



Universitat Politècnica de Catalunya
ETSEIB - Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona

Trabajo de Investigación para Estudiantes de Intercambio

**ESTUDIO DE LA CRISTALIZACIÓN Y RECUPERACIÓN DE
HIDROXIAPATITA EN UN REACTOR DE TANQUE AGITADO**

Presentado por:

Camila Vasconcelos Corrêa

Directores: José Luis Cortina

Cesar Alberto Valderrama

Barcelona, 02 de julio de 2013

RESUMEN

Las reservas globales de fosfato de alta calidad están disminuyendo gradualmente y si el nivel de extracción se mantiene como el actual, la previsión es que las fuentes pueden ser agotadas en 50-100 años. Paralelamente al problema de la escasez, existe también el problema de las grandes cantidades de fósforo provenientes principalmente del uso de fertilizantes, de la producción de alimentos y de la utilización de productos de limpieza, presentes en aguas residuales que, si descargadas en cuerpos de agua dulce o marina, acarrea, una excesiva proliferación de algas, que corresponde al proceso de eutrofización.

La cristalización y recuperación de fósforo en forma de hidroxiapatita en un reactor de tanque agitado se muestra una opción prometedora para enfrentar e intentar solucionar juntamente estos dos problemas.

Por tanto, el objetivo general del presente proyecto de investigación es estudiar los parámetros y condiciones de trabajo para la remoción y recuperación de fosfato de una solución, en un primer momento, sintética con vistas a establecer las condiciones más adecuadas para que el estudio pueda ser posteriormente extendido a aguas residuales.

Los resultados obtenidos en los ensayos con soluciones preparadas en el laboratorio, aunque la difracción de rayos-X para la identificación de los sólidos formados esté pendiente de realización, mostraron según los valores tomados por la relación Ca/P y los valores de pH alcanzados en cada ensayo, en todos los precipitados formados puede haber efectivamente hidroxiapatita, aunque sea hidroxiapatita deficiente en calcio.

Hay que señalar que las actividades realizadas en este proyecto corresponden a la puesta en marcha de un proyecto de investigación más amplio, cuyo desarrollo seguirá en continuación a este con los debidos cambios y mejoras propuestos en las condiciones de trabajo.

SUMARIO

1. INTRODUCCIÓN	8
1.1. Motivación del proyecto.....	8
1.2. Objetivos del proyecto.....	9
1.3. Alcance del proyecto.....	10
2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	12
2.1. El agua como recurso natural y su contaminación.....	12
2.1.1. Eutrofización.....	13
2.2. Fósforo.....	15
2.2.1. Fósforo como contaminante.....	16
2.2.2. Importancia de la recuperación del fósforo.....	17
2.3. Tratamiento de aguas residuales.....	19
2.4. Tratamiento de fangos.....	21
2.5. Procesos de remoción de fósforo.....	22
2.5.1. Eliminación biológica.....	22
2.5.2. Precipitación química.....	23
2.6. Fundamentos del proceso de cristalización.....	24
2.6.1. Equilibrio, solubilidad y sobresaturación.....	25
2.6.2. Como obtener la sobresaturación.....	30
2.6.3. Etapas de la cristalización.....	31
2.6.4. Características de los cristales.....	35
2.6.5. Factores que influyen en la distribución de tamaño de los cristales.....	36
2.7. Precipitación con calcio.....	39
2.7.1. Hidroxiapatita.....	43
3. TRABAJO EXPERIMENTAL	48
3.1. Materiales.....	48
3.1.1. Disoluciones empleadas.....	48
3.1.2. Descripción del dispositivo empleado.....	49
3.2. Procedimiento experimental.....	51
3.2.1. Planificación de los experimentos.....	51
3.2.2. Procedimiento seguido.....	51
3.2.3. Métodos analíticos empleados.....	55
4. RESULTADOS OBTENIDOS	57

4.1. Ensayo E1	57
4.2. Ensayo E2.....	62
4.3. Ensayos E3 y E4	65
5. CONCLUSIONES	72
BIBLIOGRAFÍA	74

NOMENCLATURA

Al - Aluminio

ATP – Trifosfato de adenosina

DNA – Ácido ribonucleico

EDAR – Estaciones depuradoras de aguas residuales

Fe - Hierro

MVS – Sólidos volátiles orgánicos

N - Nitrógeno

P - Fósforo

P₂O₅ – Óxido de fósforo (V)

PAO – Organismos acumuladores de fósforo

pK_s – Producto de solubilidad

PO₄³⁻ - Íon fosfato

RNA – Ácido desoxirribonucleico

UE – Unión Europea

VSS – Sólidos suspensos volátiles

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: El proceso de eutrofización, mostrando la conversión del ambiente acuático en ambiente terrestre.	14
Figura 2: Cambios ocurridos con la eutrofización de las aguas	15
Figura 3: Entradas de fosfato en las aguas superficiales europeas.	16
Figura 4: Etapas del tratamiento de las aguas residuales urbanas, ordenadas secuencialmente de izquierda a derecha	20
Figura 5: Etapas del tratamiento de fangos.....	21
Figura 6: Representación de una curva de solubilidad para especies cuya solubilidad aumenta con el aumento de temperatura.....	26
Figura 7: Diagrama solubilidad-temperatura y las zonas de saturação	29
Figura 8: Mecanismos de nucleación	32
Figura 9: Representación esquemática de las etapas del proceso de cristalización.....	35
Figura 10: Formas de introducción de los reactivos en un reactor de precipitación	38
Figura 11: Disposición de los iones a lo largo del eje <i>c</i> en la HAP.....	44
Figura 12: Célula unitaria de la HAP.	44
Figura 13: Diagrama de estabilidad del sistema Ca-P-H ₂ O a 25° C.....	45
Figura 14: Diagrama de solubilidad de los fosfatos de Ca, Fe e Al en función del pH de la solución	46
Figura 15: Dispositivo empleado para el desarrollo del proyecto.	50
Figura 16: Curva de calibración para el análisis de fosfato por el método colorimétrico del ácido vanadomolibdofosfórico (4500 – P C).....	55
Figura 17: Perfiles de pH, concentración de calcio y fosfato a lo largo del ensayo E1.	58
Figura 18: Fotografía del sólido obtenido en el ensayo E1 (a) muestra obtenida y (b) al microscopio.	60
Figura 19: Espectro del sólido recogido en el Ensayo E1.	61
Figura 20: Perfiles de pH, concentración de calcio y fosfato a lo largo del ensayo E2.	63
Figura 21: Fotografías de la microscopía electrónica del sólido obtenido en el ensayo E2 (a) 300x y (b) 15000x.	64
Figura 22: Espectro del sólido recogido en el Ensayo E2.	65
Figura 23: Perfiles de pH, concentración de calcio y fosfato a lo largo del ensayo E3.	66
Figura 24: Perfiles de pH, concentración de calcio y fosfato a lo largo del ensayo E4.	67

Figura 25: Fotografías de la microscopía electrónica del sólido obtenido en el ensayo E3 **(a)** 300x y **(b)** 15000X..... **69**

Figura 26: Fotografías de la microscopía electrónica del sólido obtenido en el ensayo E4 **(a)** 300x y **(b)** 15000X..... **69**

Figura 27: Espectro del sólido recogido en el Ensayo E3. **70**

Figura 28: Espectro del sólido recogido en el Ensayo E4. **70**

LISTA DE TABLAS

Tabla 1: Precipitados de fósforo y calcio, formulas químicas, razones molares estequiométricas y pK_s , citados por Pastor (2008) según Musvoto y col. (2000) y Barat (2004).....	41
Tabla 2: Secuencias de precipitación de DCPD, OCP, ACP y HAP en función del pH, citada por Monstastruc y col., (2003) según Van Kemenade y Bruyn (1987).....	42
Tabla 3: Tiempo requerido para la transformación total de fosfato de calcio amorfo en HAP en función del pH (Boskey y Posner, 1973).....	42
Tabla 4: Cantidades de reactivo $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ empleada en cada ensayo y concentración de PO_4^{3-} en la solución resultante.	48
Tabla 5: Cantidades de reactivo $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ empleada en cada ensayo y concentración de Ca^{3+} en la solución resultante.....	49
Tabla 6: Concentración de PO_4^{3-} , pH al inicio de la reacción y volumen de solución de NaOH necesario para ajustarlo.	52
Tabla 7: Masa de reactivo $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ adicionado al reactor y ajuste de pH a lo largo del Ensayo E1.	53
Tabla 8: Masa de reactivo $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ adicionado al reactor y ajuste de pH a lo largo del Ensayo E2.	53
Tabla 9: Resumen de las condiciones de trabajo en el Ensayo E4.	54

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Motivación del proyecto

El fósforo es un macronutriente esencial para todos los seres vivos y no posee ninguno sustituto en la naturaleza. Además de hacer parte del protoplasma celular y del tejido nervoso de los animales, de las moléculas de DNA, RNA y ATP, también está presente como hidroxapatita en los huesos y dientes. Es fundamental para que los seres puedan crecer y tener una vida saludable y es también un nutriente muy importante para la producción agrícola e industrial (Shu y col., 2006; Rosmarin, 2004; Jasinski, 2006). Aproximadamente un 80% del fosforo extraído globalmente es para la producción de fertilizantes y el restante se divide entre las aplicaciones industriales como detergentes (12%), alimentación animal (5%), y aplicaciones especiales (3%) (Sweet y col., 2001).

Los depósitos de fosfato en rocas sedimentares e ígneas están distribuidos en todo el mundo, pero las reservas de alto nivel para explotación comercial son limitadas geográficamente (Sweet y col., 2001). Los principales depósitos de rocas fosfáticas (85% de la producción actual de rocas fosfáticas) se encuentran en Marruecos, Estados Unidos, China, Sudáfrica y Jordania (Cordell y col., 2011).

Estas reservas globales de fosfato de alta calidad están disminuyendo gradualmente. Se estima que aún hay 7 billones de toneladas de rocas fosfáticas conteniendo P_2O_5 en reservas que pueden ser económicamente exploradas. Por otro lado, aproximadamente 11 billones de toneladas de rocas fosfáticas no pueden ser procesadas económicamente en la actualidad (Shu y col., 2006) y aunque lo pudieran en el futuro, la roca fosfática es un recurso no renovable que requiere entre 10 y 15 millones de años para ser formada en el fondo del mar, llegar a la superficie y sufrir la acción de la intemperie. Además, la población humana consume aproximadamente 40 millones de toneladas de P como P_2O_5 cada año (Shu y col., 2006). Así que, si el nivel de extracción se mantiene como el actual, la previsión es que las fuentes pueden ser agotadas en 50-100 años (Studhalter, 2009).

Paralelamente al problema de la escasez, existe también el problema de las grandes cantidades de fósforo presentes en aguas residuales. Dicho elemento puede ser encontrado en varias formas químicas en las aguas residuales urbanas: insoluble o fósforo orgánico disuelto, ortofosfatos y fosfatos inorgánicos condensados (Montastruc y col., 2003).

La descarga de estas aguas residuales en cuerpos de agua dulce o marina, acarrea, además de una excesiva proliferación de algas, que reduce la penetración de luz y el oxígeno disponible (Shu y col., 2006), un aumento de pH, que corresponde al proceso de eutrofización (Montastruc y col., 2003), fenómeno que afecta más de 50% de los lagos y pantanos del mundo (WRC, 2008).

De lo dicho anteriormente se deduce que una manera de enfrentar e intentar solucionar estos dos problemas sería la recuperación del fósforo de aguas residuales en una forma fácilmente reutilizable (Pastor, 2006). Esto se puede llevar a cabo mediante un proceso de cristalización y recuperación de fósforo en forma de hidroxiapatita (mineral de fosfato de calcio).

En este contexto, el presente proyecto de investigación corresponde a la puesta en marcha de un proyecto más amplio y se propone estudiar las condiciones y parámetros de la cristalización de la hidroxiapatita a partir de diferentes concentraciones de fosfato en una solución sintética, a fin de definir los parámetros experimentales que permiten la formación de cristales con mayores tamaños y pureza, para, posteriormente, extender los resultados obtenidos a partir de este estudio a las aguas residuales.

1.2. Objetivos del proyecto

El objetivo general del presente trabajo de investigación es estudiar los parámetros y condiciones de trabajo para la remoción y recuperación de fosfato de una solución sintética mediante el proceso de cristalización de hidroxiapatita.

Concretamente, se trata de desarrollar diversos ensayos en el laboratorio para verificar la influencia de la concentración de fosfato, del pH, de la presencia de

siembra y de la intensidad de agitación en la granulometría y pureza de los cristales de hidroxiapatita obtenidos a partir de una solución sintética, con vistas a establecer las condiciones más adecuadas para que el estudio pueda ser posteriormente extendido a aguas residuales.

1.3. Alcance del proyecto

Inicialmente, en el Capítulo 2, se presenta la revisión bibliográfica, que empieza explicando la importancia del agua como un recurso natural indispensable para la vida en el planeta. En este punto, se esclarece que una de las consecuencias de la contaminación de los cuerpos de agua es la eutrofización, causada por el aporte de grandes cantidades de nutrientes, entre ellos el fósforo. Se describe, entonces, el fósforo como contaminante, delineando como este se distribuye en las aguas residuales y explicando la importancia de su recuperación.

Posteriormente, son definidos los procesos biológicos y químicos para la remoción de fósforo en el tratamiento de aguas residuales y de fangos. Cuando los problemas de la remoción por precipitación química son mencionados, se plantea la necesidad del desarrollo de nuevas técnicas. Una de ellas, la cristalización de la hidroxiapatita se muestra interesante. Por esto, se esclarecen los fundamentos del proceso de cristalización y se comenta los resultados ya obtenidos por diversos autores en la precipitación de fosfatos de calcio, especialmente de hidroxiapatita.

Después de tener esta visión general del tema tratado, en el Capítulo 3, se define la metodología experimental empleada durante la realización del proyecto, al trabajar con un reactor de tanque agitado a escala de laboratorio para estudiar la cristalización de la hidroxiapatita a partir de diferentes concentraciones de fosfato en una solución sintética.

En el Capítulo 4, mediante la utilización de técnicas de microscopía electrónica se analizan los sólidos obtenidos para comprobar la presencia de hidroxiapatita y otros posibles sólidos y los resultados son evaluados.

Finalmente, en el Capítulo 5, se presentan las conclusiones obtenidas y las perspectivas para el desarrollo de otros proyectos como continuación de este trabajo.

2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1. El agua como recurso natural y su contaminación

Los recursos naturales son todos aquellos elementos de la naturaleza que poseen utilidad para los organismos, poblaciones y ecosistemas para que estos puedan sobrevivir y desarrollarse plenamente. Entre estos recursos, el más abundante e importante es el agua, sin el cual la vida no podría existir. Este recurso está relacionado a todos los aspectos de la humanidad, desde el desarrollo agrícola e industrial hasta los valores sociales, culturales y religiosos de la sociedad.

El agua es vital para la manutención de los ciclos biológicos, geológicos y químicos que mantienen los ecosistemas en equilibrio, ya que, constituyendo más del 80% del cuerpo de la mayoría de los organismos (Pastor, 2008), es el componente bioquímico de los seres vivos que interviene en la mayor parte de sus procesos metabólicos, desempeña un importante papel en la fotosíntesis y sirve como el medio de vida de varias especies vegetales y animales. Además, hay una gran demanda por agua en los centros urbanos, polos industriales y zonas de irrigación, así que, el agua debe estar presente en cantidad y calidad adecuadas.

Dada su gran utilidad, importancia y necesidad creciente debido al crecimiento de la población, a pesar de los esfuerzos para racionar su uso, la generación de aguas residuales es una consecuencia inevitable de las actividades humanas (urbanas, industriales, agrícolas y/o ganaderas). Así, la modificación de Ley de Aguas de 1985 por el Real Decreto 01/2001 de 20 de julio de 2001 define la contaminación del agua como

“la acción y el efecto de introducir materias o formas de energía, o inducir condiciones en el agua que, de modo directo o indirecto, impliquen una alteración perjudicial de su calidad en relación con los usos posteriores, con la salud humana, o con los ecosistemas acuáticos o terrestres

directamente asociados a los acuáticos; causen daños a los bienes; y deterioren o dificulten el disfrute y los usos del medio ambiente”.

Esta definición es coherente con la mayoría de las que se pueden encontrar en las legislaciones propias de muchos países del mundo.

La contaminación de las aguas puede acarrear diferentes consecuencias para el ambiente y para los seres humanos. Entre estas consecuencias, una de las principales es el problema de la eutrofización, ocasionada por el aumento de la concentración de nutrientes, especialmente fósforo y nitrógeno, en el agua.

Concentraciones excesivas de fósforo son la causa de la eutrofización en aguas dulces o continentales. En cambio, en el océano, es posible que el N se convierta en el nutriente mineral clave para controlar la producción primaria. Y hay ambientes acuáticos en los cuales tanto P como N pueden causar problemas. Por lo tanto, lo mejor es medir y regular los aportes de P total en todos los ambientes acuáticos, para la prevención de la eutrofización (Pastor, 2008; Correll, 1998).

2.1.1. Eutrofización

La eutrofización es el enriquecimiento de las aguas con los nutrientes necesarios para el crecimiento de la vida vegetal acuática (Braga y col., 2005). Naturalmente, es un proceso bastante lento relacionado a la evolución de los lagos y está acompañado por una alteración de las especies y de la composición de la comunidad biótica, a medida que el ecosistema acuático se convierte en un ecosistema terrestre, como muestra la Figura 1 (Rast y Thornton, 1996).

Sin embargo, este proceso típicamente lento se puede acelerar en gran medida por la aportación de nutrientes (fósforo y nitrógeno) por las actividades humanas (Rast y Thornton, 1996), a partir de una fuente puntual o difusa. La eutrofización relacionada a la intervención humana es llamada *eutrofización cultural* o *acelerada*. La eutrofización acelerada causa innumerables efectos negativos debido a que impide o altera el proceso natural de cambios morfológicos de los cuerpos de agua (Braga y col., 2005).

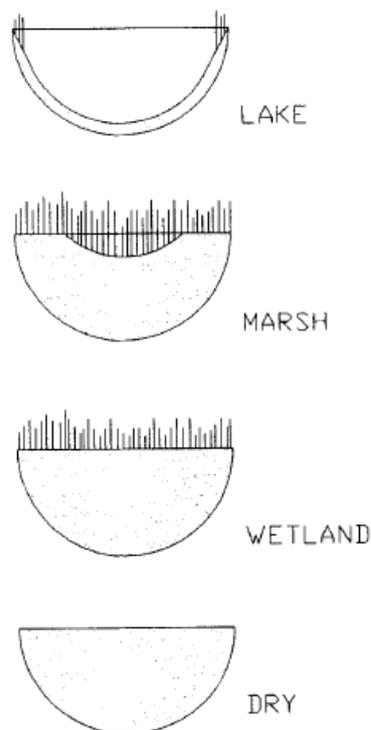


Figura 1: El proceso de eutrofización, mostrando la conversión del ambiente acuático en ambiente terrestre (Rast y Thornton, 1996).

Los resultados de la eutrofización son la producción excesiva de autótrofos, especialmente algas y cianobacterias (Correll, 1998) en las capas superficiales de los lagos. Estas, entonces, se convierten en productoras de oxígeno y materia orgánica, por la presencia de los vegetales acuáticos y de luz, que permiten la realización de la fotosíntesis. Además, también se produce un aumento de la turbidez del agua, obstaculizando la llegada de luz a todos los puntos de masa de agua (Pastor, 2008). Así, las capas profundas, a su vez, se convierten en la zona consumidora de oxígeno disuelto por la mineralización de la materia orgánica producida en las capas superficiales, que compite con la respiración de los organismos, acarreando hipoxia o anoxia en las aguas del fondo (Correll, 1998). El resultado es la muerte de animales acuáticos y la supervivencia solamente de las especies menos sensibles al contenido de oxígeno. Cuando dicho proceso se hace aún más crítico, incluso estas especies desaparecen, pues habrá oxígeno disponible solamente en una estrecha capa superficial, totalmente ocupada por las algas (Braga y col., 2005; Pastor, 2008). Las relaciones entre el aporte de P, la producción primaria por

los organismos autótrofos, el oxígeno disuelto, la biodiversidad y el estado trófico son mostradas en la Figura 2 (Correll, 1998).

De acuerdo con La Directiva 91/271/CEE del Consejo de las Comunidades Europeas, de 21 de mayo de 1991, sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas, el fenómeno de la eutrofización se define como

“el aumento de nutrientes en el agua, especialmente de los compuestos de nitrógeno y/o fósforo, que provoca un crecimiento acelerado de algas y especies vegetales superiores, con el resultado de trastornos no deseados en el equilibrio entre organismos presentes en el agua y en la calidad del agua a la que afecta” (DO L 135 de 30.5.1991, p. 40) (Pastor, 2008).

Así que, la eutrofización cultural puede crear condiciones contrarias a la continuación del uso del cuerpo de agua por los propios seres humanos tanto para el suministro doméstico cuanto industrial.

