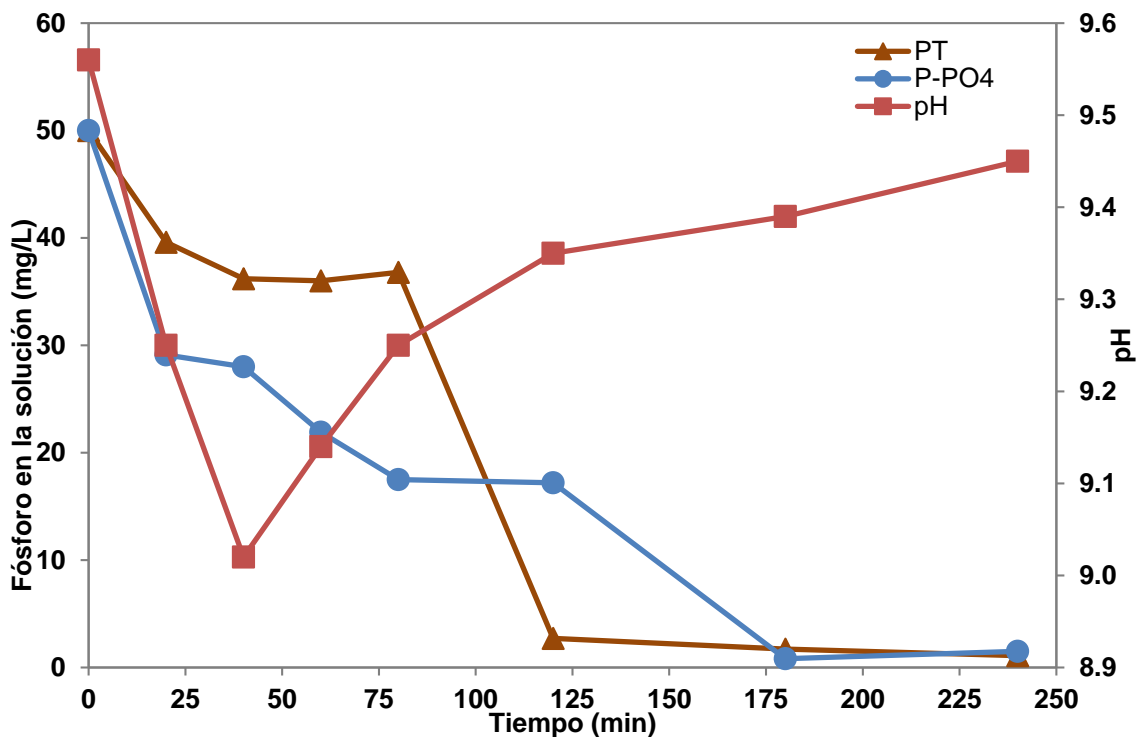


Figura 11. Velocidad de remoción de P, por intercambio iónico, con HDC-Mg

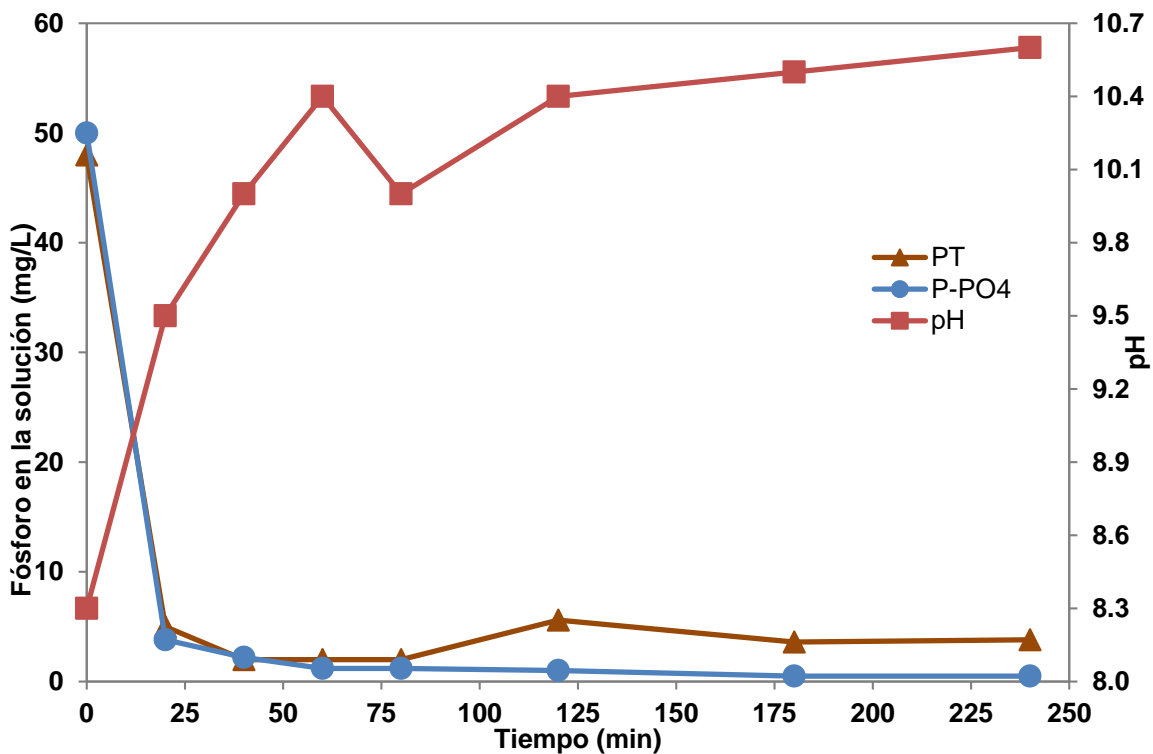


Figura 12. Velocidad de remoción de P, por intercambio iónico, con HDC-Ca

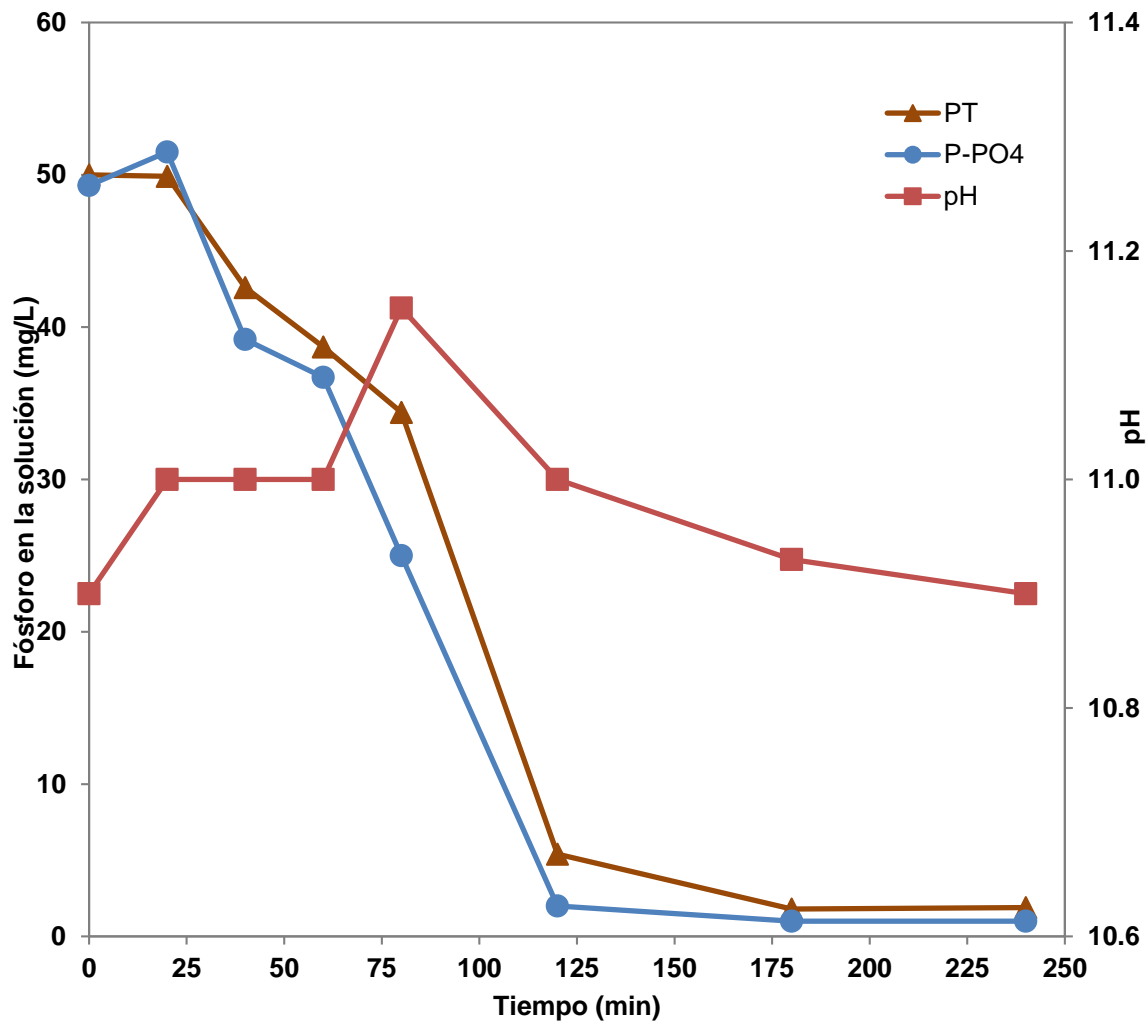


Figura 13. Velocidad de remoción de P, por intercambio iónico, con HDC-Ba

Sin embargo el comportamiento del HDC-Ca parece indicar una gran cantidad de sitios de intercambio iónico disponibles, pues no se ve afectado por el pH alto y por lo tanto no puede observarse una competencia entre los aniones fosfato e hidroxilo por dichos sitios de intercambio iónico. Según lo reportado por Seida y Nakano (2002) y Cheng *et al.* (2009), la disminución del pH a lo largo del proceso de intercambio iónico es debido al efecto del fosfato como buffer en la solución y a su captura que genera una disminución en el pH. En la Figura 13 puede observarse que

el cambio del pH se registra en el punto de inflexión en que aumenta la recuperación de P en el HDC-Ba lo que permite correlacionar los dos fenómenos con lo reportado en la literatura. En la Figura 11 se puede observar que el comportamiento del HDC-Mg es atípico a lo que se observó con los otros HDC.

6.2 Isoterma de sorción de fósforo, constantes de equilibrio y densidad de sitios de intercambio iónico

Conociendo la velocidad de equilibrio para cada HDC sintetizada, se determinaron las isotermas de P en los HDC y la capacidad de intercambio iónico. Para ello se variaron las concentraciones de HDC de 0-7g/L y se mantuvo constante la concentración de P (75 mg/L) en experimentos con suspensiones de HDC, mantenidos en agitación en baños a 30 °C bajo la obscuridad y monitoreando pH con electrodo (Orion 9157) y potenciómetro (Orion DualStar). Se muestreó la suspensión cada 20 min durante las primeras dos horas, posteriormente se tomó muestra cada hora. La muestra se centrifugó en tubos de polipropileno durante 20 