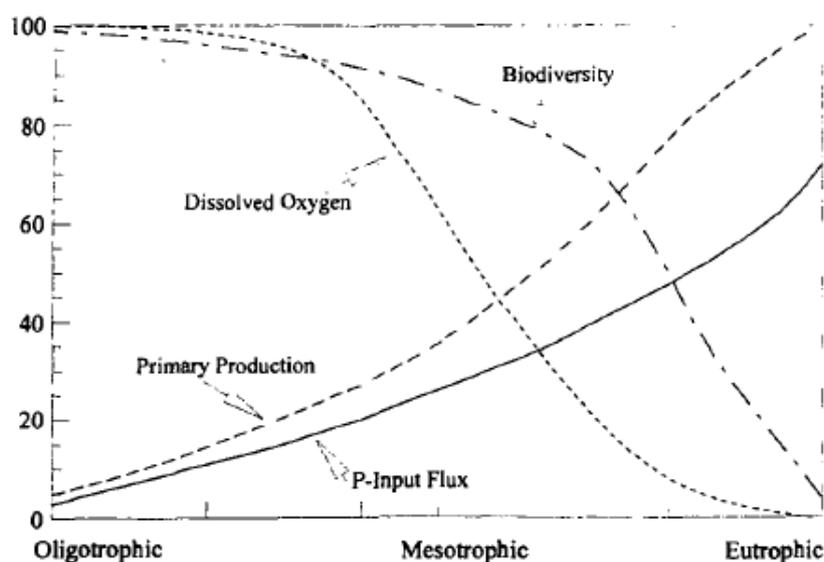


Figura 2: Cambios ocurridos con la eutrofización de las aguas (Correll, 1998).

2.2. Fósforo

Debido a su alta reactividad, el fósforo no es encontrado en la naturaleza en su forma libre, sino que principalmente en la forma del oxianión fosfato (PO_4^{3-}), la única forma del P que los autótrofos pueden asimilar (Correll, 1998). Es el 11º elemento más abundante en la corteza terrestre (Studhalter, 2009) y se

encuentra en su mayor parte en rocas, pero también es encontrado en el suelo, en el agua y en los seres vivos.

2.2.1. Fósforo como contaminante

El fósforo se distribuye en las aguas superficiales debido a la acción humana de manera muy diversa. Del total de las entradas de fósforo a las aguas superficiales europeas, el 24% proviene de residuos humanos en las aguas residuales, el 10% del empleo de detergentes, el 34% de la ganadería, el 7% de la industria, el 16% del empleo de fertilizantes y el 9% restante debido a procesos naturales de erosión, como se muestra en la Figura 3 (Sweet y col., 2001). Es decir, solamente 50% del fósforo total deriva de las fuentes agrícolas combinadas (debido principalmente a un almacenamiento y tratamiento inadecuado de los residuos animales provenientes de la actividad ganadera y a la escorrentía debida a la erosión del suelo o uso inapropiado de los fertilizantes) y aproximadamente la tercera parte de las aportaciones a las aguas superficiales proviene de las aguas residuales (Pastor, 2008, Everard, 2001).

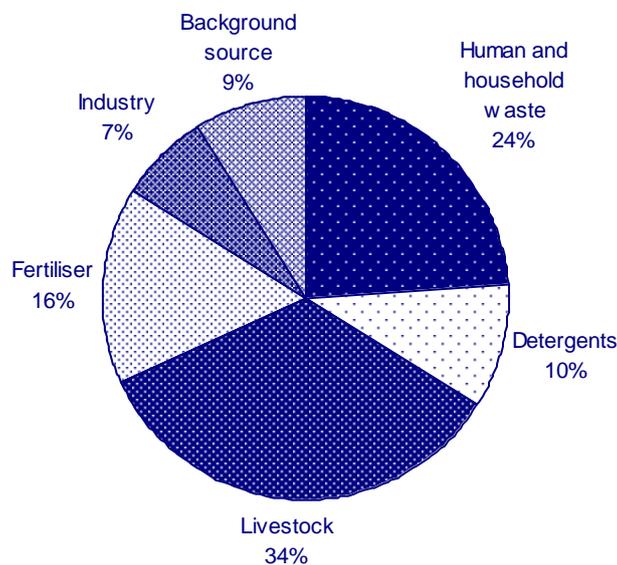


Figura 3: Entradas de fosfato en las aguas superficiales europeas (Sweet y col., 2001).

El contenido en fosfatos de las aguas residuales urbanas procede fundamentalmente de fuentes humanas, detergentes, desechos de comida,

aditivos alimenticios y otros productos. Se estiman en 0,3-0,4 kg/persona/año en la orina más 0,18-0,2 kg/persona/año en las heces, más una estimación de 0,18 kg/persona/año procedentes de detergentes y otros productos de limpieza domésticos. Es decir, en total 0,66-0,78 kg/persona/año (Pastor, 2008; Balmér, 2004).

2.2.2. Importancia de la recuperación del fósforo

El crecimiento de la población y el desarrollo urbano e industrial provocan la generación de grandes cantidades de aguas residuales con significativas concentraciones de fósforo que, si aportadas en los cuerpos de agua, favorecen la proliferación de vegetales acuáticos y acarrear la eutrofización. En este sentido, la necesidad de remoción de fósforo de las aguas residuales ha aumentado significativamente en Europa debido a la aplicación de la Directiva 91/271/ECC, especialmente cuando el efluente es vertido en áreas identificadas como “sensibles a la eutrofización” (Molinos-Senante y col., 2010).

En cambio, la mantención de tal nivel de crecimiento y desarrollo exige la extensa explotación de la roca fosfórica para el uso industrial y agrícola, lo que ocasiona la disminución gradual de las reservas globales de fosfato de alta calidad, que se pueden agotar en 50-100 años si el nivel de extracción se mantiene como el actual (Studhalter, 2009). Adicionalmente, con el tiempo, el grado de impurezas presentes en las mismas aumenta, lo que hace aumentar los costes de tratamiento (Pastor, 2008).

Además, teniendo en cuenta el concepto de sostenibilidad, según el cual el desarrollo sostenible de la sociedad ha de mantener un equilibrio entre los ámbitos económico, social y ambiental que permita satisfacer sus necesidades sin comprometer la biodiversidad y los ecosistemas naturales, se debería usar al máximo posible los recursos renovables y recuperar y reutilizar aquellos no renovables, como es el caso del fósforo.

Por tanto, está aumentando cada vez más el interés por recuperar el fósforo de manera cíclica en vez de linear como ocurre hoy en día.

Además de prevenir la eutrofización y producir mejoras en el medio ambiente, la recuperación del fósforo reduce la concentración de este elemento en los fangos de las depuradoras (Molinos-Senante y col., 2010), lo que lo hace interesante para su aplicación en suelos agrícolas, ya que la tasa permisible de aplicación del fango podría estar limitada por el contenido de fósforo (Köhler, 2004). Existe un determinado nivel crítico del nutriente necesario a la producción económica de cultivos, pero por encima de este nivel, hay poco aumento en el rendimiento y aumentan los riesgos de pérdidas para el medio ambiente (Sweet, 2001).

Según Pastor (2008), otra ventaja del fósforo recuperado de las estaciones depuradoras de aguas residuales y que lo hace interesante para la industria del fósforo es lo que respecta al contenido de impurezas, ya que el fósforo reciclado obtenido de las estaciones depuradoras de aguas residuales tiene generalmente un contenido en metales pesados bastante menor que el de las rocas fosfóricas y, por lo tanto, requiere un menor pre-tratamiento, además de reducir los residuos peligrosos generados durante el refinado de estas rocas. Así, el fósforo recuperado podría ser una fuente alternativa de materias primas para la industria de los fosfatos. Pero hay que tener en cuenta que no todas las formas de fósforo recuperado son susceptibles de ser procesadas por dicha industria.

En este contexto, Brett (1997) comenta que quizá las técnicas más prometedoras para la eliminación y recuperación de este elemento de los efluentes, al menos para la industria de fósforo, son aquellas que emplean procesos de cristalización dando lugar a sales inorgánicas (fosfatos de calcio o estruvita). Estas materias primas necesitarían de la mínima adaptación de los procesos ya existentes en la industria.

Además de esfuerzos técnicos, la recuperación de fósforo (y otros nutrientes) de aguas residuales y fangos de depuradoras requieren esfuerzos financieros (Dockhorn, 2009).

Molinos-Senante y colegas (2010) comentan que los costos de recuperación de fosfato durante el tratamiento de aguas residuales puede ser estimado en 2 €/kg de P y puede llegar hasta a 8 €/kg de P bajo condiciones específicas. Las rocas fosfóricas en los Estados Unidos son vendidas entre 35 y 50 dólares por tonelada, dependiendo de la pureza. Estos valores muestran que no hay una causa económica para la implementación de las tecnologías de recuperación de fósforo en el sector de aguas residuales, ya que es más barato para la industria de fertilizantes continuar usando la roca fosfórica como materia prima.

Sin embargo, hay que tener en cuenta que la recuperación de fósforo de aguas residuales envuelve importantes beneficios ambientales y aumenta la disponibilidad de un recurso no renovable, como se ha comentado. Así que, cuando la viabilidad económica de proyectos con efectos ambientales es analizada, los impactos internos, que pueden ser directamente calculados en unidades monetarias, deben ser considerados juntamente con los beneficios ambientales que, en términos económicos, son dichos aspectos externos positivos (Molinos-Senante y col., 2010).

Finalmente, a la hora de considerar la viabilidad de la reutilización del fósforo habrá que tener en cuenta también la percepción que tiene la sociedad sobre el empleo de estos productos recuperados. Las limitaciones para su uso no están ya en cuestiones técnicas sino en esa percepción negativa de la sociedad. El empleo de fósforo recuperado a partir de un agua residual en la industria alimentaria o en la industria de cosméticos, por ejemplo, todavía no está bien aceptado (Pastor, 2008).

2.3. Tratamiento de aguas residuales

De acuerdo con la legislación y las normas reguladoras de la calidad de las aguas existentes y con el lugar donde se vaya a realizar la descarga de un efluente, es posible saber a qué nivel deben ser eliminados los contaminantes contenidos en el agua residual. Así que, el objetivo principal de la depuración de las aguas es la obtención de un vertido que no tenga impactos negativos sobre el medio al que se vierte (Pastor, 2008).

Mediante procesos químicos, físicos y/o biológicos, se eliminan los contaminantes presentes en el agua residual. Los métodos individuales suelen clasificarse en operaciones físicas unitarias, procesos químicos unitarios y procesos biológicos unitarios. Estas operaciones y procesos se agrupan entre sí para constituir las diferentes etapas: pre-tratamiento, tratamiento primario, secundario y terciario que tienen lugar en las estación depuradora de aguas residuales (EDAR) (Pastor, 2008).

La Figura 4 muestra las distintas etapas englobadas en el tratamiento de aguas residuales, el objeto de estas etapas y la naturaleza de los procesos que en ellas tienen lugar (Secretariado Alianza por el Agua/Ecología y Desarrollo, 2008).



Figura 4: Etapas del tratamiento de las aguas residuales urbanas, ordenadas secuencialmente de izquierda a derecha (Secretariado Alianza por el Agua/Ecología y Desarrollo, 2008).

De todos estos procesos, el tratamiento biológico es muy importante para la eliminación de nutrientes del agua residual, siendo el proceso de fangos activados el tratamiento biológico más empleado en las EDAR.

Los tratamientos biológicos nacieron con el objetivo de eliminar exclusivamente la materia orgánica biodegradable presente en las aguas residuales. Sin embargo, por la gran necesidad actual de eliminar también nutrientes, especialmente N y P, se han desarrollado diversos esquemas de proceso

orientados a la eliminación biológica de un solo nutriente (bien nitrógeno o bien fósforo) o de los dos simultáneamente (Pastor, 2008).

2.4. Tratamiento de fangos

El tratamiento de las aguas residuales conduce a la producción de un residuo conocido como lodo o fango. Cabe distinguir entre 'fangos primarios' (sólidos decantados en el tratamiento primario) y 'fangos secundarios o biológicos' (sólidos decantados en el clarificador secundario tras el paso de las aguas por el reactor biológico). La Figura 5 muestra los distintos tratamientos englobados en la línea de lodos, el objeto de estos tratamientos y la naturaleza de los procesos que en ellos tienen lugar (Secretariado Alianza por el Agua/Ecología y Desarrollo, 2008).

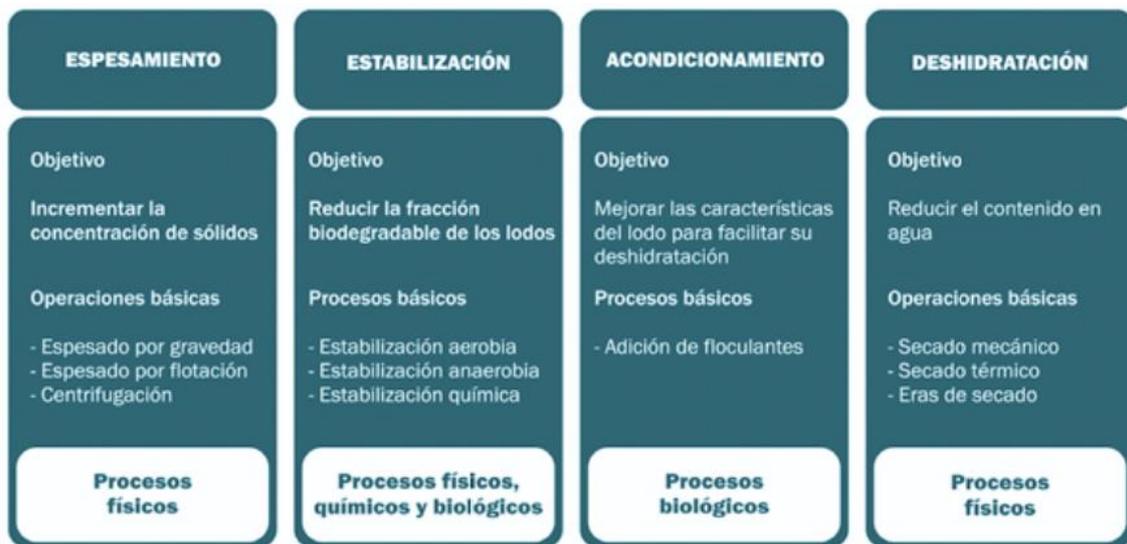


Figura 5: Etapas del tratamiento de fangos (Secretariado Alianza por el Agua/Ecología y Desarrollo, 2008).

El tratamiento de fangos es importante aquí, porque, según Hultman y col. (2001) y Brett y col. (1997), además del tratamiento de aguas residuales, el fosfato también puede ser recuperado a partir de estos fangos producidos. El lodo producido después del tratamiento puede ser usado directamente en la agricultura si su cantidad de contaminantes fuere baja (Stark, 2005).

2.5. Procesos de remoción de fósforo

Según Llamas (2011), la precipitación química y la remoción biológica son los principales mecanismos para la remoción de fósforo de las aguas residuales. Sin embargo, la cristalización de minerales de fosfato como estruvita (fosfato de amonio y magnesio - MAP) y hidroxiapatita (HAP) ha sido muy estudiada para propósitos de valoración del producto final.

2.5.1. Eliminación biológica

Excelentes y detalladas revisiones sobre la remoción biológica de fósforo pueden ser encontradas en la literatura (Bowker y Stensel, 1990; Bundgaard y Pedersen, 1991; Farnell y col., 1990; Greenburg y col., 1955; Rachwell y col., 1984; Randall y col., 1990; Siebritz y col., 1983; Srinath, 1959).

El desarrollo de los procesos biológicos de remoción de fósforo está basado en investigaciones que empezaron en los años 50 del siglo pasado (Morse y col., 1998). Greenburg y col. (1955) explicaron que, bajo determinadas condiciones, los microorganismos presentes en el fango activado pueden almacenar considerablemente más fósforo que el requerido para el normal crecimiento de la biomasa. Wentzel y col. (1989) también advirtió que se puede esperar una asimilación clásica entre 0,01-0,02 g P/ g VSS (sólidos suspensos volátiles) en procesos normales de síntesis celular bacteriana, lo que nos es suficiente para el cumplimiento de los requerimientos legales para efluentes con alta concentración de fósforo. Sin embargo, una sobre acumulación de fósforo hasta 0,38 g P/ g MVS (sólidos volátiles orgánicos) mayor que el normalmente requerido para las necesidades de crecimiento puede ser alcanzada por las bacterias acumuladoras de fosfato (Phosphorus Accumulating Organisms - PAO) alternando condiciones anaerobias y aerobias.

Así, este fenómeno ha sido usado para el desarrollo de un gran número de procesos y aplicaciones, aunque requieren configuraciones de plantas y régimen de funcionamiento más complejos (Morse y col., 1998) que el tratamiento biológico convencional.

Para que la eliminación biológica de fósforo tenga lugar en las estaciones depuradoras de aguas residuales es necesario someter los microorganismos a unas condiciones anaeróbicas y/o anóxicas antes de la etapa aeróbica del proceso de fangos activados. En esta etapa previa, una cantidad suficiente de materia orgánica prontamente degradable por vía química debe estar disponible, típicamente como ácidos grasos fornecidos por una pre-fermentación del fango o por la adición de ácido acético o acetato de sodio. En la ausencia de oxígeno y nitratos, las bacterias acumulan los ácidos y libean el fosfato al medio (Morse y col., 1998). En la etapa aerobia, las bacterias utilizan estos ácidos como fuente de carbono y obtienen energía para su crecimiento y re-almacenamiento de poli fosfatos (Llamas, 2011). Ocurre, así, una sobreacumulación de fosfatos, aumentando las tasas globales de remoción del nutriente hasta 80-90%, cuando se compara con las bacterias no acumuladoras (Morse y col., 1998). El fósforo eliminado en este proceso es extraído después de la etapa aerobia a través de la extracción de los fangos.

Sin embargo, las tasas de remoción son variables y, en la práctica, el alcance de un efluente con las concentraciones de nutrientes deseadas puede requerir una precipitación química complementaria (Morse y col., 1998).

2.5.2. Precipitación química

El desarrollo de tecnologías en gran escala para la remoción química de fósforo empezó en Suiza durante los años 50 del siglo pasado como una respuesta al problema de la eutrofización (Morse y col., 1998). Sin embargo, antes de esta década, la remoción de fosfato por precipitación química ya había sido probada, por ejemplo, con cal en el siglo XIX (Wardle, 1893), seguida del uso de sales de hierro (Wakeford, 1911). Actualmente es una tecnología ya establecida en muchos países del mundo y existen proyectos de plantas con diferentes configuraciones. Dependiendo de la etapa del tratamiento en la cual los reactivos son adicionados en estas plantas, el proceso se clasifica en: precipitación primaria, precipitación secundaria y precipitación terciaria (Morse y col., 1998; Llamas, 2011).

La precipitación química es esencialmente un proceso físico-químico que consiste en la adición de una sal de un metal bivalente o trivalente al agua residual, promoviendo la precipitación de un fosfato metálico insoluble que se sedimenta en el fondo (Morse y col., 1998). Los reactivos más usados en la precipitación química convencional son: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Al}_n(\text{OH})_n^{(3-n)}$, por sus precios relativamente bajos. Usualmente, estos son subproductos de otras industrias y llevan a una alta eficiencia de remoción de fósforo (95-99%) (Llamas, 2011). La cal aún puede ser usada para la precipitación de fosfato de calcio y polímeros aniónicos pueden ser usados para ayudar la separación de sólidos (Morse y col., 1998).

La precipitación química convencional es sencilla y barata, sin embargo produce una gran cantidad de fangos con altas concentraciones de metales y baja calidad para la utilización en la agricultura, lo que ha causado la reducción de la utilización de Fe y Al en los procesos de precipitación (Fernandes, 2008). Así, ha aumentado el deseo y la necesidad de desarrollar nuevas técnicas de recuperación de fósforo, como la cristalización de hidroxiapatita, para que este pueda ser reutilizado en la industria y en la agricultura (Morse y col., 1998).

2.6. Fundamentos del proceso de cristalización

La cristalización, es un proceso cinético, cuya fuerza impulsora recibe el nombre de sobresaturación. Bajo unas condiciones dadas de temperatura, presión y concentración, el proceso corresponde a un desplazamiento hacia el estado de equilibrio y este cambio de estado conduce, a partir de una fase líquida o gaseosa, a un sólido de estructura organizada, llamado cristal (Pastor, 2008). La formación de partículas sólidas puede tener lugar a partir de un vapor, mediante la solidificación de un líquido fundido, como ocurre en la formación de grandes monocristales, o bien como cristalización de una disolución líquida (McCabe y col., 1991).

La cristalización de disoluciones es industrialmente importante dada la gran variedad de materiales que se comercializan en forma de cristales. Su amplia utilización se debe a dos razones: un cristal formado a partir de una disolución impura es esencialmente puro (excepto que se formen cristales mixtos), y la

cristalización proporciona un método práctico para la obtención de sustancias químicas puras en una condición adecuada para su envasado y su almacenamiento (McCabe y col., 1991).