min a 10 000 rpm (Beckman J2-21) separándose el sobrenadante y el precipitado. Se determinó las concentraciones de P_T y $P-PO_4$ en el sobrenadante mediante espectrometría (Spectroquant Pharo 300). El experimento se realizó para cada HDC con diferente conformación de iones. Los resultados se presentan en las Tablas 11, 12 y 13.

Tabla 11 Resultados de isotermas de intercambio iónico de fósforo en HDC-Mg

| HDC (g/L) | $[P_T]_{filtr}$ (mg/L) | $[P-HDC]$ (mg/L) | pH |
|-----------|------------------------|------------------|------|
| 0 | 74.55 | 0 | 7.44 |
| 1 | 4.93 | 69.62 | 8.07 |
| 2 | 4.47 | 35.04 | 8.63 |
| 3 | 3.90 | 23.55 | 9.01 |
| 4 | 3.80 | 17.69 | 9.38 |
| 5 | <0.05 | 14.81 | 9.68 |
| 6 | <0.05 | 12.34 | 9.92 |
| 7 | <0.05 | 10.58 | 9.95 |

Tabla 12 Resultados de isotermas de intercambio iónico de fósforo en HDC-Ca

| HDC (g/L) | [P _T] _{filtr} (mg/L) | [P-HDC] (mg/L) | pH |
|-----------|---|----------------|-------|
| 0 | 74.55 | 0 | 7.90 |
| 1 | 3.75 | 70.80 | 10.40 |
| 2 | 3.48 | 35.54 | 10.90 |
| 3 | 3.20 | 23.78 | 11.11 |
| 4 | 0 | 18.64 | 11.25 |
| 5 | 0 | 14.91 | 11.32 |
| 6 | 0 | 12.43 | 11.35 |
| 7 | 0 | 10.65 | 11.40 |

Tabla 13 Resultados de isotermas de intercambio iónico de fósforo en HDC-Ba




| HDC (g/L) | [P _T] _{filtr} (mg/L) | [P-HDC] (mg/L) | pH |
|-----------|---|----------------|-------|
| 0 | 74.55 | 0 | 7.80 |
| 1 | 47.6 | 26.95 | 10.82 |
| 2 | 45.5 | 14.53 | 10.98 |
| 3 | 44.0 | 10.18 | 11.21 |
| 4 | 42.8 | 7.94 | 11.30 |
| 5 | 42.6 | 6.39 | 11.25 |
| 6 | 41.7 | 5.48 | 11.38 |
| 7 | 41.4 | 4.74 | 11.40 |

Las isotermas de HDC de Mg y Ca a partir de la concentración de HDC de 5 y 4 g/L, respectivamente, mostraron que el P de la solución había sido removido o no existía diferencia en concentración. Los datos obtenidos se ajustaron a los modelos de Freundlich, Langmuir y de van der Berg y Kramer para determinar las concentraciones al equilibrio y los sitios disponibles para cada HDC.