De acuerdo con la combinación de requisitos exigidos por el mercado y el proceso de fabricación, el producto final obtenido en cualquier operación industrial debe obedecer a determinadas especificaciones. En el proceso de cristalización, los requisitos más importantes del mercado están relacionados, además del rendimiento, a la pureza, forma, apariencia y distribución de los tamaños del producto obtenido (Meireles, 1996). Por estas razones es preciso controlar la distribución del tamaño de los cristales (en inglés - CSD '*crystal size distribution*'), y éste es uno de los principales objetivos en el diseño y operación de los cristalizadores (McCabe y col., 1991). Además, hay que producir el producto especificado al mínimo costo, que está normalmente asociado al modo de operación, a la configuración utilizada y a los costos energéticos.

2.6.1. Equilibrio, solubilidad y sobresaturación

Una solución es una mezcla de dos o más especies que forman una fase única y homogénea. Aunque sea posible haber soluciones sólidas y, incluso, gaseosas, normalmente se piensa en soluciones líquidas. Así que, una solución líquida consiste en un solvente, que es un líquido, al cual se adiciona un soluto, que es un sólido, bajo determinadas condiciones de interés. El soluto se disuelve formando una solución homogénea (Schwartz y Myerson, 2002).

En este contexto de soluciones, para el proceso de cristalización, es importante tener muy claros los conceptos de 'solubilidad' y 'sobresaturación'.

A) Solubilidad

A una temperatura dada hay una máxima cantidad de soluto que se puede disolver en una cantidad determinada de solvente. Cuando este máximo es alcanzado, se dice que la solución está saturada y el sistema está en equilibrio. La máxima cantidad de soluto necesaria para saturar una solución bajo

determinadas condiciones es dicha 'solubilidad' (Schwartz y Myerson, 2002). En general, la solubilidad es expresada en unidades molares o de masa de soluto por unidades de volumen de solución.

La solubilidad de los materiales, normalmente, depende de la temperatura. En general, la solubilidad aumenta con un aumento de temperatura, aunque las tasas de aumento cambien bastante para cada sustancia. En cambio, la solubilidad también puede disminuir con el aumento de la temperatura, en sustancias muy poco solubles. La representación de esta concentración máxima de soluto disuelto en la solución en función de la temperatura, esto es, la relación de equilibrio, se llama 'curva de solubilidad' (Figura 6) (Pastor, 2008).

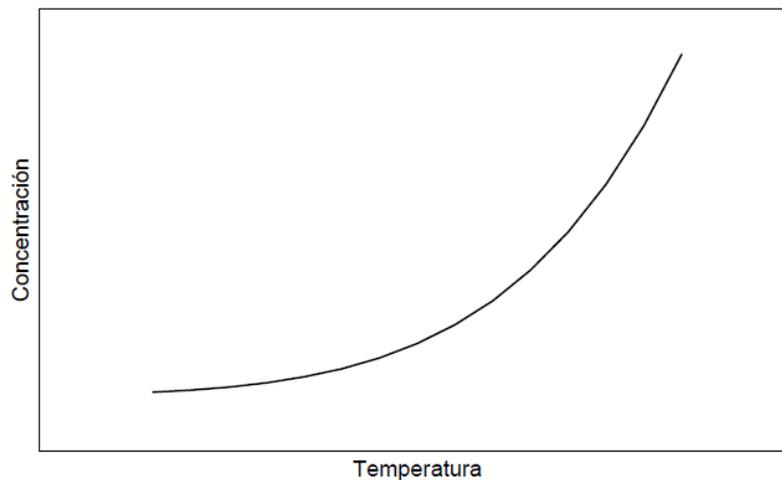


Figura 6: Representación de una curva de solubilidad para especies cuya solubilidad aumenta con el aumento de temperatura (Pastor, 2008).

Este tipo de información es muy importante para el proceso de cristalización, pues determina en qué medida el enfriamiento o calentamiento proporcionarán un rendimiento razonable para el proceso y la cantidad de enfriamiento o calentamiento que es requerida para obtener una determinada cantidad de producto (Schwartz y Myerson, 2002).

Como se ha comentado, para que la solución esté saturada, esta debe estar en equilibrio con el soluto. Termodinámicamente, esto significa que el potencial químico del soluto en solución es el mismo que el potencial químico de las especies en la fase sólida (Ecuación (2.1)) (Schwartz y Myerson, 2002).

$$\mu_{i_{sólido}} = \mu_{i_{solución}} \quad (2.1)$$

El potencial químico del soluto en la solución puede ser escrito como la Ecuación (2.2):

$$\mu = \mu_0 + RT \ln(a) \quad (2.2)$$

donde T es la temperatura absoluta, μ_0 es el potencial químico estándar del soluto y a es su actividad iónica en la solución.

Para Pastor (2008), hay que considerar dos posibilidades de reacción química en los procesos de precipitación para el estudio de las solubilidades.

En un primer caso la reacción química da lugar a una molécula P (Ecuación (2.3)), más o menos soluble que cristaliza. En estos casos, la solubilidad del componente P se puede describir como la concentración molar C_p de P en la solución en el equilibrio termodinámico sólido-líquido. Esta concentración generalmente aumenta con la temperatura.



En el segundo caso la reacción química (Ecuación (2.4)) no da lugar a una especie soluble intermedia, sino que directamente el sólido cristaliza debido a la reacción química, que suele ser el caso de muchas reacciones iónicas. De este modo se forma una sal escasamente soluble, entre un catión A^{z+} y un anión B^{w-} .



con la condición de electro neutralidad:

$$xz = yw \quad (2.5)$$

En este caso, la solubilidad del electrolito A_xB_y se puede expresar por una concentración, C_e , en el equilibrio termodinámico dada por la Ecuación (2.6).

$$s = C_e = \frac{[A^{z+}]_e}{x} = \frac{[B^{w-}]_e}{y} \quad (2.6)$$

El equilibrio termodinámico quedará descrito por el producto de solubilidad de concentraciones K_s (Ecuación (2.7)).

$$K_s = [A^{z+}]_e [B^{w-}]_e \quad (2.7)$$

dónde $[A^{z+}]_e$ y $[B^{w-}]_e$ son las concentraciones molares de los iones A^{z+} y B^{w-} respectivamente en el equilibrio.

Sin embargo, esta definición del producto de solubilidad tiene un uso extremadamente limitado. Debería estar restringido a soluciones de sales muy poco solubles ($<10^{-3}$ mol/l). Para soluciones más concentradas es necesario tener en cuenta la actividad iónica. De esta forma, se define, a través de la Ecuación (2.8), el producto de solubilidad de actividades, K_a .

$$K_a = a_{Ae}^x a_{Be}^y \quad (2.8)$$

Dónde a_{Ae} y a_{Be} son las actividades de los iones A^{z+} y B^{w-} respectivamente en el equilibrio, calculadas por medio de las Ecuaciones (2.9) y (2.10).

$$a_{Ae} = \gamma_z [A^{z+}]_e \quad (2.9)$$

$$a_{Be} = \gamma_w [B^{w-}]_e \quad (2.10)$$

donde γ_z y γ_w son los coeficientes de actividad de los iones A^{z+} y B^{w-} .

Las concentraciones $[A^{z+}]$ y $[B^{w-}]$ pueden estar expresadas como fracción molar, molaridad o molalidad. Así que, los valores de γ_z y γ_w serán diferentes entre una y otra relación.

De las Ecuaciones (2.7), (2.8), (2.9) y (2.10), se obtiene la Ecuación (2.11), que relaciona el producto de solubilidad de concentraciones con el producto de solubilidad de actividades.

$$K_a = K_s (\gamma_{\pm})^v \quad (2.11)$$

donde γ_{\pm} es el coeficiente de actividad iónico medio y $v = x + y$ es el número de moles de iones producidos por un mol de electrolito.

Por lo tanto, el producto de solubilidad de concentraciones es igual al producto de solubilidad de actividades solo cuando $\gamma_{\pm} = 1$, esto es, para disoluciones infinitas. La actividad de un ión depende de la concentración del resto de iones en la solución, por lo que la presencia de otros electrolitos disueltos puede influenciar fuertemente el valor de γ_{\pm} de una sal muy insoluble.

B) Sobresaturación

Una solución en la cual la concentración del soluto excede su valor de equilibrio (solución saturada) a una temperatura determinada es llamada 'solución sobresaturada' (Schwartz y Myerson, 2002). Es en definitiva una medida de la desviación con respecto al estado de equilibrio (Pastor, 2008). La condición de sobresaturación de una solución es una condición esencial y necesaria para el fenómeno de la cristalización, pero su existencia, por si sola, no garantiza la aparición de la fase cristalina (Meireles, 1996).

Para el entendimiento de la relación entre la sobresaturación y la cristalización, hay que considerar tres regiones distintas en el diagrama solubilidad-temperatura de un sistema dado, como se muestra en la Figura 7.

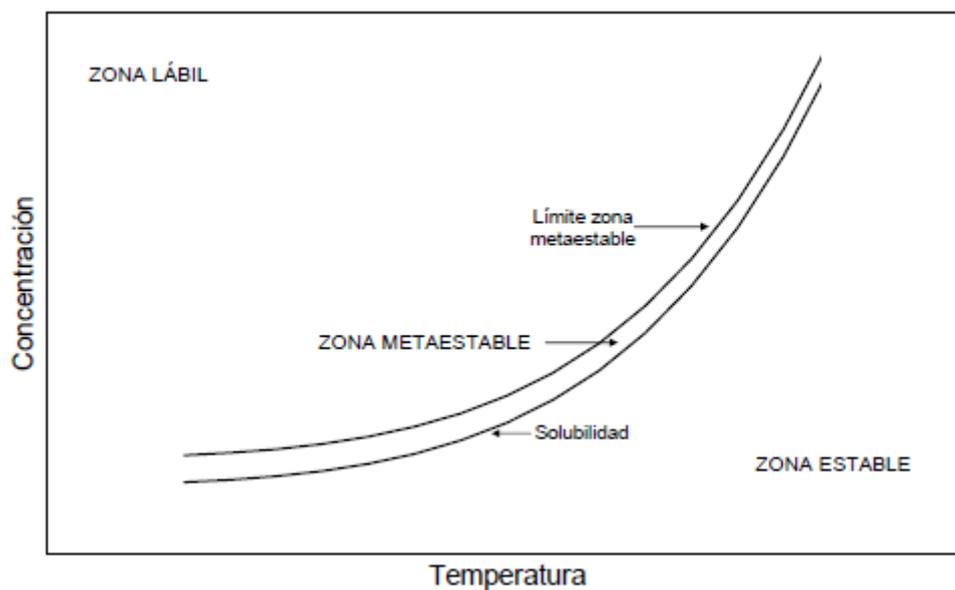


Figura 7: Diagrama solubilidad-temperatura y las zonas de saturación (Pastor, 2008).

- i. La **zona estable** (insaturada), debajo de la curva de solubilidad, donde es imposible ocurrir la cristalización. De hecho la introducción de cristales en dicha solución daría lugar a su disolución.
- ii. La **zona metaestable** (sobresaturada), entre las curvas de solubilidad y sobresaturación, donde la cristalización espontánea es improbable, pero ocurre el crecimiento de los cristales ya existentes.

- iii. La **zona inestable o lábil** (sobresaturada), donde la cristalización espontánea es probable pero no está garantizada.

Según Pastor (2008) y Meireles (1996), la curva de sobresaturación, límite de la zona metaestable, no es solamente una propiedad del sistema, como la de solubilidad, sino que también depende del grado de agitación, de la concentración de sólidos cristalinos en suspensión y de la presencia de partículas extrañas (impurezas).

Según Pastor (2008), una de las expresiones más comunes de la sobresaturación es la sobresaturación absoluta, ΔC (Ecuación (2.12)), siendo esta una medida de la desviación entre la concentración real de un soluto, C , y su concentración de saturación, C_e .

$$\Delta C = C - C_e \quad (2.12)$$

Otras maneras de expresar la sobresaturación son la razón de sobresaturación, S (Ecuación (2.13)), y la sobresaturación relativa, σ (Ecuación (2.14)).

$$S = \frac{C}{C_e} \quad (2.13)$$

$$\sigma = \left(\frac{C - C_e}{C_e} \right) = S - 1 \quad (2.14)$$

Sin embargo, hay que tener en cuenta que la verdadera fuerza impulsora para la cristalización, es decir, la sobresaturación termodinámica, es en realidad la diferencia entre el potencial químico del soluto en la fase líquida sobresaturada y en el sólido ($\Delta\mu$).

2.6.2. Como obtener la sobresaturación

La sobresaturación, puede ocurrir por uno de los siguientes métodos o por una combinación de estos.

Inicialmente, por simple enfriamiento, una disolución saturada se transforma en sobresaturada, si la solubilidad del soluto aumenta fuertemente con la temperatura, como ocurre en el caso de muchas sales inorgánicas y de sustancias orgánicas. En segundo lugar, una disolución sobresaturada se puede generar por evaporación de una parte del disolvente, si la solubilidad es

relativamente independiente de la temperatura. En tercer lugar, se puede combinar estos dos procesos cuando la evaporación del disolvente se usa tanto para el enfriamiento como para aumentar la concentración del soluto. Finalmente, si no es deseable ni enfriamiento ni evaporación, como cuando la solubilidad es muy elevada, la sobresaturación se puede generar mediante la adición de un tercer componente. El tercer componente puede actuar físicamente mediante la formación, con el disolvente original, de una mezcla de disolventes en la que la solubilidad del soluto se reduce bruscamente (McCabe y col., 1991; Pastor, 2006).

Por otra parte, en la precipitación, también llamada cristalización por reacción, se puede crear un nuevo soluto químicamente añadiendo un tercer componente que reacciona con el soluto original y forma una sustancia menos soluble, la cual cristaliza. Mediante esta adición de un tercer componente, moléculas o iones, es posible crear rápidamente una sobresaturación muy grande, sin cambiar las propiedades físicas de la solución. Los reactivos pueden llegar a una molécula soluble intermedia, que después se convierte en sólido, o a una especie muy poco soluble que directamente precipita. Sin embargo, en los dos casos, la reacción y la cristalización ocurren simultáneamente y las cinéticas de reacción y de cristalización han de tenerse en cuenta (McCabe y col., 1991; Pastor, 2006).

La sobresaturación será particularmente alta si la solubilidad del compuesto es baja (lo que es normalmente el caso de los compuestos producidos por precipitación). Esto induce cinéticas de nucleación muy elevadas. En cambio, si ocurre el contrario, el crecimiento del cristal será débil, dando lugar a pequeñas partículas generalmente de sólo unos pocos micrómetros (Pastor, 2006).

2.6.3. Etapas de la cristalización

De acuerdo con Queiroz (2009), obtenida la sobresaturación por una de las vías comentadas anteriormente, para la formación de un cristal se requiere básicamente 2 etapas: el nacimiento de nuevas partículas (nucleación) y su crecimiento.

A) Nucleación

La nucleación es el proceso por el cual el cristal estable es formado a partir de una fase líquida homogénea. En este proceso queda definido el número de cristales, pues, en la etapa de crecimiento, el material en solución se deposita sobre los núcleos ya formados y no se forman nuevos (Pastor, 2006), y se decide el tamaño medio de estos, pues cuanto mayor el grado de sobresaturación, menor será el tamaño medio de los cristales (Queiroz, 2009).

Dependiendo del sistema y de las condiciones de trabajo, pueden ocurrir los siguientes mecanismos de nucleación (Figura 8):

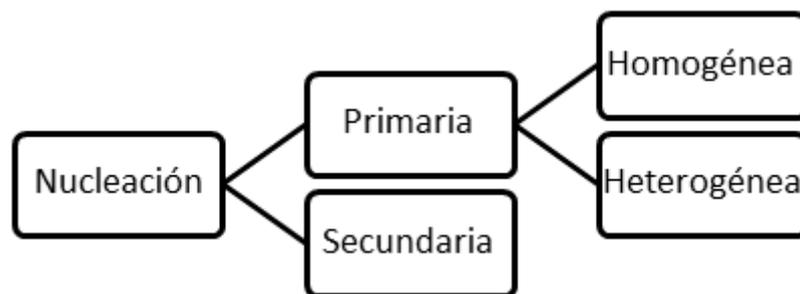


Figura 8: Mecanismos de nucleación (Meireles, 1996).

❖ Nucleación primaria

La nucleación primaria se refiere al nacimiento de cuerpos muy pequeños en el interior de una fase homogénea sobresaturada y puede ser homogénea o heterogénea.

- **Nucleación homogénea:** Está restringida a la formación de nuevas partículas dentro de una fase no influenciada en absoluto por ningún tipo de sólidos, incluyendo las paredes del recipiente o la presencia de impurezas microscópicas.
- **Nucleación heterogénea:** Tiene lugar cuando partículas sólidas de sustancias extrañas influyen sobre el proceso de cristalización catalizando la nucleación primaria para una sobresaturación dada (McCabe y col, 1991).

❖ Nucleación secundaria

La nucleación secundaria es el proceso que ocurre cuando cristales del soluto ya existentes en una solución sobresaturada, que han aparecido mediante un proceso de nucleación primaria o han sido añadidos antes de empezar la cristalización (siembra), inducen la formación de nuevos cristales, incluso para valores de sobresaturación en los que probablemente la nucleación espontánea no ocurriría (Meireles, 1996).

En la literatura se comentan básicamente tres tipos de nucleación secundaria (Pastor, 2008):

- **Nucleación secundaria de contacto:** Es el resultado del enfrentamiento de las partículas. Está fundamentalmente provocada por impactos sobre las partículas debido a la colisión con otras partículas o, con mayor probabilidad, con el agitador o con otras partes del reactor. Este mecanismo no es un proceso activo y existe cualquiera que sea el grado de sobresaturación. Sin embargo, es generalmente despreciable comparado con los otros mecanismos cuando la sobresaturación es suficientemente elevada para inducir estos otros.
- **Nucleación secundaria de superficie:** En realidad, la nucleación secundaria de superficie corresponde a la formación de núcleos en la superficie de las partículas ya presentes. El cizallamiento del fluido y los impactos mecánicos pueden acelerar este mecanismo.
- **Nucleación secundaria aparente:** Este mecanismo no es realmente un mecanismo de nucleación, por esto es llamada 'aparente', ya que no ocurre la creación de núcleos como tal. Estos aparecen en cristalizaciones que han sido sembradas previamente, cuando cristales finos, desprendidos de la fricción entre cristales, se adhieren a los cristales de siembra por electricidad estática. Estos finos, cuya existencia en la siembra generalmente es no detectable, corresponden de hecho a cristales que crecerán durante el proceso de cristalización y por lo tanto afectarán a la distribución final de tamaños de cristales.

B) Crecimiento

Cuando un núcleo estable se ha formado, este empieza a crecer se convirtiendo en un cristal de tamaño visible, mientras la solución siga estando sobresaturada. Es un proceso difusional modificado por el efecto de las superficies sólidas sobre las que tiene lugar el crecimiento. Las moléculas o iones del soluto alcanzan las caras en crecimiento de un cristal por difusión a través de la fase líquida. Una vez que las moléculas o iones llegan a la superficie tienen que ser aceptadas por el cristal y organizarse dentro de la red. La reacción ocurre en la superficie del cristal con una velocidad finita y el proceso global consta de dos etapas en serie (difusional y reacción superficial), ninguna de las cuales tendrá lugar si la disolución no está sobresaturada (McCabe, 1991).

C) Aglomeración

La aglomeración es un proceso secundario que, al contrario de la nucleación y del crecimiento, no ocurre en todos los procesos de cristalización y pueden tener lugar en los procesos de precipitación. Resulta de la colisión entre los cristales y consiste en la adhesión de cristales de pequeño tamaño presentes en la fase líquida, que siguen unidos debido a fuerzas de cohesión, produciendo así estructuras cristalinas independientes mayores y estables, pero con una forma y propiedades irregulares. (Pastor, 2006; Meireles, 1996).

La Figura 9 esquematiza el proceso global de cristalización.

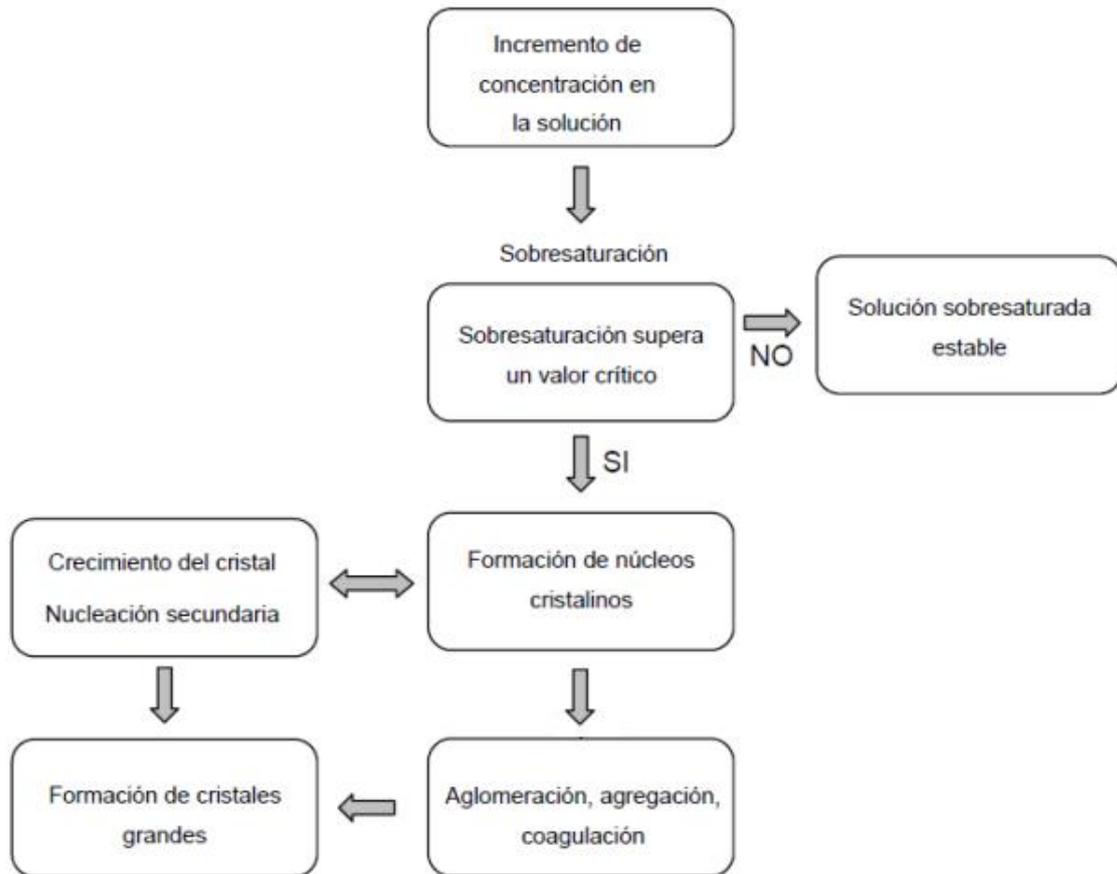


Figura 9: Representación esquemática de las etapas del proceso de cristalización (Pastor, 2008).

2.6.4. Características de los cristales

Las partículas constituyentes de un cristal que pueden ser átomos, moléculas o iones, están dispuestas en formaciones ordenadas tridimensionalmente llamadas redes espaciales, así, cuando los cristales se pueden formar sin la interferencia de otros cristales o cuerpos extraños, se presentan como poliedros con vértices agudos y caras planas. En 1784, Haüy postuló la “Ley de los ángulos interfaciales constantes”, según la cual los ángulos formados por caras correspondientes de todos los cristales del mismo material son iguales y característicos de la sustancia, aunque los tamaños relativos de estas caras y las distancias entre vértices de distintos cristales del mismo material pueden ser muy diferentes (Meireles, 1996; McCabe y col., 1991). Los cristales producidos varían entre los pocos nanómetros a varios milímetros, y se pueden presentar como partículas discretas o como aglomerados estructurados (Pastor, 2008).

Muchas de las formas que aparecen en el estado cristalino poseen algún grado de simetría, normalmente en relación a un punto (centro de simetría), en relación a una línea (eje de simetría) o en relación a un plano (plano de simetría). Las diversas combinaciones de los referidos elementos de simetría llevaron a la agrupación de los cuerpos cristalinos en siete sistemas de clasificación, conocidos por los siguientes nombres: cúbico, hexagonal, trigonal, tetragonal, ortorrómbico, monoclinico y triclinico (Meireles, 1996).

2.6.5. Factores que influyen en la distribución de tamaño de los cristales

Como se ha comentado anteriormente, el tamaño del producto obtenido en la cristalización es muy importante. Según Pastor (2008), en el caso concreto de los procesos de cristalización destinados a recuperar el fósforo de las aguas residuales interesa, normalmente, obtener cristales de gran tamaño para evitar su pérdida con los efluentes de los reactores y para una mejor separación de las soluciones madre. Para obtener la distribución de tamaños deseada, es muy importante controlar la velocidad de nucleación, que es fuertemente influenciada por la distribución de la sobresaturación en el reactor. Si se trabaja a altos valores de sobresaturación, la nucleación primaria es favorecida y se obtiene una gran cantidad de pequeños cristales. En cambio, si la nucleación primaria es minimizada, el crecimiento de los cristales es la etapa favorecida y se obtiene cristales de mayor tamaño pero en menor cantidad.

Esta distribución de la sobresaturación, y consecuentemente, los tamaños de los cristales, dependen, además, del modo y velocidad de entrada de los reactivos en el reactor, su concentración y estequiometría, de la hidrodinámica del equipo, incluyendo la velocidad de agitación, y de la presencia o no de cristales de siembra.

Pastor (2008) explica muy bien la influencia de estos factores para el caso de reactores de tanque agitado, operados en continuo o en discontinuo, donde tiene lugar un proceso de precipitación entre dos reactivos.

- **Posición de los tubos de entrada de reactivos**

Al comienzo de una precipitación compiten tres procesos: micro mezcla, responsable por el contacto entre los reactivos, reacción química, que da lugar a la sobresaturación, y nucleación primaria. La cinética de todos estos procesos deberá tenerse en cuenta, ya que el tipo de precipitado formado dependerá de cuál sea el proceso que gobierne la precipitación.

Cuando las cinéticas de reacción son muy elevadas, la sobresaturación puede alcanzar valores muy altos en los puntos de entrada de reactivos, especialmente si la reacción ocurre significativamente antes de que se alcance una mezcla completa, lo que puede causar elevadas velocidades de nucleación.

Por tanto, los puntos de entrada de los reactivos y la forma en la que se mezclan las corrientes de reactivos con el contenido de un reactor de precipitación son de gran importancia en el control de la formación y desarrollo del precipitado. Como norma general, es esencial alcanzar un buen mezclado global para suavizar los picos de sobresaturación en zonas locales. En la Figura 10 se muestran distintas posibilidades a la hora de introducir los reactivos en el reactor (Mullin, 2001 citado por Pastor, 2008). Para la metodología del presente proyecto, interesan más las opciones (a) y (b). En el caso de dos reactivos, A y B, A puede ser introducido cerca de la superficie estando ya el reactivo B presente en el reactor (a), o A puede introducirse en la zona intensamente agitada cerca de las paletas del agitador (b), como ha sido hecho en este trabajo. De entre estas dos posibilidades, la buena mezcla obtenida en la segunda mantiene niveles de sobresaturación local bajos y minimizando así la velocidad de nucleación. Las otras alternativas son introducir los dos reactivos simultáneamente en el reactor, bien cerca de la superficie (c) o cerca del agitador (d), cuando el reactor opera en continuo, o mezclar los dos reactivos antes de entrar en el reactor (e). Esta mezcla previa se utiliza cuando se quieren conseguir cristales de tamaño muy pequeño, del orden de los micrómetros o incluso nanómetros.

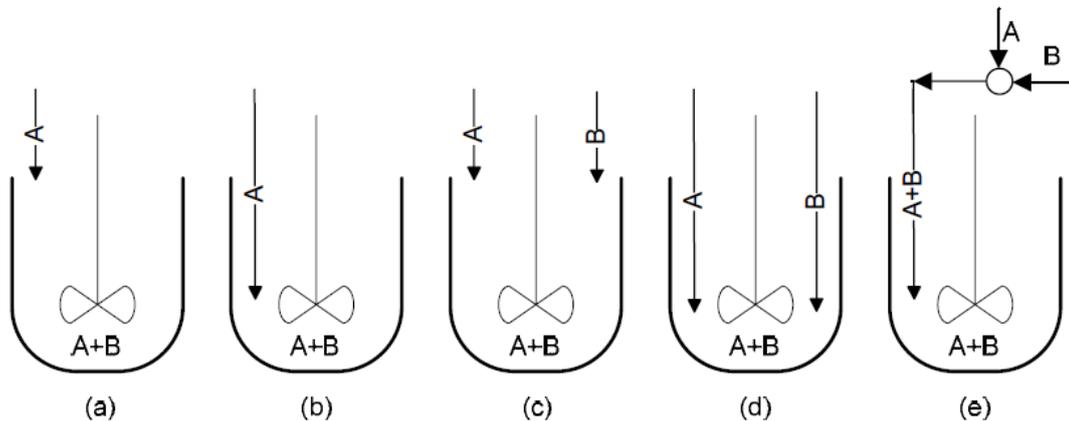


Figura 10: Formas de introducción de los reactivos en un reactor de precipitación (Mullin, 2001 citado por Pastor, 2008).

En el caso de reactores en continuo, las consideraciones son similares. Si las entradas de los reactivos están situadas próximas entre ellas y en la zona de descarga del agitador se obtienen elevados valores de la sobresaturación y por tanto de la velocidad de nucleación, lo que dará lugar a la formación de cristales finos. En cambio, si los puntos de entrada de los reactivos están alejados uno del otro, las dos soluciones se mezclan antes con la solución global produciéndose así una dilución que disminuye el valor de la sobresaturación. En este segundo caso es más probable que se obtengan cristales más grandes que en el primer caso.

Todo lo que se ha comentado hasta ahora está referido a la influencia del mezclado sobre la velocidad de nucleación. En cambio, las etapas siguientes a la nucleación, crecimiento, aglomeración, rotura e incluso nucleación secundaria, son normalmente lo suficientemente lentas como para no estar influenciadas por valores locales de la sobresaturación producidas por efecto del mezclado. Sus velocidades son función de la sobresaturación global que hay dentro de todo el reactor producida por una macro mezcla (Mangin y Klein, 2004). El proceso de crecimiento tarda más tiempo que la nucleación, por lo tanto en este caso, es la sobresaturación media alcanzada en todo el reactor la que juega un papel importante en el proceso de crecimiento de los cristales.

- **Concentración de entrada de los reactivos**

Se puede esperar que el tamaño medio del cristal sea mayor cuanto menor sea la concentración de las soluciones introducidas. Esto es válido tanto si las

entradas de los reactivos están próximas entre ellas o no (cuando dos reactivos son añadidos sin mezcla previa), cerca o no del agitador. Según Pastor (2008), esta suposición queda demostrada en el trabajo de Lindberg y Rasmuson (2000).

- **Intensidad de agitación**

La velocidad de agitación afecta a todas las etapas de cristalización (crecimiento, nucleación secundaria, aglomeración...) y no solo a la nucleación primaria. Por un lado, un aumento de la agitación favorece la mezcla de los reactivos cuando estos se introducen cerca el uno del otro, produciendo así sobresaturaciones elevadas. Por el otro lado, también favorece la mezcla de los mismos con el resto de la solución del reactor, diluyéndolos y disminuyendo así la sobresaturación.

En el caso en que las dos entradas se encuentran separadas una de la otra, se prefiere que se produzca una buena mezcla de los dos reactivos con el resto de la solución. En general, una mayor agitación favorece esta situación, disminuyendo la sobresaturación global y aumentando así el tamaño de partícula obtenido.

2.7. Precipitación con calcio

Según Fernandes (2008), la precipitación de fosfatos de calcio a partir de soluciones acuosas ha sido objeto de estudio de muchos investigadores, debido a la importancia de estos compuestos en diversos campos como geoquímica, mineralogía de sedimentación, fertilizantes, industria alimenticia y salud. Nieminen (2010) comenta aún que, según Schipper y col. (2001) y Roeleveld y col. (2004), los fosfatos de calcio son una forma atractiva de recuperación de fósforo porque pueden ser directamente comparables a las rocas fosfóricas. Así que, su utilización es posible tanto en la industria de fosfatos como en la industria de fertilizantes.

La reacción entre Ca^{2+} y PO_4^{3-} puede formar diferentes productos de estructura cristalina y, además, fosfato de calcio amorfo (Fernandes, 2008). Nieminen (2010) menciona que, según Vesilind (1998), la cantidad de calcio necesaria

para precipitar el fósforo depende de la alcalinidad total, porque el calcio reacciona primero con bicarbonatos en el agua, formando carbonato de calcio. Solamente por encima de pH 10, el exceso de calcio reacciona con el fosfato precipitando HAP, como se indica en la Ecuación (2.15).



En la Tabla 1 se detallan los posibles productos que se pueden precipitar a partir de un disolución conteniendo fosfato y calcio, con sus respectivas formulas químicas, razones molares estequiométricas y el logaritmo negativo del pK_s (Pastor, 2008). La razón molar estequiométrica Ca/P es igual a 1,67 para la HAP, sin embargo, composiciones estables pueden tener esta razón extendida hasta 1,33, como puede ser observado.

Según Santos (2011), los autores Musvoto y col. (2000), Abbona y Franchini-Angela (1990) y Boistelle y Lopez-Valero (1990) señalan que la hidroxiapatita (HAP) es el mineral más estable, pero, ha sido establecido que determinadas especies actúan como precursores de la precipitación de $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, como $Ca_3(PO_4)_2 \cdot xH_2O$, $Ca_8(HPO_4)_2(PO_4)_4 \cdot 5H_2O$ y $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$, pues, siguiendo la Ley de Ostwald, los compuestos termodinámicamente más inestables son los que precipitan primero (Pastor, 2008). Con el tiempo, estas especies se van convirtiendo en $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, siendo significativamente afectadas por el pH, por la concentración de Ca^{2+} , Mg^{2+} y CO_3^{2-} y por la materia orgánica presente. Sin embargo, comparada a la velocidad de formación de los productos $Ca_3(PO_4)_2 \cdot xH_2O$, $Ca_8(HPO_4)_2(PO_4)_4 \cdot 5H_2O$ y $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$, que es relativamente rápida, el crecimiento de la $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ hasta convertirse en un mineral es muy lento.

No obstante, según Koutsoukos y Valsami-Jones, 2004, citados por Pastor (2008), en algunos casos los factores cinéticos pueden ser más importantes que los termodinámicos a la hora de determinar la naturaleza y características de los sólidos formados.

Tabla 1: Precipitados de fósforo y calcio, formulas químicas, razones molares estequiométricas y $-\log pK_s$, citados por Pastor (2008) según Musvoto y col. (2000) y Barat (2004).

Fosfato de calcio	Formula química	Ca/P (molar)	$-\log pK_s$ (25°C)
Brusita (DCPD)	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,00	6,60 (Stum y Morgan, 1996)
Monetita (DCPA)	CaHPO_4	1,00	6,60 (Murray y May, 1996)
Fosfato octacálcico (OCP)	$\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	1,33	46,90 (Stumm y Morgan, 1996)
Fosfato de calcio amorfo (ACP)	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	1,50	25,46 (Ferguson y McCarty, 1971)
Fosfato tricálcico (TCP)	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1,50	32,70 (Murray y May, 1996)
Hidroxiapatita (HAP)	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$	1,67	57,80 (Ferguson y McCarty, 1971)
Hidroxifosfato dicálcico (HDP)	$\text{Ca}_2\text{HPO}_4(\text{OH})_2$	2,00	22,60 (Maurer y col., 1999)

Aún según Montastruc y col., (2003), Van Kemenade y Bruyn (1987) estudiaron la formación de tres fosfatos cálcicos cristalinos (DCPD, OCP y HAP) y de la fase amorfa, ACP, a 26° C, en función del pH y de la sobresaturación y observaron las secuencias de precipitación en función del pH mostradas en la Tabla 2.

Tabla 2: Secuencias de precipitación de DCPD, OCP, ACP y HAP en función del pH, citada por Monstastruc y col., (2003) según Van Kemenade y Bruyn (1987).

pH	T (°C)	Secuencia de precipitación
6,0	26	OCP → DCPD (→) HAP
6,7	26	DCPD = OCP → HAP
7,4	26	ACP → OCP → HAP

La evolución no es linear y, según Montastruc y col. (2003), un estudio sobre la transformación del ACP en HAP (Boskey y Posner, 1973) para un intervalo de pH de 6,8 – 10 ha mostrado que el tiempo total requerido para la conversión puede variar desde una hora para un pH igual a 6,8 hasta más de 11 horas para un valor de pH igual a 10, como se indica en la Tabla 3.

Tabla 3: Tiempo requerido para la transformación total de fosfato de calcio amorfo en HAP en función del pH (Boskey y Posner, 1973).

pH	Tiempo (min)
6,8	60
7,0	130
7,5	255
8,0	400
9,0	410
10,0	700

Así que, como advierte Montastruc y col., (2003), según la literatura (Baronne y col., 1977; Van Kemenade y Bruyn, 1987; Boskey y Posner, 1973) la precipitación de fosfatos de calcio es un tema muy complejo que envuelve varios parámetros. En particular, esta depende, además de las concentraciones de los iones de PO_4^{3-} y Ca^{2+} , de la sobresaturación de la solución, fuerza iónica, temperatura, pH y también del tiempo (para la transformación solido-solido).

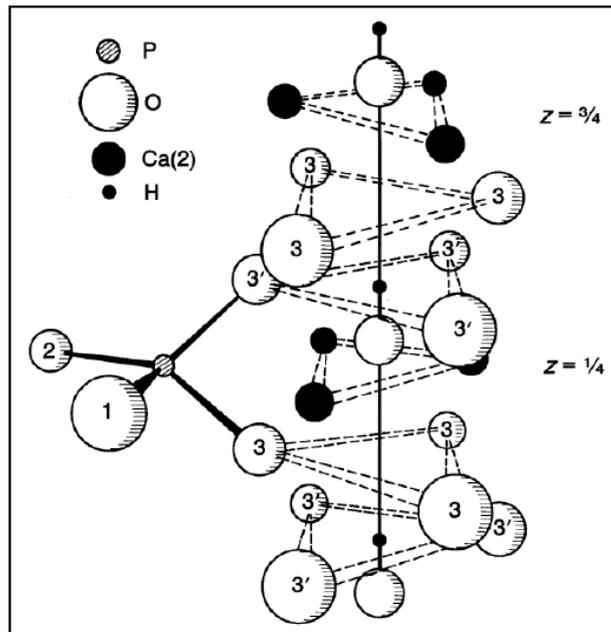
2.7.1. Hidroxiapatita

La hidroxiapatita, HAP, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ (generalmente escrita como $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ para denotar que existen dos moléculas por célula unitaria) representa de 30 a 70% de la masa de los huesos y dientes y es el principal constituyente mineral de estas estructuras. Por ser sintética y poseer propiedades de biocompatibilidad y osteointegración, es usada en implantes y prótesis para la reconstrucción de huesos y dientes dañados, habiendo una gran demanda por este mineral en la odontología y diversas áreas médicas, lo que hace que la producción de este mineral sea estudiada por diversos grupos de investigación (Rigo y col., 2007).

Según, Torrent-Burgues y Rodriguez-Clement (2001), la HAP también encuentra aplicaciones en otros campos de interés industrial y/o tecnológico como catalizadores, cromatografía y sensores a gas (Narasaraju y Phebe, 1996; Yamashita y Kanazawa, 1989; Arends y col, 1987). También es posible usarla en la purificación del agua y producción de fertilizantes (Arends y col., 1987; Slavica, 1995). El potencial del uso de este mineral para la fertilización de suelos ha sido evaluado por Oliveira y col. (2013).

Para que la HAP pueda ser debidamente aplicada, hay que controlar sus características de morfología, estequiometría, cristalinidad y distribución de tamaños de cristales en el proceso de precipitación. (Gomez-Morales y col., 2001).

Caliman (2011) describe muy bien la estructura cristalina de la HAP. Este mineral posee un sistema cristalino hexagonal, grupo espacial P_{63}/m , que es caracterizado por una simetría perpendicular (a lo largo del eje c) a tres ejes “ a ” equivalentes (a_1 , a_2 , a_3), formando ángulos de 120° entre sí, como mostrado pela Figura 11 (Elliott y col., 2002).



La célula unitaria contiene los grupos Ca , PO_4 y OH empaquetados juntos en una disposición que puede ser vista en la Figura 12 (Kay y col., 1964 citado por Mavropoulos, 1999), donde se tiene una vista superior de la célula (eje c sale del plan del papel) (Caliman, 2011).

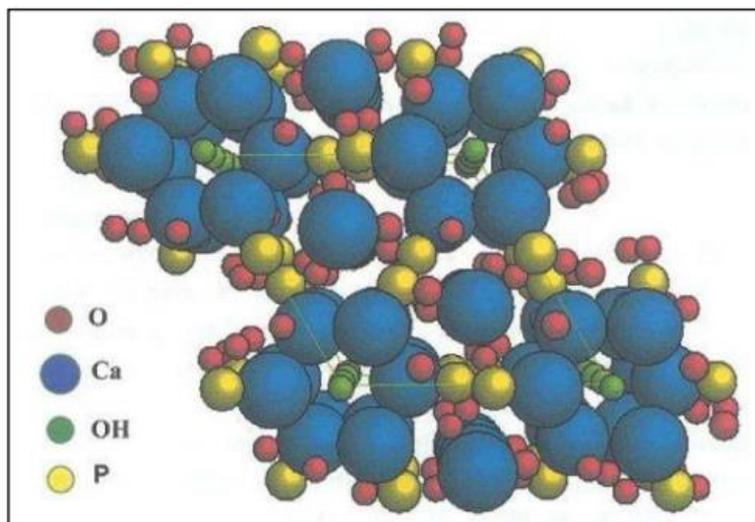


Figura 12: Célula unitaria de la HAP (Kay y col., 1964 *apud* Mavropoulos, 1999).