La Ec.1 muestra la ecuación de Freundlich.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{Ec. 1}$$

Donde q_e (mg/g) es la cantidad de P adsorbido por el adsorbente, K_F ((mg/g)/(mg/l)ⁿ) es la constante de equilibrio de Freundlich, y C_e es la concentración del sorbato en la fase líquida en el equilibrio (M).

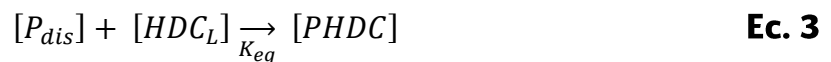
| | | |
|--|---|--|
|  SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES |  Recuperación de fósforo mediante remoción con adsorbente y recuperación de fósforo inorgánico |  IMTA INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA |
| Página 38 de 56 | México, 2015 | Clave: TH-1505.1 |

En la Ec. 2 se muestra la ecuación de Langmuir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad \text{Ec. 2}$$

Donde q_e (mg/g) es la cantidad de P adsorbido por el adsorbente, K_L (L/mg) es la constante de equilibrio de Langmuir, C_e es la concentración del adsorbato en la fase líquida en el equilibrio (M) y q_m (mg/g) es la capacidad máxima de adsorción del adsorbente. El modelo de Langmuir sigue las siguientes suposiciones: a) La superficie que contiene los sitios de adsorción es perfectamente plana y homogénea, b) Todos los sitios son equivalentes, c) Cada sitio puede contener solo una molécula de adsorbato, d) No existen interacciones entre las moléculas adyacentes del adsorbato.

Se realizó una modificación de la ecuación de van der Berg y Kramer para poder graficar los resultados en función de la concentración de HDC y el P adsorbido. Se partió de las ecuaciones de balance de masa propuestas por van der Berg y Kramer (1979):



$$K_{eq} = \frac{[PHDC]}{[P_{dis}][HDC_L]} \quad \text{Ec. 4}$$

$$[HDC_{total}] = [HDC_L] + [HDC_{oc}] \quad \text{Ec. 5}$$

$$[PHDC] = [HDC_{oc}][P_{ads}] \quad \text{Ec. 6}$$

Donde P_{dis} (M) es la cantidad de Fósforo disuelto en el equilibrio, HDC_L (g/L) es la concentración de HDC libre de P, $[PHDC]$ (M*g/L) es el complejo formado por la interacción de P y HDC, K_{eq} (adimensional) es la constante de equilibrio de intercambio iónico, HDC_{total} (g/L) es la cantidad inicial de HDC en el experimento, HDC_{oc} (g/L) es la cantidad de HDC ocupado con P, P_{ads} es la concentración del P

intercambiada iónicamente en el equilibrio. Al despejar y sustituir las Ec. 4, 5 y 6 se obtuvo la siguiente ecuación:

$$\frac{[HDC_{total}]K_{eq}}{[HDC_{oc}]} + K_{eq} = \frac{[P_{ads}]}{[P_{dis}]} \quad \text{Ec. 7}$$

En base a la Ec. 7 la cantidad de sitios totales se puede calcular con la siguiente ecuación:

$$S_{total} = \frac{P_{total}}{HDC_{oc}} \quad \text{Ec. 8}$$

Donde S_{total} (mol/g) es el número de sitios totales por cada gramo de HDC donde el P interactúa, P_{total} (M) es la cantidad de P en el experimento.

Las regresiones lineales para cada modelo se presentan en la Figura 14, Figura 15 y Figura 16.

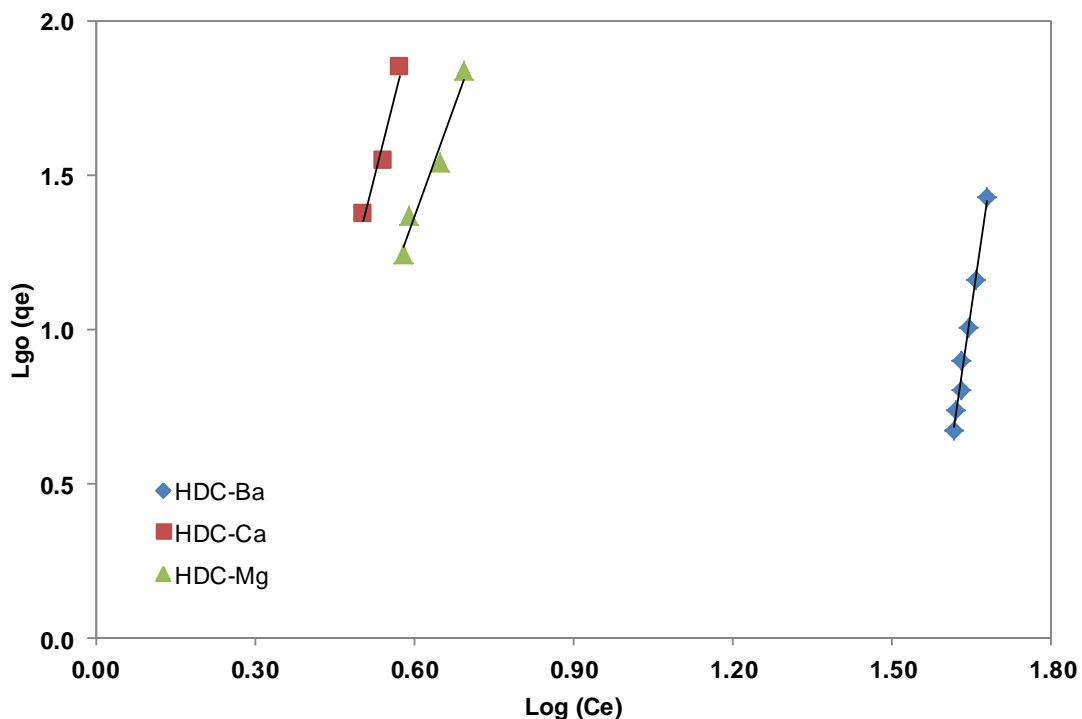


Figura 14. Isotherma de Freundlich para el intercambio iónico de P en HDC. [HDC]=0-7 g/L, [P]= 75 mg/L, I= 0.02 M, t= 30°C

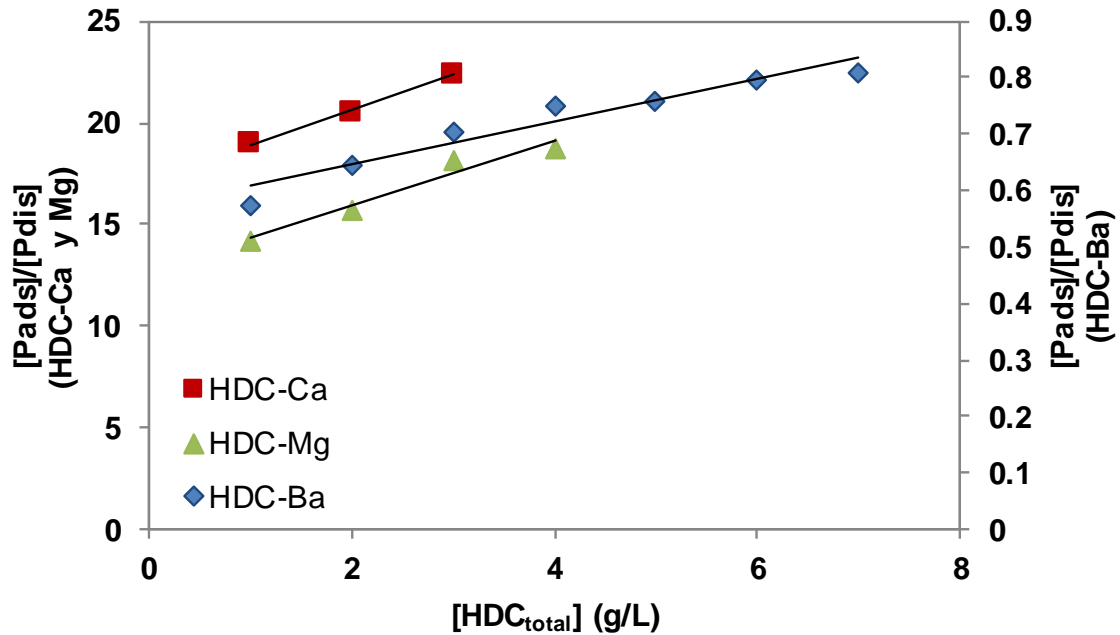


Figura 15. Modelo de van de Berg y Kramer para el intercambio iónico de P en HDC. [HDC]=0-7 g/L, [P]= 75 mg/L, I= 0.02 M, t= 30°C

En la Tabla 14 se presenta un resumen de los parámetros obtenidos al ajustar cada modelo a cada HDC. Los valores de las constantes para cada modelo fueron obtenidas de la pendiente e intersección de la recta.

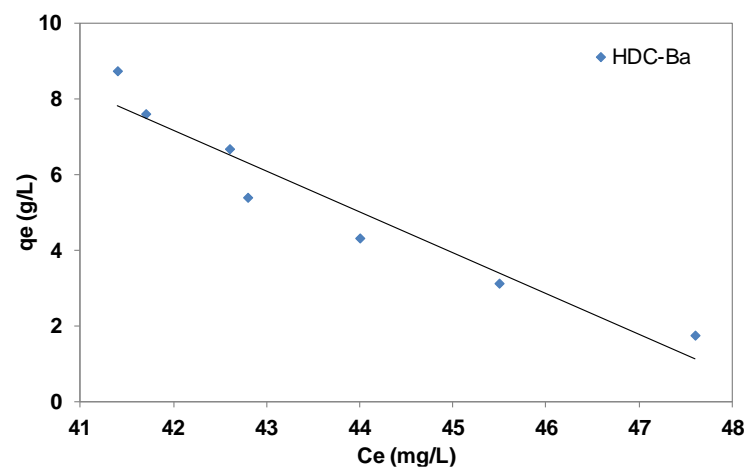
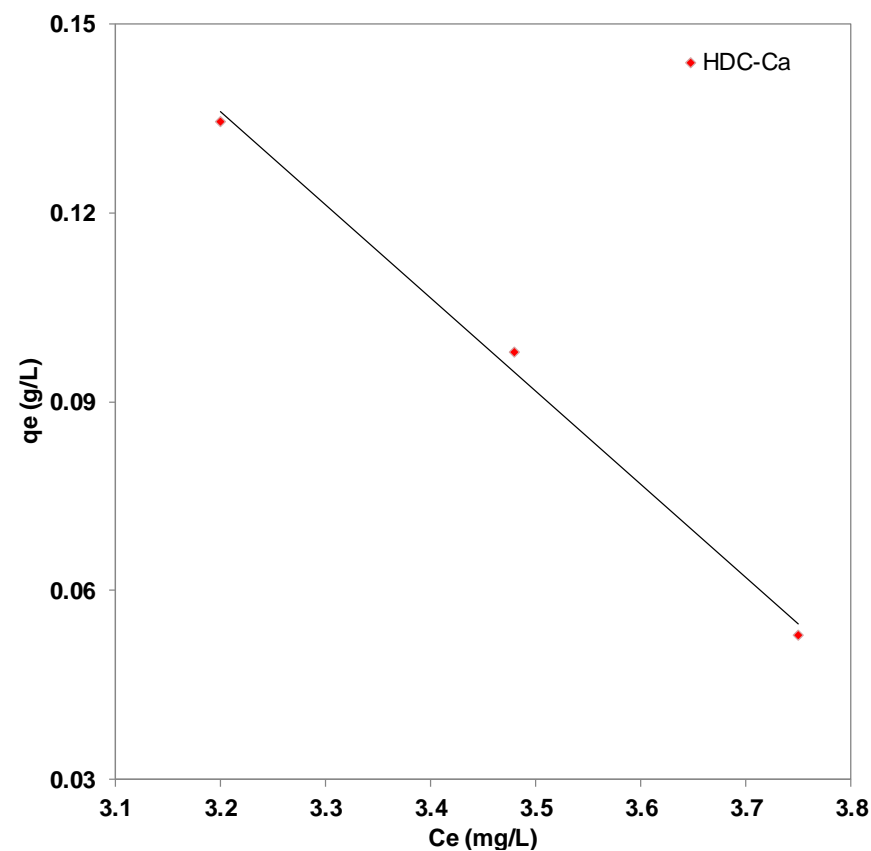
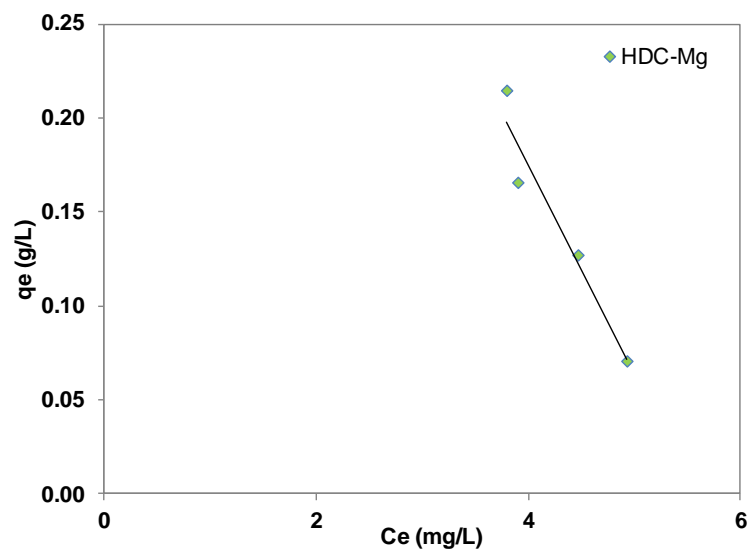