De acuerdo con Rigo y col. (2007) dependiendo del proceso de fabricación, la hidroxiapatita presentará características diferentes. Los métodos de

precipitación presentan variables tales como pH, temperatura de obtención, concentración molar de los reactivos, tasa de adición de los reactivos, tiempo de agitación, tiempo de envejecimiento y cinética de la reacción, que son variables críticas para la pureza y características cristalográficas del material obtenido.

Sobre el pH, de acuerdo con Ferreira (2009) citado por Caliman (2011), la síntesis de HAP en medio neutro o ácido es una tarea muy difícil, ocurriendo normalmente la aparición de la fase β -TCP. Esto es porque la HAP es instable en medio ácido, como su puede ver en el diagrama de la Figura 13 (Gouveia, 2008 citado por Caliman, 2011). Este diagrama muestra la estabilidad de sistema Ca-P-H₂O a 25° C en forma del logaritmo de la concentración total de calcio de la solución en función del pH de la suspensión.

La Figura 14, a su vez, muestra la solubilidad de diversos fosfatos también en función del pH y se puede ver también que, en medios básicos, la solubilidad de la HAP disminuye.

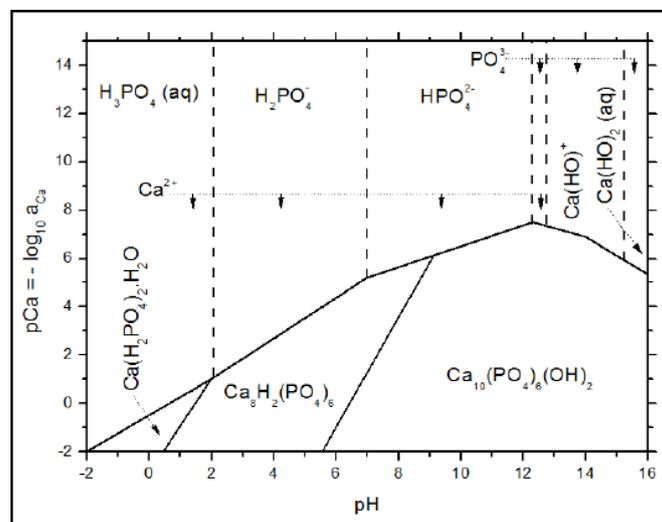


Figura 13: Diagrama de estabilidad del sistema Ca-P-H₂O a 25° C (Gouveia, 2008 citado por Caliman, 2011).

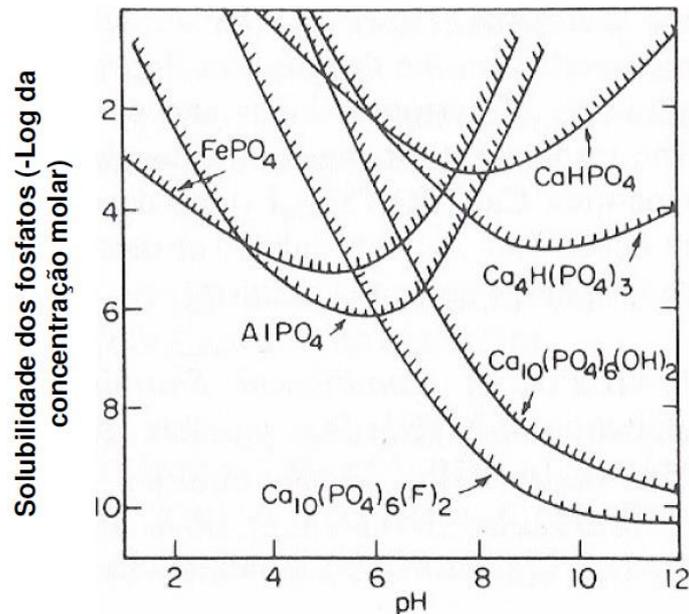


Figura 14: Diagrama de solubilidad de los fosfatos de Ca, Fe e Al en función del pH de la solución (Stumm y Morgan, 1996 citado por Fernandes, 2008).

Así que, en los procedimientos, el pH debe ser ajustado para mantener el medio básico y aumentar la eficiencia de precipitación de HAP.

La composición de los reactivos trata de la pureza del material, que puede presentar iones no esperados en la red, además de diferencias en las características morfológicas y cristalográficas.

La tasa en la cual los reactivos son añadidos, o sea, la velocidad de goteo, influye en la tasa de nucleación de los cristales. Esta velocidad está directamente relacionada a la cinética de la reacción: la adición lenta de los iones proporciona menor tasa de nucleación y mayor tasa de crecimiento, lo que implica la obtención de partículas mayores. En cambio, las altas tasas de adición de reactivos permiten la formación de mayores números de núcleos, pero sin que haya tiempo suficiente para su crecimiento (Rigo y col., 2007).

La formación de un sólido envuelve la precipitación a partir de una solución y cristalización, estos dos procesos ocurren simultáneamente si el precipitado es cristalino. Por el otro lado, si el sólido obtenido no es cristalino, la razón que tales etapas ocurren determina la cristalinidad del material. Esta razón puede ser controlada por la variación de la saturación de la solución y por el tiempo medio de cristalización, que tiene como parámetros la temperatura y la tasa de goteo (Rigo y col., 2007).

La temperatura en la cual la precipitación se procesa tiene gran importancia en la fase obtenida y en la conversión de una en otra. El tamaño de la partícula y la morfología también son influenciados por la temperatura. Cuando producidas en altas temperaturas, las partículas presentan buena cristalinidad y cristales grandes. Cuando sintetizadas en bajas temperaturas, presentan baja cristalinidad y cristales pequeños (Rigo y col., 2007).

Durante el envejecimiento, los cristales formados están sujetos a un proceso de disolución y recristalización, en el cual los cristales menores desaparecen en detrimento de los mayores, los cuales crecen más rápidamente, en consecuencia, el número de cristales disminuye así como la área superficial específica (Rigo y col., 2007).

Según Rigo y col. (2007), la acumulación de calcio en el polvo obtenido puede alterar la fase presente en el sólido, pues cada una de las fases de los fosfatos de calcio presenta diferentes estabilidades térmicas y propiedades físicas, como dicho anteriormente. Una pequeña variación en la razón Ca/P del polvo sintetizado resulta en una gran variación de las proporciones de las fases formadas.

3. TRABAJO EXPERIMENTAL

Con el objetivo de estudiar los parámetros y condiciones de trabajo para la remoción y recuperación de fosfato de una solución sintética mediante la cristalización de hidroxiapatita, se realizaron diferentes ensayos en laboratorio utilizando un reactor de cristalización de tanque agitado.

3.1. Materiales

3.1.1. Disoluciones empleadas

Para que la reacción química de formación de la hidroxiapatita ocurriera, fue necesario introducir en el reactor los iones PO_4^{3-} y Ca^{2+} , presentes en soluciones distintas y ajustar el pH con una solución de hidróxido sódico. La composición de las soluciones utilizadas y sus respectivos modos de preparación se describen a continuación.

- **Solución de fosfato (PO_4^{3-}):** En cada ensayo se alimentó el reactor con 1 litro de esta solución, la cual fue preparada usando el sodio di-hidrógeno fosfato monohidratado ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) de la marca *Merck*, cuya masa molar es 137,99 g/mol, además de agua Milli-Q. En la Tabla 4 se muestran las cantidades de reactivo usadas en el preparo de la solución en cada uno de los cuatro ensayos realizados, así como la concentración de iones PO_4^{3-} en la solución resultante.

Tabla 4: Cantidades de reactivo $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ empleada en cada ensayo y concentración de PO_4^{3-} en la solución resultante.

Ensayos	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (g en 1 L)	PO_4^{3-} (ppm)
E1	1,453	1000
E2	0,7265	500
E3	1,453	1000
E4	1,453	1000

- **Solución de calcio (Ca^{2+}):** En todos los ensayos fue empleada una solución de calcio a 6000 ppm. Esta solución fue preparada con el reactivo cloruro de calcio dihidratado ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) de la marca *Panreac*, cuya masa molar es 147,02 g/mol, y agua Milli-Q. La Tabla 5 muestra la masa de reactivo usada y la concentración de iones Ca^{2+} en la solución final utilizada.

Tabla 5: Cantidades de reactivo $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ empleada en cada ensayo y concentración de Ca^{2+} en la solución resultante.

Ensayos	($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (g en 1 L)	Ca^{2+} (ppm)
E1, E2, E3 y E4	22,053	6000

- **Solución de NaOH:** En todos los ensayos se trabajó con una solución de NaOH a 3M, preparada con el hidróxido sódico (NaOH) de la marca *Panreac*, cuya masa molar es 40,00 g/mol, y agua Milli-Q. Esta concentración es adecuada para el ajuste del pH en el intervalo requerido (entre 10 y 11,5) pues el volumen añadido de esta solución es muy pequeño comparado al volumen total de las soluciones de reactivos presentes en el reactor.

3.1.2. Descripción del dispositivo empleado

El dispositivo empleado durante el desarrollo del proyecto (Figura 15) concretamente está compuesto por un reactor de cristalización de tanque agitado, una bomba peristáltica y un electrodo de pH y otro de temperatura. Además, se dispone de una balanza, de un sistema de filtración al vacío y de los recipientes necesarios para almacenar las soluciones empleadas durante los ensayos, las muestras y los sólidos obtenidos.



Figura 15: Dispositivo empleado para el desarrollo del proyecto.

El reactor de cristalización empleado es de vidrio y constituye una tecnología bastante simple con dos entradas/salidas en el medio y una al fondo. Acoplado a él, estaba un agitador de hélices digital *IKA RW 20*, equipado con tres álabes, y que trabaja con una frecuencia mínima de 260 rpm.

La bomba peristáltica, empleada para la introducción de la solución de calcio, es de la marca *MasterFlex®*, modelo 7520-67. El reactivo era introducido en el reactor a través de un tubo de goma de longitud suficiente para introducirlo en la parte inferior del reactor, cerca de las palas del agitador, como muestra la situación (b) de la Figura 10.

El electrodo de pH usado es de la marca *Crison*. Este trabaja en un intervalo de pH de 0 a 14 y posee una sonda de temperatura integrada para medidas en un intervalo de -10°C a 100°C . El dispositivo de medición, que dispone de las sondas citadas, también es un *Crison GLP 22*.

3.2. Procedimiento experimental

3.2.1. Planificación de los experimentos

Antes de empezar los experimentos, fue necesario planificar y establecer los parámetros y condiciones de trabajo, que están citados abajo:

- **Relación molar:** De acuerdo con la literatura, la razón molar estequiométrica Ca/P debe ser igual a 1,67 para que la HAP sea formada.
- **pH de operación:** Para que tenga lugar la formación de hidroxiapatita el pH del medio debe estar, por lo menos al inicio de la reacción, entre 10 y 11,5.
- **Caudal de la solución de calcio:** En todos los ensayos la solución de calcio a 6000 ppm fue introducida al reactor a un caudal igual a 0,1 mL/min.
- **Siembra con apatita:** En los ensayos E3 y E4, en que fueron empleadas siembras, la cantidad de apatita usada para esta finalidad fue igual a 1 g.
- **Velocidad de agitación:** En la primera parte del ensayo E1 (antes de iniciar las adiciones sucesivas de fosfato), fue empleada una velocidad de agitación de 355 rpm. Después de la primera adición de fosfato en el E1 y en todos los ensayos se empleó la velocidad de agitación mínima alcanzada por el agitador usado, 260 rpm.
- **Tiempo de reacción:** El tiempo de reacción fue diferente en cada uno de los ensayos realizados, siendo determinado por cálculos estequiométricos o por la estabilidad del pH, que indicaría el final de la reacción.
- **Tiempo de reposo de los sólidos:** El tiempo de reposo de los sólidos obtenidos fue de 2 horas para los ensayos E1 y E2, de 24 horas para el ensayo E3 y de 72 horas para el ensayo E4.

3.2.2. Procedimiento seguido

En total, se llevaron a cabo 4 ensayos, variando algunos parámetros y condiciones de operación a fin de verificar la ocurrencia o no de cristales y la influencia en la forma y tamaño de los mismos.

La primera parte del procedimiento fue igual para todos ellos: después de limpiar adecuadamente el reactor, se llenó con 1 litro de la solución de PO_4^{3-} a la debida concentración y se ajustó el pH a través de la adición de la solución de NaOH. La Tabla 6 muestra la concentración de la solución de fosfato, el pH inicial en cada uno de los ensayos y la cantidad de solución de NaOH usada para ajustarlo en cada caso.

Tabla 6: Concentración de PO_4^{3-} , pH al inicio de la reacción y volumen de solución de NaOH necesario para ajustarlo.

Ensayos	PO_4^{3-} (ppm)	pH inicial	Volumen NaOH (mL)
E1	1000	11,32	5,00
E2	500	10,29	2,00
E3	1000	10,68	4,00
E4	1000	10,67	4,00

Caben aquí algunas diferenciaciones en el procedimiento seguido en cada uno de los ensayos.

- **Ensayo E1:** Ajustado el pH, la bomba dosificadora de calcio fue inmediatamente conectada y el pH fue medido en intervalos de tiempo determinados hasta se quedar estable. En este punto, si no había más disminución del pH, todo el fosfato ya había sido consumido y no ocurría más reacción química. Entonces, se paró la bomba y se adicionó a la solución presente en el reactor la misma masa de fosfato presente en el inicio: 1,453 g del reactivo $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, lo que corresponde a 1000 mg de PO_4^{3-} . El pH fue nuevamente ajustado y la bomba dosificadora de calcio fue conectada otra vez. Del mismo modo, se siguió midiendo el pH en intervalos de tiempo fijos hasta la estabilidad. Durante todo el experimento y en todos los ensayos, muestras del medio de reacción fueron sacadas para posterior análisis. Este procedimiento fue repetido dos veces más, como muestra la Tabla 7.

Tabla 7: Masa de reactivo $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ adicionado al reactor y ajuste de pH a lo largo del Ensayo E1.

Adiciones de fosfato	Tiempo de reacción (min)	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (g)	pH	Volumen NaOH (mL)
Solución inicial	1302	1,453	11,33	5,00
1ª adición	1375	1,453	10,73	6,00
2ª adición	1555	1,453	10,81	3,50
3ª adición	1690	1,453	10,33	5,00

Finalmente, cuando el pH llegó nuevamente a la estabilidad, se paró el sistema. Inmediatamente se vació el reactor, se filtró la solución obtenida y se dejó los sólidos secaren al aire, así como en todos los otros ensayos.

- **Ensayo E2:** Fue repetido el mismo procedimiento del Ensayo E1. La diferencia es que en el Ensayo E2, como muestran las Tablas 4 y 6, la concentración inicial de fosfato en la solución del reactor era 500 ppm. En la Tabla 8 se presentan el resumen del ensayo.

Tabla 8: Masa de reactivo $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ adicionado al reactor y ajuste de pH a lo largo del Ensayo E2.

Adiciones de fosfato	Tiempo de reacción (min)	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (g)	pH	Volumen NaOH (mL)
Solución inicial	1245	0,7265	10,29	2,00
1ª adición	1439	0,7265	10,18	5,00
2ª adición	371	0,7265	10,53	5,00

Finalmente, cuando el pH llegó nuevamente a la estabilidad, se paró el sistema. Inmediatamente se vació el reactor, se filtró la solución obtenida y se dejó los sólidos secaren al aire, así como en todos los otros ensayos.

- **Ensayo E3:** Después que el pH de la solución de fosfato en el reactor fue ajustado a 10,69 con la adición de 4,00 mL de solución de NaOH, 1,00 g de apatita biológica fue añadido a esta solución para actuar como siembra del proceso de cristalización. Durante 30 minutos, se agitó la solución de fosfato con apatita para que el equilibrio fuera alcanzado y, entonces, la bomba dosificadora de calcio fue conectada. En este ensayo, el pH no fue medido hasta se quedar estable, pero hasta el tiempo de reacción necesario para adicionar al reactor la cantidad estequiométrica de calcio y alcanzar la razón molar Ca/P = 1,67, igual a 1173 minutos. La solución fue dejada en reposo por 24 horas antes de ser filtrada.
- **Ensayo E4:** El procedimiento de este ensayo fue el mismo adoptado en el Ensayo E3 y está resumido en la Tabla 9. Sin embargo, en este último se cerró el tubo de salida al fondo del reactor con fibra de vidrio para que la apatita se quedara en solución y no se depositara como en el ensayo anterior.

Tabla 9: Resumen de las condiciones de trabajo en el Ensayo E4.

Concentración de PO_4^{3-}	1000 ppm
Masa de apatita (siembra)	1,00 g
pH inicial	10,68
Volumen de NaOH	4,00 mL
Tiempo de reacción	1173 min
Tiempo de reposo	72 h

3.2.3. Métodos analíticos empleados

A) Técnicas de análisis de la fase líquida

A.1) Espectrofotometría – Concentración de fosfato

Para el análisis de la concentración de fosfato, las muestras fueron analizadas por el método colorimétrico del ácido vanadomolibdofosfórico (4500 – P C) propuesto por el Standard Methods (APHA,1998).

En una solución de ortofosfato diluida, el molibdato de amonio reacciona bajo condiciones ácidas para formar un heteropoliácido, el ácido molibdofosfórico. En presencia de vanadio, el ácido vanadomolibdofosfórico de color amarillo es formado. La intensidad del color amarillo es proporcional a la concentración de fosfato. El equipo empleado fue un espectrofotómetro, a una longitud de onda de 420 nm y la curva de calibración (Figura 16) se realizó en el intervalo 0-50 mg/L de fosfato.

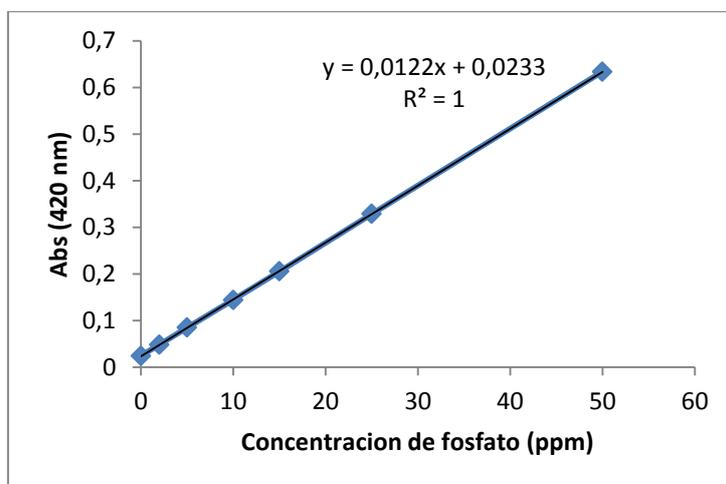


Figura 16: Curva de calibración para el análisis de fosfato por el método colorimétrico del ácido vanadomolibdofosfórico (4500 – P C).

A.2) Titulación – Concentración de iones calcio

Para el análisis de la concentración de iones calcio, las muestras fueron analizadas por el método titrimétrico del EDTA (3500 – Ca D) propuesto por el Standard Methods (APHA,1992).

Cuando el EDTA es añadido a agua que contiene calcio y magnesio, este se combina inicialmente con el calcio (en este trabajo las muestra no contenían

magnesio). El calcio puede, entonces, ser directamente determinado con el EDTA y diversos indicadores presentan un cambio de color cuando todo el calcio ha sido complejado por el EDTA. La murexida (purpurato de amonio) es el primer indicador disponible para detectar el punto final de la titulación del calcio y cambia del color rosa para el violeta en este punto.

B) Técnica de análisis de la fase sólida

B.1) Microscopía

Se realizó la observación al microscopio de los sólidos recogidos al final de cada ensayo. El método usado fue el SEM/EDS (*Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive X-ray Spectrometry*), que es un método de microanálisis elemental extensamente empleado capaz de identificar y cuantificar todos los elementos de la tabla periódica presentes en una muestra, excepto H, He y Li. El microscopio usado fue un Jeol JSM – 7001F.

Hay que señalar que todas las muestras fueron previamente secadas en estufa a 100° C durante 18h.

B.2) Difracción de rayos – X

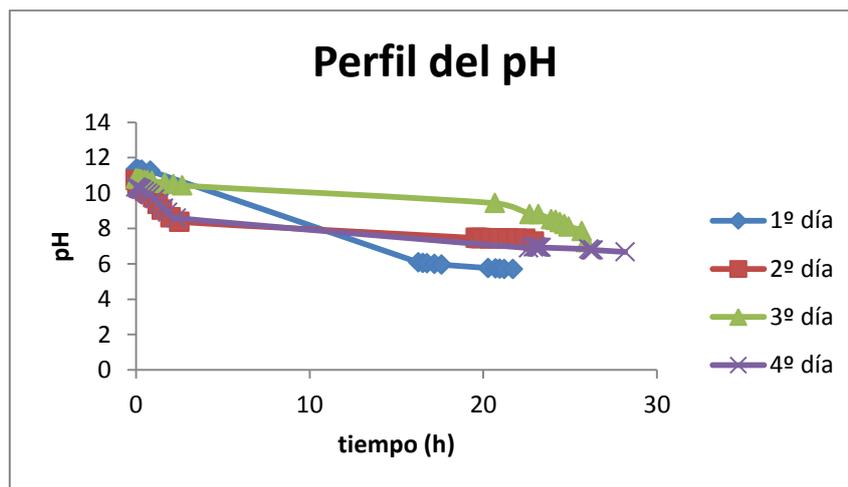
La difracción de rayos-X es una de las principales técnicas empleadas para la caracterización de la microestructura de materiales cristalinos, posibilitando la identificación de los compuestos cristalinos presentes en una determinada muestra. El análisis de los sólidos recogidos en los ensayos por esta técnica aún está pendiente de realización.