Figura 16. Isotherma de Langmuir para el intercambio iónico de P en HDC. [HDC]=0-7 g/L, [P]= 75 mg/L, I= 0.02 M, t= 30°C

Tabla 14 Constantes de adsorción de P en HDC y número de sitios de adsorción

| Tipo de HDC | Ec. Freundlich | | | Ec. Langmuir | | | Ec. van den Berg y Kramer (modificada) | | |
|-------------|------------------------|------|----------------|-----------------|-----------------|----------------|--|----------|----------------|
| | K_F (mg/g)/(mg/L) | n | R ² | K_L (L/mg) | q_m (mg/g) | R ² | S_{tot} (mol/g) | K_{eq} | R ² |
| Mg | 0.03 | 0.21 | 0.96 | -14.66 | -9.09 | 0.93 | 3.02E-04 | 12.73 | 0.93 |
| Ca | 0.01 | 0.15 | 0.96 | -109.29 | 1.64 | 0.99 | 2.39E-04 | 17.23 | 0.99 |
| Ba | 1.26E-19 | 0.08 | 0.99 | -0.02 | 0.02 | 0.93 | 1.60E-04 | 0.56 | 0.94 |

Se observó que los datos ajustados con la ecuación de Langmuir presentan una K_L negativa, lo que indica que los datos no siguen dicho modelo. El modelo de Freundlich es empírico, por lo que suele usarse para ajustar datos que no puedan ajustarse con modelos con base teórica. Yang *et al.* (2014), Peng *et al.* (2009), Chitrakar *et al.* (2006) y otros autores reportan que sus procesos de intercambio iónico con HDC se ajustan con la ecuación de Freundlich. En el caso del modelo de Freundlich, la comparación entre las K_F permite determinar la capacidad de remoción de P para cada HDC. Resulta contradictorio con respecto a los datos analizados en el punto anterior, que el HDC-Mg presenta una mayor capacidad de remoción de P que el HDC-Ca. Además de eso, puede observarse que el valor de n para los tres HDC es menor a 1, lo que indica que a las condiciones en que se realizó el experimento, el intercambio iónico no es favorable (Yang *et al.*, 2014). Los resultados obtenidos con el modelo de van de Berg y Kramer muestran que el HDC-Mg tiene una mayor concentración de sitios activos con respecto a los otros HDC analizados. Sin embargo, la K_{eq} es mayor para HDC-Ca, lo que explica por qué la recuperación de P con HDC-Ca es más rápida que la recuperación de los otros dos HDC. La HDC-Ba muestra la concentración de sitios activos y la K_{eq} más baja de los tres HDC. Se tiene la teoría de que al controlar el pH durante el proceso de

| | | |
|--|--|---|
|  SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES  | Recuperación de fósforo mediante remoción con adsorbente y recuperación de fósforo inorgánico |  IMTA INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA |
| Página 43 de 56 | México, 2015 | Clave: TH-1505.1 |

intercambio iónico, la recuperación de P en los tres HDC será mayor, por lo que dicho experimento será realizado.

6.3 Eficiencia de elución de fósforo intercambiado iónicamente en Hidróxidos de Doble Capa

Para determinar la velocidad y la capacidad de recuperación de P adsorbido en los HDC, se realizaron experimentos de desorción en laboratorio para suspensiones de cada HDC sintetizados en laboratorio utilizando diferentes concentraciones de NaCl y HCO_3^- como eluyentes. Para el desarrollo del experimento se mezclaron 4 g/L de HDC con agua sintética conteniendo 75 mg/L de P. Una vez alcanzado el tiempo de equilibrio en la solución, el HDC fue separado de la mezcla con papel filtro de 0.22 μm (Watman). Posteriormente el HDC fue mezclado en 40 mL de solución con diferentes concentraciones de NaCl (0.5, 1, 2 M) y HCO_3^- (0.02, 0.5, 1 y 2 M), respectivamente. Los experimentos fueron cubiertos para evitar la entrada de luz y mantenidos en baños con control de temperatura y en agitación por 24 h. Se midió pH con electrodo (Orion 9157) y potenciómetro (Orion DualStar) y la concentración de P en la suspensión.

Pasadas las 24 h, se tomaron alícuotas de la suspensión para la determinación de P, las cuales fueron filtradas para determinar la concentración de P mediante espectrometría (Spectroquant Pharo 300). La cuantificación de P se realizó a través del método fotométrico Fosfatos 14848, Spectroquant® (Merck, 2014) el cual consiste en colocar en un tubo de ensayo una alícuota de 5 mL de muestra, agregar cinco gotas de reactivo PO_4-1 (Fosfatos 14848) y mezclar. Posteriormente se agrega una dosis de reactivo PO_4-2 (Fosfatos 14848) y se agita vigorosamente hasta que el reactivo se disuelve; transcurrido cinco minutos de reacción se trasvasa la solución a una celda vacía y se mide la concentración de P- PO_4 en el espectrofotómetro.

La eficiencia de elusión se determinó como la relación entre la cantidad de fosfato liberado y el adsorbido en el HDC. Las concentraciones de P liberado y las eficiencias de elución se muestran en las Tablas 15, 16 y 17.