4. RESULTADOS OBTENIDOS

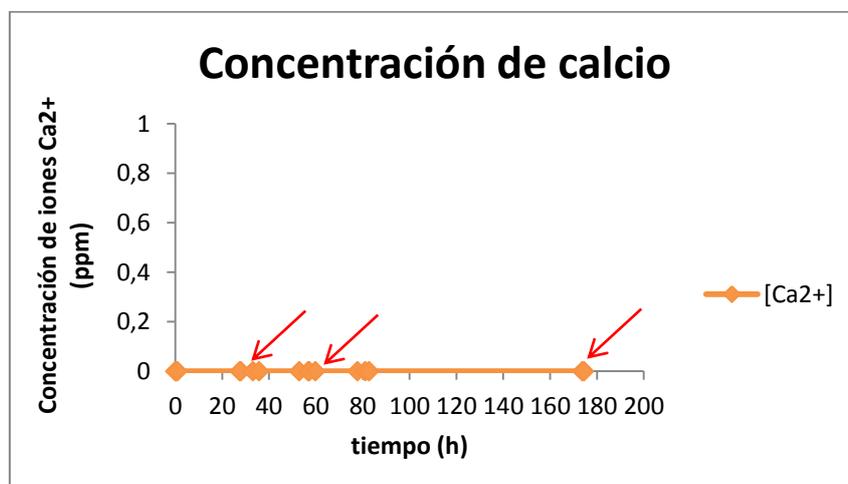
En este apartado se recogen y explican los resultados experimentales del estudio de la precipitación de hidroxiapatita en el reactor de tanque agitado descrito, a partir de las soluciones preparadas en el laboratorio. En estos resultados se incluyen los resultados analíticos del seguimiento de los ensayos y la identificación de los sólidos obtenidos.

4.1. Ensayo E1

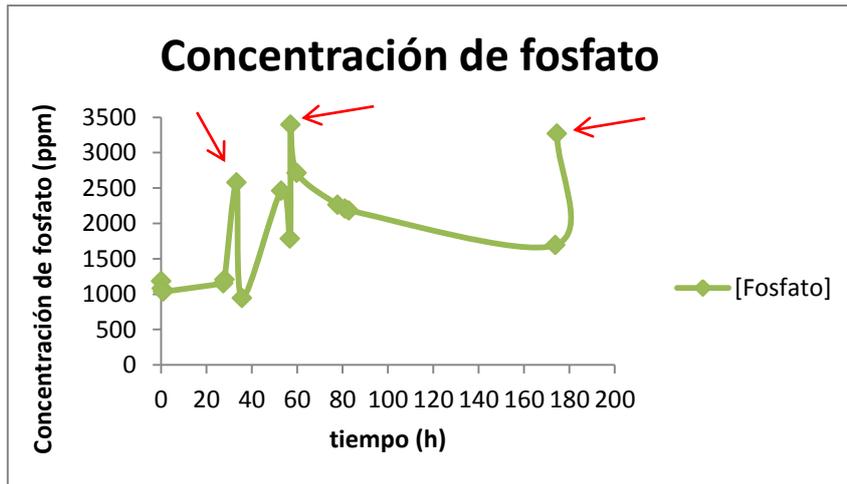
La Figura 16 muestra los perfiles de pH, concentración de calcio y de fosfato para el ensayo E1.



(a)



(b)



(c)

Figura 17: Perfiles de pH, concentración de calcio y fosfato a lo largo del ensayo E1.

En este ensayo, a cada adición de fosfato (indicadas por las flechas), el pH era nuevamente ajustado, por esto se muestran cuatro curvas en la Figura 17 (a). Se puede observar que el pH disminuye a lo largo de la reacción, ya que ocurre la liberación de protones. Al principio, esta disminución ocurre más aceleradamente, debido a mayor concentración de fosfato disponible en el medio reactivo. A partir de un determinado momento, cuando parte del fosfato ya ha sido consumido, la disminución sigue, pero más lenta, hasta que el pH esté constante en el tiempo, lo que significa que todo el fosfato ya ha sido convertido y la reacción no ocurre más. En este momento, teóricamente, si la bomba dosificadora de calcio no fuera desconectada, un exceso de iones calcio estaría presente en la solución y la relación Ca/P sería mayor que 1,67, favoreciendo así la precipitación de otros sólidos como el hidroxifosfato dicálcico (HDP) cuya razón molar Ca/P es igual a 2.

El comportamiento de la curva del primer día es un poco diferente por el hecho de no se haber sacado muchas muestras al inicio de la reacción. En relación al comportamiento también distinto observado en la curva del tercer día, hay que explicar que en el punto correspondiente a aproximadamente 20 h, han ocurrido problemas con la bomba dosificadora de calcio, siendo necesario ajustar nuevamente el caudal, y con el pHmetro, lo que requirió su calibración.

Según el diagrama de la Figura 13, la hidroxiapatita tiene, aunque poca, alguna estabilidad y puede ser formada hasta valores de pH próximos de 5,5 a 25° C.

Sin embargo, como se puede observar en el diagrama de la Figura 14, la solubilidad de la hidroxiapatita aumenta considerablemente en valores de pH menores que 8, siendo mínima (precipitación es máxima) en el intervalo de pH entre 10 y 12. Así que, la disminución del pH ocurrida a lo largo del ensayo hasta valores próximos de 5,69, puede haber favorecido la formación simultánea de otros fosfatos cálcicos, que sean más estables en estos valores, y limitado la precipitación de la hidroxiapatita, ya que de acuerdo con Ferreira (2009) citado por Caliman (2011), la síntesis de HAP en medio neutro o ácido es una tarea muy difícil.

Sin embargo, hay que tener en cuenta también que termodinámicamente la hidroxiapatita es el mineral más estable y que determinadas especies actúan como precursores de su precipitación, pues, siguiendo la Ley de Ostwald, los compuestos termodinámicamente más inestables son los que precipitan primero (Pastor, 2008). Así que, las especies posiblemente formadas, pueden convertirse en HAP, pero, además del pH (Tabla 2), la concentración de Ca^{2+} y CO_3^{2-} afectarán esta conversión, que como muestra la Tabla 3, puede ser bastante lenta y llevar horas para ocurrir.

En relación al calcio, la tasa en la cual este reactivo fue añadido (0,10 mL/min) influye en la tasa de nucleación de los cristales, pues la adición lenta de los iones proporciona menor tasa de nucleación y mayor tasa de crecimiento, lo que implica la obtención de partículas mayores. En este ensayo, la concentración de iones Ca^{2+} en solución es siempre igual a cero, como muestra la Figura 17 (b). Esto significa que, con el caudal de 0,10 mL/min empleado, todo el calcio aportado al reactor fue inmediatamente consumido y que, a cada adición de fosfato, la bomba dosificadora fue desconectada en el momento exacto del fin de la reacción para que no fuera añadido calcio en exceso. Sin embargo, no se hizo toma de muestra al final del ensayo, por tanto, no es posible conocer el comportamiento del perfil de concentración de iones Ca^{2+} en estos momentos, en los cuales tal vez habría calcio en solución.

En el perfil de concentración de fosfato (Figura 17 (c)), se puede identificar tres picos, que corresponden a las tres adiciones sucesivas de la misma masa inicial de reactivo (1,453 g del reactivo $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, lo que corresponde a 1000 mg de PO_4^{3-}) a la solución del reactor. Después de cada pico, hay una

disminución de la concentración de fosfato, comprobando que la reacción efectivamente ocurre. Sin embargo, como el calcio es añadido hasta al final de la reacción, es decir hasta que el pH esté constante en el tiempo, lo esperado sería que la concentración de fosfato disminuyera hasta valores muy bajos y no hasta los valores obtenidos.

A partir de estos resultados, lo único que se puede afirmar es que en disolución la cantidad de fosfato se acumula a lo largo del experimento. La evidencia que la concentración baja después de cada adición confirma la reacción, sin embargo que vuelva a crecer indica que ese fosfato sigue disuelto y no ha precipitado, si se pudiera correlacionar las subidas de fosfato con el pH podríamos saber si esto es posible.

Al no disponer de una muestra al final del ensayo, como fue comentado para el calcio, también no es posible conocer el comportamiento del perfil de concentración de iones PO_4^{3-} en estos momentos, en los cuales debería ocurrir el consumo de la última cantidad de fosfato añadido y la curva debería ser decreciente a partir del último punto mostrado en la Figura 17 (c).

Al final del ensayo se recogió 4,5021 g de sólidos. En la Figura 18 (a) se puede ver una fotografía de la muestra obtenida y la Figura 18 (b) muestra la fotografía realizada de la observación al microscopio electrónico de estos sólidos recogidos.



Figura 18: Fotografía del sólido obtenido en el ensayo E1 (a) muestra obtenida y (b) al microscopio.

Se puede observar en la Figura 18 (b) que las partículas están compactadas, lo que puede ser explicado por la presencia de alguna cantidad de agua en la muestra, aunque la muestra fuera sometida a la estufa a 100° C durante 18 horas antes de ser analizada. Sin embargo, fue posible confirmar en la microscopia la presencia de los cristales obtenidos que, en este ensayo, eran micrométricos y podían ser observados a simple vista al mirar la muestra de la Figura 18 (a).

Después de analizar la morfología del sólido obtenido en este ensayo, se ha verificado cualitativa y cuantitativamente los elementos químicos presentes en él, a través del espectro mostrado en la Figura 19.

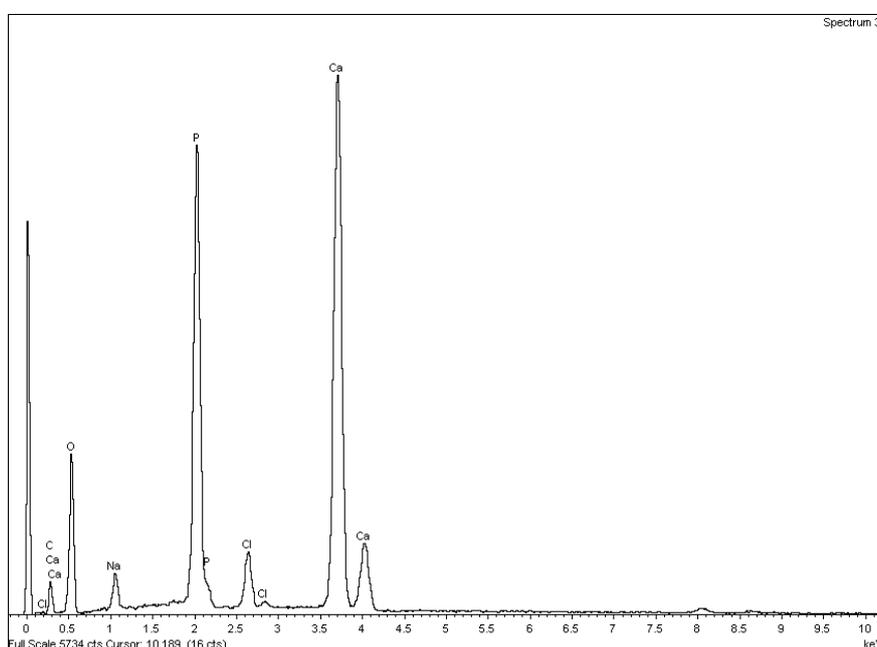


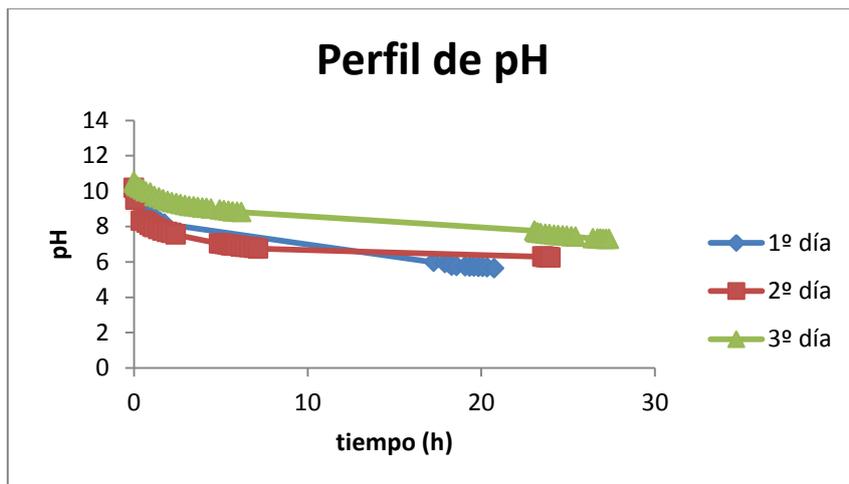
Figura 19: Espectro del sólido recogido en el Ensayo E1.

De acuerdo con los datos obtenidos del espectro, el porcentaje medio en peso de Ca en el sólido es 30,37 y del P es 18,76, así que la razón molar Ca/P es aproximadamente igual a 1,62. Aunque la difracción de rayos-X para la identificación de los sólidos formados esté pendiente de realización, según el valor tomado por la relación Ca/P, en el precipitado formado puede haber, de acuerdo con los valores de la Tabla 1, fosfato de calcio amorfo (Ca/P=1,50), fosfato tricálcico (Ca/P=1,50), hidroxiapatita o hidroxiapatita deficiente en calcio (Ca/P=1,40-1,67) (Lagno y col., 2012). Teniendo en cuenta que los valores mínimos de pH obtenidos en el ensayo están entre 5,00 y 6,00, de acuerdo con la Tabla 2 y el diagrama de la Figura 13, también es posible que se tenga

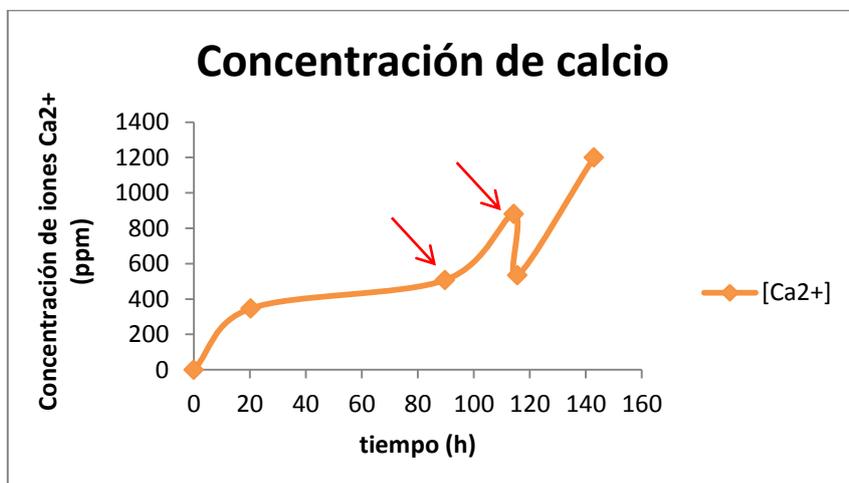
obtenido fosfato octacálcico que, a su vez, se puede convertir en HAP (Van Kemenade y Bruyn, 1987).

4.2. Ensayo E2

Los perfiles de pH, concentración de calcio y de fosfato para el ensayo E2 son mostrados en la Figura 20.



(a)



(b)

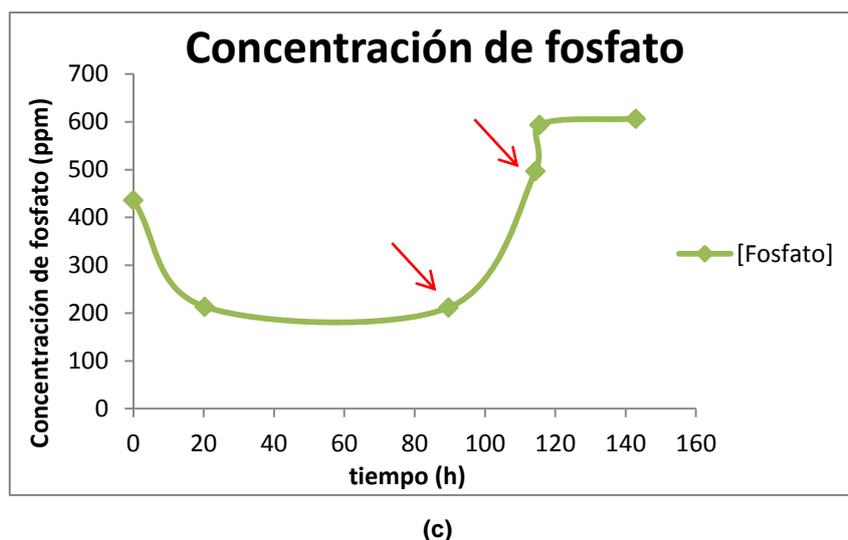


Figura 20: Perfiles de pH, concentración de calcio y fosfato a lo largo del ensayo E2.

Así como en el ensayo E1, en este ensayo a cada adición de fosfato (indicadas por las flechas), el pH era nuevamente ajustado, por esto se muestran tres curvas en la Figura 20 (a). El comportamiento observado es prácticamente igual al aquel ya explicado para E1 y los valores mínimos de pH alcanzados son también similares (5,69 en E1 y 5,63 en E2).

En relación a los iones Ca^{2+} , en este ensayo, la concentración de iones Ca^{2+} exhibe un comportamiento creciente. Esto significa que parte del calcio aportado al reactor iba siendo consumido a lo largo de la reacción (lo que es comprobado por la disminución inicial de la concentración de fosfato en la Figura 20 (c)), pero otra parte se quedaba en forma de iones. Es importante destacar que de 120 a 140 horas, hay un exceso de calcio pues su concentración en solución crece de manera acentuada y, aparentemente de manera coherente, la concentración de fosfato es constante en este intervalo de tiempo. Es decir, teóricamente, la reacción ya no ocurría más. Sin embargo, la disminución de pH mostrada en la curva de la Figura 20 (a) para el tercer día (que corresponde a este intervalo de tiempo) contradice esta hipótesis.

De todas formas, el exceso de calcio en el polvo obtenido puede alterar la fase presente en el sólido, pues cada una de las fases de los fosfatos de calcio presenta diferentes estabilidades térmicas y propiedades físicas. Una pequeña variación en la razón Ca/P del polvo sintetizado resulta en una gran variación de las proporciones de las fases formadas (Rigo y col., 2007).

En el perfil de concentración de fosfato (Figura 20 (c)), los puntos a 90 y 114 horas corresponden a muestras sacadas inmediatamente antes de una adición de fosfato, pero no se sacó una muestra inmediatamente después de la primera adición. Así que, entre estos dos puntos, el comportamiento esperado es que la concentración debería aumentar (por la primera adición), luego disminuir (comprobando el consumo de PO_4^{3-}) y volver a aumentar hasta el punto a 114 horas. Finalmente, así como en el ensayo E1, lo esperado aquí sería que la concentración de fosfato disminuyera hasta valores muy bajos y no solamente hasta los valores obtenidos. Seguramente esto ha pasado por el mismo motivo que en el primer ensayo: el fosfato que se mide está en disolución, el calcio no reacciona y, por tanto, se acumula.

La masa de sólidos secos recogidos al final del ensayo no fue apuntada, pero la masa de sólidos húmedos era igual a 12,1996 g. La Figura 21 muestra la fotografía realizada de la observación al microscopio electrónico de estos sólidos recogidos.

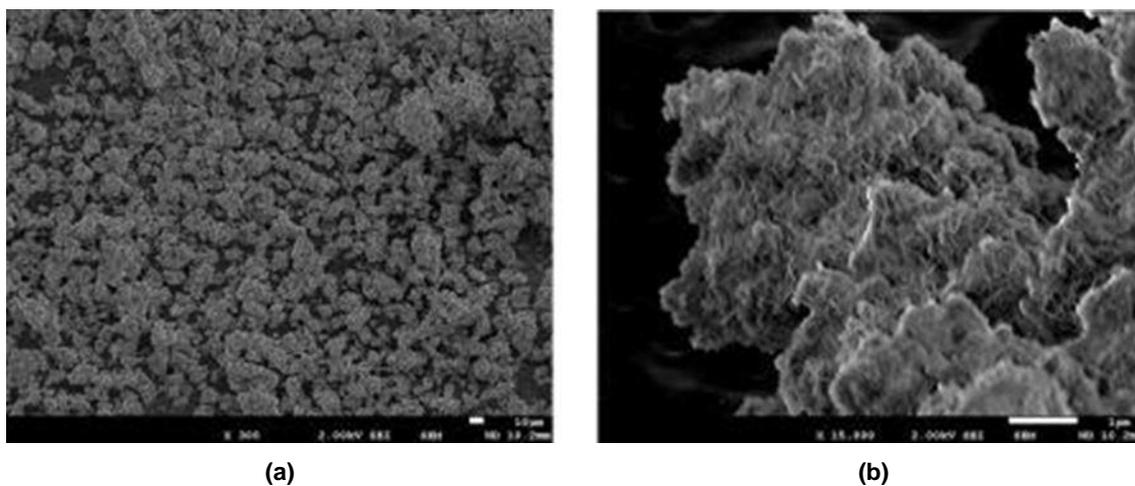


Figura 21: Fotografías de la microscopía electrónica del sólido obtenido en el ensayo E2 (a) 300x y (b) 15000x.