Tabla 15 Resultados de recuperación de fósforo en HDC-Ca con diferentes eluyentes

| Eluyente | [P] _{adsorbido} (mg/L) | [P] _{liberado} (mg/L) | % Recuperación |
|--------------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|----------------|
| NaCl 0.5 M | 74.5 | 3.5 | 4.7 |
| NaCl 1 M | | 3.8 | 5.1 |
| NaCl 2 M | | 16.8 | 22.5 |
| HCO ₃ ⁻ 0.02 M | | 35.0 | 47.0 |
| HCO ₃ ⁻ 0.5 M | | 32.3 | 43.4 |
| HCO ₃ ⁻ 1 M | | 29.9 | 40.1 |
| HCO ₃ ⁻ 2 M | | 29.9 | 40.1 |

Tabla 16 Resultados de recuperación de fósforo en HDC-Ba con diferentes eluyentes

| Eluyente | [P] _{adsorbido} (mg/L) | [P] _{liberado} (mg/L) | % Recuperación |
|--------------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|----------------|
| NaCl 0.5 M | 40.0 | 34.5 | 86.3 |
| NaCl 1 M | | 37.5 | 93.8 |
| NaCl 2 M | | 37.9 | 94.8 |
| HCO ₃ ⁻ 0.02 M | | 26.8 | 67.0 |
| HCO ₃ ⁻ 0.5 M | | 25.4 | 63.4 |
| HCO ₃ ⁻ 1 M | | 20.0 | 50.1 |
| HCO ₃ ⁻ 2 M | | 15.2 | 38.0 |

Tabla 17 Resultados de recuperación de fósforo en HDC-Mg con diferentes eluyentes

| Eluyente | [P] _{adsorbido} (mg/L) | [P] _{liberado} (mg/L) | % Recuperación |
|--------------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|----------------|
| NaCl 0.5 M | 74.0 | 0 | 0 |
| NaCl 1 M | | 16.4 | 22.2 |
| NaCl 2 M | | 17.7 | 23.9 |
| HCO ₃ ⁻ 0.02 M | | 29.6 | 40.0 |
| HCO ₃ ⁻ 0.5 M | | 26.9 | 36.4 |
| HCO ₃ ⁻ 1 M | | 24.5 | 33.1 |
| HCO ₃ ⁻ 2 M | | 22.3 | 30.1 |

Como se mencionó en la metodología, antes de realizar los experimentos de liberación de P de los HDC, estos fueron sujetos a un proceso de adsorción en una solución de P (75 mg/L). El fósforo intercambiado iónicamente en la HDC-Ca, HDC-Ba y HDC-Mg fue de 74.5, 40.0 y 74.0 mg/L, respectivamente.

Los resultados de recuperación de P, muestran una tendencia a incrementar con el aumento en la concentración de NaCl. Caso contrario sucede con HCO₃⁻, es decir, la recuperación de P disminuye al aumentar la concentración del eluyente. Por otro lado, la mayor recuperación de P (~95%) se alcanzó usando NaCl en concentración de 2 M para la HDC-Ba. Para la HDC-Ca y HDC-Mg se obtuvieron recuperaciones de 47% y 40%, respectivamente, con HCO₃⁻ en concentración 0.02 M.




6.4 Evaluar el efecto de pH en el intercambio iónico de fósforo en el Hidróxidos de Doble Capa

En base a los experimentos de recuperación de P, se seleccionó el HDC-Ba para la realización de los experimentos del efecto de pH en el intercambio iónico. Esto fue debido a que presentó el porcentaje de recuperación más alto de P en comparación con los otros HDC. Una vez seleccionado el HDC, se obtuvo el efecto de pH en el HDC, para ello se mantuvo constante la concentración de HDC a 4g/L y se mantuvo constante la concentración de P (75 mg/L) en experimentos con suspensiones de HDC, mantenidos en agitación en baños a 30 °C bajo la obscuridad y monitoreando pH con electrodo (Orion 9157) y potenciómetro (Orion DualStar). El pH fue ajustado al inicio de la medición agregando ácido o base. Se muestreó la suspensión al inicio del experimento y después de dos horas, cuando el proceso había llegado al equilibrio. La muestra se centrifugó en tubos de polipropileno durante 20 min a 10 000 rpm (Beckman J2-21) separándose el sobrenadante y el precipitado. Se determinó las concentraciones de P_T y $P-PO_4$ en el sobrenadante mediante espectrometría (Spectroquant Pharo 300). Los resultados se presentan en la Tabla 18.

Tabla 18 Efecto del pH en el intercambio iónico de P en HDC-Ba

| pH | [P-PO ₄] _{filtr} (mg/L) | [P _T] _{filtr} (mg/L) | [P-HDC] (mg/L) |
|------|--|---|----------------|
| 4 | 75 | 75 | 0 |
| 5 | 32.4 | 32.4 | 42.6 |
| 6 | 22.5 | 22.5 | 52.5 |
| 7 | 5 | 5 | 70 |
| 8 | 9 | 9 | 66 |
| 9 | 29 | 29 | 46 |
| 10 | 15 | 15 | 60 |
| 11.4 | 12.6 | 12.6 | 62.4 |

Se observa que la mayor capacidad de intercambio iónico entre el HDC y el P se da a pH 7. Conforme el pH va volviéndose ácido, la capacidad de intercambio iónico va

| | | |
|--|--|---|
|  SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES  | Recuperación de fósforo mediante remoción con adsorbente y recuperación de fósforo inorgánico |  IMTA INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA |
| Página 47 de 56 | México, 2015 | Clave: TH-1505.1 |

disminuyendo, hasta el punto en que a pH 4 el HDC-Ba se encuentra totalmente disuelto en la solución, por lo que no puede realizarse el proceso de intercambio iónico. Conforme el pH se acerca a 9, puede notarse una disminución de la capacidad de intercambio iónico entre el P y el HDC-Ba, para volver a aumentar conforme el pH se acerca a 11.4. Este fenómeno puede explicarse en función de los distintos pK_a presentes tanto en el HDC-Ba y en el PO_4 . Para que el intercambio iónico ocurra existen dos factores clave: la diferencia de la carga neta entre el ión y el intercambiador iónico y la concentración de estos en la solución. Conforme va cambiando el pH, tanto la diferencia de carga como la concentración de las especies van cambiando. A pH ácido, HDC-Ba tiende a estar cargado positivamente en su totalidad, por lo que es más fácil que se disuelva en la solución. Asimismo PO_4 existe en mayor proporción con carga positiva a pH ácido, lo que disminuye el intercambio iónico con la HDC, generando repulsión entre el PO_4 y el HDC cargados positivamente. A pH entre 7 y 8, el PO_4 se encuentra en su mayoría con carga negativa (1^-), de la misma forma que el HDC-Ba tiene carga positiva en su totalidad lo que favorece la interacción entre el HDC y el P. A pH superior a 8, el HDC-Ba comienza a cargarse negativamente, disminuyendo la concentración de HDC con carga positiva; pero la carga neta y la concentración de las especies de PO_4 con carga de 1^- se mantiene relativamente constante lo que explica la disminución en el intercambio iónico en los pH de 8 y 9. A pH superiores a 10, la concentración de PO_4 con mayor carga negativa (2^-) comienza a ser mayor que con carga de 1^- lo que explicaría porque se ve un aumento en el intercambio iónico en estos pH.