Así como en el ensayo E1, las partículas están compactadas, probablemente debido a la presencia de alguna cantidad de agua en la muestra. Sin embargo, en este ensayo la microscopía también confirmó la presencia de cristales que, en este caso, eran nanométricos. El espectro obtenido en la microscopía se muestra en la Figura 22 y a través de los datos exhibidos por él, el porcentaje

medio en peso de Ca en el sólido es 20,94 y del P es 12,44, así que la razón molar Ca/P es igual a 1,68.

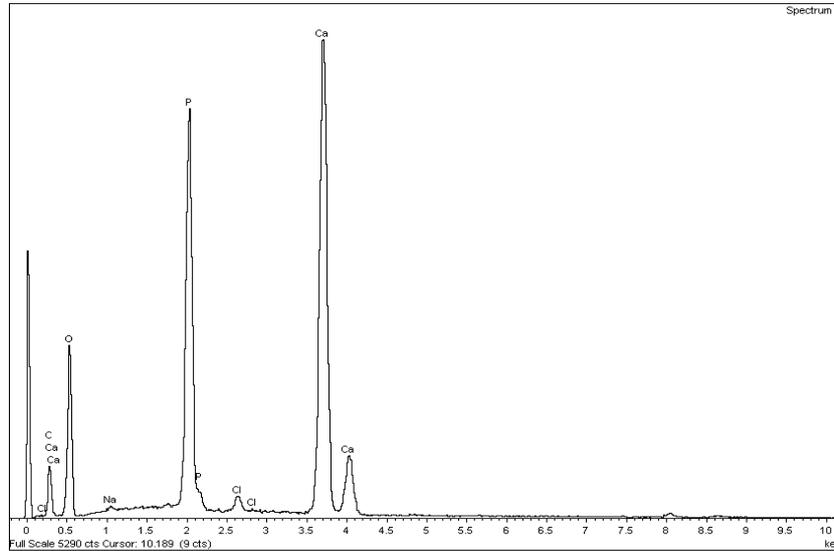
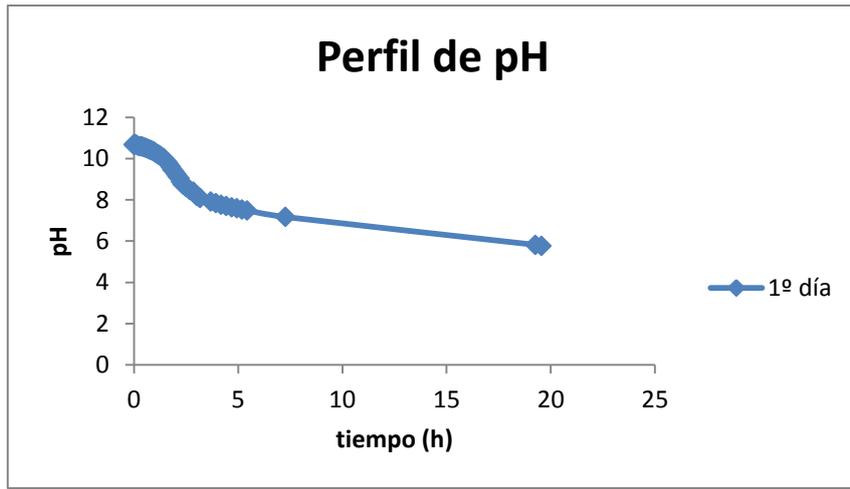


Figura 22: Espectro del sólido recogido en el Ensayo E2.

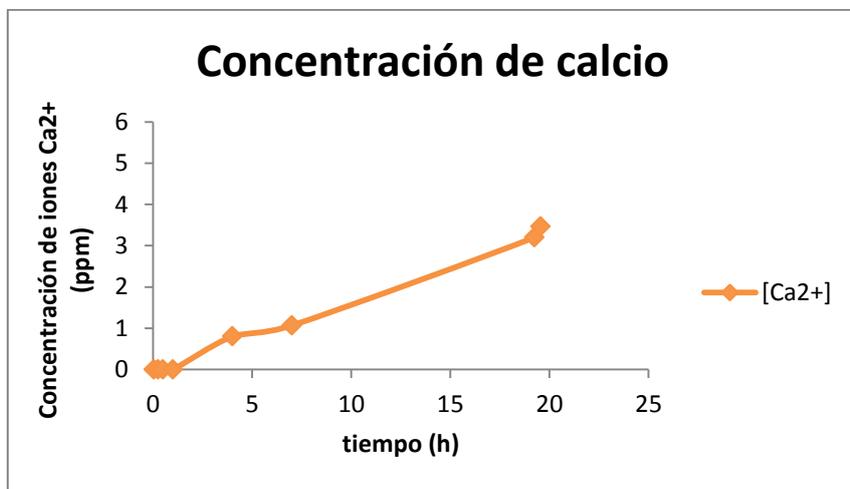
Aunque la difracción de rayos-X para la identificación de los sólidos formados en este ensayo también esté pendiente de realización, según el valor tomado por la relación Ca/P, el precipitado formado probablemente es hidroxiapatita. Como en el ensayo E1, teniendo en cuenta que los valores mínimos de pH obtenidos en este ensayo también están entre 5,00 y 6,00, de acuerdo con la Tabla 2 y el diagrama de la Figura 13, también es posible que el sólido corresponda a fosfato octacálcico que es estable en estos valores de pH y es un precursor de la hidroxiapatita (Van Kemenade y Bruyn, 1987).

4.3. Ensayos E3 y E4

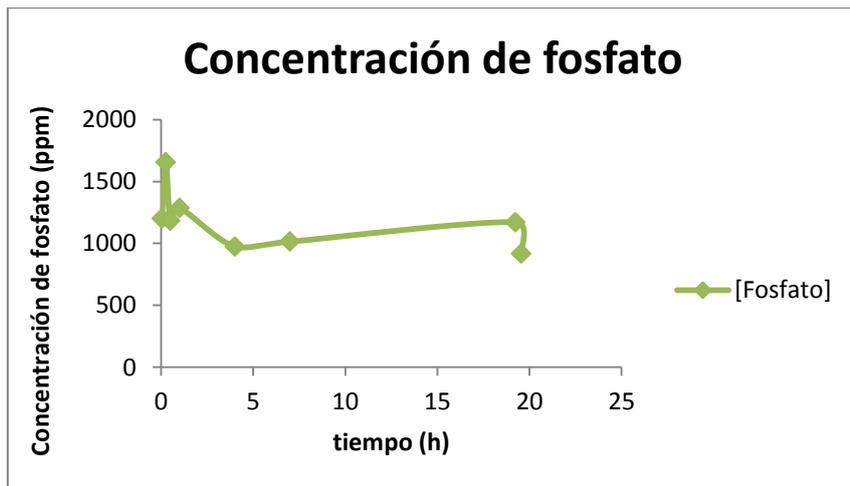
Los perfiles de pH, concentración de calcio y de fosfato para el ensayo E3 y E4 son mostrados en la Figura 23 y 24.



(a)

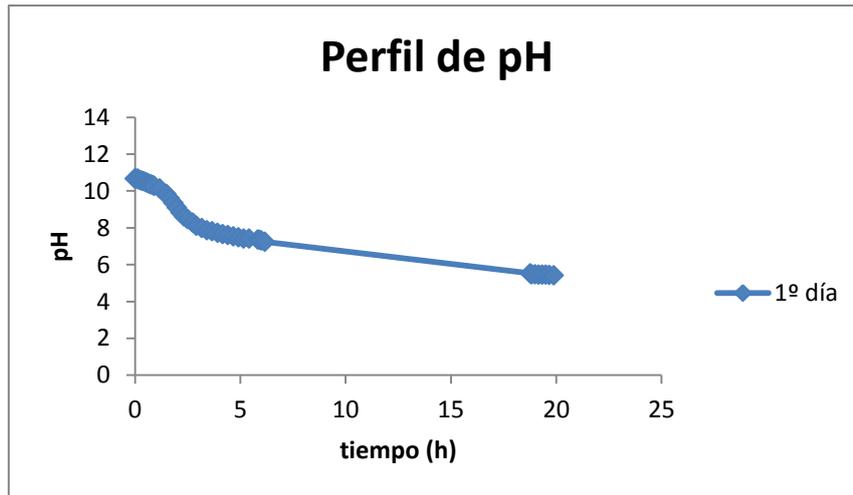


(b)

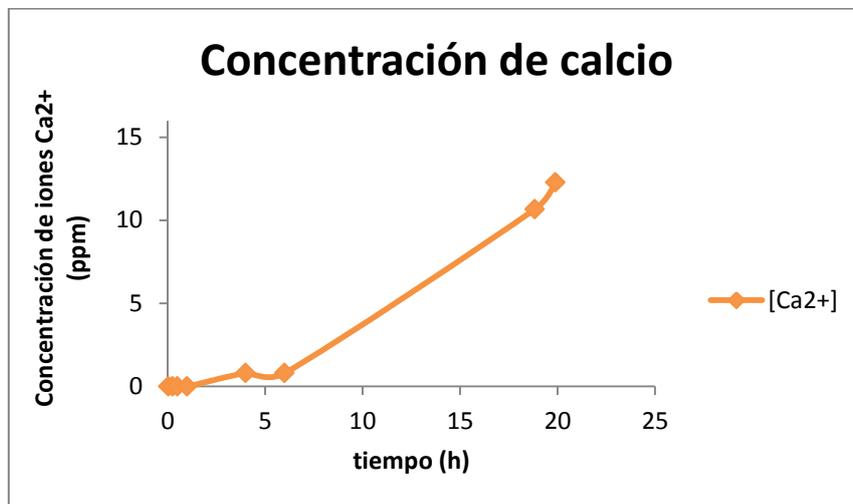


(c)

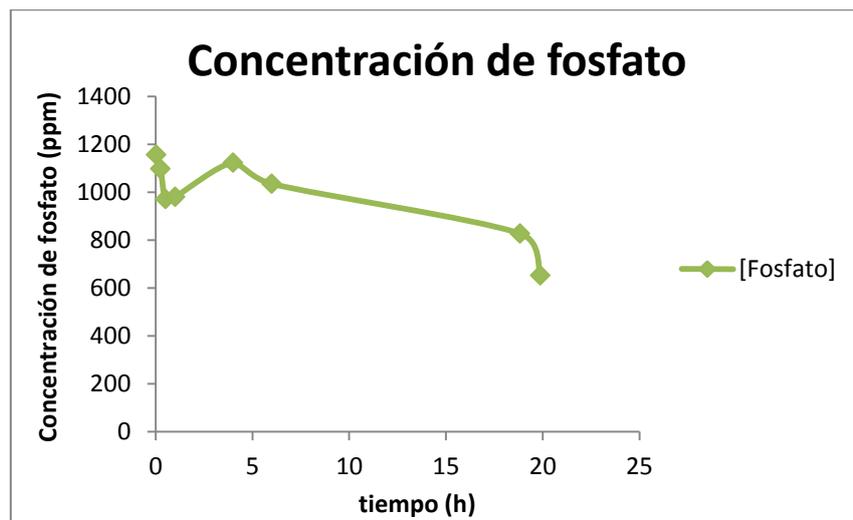
Figura 23: Perfiles de pH, concentración de calcio y fosfato a lo largo del ensayo E3.



(a)



(b)



(c)

Figura 24: Perfiles de pH, concentración de calcio y fosfato a lo largo del ensayo E4.

Los perfiles de pH en los ensayos E3 y E4 son prácticamente idénticos, como era esperado, ya que estos dos ensayos fueron conducidos bajo las mismas condiciones, excepto que en el último se cerró el tubo de salida al fondo del reactor con fibra de vidrio para que la apatita se quedara en solución y no se depositara como en el ensayo anterior.

Como muestran las Figuras 23 (a) y 24 (a), en estos ensayos el perfil de pH presenta el mismo comportamiento decreciente observado para cada una de las curvas de pH de los ensayos anteriores y alcanza unos valores mínimos de 5,76 al final de la reacción en el ensayo E3 y 5,43 en el E4. Es importante señalar que en estos ensayos no se detecta el final de la reacción solamente por la estabilidad del pH, como en los dos primeros. Lo que se hace es interrumpir el proceso exactamente cuándo se alcanza el tiempo necesario para que la reacción sea estequiométrica, aunque al final el pH también esté constante. La influencia del pH en el tipo de sólido formado fue explicada para el ensayo E1.

Respecto al calcio, las curvas de las Figuras 23 (b) y 24 (b) también exhiben un comportamiento similar: la concentración se mantiene constante en cero hasta determinado instante y luego exhibe un comportamiento creciente. Esto significa que, hasta este momento, todo el calcio aportado al reactor era inmediatamente consumido y después, como la concentración de fosfato disponible iba disminuyendo a lo largo de la reacción, la cantidad de iones Ca^{2+} sin reaccionar iba aumentando. El perfil de la concentración de calcio también indica que, aunque la cantidad de calcio aportada al reactor sea la estequiométrica, la reacción no fue completa, pues la concentración de calcio disponible no baja al final de la curva. Lo que podría haber sido hecho para que la reacción se completara era parar la bomba de calcio cuando la cantidad estequiométrica fuera añadida, pero mantener la agitación durante algún tiempo más para favorecer el contacto entre los iones disponibles en solución.

Hay que señalar que, aunque el comportamiento de ambas las curvas sean parecidos, las concentraciones finales obtenidas en el ensayo E4 son aproximadamente 3,5 veces mayores que las obtenidas en el ensayo E3, lo que no debería ocurrir ya que las condiciones de realización de los experimentos son iguales y el perfil del pH también.

En el perfil de concentración de fosfato del ensayo E3 (Figura 23 (c)) también es algo similar al del ensayo E4 (Figura 24 (c)), y, así como para todos los otros ensayos, lo esperado en ambos sería que la concentración de fosfato disminuyera hasta valores muy bajos y no solamente hasta los valores obtenidos.

La masa de sólidos secos recogidos al final de los ensayos E3 y E4 eran iguales a 3,3251 g y 3,7195 g, respectivamente, pero hay que tener en cuenta que fue añadido 1,00 g de apatita biológica al reactor en ambos los casos. Las Figuras 25 y 26 muestran la fotografía realizada de la observación al microscopio electrónico de estos sólidos recogidos. La muestra de los sólidos del ensayo E4 parecen estar más secas que las de los otros ensayos.

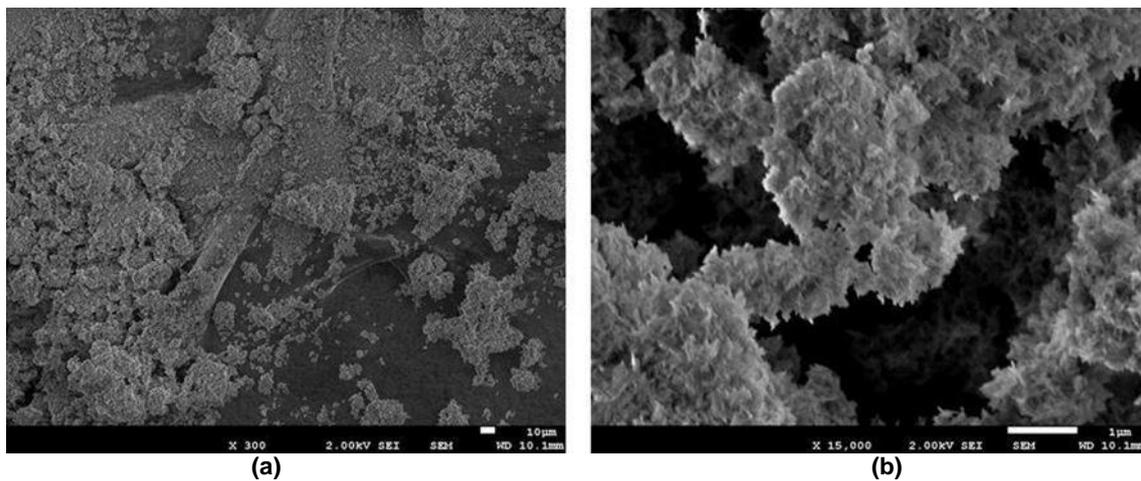


Figura 25: Fotografías de la microscopía electrónica del sólido obtenido en el ensayo E3 (a) 300x y (b) 15000X.

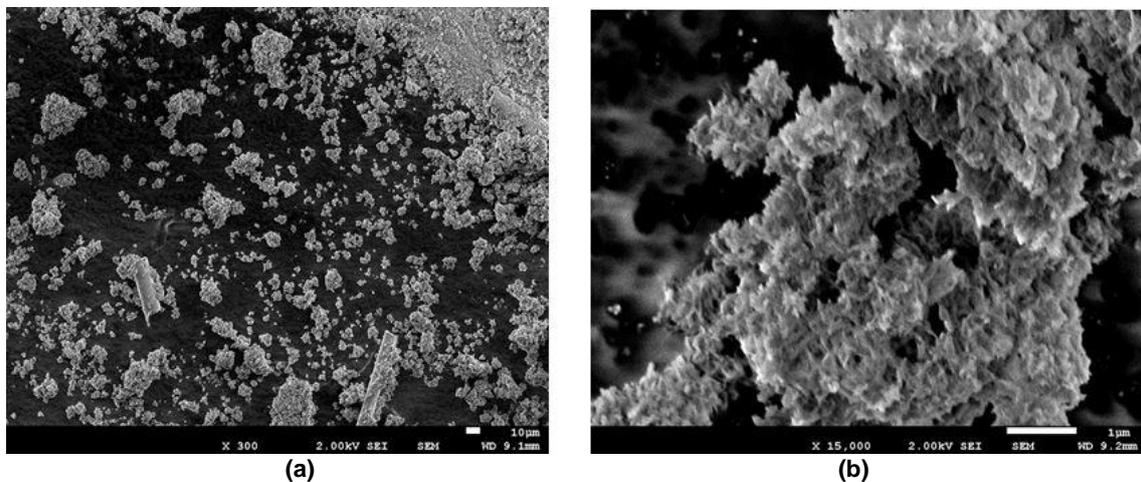


Figura 26: Fotografías de la microscopía electrónica del sólido obtenido en el ensayo E4 (a) 300x y (b) 15000X.

Como en los ensayos anteriores, la microscopía confirmó la presencia de cristales en las muestras sólidas, aunque, en estos casos, estos fueran nanométricos. Los espectros obtenidos en la microscopía se muestran en las Figuras 27 y 28. A través de los datos presentados por ellos, en el ensayo E3, el porcentaje medio en peso de Ca en el sólido es 23,36 y del P es 14,89, así que la razón molar Ca/P es igual a 1,57. En el E4, estos valores son iguales a 20,75 y 12,78, respectivamente, así que la razón molar Ca/P es igual a 1,61.

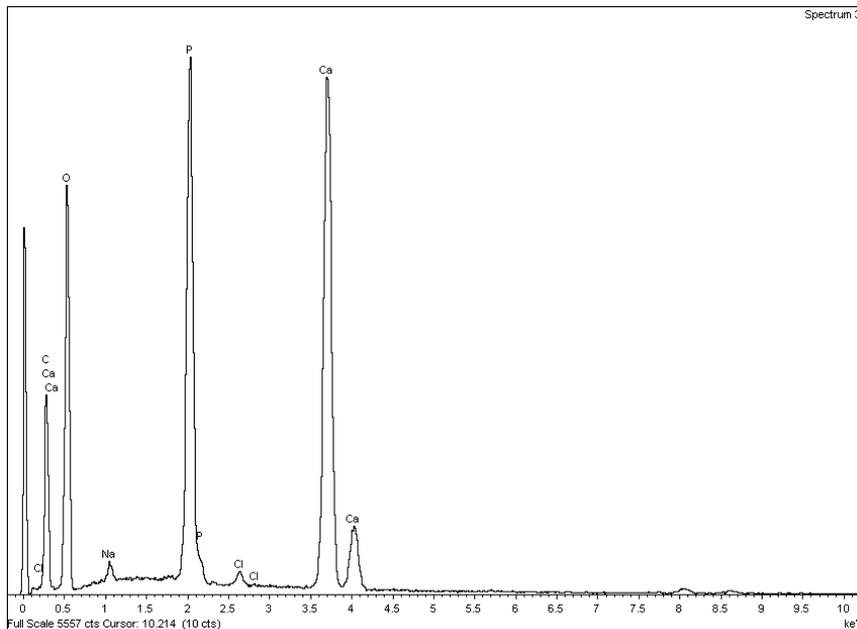


Figura 27: Espectro del sólido recogido en el Ensayo E3.