En base a estos resultados, se decidió determinar las constantes de equilibrio y los sitios totales para 4 diferentes pH: 5, 7, 9 y 11.4, que es donde se observaron variaciones en el proceso de intercambio iónico. Este experimento se realizó variando la concentración de HDC entre 2 y 7 g/L y se mantuvo constante la

concentración de P (75 mg/L) en experimentos con suspensiones de HDC, mantenidos en agitación en baños a 30 °C bajo la obscuridad y monitoreando pH con electrodo (Orion 9157) y potenciómetro (Orion DualStar). El pH fue ajustado al inicio de la medición agregando ácido o base. Se muestreó la suspensión al inicio del experimento y después de dos horas, cuando el proceso había llegado al equilibrio. La muestra se centrifugó en tubos de polipropileno durante 20 min a 10 000 rpm (Beckman J2-21) separándose el sobrenadante y el precipitado. Se determinó la concentración de P-PO₄ en el sobrenadante mediante espectrometría (Spectroquant Pharo 300) registrando los resultados en el formato de la Tabla 19.



Tabla 19 Resultados de Isotermas de intercambio iónico de fósforo en HDC-Ba en función de pH

| pH | 5 | | 7 | | 9 | | 11.4 | |
|-----------|---|----------------|---|----------------|---|----------------|---|----------------|
| HDC (g/L) | [P _T] _{filtr} (mg/L) | [P-HDC] (mg/L) | [P _T] _{filtr} (mg/L) | [P-HDC] (mg/L) | [P _T] _{filtr} (mg/L) | [P-HDC] (mg/L) | [P _T] _{filtr} (mg/L) | [P-HDC] (mg/L) |
| 0 | 75 | 75 | 75 | 75 | 75 | 75 | 75 | 75 |
| 2 | 38.1 | 36.9 | 22.6 | 52.4 | 52 | 23 | 47.6 | 26.95 |
| 3 | 46.1 | 28.9 | 22.8 | 52.2 | 33.9 | 41.1 | 45.5 | 14.53 |
| 4 | 32.4 | 42.6 | 14.3 | 60.7 | 29 | 46 | 44.0 | 10.18 |
| 5 | 31 | 44 | 14.7 | 60.3 | 26 | 49 | 42.8 | 7.94 |
| 6 | 30 | 45 | 13 | 62 | 26 | 49 | 42.6 | 6.39 |
| 7 | 28.9 | 45.2 | 13 | 62 | 26 | 49 | 41.7 | 5.48 |

Estos resultados se analizaron con la ecuación modificada de van den Berg y Kramer para obtener los sitios totales presentes en el HDC-Ba conforme cambia el pH y la constante de equilibrio para cada pH. Los resultados se presentan en la Tabla 20.

Tabla 20 Resultados de titulación del HDC-Ba con HCl

| pH | Ec. van den Berg y Kramer (modificada) | | |
|------|--|------|----------------|
| | Stot (mol/g) | Keq | R ² |
| 5 | 3.47E-03 | 0.23 | 0.95 |
| 7 | 4.56E-03 | 0.69 | 0.95 |
| 9 | 2.26E-03 | 0.11 | 0.94 |
| 11.4 | 1.60E-04 | 0.56 | 0.94 |

| | | |
|--|--|---|
|  SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES  | Recuperación de fósforo mediante remoción con adsorbente y recuperación de fósforo inorgánico |  IMTA INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA |
| Página 49 de 56 | México, 2015 | Clave: TH-1505.1 |

En una misma reacción, la constante de equilibrio depende exclusivamente de la temperatura en que ocurre la reacción, por lo que debería de ser constante sin importar la concentración de los reactivos y los productos. Al observar los resultados de la Tabla 20 se puede observar que las constantes de equilibrio varían con respecto al pH y muestran el mismo comportamiento que en el experimento anterior. Esto indicaría el efecto del cambio de la carga en las especies de PO_4 y HDC-Ba a distintos pH, variando el tipo de especies que se encuentran involucradas en la reacción.

7 PARTICIPACIÓN EN CONGRESO, ELABORACIÓN Y ENVÍO DE LA SOLICITUD DE PATENTE



Se asistió al curso taller de Innovación Tecnológica impartido por el Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial (IMPI) donde se recibió capacitación sobre la elaboración de patentes.

Se realizó una investigación formal de patentes de HDC por medio del Instituto Mexicano de Propiedad Intelectual para confirmar que el proceso de recuperación de P propuesto en este proyecto no ha sido patentado.

En respuesta, el IMPI encontró diez patentes a nivel mundial que coincidían con el proceso (Tabla 21), las cuales fueron analizadas y se determinó que ninguna corresponde a la innovación propuesta en el presente trabajo.




Tabla 21 Patentes identificadas formalmente por el IMPI

| No. Solicitud patente | Solicitante | Título |
|-----------------------|-----------------------------------|--|
| US2013098840 | Metamateria Technologies LLC | Porous composite media for removing phosphorus from water |
| US2015353400 | Quebec Centre Rech Ind | System and method for treating waste water by means of passive phosphorus capture |
| US2014339171 | Korea Inst Sci % Tech | Equipment and method for water and stream purification using pre-treatment and multi-layered media system |
| US2014076013 | Red Lion Chem Tech LLC | Composite for phosphate and ammonium ion removal |
| US2014141243 | Zachodniopomorski Univeristy | Method for producing agent for removing dissolved phosphorus compounds from water and agent for removing dissolved phosphorus compounds from water |
| US2013341278 | Newcombe Remembrance & Univ Idaho | Reactive filtration |
| US2013187086 | Toshiba KK | Phosphorus-adsorbing material and phosphorus recovery system |
| WO2013153531 | Univ do Minho & Ion | Nanoporous, aluminium- |

| | | |
|--|--|---|
|  SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES  | Recuperación de fósforo mediante remoción con adsorbente y recuperación de fósforo inorgánico |  IMTA INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA |
| Página 51 de 56 | México, 2015 | Clave: TH-1505.1 |

| No. Solicitud patente | Solicitante | Título |
|------------------------------|--------------------------------------|--|
| | Enviroment & Business Consulting LDA | supported alumina membrane, method for producing and use thereof |
| US2011155669 | Univ Nanjing | Method for deeply purifying micro-phosphorus in water by composite resin |
| US2012024027 | Toshiba Corp | Water purifying material, water purifying method, phosphatic fertilizer precursor, and method of manufacturing phosphatic fertilizer precursor |

En la siguiente fase del proyecto se terminará con el proceso de solicitud de patente, la cual ya se encuentra redactada y en espera de revisión por expertos en la materia.

| | | |
|--|--|---|
|  SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES  | Recuperación de fósforo mediante remoción con adsorbente y recuperación de fósforo inorgánico |  IMTA INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA |
| Página 52 de 56 | México, 2015 | Clave: TH-1505.1 |

8 RESUMEN Y RECOMENDACIONES

A continuación se resumen los resultados de la presente fase del proyecto y se formulan las recomendaciones a tomar en cuenta para la planificación de las siguientes fases del proyecto.

Revisión de patentes



Se realizó dos diferentes búsquedas de patentes relacionadas al proceso de recuperación de P con HDC. La primera búsqueda realizada con el fin de determinar la factibilidad de patentar este desarrollo tecnológico, utilizando la herramienta de búsqueda PATENTSCOPE. Dicha búsqueda arrojó un total de 11 patentes sobre el tema. Una vez realizado el análisis de cada patente se determinó que ninguna presentaba la innovación de este desarrollo tecnológico.

La segunda búsqueda de patentes fue realizada con el IMPI, esta con el fin de tener una búsqueda realizada por profesionales al respecto del tema de patentes. Los resultados confirman lo obtenido en la primera búsqueda. Los resultados de la búsqueda por parte del IMPI mostraron 10 diferentes patentes relacionadas a la recuperación de P con HDC, de las cuales ninguna se relaciona con el proceso desarrollado en el IMTA y por lo tanto no presentan obstáculo para patentar esta innovación.

Actualmente, la patente del proceso de recuperación de P con HDC-Ba desarrollada por el IMTA se encuentra en fase de revisión.

La composición de agua residual

La recuperación de P con HDC de agua residual proveniente de efluentes de biorreactores de excreta animal, presenta retos importantes. La cantidad de materia orgánica medida como DBO y DQO plantea la posibilidad de crecimiento bacteriano en el HDC o de “envenenamiento” del HDC, disminuyendo su capacidad

| | | |
|--|--|--|
|  SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES  | Recuperación de fósforo mediante remoción con adsorbente y recuperación de fósforo inorgánico |  IMTA INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA |
| Página 53 de 56 | México, 2015 | Clave: TH-1505.1 |

de intercambio iónico. Para las siguientes fases del proyecto, es necesario proponer una alternativa que permita disminuir la cantidad de materia orgánica presente en el efluente y que aumente la liberación de Fósforo disuelto. Asimismo, las concentraciones de otros aniones presentes en el efluente, como carbonato, sulfato, nitrato y posibles subproductos de la biodegradación de materia orgánica (acetato, lactato, entre otros), pueden interferir en el proceso de recuperación de P por intercambio iónico. Del mismo modo, la presencia de hierro y de otros cationes puede competir con el HDC por estos aniones.

Por los motivos arriba mencionados, se propone que en la siguiente fase de proyecto se determinen las constantes de equilibrio de cada anión con HDC y, por medio de modelación con software computacional, se calcule la especiación y el comportamiento del efluente en presencia de HDC.


Producción y caracterización de HDC

Se produjeron tres distintos HDC compuestos por diferentes cationes bivalentes (Ca, Mg y Ba) seleccionados en base a su mayor afinidad por fósforo disuelto y a posibles eluyentes. Asimismo se utilizó Al como catión trivalente.

Se determinaron los rangos de pH donde los HDC presentan cargas positivas o neutras y donde pueden intercambiar fosfato más efectivamente.

El HDC-Ba sintetizado fue caracterizado por difracción de rayos X (difractómetro Siemens D500). Se observó que el proceso de síntesis de HDC generó diversos subproductos, que con el proceso de lavado no fueron eliminados en su totalidad. Se recomienda para la siguiente fase del proyecto desarrollar un método de lavado de HDC, que permita aumentar la pureza del compuesto final.




Una vez instalado y calibrado el equipo para determinación de superficie y poros (Autosorb iQ2), de reciente adquisición con financiamiento del Fondo de

| | | |
|--|--|---|
|  SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES  | Recuperación de fósforo mediante remoción con adsorbente y recuperación de fósforo inorgánico |  IMTA INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA |
| Página 54 de 56 | México, 2015 | Clave: TH-1505.1 |

Investigación Científica y Desarrollo Tecnológico del IMTA, se realizarán las determinaciones de área de superficie y distribución de tamaño de poro de los HDC.



Intercambio iónico y elusión

Se demostró que es posible recuperar eficientemente fosfato por medio de un HDC compuesto por Al y Ba y elusión con CO_3^{2-} , que resulta más amigable ambientalmente que los otros eluyentes evaluados.

| | | |
|--|--|--|
|  SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES  | Recuperación de fósforo mediante remoción con adsorbente y recuperación de fósforo inorgánico |  IMTA INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA |
| Página 55 de 56 | México, 2015 | Clave: TH-1505.1 |

9 REFERENCIAS

- Blaney L.M., Cinar S., Sengupta A.K. (2007). Hybrid anion exchanger for trace phosphate removal from water and wastewater. *Water Res.* 41, pp. 1603–1613.
- Chitrakar R., Tezuka S., Sonoda A., Sakane K., Ooi K., Hirotsu T. (2006). Selective adsorption of phosphate from seawater and wastewater by amorphous zirconium hydroxide. *J. Colloid Interf. Sci.* 297 (2), pp. 426–433.
- 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.
- Cordell D., Rosemarin A., Schröder J.J., Smit A.L. (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.
- 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. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology.* 43:4, pp. 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/>.
- 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.s1L0LQAAAEWgulfVhTI?back=true.
- Morse G.K., Brett S.W., Guy J.A., Lester J.N. (1998). Review: phosphorus removal and recovery technologies. *Sci. Total environ.* 212, pp. 69–81.
- 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, pp. 184-187.
- Rittmann B.E. (2008). Opportunities for renewable bioenergy using microorganisms. *Biotechnol. Bioeng.* 100, pp. 203–212.

| | | |
|--|--|---|
|  SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES  | Recuperación de fósforo mediante remoción con adsorbente y recuperación de fósforo inorgánico |  IMTA INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA |
| Página 56 de 56 | México, 2015 | Clave: TH-1505.1 |

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

van den Berg, C.M.G. y J.R. Kramer. (1979). Determination of complexing capacities and conditional stability constants for copper in natural waters using MnO₂. *Anal. Chim. Acta*. 106, pp. 113-120.

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, pp. 36–42.