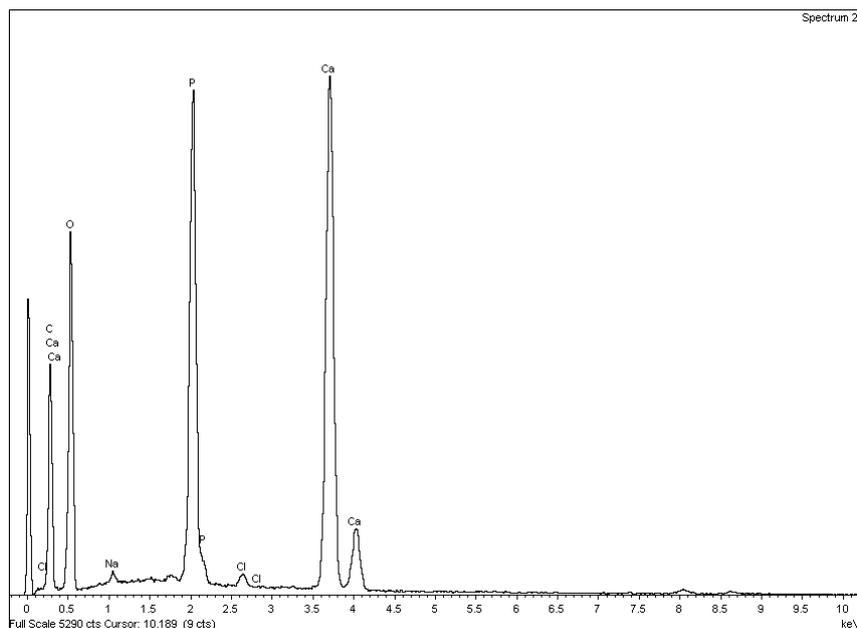


Figura 28: Espectro del sólido recogido en el Ensayo E4.

Según el valor tomado por la relación Ca/P en los dos ensayos, en el precipitado formado puede haber, de acuerdo con la Tabla 1, fosfato de calcio amorfo (Ca/P=1,50), fosfato tricálcico (Ca/P=1,50) o hidroxiapatita deficiente en calcio (Ca/P=1,40-1,67) (Lagno y col., 2012). Teniendo en cuenta que el valor mínimo de pH obtenidos en el ensayo está entre 5,00 y 6,00, de acuerdo con la Tabla 2 y el diagrama de la Figura 13 también es posible que se tenga obtenido fosfato octacálcico que, a su vez, se puede convertir en HAP (Van Kemenade y Bruyn, 1987).

5. CONCLUSIONES

La cristalización de la hidroxiapatita se muestra como una interesante alternativa para la recuperación del fósforo de aguas residuales. Así que, realizado el presente proyecto de investigación sobre la recuperación y cristalización de la hidroxiapatita a partir de una solución sintética en un reactor de tanque agitado fue posible concluir que, aunque la difracción de rayos-X para la identificación de los sólidos formados esté pendiente de realización, según los valores tomados por la relación Ca/P y los valores de pH alcanzados en cada ensayo, en todos los precipitados formados puede haber efectivamente hidroxiapatita, aunque sea hidroxiapatita deficiente en calcio.

Sin embargo, respecto a la distribución granulométrica de las partículas de los sólidos obtenidos, lo único que se puede afirmar es que los cristales obtenidos en el ensayo E2 eran micrométricos, mientras los obtenidos en los otros tres ensayos eran nanométricos. Pero, para que sea posible analizar la granulometría de los sólidos y verificar la influencia de las sucesivas adiciones de fosfato a la solución del reactor (ensayos E1 y E2) y del tiempo de reposo de los sólidos antes de la filtración (ensayos E3 y E4) en el tamaño de las partículas, tendría que realizarse una difracción laser.

Hay que señalar que las actividades realizadas en este proyecto corresponden a la puesta en marcha de un proyecto de investigación más amplio, cuyo desarrollo seguirá en continuación a este con los debidos cambios y mejoras propuestos en las condiciones de trabajo.

Primeramente, se debe desarrollar experimentos manteniendo el pH constante en el intervalo de 10 a 12 a lo largo de la reacción. En medio neutro o ácido, la cristalización de la hidroxiapatita es una tarea muy difícil pues su estabilidad disminuye y la solubilidad aumenta, así que, en los procedimientos, el pH debe ser ajustado para mantener el medio básico y aumentar la eficiencia de precipitación de este sólido. El control del pH se puede hacer manualmente, aunque sea más difícil, o a través de un algoritmo de control de pH.

Por lo que se refiere a la posición de los tubos de entrada de los reactivos, la introducción del calcio en la zona intensamente agitada cerca de las paletas del

agitador, como ha sido hecho en este trabajo, es la mejor opción por la buena mezcla obtenida que mantiene niveles de sobresaturación local bajos, minimizando así la velocidad de nucleación y favoreciendo el crecimiento de los cristales, por lo que se obtiene cristales de mayor tamaño pero en menor cantidad. Respecto a la concentración de entrada de los reactivos, se debe probar concentraciones menores, tanto por cuestiones económicas, como porque se espera que el tamaño medio del cristal sea mayor cuanto menor sea la concentración de las soluciones introducidas. La pequeña tasa en la cual los reactivos son añadidos (0,1 mL/min), o sea, la velocidad de goteo, debe ser mantenida ya que la adición lenta de los iones proporciona menor tasa de nucleación y mayor tasa de crecimiento, lo que implica la obtención de partículas mayores. Se podría probar también una menor velocidad de agitación, a ver se esto favorece más el crecimiento de los cristales, que su ruptura.

Además, la temperatura en la cual la precipitación se procesa tiene gran importancia en la fase obtenida, en la conversión de una en otra, en el tamaño de la partícula y en su morfología. Así que, se podría realizar algunos ensayos en temperaturas más altas, pues, cuando producidas en altas temperaturas, las partículas presentan buena cristalinidad y cristales grandes.

Finalmente, todos los resultados y conclusiones obtenidos en este trabajo y en los posteriores ensayos a ser realizados aún con soluciones sintéticas deben ser usados para establecer las condiciones más adecuadas para que el estudio sea extendido a aguas residuales.

BIBLIOGRAFÍA

- Abbona, F., Franchini-angela, M., (1990). *Crystallization of calcium and magnesium phosphates from solutions of low concentration*. J. Crystal Growth 104, pp. 661-671.
- American Public Health Association, American Water Works Association and Water Environmental Federation, 1998. *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 20th Ed., Washington D.C.
- American Public Health Association, American Water Works Association and Water Environmental Federation, 1992. *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 18th Ed., Washington D.C.
- Arends, J., Christoffersen, J., Christoffersen M. R., Eckert, H., Fowler, B. O., Heughebaert, J. C., Nancollas, G. H., Yesinowski, J. P., Zawacki, S. J., (1987). *A calcium hydroxyapatite precipitated from an aqueous solution: An international multimethod analysis*. Journal of Crystal Growth 84, pp. 515-532.
- Balmér, P., (2004). *Phosphorus recovery - an overview of potentials and possibilities*. Water Science and Technology, 49(10), 185-190.
- Barat, R., Ferrer, J., Seco, A., (2007). *Identification of Precipitation Problems in a Large Wastewater Treatment Plant Operated for Biological Nutrient Removal*. In Proceedings: Nutrient Removal. The state of the art, Baltimore, Maryland, USA, 4-7 March.
- Baronne, J. P., Nancollas, G. H., (1977). *The seeded growth of calcium phosphates: the effect of solid/solution ratio in controlling the nature of growth phase*, J. Colloid Interface Sci. 62 (3), pp. 421–431.
- Boistelle, R., Lopez-Valero, I., (1990). *Growth units and nucleation: The case of calcium phosphates*. J. Crystal Growth 102, pp. 609-617.
- Boskey A. L., Posner, A.S. (1973). *Conversion of amorphous calcium phosphate to microcrystalline hydroxyapatite. A pH-dependent, solution-mediated, solid–solid conversion*, J. Phys. Chem. 77 (7), pp. 2313–2317.

- Bowker RPG, Stensel HD., (1990). *Phosphorus removal from wastewater*. New Jersey, US: Noyes Data Corporation.
- Braga, B.; Hespanhol, I. Conejo, J. G. L.; Mierzwa, J. C.; Barros, M. T. L.; Spencer, M.; Porto, M.; Nucci, N.; Juliano, N.; Eiger, S., (2005). *Introdução à Engenharia Ambiental*. São Paulo: Pearson Prentice Hall – 2ª edición. 318 p.
- Brett, S., Guy, J., Morse, G.K., Lester, J.N., (1997). *Phosphorus removal and recovery technologies*. London Selper Publications.
- Bundgaard E, Pedersen J., (1991). *Techniques for experience with biological nutrient removal - Danish long-term operating and optimization experience*. Water Sci Technology 24, pp. 211-216.
- Caliman, L. B., (2011). *Síntese e caracterização de hidroxiapatita obtida a partir da casca de ovo de avestruz*. Dissertação de mestrado. Instituto Federal do Espírito Santo – Programa de pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Vitória, Brasil.
- Cordell, D., Rosemarin, A., Schröder, J., Smit, A., (2011). *Towards global phosphorus security: a systemic framework for phosphorus recovery and reuse options*. Special Issue on the phosphorus cycle. Chemosphere 84, pp. 747–758.
- Correll, D. L., (1998). *The Role of Phosphorus in the Eutrophication of Receiving Waters: A Review*. Journal of Environmental Quality 27, pp. 261-266.
- Dockhorn, T., (2009). *About the economy of phosphorus recovery*. In International conference on nutrient recovery from wastewater streams, ed. K. Ashley, D. Mavinic, and F. Koch. London, UK: IWA Publishing.
- Elliott, J. C.; Wilson, R. M.; Dowker, S. E. P.; *Apatite structures*. Advances in X-ray Analysis. Vol. 45, pg. 172-181, 2002.
- European Fertilizer Manufacturers Association, (2000). *Phosphorus essential element for food production*, pp. 9–10.
- Everard, M., (2001). *Taking a systems-oriented view of phosphorus enrichment in fresh waters*. Freshwater Forum 15, pp. 35-54.

- Farnell BA, Lockwood G, Murdoch WC, Lefebvre S, Lindrea KC., (1990). *Comparison of biological phosphorus removal activated sludge configurations*. Actas de IAWPRC, AWWA and AWRC Conference, Bendigo, Victoria, pp. 177-184.
- Ferguson, J.F., McCarty, P., (1971). *Effects of carbonate and magnesium on calcium phosphate precipitation*. *Environmental Science & Technology*, 5 (6) pp. 534-540.
- Fernandes, G. W. (2008). *Avaliação de processos para remoção química de fósforo de efluente de suinocultura*. Universidade Federal de Santa Maria.
- Ferreira, O. J. B., (2009). *Síntese do β -Fosfato Tricálcico e estudo da modificação de cimentos de fosfatos de cálcio com silicato tricálcico*. Trabalho de conclusão de curso (Engenharia de Materiais), Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS.
- Gomez-Morales, J., Torrent-Burgues, J., Rodriguez-Clement, R., (2001). *Crystal size distribution of hydroxyapatite precipitated in a MSMRP reactor*. *Cryst. Res. Technol.* 36, pp. 1065-1074.
- Gouveia, D. S., (2008). *Obtenção de pós nanométricos de Hidroxiapatita sintetizados com magnésio utilizando ultra-som*. Tese (Doutorado em Ciências, Área de concentração: Tecnologia Nuclear - Materiais). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN.
- Greenburg AE, Levin G, Kauffman WJ., (1955). *The effect of phosphorus removal on the activated sludge process*. *Sewage Ind Wastes* 27, pp. 227.
- Hultman B., Levlin E., Mossakowska A., Stark K., (2001). *Effects of wastewater treatment technology on phosphorus recovery from sludges and ashes*. 2nd Int. Conf. on Recovery of Phosphates from Sewage and Animal Wastes, Holland, NL, 12-13 March 2001.
- Jasinski, S. M., (2006), *Phosphate Rock, Statistics and Information*. US Geological Survey.
- Köhler, J., (2004). *Phosphorus recycling: regulation and economic analysis*. In: *Phosphorus in Environmental Technologies: Principles and Applications*, ed. E. Valsami Jones, IWA publishing, London, UK, 529-546.

- Koutsoukos, P.G., Valsami-Jones, E., (2004). *Principles of phosphate dissolution and precipitation*. In: Phosphorus in Environmental Technologies: Principles and Applications, ed. E. Valsami Jones, IWA publishing, London, UK, pp. 195-248.
- Lagno, F., Rocha, S. D. F., Katsarou, L., Demopoulos, G. P. (2012). *Supersaturation-controlled synthesis of dicalcium phosphate dihydrate and nanocrystalline calcium-deficient hydroxiapatite*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 51, pp. 6605 – 6612.
- Lindberg, M., Rasmuson, Å.C., (2000). *Supersaturation generation at the feedpoint in reaction crystallization of a molecular compound*. Chemical Engineering Science, 55, pp. 1735-1746.
- Llamas, A. M., (2011). *Immobilisation du phosphore par précipitation induite dans un procédé aérobie à biomasse granulaire*. Université de Toulouse.
- Mangin, D., Klein, J.P., (2004). *Fluid dynamic concepts for a phosphate precipitation reactor design*. In: Phosphorus in Environmental Technologies: Principles and Applications, ed. E. Valsami Jones, IWA publishing, London, UK, pp. 358-401.
- Maurer, M., Abramovich, D., Siegrist, H., Gujer, W., (1999). *Kinetics of biologically induced phosphorus precipitation in waste-water treatment*. Water Research, 33 (2), pp. 484-493.
- Mavropoulos, Elena. *A Hidroxiapatita como removedora de Chumbo*. Dissertação (Mestrado em Saúde Pública). Escola Nacional de Saúde Pública - Fundação Oswaldo Cruz. 1999.
- McCabe, W. L., Smith, J. C., Harriott, P., (1991). *Operaciones Unitarias en Ingeniería Química*. 4ª Edición. Madrid, España: McGraw-Hill/Interamericana.
- Meireles, M. J. C. G., (1996). *Modelização e simulação computacional de uma unidade industrial de cristalização de açúcar*. Departamento de Engenharia Química. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

- Molinos-Senante, M.; Hernández-Sancho, F.; Sala-Garrido, R.; Garrido-Baserba, M., (2010). *Economic Feasibility Study for Phosphorus Recovery Processes*. *Ambio*, pp. 408-416.
- Montastruc, L.; Azzaro-Pantel, C.; Biscans, B.; Cabassud, M.; Domenech, S., (2003). *A thermochemical approach for calcium phosphate precipitation modeling in a pellet reactor*. *Chemical Engineering Journal* 94, pp. 41–50.
- Morse, G. K., Brett, S. W., Guy J. A., Lester, J. N., (1998). *Review: Phosphorus removal and recovery technologies*. *Science of the Total Environment* 212, pp. 69-81.
- Murray, K., May, P.M., (1996). *Joint Expert Speciation System (JESS). An international computer system for determining chemical speciation in aqueous and non-aqueous environments*. Supplied by Murdoch University, Murdoch 6150, Western Australia and the Division of Water Technology, CSIR, PO Box 395, Pretoria, South Africa.
- Musvoto E.V., Wentzel, M.C., Ekama, G.A., (2000). *Integrated chemical-physical processes modelling-II. Simulating aeration treatment of anaerobic digester supernatants*. *Water Research*, 34 (6), pp. 1857-1867.
- Narasaraju, T. S. B.; Phebe, D. E., (1996). *Some physico-chemical aspects of hydroxylapatite*. *Journal of Materials Science* 31, pp. 1-21.
- Nieminen, J., (2010). *Phosphorus recovery and recycling from municipal wastewater sludge*. Master Thesis. Aalto University - School of Science and Technology - Department of Civil and Environmental Engineering.
- Oliveira, M. A. R., Paris, E. C., Ribeiro, C., (2013). *Avaliação do potencial de uso da hidroxiapatita para fertilização de solos*. *Quim. Nova*, vol XY, nº 00, pp. 1-3.
- Pastor, L., (2006). *Investigations on the Recovery of Phosphorus from Wastewater by Crystallization*. Boca Raton, Florida, USA.
- Pastor, L., (2008). *Estudio de la precipitación y recuperación del fósforo presente en las aguas residuales en forma de estruvita ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$)*. Valencia: Departamento de Ingeniería Hidráulica y Medio Ambiente, Universidad Politécnica de Valencia.

- Rachwell A, Hong S, Krichen D, Best A., (1984). *Biological phosphorus and nitrogen removal via the A/O process: recent experience in the US and UK*. Water Science Technology 16, pp. 151-172.
- Randall CW, Waltrip D, Wable MV., (1990). *Upgrading a municipal activated sludge plant for high rate biological nutrient removal*. Water Science Technology 22, pp. 21 - 33.
- Rast, W.; Thornton, J. A., (1996). *Trends in eutrophication research and control*. Hydrological Processes 10, pp. 295-313.
- Rigo, E. C. S., Gehrke, S. A., Carbonari, M., (2007). *Síntese e caracterização de hidroxiapatita obtida pelo método de precipitação*. Ver. Dental Press Periodontia Implantol, Maringá, v. 1, n. 3, pp. 39-50.
- Roeleveld, P., Loeffen, P., Temmink, H., Klapwijk, B., (2004). *Dutch analysis for precovery from municipal wastewater*. Water Science and Technology 49 (10), pp. 191-199.
- Rosmarin, A., (2004). *The Precarious Geopolitics of Phosphorous Down to Earth*. Science and Environment Fortnightly, pp. 27-31.
- Santos, W, R. B., (2011). *Remoção de nitrogênio e fósforo presentes em efluentes agroindustriais pela precipitação de estruvita*. Dissertação de Mestrado, Programa de pós-graduação em Engenharia de Processos, Universidade Federal de Santa Maria – UFSM, Brasil.
- Schipper, W.J., Klapwijk, A., Potjer, B., Rulkens, W.H., Temmink, B.G., Kiestra, F.D.G. , Lijmbach, A.C.M., (2001). *Phosphate recycling in the phosphorus industry*. Disponible: www.thermpos.com.
- Schwartz, A. M.; Myerson, A. S., (2002). *Solutions and solution properties – Chapter 2*. In: Handbook of Industrial Crystallization. 2nd Edition. Woburn, MA: Butterworth Heinemann.
- Secretariado Alianza por el Agua/Ecología y Desarrollo, (2008). *Manual de Depuración de Aguas Residuales Urbanas*.
- Shu, L.; Schneider, P.; Jegatheesan, V.; Johnson, J., (2006). *An economic evaluation of phosphorus recovery as struvite from digester supernatant*. Bioresource Technology 97, pp. 2211–2216.

- Siebritz IP, Ekama GA, Marais GVR., (1983). *A parametric model for biological excess phosphorus removal*. Water Science Technology 15, pp. 127-152.
- Slavica, L., (1995). *Microcrystalline hydroxyapatite formation from alkaline solutions*. Journal of Crystal Growth 147, pp. 147-154.
- Srinath EG., (1959). *Rapid removal of phosphorus from sewage by activated sludge*. Experientia 15, pp. 339-345.
- Stark, K., (2005). *Phosphorus recovery – Experiences from European countries*. Dep. of Land and Water Resources Engineering; Royal Institute of Technology (KTH), S-100 44 Stockholm, Sweden.
- Studhalter, U., (2009). *Assessment and quantification of recovery phosphorus flows on a global scale*. Natural and Social Science Interface – Institute of Environmental Decisions – ETH Zurich.
- Stumn, W., Morgan, J. J., (1996). *Aquatic Chemistry: Chemical equilibria and rates in natural waters*. 3rd ed., New York: John Wiley & Sons, 404-409 p.
- Sweet, N., Robinson, B., Leaf, S., (2001). *Phosphorus in the environment – why should recovery be a policy issue?* Second International Conference on the recovery of phosphorus from sewage and animal wastes, Noordwijkerhout, 12-13 March.
- Torrent-Burgues, J., Rodriguez-Clemente, R., (2001). Hydroxyapatite precipitation in a semibatch process. Cryst. Res. Technol. 36, pp. 1075-1082.
- Van Kemenade, M.J.J.M., Bruyn, P.L., (1987). *A kinetic study of precipitation from supersaturated calcium phosphate solutions*. Journal of Colloid and Interface Science, 118 (2), pp. 564-585.
- Vesilind, P. A., (1998). *Wastewater Treatment Plant Design*. Water environment federation. Alexandria, USA. IWA Publishing.
- Wakeford J.P. (1911). *Trials of sewage precipitants at Wakefeild*. Eng. Record 64, str. 355.
- Wardle, T. (1893). *On Sewage Treatment and Disposal*, John Heywood, London, p. 43.

Water Research Commission Report (WRC), (2008). *Water Wheel*, issue Sept/Oct., 2008, pp.14-17.

Wentzel M.C., Ekama G.A., Loewenthal R.E., Dold P.L., Marais G.R. (1989). *Enhanced polyphosphate organism cultures in activated sludge systems. Part II: experimental behaviour*. *Water S.A.*15 (2), pp. 71-88.

Yamashita, K. Kanazawa, T., (1989). In: *Inorganic Phosphate Materials*, vol 52 in *Materials Science Monographs*, Ed. T. Kanazawa, copublished by Kodansha & Elsevier, Tokio, p. 15.